

Unterschrift des Betreuers

DIPLOMARBEIT

Mechanismus heterogener Reaktionen an der Rußoberfläche

ausgeführt am Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

O.Univ.Prof. Dr. Erich Knözinger
Univ.Ass. Dr. Hinrich Grothe

durch

Johannes Ofner

Matr.Nr.: 0125457
Jakob Schefzikgasse 37/3/11
3430 Tulln an der Donau

Wien, am 12. Oktober 2006

DANKSAGUNG

Mein Dank geht an Herrn Univ.-Prof. Dr. Erich Knözinger für die Betreuung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn. Dr. Hinrich Grothe für die große Unterstützung bei praktischen Problemstellungen, theoretischen Überlegungen und der Erstellung dieser Diplomarbeit.

Meinen Kollegen am Institut für Materialchemie, vor allem Dr. Anja Zoermer und DI (FH) Markus Müller, danke ich für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der praktischen Arbeit im Labor.

Herrn DI Michael Elser danke ich für die Erstellung der ESR-Spektren.

Weiters danke ich den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Univ.Prof. Dr. Hans Puxbaum für die durchgeführten TPO-Messungen.

Der Wirtschaftskammer Österreich (Wirtschaftskammerpreis 2005) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dem Dekanat der Fakultät für Technische Naturwissenschaften und Informatik danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Zuerkennung eines Förderstipendiums.

Besonders danken möchte ich meinen Eltern, die mir durch ihre moralische und finanzielle Unterstützung dieses Studium ermöglicht haben, und natürlich auch Katharina für ihre Geduld.

Kurzfassung

Rußpartikel, die von Kraftfahrzeugen emittiert werden, sind auf Grund ihrer Größelungengängig. Zur Entfernung dieser Partikel aus dem Abgasstrom werden Partikelfilter, Abgasrückführungssysteme oder Kraftstoffadditive eingesetzt. Eine wartungsarme Möglichkeit der Partikelfiltration sind sogenannte *continuous regenerating traps* (CRT), in denen die Rußpartikel mit Hilfe der vorhandenen Abgaskomponenten (NO_2 , H_2O und O_2) zu CO_2 aufoxidiert werden. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Reaktionen von reinem Sauerstoff und einer Mischung aus Sauerstoff und Stickstoffdioxid auf der Rußoberfläche. Die Reaktion der Mischung der beiden Verbrennungsabgase mit dem Ruß wird in der Literatur als kooperativer Effekt bezeichnet und führt zu einer deutlichen Senkung der Verbrennungstemperatur.

Zur Untersuchung dieser heterogenen Reaktionen wurden folgende Methoden herangezogen:

- Temperaturprogrammierte-Oxidations-Massenspektroskopie (TPO-MS)
- Temperaturprogrammierte-Desorptions-Massenspektroskopie (TPD-MS)
- Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)
- Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie

TPO-MS verfolgt das Oxidationsverhalten der Rußproben durch die obengenannten Abgasbestandteile und zeigt deren reaktive Temperaturbereiche. Die Methode der TPD-MS gibt Aufschluss über die Stabilität der funktionellen Gruppen und detektiert deren Fragmente als temperaturabhängiges Massenspektrogramm. DRIFTS ermöglicht die Identifizierung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche auf Grund ihrer Schwingungsspektren. Dadurch liefert DRIFTS detaillierte Informationen über die Entstehung und Transformation von funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche während der Reaktion mit den Abgaskomponenten. Das Verhalten der Radikale auf der Rußoberfläche kann mittels ESR untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Belegung der Rußoberfläche mit funktionellen Gruppen einen Einfluss auf die Verbrennungstemperatur mit Sauerstoff hat. Weiters wurde eine Partialdruckabhängigkeit der Aktivierung der Rußoberfläche durch Sauerstoff festgestellt. Die nach der Reaktion mit Sauerstoff neu gebildeten funktionellen Gruppen konnten spektroskopisch erfasst und zugeordnet werden. Es werden ausschließlich Carbonyle, Lactone, Carbonsäureanhydride, Ether und Quinone gebildet. ESR-Spektren

zeigen, dass Sauerstoff an radikalischen Zentren auf der Rußoberfläche reagiert. Allerdings ist diese Radikalreaktion für den gesamten Reaktionsmechanismus nicht von entscheidender Bedeutung.

Die Reaktion der Gasmischung, bestehend aus Sauerstoff und Stickstoffdioxid, findet bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt als gegenüber reinem Sauerstoff. DRIFT-spektroskopische Untersuchungen zeigen das Auftreten neuer funktioneller Gruppen. Diese sind bei der reinen O_2 - und der reinen NO_2 -Reaktion nicht feststellbar. Der kooperative Effekt äußert sich auf der Rußoberfläche durch Bildung neuer funktioneller Gruppen. Diese Gruppen aktivieren die Rußoberfläche bei sehr geringen Temperaturen und führen so zur Senkung der Verbrennungstemperatur. An den aktivierten Stellen bildet NO_2 unter dem Gleichgewichtseinfluss von O_2 Nitrate. Diese führen zur Oxidation benachbarter reaktiver Stellen und begünstigen die Reaktion mit Sauerstoff.

Abstract

Soot particles, which are emitted by diesel engines, are respirable in the human lung because of their size. Particle filter, exhaust-gas recirculation systems and fuel additives are used to remove these particles from the exhaust gases. A low-maintenance possibility to avoid soot emissions are so called continuous regenerating traps (CRT). In CRTs soot particles are oxidized to CO₂ with the aid of the exhaust gases like NO₂, H₂O and O₂.

Topic of this diploma thesis was to investigate the reactions of oxygen and a mixture of oxygen and nitrogen dioxide on the soot surface. This mixture of both gases (O₂ and NO₂) are labelled in technical literature as cooperative effect and cause lowering of the combustion temperature.

The following methods were used to investigate these heterogeneous reactions:

- Temperature-programmed-oxidation-mass spectroscopy (TPO-MS)
- Temperature-programmed-desorption-mass spectroscopy (TPD-MS)
- Diffuse-Reflectance-Infrared-Fourier-Transform-Spectroscopy (DRIFTS)
- Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy

TPO-MS exhibits the oxidation behaviour of the soot sample by the mentioned reaction gases and shows reactive temperature ranges. TPD-MS reveals the thermal stability of functional groups on the soot surface and records their characteristic fragments as temperature depending mass signals. DRIFTS allows to investigate these groups by their vibrational frequencies. Therewith DRIFTS leads to detailed information on formation and transformation of these functional groups on the soot surface subsequently reaction with exhaust gases. In the reactions of molecular oxygen on the soot surface radicals play a crucial role. Their behaviour has been studied by EPR spectroscopy.

An important result of this diploma thesis is the observation that the coverage of the soot surface with functional groups significantly influences the combustion. Furthermore there is a partial pressure dependence of the activation of the soot surface by oxygen. Functional groups emerging from oxygen reaction could be characterized by vibrational spectroscopy. Only carbonyls, lactones, carboxylic anhydrides, ethers and quinones are formed. EPR spectra show that oxygen reacts with radical sites on the soot surface. The radical reaction is, however, not relevant for the total reaction mechanism.

Using the gas mixture, consisting of oxygen and nitrogen dioxide, instead of pure oxygen the reaction occurs at lower temperatures. DRIFT spectra show new functional groups. They could not be found after reaction with pure oxygen or pure nitrogen dioxide. This clearly indicates that a cooperative effect takes place. The resulting groups activate the surface at considerably lower temperatures and cause a reduced combustion temperature. The cooperative effect is intimately related to the surface of the soot where oxygen and nitrogen dioxide form nitrates.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Ziele	10
1.1. Problematik der Rußemission	10
1.2. Charakterisierung von Rußen	12
1.2.1. Eigenschaften von Ruß	12
1.2.2. Umweltrelevanz und toxikologische Bedeutung	15
1.2.3. Charakterisierung des Modellrußes	16
1.3. Charakterisierung der Reaktionsgase	18
1.3.1. Sauerstoff	19
1.3.2. Stickoxide	20
1.3.3. Kooperativer Effekt	22
1.4. Vermeidungsstrategien von Rußemissionen	23
2. Methoden	25
2.1. Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)	25
2.1.1. Theorie	25
2.1.2. Versuchsaufbau	26
2.1.3. Massenspektroskopie	29
2.1.4. Berechnungen	31
2.1.5. Versuchsdurchführung	36
2.2. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)	36
2.2.1. Theorie	36
2.2.2. Versuchsaufbau	37
2.2.3. Versuchsdurchführung	38
2.3. Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)	38
2.3.1. Theorie	38
2.3.2. Versuchsaufbau	40
2.3.3. Versuchsdurchführung	42
2.4. Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie	43
2.4.1. Theorie	43
2.4.2. Versuchsaufbau	44
2.4.3. Versuchsdurchführung	44

3. Ergebnisse	45
3.1. Reaktion des Modellrußes mit Sauerstoff	45
3.1.1. TPO	45
3.1.2. TPD	49
3.1.3. DRIFTS	52
3.1.4. ESR	54
3.1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse	55
3.2. Reaktion des Modellrußes mit NO₂/O₂-Mischungen – Kooperativer Effekt	56
3.2.1. TPO	56
3.2.2. TPD	59
3.2.3. DRIFTS	62
3.2.4. ESR	63
3.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse	64
4. Zusammenfassung der Resultate und Gesamtüberblick	65
4.1. Zusammenfassung der Resultate	65
4.2. Technologische Relevanz	67
4.3. Ausblick	68
5. Literaturverzeichnis	70

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen

ATR	Attenuated Total Reflection - Abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer Emmett Teller Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche einer Probe
C _f	freier Kohlenstoff an der Rußoberfläche
C{O}	sauerstofffunktionelle Gruppen an der Rußoberfläche
CRT	continuouse regenerating traps – kontinuierlich regenerierbarer Filter
DeNO _x	Verfahren zur Entfernung von NO _x aus Rauchgasen
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
ESR	Elektronenspinresonanz
EURO-Norm	Europäische Emissions-Standards für Kraftfahrzeuge
MS	Massenspektroskopie
Nml	Normmilliliter, Milliliter Gas bei Normalbedingungen (1013 mbar bei 273,15 K)
NO _x	Gesamtbezeichnung für NO ₂ und NO
scc	standard cubic centimetre (Normmilliliter Gas)
scm	standard cubic centimeter per minute (Normmilliliter Gas pro Minute)
SCR	selective catalytic reduction - Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion von Rauchgasbestandteilen
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
VOC	volatile organic compound (Flüchtige organische Verbindungen)

1. Einleitung und Ziele

1.1. Problematik der Rußemission

Ruß als Problemstoff begleitet die Menschheit seit dem Altpaläolithikum, der ersten Epoche der Altsteinzeit. Mit dem Beginn der Nutzung des Feuers kam es zu starken Verqualmungen und Verruungen der Unterkünfte. Rußgeschwärmte Decken in Höhlen, die damals als Behausung dienten, zeugen noch heute davon.

Im 16. Jahrhundert beschrieb Georg Agricola in seinem Buch *De re metallica libri XII* (Abb. 1.1) von 1556 wie man bei der Erzverhüttung partikuläre Abgasbestandteile in so genannten Flugstaubkammern filtrierte, wodurch die Lebensqualität in der Nähe der Erzhütten erheblich verbessert wurde. Die Filterkammer befand sich zwischen Schmelzöfen und Rauchfang und führte zur Deposition der Partikel an den Wänden der Kammer, dabei wurden aber hauptsächlich große Partikel abgeschieden. Ein angenehmer Nebeneffekt der Partikelabscheidung war neben einem saubereren Abgas auch eine Wiederverhüttung der Partikel und damit eine Metallrückgewinnung.



Abb. 1.1: Titelseite und Flugstaubkammer aus G. Agricola „De re metallica libri XII“

Mit Beginn der industriellen Revolution wurde ein anderer Effekt von Abgasen beschrieben, der sich besonders gut bei anhaltenden Nebelepisoden und Inversionswetterlagen in der Britischen Hauptstadt beobachten ließ. Der London-Smog, eine Mischung aus Ruß, Schwefeldioxid und Nebel, führte zu einem toxikologischen Synergismus, der eine sehr hohe Sterblichkeit zur Folge hat, z.B. zwischen dem 5. und 9. September 1952 (Abb. 1.2). Gelöst wurde dieses Problem durch Umstellung der Hausfeuerungsanlagen von Feststoffbrennern auf Öl und Gasheizungen und durch den Einsatz von Abgaskatalysatoren Mitte der siebziger Jahre.

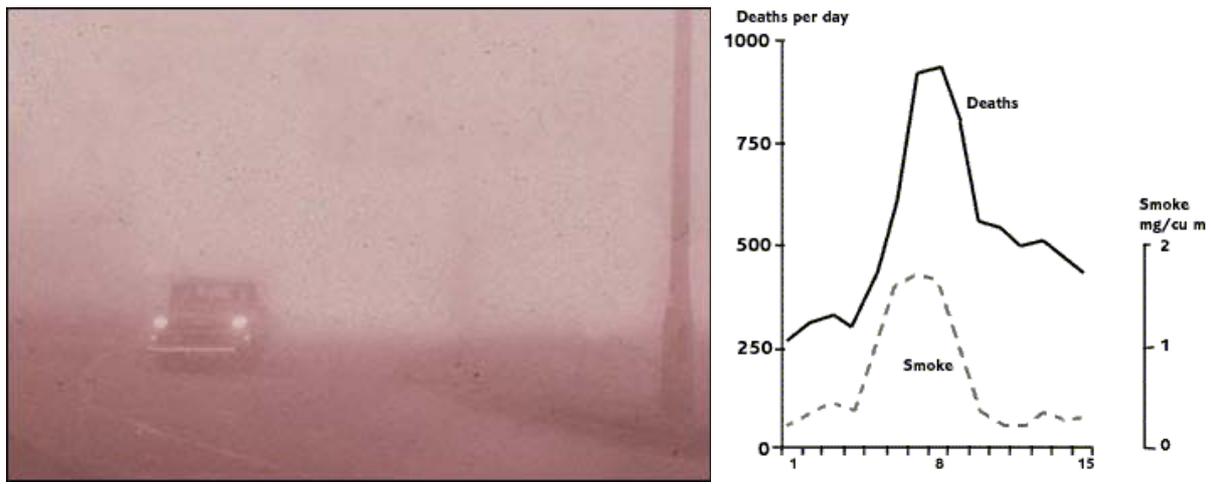


Abb. 1.2: London-Smog – Eindruck und Sterblichkeit

Die starken Rußemissionen während der Industriellen Revolution führten auch zur so genannten „Birkenspanner-Story“. Der Birkenspanner ist ein in England weit verbreiteter Schmetterling der überwiegend in der weiß-graugesprenkelten Form auftritt. Sehr selten ist die schwarze Variante anzutreffen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Birkenspanner die Farbmuster der Birkenrinde imitiert und als Versteck vor Vögeln nutzt. Im England des 19. Jahrhunderts änderte sich das Verhältnis zwischen weißer und schwarzer Population vollständig. 1895 konnten in Manchester rund 98% schwarze Birkenspanner festgestellt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass unter anderem die Birkenrinden durch die starken Rußemissionen schwarz gefärbt wurden und das natürliche Versteck der weißen Art damit verschwunden war. Durch natürliche Selektion kam es zum Populationswandel und verstärkten Auftreten der schwarzen Art. Seit Einführung der Rauchgasreinigung und Emissionsreduktion findet wiederum ein langsamer Populationswandel zur weißen Art hin statt.

Im 21. Jahrhundert konnten die Gefahren von Emissionen von großen Partikeln weitgehend gebannt werden. Dagegen sind die Gesundheitsrisiken, die von Rußpartikeln kleiner als 10 µm ausgehen zum Teil noch unbekannt. Besonders sehr kleine Partikel (< 1 µm) können nicht nur bis in die Aveolen der Lunge eindringen, sondern treten auch in die Blutbahn über und können schließlich bis ins Gehirn gelangen. Adsorbate, die an der Oberfläche dieser Partikel gebunden werden, können die Toxikologie der Partikel verstärken. An der Partikeloberfläche können aber auch heterogene Reaktionen ablaufen, die bereits in der Atmosphäre die chemische Zusammensetzung der Atemluft verändern. Besonders Rußpartikeln, die von Dieselmotoren emittiert werden, wird in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Europäische Union begegnet den steigenden Abgas- und Partikelemissionen aus dem Kraftfahrzeugverkehr mit der Durchsetzung der EURO-Abgasnormen. Zur Entfernung von Rußpartikeln aus dem Abgasstrom werden Partikelfilter, Abgasrückführungssysteme oder Kraftstoffadditive eingesetzt. Diese Systeme benötigen allerdings regelmäßige Wartung und Regeneration. Eine wartungsarme Möglichkeit der Partikelfiltration bieten sogenannte *continuous regenerating traps* (CRT), in denen die Rußpartikel mit Hilfe der vorhandenen Verbrennungsabgase (NO₂, H₂O und O₂) zu CO₂ aufoxidiert werden.

1.2. Charakterisierung von Rußen

1.2.1. Eigenschaften von Ruß

Ruße entstehen durch unvollständige Verbrennung von flüssigen und festen Brennstoffen. Die ideale Oxidationsreaktion entsprechend Gleichung 1.1 läuft im technischen Maßstab in Verbrennungsmotoren und Feuerungsanlagen deutlich komplexer ab.



Entscheidend für Bildung und Struktur des Rußes sind die Flammgeometrie, die Qualität des Kraftstoffes, die Verweilzeiten des Brennstoffes und des Abgases in der Reaktionszone, die thermischen Verhältnisse in der Reaktionszone und der Alterungsprozess, den der Ruß nach Verlassen der Reaktionszone durchläuft.

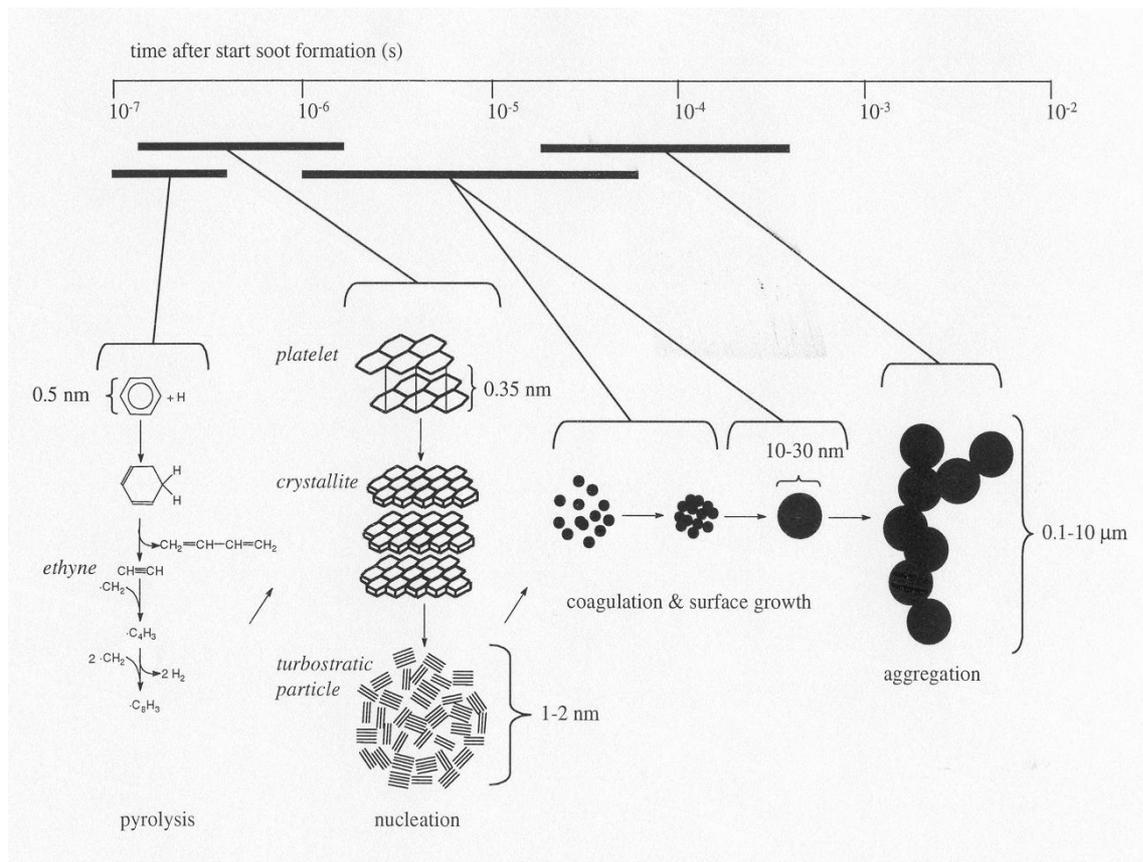


Abb. 1.3: Entstehungsprozess von Ruß [Van Setten]

Ausgehend von der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffes, der so genannten Pyrolyse, entstehen ungesättigte Kohlenstoffringsysteme, die sich zu Kristalliten verbinden. Durch eine zwiebelschalenartige Anlagerung bilden sich die Primärteilchen, die zu perlenkettenartigen Strukturen aggregieren (Abb. 1.3). Entsprechend diesem Entstehungsprozess verfügen Ruße über eine sehr große innere Oberfläche und eine sehr heterogene Oberflächenstruktur.

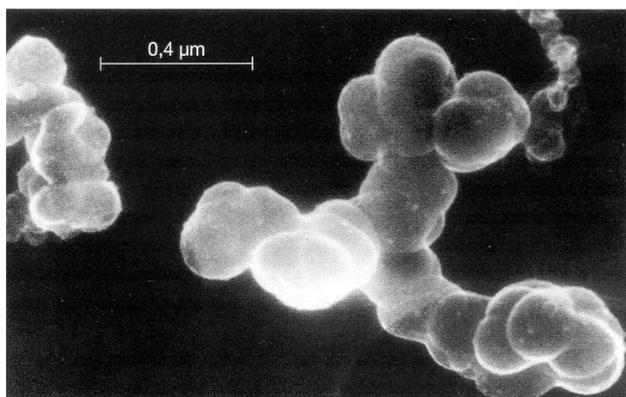


Abb. 1.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Rußpartikels (Degussa)

Die gesamte Struktur eines Rußpartikels weist einen Durchmesser von weniger als 20 µm auf und ist stark verzweigt (Abb. 1.4). Die Größenverteilung der Primärteilchen ist allerdings stark vom Herstellungsprozess abhängig.

Ruße werden industriell als Filtermaterial (auf Grund der sehr großen inneren Oberfläche), als Füllstoff in der Gummiindustrie zur Optimierung von Autoreifen, als Elektrodenmaterial und als schwarzes Pigment eingesetzt. Die BET-Oberfläche kann bei Rußen zwischen 10 und 1200 m²/g variieren und erklärt sich durch den wirbelschichtartigen Entstehungsprozess. Ruß ist aber auch ein starker Strahlungsabsorber im UV/VIS- und IR-Bereich. Diese Eigenschaft rührt aus dem polyzyklischen aromatischen System, das sich zwiebelschalenartig zu den Primärteilchen zusammenlagert. In diesem aromatischen System sind die Elektronen stark delokalisiert, d.h. ein sehr breiter energetischer Bereich kann absorbiert werden.

Die Rußoberfläche ist bedeckt mit funktionellen Gruppen. Besonders stehen hier auf Grund des Entstehungsprozesses und des anschließenden Alterungsprozesses an der Atmosphäre sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen im Vordergrund. Die funktionellen Gruppen werden bevorzugt in Bereichen des amorphen Kohlenstoffes und an den Kanten der Kohlenstoffkristallite gebildet und zeichnen sich durch unterschiedliche thermische Stabilität aus (Abb. 1.5). Die Stabilität wird bei der Methode der TPD-MS zur Charakterisierung von Rußen benutzt. Jede funktionelle Gruppe zersetzt sich bei einer bestimmten Temperatur in charakteristische Molekülfragmente. Weiters existieren noch andere sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie Sulfo- oder Nitrogruppen. Diese Gruppen an der Oberfläche erlauben dem Ruß eine hohe Reaktivität bei heterogenen Reaktionen. Funktionelle Gruppen spielen aber auch im Bereich der Chemisorption eine bedeutende Rolle.

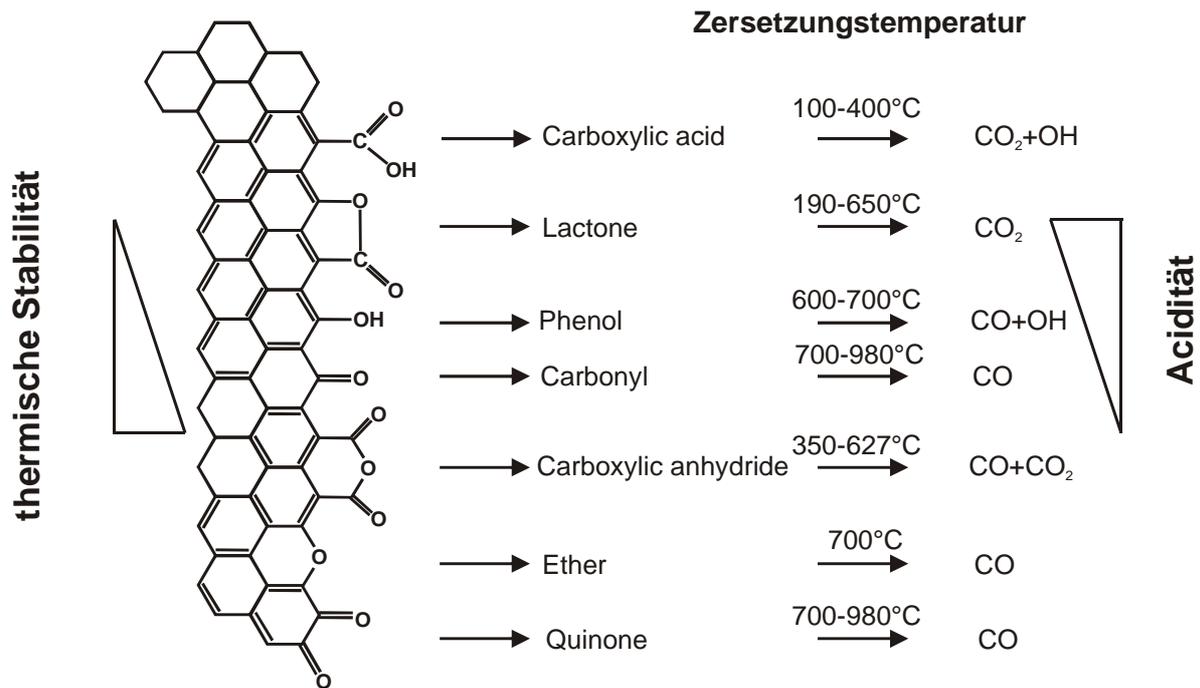


Abb. 1.5: Thermische Stabilität sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der Rußoberfläche [Muckenhuber 2005]

1.2.2. Umweltrelevanz und toxikologische Bedeutung

Rußpartikel haben einen großen Einfluss auf die Umwelt und eine weit reichende toxikologische Bedeutung. Im folgenden Text werden einige relevante Themen behandelt.

Aerosol: Als Aerosol bezeichnet man grundsätzlich ein Gemisch aus festen oder flüssigen Teilchen und der umgebenden Gasphase. Rußpartikel können auf Grund ihrer geringen Größe und dem damit verbundenen geringen Gewicht als Aerosole weit verbreitet werden. Rußemissionen aus dem KFZ-Verkehr, der Industrie, dem Hausbrand und dem Ferntransport, d.h. Emissionen, die nicht an der Wirkstelle entstehen, haben im städtischen Bereich eine Konzentration von 1-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [Puxbaum 1993]. Auf Grund der geringen Masse wechselwirken sie auch oberhalb der planetaren Grenzschicht mit den dort vorhandenen reaktiven Gasen wie z.B. OH, O₃, SO₂, NO_x etc. Ihre starke Strahlungsabsorption führt zu einer Erwärmung der betreffenden atmosphärischen Schichten und begünstigt heterogene Reaktion mit reaktiven Gasen.

In einem Bericht von Jacobson (Stanford University) im „Journal of Geophysical Research“ 2002 wird dargelegt, dass Ruß-Aerosole einen weit stärkeren Beitrag zur globalen Erwärmung liefern als CH_4 und CO_2 .

Feinstaub: Nicht nur der Einfluss auf die Klimaentwicklung ist von Relevanz. Rußpartikel zählen auf Grund ihrer geringen Größe zum Feinstaub (PM10). Die geringe Größe ermöglicht es den Partikeln bis in die Lunge und dort in die Alveolen einzudringen. Medizinische Folgen davon sind u.a. Staublunge, Atemnot, Lungenkrebs. Sehr kleine Partikel können bis ins Blut und über das Blut bis ins Gehirn gelangen.

Adsorbate und Kanzerogenität: Rußpartikel selbst gelten als krebserregend. Das Unterstrukturelement, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, ist ebenfalls kanzerogen. Allerdings ermöglicht die große Oberfläche auch eine hohe Anzahl von Adsorbaten, die im KFZ-Emissionsbereich vor allem aus unverbrannten Kraftstoffen bestehen und damit ebenfalls krebserregend und giftig sind. Nitroverbindungen und nitrierte funktionelle Gruppen an der Oberfläche haben ähnliche toxikologische Bedeutung.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Rußpartikel auf Grund ihrer Entstehung physikalische und chemische Eigenschaften haben, die ein erhebliches Gefahrenpotential für Umwelt und Lebewesen darstellen. Diese Eigenschaften machen eine Reduktion der Rußemissionen notwendig und sinnvoll. Die Gesetzgebung versucht dieser Aufgabe schrittweise gerecht zu werden (siehe Kapitel 1.3).

1.2.3. Charakterisierung des Modellrußes

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der Industrieruß Printex U der Fa. Degussa als Modellruß herangezogen. Gründe dafür sind, dass dieser Ruß mit gleich bleibenden physikalisch-chemischen Eigenschaften in großen Mengen vorhanden ist und dass der Ruß Printex U selbst immer wieder als Modellruß benutzt wird. Printex U ist ein sogenannter Gasruß und wird im Degussa-Gasrußverfahren hergestellt. Printex U hat eine BET-Oberfläche von ca. $95 \text{ m}^2/\text{g}$. Auf dieser großen Oberfläche können heterogene Reaktionen untersucht werden. Dieselruß, wie z.B. ein VW-TDI Niederlastruß, hat eine BET-Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Auf Grund der vergleichbar großen BET-Oberfläche und ähnlicher funktioneller

Gruppen an der Oberfläche eignet sich der Ruß Printex U als Modellsubstanz für technische Abgasruße.

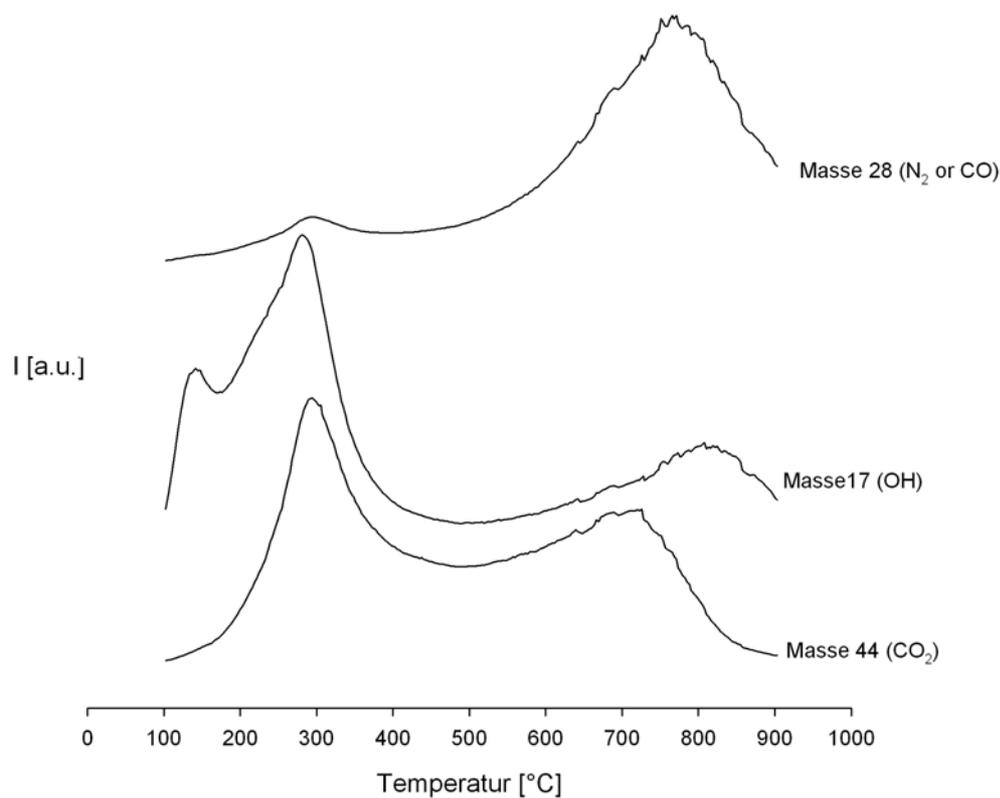


Abb. 1.6: TPD-MS-Messung von Printex U der Massen 17, 28 und 44

Typische TPD-MS-Messungen von Rußen sind durch breite überlagerte Signale gekennzeichnet (Abb. 1.6). Diese können mittels Kurvenanpassung in Einzelsignale zerlegt werden [Muckenhuber 2005]. Entsprechend der Abb. 1.5 kann man mit den Massenspektren der Masse 44 (CO₂), 28 (N₂ oder CO) und 17 (OH) funktionelle Gruppen auf der Oberfläche identifizieren. Printex U hat demnach aus dem Herstellungs- und Alterungsprozess auf der Oberfläche Carbonsäuren, Phenole, Carbonyle oder Quinone sowie Ether und geringe Anteile an Carbonsäureanhydriden und Lactonen vorliegen [Muckenhuber 2005]. Das OH-Signal bei 100 °C entspricht physisorbiertem H₂O.

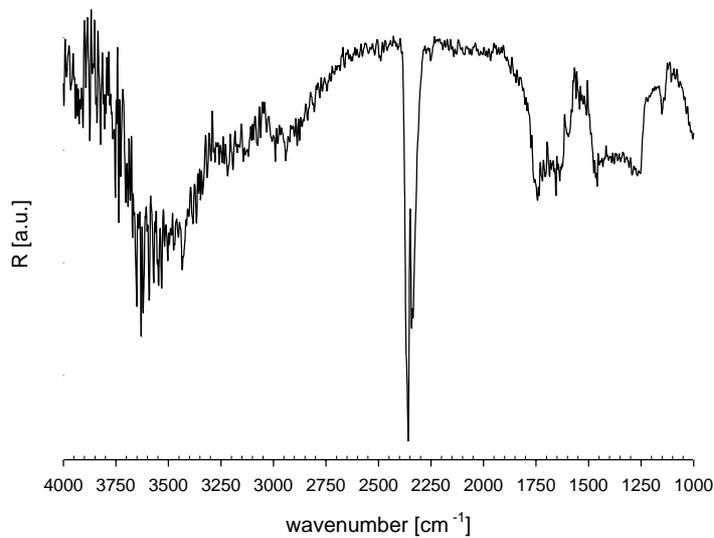


Abb. 1.7: Infrarot(ATR)-Spektrum von Printex U

Im Infrarot(ATR)-Spektrum von Printex U sind die vorliegenden funktionellen Gruppen und Adsorbate gut zu erkennen (Abb. 1.7). So zeigt der breite Bereich bei 3700 bis 3200 cm^{-1} adsorbiertes Wasser. Über 3000 cm^{-1} finden sich C-H- und O-H-Gruppen, letztere stammen von Carbonsäuren und Phenolen [Akhter 1985]. Der breite Absorptionsbereich von 1800 bis 1600 cm^{-1} entspricht der Carbonylabsorption (C=O). Der anschließende Bereich von 1490 bis 1150 cm^{-1} entspricht der COH-Deformationsschwingung und der C-O-Streckschwingung. Die starke Absorption bei 2349 cm^{-1} entspricht dem Kohlendioxid in der Gasphase. TPD-MS-Messungen und ATR-Spektren zeigen gemeinsam, dass eine relativ geringe Anzahl an Phenolen auf dem Ruß vorliegt, da der C-O-Streckschwingungsbereich von Phenolen (1230-1140 cm^{-1}) relativ wenig Infrarotabsorption zeigt.

1.3. Charakterisierung der Reaktionsgase

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden als Reaktionsgase auf der Rußoberfläche Sauerstoff, Stickstoffdioxid und Mischungen beider Gase benutzt. Im folgenden Kapitel werden die chemischen Eigenschaften der Gase und bestehende Erkenntnisse zu Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und Stickstoffdioxid behandelt.

1.3.1. Sauerstoff

Sauerstoff stellt das wichtigste Oxidationsmittel im Rahmen der Verbrennungsreaktion dar. Ein wesentlicher Grund dafür ist, dass er in der Luft zu 20,95% vorhanden ist. Reiner Sauerstoff wird in großtechnischen Prozessen zur Erzeugung hoher Temperaturen bzw. zur Oxidation benutzt. Nahezu jeder Verbrennungsmotor setzt als Oxidationsmittel Luftsauerstoff ein.

Molekularer Sauerstoff liegt bei Normalbedingungen als so genannter Tripletsauerstoff im Zustand ${}^3\Sigma_g^-$ (Abb. 1.8 (T)) vor. Das heißt, er besitzt zwei ungepaarte Elektronen mit parallelem Spin, die sich auf die beiden π^* -Orbitale verteilen. Bei Zufuhr von 92 kJ/mol bildet sich Singuletsauerstoff im Zustand ${}^1\Delta_g$ (Abb. 1.8 (S1)). Hier kommt es bei einem der beiden Elektronen zur Spinumkehr. Die beiden Elektronen mit antiparallelem Spin besetzen jetzt nur mehr ein π^* -Orbital. Nach Zufuhr von weiteren 63 kJ/mol wechselt der Singuletsauerstoff in den Zustand ${}^1\Sigma_g^-$ (Abb. 1.8 (S2)). Die beiden Elektronen behalten ihre antiparallele Spinausrichtung, verteilen sich aber wieder auf die beiden π^* -Orbitale.

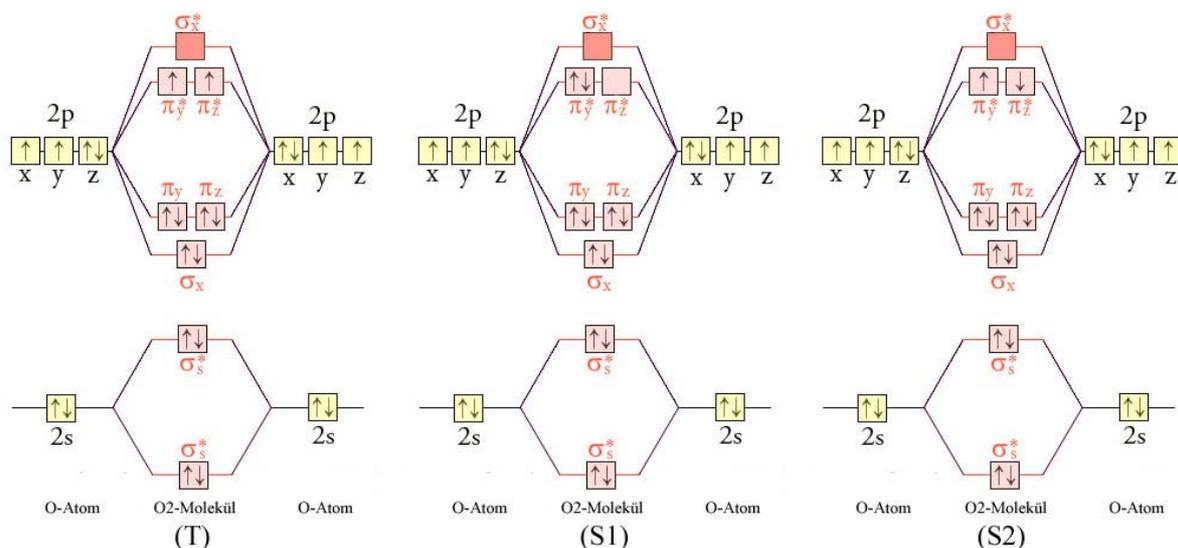
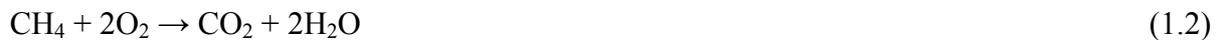


Abb. 1.8: Energieniveauschema der σ - und π -Molekülorbitale des O_2 -Moleküls

Während Tripletsauerstoff als Biradikal ESR-aktiv ist, sind die beiden Singulettzustände ESR-inaktiv, obwohl der ${}^1\Sigma_g^-$ -Zustand ebenfalls ein Biradikal ist. Der Übergang von Triplett- zu Singuletsauerstoff ist allerdings rein thermisch auf Grund der Spinumkehr nicht möglich. Daher spielt der wesentlich reaktivere Singuletsauerstoff bei der Verbrennung keine Rolle.

Reale Verbrennungsmechanismen sind wesentlich komplexer als Summenformeln vermuten lassen.



So zeigt zwar Gleichung 1.2 den idealen Anfangs- und Endzustand der Totaloxidation von Methan. Mechanistische Erkenntnisse sind daraus allerdings nicht möglich. Für die Methanoxidation ist der stufenweise mechanistische Verlauf sehr gut untersucht. Gleichung 1.3 zeigt den schematischen Mechanismus der Oxidation von C₁- und C₂-Kohlenwasserstoffen. Dieser Reaktionsmechanismus ist allerdings nicht mehr ausschließlich mit dem O₂-Molekül als Reaktionspartner erklärbar. Hier treten reaktive Spezies wie H, H₂, OH, H₂O, O und andere mit dem Kohlenwasserstoff in Reaktion. Zur detaillierten Erklärung des gesamten mechanistischen Verlaufes dieser Oxidation sind über 70 einzelne Reaktionsgleichungen erforderlich [Mendiara 2004].



Entsprechend der Komplexität der vergleichsweise einfachen Oxidation von Methan ist erkennbar, dass die Oxidation auf der Rußoberfläche mit ihren unterschiedlichen reaktiven Stellen wesentlich komplexer als in Gleichung 1.1 dargestellt verlaufen muss.

1.3.2. Stickoxide

Stickoxide sind Abgasbestandteile von Verbrennungsmotoren. Die Bezeichnung NO_x für Stickoxide steht für die beiden wichtigsten Vertreter NO und NO₂. In der Verbrennungslehre unterscheidet man thermisches NO_x, Brennstoff-NO_x und promptes NO_x [Hofbauer 2005].

Thermisches NO_x entsteht durch die Oxidation des Luftstickstoffes und tritt bei Temperaturen ab 1200 °C durch die Spaltung der N≡N-Bindung auf. Brennstoff-NO_x entsteht durch die Oxidation von Stickstoffverbindungen des Brennstoffes. Reagieren sauerstoffhaltige Brennstoffbestandteile mit Stickstoffmolekülen unter der Bildung von Stickoxiden werden diese als promptes NO_x bezeichnet. Von den verschiedenen Stickoxiden gehen Gesundheitsrisiken und Umweltprobleme aus. Stickoxide reizen die Atemwege durch die Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf den Schleimhäuten. Sie können beim Einatmen ein toxisches Lungenödem und Atemnot verursachen. Smogbildung und stratosphärischer Ozonabbau sind direkte Folgen der Stickoxidemission.

Die europäische Abgasnorm sieht von EURO III (2000) bis EURO V (2010) eine Reduktion der NO_x-Emissionen aus dem Kraftfahrzeugverkehr auf 50% vor. So genannte DeNO_x-Filter reduzieren katalytisch Stickoxide zu N₂. Dennoch könnten diese Abgasbestandteile im Rahmen der Partikelreduktion effizienter eingesetzt werden. Stickoxide sind nicht nur ein Folgeprodukt der Verbrennung sondern können als Sauerstoffträger diese auch unterhalten. Während der Verbrennungsprozess mit Sauerstoff bei vergleichsweise hohen Temperaturen abläuft, ermöglichen Stickoxide eine deutliche Reduktion der Verbrennungstemperatur.

Wichtigstes oxidierendes Stickoxid ist das NO₂-Molekül. NO₂ ist braunrotes, charakteristisch riechendes, sehr korrosives Gas. Der Siedepunkt liegt bei 21,15 °C. Stickstoffdioxid ist paramagnetisch und damit ESR-aktiv. Es gehört zu den seltenen Hauptgruppenoxiden mit ungerader Elektronenanzahl. Das einzelne paramagnetische Elektron wird am Stickstoffatom lokalisiert. NO₂ ist das am stärksten oxidierende Stickoxid und unterhält die Verbrennungsreaktion wesentlich lebhafter als NO und N₂O. Gleichung 1.4 erklärt die starke Oxidationskraft durch die leichte Sauerstoffabgabe:



Der initiiierende Schritt bei der Oxidation von organischen Verbindungen wird in Gleichung 1.5 dargestellt:



Wichtig für das Reaktionsverhalten von NO_2 ist die Tatsache, dass es im thermischen Gleichgewicht mit dem diamagnetischen N_2O_4 entsprechend Gleichung 1.6 vorliegt.



Ein weiteres wesentliches Stickoxid ist das Stickstoffmonoxid. Es ist ein farbloses, paramagnetisches Gas, das ein großes Bestreben hat, sich mit Sauerstoff zu NO_2 zu verbinden. Daher bildet NO an der Luft braune Schwaden entsprechend der Rückreaktion nach Gleichung 1.4. Diese Gleichgewichtsreaktion verschiebt sich mit steigender Temperatur nach rechts, sodass NO ab $650 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht mehr mit O_2 reagiert. Die Verbrennung starker Reduktionsmittel wird von NO lebhaft unterhalten. Das Oxidationspotential ist allerdings geringer als bei NO_2 . NO und NO_2 reagieren nach Gleichung 1.7 zu Distickstofftrioxid. Dieses ist nur bei niedrigen Temperaturen beständig und spaltet sich thermisch wieder in NO und NO_2 .



1.3.3. Kooperativer Effekt

Ehrburger beschrieb 2005 [Jeguirim, Tschamber, Brilhac, Ehrburger, FUEL, 2005] einen kooperativen Effekt zwischen NO_2 und O_2 bei der Oxidation von Dieselrußen und wies auf einen verstärkenden Effekt durch Wasser hin. Diese vor allem kinetischen Messungen wurden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Die Detektion von NO_2 , NO, CO_2 und CO erfolgte mittels Infrarotabsorption. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen. Moulijn zeigte bereits 2004 TPO-Messungen, die diesen Effekt aufweisen. So wird die Verbrennungstemperatur gegenüber 500 ppm NO_2 bei einer Mischung von 10% O_2 und 500 ppm NO_2 bei einem Inertgashintergrund um weitere 50 K gesenkt. Auch hier wurde ein schematischer Reaktionsmechanismus aufgestellt.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, diesen kooperativen Effekt mittels folgender Methoden zu beschreiben, da sich diese Methoden zur Klärung von Reaktionsmechanismen sehr gut eignen:

- Temperaturprogrammierte-Oxidations-Massenspektrometrie (TPO-MS),
- Temperaturprogrammierte-Desorptions-Massenspektrometrie (TPD-MS),
- Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)
- Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie

TPO-MS verfolgt das Oxidationsverhalten der Rußproben durch reaktive Gase und zeigt deren reaktive Temperaturbereiche. Die Methode der TPD-MS gibt Aufschluss über die Stabilität der funktionellen Gruppen. DRIFTS liefert detaillierte Informationen über die Entstehung und Transformation von funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche. Das Verhalten der Radikale auf der Rußoberfläche kann mittels ESR untersucht werden.

1.4. Vermeidungsstrategien von Rußemissionen

Die Europäischen-Emissions-Standards verlangen eine drastische Reduktion der Abgasemissionen (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Europäische Emissions-Standards (in g/km) für PKW

Norm	Jahr	HC-NO _x	NO _x	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	2008	0.25	0.20	0.50	0.005

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

Die Einhaltung dieser Richtwerte stellt die Automobilhersteller vor immer größere Aufgaben. Mit zunehmend verbesserter Motorentechnologie werden allerdings auch die emittierten Partikel kleiner und damit lungengängiger. Weiters kommt man bei der Motorenentwicklung in den Problembereich, dass die Entstehung von NO_x und Ruß gekoppelt ist. Hohe

Verbrennungstemperaturen reduzieren zwar die Rußemission führen aber zur Bildung von thermischen NO_x. Niedere Verbrennungstemperaturen begünstigen die unvollständige Verbrennung und erhöhen somit die Emission an Rußpartikel.

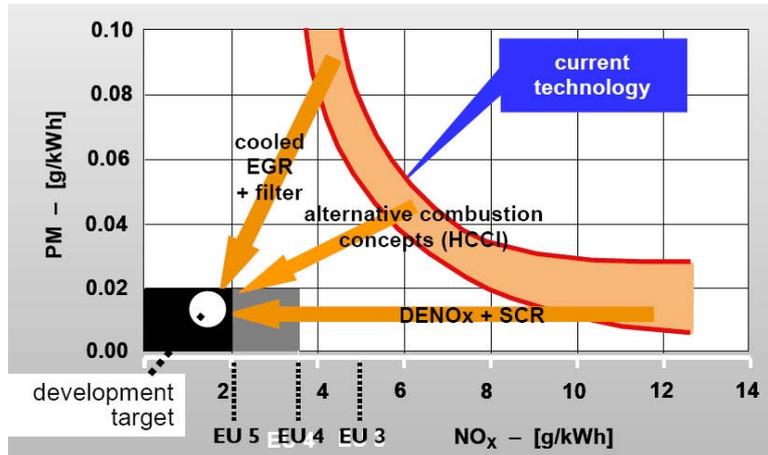


Abb. 1.9: Emissionsproblem bei der Motorenentwicklung (PM = particulate matter, Feinstaub) [ÖAW 2003]

Auf Grund dieses technologischen Entwicklungsproblems (Abb. 1.9) sind EURO-Normen wie IV und V nur noch mit Abgasnachbehandlungssystemen erfüllbar. Für die Reduktion der NO_x-Emissionen gibt es Systeme wie DeNO_x und SCR. DeNO_x verwendet Additive zur Entfernung von NO_x aus dem Abgas durch Adsorption oder Lösung. Diese müssen sowohl beschafft als auch entsorgt werden. SCR verwendet zur selektiven katalytischen Reduktion NH₃. Bei der Partikelemissionsvermeidung werden die technischen Anforderungen noch höher. Hier gibt es verschiedenste Ansatzpunkte zur Lösung des Problems: Erste Ansätze waren Filtertypen, die lediglich Ruß sammelten und nach einer bestimmten Laufleistung ersetzt werden mussten. Filtersysteme wie FAP (Filtre à particules) von Peugeot verbrennen den gesammelten Ruß nach einer bestimmten Zeit mittels Kraftstoffeinspritzung. Moderne Systeme arbeiten kontinuierlich, entweder durch Additive unterstützt oder katalytisch.

Ziel der aktuellen Forschung ist die Entwicklung sogenannter *continuous regenerating traps* (CRT), in denen die Rußpartikel mit Hilfe der vorhandenen Verbrennungsabgase (NO₂, H₂O und O₂) zu CO₂ aufoxidiert werden. Dabei soll auf die Verwendung von Additiven und regelmäßigen Reaktionszyklen verzichtet werden. Entstandenes NO₂ und NO würde in der Oxidationsreaktion mit dem Ruß zu N₂ reduziert.

2. Methoden

2.1. Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)

2.1.1. Theorie

Die Methode der Temperaturprogrammierten Oxidation gibt Aufschluss, bei welchen Temperaturen die Feststoffprobe, in unserem Fall Ruß, Reaktionen mit einem oder mehreren Reaktionsgasen eingeht. Wird eine Probe gemäß einem Temperaturprogramm erwärmt und wird gleichzeitig ein oxidierendes Gas kontinuierlich durch die Probe geleitet, so lassen sich Veränderungen im Reaktionsgas und gasförmige Abbrandprodukte des Rußes erfassen und in Temperaturabhängigkeit darstellen. In TPO-Messungen sind Temperaturbereiche, bei denen Physisorption, Chemisorption, Aktivierung der Oberfläche und Abbrand der Probe stattfinden, zu erkennen. Der vollständige Abbrand der Rußprobe kann durch den Anstieg des Reaktionsgases auf den ursprünglichen Wert bzw. durch den Verfall des CO_2 - oder CO -Signals festgestellt werden. Da TPO-Experimente bei konstanten Druckverhältnissen und



Abb. 2.1: TPD/TPO-MS-Messstand

Volumenströmen betrieben werden, ist eine quantitative Auswertung der Messsignale durch Integration über die einzelnen Massensignale prinzipiell möglich. Wesentlich für TPO-Messungen ist eine poröse Probenschüttung, die einen konstanten Volumenstrom ohne Störsignale durch Verstopfungen garantiert. Die Reaktionsprodukte werden mittels Massenspektrometer detektiert. TPO-MS-Experimente geben somit Aufschluss über jene Temperaturbereiche, die besonders interessant für die Reaktion zwischen der Feststoffprobe und dem Gasstrom sind.

Im Regelfall werden TPO-Experimente bei hohen Gasströmen im Bereich von 20 l/h bei Atmosphärendruck betrieben, das entspricht einem Gasstrom von ca. 333 Nml/min. Diese hohen Gasströme ermöglichen eine vollständige Reaktion der Probe bei relativ kurzen Temperaturintervallen und führen daher zu schmalen und reproduzierbaren Signalen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine TPO-MS-Apparatur aufgebaut (Abb.2.1), die bei reduziertem Druck (ca. 1 – 5 mbar) und massenspektrometrischer Detektion TPO-Messungen erlaubt. Diese ermöglicht allerdings auch den Betrieb bei sehr geringen Gasströmen (1 sccm). Die Senkung des Gasstromes bringt einige Vorteile mit sich. Einerseits wird dadurch der Hintergrunddruck reduziert und probenspezifische Informationen unterhalb der Verbrennungstemperatur wie Physisorption, Chemisorption und Aktivierung der Oberfläche können beobachtet werden. Diese sind bei höheren Gasströmen im Signalhintergrund nicht mehr detektierbar. Andererseits können Abgasbestandteile, die nur in geringen Mengen vorhanden sind, verfolgt werden. Im Kapitel 2.1.4. werden die entsprechenden Volumenstromberechnungen erläutert.

2.1.2. Versuchsaufbau

Wie bereits erwähnt, wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit der bestehende TPD-MS-Messstand vollständig zu einem kombinierten TPD/TPO-MS-Messstand umgerüstet. Dieser ermöglicht TPD-MS-Experimente im Hochvakuum bzw. TPO-MS-Messungen bei reduziertem Druck und ist mit einem Gasmisch- und Gasversorgungssystem ausgerüstet. Weiters wurde das Vakuumsystem größtenteils von Kleinflansch- auf Swagelok-Verbindungen mit Edelstahlrohren umgerüstet. Dadurch kann ein wesentlich besseres Vakuum erreicht werden. Störsignale, die durch Reaktion der Kleinflansch-Viton-Dichtungen entstehen, werden vermieden. Im folgenden Text wird die gesamte Anlage charakterisiert und auf die TPO-MS-spezifischen Details eingegangen. Die Beschreibung der Anlage zur TPD-MS-Messung findet unter Kapitel 2.2.2. statt.

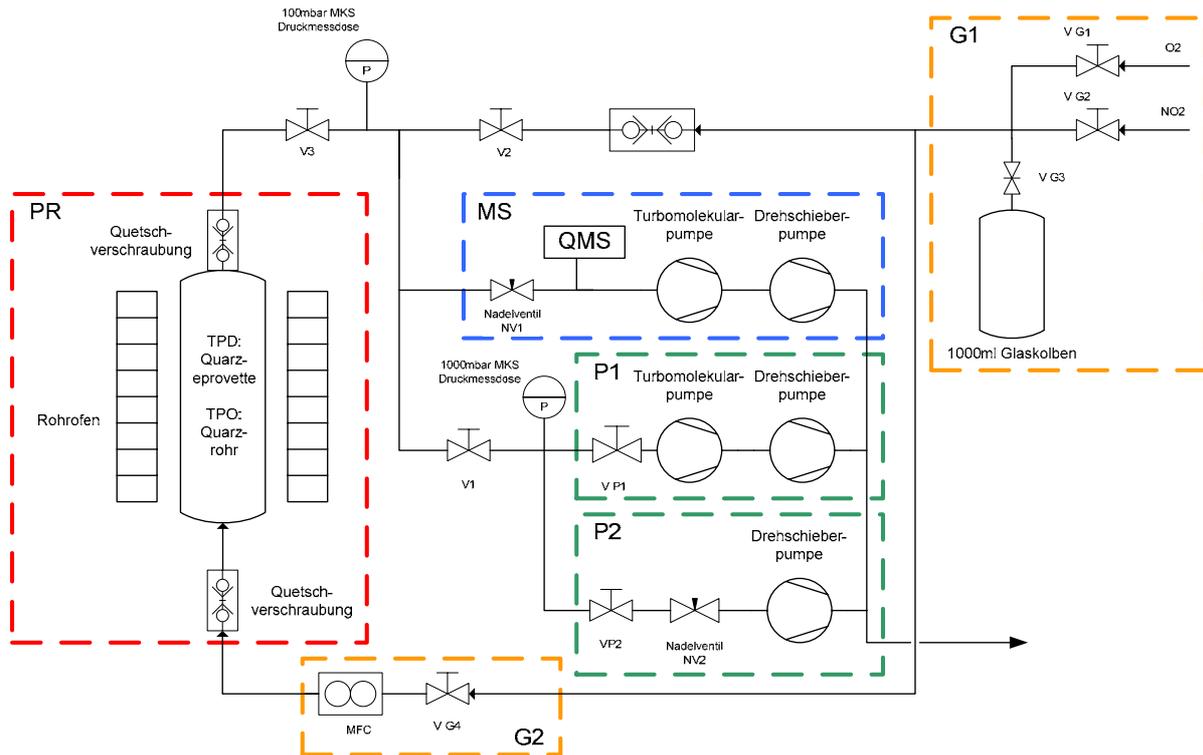


Abb. 2.2: Fließbild des TPD/TPO-MS-Messstandes: PR = Probenbereich; MS = Massenspektrometer mit Vakuumpumpstand; P1 = Hochvakuumpumpstand; P2 = Feinvakuumpumpstand; G1 = Gasmischsystem; G2 = TPO-Gaszuführung

Der TPD/TPO-MS-Messstand kann in folgende Bereiche gegliedert werden (Abb. 2.2):

- P1 ist ein Hochvakuumpumpstand, bestehend aus Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe, mit einem Ruhevakuum von 10^{-6} mbar und wird zur TPD-MS-Messung sowie zur Evakuierung der gesamten Anlage benutzt.
- Der Pumpstand P2 besteht aus einer Drehschieberpumpe deren Saugvolumenstrom durch ein Nadelventil geregelt wird. Dieser Pumpstand wird im Rahmen der TPO-MS-Messungen eingesetzt und erzeugt bei aktivem Gasfluss ein Vakuum von 0,8 bis 2,5 mbar in Abhängigkeit des Volumenstromes am Massenflussregler.
- MS bezeichnet das Vakuumsystem des Massenspektrometers, das durch ein Nadelventil vom übrigen System getrennt ist. Auch dieser Pumpstand besteht aus einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschieberpumpe und erreicht ein Ruhevakuum von $2,8 \cdot 10^{-8}$ mbar.
- G1 bildet das Gasversorgungssystem mit zwei Anschlüssen für Druckgasflaschen und einem 1000 ml Glaskolben, der als Reservoir zur Mischung von Gasen dient.
- Der Bereich G2 besteht aus dem Massenflussregler (MFC) (MKS, Type 1179) mit einem maximalen Gasstrom von 10 sccm.

- PR bezeichnet den Probenbereich. Dieser besteht aus einem Rohrofen mit zwei Thermoelementen zur Temperaturmessung für den Temperaturregler (Eurotherm, Type 2216e) und das Massenspektrometer (Balzers Prisma 200 Quadrupolmassenspektrometer). Über die darüber befindliche Quetschverschraubung wird entweder eine Quarzglasprovette mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 140 mm für TPD-MS-Messungen oder ein 240 mm langes Quarzglasrohr für TPO-MS-Messungen fixiert. Das Quarzglasrohr ist im unteren Bereich auf 6 mm verjüngt zur Fixierung der Quetschverschraubung, die zum Bereich G2 führt.

Um Adsorption einzelner Probenstrombestandteile an den Wänden des Vakuumsystems zu verhindern, ist dieses auf rund 70 – 100 °C beheizt. Ebenfalls beheizt ist das Vakuumsystem des Massenspektrometers. Die Ventile V1 bis V3 ermöglichen die Abtrennung wesentlicher Anlagenbestandteile vom Massenspektrometer. Die Ventile VP1 und VP2 erlauben die Auswahl des entsprechenden Pumpstandes. Die Ventile VG1 bis VG3 dienen zur Mischung des Reaktionsgases. Das Ventil VG4 ermöglicht die Abtrennung des Massenflussreglers, da dieser nicht dicht schließt. Das Volumen der wesentlichen Anlagenteile wurde durch stufenweise Expansion von He aus einem Kolben mit 1036,6 ml Inhalt ermittelt (Tab. 2.1). Diese Werte sind auf Grund diverser Verbindungsstücke auf ca. +/- 1 ml genau. Das Volumen des Glaskolbens wurde nicht gemessen sondern lt. Herstellerangabe angeführt.

Tab. 2.1: Anlagenvolumina

Anlagenteil	Volumen [ml]
Galgen (von Quetschverschraubung bis V1 und V2)	90
Gassystem (V2 bis VG1-VG4)	59
Glaskolben (nicht gemessen)	1000
Quarzglasprovette	6,7

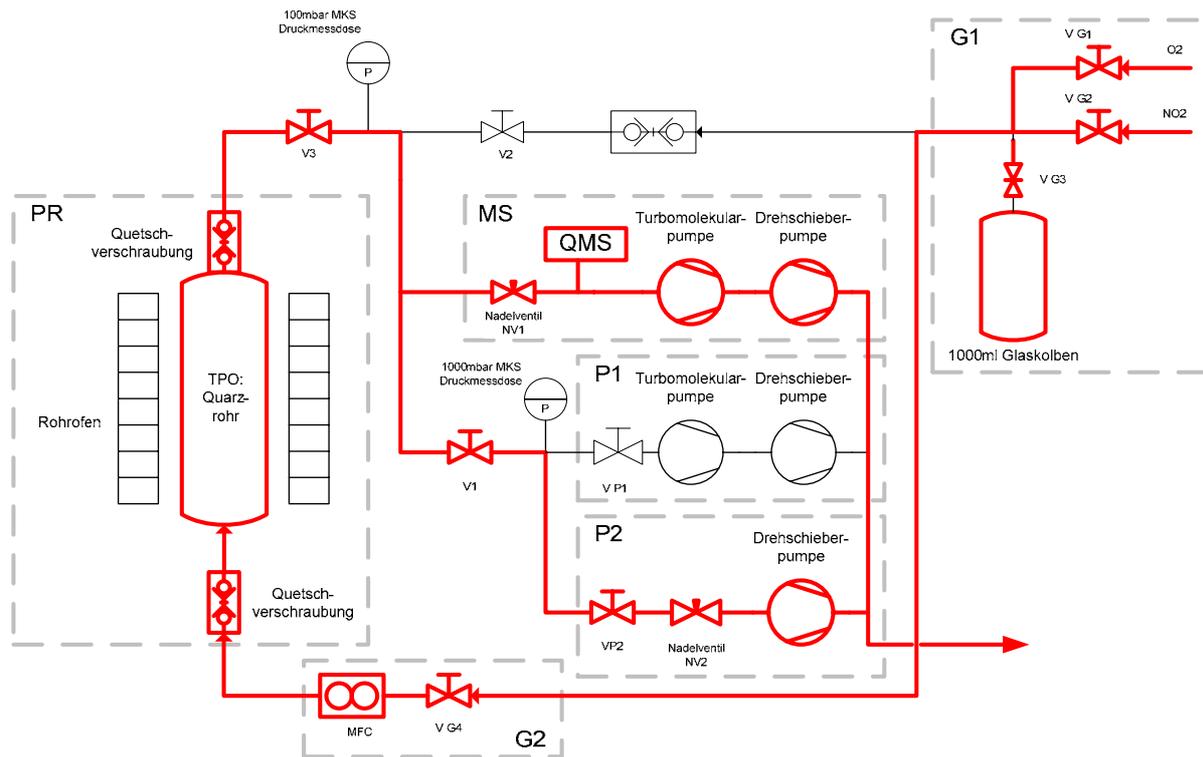


Abb. 2.3: Gasstrom bei TPO-MS-Messungen

Für die TPO-MS-Messungen stellt sich der Gasfluss durch die TPD/TPO-MS-Anlage wie folgt dar (Abb. 2.3). Im Bereich G1 wird entweder das Reingas zugeführt oder die Gasmischung im 1000 ml Glaskolben auf 1013 mbar angesetzt. Der Druck kann über die beiden Druckmessdosen (100 mbar und 1000 mbar) kontrolliert werden. Über das Ventil VG4 wird der Gasstrom in den Massenflussregler im Bereich G2 geführt und gelangt durch die untere Quetschverschraubung in das TPO-Quarzglasrohr im Bereich PR. Über das Nadelventil im Bereich MS wird ein differentieller Gasstrom in das Massenspektrometer geleitet. Der Reststrom wird über die Drehschieberpumpe im Bereich P2 abgezogen.

2.1.3. Massenspektroskopie

Die Aufzeichnung der TPO- und TPD-Experimente erfolgt mittels Quadrupolmassenspektrometer. Grundprinzip der Quadrupolmassenspektroskopie ist, dass nur Ionen mit bestimmtem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/e) auf stabilen Bahnen den Detektor erreichen können. Das Quadrupolmassenspektrometer ist somit ein Bahnstabilitätsmassenspektrometer. Es benötigt kein Magnetfeld zur Massentrennung. Durch die Überlagerung eines elektrischen Gleichfeldes mit einem Hochfrequenzfeld wird das

elektrische Trennfeld errichtet, das nur Ionen mit bestimmtem m/e -Verhältnis zum Detektor leitet. Alle anderen Ionen werden durch das Trennfeld entfernt. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Balzers QMS 200 benutzt. Dieses besteht aus der Ionenquelle, den Quadrupolstäben und einem Kanalelektronenvervielfacher als Detektor (Abb. 2.4).

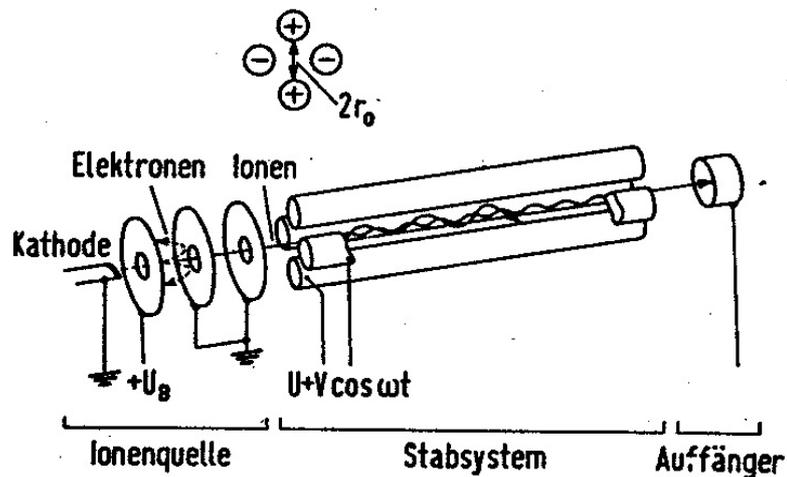


Abb. 2.4: Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers [Kienitz 1968]

Die Ionisierung der Moleküle erfolgt mittels Elektronenstoßionisation. Dabei werden in die Ionenquelle eintretende Moleküle durch Elektronen, die von einer Glühkathode emittiert und im Formationsraum beschleunigt werden, ionisiert. Die gebildeten Ionen werden anschließend rasch aus der Ionenquelle extrahiert, fokussiert und in das Stabsystem des Quadrupols geleitet. Die rasche Entfernung der gebildeten Ionen aus der Ionenquelle reduziert unerwünschte Fragmentierung, Ionen-Ionen-Wechselwirkung und Rekombination. Dabei ist die Elektronenenergie entscheidend für den Informationsgehalt des Spektrums und die Empfindlichkeit des Spektrometers. Die Anzahl an gebildeten Ionen nimmt mit steigender Elektronenenergie stark zu und erreicht zwischen 50 und 150 eV, abhängig von der Gasart, ein Maximum. Anschließend fällt sie wieder leicht ab. Da möglichst viele Ionen gebildet werden sollen, ist die Wahl der Elektronenenergie von entscheidender Bedeutung. Elektronenstoßionisation führt sehr leicht zur Fragmentbildung. Wird die Ionisierungsenergie zu stark gewählt, kann starke Fragmentierung auftreten.

Die m/e -Trennung der Ionen erfolgt anschließend in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupol-Feld, das durch vier Stabelektroden errichtet wird. Jeweils zwei einander gegenüberliegende Elektroden sind miteinander elektrisch leitend verbunden. An die beiden Elektrodenpaare wird eine aus einer Gleichspannung U und einer Hochfrequenzspannung V

zusammengesetzte Spannung $\phi = (U + V \cos(\omega t))$ angelegt. Dieses Hochfrequenzfeld zwingt den Ionen eine komplexe Bahn durch die Quadrupolstäbe entsprechend den Mathieu'schen Differentialgleichungen auf. Nur Ionen mit bestimmtem m/e -Verhältnis können dieses Hochfrequenzfeld ungehindert passieren und detektiert werden. Andere Ionen prallen auf Grund der Bahnbewegung auf die Quadrupolstäbe oder die Wände der Vakuumkammer und werden somit vom Detektor ferngehalten.

Die Detektion der das Quadrupol passierenden Ionen erfolgt durch einen so genannten Kanalelektronenvervielfacher. Dieser erzeugt aus einem Ion eine Elektronenkaskade im Bereich von 10^8 Elektronen. Diese leicht messbare Elektronenkaskade ermöglicht die Detektion geringer Mengen an Primärionen. Am oben beschriebenen TPD/TPO-MS-Messtand werden 13 Massen als Funktion der Proben temperatur aufgezeichnet (Tab. 2.2). Im Falle der Masse 28 kann derzeit nicht zwischen N_2 und CO unterschieden werden.

Tab. 2.2: Aufgezeichnete Massen

m/e	desorbierendes Molekül
2	H_2
14	N
16	O
17	OH
18	H_2O
28	N_2 / CO
30	NO
32	O_2
44	CO_2
46	NO_2
62	NO_3
63	HNO_3
64	SO_2

2.1.4. Berechnungen

Maßgebend für die Qualität einer TPO-MS-Messung ist der verwendete Volumenstrom. Wird der Volumenstrom zu gering gewählt, steht nicht ausreichend viel Reaktionsgas für die Umsetzung der Probe zur Verfügung. Dies führt zu einer Verbreiterung der Messsignale. Wird der Volumenstrom andererseits zu groß gewählt, erhöht sich der Gesamtdruck im

System. Bei gleich bleibendem Druck im Massenspektrometer sinkt somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der probenspezifischen Massen, d.h. aller Massen außer den Massen des Reaktionsgases. Zur Auswahl geeigneter Volumenströme und Aufheizraten, die den oben beschriebenen Anforderungen entsprechen, wurden einige Berechnungen durchgeführt. Besonders zu beachten sind dabei auch die anlagenspezifischen Beschränkungen.

Die Gasmischungen werden im 1000 ml Glaskolben bei 1013 mbar angesetzt. Hier darf auf Grund der Gefahr des Berstens des Glases nicht mit Überdruck gearbeitet werden. Dadurch steht für die Messungen auch nur eine begrenzte Anzahl an Normmilliliter (Nml), d.h. ml Gas bei Normalbedingungen (1013 mbar bei 273,15 K), zur Verfügung. Die Beziehung auf Nml ist von Bedeutung, da der Massenflussregler Gasströme nach sccm (standard cubic centimeter per minute, entspricht Nml/min) regelt. Bei TPO-MS-Messungen wird mittels Drehschieberpumpe auf einen Restdruck von 1 bis 5 mbar evakuiert. Auf Grund der Druckdifferenz zwischen dem Glaskolben und dem Restdruck im System stehen allerdings nicht mehr 1000 Nml zur Verfügung. Ausgehend von der idealen Gasgleichung kann eine Beziehung zwischen Nml und der real nutzbaren Gasmenge aufgestellt werden.

$$pV = nRT \quad (2.1)$$

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{(p_K - p_S) V_S}{T_S} \quad (2.2)$$

mit:	V_0	Gasvolumen bei Normalbedingungen [Nml]
	p_0	Druck bei Normalbedingungen [1013 mbar]
	T_0	Temperatur bei Normalbedingungen [273,15 K]
	p_K	Druck im Glaskolben [mbar]
	p_S	Restdruck im TPO-System [mbar]
	V_S	Glaskolbenvolumen [ml]
	T_S	Systemtemperatur [K]

Aus Gleichung 2.2 können nach expliziter Darstellung bezüglich V_0 die für die Messung zur Verfügung stehenden Nml berechnet werden (Gleichung 2.3).

$$V_0 = \frac{(p_K - p_S) \cdot V_S \cdot T_0}{T_S \cdot p_0} \quad (2.3)$$

Auf Grund der Laufzeit der Messung, resultierend aus der Aufheizrate und der Rüstzeit (die Zeit, die zur Einstellung eines gleichmäßigen Gasstromes benötigt wird), wird eine bestimmte Anzahl an Nml benötigt. Die Zeitdauer der Messung lässt sich durch Division des zu durchlaufenden Temperaturintervalls durch die Aufheizrate berechnen (Gleichung 2.4).

$$t_M = \frac{T_E - T_A}{r} \quad (2.4)$$

mit: t_M Zeitdauer der Messung [min]
 T_E Zieltemperatur [K]
 T_A Anfangstemperatur [K], meist Raumtemperatur
 r Heizrate [K/min]

Multiplikation von t_M und t_R (Rüstzeit) mit dem am Massenflussregler eingestellten Volumenstrom und anschließende Addition ergibt die Menge an benötigten Nml für die Messung (Gleichung 2.5).

$$V_B = \frac{(T_E - T_A) \cdot \dot{V}}{r} + t_R \cdot \dot{V} \quad (2.5)$$

mit: \dot{V} Eingestellter Volumenstrom [Nml/min oder sccm]
 t_R Rüstzeit [min]

Nur wenn V_B kleiner als V_0 ist, kann der Gasstrom für die Dauer der Messung aufrechterhalten werden.

Gasstrom und Aufheizrate müssen allerdings auch so gewählt werden, dass ausreichend Reaktionsgas bzw. Zeit für die Verbrennung zur Verfügung steht und somit ein möglichst scharfes Massensignal resultiert. Dazu ist die Berechnung der Peakbreite des CO₂-Signales bei vollständigem Umsatz erforderlich. Da TPO-MS-Messungen als Funktion der Probertemperatur dargestellt werden, wird die Peakbreite in Kelvin berechnet. Unter der Annahme, dass ein Mol O₂ mit einem Mol C zu CO₂ reagiert, können die benötigten Mole an Sauerstoff berechnet werden (Gleichung 2.6).

$$n_{O_2} = n_C = \frac{m \cdot x}{M_C} \quad (2.6)$$

mit:	n_{O_2}	Menge an benötigtem Sauerstoff [mol]
	n_C	Menge an vorhandenem Kohlenstoff [mol]
	m	Probenmenge [g]
	x	Anteil an Kohlenstoff in der Probe
	M_C	Molmasse von Kohlenstoff [g/mol]

Da der Volumenstrom in den Einheiten Nml/min einer Stoffmenge pro Minute entspricht erhält man nach Division von Gleichung 2.6 durch den Volumenstrom die benötigte Zeit für den vollständigen Abbrand des Kohlenstoffes. Der Volumenstrom muss vorher allerdings noch in den Molenstrom [mol/min] umgerechnet werden (Gleichung 2.7).

$$\dot{n} = \frac{\dot{V} \cdot p_0}{T_0 \cdot R} \quad (2.7)$$

mit:	R	Allgemeine Gaskonstante 8,314472 kPa L / (mol K)
	\dot{n}	Molenstrom [mol/min]

Unter Verwendung richtiger Einheiten erhält man einen konstanten Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Molenstrom (Gleichung 2.8)

$$\dot{n} = \dot{V} \cdot 4,47 \cdot 10^{-5} \quad (2.8)$$

Die für den vollständigen Abbrand des Kohlenstoffes benötigte Zeit (Gleichung 2.9) erhält man durch Division von Gleichung 2.6 durch Gleichung 2.8. Durch Multiplikation von Gleichung 2.9 mit der Aufheizrate r erhält man das bei vollständigem Abbrand des Kohlenstoffes mindestens durchlaufene Temperaturintervall, d.h. die minimal auflösbare Peakbreite. Dabei wird die Annahme gemacht, dass der Kohlenstoff ab einer bestimmten Temperatur vollständig abbrennt und 100% des reaktiven Gases dabei umsetzt (Gleichung 2.10).

$$t = \frac{m \cdot x}{M_C \cdot \dot{V} \cdot 4,47 \cdot 10^{-5}} \quad (2.9)$$

mit:	t	zum vollständigen Abbrand des Kohlenstoffes benötigte Zeit [min]
------	-----	--

$$\Delta T = \frac{m \cdot x \cdot r}{M_C \cdot \dot{V} \cdot 4,47 \cdot 10^{-5}} \quad (2.10)$$

mit: ΔT Temperaturintervall für vollständigen Abbrand [K]

Zur Ermittlung der günstigsten Messbedingungen wurden auf Basis der oben hergeleiteten Gleichungen bei verschiedenen Aufheizraten, Volumenströmen und daraus resultierenden Druckdifferenzen die vorhandene Gasmenge, die benötigte Gasmenge, die Peakbreite des CO₂-Signals und die Messdauer berechnet (Tab. 2.3). Dabei wurde mit einer Probenmenge von 10 mg und einem Kohlenstoffanteil von 90%, einer Anfangstemperatur [T_A] von 25 °C, einer Endtemperatur [T_E] von 920 °C, einer Systemtemperatur [T_S] von 25 °C und einer Rüstzeit von 2 Minuten gerechnet.

Tab. 2.3: Berechnungen

Aufheiz- rate r [K/min]	Volumen- strom \dot{V} [Nml/min]	Kolben- druck p _K [mbar]	Rest- druck p _S [mbar]	nutzbare Gasmenge V ₀ [Nml]	benötigte Gasmenge V _B [Nml]	Peak- breite ΔT [K]	Mess- dauer t _M [min]
1	1	1013	0,8	916	897	16,8	895
1	5	1013	2,5	914	4485	3,4	895
1	10	1013	5,0	912	8970	1,7	895
5	1	1013	0,8	916	181	83,8	179
5	5	1013	2,5	914	905	16,8	179
5	10	1013	5,0	912	1810	8,4	179
10	1	1013	0,8	916	91,5	167,6	89,5
10	5	1013	2,5	914	457,5	33,5	89,5
10	10	1013	5,0	912	915	16,8	89,5

Aufheizraten und Volumenströme mit orange dargestellten Werten können auf Grund zu hoher benötigter Gasmenge, zu großer Peakbreite oder zu langer Messdauer nicht gewählt werden (Tab. 2.3). Die in den grün dargestellten Zeilen gewählten Parameter führen zu geringen Peakbreiten bei vernünftiger Messdauer und verursachen keine Überschreitung des vorhandenen Gasvolumens. Entsprechend dieser Berechnungen wurden TPO-MS-Messungen mit einer Probenmenge von 10 mg und einem Volumenstrom von 5 Nml/min bei Aufheizraten von 5 und 10 K/min aufgezeichnet. Der bei diesen Verhältnissen geringe Restdruck von 2,5 mbar führt zu einem guten Signal/Rausch-Verhältnis im Massenspektrometer. Bei den TPO-MS-Messungen zeigte sich, dass die tatsächlich ermittelten Peakbreiten auf Grund der Inhomogenität der Rußoberfläche größer waren als die berechneten und damit eine Limitierung des Abbrandes durch den gewählten Volumenstrom ausgeschlossen werden kann.

2.1.5. Versuchsdurchführung

Bei TPO-MS-Messungen mit reinem Ruß treten Sprungstellen in den Messsignalen auf. Diese entstehen durch Verstopfungen des Reaktorbettes und dem daraus resultierenden erhöhten Druckabfall. Zur Vermeidung dieser Druckschwankungen wurden 10 mg Ruß mit 100 mg Quarzsand vermischt. Der Quarzsand wurde vorher bei 900 °C im Sauerstoffstrom gereinigt. Diese Mischung wurde durch Quarzwolle in einem Quarzrohr fixiert. Die Betthöhe der Mischung ist kleiner als 10 mm. Die geringe Betthöhe vermeidet unterschiedliche Temperaturverteilungen. Das Quarzrohr wurde mittels Quetschverschraubungen fixiert. Nach dem Einleiten des Gasstromes wurde das System durch das Nadelventil NV2 (Abb. 2.3) evakuiert. Dabei stellte sich ein stabiler Enddruck von 2,5 mbar bei 5 sccm ein. Bei Erreichen des Enddruckes wurde das Nadelventil NV1 (Abb. 2.3) solange geöffnet bis sich ein Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar im Massenspektrometer einstellte. Die Aufnahme der TPO-MS-Signale erfolgte mit einer Aufheizrate von 5 bzw. 10 K/min in einem Temperaturbereich von 50 bis 900 °C. Das Massenspektrometer (Balzers, Type Prisma 200) wurde mit folgenden Parametern betrieben: Die Elektronenstoßionisation erfolgte mittels einer Glühkathode. Es wurde ein Emissionsstrom von 2 mA bei einer Kathodenspannung von 90 V gewählt. An der Eintrittsblende für die Elektronen liegt eine Spannung von 8 V an. Die Beschleunigungsspannung für die gebildeten Ionen beträgt -20 V, die Scangeschwindigkeit der Massensignale 1 Masse/s. Die Massenauflösung $m/\Delta m = 50$. Die Spannung am Detektor (Channeltron) beträgt 1200V.

2.2. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

2.2.1. Theorie

Bei dem Verfahren der Temperaturprogrammierten Desorption werden von einer Probenoberfläche desorbierende Moleküle oder deren Fragmente als Funktion der Probenoberfläche bei konstanter Aufheizrate massenspektrometrisch detektiert. Diese Moleküle können an der Probenoberfläche physis- oder chemisorbiert sein. Chemisorptions- und Physisorptionsprodukte lassen sich auf Grund ihrer Fragmente und deren Desorptionstemperatur unterscheiden. Besonders wertvolle Informationen liefert der

Vergleich verschiedener Massenspektren, da aus den detektierten Fragmenten Rückschlüsse auf die vorhandenen funktionellen Gruppen und deren thermische Stabilität gezogen werden können.

2.2.2. Versuchsaufbau

Die TPD-MS-Messungen finden auf dem im Kapitel 2.1.2. beschriebenen TPO/TPD-MS-Messtand statt. Im folgenden Text wird ausschließlich auf den TPD-Betrieb eingegangen.

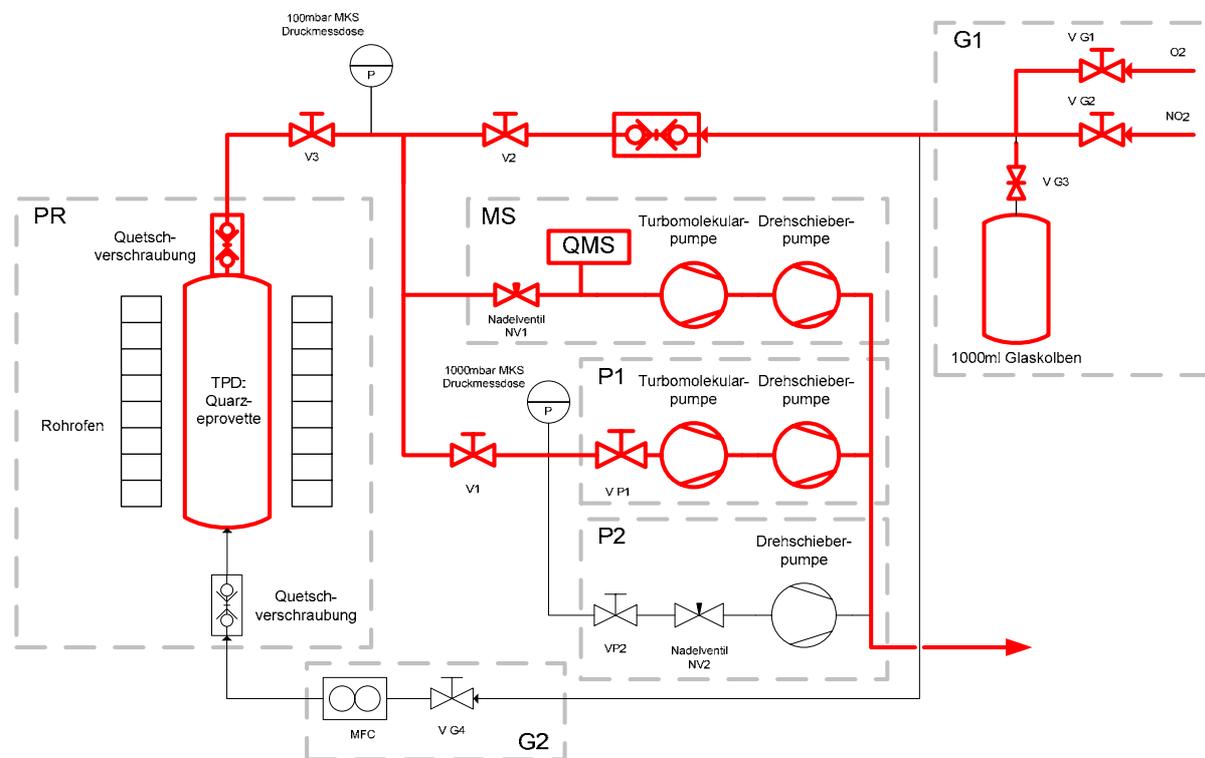


Abb. 2.5: Gasstrom bei TPD-MS-Messungen

Die Probe wird mittels Quarzeprovette an der Quetschverschraubung über dem Bereich PR gehalten und über den Pumpstand P1 mittels Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe auf ein Vakuum von $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert (Abb. 2.5). Das Nadelventil NV1 zum Massenspektrometer wird bis zu einem Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar geöffnet. Über die Gasversorgung G1 kann die Probe bei bestimmten Temperaturen mit Reingasen oder Gasmischungen beaufschlagt werden.

2.2.3. Versuchsdurchführung

Ca. 50 mg Ruß wurden in einer Quarzprovette eingewogen. Diese wurde, um Rußeintritt ins Vakuumsystem zu vermeiden, mittels Quarzwolle verschlossen und mittels Quetschverschraubung fixiert. Anschließend wurde die Probe vorsichtig bis zu einem Vakuum von $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Nach Öffnen des Nadelventils bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar im Massenspektrometer konnte die Messung gestartet werden. Alle TPD-MS-Messungen wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Reaktionen der Rußprobe mit Reingasen oder Mischungen wurden bei 50 mbar oder 500 mbar für 30 Minuten oder 4 Stunden durchgeführt. Die Betriebsparameter des Massenspektrometers entsprechen denen in Kapitel 2.1.5.

2.3. Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS)

2.3.1. Theorie

Die Technik der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie eignet sich besonders für stark infrarotstreuende Pulverproben. Dabei wird der Infrarotstrahl eines FTIR-Spektrometers mittels spezieller Optik auf die pulverförmige Probenoberfläche gelenkt. Das Licht dringt dabei in das Innere der Probe ein und wechselwirkt mit den Molekülen an der Probenoberfläche. Es kommt zu mehrfachen Reflexionen und Brechungen. Die resultierende diffuse gestreute Infrarotstrahlung wird mittels Parabolspiegel gesammelt und zum Detektor geleitet. Da der Infrarotstrahl somit Information über die Probenoberfläche trägt, eignet sich die DRIFTS besonders zur Untersuchung heterogener Reaktionen. Die Qualität des erhaltenen Spektrums ist stark von der Probenpräparation, der Partikelgrößenverteilung und der optische Geometrie abhängig. Spiegelnde Reflexion führt zu so genannten Reststrahlenbanden und reduziert damit die Qualität des Spektrums. Sie tritt auf, wenn die einzelnen Partikel wesentlich größer sind als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Feine Proben reduzieren den gerichteten Reflexionsanteil. Dadurch kann spiegelnde Reflexion an Kristalliten verhindert werden. Stark infrarotabsorbierende Proben wie Ruße können nicht direkt vermessen werden, da durch Absorption zuviel Intensität

verloren geht und zu wenig Intensität den Detektor erreicht. Deshalb werden diese Proben zur Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mittels nichtabsorbierender Materialien wie KBr und CaF₂ verdünnt. Die Verdünnung ermöglicht auch ein besseres Eindringen des IR-Strahls in die Probe und erhöht dadurch den Anteil an interner Reflexion und Transmission. Unter interner Reflexion versteht man die Mehrfachreflexion des IR-Strahles innerhalb der Probe.

DRIFT-Spektren sind nicht ohne weiteres quantitativ auswertbar, da der resultierende Infrarotstrahl einen absorbierten und reflektierten Anteil trägt. KUBELKA und MUNK (1931) legten die theoretische Grundlage zur quantitativen Interpretation von DRIFT-Spektren (Gleichung 2.11). Diese Theorie wurde von KORTÜM (1969) für verdünnte Proben in nicht absorbierender Matrix weiterentwickelt. Entsprechend dieser theoretischen Grundlagen erhält man das Reflexionsspektrum nach folgender Beziehung.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{2.303ac}{s} \quad (2.11)$$

mit: s = Streukoeffizient der Probe
 a = Absorptionsvermögen
 c = Konzentration der Probe
 f = KUBELKA-MUNK-Funktion
 R = Reflexionsspektrum

Der Streukoeffizient s der Probe ist abhängig von der Partikelgröße und der Packungsdichte der Probe. Nur wenn diese beiden Faktoren genau bekannt sind und unverändert bleiben, kann mittels der KUBELKA-MUNK-Gleichung eine quantitative Auswertung von DRIFT-Spektren erfolgen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden DRIFT-Spektren lediglich qualitativ ausgewertet. Die gemessenen Reflektivitäten liegen unter 0,01. Dies ist ein Bereich, in dem die KUBELKA-MUNK-Transformation keine wesentliche Verbesserung des Spektrums liefert. Aus beiden genannten Gründen wurde auf die Berechnung der KUBELKA-MUNK-Transformation verzichtet und die Reflektivität mit $R = I / I_0$ berechnet. Eine quantitative Auswertung wäre durch die wenig reproduzierbare Probengeometrie ohnehin nicht möglich.

2.3.2. Versuchsaufbau

Die DRIFT-Spektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer IFS 113 V der Firma Bruker aufgezeichnet. Das Gerät verfügt über ein Michelson-Interferometer mit Genzel-Geometrie. Ein Global dient als MIR-Strahlungsquelle. Als Detektor dient ein MCT-Halbleiterdetektor mit LN₂-Kühlung.

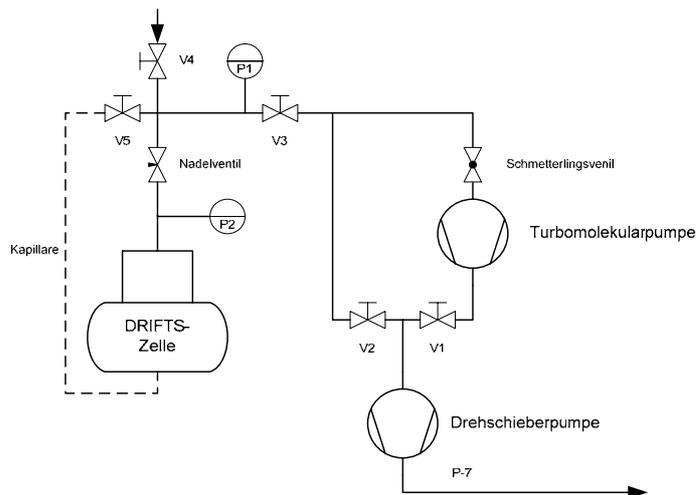


Abb. 2.6: Versuchsaufbau – Vakuumteil der DRIFTS-Apparatur

Die DRIFTS-Zelle (Abb. 2.7) kann über die Drehschieberpumpe und die Turbomolekularpumpe auf ein Vakuum von unter 10⁻⁵ mbar evakuiert werden (Abb. 2.6).

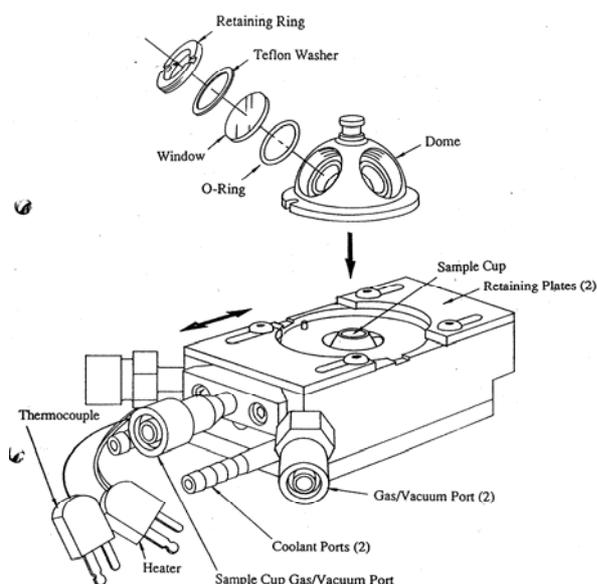


Abb. 2.7: Hochtemperatur-
vakuumreaktionszelle Harrick HVC-DR2

Dazu wird nach der Probenpräparation und dem Verschließen der Zelle ein leichtes Vorvakuum über die Kapillare nach vorsichtigem Öffnen des Ventils V5 angelegt. Anschließend kann über das Nadelventil der Druck in der Messzelle langsam gesenkt werden. Vorsichtiges Evakuieren ist erforderlich, da sich die Probengeometrie durch den Sog verändern kann. P1 ist ein Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter. P2 ist eine 1000 mbar-Druckmessdose.

Über das Ventil V4 kann Reaktionsgas in die Zelle eingeleitet werden. P2 dient dabei zur Bestimmung des Drucks im Bereich der Messzelle. Die Hochtemperaturvakuummesszelle Harrick HVC-DR2 (Abb. 2.7) verfügt über 2 Vakuumanschlüsse und eine Kapillare zum Evakuieren des Systems und über einen Kühlkreislauf. Durch ein Rohr, das unter dem Probenstisch liegt, kann eine Heizpatrone und ein Thermoelement eingeführt werden. Der Dom verfügt über drei Fenster. Die beiden Fenster des Strahlenganges sind aus CaF_2 gefertigt. Das dritte Fenster enthält eine Silizium-Scheibe. Die Kapillare liegt direkt unter der Probe und ermöglicht dadurch ein Fixieren der Probe am Probenstisch während des Evakuierens des Systems.

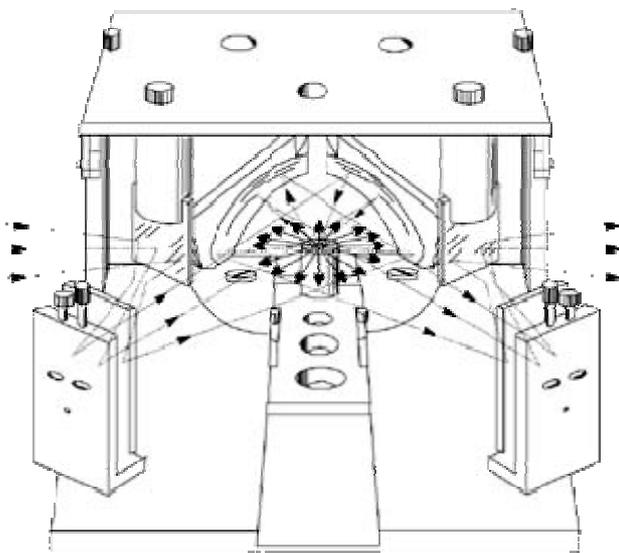


Abb. 2.8: Spiegelanordnung der DRIFTS-Optik

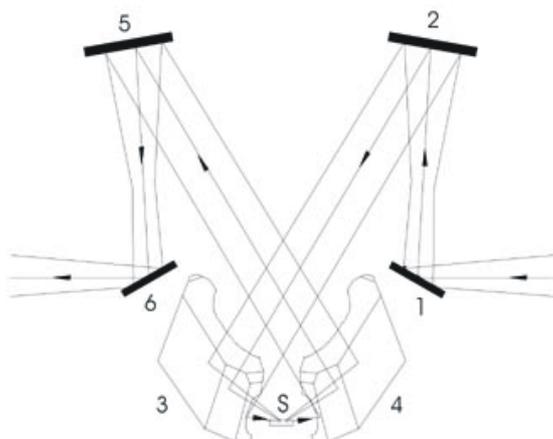


Abb. 2.9: Infrarot-Strahlengang in der DRIFTS-Zelle

Der Infrarot-Strahl wird über drei Spiegel in die Hochtemperaturvakuumreaktionskammer eingekoppelt (Abb. 2.8) und gelangt über drei weitere Spiegel zum Detektor. Die Justage des Infrarotstrahls erfolgt über die Spiegel 1, 2, 5 und 6 (Abb. 2.9).

2.3.3. Versuchsdurchführung

Die Rußprobe wurde mittels CaF_2 im Verhältnis 1:80 verdünnt [Muckenhuber 2002]. Das CaF_2 wurde vorher bei 500°C durch jeweils 2-stündige Behandlung mit Sauerstoff und Wasserstoff oxidativ und reduktiv von Kohlenwasserstoffen gereinigt. Adsorbate, die beim Mischen entstehen, sind unerheblich und stören die spektrale Information nicht. In den Probenträger wird Quarzwolle gegeben, um ein Einsaugen des Rußes in die Kapillare zu vermeiden. Anschließend wird der Ruß in leicht gehäufte Form präpariert. Nach dem Verschließen des Domes erfolgt eine Vorjustage, um die Probenpräparation zu kontrollieren. Die endgültige Justage kann aber erst nach vollständigem Evakuieren des Systems erfolgen. Das System wird mittels der Drehschieberpumpe evakuiert. Dabei wird zuerst an die Kapillare ein Vorvakuum angelegt. Dieses soll einen Druck von 10^{-1} mbar nicht übersteigen. Rascheres Evakuieren zerstört die Probengeometrie. Über das Nadelventil erfolgt nun das vorsichtige Evakuieren des Systems wobei der Druck an der Drehschieberpumpe, wie oben erwähnt, nicht größer als 10^{-1} mbar sein soll. Nach dem Zuschalten der Turbomolekularpumpe kann ein Druck von unter $2 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht werden.

Die Aufzeichnung der Einkanalspektren erfolgte bei 4 cm^{-1} Auflösung im Bereich von 4000 bis 1000 cm^{-1} . Zur Berechnung der Einkanalspektren wurden 7200 Interferogramme aufgezeichnet. Einkanalspektren wurden jeweils von der unbehandelten Probe, von der Probe nach Ausheizen auf Reaktionstemperatur und von der Probe nach Reaktion aufgezeichnet. Die Umsetzung der Probe mit Reaktionsgas erfolgte bei 50 oder 500 mbar für 30 Min. Nach der Reaktion wurde die Probe unter Reaktionsgas auf 17°C abgekühlt und anschließend evakuiert. Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte bei 17°C Probentemperatur.

2.4. Elektronenspinresonanz (ESR) Spektroskopie

2.4.1. Theorie

Die Methode der Elektronenspinresonanzspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem magnetischen Feld. Der gequantelte Elektronenspin hat bezüglich eines wirkenden magnetischen Feldes nur zwei Einstellungen. Der Spin richtet sich bezüglich des Magnetfeldes parallel oder antiparallel aus und präzediert um den Feldvektor mit der sogenannten Larmorfrequenz. Ein Übergang zwischen beiden Orientierungsmöglichkeiten wird durch Resonanzabsorption in einem elektromagnetischen Wechselfeld möglich. Üblicherweise werden bei der ESR-Spektroskopie Magnetfelder mit 0,3 T magnetischer Flussdichte und zum Anregen der Spins Wechselfelder im Mikrowellenbereich eingesetzt.

Für die Resonanzanregung gilt:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B H \quad (2.12)$$

mit:	h	Plank'sches Wirkungsquantum
	ν	Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes
	μ_B	Bohr'sches Magneton
	H	Magnetfeld
	g	g-Faktor

Der g-Faktor ist ein Maß für die magnetische Umgebung eines Elektrons. Dieser wird durch die Spindichteverteilung um das betrachtete Elektron beeinflusst und führt entsprechend der NMR-Spektroskopie zur so genannten chemischen Verschiebung. Die Methode der ESR-Spektroskopie ist allerdings nur für Stoffe mit ungepaarten Elektronen, also paramagnetische Stoffe, einsetzbar. Somit können Freie Radikale, Biradikale (deren Abstand eine Wechselwirkung verhindert), Moleküle im Triplettzustand (z.B. O_2 ($^3\Sigma_g^-$)), zahlreiche Komplexverbindungen, Übergangsmetalle und Fehlstellen in Festkörpern mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden. Wie bereits erwähnt ist der g-Faktor entsprechend der magnetischen Umgebung des Elektrons charakteristisch. Ein freies Elektron hat einen g-Faktor von 2,002319. Für die meisten Radikale variiert er zwischen 1,9 und 2,1, für Übergangsmetallionen zwischen 0 und 4.

2.4.2. Versuchsaufbau

Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX 10/12 ESR-Spektrometer aufgezeichnet. Dieses wird im continuous-wave-mode, d.h. bei veränderlichem Magnetfeld und konstanter Mikrowellenfrequenz betrieben. Die Messungen wurden bei einer magnetischen Flussdichte von 0,34 T und einer Mikrowellenfrequenz von 9,8 GHz aufgezeichnet. Es wurde bei Raumtemperatur mit einer Mikrowellenleistung von 0,2 mW gearbeitet.

2.4.3. Versuchsdurchführung

Da es bei unverdünnten Rußproben zu einer zu starken Resonanzabsorption kommt, wurde der Ruß mit MgO im Verhältnis 1:60 verdünnt. In früheren Arbeiten [Muckenhuber 2002] wurde Quarzwolle als Verdünnungsmaterial eingesetzt. Diese ist allerdings schwer zu handhaben. So wurde auf Anregung von Dr. Oliver Diwald, Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien, kommerzielles Magnesiumoxid eingesetzt. Diese Verdünnung ermöglicht ein brauchbares ESR-Signal. MgO-Blindproben wurden bei den einzelnen Reaktionen mitgeführt, um Störsignale von Magnesiumoxid ausschließen zu können. 30 mg dieser Mischung wurden in ein ESR-Quarzglasrohr gefüllt. Die Proben wurden im evakuierten Zustand vermessen, da atmosphärischer Sauerstoff zu einer starken Signalverbreiterung führt. Das Ausheizen der ESR-Proben und die Reaktion mit den Gasmischungen wurde am TPD-MS-Stand nach der gleichen Vorgehensweise wie bei den TPD-MS Messungen durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1. Reaktion des Modellrußes mit Sauerstoff

3.1.1. TPO

TPO-Experimente zur Untersuchung der Reaktion des Rußes mit Sauerstoff wurden an der, in Kapitel 2.1. beschriebenen, TPD/TPO-MS-Anlage unter reduziertem Druck durchgeführt. TPO-Messungen von Printex U, die durch ein anderes Messverfahren als das eigene aufgenommen wurden, waren zur Interpretation der eigenen Messungen und Ermittlung der entsprechenden Betriebsparameter der TPD/TPO-MS-Anlage (siehe Kapitel 2.1.4.) erforderlich. Diese TPO-Messungen von Printex U wurden durch die Arbeitsgruppe von Prof. Hans Puxbaum (AG Puxbaum), Institut für Chemische Technologien und Analytik der Technischen Universität Wien, unter Atmosphärendruck mit CO₂-Infrarotdetektor durchgeführt. Sie zeigen ausschließlich das von der Probe abgegebene CO₂ (Abb. 3.1). Entstandenes CO wird bei diesem Messverfahren durch einen Zn-Katalysator im Sauerstoffstrom zu CO₂ aufoxidiert. Andere Verbrennungsfragmente können mit diesem System nicht beobachtet werden. Das CO₂-Signal ist im Vergleich zu den eigenen TPO-MS-Messungen zu niedrigen Temperaturen verschoben. Dies resultiert aus dem reduzierten Partialdruck des Sauerstoffes. Ein Laserstrahl (rotes Signal in Abb. 3.1) wird auf die Probe projiziert. Ist die Probe abgebrannt, wird das Laserlicht von dem weißen Untergrund reflektiert und zeigt somit den vollständigen Abbrand der Probe an. Die von der AG Puxbaum aufgenommenen Spektren ermöglichten die Auswahl der optimalen Betriebsparameter auf Basis der durchgeführten Berechnungen (Kapitel 2.1.4.) und zeigten gleichzeitig den Einfluss des Druckes auf die Verbrennungsreaktion. So verbrennt Printex U bei Atmosphärendruck bei ca. 550 °C. Der reduzierte Druck bei eigenen TPO-MS-Messungen verschob die Verbrennungstemperatur auf 640 °C.

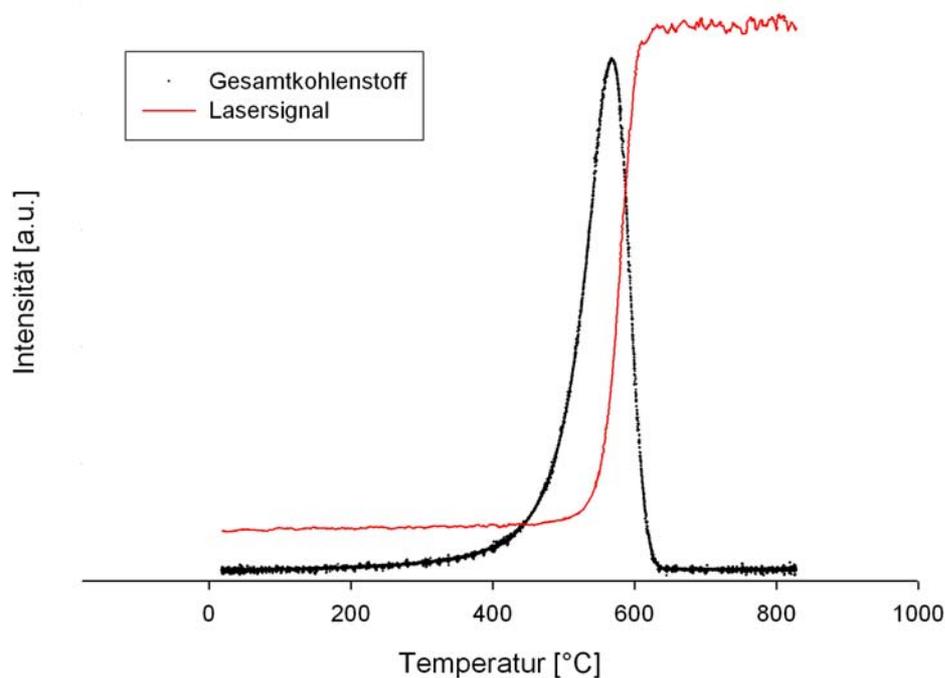


Abb. 3.1: TPO-Messung von Printex U der AG Puxbaum bei Normaldruck und einem Gasfluss von 20 L/h. Die Intensität des Lasersignals steigt bei vollständigem Abbrand sprunghaft an.

Selbst durchgeführte TPO-MS-Messungen fanden bei reduziertem Druck von 1 bis 5 mbar statt. Dabei wurde auf den hohen Inertgasanteil von ca. 90%, bestehend aus N_2 und CO_2 , realer Abgase verzichtet, da dieser zu einem hohen Hintergrunddruck im Massenspektrometer führen würde und die Detektion der zu analysierenden Massen erschwert. Reale Druckverhältnisse, wie sie einem Abgassystem entsprechen ließen sich durch entsprechende Druckregulierung einstellen, indem die Pumpleistung der Drehschieberpumpe durch ein Nadelventil reduziert wird. Darauf wurde allerdings verzichtet, da eine reduzierte Pumpleistung auch eine Signalverschleppung und eine längere Verweilzeit der Gase in der Messstrecke bedeuten würde. Ein relativer Vergleich zwischen selbst gemessenen TPO-MS-Spektren ist bei gleichem Volumenstrom und gleichem reduziertem Druck möglich. Detaillierte TPO-Messungen zur Untersuchung der Reaktion der Rußoberfläche mit Sauerstoff und anderen Gasen wurden an der eigenen TPD/TPO-MS-Anlage durchgeführt und werden im folgenden Text erläutert.

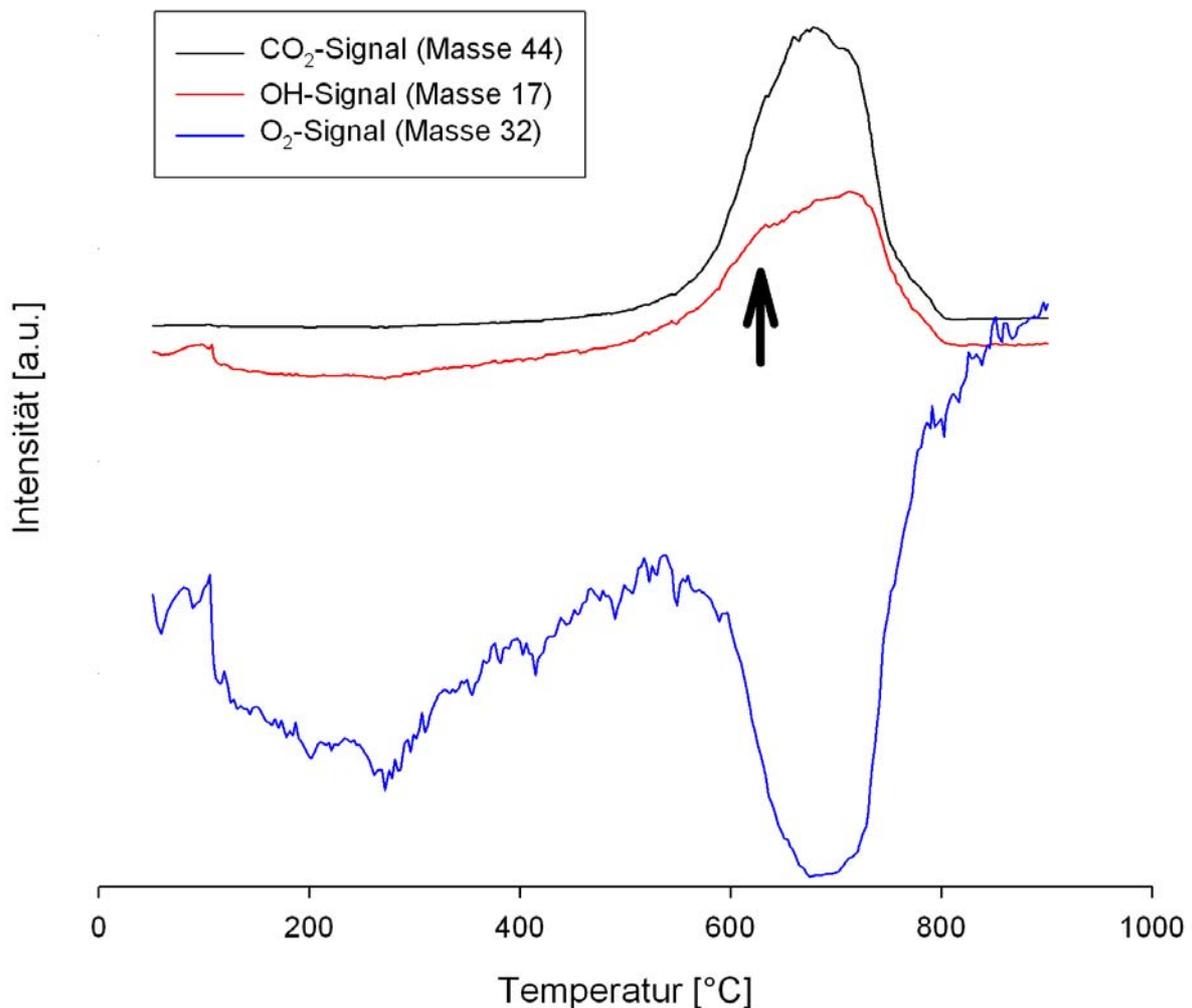


Abb. 3.2: TPO-MS-Messung von Printex U (verdünnt mit Quarzsand) bei einem O₂-Strom von 5 sccm und einer Aufheizrate von 10 K/min

Deutlich zu erkennen in der TPO-MS-Messung von Printex U (Abb. 3.2) ist der starke Abfall des Sauerstoffstromes ab ca. 600 °C, der aus der einsetzenden Reaktion resultiert und mit dem Anstieg der OH- und CO₂-Signale einhergeht. Das OH-Signal ist für die Verbrennungsreaktion charakteristisch und durch die Fragmentierung im Massenspektrometer als Folge der Elektronenstoßionisation auch mit dem H₂O-Signal gekoppelt. Aber bereits ab ca. 150 °C wird Sauerstoff an der Oberfläche gebunden. Dieser Effekt wird durch den Quarzsand, der als Verdünnungsmittel eingesetzt wurde (siehe Kapitel 2.1.5.), verstärkt. Etwas abgeschwächt wurde dieser Effekt auch bei unverdünnten Proben beobachtet.

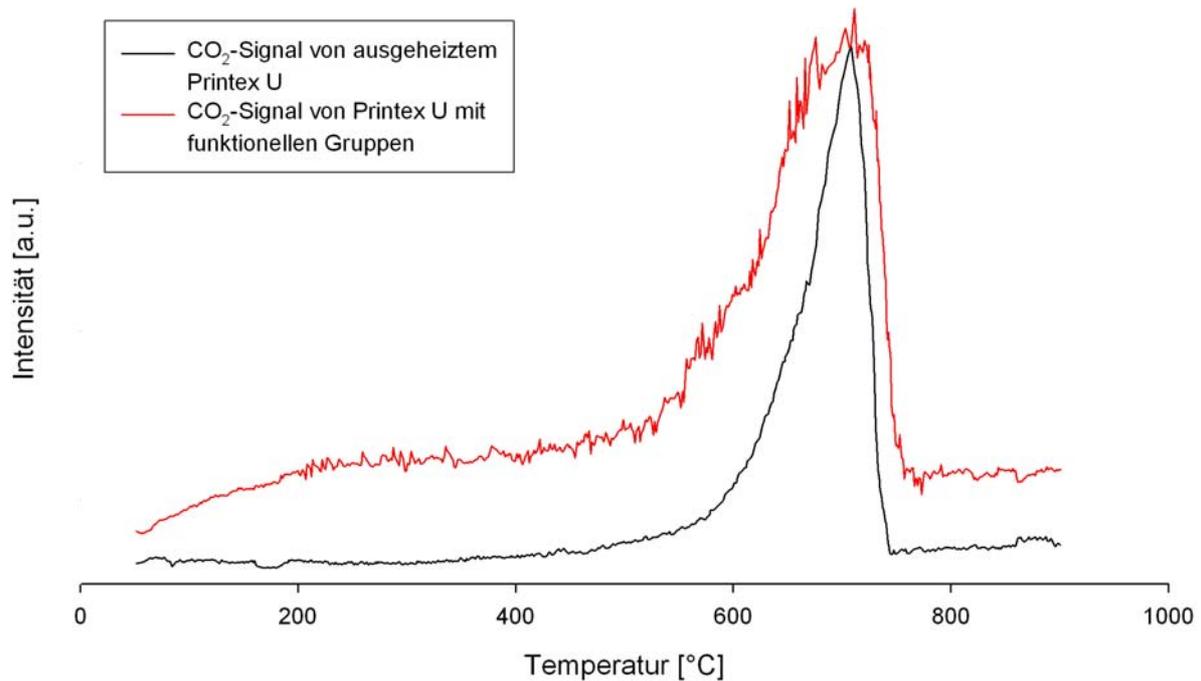


Abb. 3.3: Vergleich von TPO-MS-Messungen von Printex U mit und ohne funktionellen Gruppen

Im Vergleich der TPO-MS-Messungen von unbehandeltem und ausgeheiztem Printex U ist deutlich zu erkennen, dass die funktionellen Gruppen von Printex U bereits ab ca. 200 °C beginnen abzubrennen (Abb. 3.3). Zur Entfernung der funktionellen Gruppen wurde der Ruß auf 920 °C ausgeheizt. Das CO₂-Signal des unbehandelten Rußes ist deutlich breiter als das Signal des behandelten Rußes und ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Vorhandene funktionelle Gruppen dürften in geringem Umfang die Verbrennung unterstützen. Abgesehen davon stehen auf dem nicht ausgeheizten Ruß auch organische Adsorbate, sogenannte VOCs (volatile organic compound), zur Verfügung.

Aus TPO-MS-Messungen können Schlüsse über relevante Reaktionstemperaturen an der Oberfläche gezogen werden. In Anbetracht der, auf Grund des reduzierten Druckes resultierenden, Temperaturverschiebung können TPD-MS-Messungen auf einen Temperaturbereich von unter 500 °C beschränkt werden. Höhere Reaktionstemperaturen sind im Hinblick auf das verfolgte Ziel, mobile Abgasnachbehandlung in Kraftfahrzeugen, technologisch schwer umsetzbar. Weiters ist eine Reaktionsführung bei Temperaturen, bei denen der Ruß schon längst verbrannt ist, nicht zielführend. Außerdem setzen hohe Temperaturen die Haltbarkeit des Filtersystems deutlich herab.

3.1.2. TPD

Auf Basis der Ergebnisse aus den TPO-MS-Experimenten wurden TPD-MS-Messungen im Temperaturintervall von 100 °C bis 500 °C durchgeführt. Die Messungen erfolgten nach Reaktion mit reinem Sauerstoff (Qualität 6.0) bei 50 mbar und 500 mbar Druck auf Printex U mit funktionellen Gruppen und mit ausgeheizter Oberfläche. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen NO_2 -Reaktionen auf der Rußoberfläche tritt bei der Sauerstoffreaktion keine Bildung von funktionellen Gruppen unterhalb der Reaktionstemperatur auf. Dies führt zur Ausbildung scharfer Kanten bei der Reaktionstemperatur in den TPD-MS-Messungen (siehe Pfeil in Abb. 3.4).

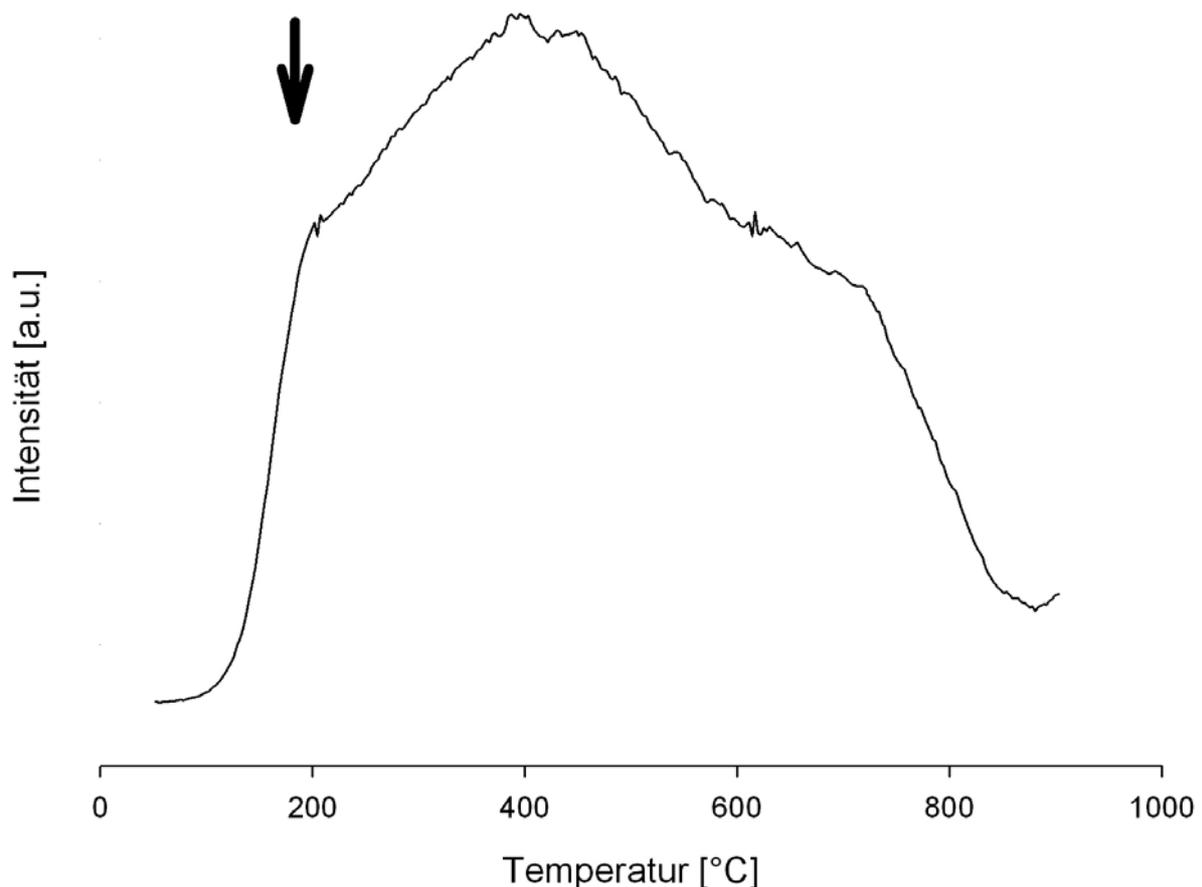


Abb. 3.4: CO_2 -Signal einer TPD-MS-Messung auf ausgeheiztem Printex U nach Reaktion mit 50 mbar Sauerstoff bei 100 °C

Auf der ausgeheizten Rußoberfläche entstehen bereits bei niedrigen Temperaturen sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (Abb. 3.4). Ihre Intensität ist aber um einen Faktor von ca. 40 geringer als die Signale rußspezifischer funktioneller Gruppen, die bei der Desorption CO_2 abspalten. Die Bildung dieser sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen kann bei nicht ausgeheizten Proben auf Grund des hohen Hintergrundes nicht nachvollzogen werden.

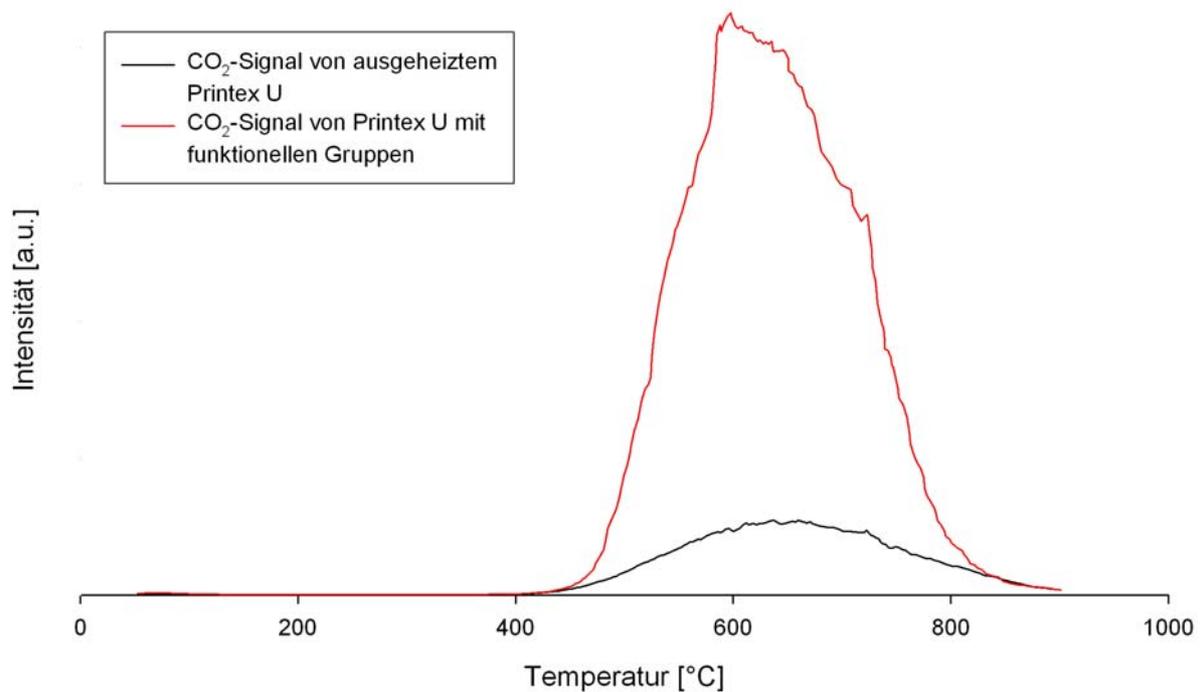


Abb. 3.5: Sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen begünstigen die O_2 -Reaktion; Vergleich neu entstandener funktioneller Gruppen nach Reaktion der Rußoberfläche mit 50 mbar Sauerstoff für 30 Minuten bei 400 °C.

Auf der ausgeheizten Rußoberfläche ist der Einfluss der Reaktion mit Sauerstoff wesentlich schwächer zu beobachten als auf der unbehandelten Printex U – Oberfläche (Abb. 3.5). Das Hintergrundsignal der rußspezifischen funktionellen Gruppen liegt ca. bei 17% des roten Signals. Ab einer bestimmten Reaktionstemperatur erfolgt eine Aktivierung der Rußoberfläche. Abb. 3.6 zeigt diese Aktivierung bei Reaktion mit 50 mbar Sauerstoff. Die Aktivierung findet unter diesen Verhältnissen im Bereich zwischen 360 und 380 °C statt und äußert sich durch das Auftreten eines charakteristischen OH-Signals in den entsprechenden TPD-MS-Messungen. Diese Sauerstoffaktivierung könnte auch Grund für die Schulter bei ca. 610 °C in Abb. 3.2 sein. Die Aktivierung durch die Reaktion mit Sauerstoff tritt allerdings erst bei Temperaturen über 550 °C in Erscheinung. Hier können OH-haltige funktionelle Gruppen nachgewiesen werden.

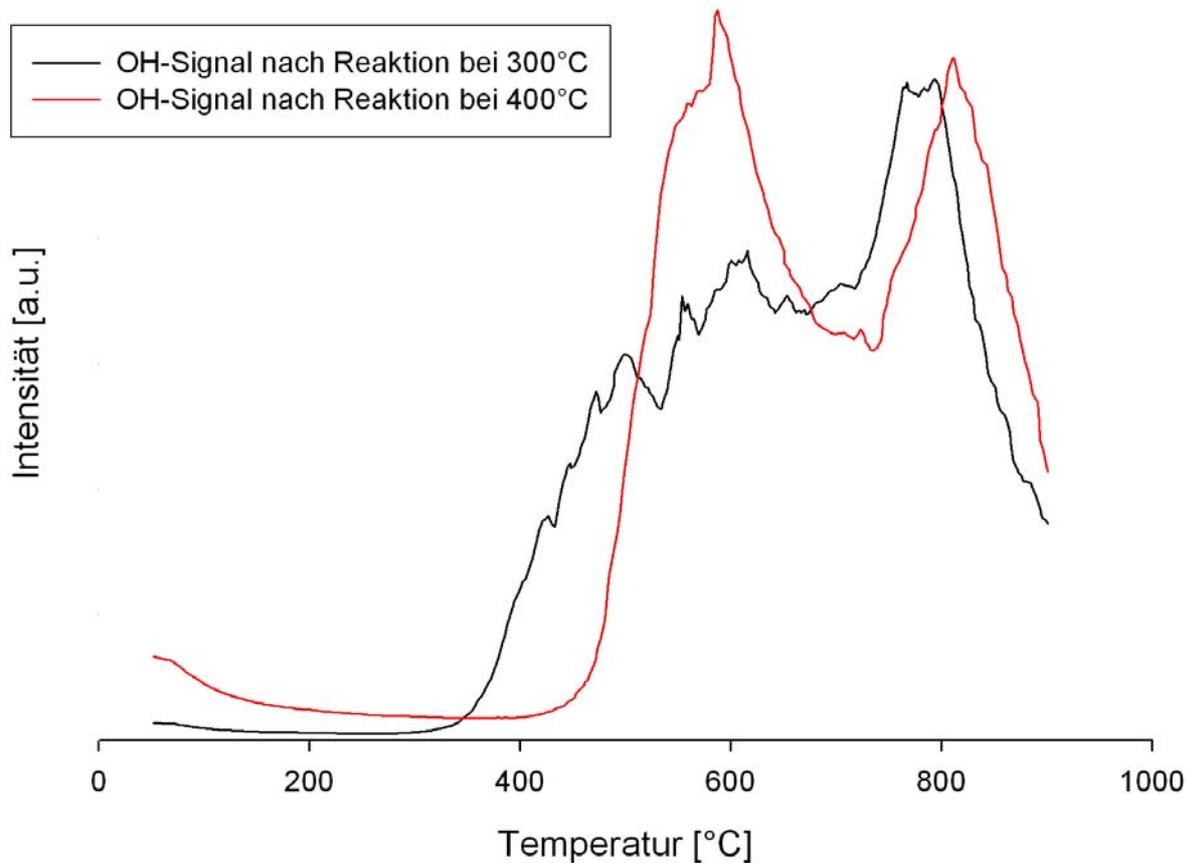


Abb. 3.6: Aktivierung der Rußoberfläche durch Sauerstoff

Das OH-Signal bei 600 °C (Abb. 3.6) nach Reaktion mit 50 mbar O_2 bei 400 °C zeigt eine Verschiebung zu geringeren Desorptionstemperaturen wenn der Sauerstoffpartialdruck erhöht wird. So findet man in TPD-MS-Messungen, die nach Reaktion mit 500 mbar Sauerstoff aufgenommen wurden, das Signal bereits bei 450 °C (Abb. 3.7). Weiters sinkt die Reaktionstemperatur, bei der dieses Signal zum ersten Mal auftritt. Während bei 50 mbar Sauerstoff 400 °C zum Erzeugen des OH-Peaks erforderlich sind, sind es bei 500 mbar Sauerstoff nur noch 300 °C. Das beschriebene OH-Desorptionssignal wird zu niedrigeren Desorptionstemperaturen bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck verschoben (Abb. 3.7).

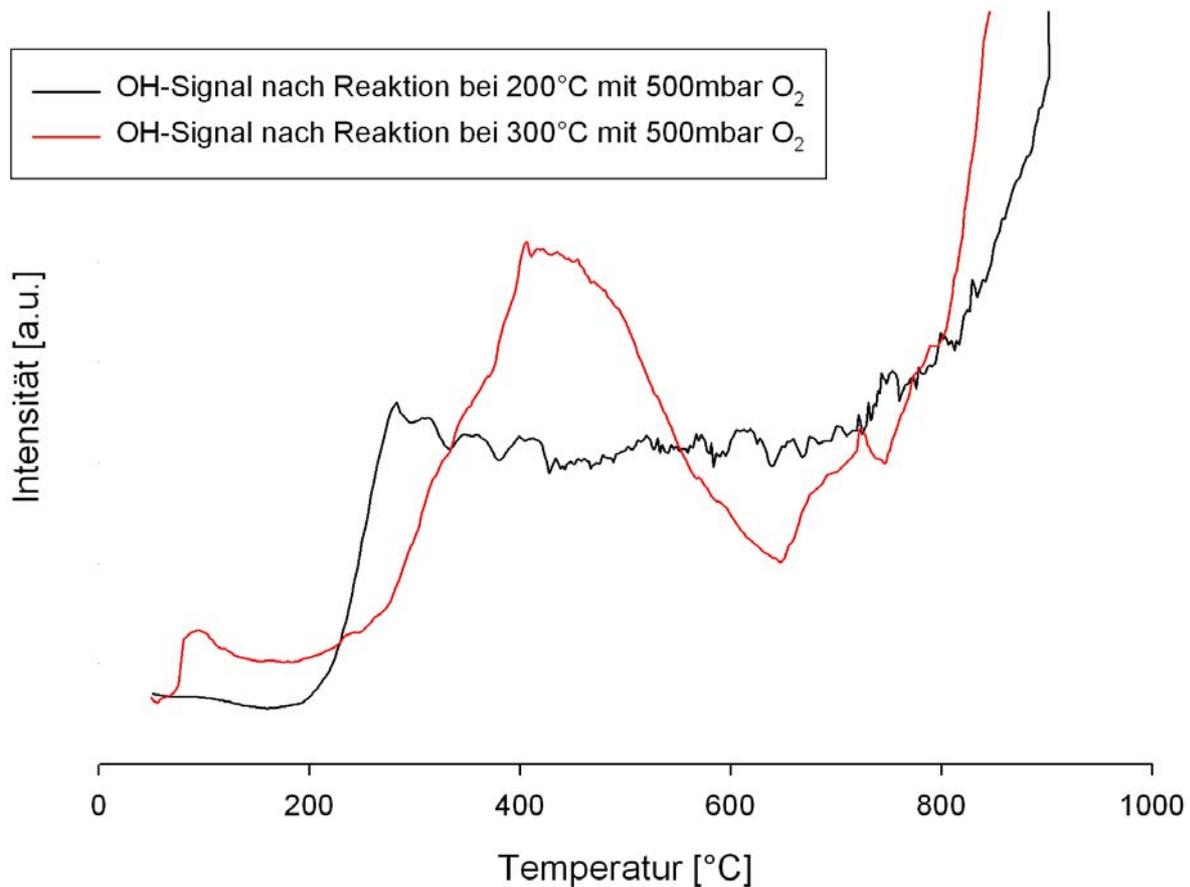


Abb. 3.7: Reaktion mit 500 mbar Sauerstoff auf der ausgeheizten Rußoberfläche bei 200 °C und 300 °C

3.1.3. DRIFTS

Auf Basis der TPD-MS-Messungen wurden DRIFT-Spektren der Sauerstoffreaktion mit 500 mbar Sauerstoff bei 300 °C Probenzellertemperatur aufgezeichnet. Da die Bildung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche bei diesen Reaktionsbedingungen nur geringfügig stattfindet, wurden jeweils 7200 Interferogramme aufgezeichnet. Anschließend wurde die Reflexion berechnet. In den DRIFT-Spektren der Sauerstoffreaktion sind drei wesentliche Infrarotabsorptionen bei 1780, 1590 und 1310 cm^{-1} erkennbar (Abb. 3.8).

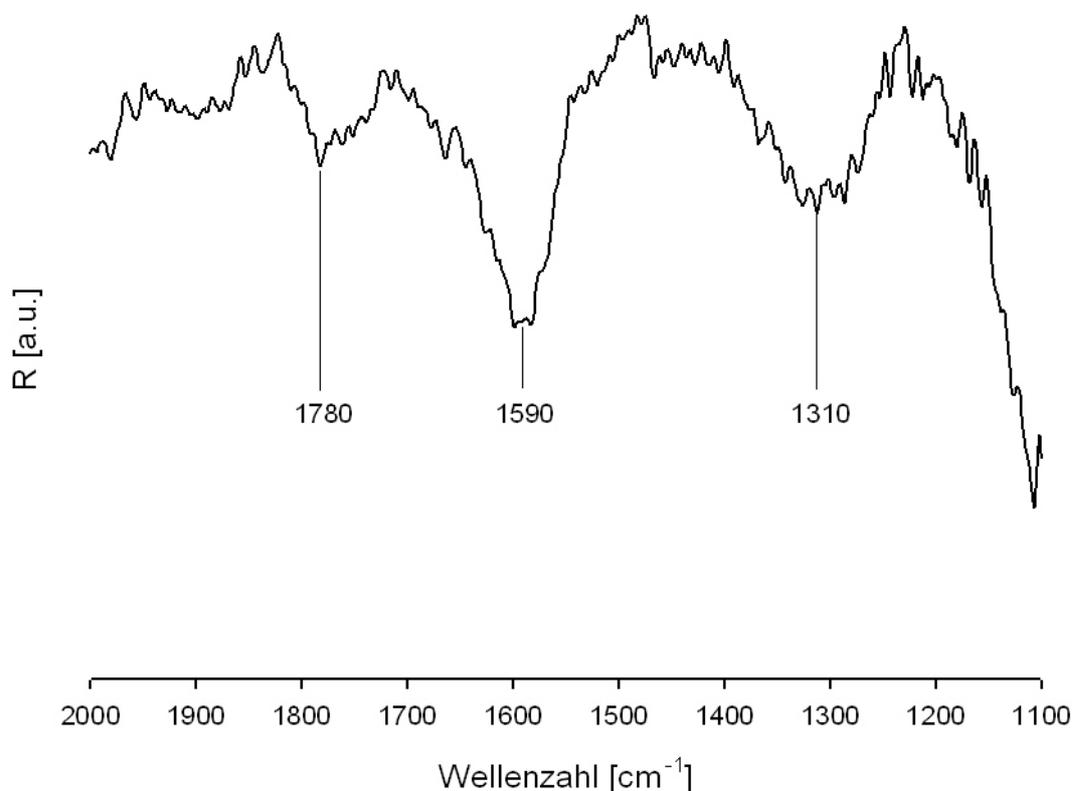


Abb. 3.8: DRIFT-Spektrum der Sauerstoffreaktion bei 300 °C

Die Bande bei 1780 cm^{-1} entspricht der C=O-Streckschwingung und kann Lactonen oder Carbonsäureanhydriden zugeordnet werden [Zhuang 1994 und Akhter 1985]. Die folgende Absorption bei 1590 cm^{-1} entspricht entweder der C=C-Streckschwingung oder Carbonyl-Gruppen, die hochkonjugiert in der polyaromatischen Matrix vorliegen [Zhuang 1994]. Es ist bekannt, dass die aromatischen Ringschwingungen durch assoziierte Carbonyle verstärkt werden [Akhter 1985]. Peaks in der Umgebung von 1310 cm^{-1} können der C-O-Streckschwingung zugeordnet werden. Hier kommen als mögliche funktionelle Gruppen Ether, Lactone oder Carbonsäureanhydride in Frage [Akhter 1985]. Die Absorption bei 1605 cm^{-1} entspricht Quinonen. Lactone liegen bei höheren Wellenzahlen (1735 cm^{-1}) [Mul 1997]. Banden im Bereich von 1720 bis 1780 cm^{-1} können Carbonsäureanhydriden zugeordnet werden [Akhter 1985].

In den DRIFT-Spektren fehlt jede Information über C-H- oder O-H- funktionelle Gruppen. Dies steht im Einklang mit TPD-MS-Messungen, die auch keinen Hinweis auf Carbonsäuren, Phenole oder andere funktionelle Gruppen zeigen. Sowohl DRIFT-Spektren als auch TPD-

MS-Messungen stimmen darin überein, dass bei der Reaktion der Rußoberfläche mit 500 mbar Sauerstoff bei 300 °C Carbonyle, Carbonsäureanhydride, Ether und Quinone entstehen.

3.1.4. ESR

Die Aufnahme von Elektronenspinresonanzspektren der Rußoberfläche gestaltet sich wegen der hohen Spindichte an der Oberfläche äußerst schwierig. Durch die gewählte Verdünnung mit kommerziellem Magnesiumoxid konnte ein brauchbares Messsignal erreicht werden (siehe Kapitel 2.4.3.). Zur Kontrolle wurden die in dieser Arbeit beschriebenen ESR-Spektren auch mit reinem MgO durchgeführt.

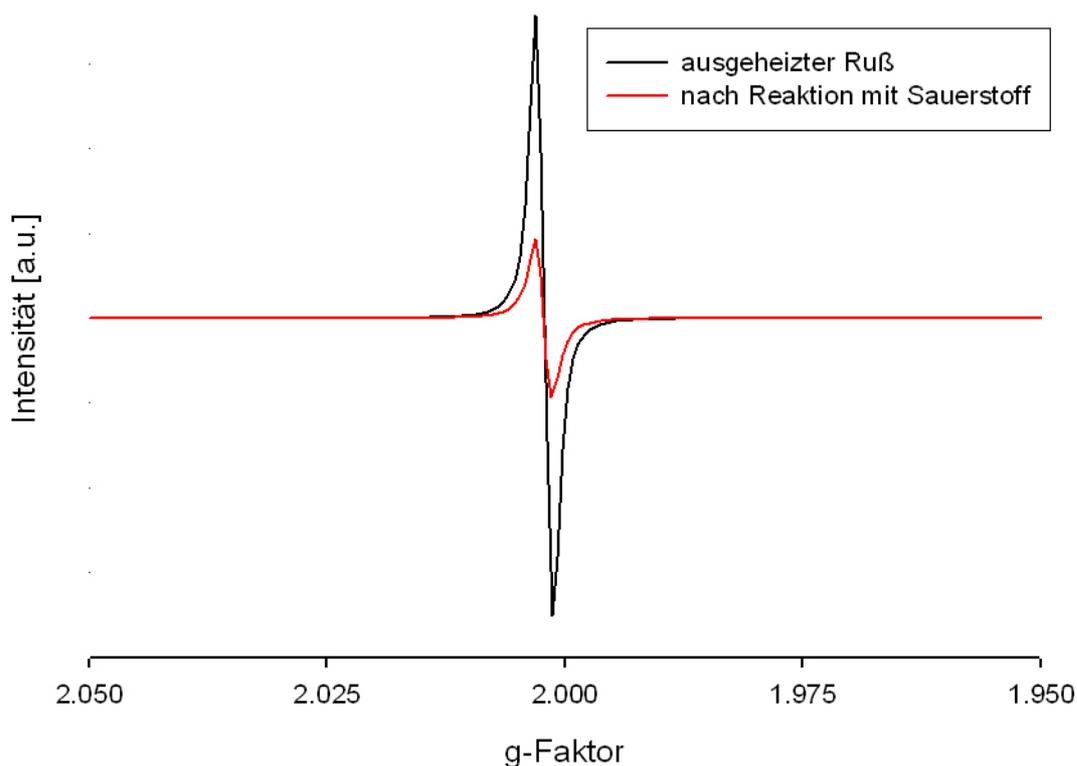


Abb. 3.9: ESR-Spektrum der ausgeheizten Rußprobe vor und nach der Reaktion mit 500 mbar Sauerstoff

Das schwarze ESR-Signal entspricht der ausgeheizten Rußprobe (Abb. 3.9). Vor dem Ausheizen liegt nur eine geringe Anzahl an radikalischen Zentren vor. Durch Ausheizen auf 920 °C steigt die Anzahl dieser Zentren sprunghaft an. Die folgende Reaktion mit Sauerstoff

reduziert diese wieder. Entsprechend den ESR-Spektren läuft die Reaktion mit Sauerstoff auch an den radikalischen Zentren auf der Rußoberfläche ab.

3.1.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den oben beschriebenen Untersuchungen der Reaktion von Sauerstoff auf der Rußoberfläche können diese Schlussfolgerungen gezogen werden:

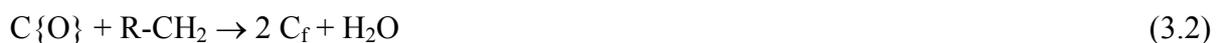
Die Aktivierung der Rußoberfläche durch die Sauerstoffreaktion ist abhängig vom Partialdruck des Sauerstoffes.



mit: C_f freier Kohlenstoff an der Oberfläche

$C\{O\}$ sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe an der Oberfläche

Diese Abhängigkeit zeigt sich nicht nur im Auftreten charakteristischer TPD-MS-Signale der Masse 17 (OH) und 18 (H_2O), sondern äußert sich ebenfalls in der Lage dieser Signale, da sie mit steigendem Partialdruck zu niedrigeren Desorptionstemperaturen verschoben werden (Abb. 3.6 und 3.7). Für die Entstehung des OH- bzw. H_2O -Desorptionssignales kann folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden:



Sauerstoff tritt bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen mit der Oberfläche in Wechselwirkung, wie TPD-MS-Messungen zeigen. Ab der Aktivierungstemperatur, die eine Funktion des Partialdruckes ist, steigt die Anzahl der funktionellen Gruppen sprunghaft an.

TPO-MS-Messungen zeigen, dass vorhandene funktionelle Gruppen einen Einfluss auf die Verbrennungsreaktion, d.h. auf die Oxidierbarkeit der Rußoberfläche, ausüben. Durch vorherige Oxidation der Oberfläche wird die Reaktionstemperatur gesenkt.

DRIFT-Spektren zeigen, dass bei der oben beschriebenen Aktivierung der Oberfläche Lactone, Carbonyle, Carbonsäureanhydride, Ether und Quinone entstehen. OH-Gruppen

konnten in den DRIFT-Spektren nicht beobachtet werden. ESR-Spektren zeigen schließlich, dass Radikale an der Rußoberfläche bei der Aktivierung mit Sauerstoff abreagieren.

Zusammenfassend zeigt sich, dass funktionelle Gruppen bei der Reaktion mit Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielen. Radikalische Stellen reagieren bei dieser Reaktion, sind aber offensichtlich unabhängig von den gleichzeitig vorhandenen funktionellen Gruppen. In den in Folge der Aktivierung mit Sauerstoff entstandenen funktionellen Gruppen sind CH- und OH-Bindungen – zumindest mittels DRIFTS – nicht nachweisbar.

3.2. Reaktion des Modellrußes mit NO₂/O₂-Mischungen – Kooperativer Effekt

Zur Untersuchung des in Kapitel 1.2.3. beschriebenen kooperativen Effektes zwischen NO₂ und O₂ wurden TPO-MS-Messungen nach der Reaktion des Rußes mit reinem Sauerstoff mit Messungen nach der Reaktion mit der Gasmischung verglichen. Der anschließende Analysenweg entspricht dem in Kapitel 3.1.

3.2.1. TPO

Die TPO-MS-Messungen zur Untersuchung des kooperativen Effektes wurden mit einer Gasmischung von 50 mbar NO₂ in 1000 mbar Gesamtmischung (NO₂ und O₂) durchgeführt. Diese Mischung wurde im 1000 ml Glaskolben (Abb. 2.3) angesetzt. Die 1:20-Mischung entspricht einem NO₂-Gehalt in reinem Sauerstoff von 50.000 ppm. Dieser Wert scheint im Vergleich zu realen Abgasen viel zu hoch zu sein. Rechnet man allerdings auf einen durchschnittlichen Sauerstoffanteil von 10% im Abgas zurück, erhält man einen NO₂-Gehalt von 5.000 ppm. Dieser Wert ist zwar auch noch geringfügig höher als reale Abgaswerte, war aber notwendig, um bei den gewählten Betriebsparametern der TPO-MS-Anlage (Heizrate von 5 K/min mit einem Gasfluss von 5 sccm) repräsentative Resultate zu erzielen, da dann der aktuell herrschende NO₂-Partialdruck an der Rußoberfläche bei 0,125 mbar liegt. Die beschriebenen Betriebsparameter wurden entsprechend den Gleichungen in Kaptitel 2.1.4. berechnet und sind in der Tabelle 2.3 grün markiert.

Auf eine Verdünnung der Gasmischung mit 90% Inertgas (N_2 oder He) wurde verzichtet, da diese Verdünnung zu einem erhöhten Hintergrunddruck im Massenspektrometer führen würde, wie bereits im Kapitel 3.1.1. beschrieben. Nach dem Befüllen des 1.000 ml Glaskolbens wurde dieser verschlossen und das gesamte Vakuumsystem evakuiert, um entmischte Gasphasen in den Edelstahlrohren mit geringem Durchmesser zu vermeiden. Gemäß Gleichung 1.4 kann sichergestellt werden, dass keine andere NO_x -Spezies außer NO_2 in der Gasmischung vorhanden ist. Dies konnte auch durch Ausfrieren des Gases am Kühlfinger des Glaskolbens durch Bildung weißer Kristalle (NO_2) gezeigt werden. Andere Spezies wie NO (blaue Flüssigkeit) oder N_2O_3 (blassblaue Kristalle) konnten nicht festgestellt werden.

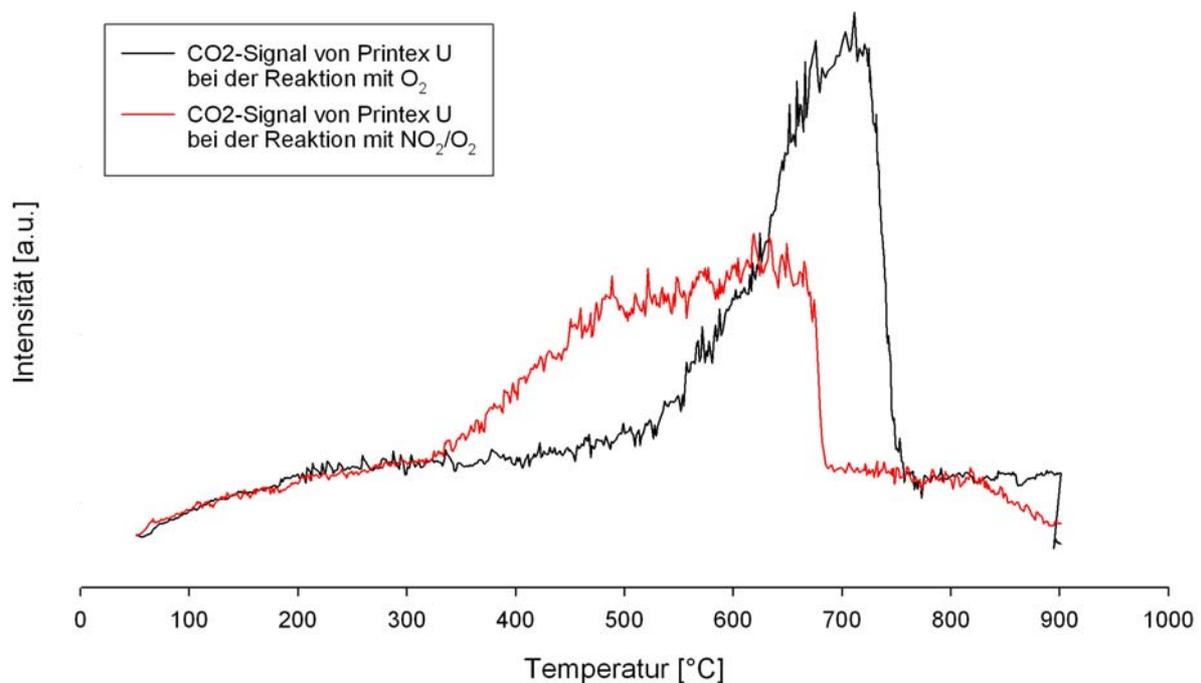


Abb. 3.10: Vergleich der CO_2 -Signale der TPO-MS-Messungen nach der Reaktion der unbehandelten Rußoberfläche mit reinem Sauerstoff bzw. der Gasmischung

Durch den Einfluss von NO_2 im Sauerstoffstrom erfolgt eine deutliche Senkung der Reaktionstemperatur der Verbrennungsreaktion (Abb. 3.10). Aus der flachen Peakform ist erkennbar, dass die Oberflächenreaktion von der NO_2 -Konzentration abhängig ist. Gaußförmige Peakausbildung ist auf Grund des beschränkt vorhandenen Gasvolumens im 1000 ml Glaskolben und der relativ raschen Aufheizrate von 5 K/min nicht möglich. Langzeit-TPO-Messungen zeigen einen gaußförmigen Peak [Moulijn 2004]. Auffällig im TPO-MS-Experiment ist der vergleichsweise schwache Anstieg, mit der die

Verbrennungsreaktion unter NO_2 -Einfluss beginnt. Dieser kann entweder auf den Einfluss der unterschiedlichen Reaktionszentren auf der Rußoberfläche oder auf einen sehr komplexen Reaktionsmechanismus zurückgeführt werden.

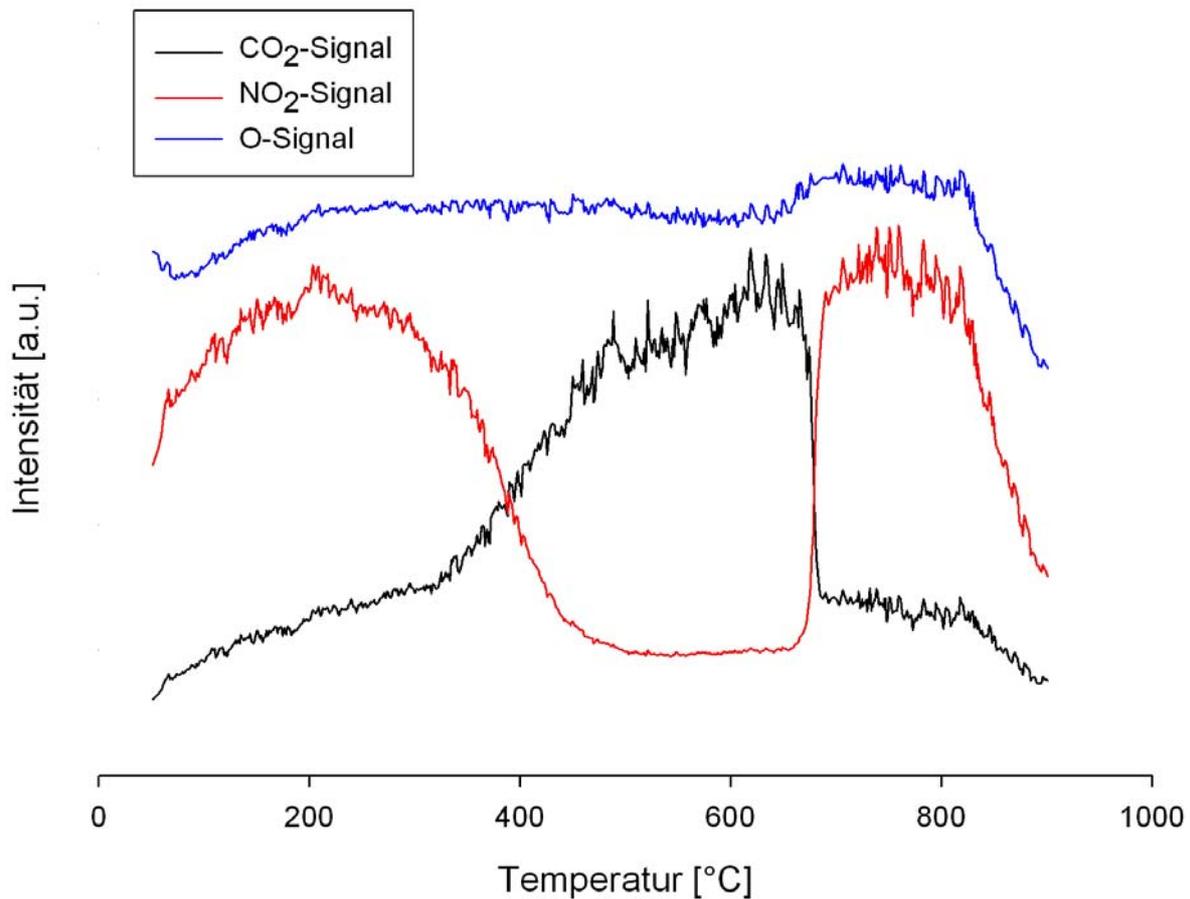


Abb. 3.11: TPO-MS-Messung nach Reaktion der Gasmischung zur Untersuchung des kooperativen Effektes; Vergleich der Massen CO_2 , NO_2 und O_2 (O auf Grund der Fragmentierung im Massenspektrometer dargestellt)

Bei der Reaktion der O_2/NO_2 -Gasmischung mit der Rußoberfläche ist der starke Einfluss des vorhandenen NO_2 deutlich zu erkennen (Abb. 3.11). Die Reaktion mit der Rußoberfläche setzt bereits bei ca. 220 °C ein und endet mit dem vollständigen Abbrand der Rußprobe bei 700 °C. Unter 200 °C findet Physi- oder Chemisorption des NO_2 an der Oberfläche statt. Das NO_2 -Signal zwischen 700 und 800 °C entspricht dem NO_2 -Hintergrunddruck. Auch die Beteiligung des vorhandenen Sauerstoffes ist zu erkennen (Abb. 3.11). Abgesehen von der Physi- oder Chemisorption bis 200 °C findet ein kontinuierlicher Sauerstoffkonsum durch die kooperative Reaktion statt. Dieser hält bis zum Erreichen des vollständigen Abbrandes an. Damit tritt Sauerstoff schon wesentlich früher mit der Oberfläche in Reaktion als in der reinen

Sauerstoffreaktion. Der starke Abfall der Reaktionsgase NO_2 und O_2 ab $850\text{ }^\circ\text{C}$ resultiert aus dem Verbrauch des Glaskolbeninhaltes. Zu diesem Zeitpunkt ist im Glaskolben ein so niedriger Druck erreicht, dass der Massenflussregler den geforderten Gasstrom von 5 sccm nicht mehr aufrechterhalten kann (vgl. Berechnungen in Kapitel 2.1.4.).

3.2.2. TPD

Bevor auf die dem kooperativen Effekt entsprechenden TPD-MS-Messungen eingegangen werden kann, muss kurz die reine NO_2 -Reaktion auf der Rußoberfläche behandelt werden.

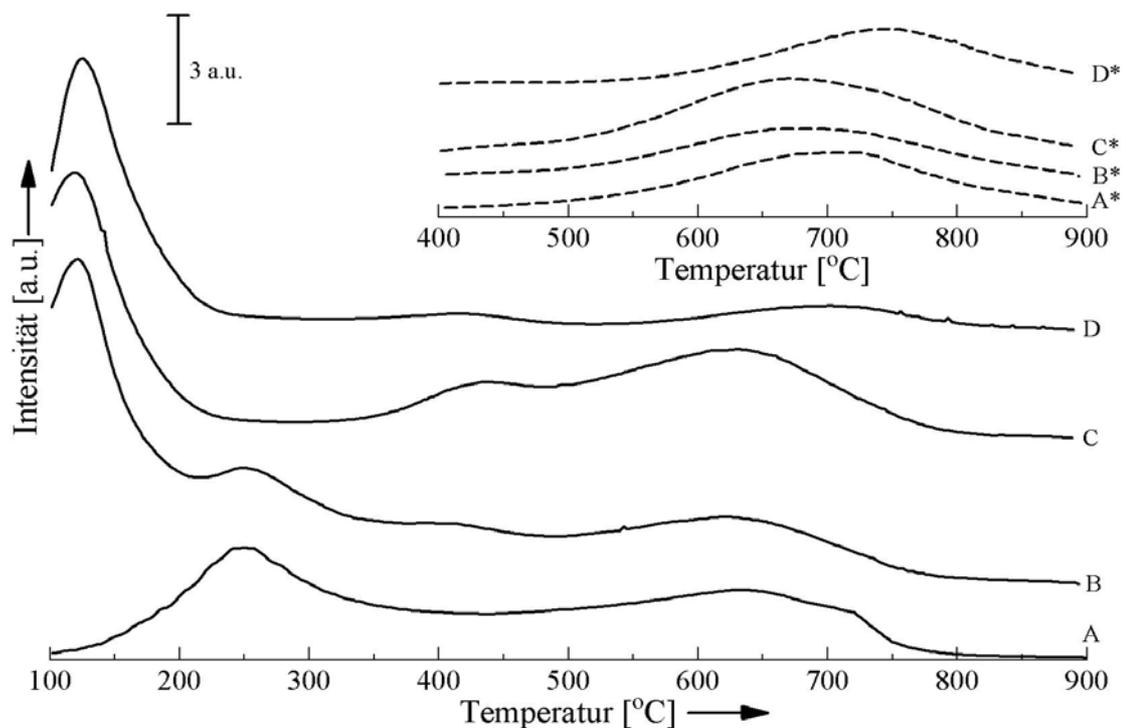


Abb. 3.12: Reaktion von NO_2 mit der Rußoberfläche; CO_2 -Desorptionssignale (A unbehandelte Probe, B nach Reaktion mit NO_2 bei Raumtemperatur, C Reaktion bei $400\text{ }^\circ\text{C}$, D Reaktion bei $700\text{ }^\circ\text{C}$), zugehörige CO -Desorptionssignale (A* bis D*) [Muckenhuber 2005]

Bei der Reaktion der Rußoberfläche mit reinem NO_2 ist zu erkennen, dass abgesehen von der Bildung der „sauren funktionellen Gruppe“ [Muckenhuber 2005] bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ funktionelle Gruppen im Bereich zwischen $550\text{ }^\circ\text{C}$ und $750\text{ }^\circ\text{C}$ ab einer Reaktionstemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ auftreten. Die „saure funktionelle Gruppe“ dominiert das Desorptionssignal (Abb. 3.12). Die Reaktionen des Rußes mit der Gasmischung erfolgten bei 500 mbar Druck und einer

Gaszusammensetzung, die der der TPO-MS-Messungen entspricht. Die Umsetzung erfolgte für 30 Minuten bei der Reaktionstemperatur. Die Rußprobe wurde unter der Reaktionsgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Erst dann erfolgte das Evakuieren der Probe.

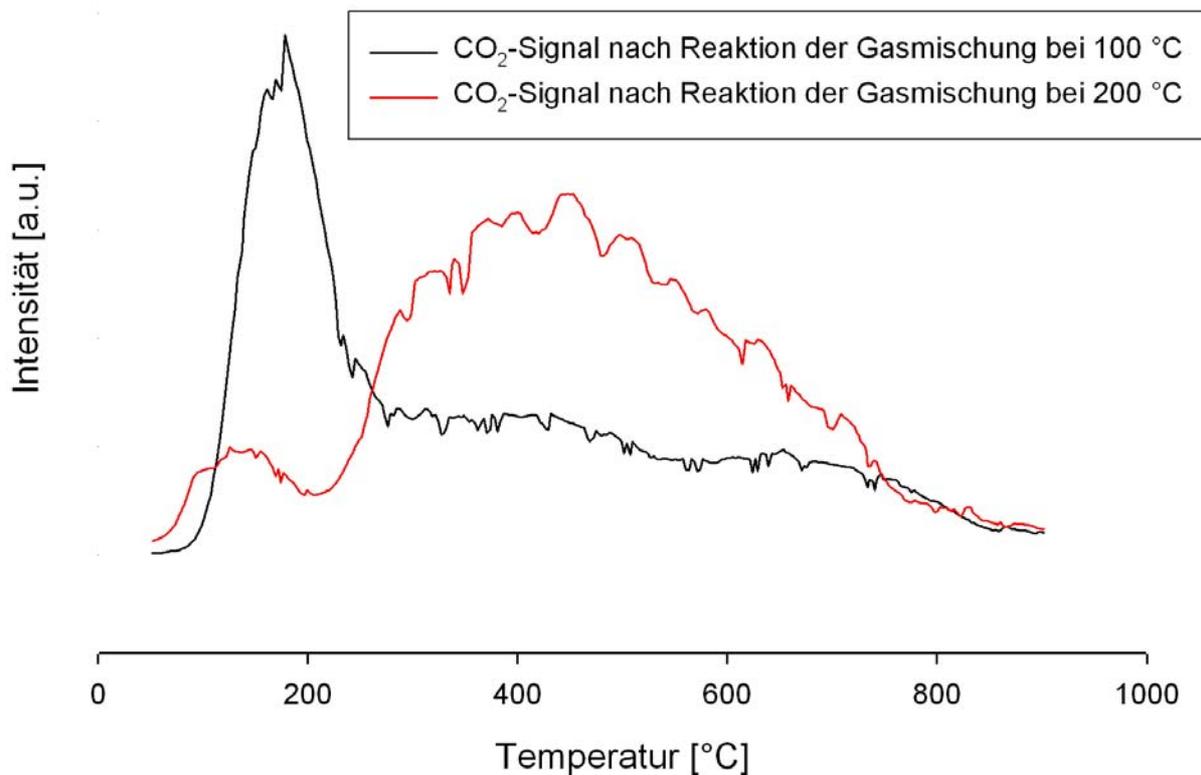


Abb. 3.13: TPD-MS-Messung der Reaktion der Gasmischung mit der Rußoberfläche bei 100 und 200 °C

Die Reaktion setzt in Folge des kooperativen Effektes bei ca. 200 °C ein (Vergleich Abb. 3.12 und Abb. 3.13). Wesentlicher Unterschied der Reaktion der Gasmischung auf der Rußoberfläche zur reinen NO₂-Reaktion besteht im Entstehen von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen im Bereich von 250 bis 700 °C. Die „saure funktionelle Gruppe“ [Muckenhuber 2005] wird in deutlich geringerem Umfang gebildet als bei der reinen NO₂-Reaktion. Der Unterschied zur reinen Sauerstoffreaktion besteht im Auftreten eines stark ausgeprägten OH-Desorptionssignales bei 150 °C (Abb. 3.14) und eines starken CO-Desorptionssignales ab ca. 500 °C (Abb. 3.15). Die hier beschriebenen Desorptionssignale zeichnen den kooperativen Effekt aus.

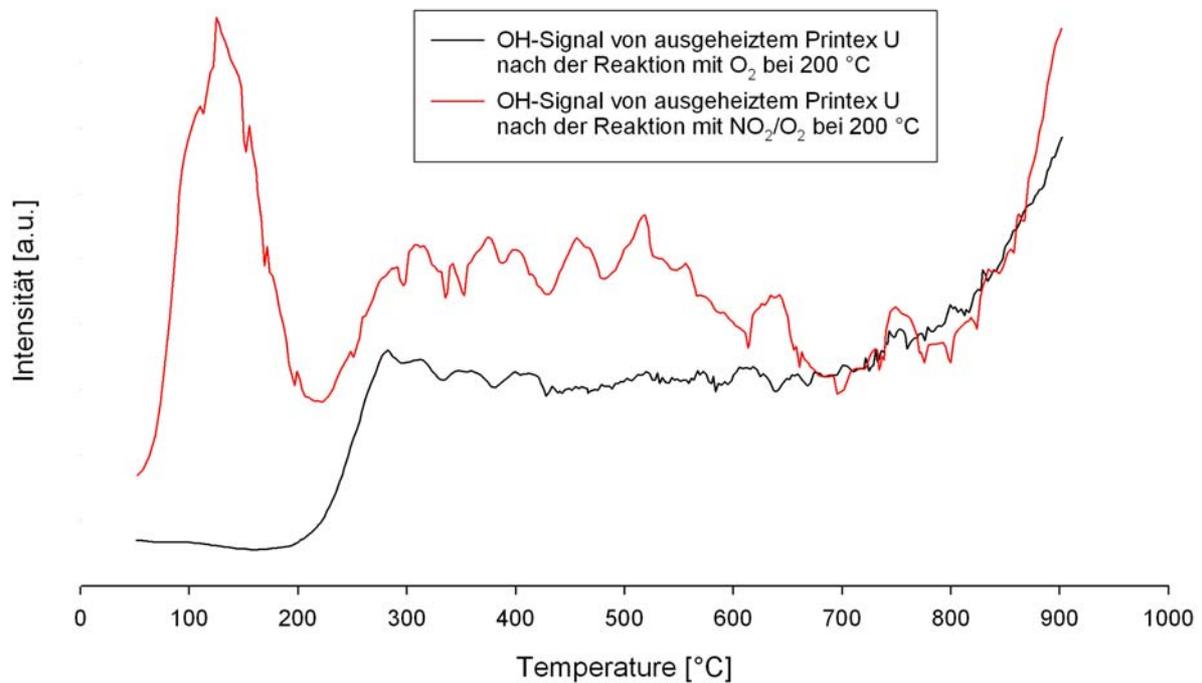


Abb. 3.14: Unterschied in den OH-TPD-MS-Signalen nach der Reaktion mit reinem Sauerstoff und der Reaktion mit der Gasmischung

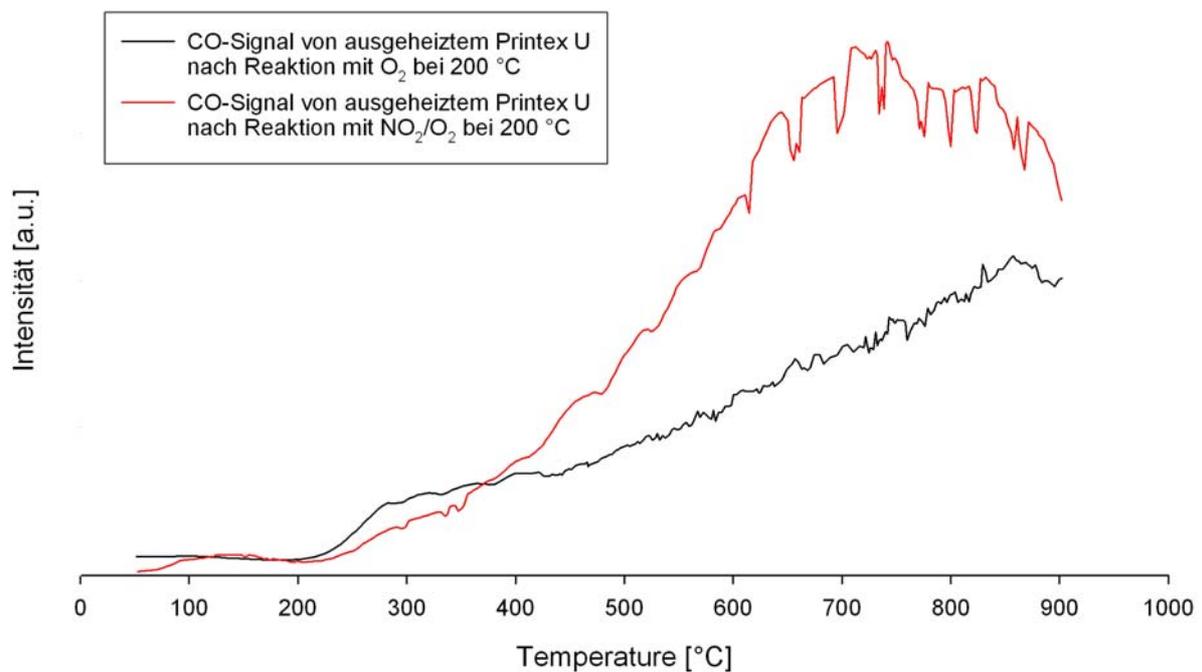


Abb. 3.15: Unterschied in den CO-TPD-MS-Signalen nach der Reaktion mit reinem Sauerstoff und der Reaktion mit der Gasmischung

3.2.3. DRIFTS

Auf Basis der TPD-MS-Messungen wurden DRIFT-Spektren der Reaktion mit 500 mbar der Gasmischung bei 100 °C und 200 °C Probertemperatur aufgezeichnet.

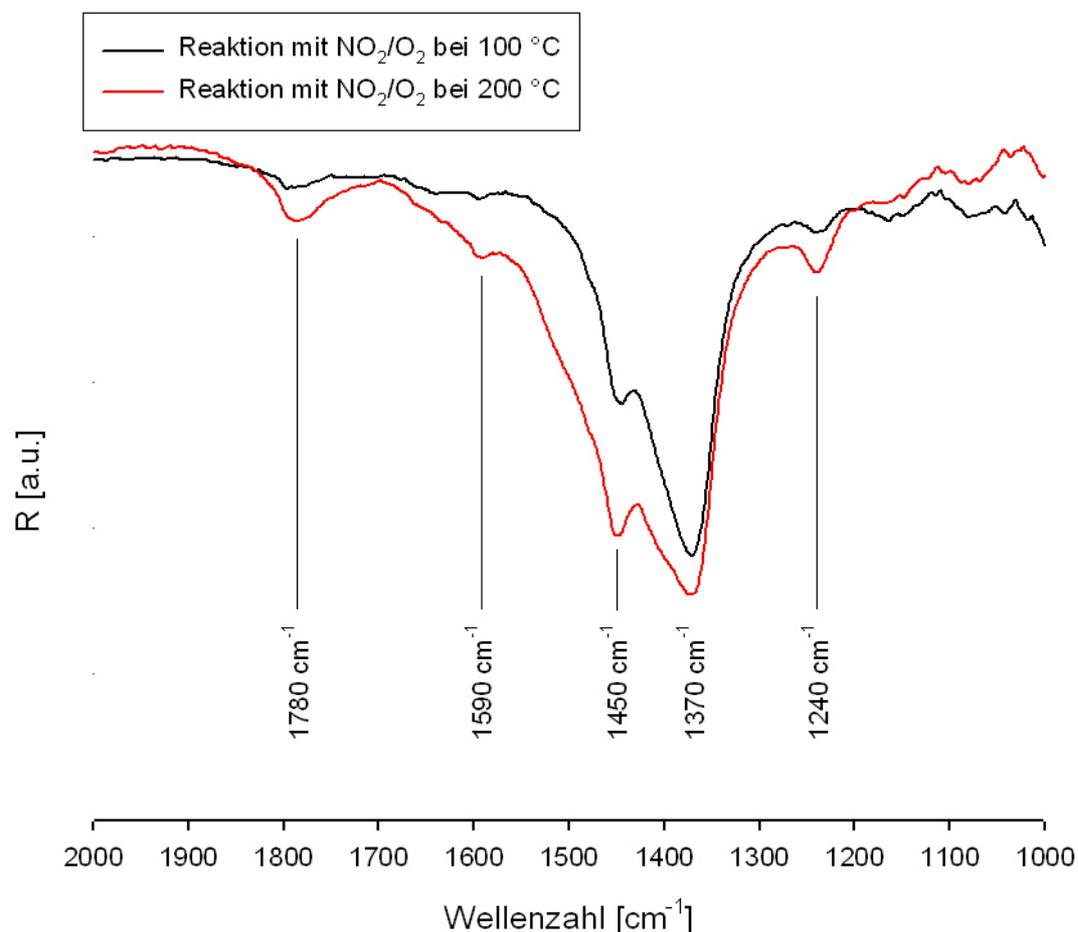


Abb. 3.16: DRIFT-Spektrum des Rußes nach Reaktion mit NO_2/O_2 bei 100 und 200 °C

Die DRIFT-Spektren (Abb. 3.16) der Reaktion der Rußoberfläche mit der Gasmischung (NO_2/O_2) zeigen die Entstehung von Lactonen, Carbonylen, Carbonsäureanhydriden, Ethern und Quinonen durch die Banden bei 1780 und 1590 cm^{-1} . Die bei der Sauerstoffreaktion beschriebene Bande bei 1310 cm^{-1} kann nicht beobachtet werden. Diese verschwindet wahrscheinlich im breiten Peak der Absorption bei 1370 cm^{-1} . Entsprechend Zawadzki 2003 können die Banden bei 1590 und 1370 cm^{-1} der $\nu_s(\text{COO}^-)$ und der $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ zugeordnet werden. Die Bande bei 1240 cm^{-1} kann nach Muckenhuber 2006 der $\nu(\text{C-O})$ in R-ONO zugeordnet werden. Hinweise auf Carboxylradikale durch die Infrarotabsorptionen bei 1565 und 1400 cm^{-1} können nicht verifiziert werden, da in diesem Bereich die starke Absorption bei 1450 cm^{-1} dominiert.

Eine mögliche Erklärung für die Banden bei 1240, 1370 und 1450 cm^{-1} ist die Bildung von Nitraten (R-O-NO_2) auf der Oberfläche. Die Bildung von C-H- und O-H-Gruppen ist im Infrarotspektrum – zumindest mittels DRIFTS - nicht erkennbar.

3.2.4. ESR

ESR-Spektren der mit der NO_2/O_2 -Gasmischung behandelten Rußoberfläche zeigen, dass vorhandene Radikale durch die Reaktion vollständig abgesättigt werden (Abb. 3.17). Diese Sättigung erfolgt schon bei wesentlich geringeren Temperaturen als im Falle der Reaktion mit Sauerstoff. Die Reaktion zur Untersuchung der Veränderung der Radikale an der Rußoberfläche erfolgte bei 200 °C mit der oben beschriebenen Gasmischung bei 500 mbar. Auch hier wurde durch Blindexperimente sichergestellt, dass kein Einfluss der MgO-Verdünnung auf die Reaktion ausgeübt wird.

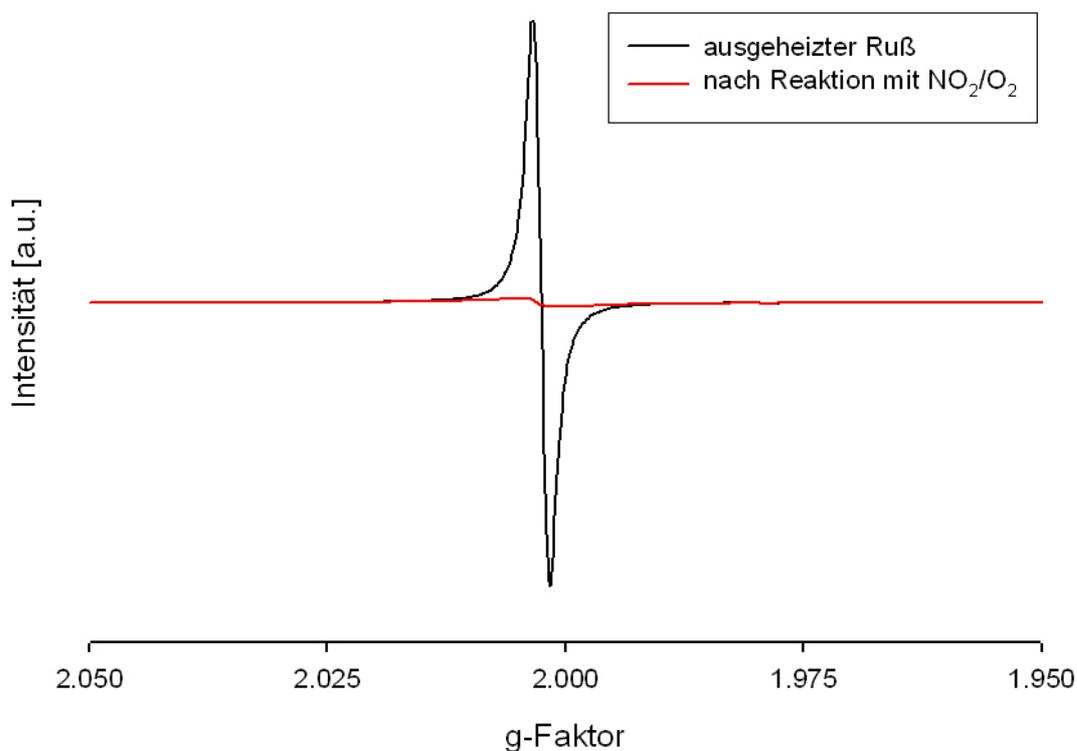


Abb. 3.17: ESR-Spektrum der Reaktion der Rußoberfläche mit der Gasmischung NO_2/O_2

3.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reaktion der Rußoberfläche mit der NO_2/O_2 -Gasmischung bei einem Gehalt an NO_2 von 50.000 ppm in O_2 führt, wie TPO-MS-Messungen zeigen, zu einer stark reduzierten Verbrennungstemperatur. Beide Reaktionsgase sind an dieser Verbrennung beteiligt. Die Reaktion der Rußoberfläche mit Sauerstoff setzt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen ein. Aus diesen Gründen kann von einem kooperativen Effekt gesprochen werden.

Die „sauere funktionelle Gruppe“ [Muckenhuber 2005] tritt ab Reaktionstemperaturen von 200 °C nur mehr sehr schwach in Erscheinung. Stattdessen treten starke CO_2 - und CO -Desorptionssignale auf (siehe Abb. 3.13 und 3.15).

DRIFT-Spektren nach Abschluss dieser Reaktion zeigen ein verstärktes Auftreten der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Lactone, Carbonyle, Carbonsäureanhydride, Ether und Quinone). Die besonders stark ausgeprägten Absorptionen bei 1450 und 1370 cm^{-1} können Nitraten an der Oberfläche zugeordnet werden.

Die Reaktion der Gasmischung führt zu einer starken Absättigung der Radikale an der Oberfläche. Diese Erscheinung kann dem Einfluss von NO_2 zugeordnet werden, da NO_2 bereits bei geringen Temperaturen zur Sättigung radikalischer Stellen an der Rußoberfläche führt [Muckenhuber 2002].

4. Zusammenfassung der Resultate und Gesamtüberblick

4.1. Zusammenfassung der Resultate

Die Untersuchung der Reaktion der unbehandelten und der ausgeheizten Rußproben mit reinem Sauerstoff zeigt, dass vorhandene funktionelle Gruppen die Oxidation durch Sauerstoff unterstützen. So bilden sich wesentlich mehr funktionelle Gruppen auf der unbehandelten Oberfläche als auf der ausgeheizten Rußprobe. Grundsätzlich ist die Reaktion abhängig vom Sauerstoffpartialdruck. Dieser wirkt sich nicht nur auf die Aktivierungstemperatur aus, sondern erniedrigt auch die Desorptionstemperatur der neu gebildeten funktionellen Gruppen. Die Aktivierungstemperatur konnte für einen Sauerstoffpartialdruck von 50 mbar auf Werte zwischen 360 und 380 °C eingeschränkt werden. Wird diese Aktivierungstemperatur überschritten, so steigt die Anzahl der neu gebildeten funktionellen Gruppen sprunghaft an.

Die Aktivierung der Rußoberfläche erfolgt nach Reaktionsgleichung 4.1.



mit: C_f freier Kohlenstoff an der Oberfläche

$C\{O\}$ sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe an der Oberfläche

Das charakteristische OH-Signal der Aktivierung der Rußoberfläche in den Massenspektren scheint auf einer Reaktion der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mit benachbarten Protonen zu beruhen (Gleichung 4.2). Erst ab der Aktivierungstemperatur werden Kohlenstoffatome, die diese Wechselwirkung ermöglichen, durch Sauerstoff oxidiert.



Wie DRIFT-Spektren zeigen, sind die gebildeten funktionellen Gruppen frei von Wasserstoffatomen, d.h. es werden keine C-H- oder O-H-Gruppen mittels DRIFTS beobachtet. Es entstehen ausschließlich Carbonyle, Lactone, Carbonsäureanhydride, Ether

und Quinone. Die Reaktion mit Sauerstoff verringert die Anzahl vorhandener Radikale an der Rußoberfläche. Dies kann man den ESR-Spektren entnehmen. Die Anzahl vorhandener Radikale hat keinen Einfluss auf die Reaktionstemperatur. Diese wird ausschließlich von vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmt.

Die Reaktion mit einer Gasmischung aus NO_2 und O_2 senkt die Verbrennungstemperatur gegenüber reinem Sauerstoff um ca. 200 °C. TPO-MS-Messungen zeigen, dass beide Reaktionsgase bereits bei sehr niedrigen Temperaturen in Wechselwirkung mit der Rußoberfläche treten. Im Gegensatz zur reinen NO_2 -Reaktion mit der Rußoberfläche tritt die „saure funktionelle Gruppe“ [Muckenhuber 2005] bei dieser Gasmischung mit geringer Intensität auf. Stattdessen werden die thermisch stabileren sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in wesentlich stärkerem Umfang gebildet. Diese stabileren Gruppen entsprechen den bei der Reaktion mit reinem Sauerstoff beobachteten funktionellen Gruppen. DRIFT-Spektren bestätigen die TPD-MS-Messungen. ESR-Spektren zeigen, dass auch hier die Reaktion Einfluss auf die vorhandenen Radikale an der Rußoberfläche hat. Die Radikale werden wesentlich stärker abgebaut als bei der Sauerstoffreaktion. In den Spektren der Rußoberfläche nach der Reaktion mit der NO_2/O_2 -Gasmischung treten neue Infrarotabsorptionen auf. Diese werden bei den entsprechenden Reaktionen mit den Reingasen nicht beobachtet. Banden bei 1240, 1370 und 1450 cm^{-1} weisen auf gebildete Nitrate (R-O-NO_2) auf der Oberfläche hin.

Der kooperative Effekt äußert sich auf der Rußoberfläche durch Bildung neuer funktioneller Gruppen. Diese Gruppen aktivieren die Rußoberfläche bei sehr geringen Temperaturen und führen zur Senkung der Verbrennungstemperatur. Der kooperative Effekt beruht auf der gemeinsamen Reaktion von NO_2 und O_2 mit der Oberfläche unter Bildung von Nitraten und der Gleichgewichtsreaktion zwischen NO und NO_2 .

Die Aktivierung der Rußoberfläche findet entsprechend der Gleichungen 4.3 und 4.4 statt. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff wird das NO/NO_2 -Gleichgewicht zu Gunsten des NO_2 verschoben (Gleichung 4.5), welches erneut für die Oberflächenreaktion zur Verfügung steht (Gleichung 4.3).



Auf der aktivierten Oberfläche erfolgt die Bildung von Nitraten (Gleichung 4.6).



Diese Nitratre führen zum vorzeitigen Abbrand des Rußes (Gleichungen 4.7 bis 4.9).



Entsprechend diesen Reaktionsmechanismen beruht der kooperative Effekt auf der Aktivierung der Rußoberfläche durch NO_2 und O_2 (Gleichungen 4.3 - 4.4). An den aktivierten Stellen bildet NO_2 unter dem Gleichgewichtseinfluss von O_2 (Gleichung 4.5) Nitrate (Gleichung 4.6). Diese führen zur Oxidation benachbarter reaktiver Stellen (Gleichung 4.7) und begünstigen die Reaktion mit Sauerstoff (Gleichungen 4.8 – 4.9).

Dieser Reaktionsmechanismus wurde in früheren Veröffentlichungen bereits als Hypothese formuliert [Moulijn 2004 und Ehrburger 2005].

4.2. Technologische Relevanz

Durch die Senkung der Verbrennungstemperatur können Reaktionsbedingungen erreicht werden, die für den Betrieb von Abgasnachbehandlungssystemen wünschenswert sind. Zu hohe Verbrennungstemperaturen führen zu zusätzlichem Gewicht, da temperaturbeständige Materialien und starke Wärmedämmung verwendet werden müssen. Auch erweisen sich moderne Filtermaterialien, wie sie zur Rußabscheidung in Partikelfiltern eingesetzt werden, als nur bedingt temperaturbeständig. Durch hohe Temperaturen kann es im Filtermaterial zu Rissen und Abplatzungen kommen.

Der, in dieser Diplomarbeit beschriebene, kooperative Effekt zwischen Sauerstoff und Stickoxiden ermöglicht den Betrieb von Partikelfiltern bei moderaten Reaktionsbedingungen. In Verbindung mit NO_x -Speicher-katalysatoren kann das Abgasnachbehandlungssystem bei entsprechender Prozessüberwachung getrennt vom Motormanagementsystem betrieben

werden. Diese Trennung ermöglicht den Betrieb des Fahrzeugmotors im Rahmen seiner optimalen Betriebsbedingungen. Dies führt zu einer Reduktion des Treibstoffverbrauchs und damit zur Reduktion der CO₂-Emissionen aus dem Straßenverkehr.

Die Möglichkeit des Einsatzes des kooperativen Effektes zur Verringerung von Rußemissionen besteht nicht nur bei Kraftfahrzeugmotoren, sondern prinzipiell auch bei allen anderen industriellen Verbrennungsprozessen. Ein wesentlicher Kritikpunkt des CRT-Systems (siehe Kapitel 1.4.) besteht in der erhöhten NO_x-Emission, da die vollständige Reduktion von NO_x zu N₂ nicht erfolgt. Im derzeitigen technologischen Entwicklungsstadium sind für die Reduktion der Stickoxide nach wie vor Reaktionspartner wie Additive (z.B. AdBlue) oder Treibstoff notwendig.

4.3. Ausblick

Für detailliertere Untersuchungen des kooperativen Effektes scheint es sinnvoll, diesen in seine möglichen Einzelschritte zu zerlegen, d.h., dass die Zugabe der Reaktionsgase sequentiell und nicht parallel erfolgen soll. Dadurch kann festgestellt werden, welcher Reaktionspartner zuerst mit der Oberfläche in Kontakt tritt und die eigentliche Aktivierung vornimmt, oder ob die Anwesenheit beider Reaktionspartner in der Gasphase zwingende Voraussetzung für den kooperativen Effekt ist.

Die DRIFTS-Messzelle könnte, nach einigen Adaptierungen am Messstand, im „flow“-Verfahren betrieben werden. Das heißt, es wären DRIFT-Spektren bei TPO-MS-Betriebsbedingungen möglich. Eine kontinuierliche Spektrenaufzeichnung bei konstanter Aufheizrate würde eine „3D-Karte“ der Oberflächenreaktion ergeben.

Das Problem der CO / N₂ Trennung auf Grund der gleichen Massenzahl (28) bei TPD- oder TPO-MS-Messungen könnte entsprechend des Messaufbaus der AG Puxbaum durch Einsatz eines Zn-Katalysators zumindest bei TPO-MS-Messungen im Sauerstoffstrom behoben werden. Durch die vollständige Oxidation von CO zu CO₂ und bekanntem Kohlenstoffeinsatz könnte über das CO₂-Signal bilanziert werden. Ohne Zn-Katalysator erhielte man wieder die Aufspaltung in CO und CO₂ und anhand des vorhandenen CO₂-Signals könnte auf das CO-

Signal zurück geschlossen werden. Außerdem besteht beim Vergleich der Messungen mit und ohne Katalysator die Möglichkeit, den Umsatz von NO_x zu N₂ zu beobachten.

Wasserdampf hat entsprechend der Fachliteratur ebenfalls einen Einfluss auf die Oxidationsreaktion auf der Rußoberfläche. In zukünftigen mechanistischen Untersuchungen sollte Wasserdampf als Reaktionspartner in der Gasmischung miteinbezogen werden. Eine Trennung der Reaktion in Einzelschritte wäre dann, auf Grund der Komplexität der Gasphase, unumgänglich.

ESR-Spektren von Rußen und Reaktionen auf der Rußoberfläche sind bei X-Band-ESR-Spektrometern wenig aussagekräftig. Detailliertere Auflösung des Signals wäre durch Messungen im Q-Band oder höher möglich.

5. Literaturverzeichnis

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

Ammann M., Pöschl U., Rudich Y., Effects of reversible adsorption and Langmuir-Hinshelwood surface reactions on gas uptake by atmospheric particles, **PCCP**, 2003, 5, 351

Atkins P. W., Physikalische Chemie, 1987, VCH

Barco G., Maranzana A., Ghigo G., Causà M., Tonachini G., The Oxidized Soot Surface: Theoretical Study of Desorption Mechanisms Involving Oxygenated Functionalities and Comparison with Temperature Programmed Desorption Experiments, IN PRESS

Budzikiewicz H., Djerassi C., Williams D., Mass Spectrometry of organic compounds, 1967, DHolden-Day Inc.

Centrone A., Brambilla L., Renouard T., Gherghel L., Mathis C., Müllen K., Zerbi G., Structure of new carbonaceous materials: The role of vibrational spectroscopy, **Carbon**, 2005, in Press

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, 1573

Chughtai A.R., Brooks M.E., Smith D.M., Hydration of black carbon, **Journal of geophysical research**, 1996, 101, 19505

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, 1821

Dawson P., Quadrupole Mass Spectrometry and its applications, 1976, Elsevier Scientific Publishing Company

Finlayson-Pitts B.J., Winger L.M., Summer A.L., Syomin D., Ramazan K.A., The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism, **PCCP**, 2006, 5, 223-242

Fricke R., Richter M., Katalytische Schadstoffreduktion in Autoabgasen, **Nachrichten aus der Chemie**, 2006, 520-523

García O., Espinal J.F., Concepción Salinas Martínez de Lecea, Mondragón F., Experimental characterization and molecular simulation of nitrogen complexes formed upon NO-char reaction at 270°C in the presence of H₂O and O₂, **Carbon**, 2004, 42, 1507

Gremlich H.-U., Infrared and Raman Spectroscopy, 2005, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry

- Gustafsson R.J., Orlov A., Badger C.L., Griffiths P.T., Cox R.A., Lambert R.M., A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements, **Atmospheric Chemistry and Physics**, 2005, 5, 3415
- Günzler, Böck, IR-Spektroskopie, 1975, Verlag Chemie GmbH
- Hofbauer H., Vorlesungsskript „Brennstoff- und Energietechnologie“, 2005, TU Wien
- Hofbauer H., Vorlesungsskript „Thermische Biomassenutzung I + II“, 2005, TU Wien
- Holleman, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1985, Walter de Gruyter Berlin, New York
- Jacobson M.Z., Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming, **Journal of geophysical research**, 2002, 107, 16
- Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J.F., Ehrburger P., Oxidation mechanism of carbon black by NO₂: Effect of water vapour, **Fuel**, 2005, 84, 1949
- Jeschke G., Vorlesungsskript „Einführung in die ESR-Spektroskopie“, 1998, MPI Mainz
- Kamm St., Dissertation, Kinetische Untersuchungen der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels ESR- und FTIR-Spektroskopie, 2000, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
- Kienitz, Massenspektrometrie, 1968, Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße
- Kirchner U., Scheer V., Vogt R., FTIR Spectroscopic Investigation of the Mechanism and Kinetics of the Heterogeneous Reactions of NO₂ and HNO₃ with Soot, **J. Phys. Chem.**, 2000, 104, 8908-8915
- Latscha, Klein, Analytische Chemie, 1990, Springer
- Latscha, Klein, Anorganische Chemie, 1994, Springer
- Lendl B., Vorlesungsskript „Schwingungsspektroskopie“, 2005, TU Wien
- Mendiara T., Alzueta M.U., Millera A., Bilbao R., An Augmented Reduced Mechanism for Methane Combustion, **Energy & Fuels**, 2004, 18, 619-627
- Messerer A., Niessner R., Pöschl U., Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir-Hinshelwood, and Arrhenius parameters, **Carbon**, 2006, 44, 307
- Muckenhuber H., Diplomarbeit „Labormodelle zu den heterogenen Reaktionen von NO₂ an Rußoberflächen“, 2002, TU Wien

Muckenhuber H., Dissertation „Dieselruß und seine Modelle – spektroskopische Untersuchungen zur Reaktion mit NO₂“, 2005, TU Wien

Muckenhuber H., Grothe H., A DRIFTS study of the heterogenous reaction of NO₂ with carbonaceous materials at elevated temperature, Carbon, submitted

Muckenhuber H., Grothe H., The heterogenous reaction between soot and NO₂ at elevated temperature, Carbon, **2006**, 44, 546

Muckenhuber H., Grothe H., The reaction between soot and NO₂ – investigation of functional groups using TPD-MS, **Topics in Catalysis**, 2004, 30/31, 287

Mul G., Neeft J.P., Kapteijn F., Moulijn J.A., The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides, **Carbon**, 1997, 36, 1269

Moulijn J.A., Setiabudi A., Makkee M., The role of NO₂ and O₂ in the accelerated combustion of soot in diesel exhaust gases, **Applied Catalysis**, 2004, 50, 185

Nagano Y., Gouali M., Monjushiro H., Eguchi T., Ueda T., Nakamura N., Fukumoto T., Kimura T., Achiba Y., Air oxidation of carbon soot generated by laser ablation, **Carbon**, 1999, 37, 1509

Peter K., Vollhardt C., Organische Chemie, 1988, VCH

Pfeiffer Vacuum GmbH, Massenspektrometer, 2005

Pöschl U., Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, **Angewandte Chemie**, 2005, 7520-7540

Puxbaum H., Vorlesungsskript „Luftchemie“, 1993, TU Wien

Österreichische Akademie der Wissenschaften, Vortrag von P.J. Sturm und S. Hausberger (TU Graz) „PM-Emissionen aus Verbrennungsmotoren“

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, 43, 1731

Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, 1995, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim

Seinfeld J.H., Pandis S.N., Atmospheric Chemistry and Physics, 1998, John Wiley & Sons Inc.

Seisel S., Keil, T., Trukhin M., Zellner R., Kinetics of the Interaction of Atmospheric Trace Gases with Soot Surfaces

Seisel S., Lian Y., Keil Th., Trukhin M. E., Zellner R., Kinetics of the interaction of water vapour with mineral dust and soot surfaces at T = 298 K, **PCCP**, 2004, 6, 1926

Seisel S., Pashkova A., Lian Y., Zellner R., Water uptake on mineral dust and soot: A fundamental view of the hydrophilicity of atmospheric particles?, **Radaday Discuss**, 2005, 130, 437

Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, 1966, Springer-Verlag

Smith D.M., Chughtai A.R., The surface structure and reactivity of black carbon, **Colloids and Surfaces**, 1995, 105, 47

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

Szabó T., Berkesi O., Dékány I., DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide, **Carbon**, 2005, in Press

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

Vogt R., Habilitationsschrift „Atmosphärische Aerosolprozesse“, 2002, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal

Wedler G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 5. Auflage, 2004, Wiley-VCH

Winter F., Vorlesungsskript „Reaktionstechnik & Verbrennung“, 2003, TU Wien

Yamanaka C., Matsuda T., Ikeya M., Electron spin resonance of particulate soot samples from automobiles to help environmental studies, **Applied Radiation and Isotopes**, 2005, 62, 307,311

Yezerets A., Currier N., Kim D.H., Eadler H.A., Epling W.S., Peden C.H.F., Differential kinetic analysis of diesel particulate matter (soot) oxidation by oxygen using a step-response technique, **Applied Catalysis**, 2005, 120-129

Zawadzki J., Wisniewski M., Skowronska K., Heterogeneous reactions of NO₂ and NO-O₂ on the surface of carbons, **Carbon**, 41, 2003, 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