



Dieseruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik Diesel Soot: Microstructure and Oxidation Kinetics

Dr. E. Jacob^{1*}, Dipl.-Chem. D. Rothe¹, Prof. Dr. R. Schlögl², Dr. D. S. Su², Dipl.-Phys. J.-O. Müller², Prof. Dr. R. Nießner³, C. Adelhelm³, Dipl.-Ing. A. Messerer M.Sc.³, Dr. U. Pöschl³, Prof. Dr. K. Müllen⁴, Dipl.-Chem. C. Simpson⁴, Dipl.-Chem. Z. Tomovic⁴

* Corresponding author: e-mail Eberhard_Jacob@mn.man.de

Submitted 18 February 2003; accepted 10 March 2003

Kurzfassung

Die bei der innermotorischen Emissionsabsenkung von Nfz-Motoren in den letzten 10 Jahren erzielten Fortschritte sind sehr beeindruckend. Die massenbezogene Verminderung der Rußemission ist hierbei auf die Reduzierung der Anzahl der Aggregatpartikel zurückzuführen, wobei auch die der feineren Rußpartikel <50nm deutlich zurückgeht.

Da dies im Sinne weiterer innermotorischer Rußverminderung einer Aufklärung bedarf, werden Rußpartikel aus Nfz-Motoren neuester Bauart hinsichtlich Mikrostrukturen und Bindungsverhältnissen mittels TEM, HRTEM und EELS untersucht. Hierbei werden bei Dieselruß bisher unbekannte Primärpartikel (Größenbereich 10-20nm) mit einer deformiert fullerenähnlichen Struktur beobachtet. Neben diesem unregelmäßig geformten, fullerenartigen Ruß finden sich in geringerer Anzahl größere, rundliche Primärpartikel mit bekannter Kern-Graphenschalen-Struktur. Die kleineren, fullerenartigen Primärpartikel besitzen eine ausgeprägte Koagulationsneigung und sind damit stets Bausteine eines größeren Rußaggregates [Sum03]. Die Oberflächen der Rußpartikel sind selbst bei Schwarzrauchruß (Graphentyp) weitgehend mit sauerstofffunktionellen Gruppen (XPS, DRIFTS) belegt und damit hydrophil.

Ein Modellaerosol zur Simulation des Verhaltens von Rußprimärpartikeln vom Graphentyp wird durch Verdampfung von Hexabenzocorononen hergestellt. Die durch SMPS-Messungen bestimmte Partikelgröße überdeckt den Bereich der Primärpartikel. Bausteine von Primärpartikeln (BSU) im Größenbereich 2nm werden massenspektrometrisch detektiert. Das bisher größte gefundene Teilchen ist (C₉₆H₃₀)₆ mit der Masse 7098 u.

Es werden Beziehungen zwischen der Mikrostruktur der Rußpartikel und der chemischen Reaktivität gegenüber Stickstoffdioxid, NO₂, durch kinetische Messungen hergestellt. Die gewonnenen Erkenntnisse sind wertvolle Grundlagen für die weitere Minimierung der Dieselrußemission bei der motorischen Verbrennung und zur Aktivitätssteigerung bei Abgasnachbehandlung mit filterlosen PM-KAT[®]- und GD-KAT-Systemen.

Die Erforschung von Entstehung und Eigenschaften des Dieselrußes zukünftiger Nfz-Motoren steht erst am Anfang. Die Kenntnis der Mikrostruktur der Rußpartikel wird zur Aufklärung der Rußbildung im Motor beitragen und der Emissionsverminderung weitere Wege ebnen. Die Bildung von fullerenartigem Ruß als Produkt einer instationären Hochdruckverbrennung im Dieselmotor ist unerwartet. Diese Rußart wurde bisher nur bei vorgemischten, stationären Flammen unter sehr speziellen Bedingungen (30-50mbar) beobachtet. Die Mikrostruktur der Primärpartikel und die chemischen Eigenschaften der Rußoberfläche werden die Toxizität (Schwellenwert des sekundären genotoxischen Effekts) [Bru03] und die Relevanz von physikalischen Messverfahren neu definieren.

Abstract

The engine internal emission reduction of commercial vehicles has been very impressive during the last ten years. The mass related reduction of the soot emission is a result of the reduced number of particles also with regard to those <50nm.

The microstructures in atomic scale and the bonding states (electronic structures) of soot particles emitted by advanced commercial vehicles engines will be elucidated by means of TEM, HRTEM and EELS. Core-shelled spheroidal primary particles are found as described in the literature, but more primary particles do not exhibit a defined structure. The high-resolution imaging reveals irregular shaped primary particles with a deformed fullerene-like structure (size between 10 and 20nm) and fullerene-like clusters or molecules on the surface of the primary particles [Sum03]. XPS, FTIR (DRIFTS) spectroscopy are applied to reveal the functional groups on surface and the bulk composition of the soot particles. The surface of the soot is highly covered with oxygen containing functional groups

Giant PAHs, e.g. hexabenzocoronene, are volatilized to form an aerosol containing GPAH clusters similar in size like primary soot particles. This aerosol is used to study the reactivity of a chemically well defined model soot. Models for BSU stacks (size~2nm) are detected by MALDI-TOF-MS. The largest cluster found is (C₉₆H₃₀)₆ with the mass 7098 u.

The microstructures of soot particles are related to the chemical reactivity against the oxidizing agent nitrogen dioxide, NO_2 by kinetic measurements. The obtained knowledge will be applied in the practice for minimizing the soot particle emission of diesel engines and for increasing the activity of exhaust aftertreatment with PM-KAT[®] and GD-KAT systems.

The investigation of the formation and the properties of diesel soot of advanced commercial engines is just at the beginning. We expect that the chemical properties of the surface and the microstructure of soot emitted from advanced diesel engines will redefine toxicity (threshold value of secondary genotoxicity) and relevance of physical measurement methods.

Einführung

Obwohl die Partikelemissionen von Nfz-Motoren in den zurückliegenden Jahren drastisch reduziert wurden, erfordert die EuroIV-Stufe 2005 eine weitere Verminderung um 80% im ESC-Test bezogen auf den gegenwärtig gültigen EuroIII-Grenzwert [Die03]. Damit wird die mittlere Partikelkonzentration im EuroIV-Zeitalter mit maximal $2,5\text{mg}/\text{Nm}^3(\text{ESC})$ bei Nfz-Motoren weit unter dem EuroIV-Durchschnittswert ($25\text{mg}/\text{Nm}^3, \text{NEDC}$) von Pkws liegen. Auf der Suche nach den Quellen der Partikelemission von EuroIV-Nfz-Motoren ist eine Differenzierung nach Inhaltsstoffen erforderlich. Es können Motorenölasche, Schwefelsäure oder OC (Organic Carbon) als Hauptbestandteile neben Kohlenstoffruß (EC) vorliegen. Die Emission an Ölasche lässt sich wirkungsvoll durch Verwendung kraftstoffgeschmierter Hochdruckpumpen und ascheärmer Öle auf Werte $<0,5\text{ mg}/\text{kWh}$ (Zielwert) vermindern. Ebenso ist es möglich, die Schwefelsäure-Emission durch den Einsatz schwefelfreier Betriebsstoffe in den Spurenbereich abzusenken. Bei der OC-Vermindern sorgt die katalytische Abgasnachbehandlung für Umsätze $>80\%$. Durch dieses Maßnahmenpaket wird die Emission von ultrafeindispersen Partikel im nanomodalen Bereich drastisch vermindert [Jac01].

Diese Arbeit befasst sich insbesondere mit dem Kohlenstoffrußanteil(EC) an der Partikelemission. Die Fortschritte bei der innermotorischen Absenkung der NO_x - und Rußpartikelemissionen von Nfz-Motoren in den letzten zehn Jahren sind sehr beeindruckend. Die Verbesserung der motorischen Verbrennung führte bei Nfz-Motoren in Europa zur Absenkung der max. Partikelemission von $0,7\text{ g}/\text{kWh}$ (1988) auf gegenwärtig $0,1\text{g}/\text{kWh}$ (seit 2000). Eine weitere Absenkung auf $0,02\text{ g}/\text{kWh}(\text{ESC})$ wird ab 2005 bei Einführung der EuroIV-Grenzwerte obligatorisch [Die03].

Die Reduzierung der emittierten Rußmasse ist dabei hauptsächlich auf die Verminderung der Anzahl, nicht aber auf die der Größe der Rußpartikel zurückzuführen[Ste00]. Analoge Verhältnisse wurden auf einem höheren Emissionsniveau bei den Pkw-Motoren beobachtet [Ace99][Met00]. Der Einfluss der Nfz-Motorenteknologie auf die Größenverteilung bei EuroI- und EuroII-Motoren ist vergleichsweise gering: Das Maximum der Größenverteilung liegt jeweils zwischen 60 und 70nm [Ste00]. SMPS-Untersuchungen an einem EuroIV-Versuchsmotor zeigen ein Absinken dieses Maximums auf 40-50nm, wobei gleichzeitig die Anzahl der Feinstpartikel zwischen 20 und 50nm im Vergleich zu älteren Motorenteknologien deutlich zurückgeht [Jac02]. Da dies im Sinne einer weiteren innermotorischen Rußvermindern einer logischen Erklärung bedarf, ist es erforderlich, den mikrostrukturellen Aufbau von Rußpartikeln aus Nfz-

Motoren neuester Bauart mit der Mikromorphologie des Rußes aus serienmäßigen Motoren zu vergleichen. Im Rahmen der derzeitigen umweltpolitischen Diskussion stellt sich zudem die Frage nach einem Vorkommen isolierter, nicht koagulierter Rußpartikel im Größenbereich der Primärpartikel.

Diese Fragen sollen durch die Aufklärung der Mikromorphologie und der Mikrostrukturen der verschiedenen Rußarten in atomarer Auflösung und der Bindungsverhältnisse (elektronischen Strukturen) mittels TEM, HRTEM und EELS gelöst werden.

Es gibt kein anderes Element als Kohlenstoff, welches in derart vielfältigen Modifikationen vorkommt, die die unterschiedlichsten Eigenschaften zeigen. Die Ursache hierfür ist in den verschiedenen chemischen Bindungsarten des Kohlenstoffs zu suchen. Diamant besitzt eine Raumstruktur aus vierbindigem sp^3 -Kohlenstoff, Graphit dagegen eine aromatische 6-Ring-Netzstruktur aus dreibindigem, planarem sp^2 -Kohlenstoff. Die neuen Fullerenkohlenstoffe, einschließlich molekularer Fullerene (z.B. C_{60}), Riesenfullerenen, Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffzwiebeln, sind aus 5- und 6-Ringen aufgebaut. Die 5-Ringe sind für die Krümmung der sonst planaren sp^2 -Kohlenstoffbindungen verantwortlich und führen zu Kugel- und Käfigstrukturen [Wib95].

Ruße sind feinverteilte Kohlenstoffe mit den Fremdatomen H (bis 2%) und O (bis 10%). Sie werden industriell in großem Maßstab ($>6\text{ Mill. to/a}$) hergestellt und vor allem als Füllstoff für die Herstellung von Fahrzeugreifen verwendet. Industrieruß besteht aus häufig kugelförmigen Primärteilchen, die zu dreidimensional verzweigten Aggregaten zusammengewachsen sind. Die Primärteilchen sind aus konzentrisch angeordneten und miteinander verwachsenen Graphit-ähnlichen Domänen strukturiert, wobei die zueinander parallel liegenden Schichten häufig gegeneinander seitlich versetzt und axial verdreht sind (turbostratische Struktur).[Deg99][Obe89]

Anders als der Industrieruß (Carbon Black) gilt der von Dieselmotoren emittierte Ruß als hochgradig unerwünscht. Dieselrußpartikel stehen in zunehmender Kritik wegen des Gesundheitsgefährdungspostulats. Die Absenkung der Partikelemission war und ist daher eine äußerst wichtige Aufgabe für die Motorentwicklung und die Abgasnachbehandlung.

2. Strukturelle Untersuchungen an Diesel- und Modellruß

2.1 Einführung

Es werden strukturelle Untersuchungen an einem Dieselruß durchgeführt, der von einem EuroIV-Versuchsmotor vor Abgasnachbehandlung emittiert wird. Zum Vergleich

werden auch Rußproben von Serienmotoren untersucht. Dabei wird nicht nur die Morphologie der Rußpartikel bestimmt, sondern es werden Meßmethoden dargestellt, die eine Aussage über den Bindungscharakter der Kohlenstoffatome im Inneren eines Rußpartikels liefern. Zusätzlich werden Ergebnisse aus oberflächenspezifischen Untersuchungsmethoden gezeigt. Es kommen folgende Methoden zum Einsatz: TEM, HRTEM, EELS, XPS und DRIFTS. Schwerpunkt der Untersuchungsmethoden ist dabei das TEM, da nur sehr wenig Ruß als Material benötigt wird, ebenso kann nur hiermit die Heterogenität des Dieselrußes aufgelöst werden.

2.2 Experimentelles

2.2.1 Versuchsmotor

Als Versuchsträger zur Erzeugung von Ruß dient ein modifizierter MAN D0836 LF-4V-Sechszylindermotor (6,9L Hubraum, 228 kW) mit geregelter Aufladung, einer externen, steuerbaren gekühlten AGR und einem CR-Einspritzsystem [Jac02]. Die Einspritz-, Auflade- und AGR-Systeme des Motors werden auf eine NO_x -Emission $<3,5\text{g/kWh}$ (Euro IV-Grenzwert) und eine PM-Emission von $0,05/0,1\text{ g/kWh}$ (ESC/ETC) eingestellt. Zur Rußverminderung durch Abgasnachbehandlung wird ein PM-KAT[®]-System eingesetzt, um die diesbezüglichen EuroIV-Grenzwerte zu unterschreiten [Jac02].

Folgende Motorenbetriebsstoffe werden für den EuroIV-Motor eingesetzt, um Schwefelsäure- und Ascheanteile der Partikel möglichst gering zu halten: Dieselkraftstoff (Shell) nach EN 590 mit 4ppm Schwefel, Dichte: $0,834\text{g/ml}$, Siedende: 356°C , 17.7 Mono-, 5.0 Di-, 0.1% Tri- und Polyaromaten. Shell-Gasmotorenöl mit $0,12/0,02\%$ S/P und 0,45% Sulfatasche.

Für Vergleichsmessungen wird Schwarzauchruß (P1) von einem serienmäßigen D2876 CR-Motor bei 30% Last gewonnen. Die Rußemission dieses Motors wird künstlich auf eine Schwärzungszahl ~ 5 durch Drosselung der Ansaugluft und Raildruckabsenkung erhöht. Die Rußprobe K3 ist ein Mischruß aus der Partikelreinigungsanlage einer Mehrmotorenprüfstandeinrichtung.

2.2.2 Mikrostrukturuntersuchungen (Probenahme, TEM, EELS)

Die Proben wurden, mittels eines speziell entwickelten Partikelsammlers, direkt dem Abgasstrom des Dieselmotors entnommen. In dem Sammler werden die für das TEM typischen Kupfernetze angebracht. Diese Netze sind mit einem löchrigen, amorphen Kohlenstofffilm versehen. Die Abgase werden durch diese Netze geleitet, wobei diese dann als Filter dienen. Um Artefakte durch Temperaturdifferenzen oder Kondensation von Wasser zu vermeiden, wurde während der Probennahme der gesamte Sammler beheizt.

Die Morphologie des Dieselrußes wurde mit einem Philips TEM/STEM CM 200 FEG (sphärischer Aberrationskoeffizient $1,2\text{ mm}$) ausgerüstet mit einer Feldemissionskatode untersucht. Die Punktauflösung des

Mikroskops beträgt $0,22\text{ nm}$. Die Beschleunigungsspannung wurde bei allen Untersuchungen auf 200kV gesetzt.

EELS ist die Energieverteilung von ursprünglich monoenergetischen Elektronen, die analysiert werden, nachdem sie eine inelastische Wechselwirkung mit der zu untersuchenden Probe erfahren haben. Diese inelastischen Kollisionen informieren über die elektronische Struktur der TEM-Probe. So kann man aus dem gemessenen Spektrum auf die Natur der Atome, deren Bindung und der nächsten Nachbarn schließen. Die Interaktion findet im Inneren der Probe statt und die Information über die innere Struktur kann gewonnen werden, indem man den Elektronenstrahl in ein Spektrometer führt. Es ist eine Ergänzung zu den abbildenden und beugenden Methoden im TEM. Verwendet wurde das abbildende Energiefilter der Fa. GATAN, GIF 100. Es wurden Messungen mit einer Energieauflösung von 1 eV (FWHM) durchgeführt.

2.2.3 Oberflächenuntersuchungen (XPS, DRIFTS)

Die vorher beschriebenen Untersuchungsmethoden zeigen immer Struktureigenschaften von durchstrahltem Material. Ergänzend dazu wurden Experimente mit oberflächensensitiven Methoden durchgeführt. Diese haben jedoch im Vergleich zum TEM den Nachteil einer deutlich geringeren Ortsauflösung.

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine oberflächenempfindliche (Eindringtiefe: $0,5\text{-}2\text{ nm}$), zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung der Elemente und des chemischen Bindungszustandes von Festkörpern und Pulvern. Für die spektroskopischen Untersuchungen gelangt ein modifiziertes LHS/SPECS EA200 MCD-System ausgerüstet für XPS (Mg K $1253,6\text{ eV}$, 168 W Leistung) zum Einsatz. Die XPS Messungen werden mit einer Auflösung (FWHM der Ag $3d_{5/2}$ Linie) von $0,9\text{ eV}$ durchgeführt. Die Probe wird dafür auf einen Edelstahl-Probenhalter aufgebracht. Der Kammerdruck beträgt $<1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die FTIR-Spektrometrie wird zur Bestimmung der chemischen Natur der funktionellen Gruppen auf der Rußoberfläche verwendet. Die IR-Photonen der Lichtquelle regen dabei die Schwingungen der Moleküle an der Oberfläche oder im Festkörper an. DRIFTS bietet sich als die am besten geeignete Präparationsmethode bei der Untersuchung von Oberflächeneigenschaften von Rußen an, da es sich hier um ein Material mit sehr hoher IR-Absorption handelt. Weiterhin wird durch diese Art der Präparation vermieden, dass die Oberfläche des Rußes verändert wird. Die Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer IFS66 in einer DRIFTS - Zelle der Fa. Bruker durchgeführt (10000 scans, „Dry Air“, Hintergrund: KBr, Spektrale Auflösung: 1 cm^{-1})

2.2.4 Messungen der Rußaggregatgröße (SMPS)

Zur Messung der Rußaggregatgröße wurde ein SMPS-System eingesetzt. Unter einem SMPS-System (Scanning Mobility Particle Sizer) versteht man die Kombination eines DMA (Differential Mobility Analysers) mit einem CPC (Condensation Particle Counter). Zur Selektion einer ausgewählten Partikelgröße dient der DMA. Durch kontinuier-

liche Variation der Spannung wird jeweils eine Partikelgrößenklasse ausgewählt. Diese selektierte Klasse wird im CPC gezählt. Dies erfolgt durch Detektion des Streulichts der Einzelpartikel. Optisch nicht sichtbare kleine Partikel werden durch Aufkondensation von Butanoldampf auf eine detektierbare Größe gebracht.

Die Probenahme erfolgt mittels eines Mikrotunnels (NOVA Mikrotrol 4). Hierbei wird ein Teilstrom von 1.5 l/min entnommen und nach Durchlaufen des SMPS-Systems (3936 TSI, DMA 3081, CPC 3025) zurückgeführt. Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung erfolgt im ESC, indem die einzelnen Stufen auf je 8 min ausgeweitet wurden. Hierbei dienen die ersten 5 min einer Stufe der Konditionierung. Nach dem Erreichen eines stabilen Zustandes erfolgt die Messung der Größenverteilung durch einen Scan über 3 min.

3. Ergebnisse

3.1 Größenverteilung der Primärpartikel und Morphologie

Fig. 1 zeigt eine TEM-Abbildung der gesammelten Rußpartikel des EuroIV-Motors (30% Last). Die Rußpartikel sind Agglomerate von Primärpartikeln, die durch die unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs be-

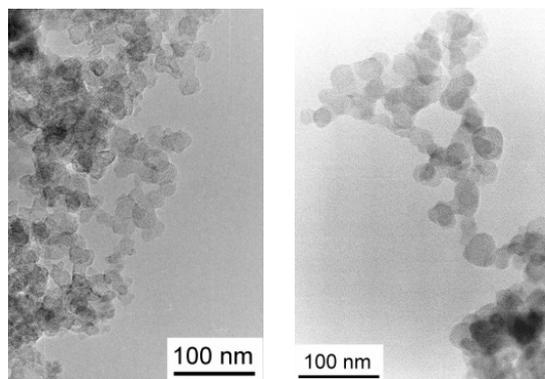


Fig.1 TEM-Aufnahmen von Rußaggregaten: a) „EuroIV“-Ruß(linkes Bild) b) Schwarzrauchruß P1(rechtes Bild) (TEM pictures of soot aggregates: a) „EuroIV“ soot b) black smoke soot P1).

reits im Brennraum entstanden sind. Fig. 2 zeigt hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von Primärpartikeln, die bei 25, 50 und 75% Last (Drehzahl B) gesammelt wurden. Durch Auswertung von TEM-Aufnahmen wurde die Größenverteilung dieser Primärpartikel ermittelt. Die mittlere Primärpartikelgröße steigt mit der Last von 12,9 über 17 auf 21,7nm (Fig.3). Zum Vergleich wurden die Rußpartikel eines Schwarzrauchrußes (P1) vermessen (Fig.1b,4). Das Maximum der Primärpartikelgrößenverteilung liegt hier bei 34,8 nm.

3.2 Aus PAH gebildeter Ruß mit Kern-Schalen-Doppelstruktur

Die Detailstruktur der Primärpartikel, die durch HRTEM bestimmt werden kann, liefert den Schlüssel für den Bildungsmechanismus von Dieselruß. Fig.5 zeigt die TEM-

Aufnahme eines weitgehend sphärischen Primärpartikels. Es kann eine Kern-Schalen-Struktur identifiziert werden: Der Kern besitzt eine Größe von ca. 5 nm und zeigt keine definierte Struktur. Die Schalen zeigen eine Kohlenstoffschichtstruktur mit radialer Symmetrie. Primärpartikel mit einer derartigen Kern-Schalen-Struktur sind bereits aus der Literatur bekannt [Ish97]. Die Bildung solcher Partikel ist mit den

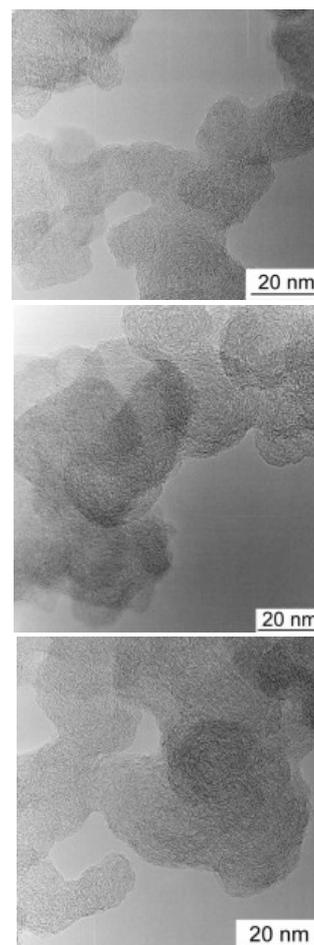


Fig.2 HRTEM-Aufnahmen vom Ruß des EuroIV-Motors bei 1800 min⁻¹ und verschiedenen Lastzuständen: a) 300Nm, 25% Last b) 600Nm, 50% Last c) 900Nm, 75% Last (HRTM pictures of soot of EuroIV test engine at various loads).

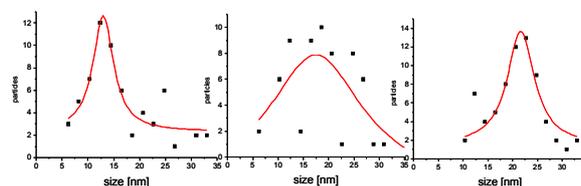


Fig.3 Größenverteilung der Primärpartikel beim EuroIV-Motors bei 1800 min⁻¹ und verschiedenen Lastzuständen: a) 25% Last b) 50% Last c) 75% Last (Size distribution of primary particles of EuroIV engine at 1800 min⁻¹ and various loads).

bestehenden theoretischen Modellen der Rußnukleation konsistent [Ric00]: Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) kondensieren zu Clustern, die wiederum zu Rußkernen koagulieren. Die nachfolgend absorbierten PAH-Cluster werden oxidativ dehydrogeniert und es vollzieht sich unter dem Einfluß der hohen Verbren-

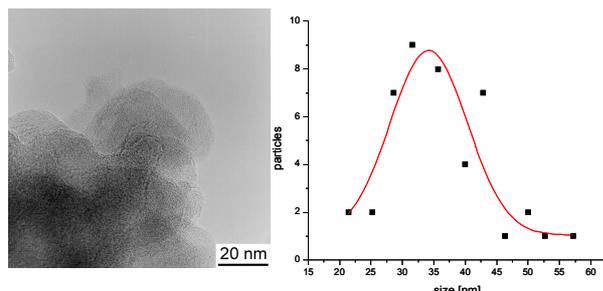


Fig.4 HRTEM-Aufnahme und Größenverteilung der Primärpartikel der Rußprobe P1 (HRTEM picture and size distribution of primary particles of black smoke soot P1).

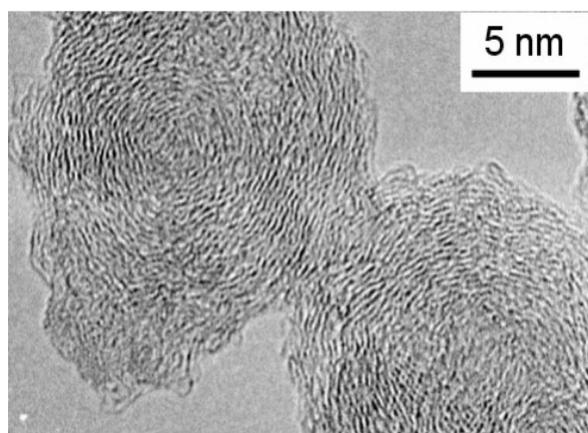


Fig.5 Zwei spheroidale Primärpartikel vom EuroIV-Versuchsmotor (Two spheroidal primary particles of EuroIV test engine).

nungstemperaturen im motorischen Brennraum eine atomare Umstrukturierung. Die Bildung kettenförmiger Aggregate ist in Fig.6 gut dokumentiert: Partikel mit Doppelstruktur bilden miteinander ein über chemische Bindungen fest verknüpftes Aggregat.

Betrachtet man die Oberfläche der beiden in Fig.6 gezeigten Primärpartikel näher, erkennt man ringförmige Kontraste, die als adsorbierte Fullerenoiden mit Durchmessern in der Größenordnung von C_{60} und C_{70} interpretiert werden könnten. Ein Aneinanderhaften zweier solcher adsorbierter Fullerenoiden könnte zur festen Verbindung der Graphenschichten beitragen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Kondensation und Koagulation der Fullerenoiden als ein weiterer, bisher unbekannter Mechanismus der Rußbildung in Dieselmotoren betrachtet werden muss.

Überraschenderweise kann gezeigt werden, dass die Primärpartikel vom Kern-Graphenschalen-Typ im Abgas von Motoren mit Minimalemission nicht die Mehrzahl ausmachen.

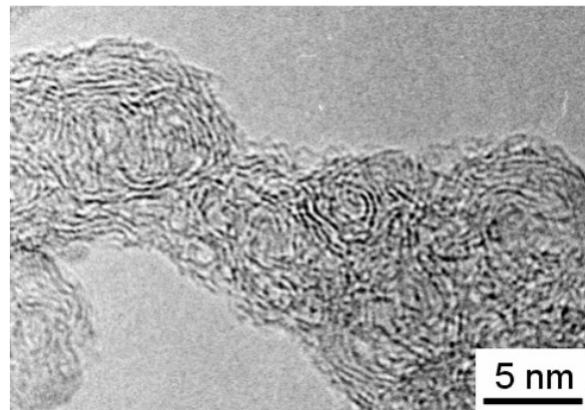


Fig.6 HRTEM-Teilansicht eines Rußaggregates vom EuroIV-Versuchsmotor (HRTEM partial view of a soot aggregate of EuroIV test engine).

Die hochauflösende TEM-Aufnahme in Fig.7 zeigt den vergrößerten Teil eines Primärpartikels. Das Partikel zeigt weder eine definierte Struktur, noch eine reguläre Geometrie.

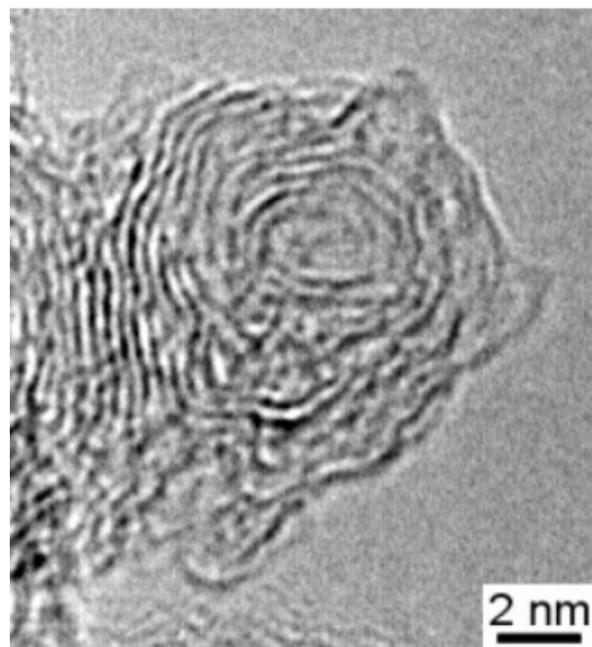


Fig.7 Fullerenähnliches Primärpartikel vom EuroIV-Versuchsmotor (Fulleren like primary particle of EuroIV test engine).

Obwohl ein Kern identifiziert werden kann, sind die Graphenschichten defektreich und gekrümmt. Dem Partikel kann daher am ehesten eine deformierte fullerenoiden Struktur zugeschrieben werden. Es ist mit Graphenen koaguliert.

3.3 Agglomeration und Adsorption kleiner Partikel

Eine typische, häufig vorkommende Morphologie von Rußaggregaten von EuroIV-Motoren ist in Fig.8 wiedergegeben. Die Agglomerate sind aus verschiedenartigen, Einzel- oder Mehrschalenstrukturen vom Durchmesser 2-6 nm zusammengesetzt. Diese Art des Dieselrußes könnte aus der Kollision mehrerer Primärpartikel (Fig.7) entstanden sein. Kontraste von ankondensierten Fullerenoiden sind auch hier überall an den Oberflächen der Rußaggregate zu finden (Fig.8).

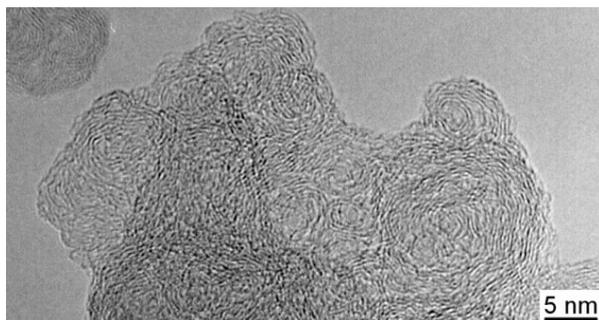


Fig.8 Typische Morphologie von Rußaggregaten vom EuroIV-Versuchsmotor (Typically morphology of soot aggregates of EuroIV test engine)

3.4 Mikrostruktur von fullerenartigem Modellruß (GfG-Ruß)

Der GfG-Ruß (HRTEM-Abbildung in Fig.9) unterscheidet sich hinsichtlich der Morphologie vom Dieselruß in folgenden Punkten: Die sphärischen Primärpartikel, haben hier eine andere Größenverteilung (ca. 5 nm). Man findet in den HRTEM-Abbildungen fullerenartige Strukturen. Weiterhin erkennt man in Fig.9 gebogene fullerenartige Strukturen, die sich zu kettenförmigen Agglomeraten zusammengesetzt haben. Größere sphärische Rußpartikel mit einer Größenverteilung ähnlich dem Dieselruß fehlen hier ganz.

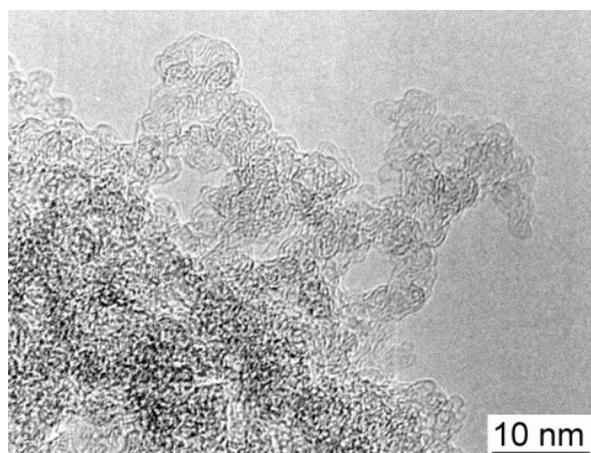


Fig.9 HRTEM-Abbildung von GfG-Modellruß (HRTEM picture of GfG model soot).

3.5 Größenverteilung der Rußaggregate

Das Maximum der Agglomeratanzahlgrößenverteilung findet man bei einem EuroIII-Nfz-Motor bei etwa 60-70nm und bei einem EuroIV-Nfz-Motor (siehe 2.2.1) bei 40-50nm. Die integrale Partikelanzahl zwischen 20 und 250nm liegt beim EuroIII Motor bei $3 \cdot 10^9$ gegenüber $1 \cdot 10^9$ [cm^{-3}] beim EuroIV Motor. Auf die Darstellung des Nukleationsmodes im Bereich $< 20\text{nm}$ wurde bei Fig.10 bewusst verzichtet.

3.6 Elektronenstruktur (EELS)

Die Elektronenenergieverlustspektrometrie zeigt in der Kohlenstoff K-Kante eine charakteristische Feinstruktur, die Aufschluß auf die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs im

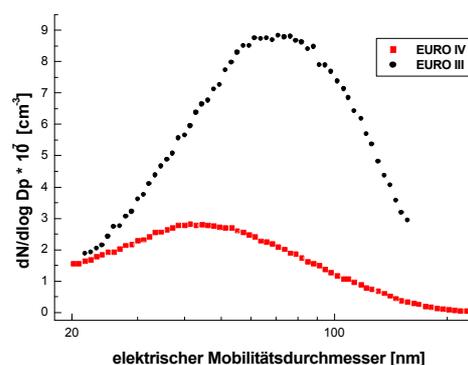


Fig.10 Agglomeratanzahlgrößenverteilung bestimmt mit SMPS bei Euro III- und Euro IV- Nfz Motoren, Drehzahl B (ESC) 50% Last (agglomerate particle number size distribution measured with SMPS).

Ruß gibt. Repräsentative Spektren zeigt Fig. 11: Die K-Kante setzt sich in der Nahkantenfeinstruktur aus folgenden Beiträgen zusammen: Vorrangig sind die beiden Energieverlustpeaks bei 285 eV und 293 eV zu erkennen. Der Beitrag zum ersten Energieverlust entstammt dem dreibindigen Kohlenstoff(π^* -Bande). Der vierbindige Kohlenstoff(σ^* -Bande) liefert den Beitrag des höheren Energieverlusts.

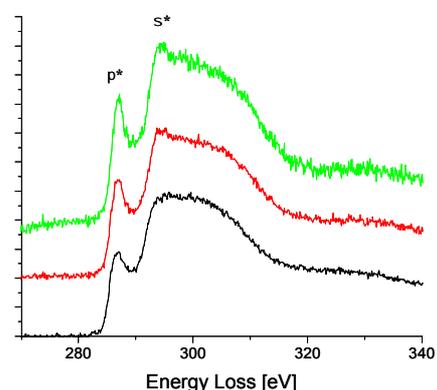


Fig.11 Elektronenenergieverlustspektren von EuroIV-Ruß bei 1800 min^{-1} und Halblast (EELS of soot from Euro IV test engine running at 1800 min^{-1} and half load).

Derart kann man zwischen $sp^2(\pi^*)$ - und $sp^3(\sigma^*)$ -hybridisiertem Kohlenstoff unterscheiden. Sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff tritt vorzugsweise in den weiter unten beschriebenen PAHs auf, wohingegen im Ruß eine Mischung aus sp^2 - und sp^3 - hybridisiertem Kohlenstoff auftritt. Ein Beispiel für reinen sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff ist der Diamant. Die Energieverlustkanten zeigen, daß Ruß ein sehr heterogenes Material ist. In den Energieverlustspektren sind sehr unterschiedliche Beiträge von dreiu- und vierbindigem Kohlenstoff zu erkennen. Je höher der Anteil an graphitischem Ruß ist, desto prominenter ist der Beitrag der π^* -Bande.

3.7 Sauerstofffunktionelle Gruppen an der Rußoberfläche (XPS, DRIFTS)

Kohlenstoffe haben eine Oberflächenzusammensetzung vor allem aus Sauerstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit von ihrer Entstehungsart [Sch02]. Sauerstoff ist dabei das am häufigsten vorkommende Element auf der Kohlenstoffoberfläche. Sauerstofffunktionelle Gruppen haben einen signifikanten Einfluß auf die Oberflächenbeschaffenheit des Kohlenstoffs. Die Oberflächenchemie des Rußes wird von

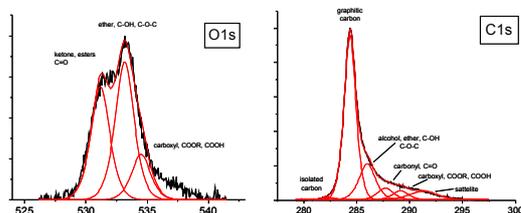


Fig.12 XPS-Messungen an Schwarzrauchruß P1 (XPS measurements on black smoke soot P1).

der Art der chemischen Bindung innerhalb seines Kohlenstoffgerüsts bestimmt. Es werden zwei Typen von Oberflächengruppen unterschieden; die bei niedrigen Temperaturen desorbierenden säureartigen Gruppen und die bei hohen Temperaturen desorbierenden basischen Gruppen. Beide Typen von Gruppen können gleichzeitig auf der Oberfläche vorhanden sein. Der vorherrschende Bindungstyp hängt stark von seiner Entstehungsart ab. Die wichtigsten Vertreter der oberflächensauren Gruppen sind die Carboxylate, Carbonsäureanhydride, Lactone und Phenole. Ethergruppen, Carbonyle und Chinone werden als basische Gruppen angesehen. XPS-Messungen zeigen Beiträge solcher funktionellen Gruppen in den C1s und O1s Spektren (Fig.12). Aus den Spektren lassen sich durch Entfaltung Beiträge von folgenden Gruppen erkennen: Ether-, Lacton-, Carbonyl- und Carboxylgruppen. Stickstoff konnte auf der Oberfläche nicht nachgewiesen werden. Zusätzlich zu den XPS Messungen wurden Analysen mit DRIFTS durchgeführt. Die Spektren zeigen sehr schwache Reflexionseigenschaften.

Die auftretenden Schwingungsbanden können den gleichen sauerstofffunktionellen Gruppen auf der Oberfläche

zugeordnet werden, die schon bei den XPS-Messungen gefunden wurden. Die Sulfatbande bei 1131cm^{-1} deutet auf eine Verunreinigung durch Motorenöl hin (Fig.13).

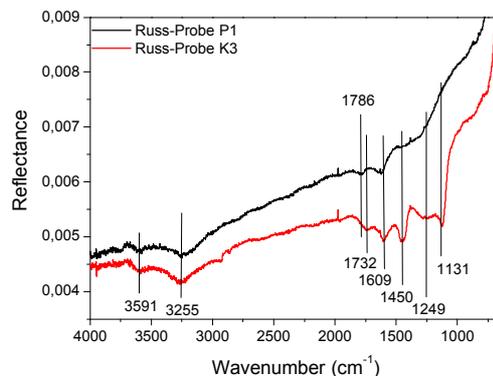


Fig.13 FTIR-Spektren der Rußproben P1 und K3 (FTIR spectra of soot samples P1 and K3).

4. Diskussion

4.1 Mechanismus der Rußbildung

Die thermodynamischen Triebkräfte in einem C/H/O-System, das nicht genügend Sauerstoff enthält, um allen Kohlenstoff zu oxidieren (unterstöchiometrisches Gemisch) sorgen bei hoher Temperatur für eine Bildung kohlenstoffreicher Gebilde. Die Flammenchemie beginnt dabei mit einem niedermolekularem Kohlenwasserstoff, wie Methan, Ethylen, Acetylen oder einem aromatischen wie Benzol. Man muss somit die Zwischenstufen auf dem Weg zu großen kohlenstoffreichen Gebilden von dem Anfang an suchen. Man unterscheidet folgende Klassen von großen Teilchen in fetten Kohlenwasserstoffflammen: Polyacetylene haben eine eindimensionale lineare Anordnung ihrer Kohlenstoffatome. Zweidimensionale ebene kohlenstoffreiche Moleküle sind die planaren PAHs. Rußteilchen sind dreidimensional und haben eine Masse von $2 \cdot 10^3$ u bis etwa 10^8 u. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen für ein einzelnes Rußteilchen ein Verhältnis C/O/H zu bestimmen. Es ist anzunehmen und aus den TEM Abbildungen ersichtlich, dass kein Rußteilchen dem anderen exakt gleicht. Die Kugelform der Rußteilchen ist auf ihre Entstehungsgeschichte zurückzuführen. Die sehr runden Teilchen können durch eine Zersetzung kleinerer Kohlenwasserstoffmoleküle an deren Oberfläche anwachsen, wobei es zwischenzeitlich nicht zu einer Koagulation mit anderen Rußteilchen kommt. Die turbostratisch angeordneten Schichtstücke haben einen etwas größeren Zwischenraum als beim Graphit. Man nimmt an, dass sich diese Teilchen durch thermische Bewegung gegeneinander verschieben können. Das Erreichen der Kugelform ist ein dynamischer Prozess, der zu anderen Formen führt, wenn die Teilchen zwischenzeitlich koagulieren. Als Vorstufen der Rußteilchen und fullerenoiden Strukturen gelten die sogenannten Aromere (= aromatische Oligomere). Der Begriff Aromere erfasst dabei alle möglichen Strukturen, vom anfänglichen Gebilde zweier

zusammengelagerter PAHs, bis zu nahezu geschlossenen, aber noch H-haltigen Käfigformen. Man nimmt an, dass auch diese Aromere Vorstufen von Rußpartikeln sein könnten. Alle Teilchen mit offenen Rändern können durch Anlagerung von z.B. Acetylen wachsen.

Als Modell kann ein kompetitiver Vorgang dienen, der als Ausgangspunkt die Aromere hat. In einer Umgebung hoher Temperatur und relativ niedriger Konzentration von ungesättigten kleinen Kohlenwasserstoffen sind unimolekulare Reaktionen der Aromere bevorzugt. Dazu gehört die "Reißverschlußreaktion", die zu Fullerenoiden führt, aber auch allgemeine Zerfallsreaktionen, so dass keine großen Teilchen gebildet werden können. Ist die Temperatur niedriger und die Konzentration an Wachstumscomponenten (wie Acetylen) größer, dann überwiegen die bimolekularen Wachstumsreaktionen der Aromere, die keine Zeit lassen für das eventuelle Schließen eines Käfigs, sondern schnell zu kleinen Rußteilchen führen. Wichtig ist, dass diese Reaktionen an Teilchen stattfinden, die zwar aromatische Teilstrukturen, aber insgesamt keine ebene Struktur mehr haben [Hom98]. Die Bildung von Fullerenen [Hom98] und fullerenartigem Ruß (Fullerene Black) [Gri00] wird bisher nur in vorgemischten, stationären Benzol-Sauerstoff-Flammen bei sehr niedrigem Druck (30-50mbar) beschrieben. Unerwartet und erstaunlich ist dagegen die Entstehung von fullerenartigem Ruß in einer instationären Hochdruckflamme (P_{\max} : 180bar) bei der Verbrennung im Dieselmotor. Es ist möglich, dass die Bildung dieser Rußart nicht in einer Diffusionsflamme erfolgt, sondern aus einer verbesserten Gemischbildung im Brennraum des Dieselmotors resultiert.

4.2 Reaktivität des fullerenartigen Rußes

Vergleicht man die Reaktivität des fullerenartigen Rußes (wie Fullerene Black) mit anderen Kohlenstoffen (wie Carbon Black), so findet man Unterschiede. In Oxidationsexperimenten konnte gezeigt werden, dass Fullerene Black reaktiver als andere Ruße ist. Fullerenähnlicher Ruß scheint somit eine höhere Anzahl an reaktiven Zentren zu besitzen, als Carbon Black [Wer92]. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Reaktion mit NO gewonnen. Auch hier zeigt sich ein deutlicher Einfluß der Mikrostruktur von Kohlenstoffen auf die Reaktivität. Fullerene Black reagiert demnach schneller mit NO als Carbon Black [Yan00]. Ob dies auch für die Reaktion mit NO₂ gilt, wird derzeit untersucht.

4.3 Oberflächenstruktur

Die überwiegende Bedeckung der Rußoberflächen selbst von Schwarzraucheruß (P1) und eines Mischrußes (K3) mit sauerstofffunktionellen Gruppen bewirkt in Abwesenheit absorbierter Kohlenwasserstoffe hydrophiles Verhalten. Kohlenwasserstoffe können durch Abgasnachbehandlung, z. B. mit einem PM-KAT[®]-System, weitgehend beseitigt werden.

4.4 Aggregatgröße

Die Anzahl der feindispersen Rußaggregatpartikel zwischen 20 und 50nm sinkt beim Übergang vom EuroIII- auf den

EuroIV-Motor. Obwohl ein Vergleich verschiedener Motorenkonzepte schwierig ist, kann eine deutliche Verschiebung des Maximums der Aggregatgröße hin zu kleineren Größen beobachtet werden, die auf die gemessene Verkleinerung der Primärpartikelgröße zurückgeführt werden kann.

5. Modellrußaerosole aus Primärpartikeln und Primärpartikelbausteinen

5.1 Einführung

Große polyzyklische Kohlenwasserstoffe (GPAHs) sind bis zu einer Größe von 3nm herstellbar und bestehen aus Scheiben bis zu 37 Kohlenstoffsechsringen [Mül98][Sim02]. Sie können formal als zweidimensionale Untereinheiten einer Graphitstruktur aufgefasst werden und sind damit wohldefinierte Modellsysteme für Kohlenstoffe mit Graphenbausteinen [Küb00].

Es soll versucht werden, auf der Basis von GPAHs chemisch genau definierte Unterstruktureinheiten von Rußprimärpartikeln mit Abmessungen im 2nm-Bereich nachzubilden. Diese können als Modellschichten für BSU-Stapel fungieren. Weiterhin sollen nicht aggregierte Primärpartikel (10-25nm) nachgebildet werden. Hiermit sollte es möglich sein, zu einem besseren Verständnis des Bildungsmechanismus des Dieselrußes vom Kern-Graphenschalentyp zu gelangen. Weiterhin soll die Kinetik und der Mechanismus der Oxidation von Modellaerosolen durch O₂ am Platinkatalysator und durch NO₂ an Abscheidestrukturen aufgeklärt werden.

Die Untersuchungen werden mit dem hochsymmetrischen GPAH C₄₂H₁₈ (Hexabenzocoronene, HBC) als Modellschicht begonnen. HBC ist durch eine kürzlich entwickelte Methode im Gramm-Maßstab zugänglich und bei 480°C sublimierbar [Küb00]. Die Flüchtigkeit und die hohe thermische Stabilität von HBC sollte die Herstellung eines HBC-Aerosols ermöglichen.

In der fischgrätenartigen Kristallstruktur von HBC sind allerdings keine isolierten BSU-ähnlichen Molekülstapel auszumachen [Küb00]. Deshalb werden auch andere GPAHs mit geringerer Symmetrie als HBC, z.B. C₉₆H₃₀ auf ihre Eignung zur Herstellung von BSU-Modellaerosolen untersucht.

5.2 Experimentelles

Die Synthese von HBC erfolgt durch oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol (HPB), Fig.13. Das Produkt wird mittels MALDI-TOF-MS und UV/VIS-Spektrometrie charakterisiert. Aus dem Massenspektrum in Fig.13 wird die Reinheit des Produktes ersichtlich.

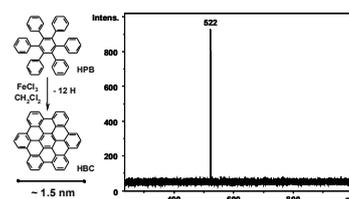


Fig.13 Synthese und MALDI-TOF- Massenspektrum von HBC (Synthesis and MALDI-TOF mass spectrum of HBC).

Zur Erzeugung eines HBC-Aerosols wird die Substanz im Stickstoffstrom bei 420-530°C erhitzt. Die Größenverteilung der entstehenden HBC-Cluster ist von der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit abhängig und wird mit Hilfe eines SMPS-Systems (siehe 2.2.4) ermittelt. Zur weiteren Analyse werden die Partikel auf einem Glasfaserfilter gesammelt oder thermophoretisch abgeschieden. Anschließend wird die chemische Zusammensetzung durch verschiedene spektrometrische Methoden (UV/VIS, Fluoreszenz, FTIR, Raman, MALDI-TOF-MS) und die Mikrostruktur der Partikel mit Elektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Verbindung $C_{96}H_{30}$ [Iye97] wird massenspektrometrisch untersucht. Auch hier wird eine speziell für GPAHs entwickelte, besonders schonende Form der Ionisierung (MALDI) gewählt [Yos01].

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Erzeugung eines HBC-Aerosols

Durch gezielte Variation der Temperatur- und Strömungsbedingungen gelingt die kontinuierliche Erzeugung von HBC-Partikeln im Größenbereich von 3 bis 40 nm. Bei niedrigen Temperaturen und großen Volumenströmen weisen die Partikel einen engen Größenbereich auf, der sich bei höheren Temperaturen und kleineren Strömungs-Geschwindigkeiten erwartungsgemäß verbreitert.

Fig. 14 zeigt eine Größenverteilung bei einer Quelltemperatur von 480 C und einem Volumenstrom von 2L/min (Partikelanzahlkonzentration: 1.58×10^7 Partikel/cm³, Standardabweichung 1.39).

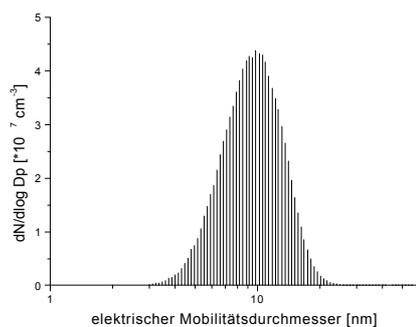


Fig.14 Größenverteilung der HBC-Modellrußpartikel (Size distribution of HBC model soot particles).

Die spektrometrische Analyse von wieder abgeschiedenen Aerosolpartikeln zeigt, dass das HBC unzersetzt in die Aerosolphase überführt werden kann.

5.3.2 Massenspektrometrischer Nachweis von GPAH-Clustern in der Gasphase

Im MS des HBC lässt sich nur das Monomere nachweisen. Die SMPS -Messungen des HBC-Aerosols zeigen dagegen bereits Partikelgrößen im unteren Bereich der Primärpartikel.

Vollständig anders verhält sich die Verbindung $C_{96}H_{30}$ [Iye97]. Im Massenspektrum (Fig.15) sind Cluster von 2-6

Molekülen mit Massen von 2366 bis 7098u zu erkennen. Das bisher schwerste MS-detektierte GPAH-Cluster ist $(C_{96}H_{30})_6$ mit der Masse 7098 u.

5.4 Diskussion und Ausblick

Es ist damit gelungen, durch Verdampfung von HBC Modellrußaerosole zu erzeugen, deren Teilchengröße den unteren Größenbereich der Rußprimärpartikel abdeckt. Massenspektrometrisch lassen sich vom HBC offenbar aus

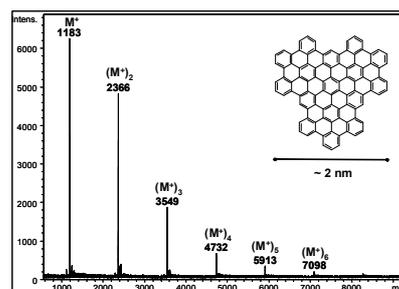


Fig.15 Strukturformel und Massenspektrum von $C_{96}H_{30}$ (Structure formula and mass spectrum of $C_{96}H_{30}$).

molekülgitterenergetischen Gründen im Gegensatz zum $C_{96}H_{30}$ keine niedermolekularen Cluster nachweisen. Die gemessene Partikelgrößenverteilung zeigt jedoch hochmolekulare Einheiten. In weiteren Versuchen soll die Partial- und Totaloxidation dieser Aerosole mit NO_2 untersucht werden. Als Resultat partieller Oxidation wird versucht das C/H-Verhältnis auf rußtypische Werte abzustimmen und gleichzeitig die für Dieselruß typischen sauerstofffunktionellen Gruppen einzuführen. Weiterhin wird die Mikrostruktur der GPAH-Cluster untersucht.

Es wird geprüft werden, ob sich die Verbindung $C_{96}H_{30}$ und andere GPAHs zur kontinuierlichen Aerosolerzeugung eignen. Bei $C_{96}H_{30}$ deutet die massenspektrometrische Information auf die Herstellmöglichkeit eines stabilen Aerosols hin, das aus BSU-Stapeln besteht.

Weitere Versuche werden die Totaloxidation der Modellaerosole am Platinkatalysator betreffen. Nachdem bereits nachgewiesen wurde, dass PAH aus bis zu 5 Kohlenstoffringen katalytisch weitgehend oxidiert werden, ist zu prüfen bis zu welcher Größe die GPAH-Aerosole zu CO_2 umgesetzt werden können.

Eine weitere attraktive Möglichkeit ist die Modifizierung des GfG-Modellrußes durch GPAH, um damit dieselrußähnliche Partikel zu synthetisieren.

6. Untersuchungen der Oxidation von Diesel- und Modellruß mit NO_2

6.1 Einführung

Bereits 1956 wurde erkannt, dass NO_2 eine im Vergleich zu Sauerstoff deutlich höhere Oxidationsaktivität gegenüber graphitischem Kohlenstoff besitzt, als Sauerstoff [Art56]. Die Regeneration von Rußfiltern mit NO_2 gelingt deshalb bereits bei Temperaturen über 270°C [Coo89]. Die NO_2 -Regeneration wird auch bei den filterlosen PM-KAT[®]-

Systemen zur Partikelverminderung von EuroIV-Motoren eingesetzt [Jac02]. Eine schnelle Umsetzung des am PM-KAT[®]-System abgeschiedenen Rußes mit NO₂ ist hierbei erwünscht. Die Umsetzungsgeschwindigkeit von Ruß mit NO₂ wird vor allem neben der bereits bekannten Temperaturabhängigkeit von der Mikrostruktur und der Oberfläche der Primärpartikel abhängen. Es sind zahlreiche Arbeiten bekannt, die sich mit der katalytischen Rußoxidation beschäftigen, jedoch nur wenige behandeln die nichtkatalytische Rußoxidation mit NO₂ [Bri02][Sta01]. Untersuchungen an PM-KAT[®]-Systemen im Labormaßstab unter realistischen Strömungsbedingungen lagen bislang nicht vor.

6.2 Experimentelles

Zur detaillierten Charakterisierung der Rußoxidation unter für Motorabgas relevanten Bedingungen mittels NO₂ wurde ein Modellabgasprüfstand eingesetzt, der mit hochauflösender FTIR-Spektrometrie eine online-Analyse der Edukte und Produkte der unter definierten Bedingungen durchgeführten Rußoxidation in einem Flachbettreaktor (FBR) erlaubt. Die Gasküvette wurde auf 125°C beheizt (Fig.16).

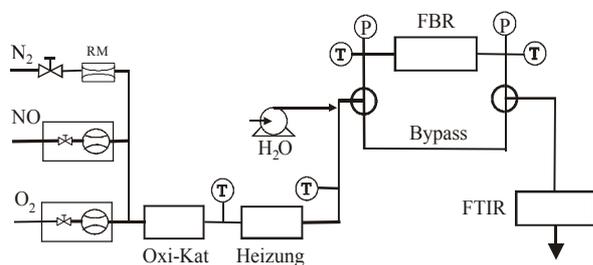


Fig. 16 Schematischer Aufbau des Modellgasprüfstandes (experimental setup of the model gas test bench).

Der Ruß wird unter realistischen Strömungs- und Temperaturbedingungen auf den Trägerstrukturen des filterlosen PM-Abscheidesystems deponiert. Diese sind im Flachbettreaktor mit einem durchströmten Querschnitt von 5.5 x 10 mm² angeordnet. Die Länge der Strukturen kann von 74.5 bis 298mm variiert werden. An diesem Modellsystem können Raumgeschwindigkeiten von 10.000 bis 240.000 h⁻¹ etabliert werden. Über eine PID-Regelung lässt sich das Reaktionssystem bis zu 450 °C temperieren.

Eine Beladung der Strukturen findet am Modellabgasprüfstand mittels eines Funkenrußgenerators (GfG 1000, Palas GmbH, Karlsruhe) statt (vgl. 3.4). Verwendet werden Graphitelektroden (200ppm Ascheanteil), der lösliche Anteil am Gesamtkohlenstoff OC beträgt etwa 10%. Die Flachbettreaktoren können auch am Motorenprüfstand mit Dieselruß beladen werden.

Ein Gasmisch aus N₂, NO und O₂ wird mittels digitaler Massendurchflussregler erzeugt und zur partiellen Oxidation des NO zu NO₂ durch einen Platinoxidationskatalysator (50gPt/ft³, 400cpsi, temperierbar bis 400°C) geleitet. Wasser kann mit einer Pumpe in das heiße Abgas dosiert werden.

Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt über die Quantifizierung der CO₂- und CO-Konzentrationen. Die Massenbilanz bei definierten Einwaagen liegt bei 95 bis 105% . Vor der Rußoxidation kann der FBR temperaturkontrolliert (5 K min⁻¹) unter N₂ (5 NI min⁻¹) bis zur Reaktionstemperatur aufgeheizt werden, woraufhin dann das vortemperierte Reaktionsgemisch zugeführt wird.

Erste Untersuchungen zur Reaktivität des unter realistischen Strömungsbedingungen abgeschiedenen Modell- und Realrußes wurden mit einer Modellgaszusammensetzung von etwa 90 Vol.% N₂, 10 Vol.% O₂, 260 ppm NO₂ bei 910 ppm NO_x und gegebenenfalls mit 1Vol.% H₂O durchgeführt. Dabei betrug die Raumgeschwindigkeit bezogen auf Normbedingungen 20.000h⁻¹. Die Temperatur des FBR wurde dabei zwischen 250 und 350°C variiert. Der Reaktor ist mit PM-Abscheidestrukturen (Hersteller: Emitec Typ BC oder Oberland-Mangold Typ BS1) von 298 mm Länge ausgestattet, auf den Ruß aus der Aerosolphase abgeschieden wird.

6.3 Ergebnisse

Vorläufige Ergebnisse (Fig. 17) zeigen eine Zunahme der Oxidationsrate von GfG-Ruß für eine Temperaturvariation von 250°C bis 350°C unter sonst identischen Bedingungen.

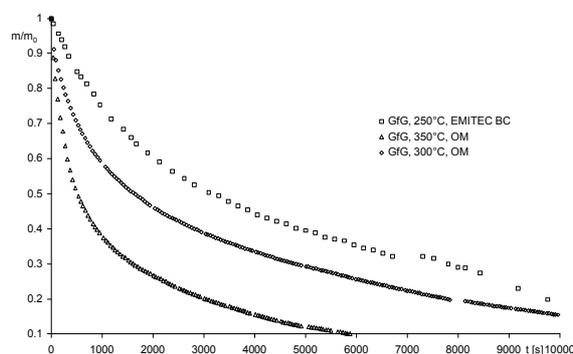


Fig.17 Zeitverlauf der Oxidation des auf PM-Strukturen abgeschiedenen GfG-Rußes bei verschiedenen Temperaturen (Oxidation of GfG soot, deposited on PM structures, as a function of time and temperature).

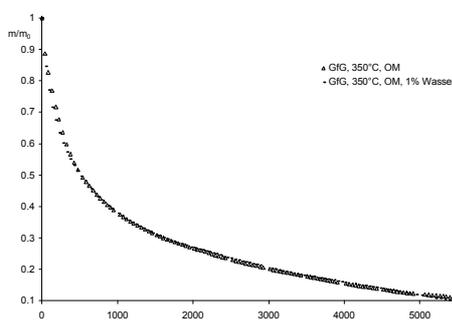


Fig.18 Zeitverlauf der Oxidation des auf PM-Strukturen abgeschiedenen GfG-Rußes mit und ohne Wasserdampfzusatz bei 350°C (Oxidation at 350°C of GfG soot, deposited on PM structures, as a function of time at dry and wet conditions).

Unter Annahme eines Reaktionsverlaufs pseudo-erster Ordnung ergeben sich Ratenkoeffizienten von etwa $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (250°C), $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (300°C) und $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (350°C).

Wie in Fig. 18 dargestellt, deutet die Abnahme der Rußmasse darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von anwesendem Wasserdampf kaum beeinflusst wird.

Den Einfluss der Rußgenese auf die Oxidationsrate stellt Fig. 19 dar. FBR mit Dieselruß und mit GfG-Ruß werden unter vergleichbaren Bedingungen mit Modellreaktionsgas bei 250°C beaufschlagt.

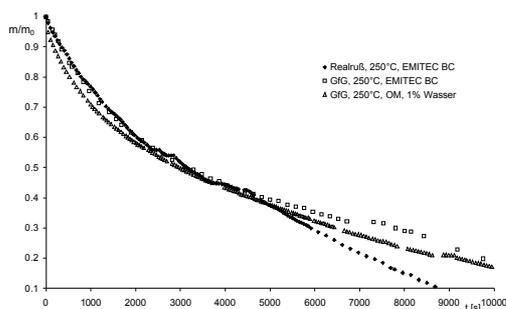


Fig.19 Zeitverlauf der Rußoxidation von auf PM-Strukturen abgeschiedenen Diesel - und GfG-Ruß bei 250°C . (Oxidation behaviour at 250°C of diesel and GfG soot, deposited on PM structures).

6.4 Diskussion

Die ersten Ergebnisse der Untersuchungen zur Rußoxidation am Modellgasprüfstand deuten darauf hin, dass der verwendete GfG-Modellruß vergleichbare Oxidationsraten aufweist wie der am Motorenprüfstand (siehe 2.2.1) abgeschiedene EuroIV-Dieselruß. Bei 250°C wird Dieselruß in ca. 2,5h bereits überwiegend umgesetzt, während die Oxidationsgeschwindigkeit des GfG-Rußes nach 1,5h langsam zurückgeht. In Gegenwart von Wasserdampf wurde im Gegensatz zu Literaturangaben [Bri02] keine Beschleunigung der Umsetzung beobachtet.

Weitere Experimente sind in Vorbereitung, um die Oxidationskinetik von Diesel- und Modellrußen detaillierter kennenzulernen.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ursache des Absinkens der Maximums der Mobilitätsdurchmesserverteilung der Rußpartikel beim Übergang vom derzeitigen Serienstand zu zukünftigen Motorentechnologien liegt an der Verringerung der Primärpartikelgröße. Die höhere Reaktivität der kleineren, fullerenartigen Primärpartikel erhöht die Neigung zur Aggregatebildung. Deshalb findet man trotzdem eine Abnahme der Anzahl auch bei den Partikeln $<50\text{nm}$. Ein isoliertes Auftreten von Primärpartikeln wurde nicht beobachtet.

Im GfG-Ruß wird ein Modellruß mit fullerenoider Struktur gefunden, der sich für Laboruntersuchungen zur Partikelverminderung ausgezeichnet eignet. Ebenso lässt

sich ein Modellruß aus GPAHs mit einer Masse im Bereich 10^6u erzeugen, der in seiner Größenverteilung den Primärpartikeln ähnelt. Experimente mit diesen Modellrußpartikeln werden zur weiteren Verbesserung von Partikelabscheidestrukturen mit offenen Kanälen [Jac02] intensiv weitergeführt.

Ein Zwischenziel der dieselmotorischen Verbrennungsentwicklung muß es sein, die Emission von unverbranntem Kohlenstoff von der üblichen Partikelgröße von max. 10^8u [Hoh98] auf den Bereich unter 10^4u zu reduzieren, um die weitgehende Diffusionsabscheidung und sehr wahrscheinlich mögliche kontinuierliche Oxidation dieser Partikelgröße an Katalysatoren mit offenen Kanälen ohne vorhergehende Speicherung zu ermöglichen.

Die Bildung von fullerenartigem Ruß als Produkt einer instationären Hochdruckflamme im Dieselmotor wird vorläufig als das Ergebnis einer verbesserten Gemischaufbereitung gedeutet.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die mühevoll Bestimmung der Mikrostruktur, der Morphologie und der Größenverteilung der Primärpartikel für die motorische und sekundäre Verminderung der Rußpartikel sehr nützlich ist. Es ist wahrscheinlich, dass mit kleinerer Primärpartikelgröße (bedingt durch höheren Fullerenoidanteil) die Abscheidung und Totaloxidation von Dieselruß erleichtert wird.

Die Erforschung der Entstehung und der Eigenschaften des Dieselrußes zukünftiger Motoren steht erst am Anfang. Die Kenntnis der Mikrostruktur der Rußpartikel wird zur Aufklärung von Gemisch- und Rußbildung im Motor beitragen und der Emissionsverminderung weitere Wege ebnen. Mikrostruktur der Primärpartikel und chemische Eigenschaften der Rußoberfläche werden Toxizität (Schwellenwert des sekundären genotoxischen Effekts) [Bru03] und die Relevanz physikalischer Messverfahren neu definieren.

Diese Arbeit ist ein Teil des Projekts „PM-KAT: Katalytisches System zur filterlosen kontinuierlichen Rußpartikelverminderung für Fahrzeugdieselmotoren“. Wir danken der Bayerischen Forschungsförderung, München für die Förderung dieses Vorhabens.

Für wertvolle Unterstützung danken E.J. und D.R. den Herren R. v.Hoerner, Dr. N. D'Alfonso und S. Reisch (MAN Nutzfahrzeuge AG, GB Motoren, Vorentwicklung)

8. Anhang: Verzeichnis der Abkürzungen und Begriffe

BSU	Basic Structural Units [Obe89]
DRIFTS	Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectrometry
ECO	Elemental Carbon (größtenteils Kohlenstoffruß)
EDXS	Energy Dispersive X-Ray Spectrometry
EELS	Electron Energy Loss Spectrometry
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
ESC	European Steady state Cycle [Die03]
ETC	European Transient Cycle [Die03]
eV	Elektronenvolt
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry	MS	Mass Spectrometry
Fullerene	Dritte Kohlenstoffmodifikation mit geschlossener Käfigstruktur [Wib95]	NEDC	New European Driving Cycle [Die03]
Fullerenoide	Fullerenähnliche Kohlenstoffe, offene Käfigstruktur möglich	Nm nm	Newtonmeter Nanometer = 10 ⁻⁹ m
GD-KAT	Gesteuerter Diesel-KATalysator	OC	Organic Carbon (größtenteils HC, teilweise anoxidiert)
GfG	Graphitfunken-Generator	PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Polyzykl. aromat. Kohlenwasserstoffe)
GPAH	Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [Mül98]	PM-KAT [®]	Particulate Matter-KATalysatorsystem [Jac02]
Graphen	Ausschnitt aus einer Graphitstruktur	SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
HC	Hydrocarbons (Kohlenwasserstoffe)	TEM	Transmission Electron Microscopy
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption-Time Of Flight-mass spectrometry	u	Atommasseineinheit

References

- [Ace99] ACEA programme on emissions of fine particles from passenger cars, ACEA Report (1999)
- [Art56] J.R. Arthur, H.F. Ferguson, K. Lauber, Comparative rates of the slow combustion of carbon in oxygen and nitrogen dioxide, *Nature*, 178 (1956) 4526
- [Bri02] F. Jacquot, V. Logie, J.F. Brillhac, P. Gilot, Kinetics of the oxidation of carbon black by NO₂: Influence of the presence of water and oxygen, *Carbon* 40 (2002) 335-343
- [Bru03] J. Bruch, B. Rehn, F. Seiler, Krebsgefährdung durch Dieselemissionen? Neue toxikologische Verfahren zur Bewertung des Risikos von Dieselpartikel, 24. Internationales Wiener Motorensymposium, 15.-16. Mai 2003
- [Chu93] X. Chu, L.D. Schmidt, Intrinsic rates of NO_x-carbon reactions, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 1359-1366
- [Coo89] B.J. Cooper, J.E. Thoss, Role of NO in diesel particulate emission control, SAE technical paper 890404, SAE, Warrendale, Pa (1989)
- [Deg99] Schriftenreihe Pigmente Nr.14, Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung, Degussa AG, 1999 (barbara.merkner @ degussa.com) S.8-25
- [Die03] www.dieselnet.com/standards
- [Gri00] W.J. Grieco, J.B. Howard, L.C. Rainey, J.B. Vander Sande, Fullerenic carbon in combustion-generated soot, *Carbon* 38 (2000) 597-614
- [Hom98] K.-H. Hohmann, Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen, *Angewandte Chemie* 110 (1998) 2572-2590
- [Ish91] T. Ishiguro, N. Suzuki, Y. Fujitani, H. Morimoto, Microstructural changes of diesel soot during oxidation, *Combustion and Flame* 85 (1991)1-6
- [Ish97] T. Ishiguro, Y. Takatori, K. Akihama, Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell, *Combustion and Flame* 108 (1997) 231-234
- [Iye97] V.S. Iyer, M. Wehmeier, J.D. Brand, M.A. Keegstra, K. Müllen, Vom Hexa-*peri*-hexabenzocoronene zu „Superacenen“, *Angewandte Chemie* 109 (1997) 1675-1679; *Angewandte Chemie-International Edition in English* 36 (1997) 1604-1607
- [Jac01] E. Jacob, W. Gotre, D. Rothe, F. Rammer, K. Richter, Der Einfluss des Motorenöls auf Emissionen von Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung, H.P. Lenz (Hrsg.) 22. Internationales Wiener Motorensymposium, 28.-29. April 2001, Band 2: Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 455 Düsseldorf: VDI-Verlag 2001, S. 286-301
- [Jac02] E. Jacob, N. D'Alfonso, A. Döring, S. Reisch, D. Rothe, R. Brück, P. Treiber, PM-KAT: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren, H.P. Lenz (Hrsg.) 23. Internationales Wiener Motorensymposium, 25.-26. April 2002, Band 2: Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 490 Düsseldorf: VDI-Verlag 2002, S. 196-204
- [Küb00] K. Kübel, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, Synthesis and crystal packing of large polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Material Chemistry* 10 (2000) 879-886
- [Met00] N. Metz, G. Resch, K. Schönberger, F. Steinparzer, Größenverteilung und Charakterisierung der Rußpartikel moderner Dieselmotoren, *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 61 (2000) 1-11
- [Mül98] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, Giant polycyclic aromatic compounds, *Chemistry: An European Journal* 4 (1998) 2099-2109
- [Obe89] A. Oberlin, High resolution TEM studies of carbonization and graphitization, in: P. Thrower (Edt.), *Chemistry and Physics of Carbon* 22, Dekker, New York (1989) 21-142
- [Ric00] H. Richter, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways, *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000) 565-608
- [Sch02] R. Schlögl, Surface composition and structure of active carbons, in: F.Schüth, K. Sing, J. Weitkamp (Hrsg.), *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim 2002, S.1863-1900
- [Sim02] C.D. Simpson, J.D. Brand, A.J. Berresheim, L. Pryzibilla, H.J. Räder, K. Müllen, Synthesis of a giant 222 carbon graphite sheet, *Chemistry: An European Journal* 8 (2002) 1424-1429
- [Sta01] B. R. Stanmore, J. F. Brillhac, P. Gilot, The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, *Carbon* 39 (2001) 2247-2268

- [Ste00] H.J. Stein, Einfluss von Motortechnologie und Abgasnachbehandlung auf Größenverteilung, Zahl und Masse der Partikel von Nutzfahrzeug-Dieselmotoren, VDA Technischer Kongress 2000, 265-269
- [Sum03] D.S. Su, J.-O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, R. Schlögl, Fullerene like soot from low emission diesel engine, Science (2003) Publikation in Vorbereitung
- [Wer92] H. Werner, D. Herein, J. Blöcker, B. Henschke, U. Tegtmeier, Th. Schedel-Niedrig, M. Keil, A.M. Bradshaw, R. Schlögl, Spectroscopic and chemical characterisation of „fullerene black“, Chemical Physics Letters 194 (1992) 62-66
- [Wib95] N. Wiberg, Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, 101. Auflage, Berlin, New York 1995, Elementarer Kohlenstoff, S. 830-844
- [Yan00] J. Yang, E. Sanchez-Cortezon, N. Pfänder, U. Wild, G. Mestl, J. Find, R. Schlögl, Reaction of NO with carbonaceous materials: III. Influence of the structure of the materials, Carbon 38 (2000) 2029-2039.
- [Yos01] K. Yoshimura, L. Przybilla, S. Ito, J.D. Brand, M. Wehmeir, H.J. Räder, K. Müllen, Characterization of large synthetic polycyclic aromatic hydrocarbons by MALDI- and LD-TOF mass spectrometry, Macromol. Chem. Phys. 202 (2001) 215-222