

Zur Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Fabian P. Hagen, M. Sc.

Tag der mündlichen Prüfung:
Erstgutachter:
Zweitgutachter:

18. Dezember 2023
Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis
Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons “Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International” Lizenz.



Kurzzusammenfassung

Kohlenstoffnanopartikeln sind ambivalenter Natur. Mit einem Produktionsvolumen von > 13 Mt/a sind sie das weltweit am häufigsten hergestellte Nanopartikelsystem (Singh und Vander Wal 2019). Die nanoskaligen Teilchen werden als Funktions- oder Elektromaterial industriell eingesetzt, finden sich aber ebenfalls in Aerosolen aus Verbrennungsprozessen, als Schadstoffe in Schadensfeuern, Energieumwandlungsprozessen und verbrennungsbasierten Antrieben. Dabei sind die globalen Gesamtemissionen aus genannten Quellen, verglichen mit der intendierten Herstellung, von gleicher Größenordnung (Bond et al. 2013). In diesem Zusammenhang sind sie gesundheitsgefährdend (Kennedy 2007) und tragen erheblich zur globalen Erwärmung bei (Ramanathan und Carmichael 2008). Da sich sowohl die positiven als auch die negativen Aspekte auf den strukturellen Bauplan der Teilchen zurückführen lassen, bespricht die vorliegende Arbeit die Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln und deren Auswirkung auf ihre strukturassoziierten Eigenschaften. Während die Meso- und Mikrostruktur die Größenverteilungen der Aggregate sowie der Primärteilchen beschreibt, definiert die Nanostruktur den molekularen Aufbau der Primärpartikeln, die aus aromatischen Ringstrukturen, den Basisstruktureinheiten, mit statistisch verteilter Längenausdehnung aufgebaut sind.

Bereits Minutolo et al. (1996), Jäger et al. (1999) und Williams et al. (2007) vermuteten einen Einfluss der Ordnung, Ausdehnung und Orientierung der Basisstruktureinheiten auf das wellenlängenabhängige Absorptionsvermögen. Diese Hypothese wird sorgfältig geprüft, wobei ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Strukturgröße und dem Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei monochromatischen Wellenlängen abgeleitet werden kann. Der gefundene Zusammenhang ist linearer Natur und lässt sich auf die mit wachsender Strukturgröße abnehmende optische Bandlückenenergie, die wiederum das Absorptionsvermögen der Partikeln im nahinfraroten Spektralbereich determiniert, zurückführen. Werden nun quantitative Verknüpfungen zwischen einer gesuchten, für eine spezielle Fragestellung relevanten strukturassoziierten Eigenschaft und der nanostruk-

turellen Teilchenkonfiguration abgeleitet, wird deren berührungslose *in situ* Quantifizierung durch die Erfassung leicht zugänglicher Messinformationen möglich. Der Grundsatzbeweis einer schnellen, berührungslosen *in situ* Diagnostik einer exemplarischen strukturassoziierten Teilcheneigenschaft - der Oxidationsreaktivität - wird mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Doppelpuls zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandeszenz, DP-TiRe-LII, im Abgastrakt eines Serienmotors, der sowohl unter stationären als auch transienten Bedingungen betrieben wird, erbracht. Damit wird gleichzeitig der erste berührungslose Sensor für Nanostruktur und Oxidationsreaktivität vorgestellt.

Zu verstehen, wie sich Meso-, Mikro- und Nanostruktur während der Partikelbildung in Abhängigkeit von den Bildungsrandbedingungen entwickeln, eröffnet die Möglichkeit einer gezielten Synthese von Teilchen maßgeschneiderter Topologie. Unter Zuhilfenahme neuentwickelter invasiver und laseroptischer Methoden wird deshalb die Dynamik der Strukturveränderung der in Gegenstromflammen synthetisierten Teilchen während ihrer Bildungssequenz untersucht. Sowohl der Primärteilchendurchmesser als auch die Längenausdehnung der Basisstruktureinheiten wachsen mit zunehmendem Volumenbruch. Folgerichtig sind Mikro- und Nanostruktur miteinander korreliert, wobei lange Struktureinheiten in vergleichsweise große Partikeln eingebettet sind und *vice versa*.

Ein abschließender Aspekt widmet sich der Aufklärung der Strukturveränderung während der Partikeloxidation mit molekularem Sauerstoff, wobei der Fokus auf die Abhängigkeit von der initialen Teilchenstruktur gelegt wird. Die Mesostruktur verändert sich mit wachsendem Oxidationsfortschritt stetig, da die Partikeldichte der Aggregate durch vollständige Oxidation einzelner Teilchen abnimmt und sich folglich auch der Aggregatdurchmesser reduziert. Die Veränderung der Mikrostruktur bewegt sich in Abhängigkeit der nanostrukturellen Konfiguration zwischen zwei gekoppelten Grenzfällen, der internen und der Oberflächenoxidation. Reaktionsfreudige Teilchen, die aus kurzen, gekrümmten Basisstruktureinheiten aufgebaut sind, reagieren bevorzugt in einer Oberflächenoxidation. Hingegen neigen Teilchen mit langen Basisstruktureinheiten zur internen Oxidation und verlieren vergleichsweise langsam an Masse. Einer Fragmentierung langer Struktureinheiten folgt die Konversion der einzelnen Segmente.

Abstract

The nature of carbon nanoparticles is ambivalent. With a production scale of > 13 Mt/a, carbon nanoparticles represent the most produced nanomaterial worldwide (Singh und Vander Wal 2019). Nano-sized particles are employed as functional- or electro-material, however, are also encountered in aerosols from combustion, as pollutants from fires, energy conversion processes, and internal combustion engines. The total global emissions of not-intended nanoparticles are in the same order of magnitude as for intended manufacturing (Bond et al. 2013). In this regard, they pose health hazards (Kennedy 2007) and contribute to global warming (Ramanathan und Carmichael 2008). Since both, their positive and negative aspects, originate from their structural nature, this work addresses the structure of carbon nanoparticles and its effect on the structure-associated properties. While the meso- and microstructure relate to the size distributions of the aggregates and primary particles, the nanostructure defines the molecular structure. On the molecular scale carbon nanoparticles are composed of graphene-like layers as structural units of statistically distributed length.

Previously, Minutolo et al. (1996), Jäger et al. (1999) and Williams et al. (2007) presumed an effect of the order, expansion, and the orientation of basic structural units on the wavelength-dependent absorption behavior. This hypothesis is thoroughly tested, deriving a quantitative relationship between the length of the basic structural units and the ratio of the refractive index function for absorption at two wavelengths. The correlation is found to be linear and relates to the optical band gap energy, which decreases with increasing layer length. In turn, the optical band gap energy determines the absorption capacity of the particles in the near-infrared spectral range. Once quantitative correlations between a desired structure-associated particle property and nanostructure are derived, their non-intrusive *in situ* diagnostics become accessible by recording readily available sensing information. The proof-of-principle for a rapid *in situ* diagnostics of an exemplary structure-associated particle property, i.e., oxidation reactivity, is provided employing dual-pulse time-resolved laser-induced incandescence, DP-TiRe-LII, down-

stream of an engine running under both steady-state and transient operating conditions. Consequently, the first non-intrusive sensor for nanostructure and oxidation reactivity is introduced.

The understanding of the evolution of meso-, micro-, and nanostructure during particle formation, provides the opportunity for targeted synthesis of particles with tailored topologies and structure-associated properties relevant for practical applications. Using novel intrusive and laser-based techniques, this work investigates the structural transformation of particles formed in counter-flow flames. Both the size of the primary particles and that of basic structural units grow with increasing volume fraction. Consequently, micro- and nanostructure are correlated, with extended basic structural units embedded in large-scaled particles and *vice versa*.

A final aspect is devoted to the elucidation of the structural transition during particle oxidation with molecular oxygen, focusing on the dependence on the initial particle structure. First, mesostructure changes continuously as oxidation proceeds, with the aggregate particle density decreasing due to complete oxidation of single primary particles. As a result, the aggregates reduce in size. Depending on the nanostructural configuration, the transformation of microstructure moves between two coupled cases, i.e., internal and surface oxidation. Reactive particles consisting of short, curved basic structural units tend to surface oxidation, while particles consisting of extended layers are prone to internal oxidation. Fragmentation of layers is followed by conversion of the resulting segments.

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut, Teilinstitut und Lehrstuhl für Verbrennungstechnik, sowie dem Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis, für seine fortwährende Unterstützung und Förderung, das in mich gesetzte Vertrauen und die großen Freiheiten, die er mir bei der Beantwortung von Forschungsfragen ließ.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Will, dem Leiter des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), möchte ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn danke ich für seine beispiellose Betreuung und Förderung sowie die vielen wertvollen Ratschläge.

Mein ausdrücklicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Suntz, der die laseroptischen Experimente betreute und durch zahlreiche Diskussionen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Für ihre richtungsweisende Förderung während meines Studiums möchte ich mich bei Prof. Dr. Lynn M. Russell von der University of California San Diego (UCSD) sowie Prof. Dr. Reinhard Nießner und Prof. Dr. Christoph Haisch von der Technischen Universität München (TUM) bedanken.

Frau Dr.-Ing. Heike Störmer vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT sei für die zahllosen Stunden am Elektronenmikroskop und die fruchtbare Kooperation gedankt. Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden am Institut für Kolbenmaschinen (IFKM) des KIT durchgeführt. Ich möchte mich daher bei den Herren Prof. Dr. sc. techn. Thomas Koch, Dr.-Ing. Heiko Kubach, Dr.-Ing. Amin Velji und insbesondere Dr.-Ing. Sergej Koch für die gewährte Messzeit und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Ich bedanke mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen für zahlreiche Diskussionen, gemeinsame Erforschungen, kluge Ideen sowie die kolle-

giale und freundschaftliche Zusammenarbeit. Hervorheben möchte ich Frau Dr.-Ing. Alexandra Loukou und die Herren Dr.-Ing. Thomas von Langenthal, Dr.-Ing. Björn Stelzner sowie Dipl.-Ing. Petros Vlavakis. Meinen zahlreichen engagierten und wissbegierigen Studentinnen und Studenten, die mich im Rahmen ihrer wissenschaftlichen Abschlussarbeiten oder Hilfstätigkeiten unterstützten, sei herzlich gedankt. Insbesondere Maurus Bauer, M.Sc., und Fabian Hardock, M.Sc., die eine prämierte Arbeit verfassten, sowie Daniel Kretzler, M.Sc., verdienen eine besondere Erwähnung. Zwei von ihnen sind jetzt meine Kollegen.

Meinen Liebsten danke ich für ihre bedingungslose Zuversicht, ihr liebevolles Verständnis, ihre endlose Geduld und ihre immerwährende Unterstützung.

Veröffentlichungen

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden bereits als *peer-reviewed* Artikel in Fachzeitschriften veröffentlicht. Die Eigenbeiträge an den Publikationen sind im Anhangskapitel G gesondert ausgewiesen.

- i. **Hagen, F. P.**, Rinkenburger, A., Günther, J., Bockhorn, H., Niessner, R., Suntz, R., Loukou, A., Trimis, D., Haisch, C. (2020). Spark discharge-generated soot: Varying nanostructure and reactivity against oxidation with molecular oxygen by synthesis conditions. *J. Aerosol Sci.* 143:105530.
- ii. Koch, S., Kubach, H., Velji, A., Koch, T., **Hagen, F. P.**, Bockhorn, H., Loukou, A., Trimis, D., Suntz, R. (2020). Impact of the Injection Strategy on Soot Reactivity and Particle Properties of a GDI Engine. *SAE Tech.* 2020-01-0392.
- iii. **Hagen, F. P.**, Hardock, F., Koch, S., Sebbar, N., Bockhorn, H., Loukou, A., Kubach, H., Suntz, R., Trimis, D., Koch, T. (2021). Why Soot is not Alike Soot: A Molecular/Nanostructural Approach to Low Temperature Soot Oxidation. *Flow Turb. Combust.* 106:295-329.
- iv. **Hagen, F. P.**, Bockhorn, H., Störmer, H., Loukou, A., Suntz, R., Trimis, D. (2021). Nanostructural and morphological characteristics of single soot aggregates during low-temperature oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 38:1153-1161.
- v. Appel, D., **Hagen, F. P.**, Wagner, U., Koch, T., Bockhorn, H., Trimis, D. (2021). Influence of Low Ambient Temperatures on the Exhaust Gas and Deposit Composition of Gasoline Engines. *J. Energy Resour. Technol.* 143:082306.
- vi. **Hagen, F. P.**, Kretzler, D., Häber, T., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D. (2021). Carbon nanostructure and reactivity of soot particles from non-intrusive methods based on UV-VIS spectroscopy and time-resolved laser-induced incandescence. *Carbon* 182:634-654.

- vii. **Hagen, F. P.**, Suntz, R., Bockhorn, H., Trimis, D. (2022). Dual-pulse laser-induced incandescence to quantify carbon nanostructure and related soot particle properties in transient flows – Concept and exploratory study. *Combust. Flame* 243:112020.
- viii. Koch, S., **Hagen, F. P.**, Büttner, L., Hartmann, J., Velji, A., Kubach, H., Koch, T., Bockhorn, H., Trimis, D., Suntz, R. (2022). Influence of global operating parameters on the reactivity of soot particles from direct injection gasoline engines. *Emission Contr. Sci. Technol.* 8:9-35.
- ix. **Hagen, F. P.**, Vlavakis, P., Seitz, M., Klövekorn, T., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D. (2023). Soot nanoparticle sizing in counterflow flames using in-situ particle sampling and differential mobility analysis verified with two-color time-resolved laser-induced incandescence. *Proc. Combust. Inst.* 39:1119-1128.
- x. **Hagen, F. P.**, Kretzler, D., Koch, S., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D., Kubach, H., Velji, A., Koch, T. (2023). On-line monitoring of carbon nanostructure and soot reactivity in engine exhaust by dual-pulse laser-induced incandescence. *Combust. Flame* 254:112850.
- xi. **Hagen, F. P.**, Vlavakis, P., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D. (2023). From molecular to sub- μm scale: The interplay of precursor concentrations, primary particle size, and carbon nanostructure during soot formation in counter-flow diffusion flames. *Combust. Flame* 258:112729.
- xii. Kalbhor, A., Schmitz, R., Ramirez, A., Vlavakis, P., **Hagen, F. P.**, Ferraro, F., Braun-Unkhoff, M., Kathrotia, T., Riedel, U., Trimis, D., van Oijen, J., Hasse, C., Mira, D. (2024). Experimental and numerical investigation on soot formation and evolution of particle size distribution in laminar counterflow ethylene flames. *Combust. Flame* 260:113220.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	i
Abstract	iii
Vorwort	v
Veröffentlichungen	vii
Abkürzungen & Symbole	xv
1 Einleitung & Motivation	1
1.1 Kohlenstoffnanopartikeln - ein Überblick	2
1.1.1 Ein Funktionsmaterial als Schadstoff?	3
1.1.2 Die Struktur im Mittelpunkt	5
1.2 Motivation & Forschungssystematik	11
1.3 Aufbau der Arbeit	14
2 Theoretische Grundlagen	17
2.1 Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln	17
2.1.1 Struktur der Aggregate	17
2.1.2 Struktur der Primärteilchen	19
2.1.3 Nanostrukturelle Konfiguration	21
2.2 Strukturassoziierte Eigenschaften	24
2.2.1 Optische Eigenschaften	24
2.2.1.1 Mie-Streuung in der Rayleigh-Näherung	26
2.2.1.2 Absorption - Makroskopische Kenngrößen	27
2.2.1.3 Absorption π -konjugierter Strukturen	28
2.2.1.4 Ein nanostruktureller Ansatz zur Interpretation der Brechungsindex-Absorptionsfunktion	34
2.2.2 Oxidation & Reaktivität	38
2.2.2.1 Zur Oxidationskinetik	41

2.2.2.2	Reaktivitätsbegriff & -index	42
2.2.2.3	Verknüpfung von Strukturebenen & Reaktivität: Ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung	43
2.3	Dynamik der Strukturveränderung	44
2.3.1	Teilchenbildung	45
2.3.2	Teilchenoxidation	49
3	Grundlagen der Strukturquantifizierung	53
3.1	<i>Ex situ</i> Strukturanalyse	53
3.1.1	Elementaranalyse	55
3.1.2	Gassorptionsmethode zur Oberflächenanalyse	55
3.1.3	Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie	56
3.1.4	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	57
3.1.4.1	Entstehung von Phasenkontrastaufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop	57
3.1.4.2	Zum Phasenkontrasttransfer	58
3.1.4.3	Zur Interpretierbarkeit von Phasenkontrastaufnahmen	62
3.1.4.4	Analyse der Primärpartikelgrößenverteilung	64
3.1.4.5	Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale	66
3.2	<i>In situ</i> Strukturanalyse	77
3.2.1	Invasive, <i>in situ</i> Strukturanalyse	77
3.2.1.1	Differentielle Mobilitätsanalyse	77
3.2.1.2	Aerosol UV-VIS Spektroskopie	81
3.2.2	Nichtinvasive, <i>in situ</i> Strukturanalyse	82
3.2.2.1	Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz	82
3.2.2.2	Drei Anregungswellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz	87
3.2.2.3	Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz	97
4	Kohlenstoffnanopartikeln & experimentelle Methodik	109
4.1	Kohlenstoffnanopartikelsysteme	109
4.2	Optische Aerosolmesszelle	111
4.3	Teilchensynthese im Gegenstrombrenner	114
4.3.1	Gegenstrombrenner nach Niemann et al. (2015)	118
4.3.2	Aerosolsonde zur invasiven <i>in situ</i> Probenahme	120

4.3.3	Invasive thermophoretische Probenahme	124
4.3.4	Variation der Syntheserandbedingungen	124
4.4	Kolbenmotor als Partikelsynthesereaktor	125
4.4.1	Variation der Syntheserandbedingungen	126
4.5	Strömungsrohrreaktor	128
4.6	Thermogravimetrische Analyse	131
4.6.1	Reaktivitätsanalyse via Temperatur-programmierter Oxidation	131
4.6.2	Einzelpartikeloxidation: Thermowaage als Oxidationsreaktor	135
5	Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & strukturassozierten Eigenschaften	137
5.1	Charakterisierung der Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln	137
5.1.1	Struktur der Aggregate	137
5.1.2	Struktur der Primärteilchen	138
5.1.3	Nanostrukturelle Konfiguration	140
5.2	Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & optischen Teilcheneigenschaften	147
5.3	Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & dem Reaktivitätsindex der Teilchen	154
5.4	Optische Eigenschaften zur Bestimmung des Reaktivitätsindex?	160
6	Dynamik der Strukturveränderung bei Partikelbildung & -oxidation	163
6.1	Teilchenbildung in Gegenstromflammen	163
6.1.1	Veränderung der Mikrostrukturebene	168
6.1.2	Veränderung der Nanostrukturebene	172
6.2	Teilchenoxidation	178
6.2.1	Veränderung der Mesostrukturebene	178
6.2.2	Veränderung der Mikrostrukturebene	183
6.2.3	Veränderung der Nanostrukturebene	188
7	<i>In situ</i> Quantifizierung strukturassoziierter Eigenschaften	193
7.1	<i>Ex situ</i> Quantifizierung von Struktur & Reaktivität	194
7.2	Berührungslose <i>in situ</i> Quantifizierung	197
8	Zusammenfassung & Ausblick	207
	Literaturverzeichnis	215

A	Zu den theoretischen Grundlagen	263
A.1	Mie-Streuung in der Rayleigh-Näherung	263
A.2	Rayleigh-Debye-Gans Theorie fraktaler Aggregate	264
B	Zu den Grundlagen der Strukturquantifizierung	267
B.1	Zur <i>ex situ</i> Strukturanalyse	267
B.1.1	Elementaranalyse	267
B.1.2	Gassorptionsmethode zur Oberflächenanalyse	267
B.1.3	Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie	268
B.1.4	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	269
	B.1.4.1 Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale	269
B.2	Zur <i>in situ</i> Strukturanalyse	278
B.2.1	Differentielle Mobilitätsanalyse	278
B.2.2	Aerosol UV-VIS Spektroskopie	279
B.2.3	Karlsruher Modell zur Bestimmung der Primärteilchengrößenverteilung via zeitaufgelöster laserinduzierter Inkandeszenz	280
B.2.4	Drei-Wellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz	282
B.2.5	Kalibrierung der Volumenkonzentration	282
B.2.6	RDG-FA und Rayleigh-Streulichtkorrekturen	285
B.2.7	Validierungsexperimente der Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz	286
C	Zur experimentellen Methodik	295
C.1	Aerosolgeneration via Atomizer-Aerosolgenerator	295
C.2	Aerosolgeneration via Graphitfunkengenerator	296
C.3	Aerosolsonde zur invasiven <i>in situ</i> Probenahme	296
C.4	Analyse des Verdünnungsverhältnisses der Aerosolsonde	297
C.5	Quadrupol-Massenspektrometer	301
C.6	Photoakustische Spektroskopie	301
C.7	Thermogravimetrische Analyse	302
	C.7.1 Reaktivitätsanalyse via Temperatur-programmierter Oxidation	302
	C.7.2 Einzelpartikeloxidation: Thermogravimetrische Analyse als Oxidationsreaktor	303

D	Zu den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & strukturassoziierten Eigenschaften	305
D.1	Zur Charakterisierung der Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln	305
D.1.1	Struktur der Aggregate	305
D.1.2	Struktur der Primärteilchen	305
D.1.3	Nanostrukturelle Konfiguration	307
D.2	Zu den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & optischen Teilcheneigenschaften	309
D.3	Zu den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & dem Reaktivitätsindex der Teilchen	309
E	Zur Dynamik der Strukturveränderung bei Partikelbildung & -oxidation	319
E.1	Zur Teilchenbildung in Gegenstromflammen	319
E.1.1	Mikrostrukturebene	320
E.1.2	Nanostrukturebene	321
E.2	Zur Teilchenoxidation	322
E.2.1	Mikrostrukturebene	322
E.2.2	Strukturassoziierte Eigenschaften	324
E.2.3	Temperaturabhängigkeit der Strukturveränderung	325
F	Zur <i>in situ</i> Quantifizierung strukturassoziiierter Eigenschaften	329
G	Zu den Eigenbeiträgen an den Veröffentlichungen	331

Abkürzungen & Symbole

Abkürzungen

2C	Zwei Farben
3WE-TiRe-LII	Drei Anregungswellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz
AAG	Atomizer-Aerosolgenerator
ABF	Teilchenbildungsmodell nach Appel et al. (2000)
BC	Black Carbon
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer et al. (1938)
BP	Verbindungspunkt
BSU	Basisstruktureinheit
CB	Carbon Black
C/H	Molares Kohlenstoff-zu-Wasserstoff Verhältnis
CHT	Circular-Hough-Transformation
CNP	Kohlenstoffnanopartikel
CPC	Kondensationskernzähler
CV	Regelventil
CVS	Teilstromverdünnungssystem
DLCA	Diffusionslimitierte Clusteraggregation
DMA	Differentieller Mobilitätsanalysator
DP-TiRe-LII	Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz

DR	Verdünnungsverhältnis
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FWHM	Halbwertsbreite
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
GDI	Benzindirekteinspritzung
GDIS	Kohlenstoffnanopartikelsysteme synthetisiert im direkteinspritzenden Kolbenmotor
GHT	Generalisierte-Hough-Transformation
GPF	Ottomotorischer Partikelfilter
HAFD	Höhe über dem Brennstoffkanal
HOMO	Höchstes, im Grundzustand besetztes Molekülorbital
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ISF-5	5. <i>International sooting flame workshop</i>
KaMEA	Karlsruher Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale
LAC	Lichtabsorbierender Kohlenstoff
LFR	Laserenergiedichteregime, für das $\dot{Q}_{sub} \approx 0$ W gilt.
LII	Laserinduzierte Inkandeszenz
LUMO	Niedrigstes, im Grundzustand unbesetzte Molekülorbital
MFC	Massendurchflussregler
MFS	Kohlenstoffnanopartikelsysteme synthetisiert in Modellflammen
ND	Neutraldichte

NIR	Nahinfraroter Spektralbereich, $\lambda = 780 \dots 3000$ nm
NMP	N-Methyl-Pyrrolidon
PAK	Polyaromatischer Kohlenwasserstoff
PAS	Photoakustische Spektroskopie
PFI	Saugrohreinspritzung
PMT	Photomultiplier
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RDG-FA	Rayleigh-Debye-Gans Theorie fraktaler Aggregate
ROI	Region von Interesse
SDS	Kohlenstoffnanopartikelsysteme synthetisiert im Plasma einer Funkenentladung
SDG	Graphitfunkengenerator
SEM	Sekundärelektronenvervielfacher
SFF	Teilchenbildungsflammen
SMPS	Differentielle Mobilitätsanalyse
SOA	Sekundäre organische Aerosole
TEM	Transmissionselektronenmikroskop/-ie
TiRe-LII	Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TWC	Drei-Wege-Katalysator
UV	Ultravioletter Spektralbereich, $\lambda = 100 \dots 400$ nm
VIS	Sichtbarer Spektralbereich, $\lambda = 400 \dots 780$ nm
VP	Vakuumpumpe
WPO	Schwaches Phasenobjekt
ZOT	Oberer Totpunkt im Arbeitstakt, Zünd-OT

Physikalische Naturkonstanten

h	Planck'sches Wirkungsquantum, $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34}$ J s
\hbar	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum, $\hbar = h/2\pi$
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$ J/K
m_e	Elektronenmasse, $m_e = 9.1093837015 \cdot 10^{-31}$ kg
N_A	Avogadro-Konstante, $N_A = 6.02214086 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
π	Kreiszahl, $\pi = 3.14159 \dots$
q_e	Elementarladung, $q_e = 1.602176634 \cdot 10^{-19}$ C
\mathfrak{R}	Universelle Gaskonstante, $\mathfrak{R} = 8.314 \dots$ J/mol K

Lateinische Symbole

a	Formparameter der \mathcal{G} -Verteilungsfunktion
A_{ads}	Querschnittsfläche eines Adsorbatmoleküls
b	Skalenparameter der \mathcal{G} -Verteilungsfunktion
c_λ	Phasen- oder Lichtgeschwindigkeit
c_s	Spezifische Wärmekapazität eines Teilchens
C_{cal}	Kalibrierkonstante zur Temperaturbestimmung via Planck'schem Strahlungsgesetz
C_{fit}	Allgemeine Anpassungskonstante
C_s	Sphärischer Aberrationskoeffizient
C_{sca}	Streukonstante der RDG-FA Theorie
CMD_i	Geometrischer Mittelwert der logarithmischen Normalverteilung des Durchmessers d_i , mit $d_i = d_G, d_m$ und d_p .
d_G	Gyrations- oder Trägheitsdurchmesser
d_m	Mobilitätsdurchmesser
d_p	Primärteilchendurchmesser
D_f	Fraktale Dimension
DR	Verdünnungsverhältnis
e	Euklidischer Abstand
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
E_{el}	Elektrische Feldstärke
E_j	Energieeigenwerte
E_{OG}	Optische Bandlückenenergie

$E(m, \lambda)$	Brechungsindex-Absorptionsfunktion
f_i	Laserpulsenergiedichte der Wellenlänge λ_i
f_{rep}	Repetitionsfrequenz
f_{SDG}	Entladungsfrequenz des SDG
f_V	Volumenbruch des Aerosols
f_V^∞	Finaler Volumenbruch des Aerosols
f_M	Massenbruch des Aerosols
Δf	Defokus
$\Delta f_{Scherzer}$	Defokus nach Scherzer (1949)
$F(m, \lambda)$	Brechungsindex-Streufunktion
\mathcal{F}	Fourier-Transformation
\mathcal{F}^{-1}	Inverse Fourier-Transformation
$\mathcal{G}(a, b, N_{px})$	Gammaverteilung
$G(\lambda, d_G, D_f)$	Korrekturfunktion für den Strukturfaktor im Guinier-Regime
\hat{H}_e	Hamilton-Operator
$\Delta H_{sub}(T_P)$	Temperaturabhängige Sublimationsenthalpie
$HAFD$	Höhe über dem Brennstoffkanal
I	Intensität der Welle
I_0	Intensität der initialen Lichtwelle
I_{GS}	Grauwert
I_{sca}	Intensität der am Primärteilchen elastisch gestreuten Lichtwelle
I_{sca}^{agg}	Intensität der am fraktalen Aggregat elastisch gestreuten Lichtwelle
j	j -tes Energieniveau

j_{HOMO}	Energieniveau des HOMO
j_{LUMO}	Energieniveau des LUMO
$k(\lambda)$	Komplexer Anteil des komplexen Brechungsindex
$k_{0,ox}$	Präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor
k_C	Geschwindigkeitskonstante der Koagulation
k_{cond}	Wärmeübergangskoeffizient
k_f	Fraktaler Vorfaktor
$k'_{ox}, k''_{ox}, k'''_{ox}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
k_{SG}	Geschwindigkeitskonstante des Oberflächenwachstums
\vec{k}	Raumfrequenz, $\vec{k} = [\nu_x \nu_y]$
K_G	Geometriefaktor der resonanten Zelle
L_{CF}	Trennungsabstand der Kanäle des Gegenstrombrenners nach Niemann et al. (2015)
L_x	integrale Absorptionslänge
m	Masse
$m(\lambda)$	Komplexer Brechungsindex, $m(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$
m_P	Partikelmasse
m_{P0}	Initiale Partikelmasse
m_R	Monomerbausteine einer Basisstruktureinheit
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
M	Molare Masse
M_i	Molare Masse der i -ten Gasspezies
$\mathcal{M}(i, j)$	Grauwertmatrix
$\mathcal{M}_{Top-Hat}$	Top-Hat transformierte Grauwertmatrix

$MAC(\lambda)$	Massenspezifischer Absorptionsquerschnitt
n	Anzahl
$n(\lambda)$	Realteil des komplexen Brechungsindex
n_{ads}	Stoffmenge an Adsorbat
n_e	Anzahl der Elementarladungen
n_m	Via differentieller Mobilitätsanalyse analysierte Partikelanzahldichte
n_p	Partikelanzahldichte
N_{act}	Anzahl aktiver Zentren
N_g	Anzahl an Gasspezies
N_p	Primärteilchenanzahl
N_p^∞	Finale Primärteilchenanzahl
N_{px}	Pixelanzahl
p	Absolutdruck
p_∞	Umgebungsdruck
p_0	Druck in der Aerosolsondenspitze
$p_{D,1}$	Druck der ersten Verdünnungsstufe
$p_{D,2}$	Druck der zweiten Verdünnungsstufe
p_{rail}	Einspritzdruck
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
Δp_0	Treibende Druckdifferenz der Aerosolsonde
$P(d_i)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Durchmessers d_i , mit $d_i = d_G, d_m$ und d_p .
$P(\Lambda)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Strukturlänge

$P(\chi)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Separationsabstandes
$P(\tau)$	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der Tortuosität
$PCTF(\vec{k})$	Phasenkontrasttransferfunktion
$PSF(\vec{r})$	Punktspreizfunktion
$ \vec{q} $	Streuvektor
Q_{abs}	Zeitintegrierte absorbierte Laserenergie
\dot{Q}_{abs}	Quellterm der Laserabsorption
\dot{Q}_{cond}	Quellterm der Wärmeleitung
\dot{Q}_{rad}	Quellterm der Wärmestrahlung
\dot{Q}_{sub}	Quellterm der Sublimation
r	Korrelationskoeffizient nach Pearson
r_i	Radius, mit $i = 1, 2$.
r_{ox}	Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation
\vec{r}	Lateralkoordinaten $\vec{r} = [x \ y]$
R^2	Bestimmtheitsmaß
s_i	Wegstrecke, mit $i = 1, 2$.
s_{st}	Massenbruch der stöchiometrischen Mischung
S	Strukturelement
$S(\vec{q} , d_G/2)$	Fraktaler Strukturfaktor
S_{LII}	Zeitaufgelöstes laserinduziertes Inkandeszenzsignal
S_{LII}^*	Maximum des zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandeszenzsignals
S_v	Spezifische Festkörperoberfläche
SOI	Einspritzzeitpunkt

t	Zeit
t_{ox}	Oxidationszeit/-fortschritt
t_{rise}	Anstiegszeit
Δt	Zeitlicher Verzug
Δt_L	Pulsdauer
T	Absolute Temperatur
T_1	Temperatur des Oxidatorstroms
T_2	Temperatur des Brennstoffstroms
$T_{D,1}$	Gastemperatur der ersten Verdünnungsstufe
$T_{D,2}$	Gastemperatur der zweite Verdünnungsstufe
T_g	Gastemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{max}	Temperatur bei maximaler Umwandlungsrate
T_{ox}	Oxidationstemperatur
T_P	Partikeltemperatur
T_{P0}	Partikeltemperatur vor Laserpulsheizen
T_P^*	Maximale Partikeltemperatur nach Laserpulsheizen
T_R	Reaktortemperatur
T_s	Temperatur der entnommenen Flammengasprobe
T_{sub}	Sublimationstemperatur
TH	Schwellenwert
TH_{Otsu}	Schwellenwert nach Otsu (1979)
$TH_{Palotas}$	Schwellenwert nach Palotás et al. (1996)

u_1	Geschwindigkeit des Oxidatorstroms
u_2	Geschwindigkeit des Brennstoffstroms
u_p	Partikelgeschwindigkeit
u_{rot}	Rotationsgeschwindigkeit
u_{sub}	Sublimationsgeschwindigkeit
U	Spannung
\hat{V}	Potential
V_{ads}	Adsorbiertes Volumen
V_g	Gasvolumen
V_P	Partikelvolumen
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_A	Aerosolvolumenstrom
$\dot{V}_{D,1}$	Volumenstrom der ersten Verdünnungsstufe
$\dot{V}_{D,2}$	Volumenstrom der zweiten Verdünnungsstufe
\dot{V}_M	Messgasvolumenstrom
\dot{V}_S	Mantelgasvolumenstrom
$W(k, \Delta f)$	Wellenaberrationsfunktion
$WTF(\vec{k})$	Wellentransferfunktion
x	Längenausdehnung
x_{P_i}	Massenanteil der i -ten Topologieklasse
\vec{x}_i	Position des i -ten Primärteilchens innerhalb eines Aggregats
\vec{x}_{MM}	Massenmittelpunkt eines Aggregats
X_{CO}	Volumenanteil von CO bezogen auf den Gesamtvolumenanteil an CO und CO ₂

y_i	Molanteil der i -ten Gasspezies
y_i^*	Experimentell ermittelter Molanteil der i -ten Gasspezies
$Y_B(x)$	Brennstoffmassenanteil am Ort x
Y_{B1}	Brennstoffmassenanteil im Oxidatorstrom
Y_{B2}	Brennstoffmassenanteil im Brennstoffstrom
Y_{Bst}	Stöchiometrischer Brennstoffmassenanteil
$Y_{O_2}(x)$	Sauerstoffmassenanteil am Ort x
$Y_{O_2,1}$	Sauerstoffmassenanteil im Oxidatorstrom
$Y_{O_2,2}$	Sauerstoffmassenanteil im Brennstoffstrom
$Y_{O_2,st}$	Stöchiometrischer Sauerstoffmassenanteil
z	Ladung
$Z(x)$	Mischungsbruch am Ort x
Z_P	Elektrische Mobilität des Partikels
Z_{st}	Stöchiometrischer Mischungsbruch

Griechische Symbole

a_2	Streckungsrate
a_T	Thermischer Akkomodationskoeffizient
a_m	Massen-Akkomodationskoeffizient
β	Heiz-/Kühlrate
γ	Reaktionsordnung
$\Gamma(a)$	Euler'sche Gammafunktion
η_g	Dynamische Gasviskosität
η_i	Dynamische Viskosität der i -ten Gasspezies
η_s	Dynamische Viskosität einer entnommenen Flammengasprobe
θ	Orientierungswinkel einer BSU zur ebenen Elektronenwelle
κ	Isentropenexponent
λ	Luftzahl
λ	Wellenlänge
λ_d	Detektionswellenlänge
λ_d^i	Erste Detektionswellenlänge
λ_d^{ii}	Zweite Detektionswellenlänge
λ_{OG}	Grenzanregungswellenlänge für elektronischen Übergang
λ_{UV}	Wellenlänge, $\lambda_{UV} = 266$ nm oder 355 nm
λ_{VIS}	Wellenlänge, $\lambda_{VIS} = 532$ nm
λ_{NIR}	Wellenlänge, $\lambda_{NIR} = 1,064$ nm
λ_{ref}	Referenzwellenlänge
Λ	Länge einer Basisstruktureinheit

$\bar{\Lambda}$	Mittlere Länge der Basisstruktureinheiten
Λ_{90}	Neuntes Dezil der Strukturlängenhäufigkeitsverteilung
Λ_{max}	Maximum der Strukturlängenhäufigkeitsverteilung
Λ^*	Projizierte Länge einer Basisstruktureinheit
ν	Frequenz
ρ_1	Dichte des Oxidatorstroms
ρ_2	Dichte des Brennstoffstroms
ρ_P	Partikeldichte
ρ_{sub}	Dichte sublimierender C ₃ -Moleküle
$\sigma_{abs}(\lambda, d_P)$	Absorptionsquerschnitt eines Primärteilchens
$\bar{\sigma}_{abs}(\lambda)$	Mittlerer Absorptionsquerschnitt eines Teilchenensembles
$\sigma_{abs}^{agg}(\lambda)$	Absorptionsquerschnitt eines fraktalen Aggregats
$\sigma_{g,i}$	Geometrische Standardabweichung der logarithmischen Normalverteilung des Durchmessers d_i , mit $d_i = d_G, d_m$ und d_P .
$\sigma_{sca}(\lambda, d_P)$	Streuquerschnitt eines Primärteilchens
$\bar{\sigma}_{sca}(\lambda)$	Mittlerer Streuquerschnitt eines Teilchenensembles
$\sigma_{sca}^{agg}(\lambda)$	Streuquerschnitt eines fraktalen Aggregats
Σ_d	Spektrale Antwort des Detektionssystems
τ	Tortuosität einer Basisstruktureinheit
$\hat{\tau}$	Charakteristische Verweilzeit
$\bar{\tau}$	Mittlere Tortuosität der Basisstruktureinheiten
χ	Separationsabstand zwischen zwei Basisstruktureinheit
$\bar{\chi}$	Mittlerer Separationsabstand der Basisstruktureinheiten
φ	Phasenwinkel

Φ	Azimutwinkel
Ψ	Von Streurichtung und Teilchen eingeschlossener Winkel
Ψ_j	j -te Wellenfunktion
Ψ_{sca}	Wellenfunktion der gestreuten Welle
Ψ_0	Wellenfunktion der ungestreuten Welle
Ψ_{mod}	Wellenfunktion der modifizierten Welle
Ω	Raumwinkel
$\omega \dots 4\omega$	Fundamentale sowie zweite, dritte und vierte Harmonische des Nd:YAG Lasers

Dimensionslose Kennzahlen

a	Dimensionsloser Umsatzparameter
\tilde{a}	Teilchengrößenparameter
$C_c(Kn)$	Korrekturfaktor nach Cunningham (1910)
Le	Lewis-Zahl
Kn	Knudsen-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
RI_j	Reaktivitätsindex des j -ten CNP-Systems

1 | Einleitung & Motivation

Nanopartikeln sind als Molekülcluster mit einem geometrischen Durchmesser von $d_p = 1 \dots 100$ nm definiert (Donaldson et al. 2004). Nanoskalige Teilchen verfügen über bestimmte physikochemische Eigenschaften, die sich deutlich von denen des Festkörpers unterscheiden. So ist Gold als glänzendes Edelmetall mit hoher Korrosionsbeständigkeit, einer kubisch-flächenzentrierten Struktur, diamagnetischen Eigenschaften und einem Schmelzpunkt bei $T_m = 1336$ K bekannt. Wird aus genanntem Gold ein Nanopartikel mit einem Durchmesser von $d_p = 5$ nm geformt, reduziert sich sein Schmelzpunkt auf $T_m < 900$ K (Vollath et al. 2018). Halbiert man den Durchmesser des Teilchens, schmilzt es bereits bei Raumtemperatur, wird außerdem magnetisch und ist nicht mehr chemisch-inert. Ganz im Gegenteil, der Goldpartikel mit einem Durchmesser von nunmehr $d_p = 2 \dots 3$ nm ist nun ein ausgezeichneter Katalysator (Roduner 2006). Weist er bei genannter Größe noch metallische Eigenschaften auf, ist also noch elektrisch und thermisch leitfähig, wirkt er bei weiterer Reduktion des Durchmessers als Isolator (Roduner 2006), verändert seine Kristallsymmetrie und formt hohle oder planare Strukturen (Häkkinen et al. 2002, Johansson et al. 2004). Die teilweise einzigartigen Kombinationen aus physikochemischen Eigenschaften und biologischer Reaktivität der Teilchen sind auf die große spezifische Oberfläche und damit deren strukturellen Aufbau zurückzuführen (Roduner 2006, Vollath et al. 2018) - also eine offensichtliche Konsequenz der Nanometerskala.

Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften und der Möglichkeit, diese gezielt manipulieren zu können, sind Nanopartikeln unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung in nahezu allen Bereichen unserer technischen Umwelt zu finden. Nanopartikeln aus Metall- oder Halbmetalloxiden (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), Metallen (Au, Ag, Fe), Halbleitern (CdTe, CdSe, Si) sowie organischen Verbindungen (Dendrimere, Mizellen, Liposomen) finden als Katalysatoren (Roduner 2006), Pigmente in vielfältigen Anwendungsbereichen (Kelesidis et al. 2017, Jeevanandam et al. 2018), Schutz gegen ultraviolette (UV) elektromagnetische Strahlung und Stabilisatoren in Kosmetika (Donaldson et al. 2004, Jeevanandam et al. 2018), Hochleistungswerkstoffen,

-textilien und Funktionsmaterialien (Dresselhaus et al. 1996), Vektoren für pharmazeutische Wirkstoffe (Jeevanandam et al. 2018), Quantendots (Grieve et al. 2000, Dienerowitz et al. 2008) und als Elektromaterialien in Solarzellen oder Batterien (Peining et al. 2012, Kelesidis et al. 2017) Einsatz.

1.1 Kohlenstoffnanopartikeln - ein Überblick

In der vorangegangenen Betrachtung nanoskaliger Systeme wurde eine ganz besondere Klasse an Nanopartikeln nicht berücksichtigt. Die Rede ist von Kohlenstoffnanopartikeln, die Hauptbestandteil weiterer Ausführungen sind und nun detaillierter betrachtet werden sollen. Einige Wissenschaftszweige ordnen spezielle kohlenstoffhaltige Topologien, wie Fullerene, Einzel- und mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren oder -nanofasern¹ der Klasse der Kohlenstoffnanopartikeln zu. Dies wird in dieser Arbeit nicht gemacht. Die im weiteren Verlauf der Arbeit genannten Zahlen und Ausführungen beziehen sich exklusiv auf partikuläre kohlenstoffhaltige Systeme, deren Struktur detailliert in Kap. 2.1 vorgestellt wird. Abschließend sei erwähnt, dass die oben genannten speziellen Kohlenstofftopologien < 3 % des Marktanteils (Dagle et al. 2017) intendiert hergestellter Kohlenstoffnanopartikelsysteme ausmachen und damit - zählt man sie zu genannter Klasse hinzu - nicht mehr als ein Spezialprodukt repräsentieren.

Zuerst jedoch einige wenige Worte zur gewählten Nomenklatur: Der Begriff *Kohlenstoffnanopartikeln* (engl. *carbon nanoparticles*, CNP) ist bewusst gewählt und bemüht sich eine einheitliche Terminologie für unterschiedliche Forschungszweige zu schaffen. Der Hintergrund ist, dass die angesprochenen kohlenstoffhaltigen Teilchen in der Verbrennungsforschung als *Rußpartikeln* oder *-teilchen* (engl. *soot*) bezeichnet werden und damit eine Schadstoffklasse repräsentieren. In der Atmosphärenphysik/-chemie, die sich mit den Wechselwirkungen der Teilchen in der Atmosphäre beschäftigt, werden sie mit *black carbon* (BC) oder *light-absorbing carbon* (LAC) betitelt. In den Materialwissenschaften oder den Bereichen der Funktionsmaterialien wird der Begriff *carbon black* (CB) verwendet, der somit mit dem positiven Charakter der Teilchen in Verbindung steht. Da sich diese Arbeit mit der Struktur der Teilchen unabhängig ihrer Quelle, Nutzung und Wirkung beschäftigt, soll auf

¹ Für eine Übersicht und Klassifizierung dieser speziellen Kohlenstoffstrukturen sei auf Dresselhaus et al. (1996) verwiesen.

Basis der Nomenklatur eine Brücke zwischen der Verbrennungs-, Material- und Atmosphärenforschung geschlagen, und der Begriff Kohlenstoffnanopartikeln - kurz CNP - verwendet werden.

1.1.1 Ein Funktionsmaterial als Schadstoff?

Wie die Überschrift dieses Kapitels impliziert, sind CNP ambivalenter Natur, da sie sowohl Funktionsmaterial als auch einen Schadstoff repräsentieren - ein vermeintlicher Widerspruch, der nachfolgend erläutert wird.

CNP als Funktionsmaterial. Mit einem intendiert hergestellten Jahresaufkommen von ≈ 13 Mt/a (Parkinson et al. 2018, Singh und Vander Wal 2019), sind CNP vor TiO_2 -Partikeln mit < 8 Mt/a das meist produzierte Nanomaterial weltweit. Dabei ist die Tendenz steigend, denn Singh und Vander Wal (2019) prognostizierten eine Produktion von > 19 Mt/a für das Jahr 2022.

CNP entstehen bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe. Grundsätzlich werden vier unterschiedliche industrielle Herstellungsverfahren unterschieden (Wang et al. 2003, Dagle et al. 2017, Khodabakhshi et al. 2020), allerdings deckt das Furnace-Black-Verfahren > 95 % der weltweiten Jahresproduktion (Dagle et al. 2017, Singh und Vander Wal 2019). Dieses dominierende großtechnische Verfahren beruht auf der Sprayverbrennung von Erdöldestillaten in einer Erdgaspilotflamme und dem Quechen des partikelbeladenen Heißgases (Wang et al. 2003). Im Gegensatz dazu basiert das industriell am zweithäufigsten eingesetzte Gas-Black-Verfahren auf einer brennstoffreichen Erdgasflamme, die an einer gekühlten Oberfläche gequenchet wird (Wang et al. 2003). In kleineren Mengen werden CNP auch in Thermalverfahren, die auf der thermischen Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Edukte in Inertgas beruhen, oder Plasma-Prozessen hergestellt (Dagle et al. 2017, Khodabakhshi et al. 2020).

Je nach Reinheit und Qualität der Partikeln gaben Dagle et al. (2017) sowie Parkinson et al. (2018) einen durchschnittlichen weltweiten Produktpreis von ungefähr 1 k€/t an. Skaliert mit der Jahresproduktion ergibt sich ein weltweiter Jahresumsatz von > 13 M€/a. Die Anwendungen der CNP sind vielfältig und erstrecken sich über nahezu alle Bereiche unseres täglichen Lebens. So werden sie beispielsweise als Pigmente in Lacken, Druckerfarben oder Kosmetika, wie Mascara oder Eyeliner, eingesetzt (Wang et al. 2003, Singh und Vander Wal 2019). Außerdem finden sie als Katalysatoren oder Träger von katalytisch-aktiven Teilchen in der chemischen Industrie oder

Energieverfahrenstechnik Anwendung (Wang et al. 2003, Dagle et al. 2017, Khodabakhshi et al. 2020, Riley et al. 2021). Gemäß Seidelt et al. (2006) besteht ein Reifen zu ungefähr 22 wt.-% aus CNP, die seine mechanischen Eigenschaften maßgeblich bestimmen (Ulmer 1996). Des Weiteren dienen sie als Anker für lumineszierende funktionelle Gruppen (Sun et al. 2006, Lim et al. 2015). In Polymerwerkstoffen sind die Partikeln neben dem Schutz vor Photooxidation primär für deren Antistatik und damit die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich (Medalia 1986, Khodabakhshi et al. 2020). Letztere Eigenschaft qualifiziert die Partikeln auch als Elektromaterial, weshalb sie in Batterien, Brennstoffzellen (Probst und Grivei 2002, Riley et al. 2021), Sensoren (Hu et al. 2020, Saini et al. 2021) sowie Solarzellen (Moghadam und Ranjbar 2019, Iyer et al. 2022) Einsatz finden.

CNP als Schadstoff. Vergleichbar zur intendierten Herstellung von CNP, finden sie sich ebenso in Aerosolen aus Verbrennungsprozessen kohlenstoffhaltiger Brennstoffe - ungewollt als Schadstoffe in Schadensfeuern, Energieumwandlungsprozessen und verbrennungsbasierten Antrieben (Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina 2019). Die globalen Gesamtemissionen von CNP aus genannten Quellen gaben Bond et al. (2013) mit 7.5 Mt/a an. Damit wird klar, dass die als Schadstoffe in die Atmosphäre emittierten Partikeln verglichen mit der intendierten Herstellung von gleicher Größenordnung sind.

In der Atmosphäre begünstigen die Partikeln die Wolkenbildung durch heterogene Kondensationseffekte und reduzieren aufgrund ihres Absorptionsvermögens, auf das später detailliert eingegangen wird, die Wolkenalbedo (Andreae und Crutzen 1997, Ramanathan und Carmichael 2008). Die dennoch von den Wolken gestreuten Lichtwellen werden von Partikeln oberhalb der Wolkendecke absorbiert, strahlen also nicht ins Weltall, und tragen somit zum Treibhauseffekt bei (Ramanathan und Carmichael 2008). Zudem lagern sich luftgetragene CNP auf den Eisflächen der Arktis oder auf Inlandsgletschern ab, absorbieren dort energiereiche, ultraviolette Photonen, erhöhen die Bodentemperatur, reduzieren gleichzeitig die Eis- und Schneenalbedo und beschleunigen somit auf zweifachem Wege die Eisschmelze (Ramanathan und Carmichael 2008, Bond et al. 2013). Basierend auf den drei genannten Mechanismen kamen Ramanathan und Carmichael (2008) sowie Bond et al. (2013) zu dem Schluss, dass CNP mit einem Strahlungsantrieb von $+1.1 \text{ W/m}^2$ nach CO_2 mit $+1.8 \text{ W/m}^2$ (Feldman et al. 2015) den zweitgrößten Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt leisten. Unter Einbeziehung der

von Forster et al. (1997) genannten Klimasensitivitätsparameter entsprechen die Strahlungsantriebe einer Temperaturerhöhung von +1.0 K für CNP beziehungsweise +1.7 K für CO₂.

Doch die emittierten Schadstoffpartikeln beeinflussen nicht nur das globale Klima negativ, sondern stehen auch im Verdacht sich verhängnisvoll auf die menschliche Gesundheit auszuwirken (Sydbom et al. 2001, Kennedy 2007). Obwohl der genaue Wirkmechanismus der lungengängigen und luftgetragenen Partikeln im menschlichen Körper nicht restlos geklärt ist, gibt es ein erhöhtes Risiko von Lungenkrankheiten wie Asthma, Lungenentzündungen, Blut- und Lungenkrebs bei erhöhter Belastung an CNP (Sydbom et al. 2001, Kennedy 2007, Stampfl et al. 2011, Schreiber et al. 2016).

Fazit. Abhängig vom Beobachtungspunkt sind CNP entweder ein technologisch-fortschrittliches Funktionsmaterial oder ein den Klimawandel und die menschliche Gesundheit signifikant negativ beeinflussender Schadstoff. Im nächsten Kapitel soll gezeigt werden, dass die positiven und negativen Charakteristiken eng miteinander verknüpft sind und sich wahrscheinlich in ihrer Gesamtheit auf die Struktur der Teilchen zurückführen lassen.

1.1.2 Die Struktur im Mittelpunkt

Welcher Wert entspricht der elektrischen Leitfähigkeit oder der Massendichte von CNP? Wie groß ist der Streu- und der Absorptionsquerschnitt der Teilchen? Welche Reaktionsgeschwindigkeit ist CNP mit molekularem Sauerstoff zuzuordnen? Oder ganz allgemein: Wieso gibt es keine tabellierten Stoffwerte der Teilchen?

Die Antwort auf diese Fragen ist, dass CNP keine wohldefinierten Eigenschaften besitzen. Vielmehr gehorcht diese Klasse der Nanopartikelsysteme einem übergeordneten strukturellen Bauplan. Die Ausprägung der einzelnen Strukturebenen ist jedoch variabel. Das erklärt auch die teilweise sehr unterschiedlichen makroskopischen Partikeleigenschaften.

Bei CNP können verschiedene Strukturebenen unterschieden werden. Die erste Ebene beschreibt die Morphologie und Größenverteilung der aus Primärteilchen zusammengesetzten Aggregate mit fraktaler Geometrie. Das erste Moment der Trägheitsdurchmessergrößenverteilung der Aggregate liegt je nach Herstellungshistorie, Packungsdichte, fraktaler Dimension und Anzahl an gebundenen Primärpartikeln zwischen $d_G = 10...500$ nm (Smallwood et al. 2002). Die zweite Strukturebene beschreibt die quasi-sphärischen

Primärpartikeln, deren Durchmesser im Vergleich zur Aggregatebene um eine Größenordnung reduziert ist und in der Größenordnung $d_p = 5 \dots 50$ nm liegt (Bockhorn et al. 1987). Die Kombination der zwei Strukturebenen bestimmt die spezifische Oberfläche des Teilchenensembles (Wang et al. 2003). Die dritte Strukturebene - oder Nanostrukturebene - beschreibt den molekularen Aufbau der Teilchen, die aus zusammengelagerten, komplexen aromatischen Ringstrukturen, also Graphen-ähnlichen Schichten aufgebaut sind (Su et al. 2004). Die geometrischen Abmessungen der komplexen Ringstrukturen sind, verglichen mit den Primärpartikeln, erneut um eine Größenordnung reduziert und demnach zwischen $\Delta = 0.3 \dots 5.0$ nm lang (Vander Wal et al. 2004a). Länge, Abstand und Krümmung der Graphen-ähnlichen Basisstruktureinheiten, an denen auch Heteroatome kovalent gebunden sein (Frank et al. 2013) können, sind gleichzeitig ein Maß für den pseudo-kristallinen Aufbau der Primärteilchen.

Für die einleitend angeführten sehr unterschiedlichen Anwendungsbeispiele und Einsatzgebiete der CNP ist eine optimale Abstimmung der Ausprägung und Geometrie der drei genannten Strukturebenen notwendig. Abbildung 1.1 fasst die drei Strukturebenen sowie verschiedene strukturassoziierte Partikeleigenschaften zusammen, die nun systematisch vorgestellt werden. Es soll gezeigt werden welche makroskopische Partikeleigenschaft auf welche Strukturebene zurückgeführt werden kann.

Oxidationsreaktivität. In allen Industrienationen der Welt wurden Grenzwerte für die gesundheits-, umwelt- und klimaschädlichen Partikelemissionen des Straßenverkehrs eingeführt (Saliba et al. 2017). Innerhalb der Europäischen Union werden die derzeitigen und zukünftigen Grenzwerte durch die Schadstoffklasse Euro VI geregelt (Verordnung der Europäischen Union Nr. 459 2012). Zur Einhaltung der Grenzwerte werden die emittierten CNP im Abgastrakt von Diesel- und Ottomotoren auf Partikelfiltern abgeschieden (Konstandopoulos et al. 2002) und während Regenerationszyklen mit oxidativen Spezies - primär molekularem Sauerstoff - umgesetzt (Joshi und Johnson 2018, Thieringer et al. 2023). Die für den Regenerationsprozess notwendigen Temperaturen von $T = 600 \dots 1100$ K und die gekoppelten Zeitskalen werden von der Oxidationsgeschwindigkeit der Partikeln und damit deren Reaktivität gegenüber Sauerstoff determiniert (Hagen et al. 2021a). Diese kann in Abhängigkeit des gewählten Brennstoffs, des motorischen Verbrennungskonzepts und der verbrennungstechnischen Randbedingungen teilweise stark variieren (Zygiogianni et al. 2019). In der Literatur finden sich zur

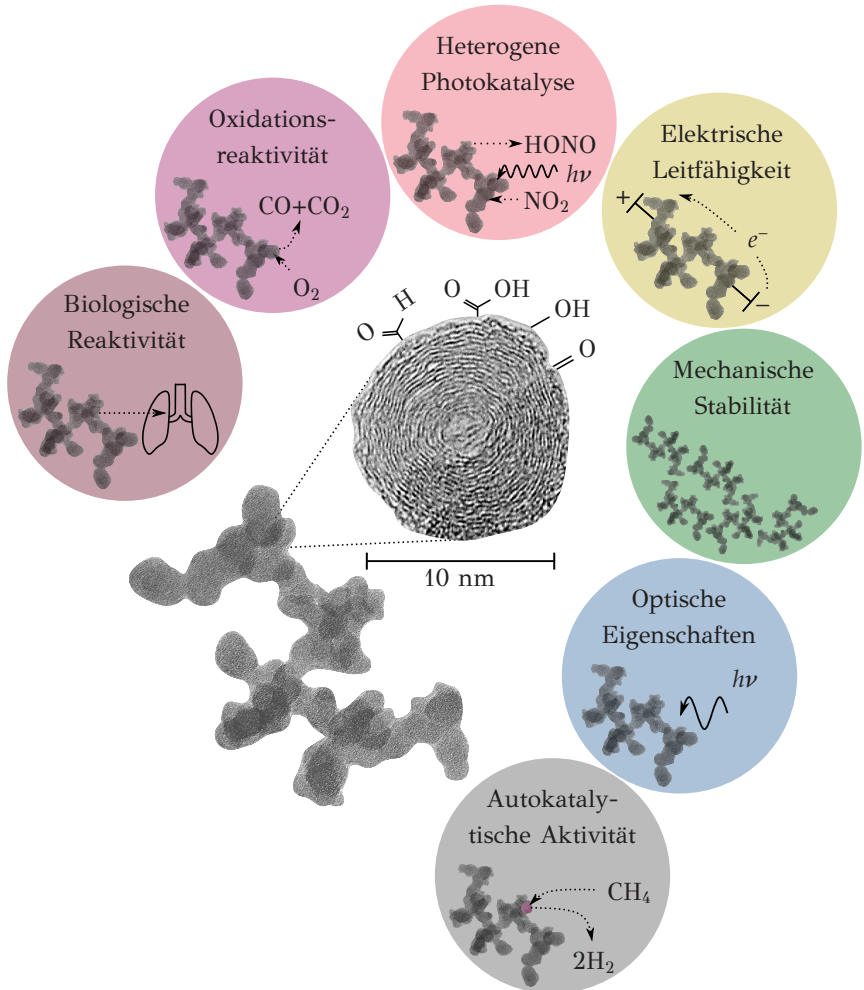


Abbildung 1.1: Die Struktur im Mittelpunkt: Darstellung der Kohlenstoffnanopartikelstruktur und strukturassoziierten Eigenschaften. Die elektronenmikroskopische Aufnahme des Primärpartikels entstammt Yehliu et al. (2011b).

Erklärung der Oxidationsreaktivität von CNP im Wesentlichen zwei Hypothesen, die beide auf dem strukturellen Partikelbau beruhen. Während der erste Erklärungsansatz die Primärpartikelgröße diskutiert (Ess et al. 2016, Ye et al. 2016, Zöllner und Brüggemann 2017), wird bei der zweiten Hypothese der nanostrukturelle Primärpartikelbau, speziell die Ausdehnung und Krümmung der Graphen-ähnlichen Strukturen für die unterschiedlichen Reaktivitäten verantwortlich gemacht (Vander Wal und Tomasek 2003, Al-Qurashi und Boehman 2008, Gaddam et al. 2016). Die zwei Hypothesen werden im Weiteren tiefergehend diskutiert. Aus den referenzierten Arbeiten geht hervor, dass - unabhängig davon, welche Strukturebene dominiert - der strukturelle Partikelbau die Oxidationsreaktivität bestimmt.

Optische Eigenschaften. Die optischen Teilcheneigenschaften spielen unter den strukturassoziierten Eigenschaften eine übergeordnete Rolle - sowohl bei den Produkteigenschaften als auch im atmosphärischen Kontext. CNP sind hervorragende Lichtabsorber (Bond und Bergstrom 2006, Bond et al. 2013), was auch deren schwarze Erscheinung erklärt. Ihr wellenlängenabhängiges Absorptionsvermögen determiniert demnach primär die Pigmentcharakteristiken der CNP. Gleichzeitig wirkt es sich aber auch negativ auf Klima und Umwelt aus, was im vorigen Kapitel bereits besprochen wurde. Minutolo et al. (1996), Jäger et al. (1999) und Williams et al. (2007) vermuteten einen Einfluss der Ordnung, Ausdehnung und Orientierung der Graphen-ähnlichen Schichten innerhalb der Primärpartikeln auf das wellenlängenabhängige Absorptionsvermögen - eine Hypothese, die im Fortgang der Arbeit geprüft werden soll. Verglichen mit der Absorption, sind die Effekte der elastischen Lichtstreuung an Primärpartikeln und Aggregaten im Rayleigh-Regime hinreichend gut verstanden (Bohren und Huffman 1998). Hierbei bestimmen primär die geometrischen Abmessungen der Primärteilchen und Aggregate die Intensität des elastisch gestreuten Lichts, wobei diese mit der sechsten Potenz der geometrischen Primärteilchenabmessung skaliert. Es lässt sich also vermuten, dass die drei Strukturebenen in ihrer Summe die optischen Eigenschaften von CNP bestimmen.

Elektrische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit von CNP unterscheidet sich unter gleichbleibenden Bedingungen, also $p, T = \text{const.}$, um bis zu vier Größenordnungen (Niessner 2014). Grob et al. (2012) konnten zeigen, dass die nanostrukturelle Konfiguration der Primärteilchen die elektrische Leitfähigkeit determiniert. Hochgeordnete, symmetrische Graphen-ähnliche

Strukturelemente haben ein ausgeprägtes π -Elektronensystem, das wiederum die elektrische Leitfähigkeit der Primärteilchen erhöht (Grob et al. 2012, Khodabakhshi et al. 2020). Somit liegt die Vermutung nahe, dass die elektrische Leitfähigkeit der CNP, die deren Funktionstüchtigkeit als Elektromaterial für Batterien, Brennstoffzellen, Solarzellen, Sensoren oder Polymerwerkstoffen determiniert (Medalia 1986, Khodabakhshi et al. 2020, Saini et al. 2021), auf Basis der inneren Primärteilchenstruktur variiert werden kann.

Mechanische Stabilität. Die Rolleigenschaften von Fahrzeugreifen oder die Wirkung als verstärkender Füllstoff in Kunststoffen ist von der mechanischen Stabilität der CNP abhängig (Ulmer 1996). Diese - zugegeben etwas kryptische - Partikeleigenschaft ist auf die mechanische Verzahnung und die London'schen Dispersionskräfte zwischen den fraktalen Aggregaten zurückzuführen (Gensch und Weber 2014). In Polymerwerkstoffen oder auch Asphalt wirken sich CNP positiv auf deren Widerstandsfähigkeit gegenüber Scherung - also die Strukturviskosität aus (Ulmer 1996, Wen und Chung 2004, Li et al. 2018). Kompakte Aggregate weisen eine erhöhte mechanische Widerstandsfähigkeit oder Stabilität auf, die mit der erhöhten Anzahl an interpartikulären Bindungen zwischen den Primärpartikeln erklärt werden kann (Gensch und Weber 2014). Hingegen begünstigen stark verzweigte, kettenartige Aggregate die mechanische Verzahnung innerhalb der Polymer- oder Kautschukwerkstoffe. Gleichzeitig erhöht sich die Oberfläche der Aggregate, die wiederum als Anker für Polymerketten dient. Somit kann die mechanische Stabilität von Polymerwerkstoffen durch Variation der Struktur gezielt beeinflusst werden (Ulmer 1996).

Autokatalytische Reaktivität. Die klimaneutrale Wasserstoffproduktion ist einer der Schlüssel zur Erreichung der globalen Klimaziele. In diesem Zusammenhang ist die Pyrolyse von Methan eine vielversprechende Technologie, die auf der thermischen Spaltung von Methan in seine Elemente, Wasserstoff und Kohlenstoff, beruht. Da die nichtkatalysierte Umsetzung des Edukts Temperaturen von > 1500 K und somit einen vergleichsweise hohen Energiebedarf erfordert (Serrano et al. 2009), wird die Prozesstemperatur bei der technischen Realisierung durch Katalysatoren gesenkt, wobei neben Metallkatalysatoren auch CNP Einsatz finden (Abbas und Wan Daud 2010). Dabei haben CNP mehrere Vorteile gegenüber metallbasierten Katalysatoren: CNP weisen eine höhere Temperaturbeständigkeit auf, können nicht von Schwefelverbindungen deaktiviert werden, sind kostengünstiger und können nach

ihrer Bildung und/oder Nutzung als Katalysator als hochreines Wertprodukt verkauft werden, was simultan den Preis der Wasserstoffproduktion senkt (Suelves et al. 2007). Die autokatalytische Reaktivität der CNP kann gemäß Serrano et al. (2009) nur teilweise über die spezifische Oberfläche der Teilchen - die zentrale Kenngröße in der Katalyseforschung - erklärt werden. Vielmehr konnten Dufour et al. (2008) und Serrano et al. (2010) zeigen, dass mit steigender Unordnung der Feinstruktur die autokatalytische Reaktivität zunimmt. Serrano et al. (2009, 2010) interpretierten diesen Befund über eine Zunahme an Defektstellen mit steigender nanostruktureller Unordnung, die wiederum als aktive Zentren der Reaktion dienen. Somit kann auch die autokatalytische Reaktivität der CNP potentiell auf deren strukturelle Konfiguration zurückgeführt werden.

Biologische Reaktivität. CNP stehen im Verdacht sich negativ auf die menschliche Gesundheit auszuwirken (Sydbom et al. 2001, Kennedy 2007). Obwohl der genaue Wirkungsmechanismus der CNP im menschlichen Körper nicht restlos geklärt ist, gibt es ein erhöhtes Risiko von Lungenkrankheiten bei erhöhter Belastung an CNP (Sydbom et al. 2001, Kennedy 2007, Stampfl et al. 2011, Schreiber et al. 2016). Dabei ist das Penetrationsrisiko der lungengängigen Teilchen alleine vom Aggregatdurchmesser abhängig. Nach Kennedy (2007) können Teilchen mit einem Durchmesser $d_G < 100$ nm in die Alveolen der Lunge und das Herz-Kreislaufsystem des menschlichen Körpers vordringen. Dort wechselwirken die Teilchen mit den inneren Zellwänden und lösen infolge dessen Immunantworten aus. Gemäß Niessner (2014) werden diese Prozesse von der Hydrophobie/-philie und damit von den funktionellen Oberflächengruppen bestimmt. Su et al. (2008) erklärten, dass eine Penetration von CNP mit einer ungeordneten Nanostruktur und demnach einer Vielzahl an Defektstellen ein erhöhtes Entzündungspotential impliziert. Auf Grundlage dieser Befunde kann auch die biologische Reaktionsfreudigkeit auf die Strukturebenen der CNP zurückgeführt werden.

Heterogene Photokatalyse. CNP agieren in der Troposphäre als Katalysatorpartikel (Longfellow et al. 1999). Gemäß Monge et al. (2010) werden mehrere wichtige atmosphärische Spurengase, wie beispielsweise O_3 , NO_2 oder SO_2 (Liu et al. 2023), an den aktiven Zentren der CNP in heterogenen Reaktionen umgewandelt. Das prominenteste Beispiel ist die Wechselwirkung von CNP, H_2O und NO_2 , bei der salpetrige Säure, HONO, entsteht, das in der Troposphäre unverzüglich zum Hydroxyl-Radikal photodissoziiert.

iert (Aumont et al. 1999, Longfellow et al. 1999, Monge et al. 2010). Zwar wird dieses hochreaktive Radikal als *Waschmittel der Atmosphäre* bezeichnet und oxidiert toxische und klimaschädliche Spurengase, wie CH_4 oder CO , bildet jedoch bei den Abbaureaktionen auch sekundäre Schadstoffe, wie O_3 , die dann wiederum den Strahlungshaushalt der Erde negativ beeinflussen können (Monge et al. 2010). Weiter spielen CNP bei der Bildung und Reifung sekundärer organischer Aerosole (SOA) eine bedeutende Rolle (Saliba et al. 2017), in dem sie der Gasphasenreaktion von Terpenen mit Ozon als Katalysator dienen und gleichzeitig als Kondensationskeim deren Bildung initiieren (Schnaiter et al. 2003). Die Photochemie an CNP ist nach Monge et al. (2010) wahrscheinlich von den zugänglichen aktiven Zentren und damit der Nanostruktur abhängig. Es ist demnach zu vermuten, dass auch die heterogene Photokatalyse auf die Teilchenstruktur zurückzuführen ist.

1.2 Motivation & Forschungssystematik

Im vorigen Kapitel wurde ausgeführt, dass das Zusammenspiel der Strukturebenen die makroskopischen Teilcheneigenschaften determiniert. Dies skizziert den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit, in deren Mittelpunkt die Strukturebenen der CNP stehen.

Eine zentrale Motivation dieser Arbeit liegt in der Ableitung von möglichen Zusammenhängen zwischen den Absorptionseigenschaften der Teilchen und den Strukturebenen. Wie erwähnt, vermuteten Minutolo et al. (1996), Jäger et al. (1999) und Williams et al. (2007) einen Einfluss der Ordnung, Ausdehnung und Orientierung der Basisstruktureinheiten innerhalb der Primärpartikeln auf das wellenlängenabhängige Absorptionsvermögen. Diese Hypothese wird mit dem Ziel quantitative Zusammenhänge zwischen Strukturebenen und strukturassoziierten Eigenschaften abzuleiten sorgfältig geprüft. Da weder die Quantifizierung von nanostrukturellen Kenngrößen noch die präzise Messung der optischen Absorptionseigenschaften eine in der Literatur zufriedenstellend gelöste Herausforderung darstellt, wird es notwendig simultan eine geeignete diagnostische Toolbox zu entwickeln.

Die mithilfe der entwickelten Methoden und selektiv ausgewählten Standardpartikeln abgeleiteten Korrelationen zwischen den Absorptionseigenschaften und den Strukturebenen erlauben es nun, die Teilchentopologie während dynamischer Prozesse zu verfolgen. Dabei sei zuerst die Teilchenbildung genannt. Die Detektion der optischen Eigenschaften während der

Bildungssequenz liefert einen direkten Einblick in die Entwicklung der Partikelstruktur auf (Sub-)Nanometerskala in Abhängigkeit der Bildungsrandbedingungen. Shaddix und Williams (2007) postulierten, dass die relative Ausprägung der Partikelstruktur von der Bildungshistorie abhängig ist - eine Hypothese, die basierend auf dem in dieser Arbeit gewählten Ansatz geprüft werden kann und soll. Kann quantifiziert werden, welche Bildungsrandbedingungen die Ausprägung definierter Partikeltopologien begünstigen, wird im Umkehrschluss die gezielte Synthese von Teilchen maßgeschneiderter Struktur möglich.

Ein weiterer dynamischer Prozess beschreibt die Veränderung der Teilchen während der Oxidation mit molekularem Sauerstoff. Dieser Prozess ist für eine Vielzahl an technischen Anwendungen relevant, in denen Teilchen ungewollt gebildet werden. Durch Umsetzung der Partikeln mit Sauerstoff wird einer Exposition in die Atmosphäre vorgebeugt. Obwohl von technischer Relevanz, ist speziell die strukturelle Veränderung der Teilchen während dieses Prozesses vergleichsweise wenig erforscht. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der Strukturveränderung während der Oxidation ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Dabei liegt der Fokus primär auf den initialen Teilcheneigenschaften und deren Auswirkung auf die Dynamik der Strukturveränderung - einem Bezugsrahmen, der zuvor noch nicht untersucht wurde. Mit Ausnahme von Jung et al. (2004), Sediako et al. (2017, 2019) und Toth et al. (2019), die jedoch exklusiv die Veränderung einzelner Strukturebenen detailliert verfolgten, wurden die Strukturveränderungen, die bei der Oxidation unweigerlich auftreten, jedoch nur aus den sich verändernden Bulkeigenschaften abgeleitet. Auch diese Lücke schließt die vorliegende Arbeit, bei der eine direkte Beobachtung und Verfolgung einzelner Aggregate, Primärteilchen und Graphen-ähnlichen Schichten in Abhängigkeit der initialen Teilchentopologie realisiert wird.

Die eingangs in dieses Kapitel angesprochene Quantifizierung von Korrelationen zwischen den Absorptionseigenschaften der Teilchen und den Strukturebenen auf (Sub-)Nanometerskala eröffnet sowohl im technischen als auch im atmosphärischen Kontext vielfältige neue Möglichkeiten. Im vorangegangenen Kapitel wurden sechs strukturassoziierte Eigenschaften mit hoher wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Relevanz aufgeführt. Diese makroskopischen Partikeleigenschaften konnten unter Zuhilfenahme verschiedener experimenteller Studien auf die unterschiedlichsten Strukturmerkmale - in ihrer Mehrzahl auf die nanostrukturelle Konfiguration - zurückgeführt werden. Werden nun quantitative Zusammenhänge zwischen einer für ei-

ne spezielle Fragestellung relevanten strukturassozierten Eigenschaft und dem die optischen Eigenschaften determinierenden Teilchenmerkmal abgeleitet, wird plötzlich deren berührungslose, schnelle *in situ* Quantifizierung möglich.

Zur Veranschaulichung sei als Beispiel die elektrische Leitfähigkeit genannt, für die Grob et al. (2012) einen Zusammenhang mit der Teilchenmorphologie ableiteten. Deren Untersuchung ist unter Zuhilfenahme der Methode nach van der Pauw (1958) exklusiv *ex situ* in langwierigen Experimenten möglich. Könnten allerdings die Zusammenhänge zwischen optischen Absorptionseigenschaften und der Struktur der Teilchen als bekannt vorausgesetzt werden, so würde die Überwachung der Produktqualität - also der Wert der elektrischen Leitfähigkeit - des Funktionsmaterials für den Einsatz in Batterien, Brennstoffzellen, Solarzellen oder Polymerwerkstoffen (Medalia 1986, Khodabakhshi et al. 2020, Saini et al. 2021), während des Produktionsprozesses berührungslos, mit hoher Zeitaufösung möglich werden. In dieser Arbeit wird die Oxidationsreaktivität als beispielhafte strukturassoziierte Eigenschaft gewählt. Auch die Bestimmung dieser Größe erfordert - Stand heute - eine Probenahme und zeitaufwändige thermoanalytische Experimente. Nach detaillierter Analyse der Zusammenhänge zwischen der Teilcheneigenschaft und den Strukturebenen, wird in dieser Arbeit erstmals die entwickelte *in situ* Strukturquantifizierung als möglicher optischer Sensor für die Oxidationsreaktivität getestet und evaluiert. Die Evaluierung erfolgt dabei im Abstrakt eines Serienmotors. Da in diesem gleichzeitig eine Strukturveränderung durch partielle Nachoxidation der Teilchen nach deren Bildung provoziert werden kann, wird sogar die *in situ* Überprüfung zuvor abgeleiteter Erkenntnisse hinsichtlich der strukturellen Teilchenveränderung möglich.

Wie ausgeführt, liegt die Grundmotivation dieser Arbeit in der Beantwortung einiger bis dato ungelöster Fragestellungen mit hoher Relevanz für das wissenschaftliche und technische Umfeld:

- i. Bestehen systematische Zusammenhänge zwischen den Strukturebenen und den optischen sowie strukturassozierten Eigenschaften?
- ii. Wie verändert sich die Struktur der Kohlenstoffnanopartikeln bei der Teilchenbildung und -oxidation?
- iii. Gelingt der Grundsatzbeweis einer schnellen, berührungslosen *in situ* Quantifizierung einer strukturassozierten Teilcheneigenschaft?

Die Beantwortung dieser Fragen würde zum einen einen Schritt in Richtung einer gezielten Synthese von Partikeln mit maßgeschneiderter Topologie bedeuten. Die Aufklärung der Strukturveränderung während der Partikeloxidation würde zum anderen die Optimierung von Partikelfilterregenerationszyklen sowie die Entwicklung und Validierung detaillierter und auf molekularen Vorgängen basierender Oxidationsmodelle erleichtern. Um die offenen Fragestellungen zu adressieren, werden im Rahmen dieser Arbeit einige Grundlagen für diagnostische Methoden geschaffen und entwickelt, die nicht exklusiv als Schlüssel zur Lösung genannter Probleme eingesetzt werden können. So werden die Methoden dahingehend entwickelt, dass aufbauend auf zuvor abgeleiteten Korrelationen zwischen Teilchenstruktur und optischen Eigenschaften, die schnelle, berührungslose *in situ* Quantifizierung nanostruktureller Kenngrößen und den mit ihnen verknüpften strukturassoziierten Eigenschaften möglich wird.

Abbildung 1.2 fasst die gewählte Forschungssystematik zusammen und führt gleichzeitig den gewählten Aufbau der vorliegenden Arbeit ein, der im nachfolgenden Kapitel skizziert werden soll.

1.3 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in acht Kapitel und orientiert sich an der zuvor vorgestellten und in Abb. 1.2 skizzierten Forschungssystematik.

Das sich der Einleitung anschließende zweite Kapitel bespricht die für die weiteren Kapitel notwendigen Grundlagen und fasst den Stand des Wissens der einzelnen, in dieser Arbeit adressierten, Teilaspekte zusammen. Angefangen mit einem kompakten Überblick über die gewählte Strukturkategorisierung der CNP, werden die für diese Arbeit relevantesten strukturassoziierten Eigenschaften, also die optischen Teilcheneigenschaften sowie die Oxidationsreaktivität, vorgestellt. Anschließend wird die Strukturveränderung der Teilchen während dem Bildungs- sowie dem Oxidationsprozess besprochen. Vergleichbar zu den vorigen Teilkapiteln wird dabei der Fokus auf das aktuelle wissenschaftliche Verständnis dieser Subaspekte gelegt.

Das dritte Kapitel adressiert die Strukturquantifizierung. Dabei werden die Grundlagen der angewandten Messverfahren zusammengefasst. Auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten laseroptischen Methoden wird ein besonderes Augenmerk gelegt. Somit umfasst das Kapitel neben den theoretischen Grundlagen auch die eigene Gedankenarbeit, die zur Entwicklung

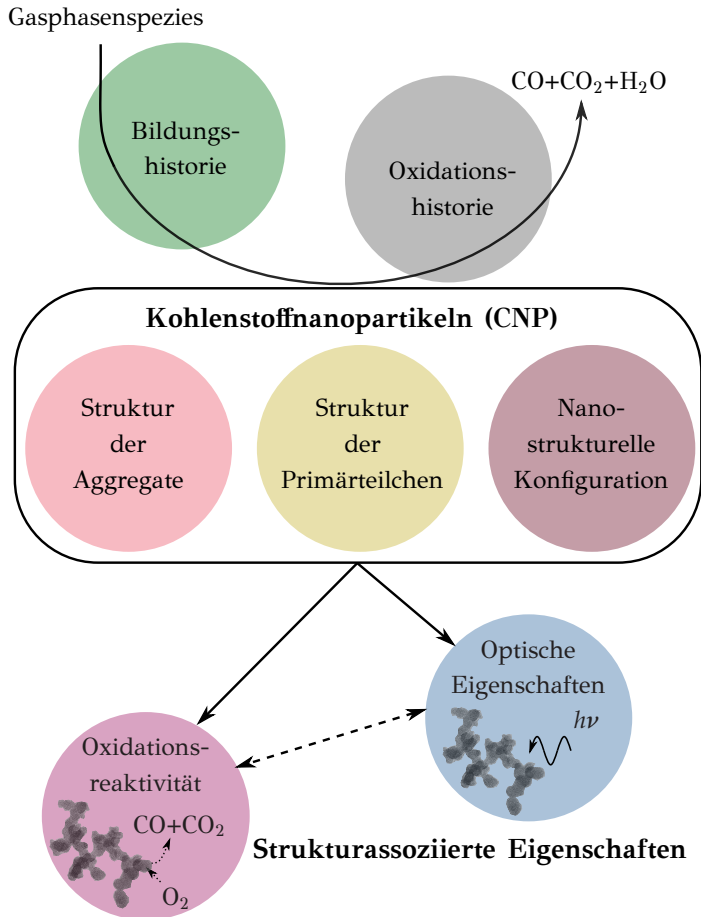


Abbildung 1.2: Visuelle Einführung der Forschungssystematik und des Aufbaus dieser Arbeit.

der Methoden, der Validierungsexperimente sowie zur Ableitung der Grundsatzbeweise zur Funktionstüchtigkeit, notwendig war.

Das vierte Kapitel stellt die zur Beantwortung der aufgestellten Forschungsfragen notwendigen Versuchsanordnungen und Materialien vor. Nach der Einführung der systematisch ausgewählten und analysierten Kohlenstoffnanopartikelsysteme wird das Experiment zur Ableitung der optischen Teilcheneigenschaften erläutert. Dem schließen sich die Experimente zur Verfolgung der Strukturmerkmale bei der Bildung und Oxidation der Teilchen an. Abschließend wird der Serienmotor, an dem die Funktionstüchtigkeit der im vorigen Kapitel vorgestellten optischen Messtechnik demonstriert werden soll, vorgestellt.

Das fünfte Kapitel widmet sich den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen und strukturassoziierten Eigenschaften. In einem ersten Schritt werden die analysierten Strukturmerkmale der selektiv ausgewählten CNP vorgestellt. Weiter werden mögliche Korrelationen zwischen optischen Teilcheneigenschaften und den Strukturebenen untersucht. Abschließend werden die Zusammenhänge zwischen Oxidationsreaktivität und dem strukturellen Aufbau von CNP entschlüsselt.

Das sechste Kapitel bespricht die Dynamik der Strukturveränderung während Teilchensynthese und -oxidation. Dabei werden zuerst die Ergebnisse bezüglich der Veränderung der Meso-, Mikro und Nanostruktur der in Gegenstromflammen synthetisierten Teilchen beim Bildungsvorgang diskutiert. Dieser Diskussion schließen sich die Ausführungen über die Veränderung der Strukturebenen beim oxidativen Abbauprozess an.

Das siebte Kapitel ist das dritte und letzte Kapitel, in dem experimentelle Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden. Es richtet den Fokus auf die *in situ* Quantifizierung strukturassoziierter Partikeleigenschaften, die via Rekonstruktion aus leicht zugänglichen Messinformationen, bestimmt werden können. Dabei führt es den Grundsatzbeweis, dass die in dieser Arbeit entwickelte Messtechnik als optischer Sensor zur schnellen, berührungslosen Analyse der Nanostrukturmerkmale eingesetzt werden kann. Wie bereits erwähnt, wird die Funktionstüchtigkeit an einem Serienmotor erprobt, wobei die Oxidationsreaktivität der im Brennraum synthetisierten Teilchen sowohl in stationären als auch in transienten Motorbetriebspunkten *in situ* bestimmt und mit *ex situ* Analysen verglichen wird.

Das die Arbeit schließende achte Kapitel fasst die vorigen Ausführungen kurz zusammen, beleuchtet die wichtigsten Erkenntnisse und gibt einen kurzen Ausblick auf etwaige Folgearbeiten.

2 | Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel bildet das theoretische Fundament, auf das im Laufe dieser Arbeit zurückgegriffen wird. Dabei werden zuerst die einzelnen Strukturebenen von Kohlenstoffnanopartikeln vorgestellt. Wie einleitend erklärt, diktieren die Strukturmerkmale die makroskopischen Teilcheneigenschaften, weshalb zwei für diese Arbeit relevante strukturassoziierte Eigenschaften, konkret die optischen Teilcheneigenschaften und die Oxidationsreaktivität, detailliert vorgestellt werden. Abschließend wird der Aspekt der Strukturveränderung bei der Teilchensynthese sowie -oxidation beleuchtet.

2.1 Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln

Bei Kohlenstoffnanopartikeln können drei grundlegende Strukturebenen definiert werden:

- i. Die **Mesostruktur**, die die geometrischen Abmessungen und die fraktale Morphologie der Aggregate einschließt,
- ii. die **Mikrostruktur**, die die Primärteilchengrößenverteilung beschreibt,
- iii. sowie die **Nanostruktur**, die den molekularen Teilchenaufbau auf Subnanometerskala definiert.

2.1.1 Struktur der Aggregate

Die Mesostruktur beschreibt die Struktur der aus quasi-sphärischen Primärteilchen aufgebauten kettenartigen Aggregate mit fraktaler, also selbstähnlicher Struktur. Innerhalb der Aggregate sind die einzelnen Primärteilchen über kovalente Bindungen fest miteinander verknüpft (Lahaye 1990, Haynes und Wagner 1981, Köylü et al. 1995, Köylü 1997, Michelsen et al. 2020). Die geometrische Abmessung der Aggregate wird durch den Trägheits- oder Gyrationdurchmesser d_G quantifiziert (Cai et al. 1993). Dieser ist als mittlerer Abstand des i -ten Primärteilchens zum Massenmittelpunkt des Aggregats \vec{x}_{MM}

definiert (Sorensen und Feke 1996, Sorensen und Roberts 1997, Sorensen 2001):

$$d_G^2 = \frac{4}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} (\vec{x}_{MM} - \vec{x}_i)^2 . \quad (2.1)$$

Die Anzahl der Primärteilchen pro Aggregat N_P skaliert deshalb mit dem Verhältnis des Trägheits- zum Primärteilchendurchmesser d_P mit der Potenz D_f , die kleiner als die räumliche Dimension von $D_f = 3$ ist (Sorensen und Feke 1996, Sorensen und Roberts 1997, Sorensen 2001, 2011, Köylü et al. 1995, 1997, Wozniak et al. 2012):

$$N_P = k_f \left(\frac{d_G}{d_P} \right)^{D_f} . \quad (2.2)$$

Dabei ist D_f die fraktale Dimension des Aggregats, wobei $1 \leq D_f \leq 3$ gilt². Die Aggregatbildung folgt in guter Näherung dem Modell der diffusionslimitierten Clusteraggregation (DLCA), wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusionsbewegung der Aggregate ist (Kolb et al. 1983, Meakin 1987, Sorensen 2001). Die DLCA führt theoretisch zu fraktalen Dimensionen in der Größenordnung von $D_f = 1.7 \dots 1.8$. Da je nach Synthese- oder Verbrennungsrandbedingungen fraktale Dimensionen zwischen $D_f = 1.6 \dots 1.7$ (Amin et al. 2019, Charalampopoulos und Chang 1991) und $D_f = 1.7 \dots 1.8$ (Köylü et al. 1995, 1997, Yon et al. 2011) gefunden wurden, kann die theoretisch abgeleitete Größenordnung experimentell durchaus bestätigt werden. Der fraktale Vorfaktor k_f ist nach Sorensen und Roberts (1997) mit der fraktalen Dimension verknüpft. So werden je nach D_f der Aggregate $k_f = 1.2 \dots 10.0$ (Köylü et al. 1995, 1997, Sorensen und Roberts 1997, De Iuliis et al. 2011, Yon et al. 2011, Amin et al. 2019) angegeben.

Die Aggregation der Primärteilchen beruht auf Koagulation und strebt asymptotisch einer selbsterhaltenden Größenverteilungsfunktion entgegen. Diese kann durch eine logarithmische Normalverteilung beschrieben werden (Heintzenberg 1994):

$$P(d_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d_i \ln(\sigma_{g,i})} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{[\ln(d_i) - \ln(CMD_i)]^2}{\ln(\sigma_{g,i})} \right] . \quad (2.3)$$

² Im Grenzfall der linearen Partikelkette ist $D_f = 1$, wohingegen für den Grenzfall des kugelförmigen Aggregats $D_f = 3$ gilt (Michelsen et al. 2020).

Der CMD_i (engl. *count median diameter*, CMD) ist das geometrische Mittel oder der Median des logarithmisch normalverteilten Durchmessers d_i . Für fraktale Aggregate liegt das geometrische Mittel des Trägheitsdurchmessers, CMD_G , je nach Herstellungshistorie, Packungsdichte, fraktaler Dimension und Anzahl an gebundenen Primärpartikeln in der Größenordnung³ von $CMD_G = 10 \dots 300$ nm. Für die geometrische Standardabweichung wird $\sigma_{g,G} = 1.5 \dots 1.8$ angegeben⁴. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Aggregats, die Visualisierung des Trägheitsdurchmessers d_G , der in Gl. 2.1 vorgestellt wurde, sowie einer repräsentativen logarithmisch normalverteilten Aggregatgrößenverteilung $P(d_G)$ ist in der oberen Hälfte von Abb. 2.1 dargestellt.

2.1.2 Struktur der Primärteilchen

Die zweite Strukturebene, auch Mikrostrukturebene genannt, beschreibt die Morphologie und Größenverteilung der Grundbausteine der Aggregate, also der Primärteilchen. Diese sind in guter Näherung sphärisch (Michelsen 2017, Michelsen et al. 2020) und werden unter Zuhilfenahme des Primärpartikeldurchmessers d_P charakterisiert. Die Primärteilchen entstehen durch Koagulation von großen Molekülclustern sowie Oberflächenwachstum. Die großen Molekülcluster oder ersten Teilchen sind dabei quasi-monodispers verteilt und weisen eine Verteilungsbreite von $\sigma_{g,P} = 1.15$ auf (Kelesidis et al. 2017, Kelesidis und Goudeli 2021). In koagulations-dominierten Flammen strebt die Primärpartikelgrößenverteilung, vergleichbar zu den zuvor besprochenen Aggregaten, einer selbsterhaltenden logarithmischen Normalverteilung entgegen (Friedlander und Wang 1966, Dobbins und Mulholland 1984, Bockhorn et al. 1987). In Gl. 2.3 beschreiben nun also CMD_P und $\sigma_{g,P}$ den Median und die geometrische Standardabweichung der Primärpartikelgrößenverteilung. Spielt das Oberflächenwachstum bei der Entstehungshistorie eine signifikante Rolle, so kann der aus der DLCA theoretisch abgeleitete Grenzwert von $\sigma_{g,i} = 1.36$ unterschritten werden.

Das erste Moment der Primärpartikelgrößenverteilung ist verglichen mit der Aggregatgrößenverteilung um ungefähr eine Größenordnung reduziert

³ Die genannte Größenordnung wird von Köylü et al. (1997), Harris und Maricq (2001), Smallwood et al. (2002), Higgins et al. (2002), di Stasio (2002), Higgins et al. (2003), Krüger et al. (2005), Rissler et al. (2013), Ma et al. (2013) sowie Matti Maricq (2014) angegeben.

⁴ Siehe hierzu die Studien von Harris und Maricq (2001), Smallwood et al. (2002), Krüger et al. (2005), Rissler et al. (2013) sowie Matti Maricq (2014).

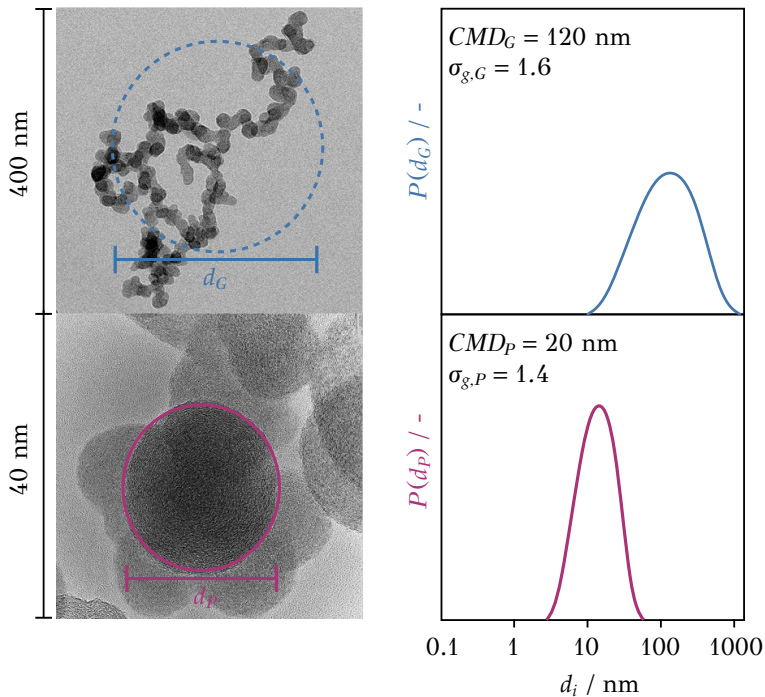


Abbildung 2.1: Die obere Hälfte veranschaulicht die Mesostrukturebene und zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines fraktalen Aggregats. Zudem ist der Trägheitsdurchmesser d_G sowie eine repräsentative logarithmisch normalverteilte Größenverteilung $P(d_G)$ dargestellt. Die untere Hälfte zeigt die Mikrostrukturebene und zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme mehrerer Primärpartikeln innerhalb eines Aggregats, die Visualisierung des Primärpartikeldurchmessers d_P sowie seine logarithmisch normalverteilte Größenverteilung $P(d_P)$.

und liegt zwischen⁵ $CMD_P = 5 \dots 40$ nm. In Ausnahmen und speziell in frühen Stadien der Partikelsynthese wurden geometrische Standardabweichungen $\sigma_{g,P} \leq 1.2$ gemessen (Kock et al. 2006). Die Mehrzahl der Studien fand jedoch einen Wert von $\sigma_{g,P} \approx 1.4$ (Bockhorn et al. 1987, Zhao et al. 2003, Boiarciuc

⁵ Siehe hierzu Bockhorn et al. (1987), Köylü et al. (1997), Will et al. (1998), Geitlinger et al. (1999), Zhao et al. (2003), Stirn et al. (2009), Boiarciuc et al. (2006), Kock et al. (2006), Kuhlmann et al. (2009), Reimann et al. (2009), Rissler et al. (2013), Camacho et al. (2015b), Botero et al. (2016), Michelsen (2017) sowie Zygogianni et al. (2019).

et al. 2006, Kuhlmann et al. 2009, Michelsen 2017). Reimann et al. (2009) und Camacho et al. (2015b) ermittelten auch breiter verteilte logarithmische Normalverteilungen mit $\sigma_{g,P} > 1.8$.

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Primärpartikelkette innerhalb eines Aggregates zeigt Abb. 2.1. Außerdem ist eine repräsentative Primärpartikelgrößenverteilung $P(d_p)$ dargestellt.

Gemeinsam mit Struktur, Größenverteilung und Packungsdichte der Aggregate, bestimmt die Verteilung der Primärteilchen die spezifische Oberfläche der CNP. In Abhängigkeit der Herstellungshistorie kann Wang et al. (2003), Monge et al. (2010) und Rinkenburger et al. (2019) folgend, ein Wertebereich von $S_v = 20 \dots 200 \text{ m}^2/\text{g}$ für diese meso- und mikrostrukturelle Kenngröße angegeben werden.

2.1.3 Nanostrukturelle Konfiguration

Die dritte Strukturebene der CNP beschreibt die molekulare Feinstruktur der Primärteilchen und wird als Nanostrukturebene bezeichnet. Wie in Abb. 2.2 gezeigt, sind die Primärpartikeln aus Basisstruktureinheiten (engl. *basic structural units*, BSU) aufgebaut (Su et al. 2004), deren geometrische Abmessungen, bezogen auf die Mikrostrukturebene, erneut um eine Größenordnung reduziert sind. Grundsätzlich beschreibt die Nanostrukturebene den inneren Aufbau der Primärpartikeln und damit die Ordnung, Ausdehnung und Orientierung der BSU (Vander Wal und Tomasek 2003, Vander Wal et al. 2004a, Yehliu et al. 2011b, Botero et al. 2016).

Doch welche chemische Struktur hat nun eine BSU? Diese Frage ist Gegenstand aktueller Forschung und kann an dieser Stelle nicht final beantwortet werden. Teile dieser Arbeit widmen sich dieser Fragestellung, weshalb nachfolgend der aktuelle Stand der Forschung zusammengefasst wird.

Basisstruktureinheiten sind komplexe, aromatische Ringstrukturen, also Graphen-ähnliche Schichten (Su et al. 2004). Eine exemplarische Struktur ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Neben aromatischen Sechsringen, können auch Fünf- und/oder Siebenringe in BSU gebunden sein (Goel et al. 2002, Wang et al. 2017, Toth 2021). Diese bewirken eine Krümmung innerhalb der planaren BSU. An den Randatomen der dreidimensionalen Struktur können zusätzlich funktionelle Gruppen gebunden sein. Neben Carboxyl-, Carbonyl-, Aldehyd- und Hydroxyl-Gruppen (Marcuccilli et al. 1994, Wang et al. 2003, Frank et al. 2013, Hagen et al. 2020) werden auch substituierte Aliphaten vermutet (Chung und Violi 2011, Elvati und Violi 2013).

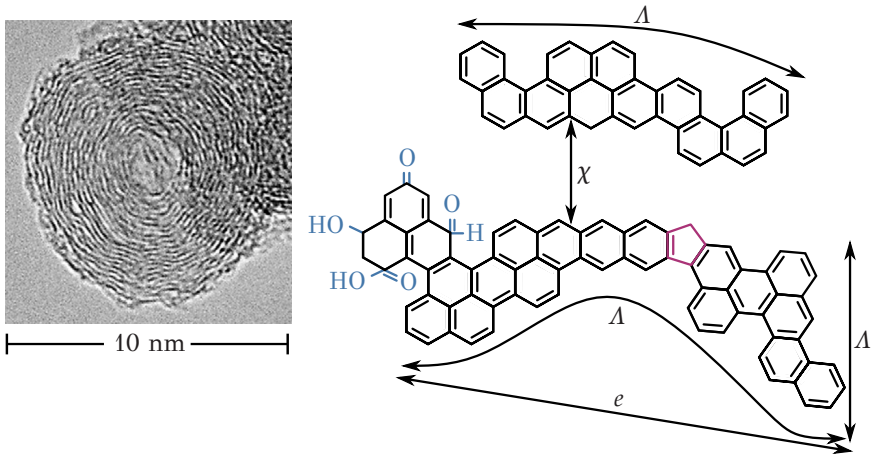


Abbildung 2.2: Nanostrukturebene von CNP. Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme eines Primärteilchens aus Yehliu et al. (2011b). Zusätzliche Darstellung einer möglichen molekularen Struktur einer BSU und Visualisierung der Länge Δ , des euklidischen Abstandes e und des Separationsabstandes χ . In Blau sind mögliche sauerstofffunktionelle Gruppen angedeutet, wohingegen in Rot ein Fünfring, der die Krümmung der Struktureinheit bewirkt, dargestellt ist.

Die Abb. 2.2 zeigt eine Aufnahme eines Primärpartikels, aufgezeichnet mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (engl. *high-resolution transmission electron microscope*, HRTEM)⁶, die als eine Art Schnittbild des Teilchens interpretiert werden kann. Da BSU in guter Näherung als gekrümmte, rechteckige Fläche interpretiert werden können, bildet die HRTEM Aufnahme, je nach Orientierung der BSU, deren Längs- beziehungsweise Querrichtung ab und erfasst somit unterschiedliche Abmessungen. Wird exemplarisch die BSU aus Abb. 2.2 betrachtet, so sind die geometrischen Abmessungen der beiden dargestellten Längen Δ unterschiedlich. Abhängig von der Orientierung der Struktur wird eine der Abmessungen beobachtet. Ist die Orientierung innerhalb des Primärpartikels jedoch statistisch normalverteilt, werden im Mittel beide Abmessungen gleich häufig erfasst. Unter Berücksichtigung dieser Annahme ist es möglich, drei unterschiedliche nanostrukturelle Parameter der BSU zu analysieren, wohlwissend, dass eine mittlere geometrische Größe der Molekülcluster ausgewertet wird.

⁶ Die Feinstrukturanalyse via HRTEM ist in dieser Arbeit ein wesentlicher Bestandteil und wird in Kap. 3.1.4.5 detailliert besprochen.

Die **Länge** Λ ist in Abb. 2.2 skizziert und beschreibt ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Basisstruktureinheiten. Die in der Literatur analysierten Längenverteilungen unterscheiden sich je nach Bildungshistorie und Syntheserandbedingungen zwischen $\Lambda = 3...60 \text{ \AA}$, wobei deren Mittel in der Größenordnung von $\bar{\Lambda} = 5...15 \text{ \AA}$ variiert⁷. Somit ist das erste Moment der BSU Längenverteilung verglichen mit der Primärpartikelgrößenverteilung um ungefähr eine Größenordnung reduziert.

Die **Tortuosität** τ ist ein rechnerisches Maß zur Charakterisierung der Krümmung einer BSU (Yehliu et al. 2011a,b). Gemäß Gl. 2.4 ist sie als das Verhältnis der Länge Λ zum euklidischen Abstand e der beiden Endpunkte der BSU definiert, siehe auch Abb. 2.2.

$$\tau = \frac{\Lambda}{e} \quad (2.4)$$

Eine steigende Tortuosität bedeutet demnach eine stärkere Krümmung. Die Tortuosität gibt somit einen Hinweis auf die Anzahldichte der in die BSU eingebetteten Fünf- und/oder Siebenringe (Goel et al. 2002, Wang et al. 2017, Toth 2021). In der Literatur werden Tortuositätsverteilungen im Wertebereich $\tau = 1.1...2.0$ gefunden, wobei deren Mittel in der Größenordnung von $\bar{\tau} = 1.15...1.4$ liegt⁸.

Der **Separationsabstand** χ definiert den Abstand zwischen zwei gestapelten BSU, wie es in Abb. 2.2 skizziert ist. Der Begriff ist von Graphit, der kristallinen Kohlenstoffkonfiguration, abgeleitet, bei der die planaren BSU parallel angeordnet sind und als sogenannte Basalebene vorliegen. Somit repräsentiert der Abstand der Basalebene in Graphit, $\chi = 3.35 \text{ \AA}$, den minimalen Separationsabstand einer nanostrukturellen Kohlenstoffkonfiguration (Michelsen et al. 2020). Nimmt in einer Kohlenstofftopologie der Separationsabstand zu, so sinkt deren nanostrukturelle Ordnung. In der Literatur⁹ können für unterschiedliche Kohlenstoffnanopartikelsysteme Verteilungen des Separationsabstandes im Wertebereich $\chi = 3.5...5.0 \text{ \AA}$ gefunden

⁷ Siehe hierzu Palotás et al. (1996), Sharma et al. (2000), Goel et al. (2002), Vander Wal und Tomasek (2003), Vander Wal et al. (2004a), Song et al. (2006), Yehliu et al. (2011a,b), La-puerta et al. (2012), Seong und Boehman (2012), Botero et al. (2016), Gaddam et al. (2016), Rinkenburger et al. (2017), Wang et al. (2017), Pfau et al. (2018, 2020), Zygogianni et al. (2019) und Toth (2021).

⁸ Siehe hierzu Vander Wal et al. (2004a), Yehliu et al. (2011a,b), Botero et al. (2016), Wang et al. (2017), Pfau et al. (2018, 2020), Zygogianni et al. (2019) und Toth (2021).

⁹ Siehe hierzu Vander Wal et al. (2004a), Yehliu et al. (2011a,b), Botero et al. (2016), Zygogianni et al. (2019), Pfau et al. (2020) und Toth (2021).

werden. Das Mittel der Verteilungen variiert in einer Größenordnung von $\bar{\chi} = 3.5 \dots 4.0 \text{ \AA}$.

Auch das molare C/H-Verhältnis der CNP ist eng mit deren nanostruktureller Konfiguration verknüpft. Während sich für Benzol $C/H = 1.0$ ergibt, weist das polyaromatische Vierringsystem Pyren bereits $C/H = 1.6$ auf. Mit zunehmender Ringaddition steigt demnach das C/H-Verhältnis. Gleichzeitig nimmt die Ausdehnung der in die Primärpartikeln eingebetteten aromatischen Basisstruktureinheiten stetig zu. Diese Tatsache erklärt die für CNP gefundenen Werte von $C/H = 8 \dots 20$ (Williams et al. 2007, Jung und Bae 2015, Alexandrino et al. 2016). Bezieht man nun die für untersuchten Partikelsysteme verschiedener Arbeitsgruppen gefundenen Längenverteilungen der BSU mit ein, so besteht die berechnete Annahme, dass das C/H-Verhältnis als Bulkeigenschaft eines Teilchenkollektivs die Längenverteilung der BSU repräsentieren könnte.

2.2 Strukturassoziierte Eigenschaften

Das Zusammenspiel der drei Strukturebenen, der **i.** Meso-, **ii.** Mikro- sowie **iii.** Nanostruktur, reguliert im Wesentlichen die vielfältigen makroskopischen aber auch physikochemischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanopartikelsystemen. In diesem Kapitel werden nun zwei strukturassoziierte Partikeleigenschaften vorgestellt, konkret die optischen Teilcheneigenschaften und die Oxidationsreaktivität, die in direkter Verbindung zu den besprochenen Strukturebenen stehen.

2.2.1 Optische Eigenschaften

Wie in der Einleitung erläutert, spielen optischen Teilcheneigenschaften unter den strukturassoziierten Eigenschaften eine übergeordnete Rolle - sowohl bei Produkteigenschaften als auch im atmosphärischen Kontext.

Trifft eine Lichtwelle mit definierter Intensität I_0 auf ein Ensemble von Teilchen, so wird sie neben Streuung auch durch Absorption auf die Intensität I abgeschwächt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.3 dargestellt und wird vom Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz (Bouguer 1729, Lambert 1760, Beer 1852):

$$I = I_0 \exp \left[-n_P L_x \int_0^\infty [\sigma_{sca}(\lambda, d_P) + \sigma_{abs}(\lambda, d_P)] P(d_P) dd_P \right] \quad (2.5)$$

beschrieben. Hierbei ist $\sigma_{sca}(\lambda, d_P)$ der Streu- und $\sigma_{abs}(\lambda, d_P)$ der Absorptionsquerschnitt eines Teilchens des logarithmisch normalverteilten Ensembles mit der Anzahlichte n_P . Dabei wurde bereits die Annahme getroffen, dass sich sowohl der Streu- als auch der Absorptionsquerschnitt des Teilchens entlang der Ausbreitungsrichtung der eintreffenden Lichtwelle nicht ändern, weshalb die integrale Absorptionslänge L_x eingeführt werden konnte. Die Abhängigkeiten des Streu- und Absorptionsquerschnitts von der Wellenlänge, dem Brechungsindex und dem Partikeldurchmesser werden in den folgenden Kapiteln tiefgreifender vorgestellt.

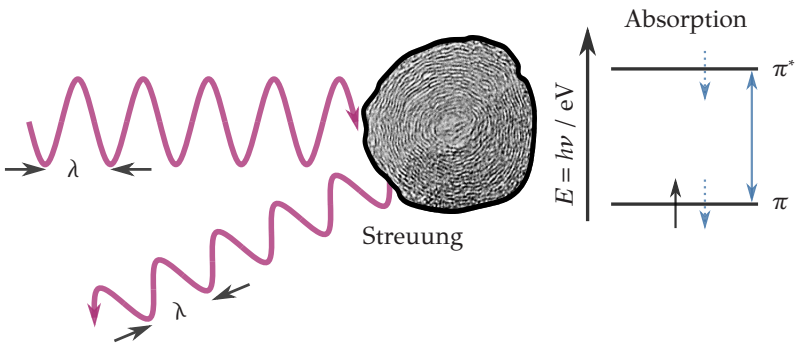


Abbildung 2.3: Streuung und Absorption einer Lichtwelle an einem CNP. Die einfallende Welle wird teilweise und basierend auf Elektronenübergängen absorbiert, was das Energieniveauschema auf der rechten Seite veranschaulicht, und teilweise elastisch gestreut, was die verkleinerte Amplitude der gestreuten Welle bei gleichbleibender Wellenlänge visualisiert.

In den folgenden Teilkapiteln wird zuerst die Mie-Streuung in der Rayleigh-Näherung vorgestellt. Dieses Konzept wird im Anhangskapitel A.2 auf fraktale Aggregate angewandt und erweitert. Im Hauptteil der Arbeit folgt eine makroskopische Beschreibung der zugrundeliegenden Gleichungen der Absorption an Rayleigh'schen Einzelpartikeln sowie einem Teilchenensemble oder Aggregat. Darauf aufbauend wird ein Zusammenhang zwischen der nanostrukturellen Konfiguration von CNP und den Absorptionseigenschaften geknüpft. Abschließend wird ein Ansatz zur Interpretation der Brechungsindex-Absorptionsfunktion vorgestellt.

Insgesamt soll gezeigt werden, dass sich die in Kap. 2.1 vorgestellten Strukturebenen in unterschiedlichen optischen Eigenschaften wiederfinden und demnach das Potential bergen, sie zur Strukturquantifizierung auszunutzen zu können.

2.2.1.1 Mie-Streuung in der Rayleigh-Näherung

Mie (1908) beschrieb die Streuung an einem sphärisch und optisch isotropen Partikel mit dem wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex $m(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$. Mit der Wellenlänge λ des elastisch gestreuten Lichts und dem Partikeldurchmesser, lässt sich der Mie-Parameter \tilde{a} definieren (Mie 1908, Kerker 1969):

$$\tilde{a} = \frac{\pi d_P}{\lambda} . \quad (2.6)$$

Für $\tilde{a} \ll 1$ und $|m(\lambda)|\tilde{a} \ll 1$ ist die Rayleigh-Näherung der Mie'schen Streutheorie gültig (Jones 1979, Sorensen 2001). Gemäß Bohren und Huffman (1998) bedeuten die beiden Bedingungen, dass die Teilchengröße verglichen mit der Wellenlänge des Lichts klein ist, das Teilchen also einem einheitlichen elektromagnetischen Feld ausgesetzt ist. Die zweite Bedingung gewährleistet, dass sich die Phase des Feldes im Inneren des Partikels wenig von der des externen Feldes unterscheidet.

Für den integralen Streuquerschnitt sowie er im Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz, siehe Gl. 2.5, angewandt wird, ergibt sich gemäß der Rayleigh-Näherung für einen Einzelpartikel (Kerker 1969, Sorensen 2001, Michelsen et al. 2010, Altenhoff et al. 2019):

$$\sigma_{sca}(\lambda) = \frac{2\pi \tilde{a}^4 d_P^2}{3} F(m, \lambda) . \quad (2.7)$$

Die Herleitung dieses Ausdrucks kann im Anhangskapitel A.1 nachvollzogen werden. Außerdem beschreibt $F(m, \lambda)$ die vom Brechungsindex abhängige Brechungsindex-Streufunktion (Michelsen et al. 2010, Altenhoff et al. 2019):

$$F(m, \lambda) = \left| \frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2} \right|^2 . \quad (2.8)$$

Die vorgestellte Streuung am Einzelpartikel kann auf ein Teilchenensemble - gleiche optische Eigenschaften der einzelnen Partikeln vorausgesetzt - übertragen werden, sofern i. jedes Teilchen als separate Einheit streut, ii. keine optischen Interferenzen zwischen den durch unterschiedliche Partikeln gestreuten Wellen auftreten und Vielfachstreuung zu vernachlässigen ist¹⁰. Für den mittleren, integralen Streuquerschnitt eines logarithmisch normal-

¹⁰ Für eine Bewertung, unter welchen Voraussetzungen die drei Bedingungen hinreichend gut erfüllt sind, sei auf Jones (1979) oder Sutz (1999) verwiesen.

verteilten Teilchenensembles kann unter Berücksichtigung der Gl. 2.3 und 2.7, der folgende Ausdruck angegeben werden:

$$\bar{\sigma}_{sca}(\lambda) = \int_0^{\infty} P(d_p) \sigma_{sca}(\lambda, d_p) dd_p . \quad (2.9)$$

Die in Kap. 2.1.2 vorgestellte Mikrostrukturebene, also die Größenverteilung der Primärteilchen, wirkt sich offensichtlich direkt auf die Rayleigh-Streuung aus. Unter den genannten Voraussetzungen skaliert die Intensität des elastisch gestreuten Lichts mit $I_{sca} \propto d_p^6$. Auch der komplexe Brechungsindex $m(\lambda)$, eine Größe die in den nachfolgenden Kapiteln thematisiert wird, skaliert mit der Streuintensität.

Die **Rayleigh-Debye-Gans Theorie fraktaler Aggregate (RDG-FA)** erweitert die vorgestellten Beziehungen der Rayleigh-Streuung an Primärteilchen für fraktale Aggregate. Somit adressiert die RDG-FA Theorie die Mesosstrukturebene der CNP. Grundlage der RDG-FA Theorie ist die Anwendung der Rayleigh-Debye-Gans (RDG) Streutheorie auf Massenfraktale, deren notwendigen Annahmen und Herleitungen dem Anhangskapitel A.2 zu entnehmen sind. Die RDG-FA Theorie wird in dieser Arbeit zur Streulichtkorrektur der abgeleiteten Absorptionseigenschaften herangezogen.

2.2.1.2 Absorption - Makroskopische Kenngrößen

Der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{abs}(\lambda)$ für ein Teilchen im Rayleigh-Regime wird im Allgemeinen wie folgt ausgedrückt (Kerker 1969, Bohren und Huffman 1998, Bond und Bergstrom 2006, Michelsen et al. 2010):

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \tilde{a} \pi d_p^2 E(m, \lambda) . \quad (2.10)$$

Im Mittelpunkt dieses Ausdrucks steht die wellenlängenabhängige dimensionslose Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda)$, die durch:

$$E(m, \lambda) = -\Im \left[\frac{m(\lambda)^2 - 1}{m(\lambda)^2 + 2} \right] \quad (2.11)$$

gegeben ist (Michelsen 2003, Schulz et al. 2006, Michelsen et al. 2010, Bescond et al. 2016, Yon et al. 2011, Liu et al. 2020).

Gemäß Rayleigh-Näherung wird eine eintreffende Welle von jedem Teilchen eines Kollektives unabhängig gestreut und absorbiert (Kerker 1969, Bohren und Huffman 1998), siehe auch Abb. 2.3. Die RDG-FA Theorie be-

sagt, dass die Teilchen innerhalb eines fraktalen Aggregats mit der fraktalen Dimension $D_f < 2$ unabhängig mit den eintreffenden Lichtwellen wechselwirken, Mehrfachstreuung also vernachlässigt werden kann (Yon et al. 2008). Das impliziert gleichzeitig, dass es für die Absorption von Licht unerheblich ist, ob die Primärteilchen in einem fraktalen Aggregat gebunden sind oder sich als freie Sphären im Beobachtungsvolumen bewegen. Grundvoraussetzung ist jedoch die Gültigkeit der RDG-FA Theorie. Auf diesen Annahmen aufbauend, kann für die Absorption eines Teilchenensembles mit N_P statistisch verteilten Partikeln, das nachfolgende, einfache Ergebnis formuliert werden (Kerker 1969):

$$\sigma_{abs}^{agg}(\lambda) = N_P \bar{\sigma}_{abs}(\lambda) = N_P \int_0^{\infty} \sigma_{abs}(\lambda, d_P) P(d_P) dd_P . \quad (2.12)$$

Hierbei ist $\bar{\sigma}_{abs}(\lambda)$ der mittlere Absorptionsquerschnitt des Teilchenensembles. Wird der Absorptionsquerschnitt nun auf die Masse des absorbierenden Partikels bezogen, so wird der massenspezifische Absorptionsquerschnitt $MAC(\lambda)$ (engl. *mass absorption coefficient*, *MAC*) erhalten (Moosmüller et al. 2009):

$$MAC(\lambda) = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{m_P} = \frac{6 \sigma_{abs}(\lambda)}{\pi \rho_P d_P^3} = \frac{6 \bar{a}}{\rho_P d_P} E(m, \lambda) . \quad (2.13)$$

Hierbei ist m_P die Masse und ρ_P die Massendichte eines Teilchens. Unter Annahme des mittleren Absorptionsquerschnitts eines Teilchenkollektives, siehe Gl. 2.10, entspricht der $MAC(\lambda)$ eines sich frei bewegenden Teilchenensembles erneut dem des fraktalen Aggregats (Liu et al. 2020).

2.2.1.3 Absorption π -konjugierter Strukturen

In Kap. 2.1.3 wird der strukturelle Aufbau der in die CNP eingebetteten BSU vorgestellt. Da BSU aus π -konjugierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufgebaut sind, ist deren molekulare Struktur für den Absorptionsprozess von Photonen von erheblicher Bedeutung. In den nachfolgenden Betrachtungen wird zunächst angenommen, dass eine BSU eine planare aromatische und demnach π -konjugierte Struktur ist, die keinerlei Defektstellen, Heteroatome, Fünf- oder Siebenringe beinhaltet und sich lediglich in der Zahl der Sechsringe unterscheidet. Später können die gefundenen Zusammenhänge dann verallgemeinert werden.

In jedem Kohlenstoffatom des angesprochenen aromatischen Modellsystems, hybridisieren ein s - und zwei p -Orbitale zum sp^2 -Hybridorbital. Aus-

gehend von einem beliebigen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom der Modellstruktur bilden sich zwei planare σ -Bindungen aus, eine zum benachbarten Kohlenstoff- und eine zum Wasserstoffatom. Diese σ -Bindungen sind stark und lokalisiert und bilden das Rückgrat des Moleküls (Brütting 2005). Das verbleibende nicht hybridisierte p -Orbital steht senkrecht zur Ebene, wobei sich ein Orbitallappen oberhalb und der andere unterhalb der planaren Ebene ausrichtet. In π -konjugierten Ringsystemen überlappen diese p -Orbitale seitlich über mehrere Kohlenstoffatome - es entsteht eine konjugierte π -Bindung. Da sich die Elektronen nicht mehr einzelnen Kohlenstoffatomen zuordnen lassen, wird auch von einem delokalisierten π -Elektronensystem¹¹ gesprochen (Elstner 2021).

Aufgrund des nur geringen Überlapps der benachbarten p -Orbitale sind π -Bindungen schwächer als σ -Bindungen. Gerade diese Tatsache ist entscheidend für die optischen Eigenschaften π -konjugierter Systeme, was anhand des in Abb. 2.4 gezeigten Energiediagramms verdeutlicht werden kann.

Im energetischen Grundzustand sind die energieärmeren und bindenden σ - und π -Molekülorbitale mit je zwei Elektronen besetzt, während die energiereicheren und antibindenden σ^* - und π^* -Molekülorbitale unbesetzt bleiben (Brütting und Rieß 2008, Fleming und Williams 2019). Dabei wird das niedrigste, im Grundzustand unbesetzte Molekülorbital als LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) und das höchste, besetzte Molekülorbital als HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) bezeichnet.

Grundsätzlich bezeichnet die Absorption einen stimulierten elektronischen Übergang eines Elektrons vom Grund- in den angeregten Zustand, ganz so, wie es in Abb. 2.4 dargestellt ist. Der kleinstmögliche und damit der energetisch günstigste Übergang vom Grund- in den Anregungszustand ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der auch als HOMO→LUMO-Übergang bezeichnet wird (Brütting und Rieß 2008, Menon et al. 2019). Gemäß Abb. 2.4 muss zur elektronischen Anregung die Energielücke E_{OG} überwunden werden. Dabei wird die molekülspezifische Energiedifferenz E_{OG} als optische Bandlückenenergie bezeichnet (Andersson 2017, Liu et al. 2019, Menon et al. 2019, Bauer et al. 2022). Zur Überwindung der Bandlückenenergie

¹¹ Der intramolekulare Ladungstransport in organischen Molekülen basiert neben den optischen Eigenschaften ebenfalls auf den delokalisierten π -Elektronen. Je ausgeprägter die π -Elektronenwolke, desto leitfähiger sind die Moleküle. Diese Tatsache erklärt die von Grob et al. (2012) analysierten und um bis zu vier Größenordnungen unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten von CNP. Sind in ein Primärteilchen Basisstruktureinheiten mit ausgeprägtem π -Elektronensystem eingebettet, so steigt dessen elektrische Leitfähigkeit.

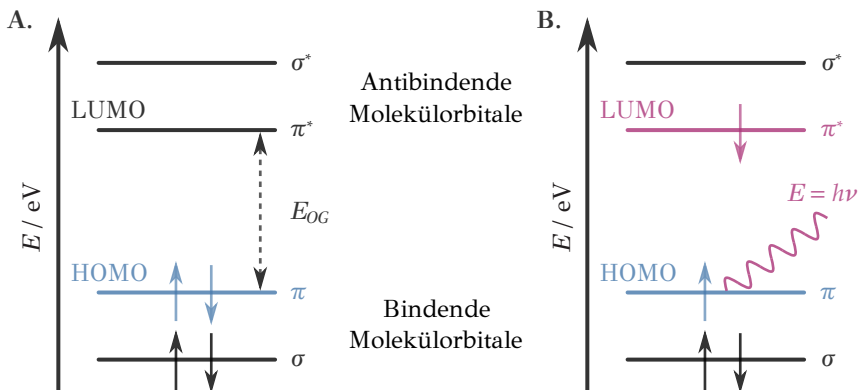


Abbildung 2.4: Energieniveauschema eines π -konjugierten Moleküls. **A.** Die energetisch tieferen, bindenden σ - und π -Molekülorbitale sind im elektronischen Grundzustand mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt, während die energetisch höheren, antibindenden σ^* - und π^* -Molekülorbitale unbesetzt sind. Die Bandlückenenergie E_{OG} entspricht der Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten, unbesetzten Molekülorbital LUMO und dem höchsten, besetzten Molekülorbital HOMO. **B.** Stimulierter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit einem Photon für das $E = h\nu \geq E_{OG}$ gilt. Ein Elektron wird in den elektronisch angeregten Zustand gehoben.

und damit zur Anregung eines π -Elektrons muss die Energie des anregenden Photons die folgende Bedingung erfüllen:

$$E = h\nu \geq E_{OG} . \quad (2.14)$$

Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Photons, die über die Phasen- oder Lichtgeschwindigkeit c_λ mit der Wellenlänge verknüpft ist:

$$\nu = \frac{c_\lambda}{\lambda} . \quad (2.15)$$

Gemäß der Modellvorstellung ist eine optische Anregung einer π -konjugierten Struktur bei Unterschreitung der Grenzernergie E_{OG} nicht weiter möglich. Es gibt also eine maximale Wellenlänge oder minimale Photonenenergie, die zur elektronischen Anregung mindestens notwendig ist. Es wurde bereits angedeutet, dass die Bandlückenenergie und damit die Grenzanregungswellenlänge eine molekulspezifische Größe ist (Fleming und Williams 2019, Menon et al. 2019). Zur Erläuterung des Zusammenhangs von optischen Eigenschaften und der Molekülstruktur wird sich dem Modell des **Teilchens im Potentialtopf** bedient, was einen intuitiven Zugang bietet.

Es wird eine π -konjugierte Struktur in einem eindimensionalen, unendlich hohen Potentialtopf betrachtet. Das Molekül oder die modellhafte BSU - ein Acen mit m_R Monomerbausteinen - und der Potentialtopf sind in Abb. 2.5 dargestellt, wobei \hat{V} das Potential bezeichnet. Die Ausdehnung des Potentialtopfs ist in erster Näherung die der π -konjugierten Struktur. Für eine einheitliche Nomenklatur ist diese - vergleichbar zur Längenausdehnung einer BSU - mit Λ bezeichnet. Die eine Grenze des Potentialtopfs liegt demnach bei $x = 0$, die andere bei $x = \Lambda$. Nun wird davon ausgegangen, dass sich die π -Elektronen des Moleküls frei entlang der Länge des Topfs bewegen können - sich also ein delokalisiertes π -Elektronensystem ausbildet.

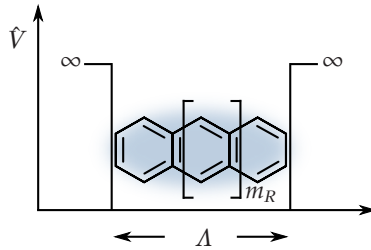


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Modells vom **Teilchen im Potentialtopf**. Die Länge Λ symbolisiert die Länge der π -konjugierten Struktur. Für die modellhafte BSU ist exemplarisch ein Acen mit m_R Monomerbausteinen gewählt. In Blau ist die Ausdehnung des delokalisierten π -Elektronensystems angedeutet.

Für die freie Bewegung eines π -Elektrons in diesem eindimensionalen Potentialtopf kann die stationäre Schrödinger-Gleichung angewandt werden:

$$\hat{H}_e \Psi_j(x) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi_j(x) = E_j \Psi_j(x) . \quad (2.16)$$

Hierbei ist \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, m_e die Elektronenmasse und \hat{H}_e der Hamilton-Operator, der sich wegen $\hat{V}(0 \leq x \leq \Lambda) = 0$ im Potentialtopf vereinfacht. Wegen des unendlich hohen Topfpotentials, gilt für die Wellenfunktion des Teilchens an den Rändern $\Psi_j(0) = \Psi_j(\Lambda) = 0$. Eine Funktion, die die genannten Randbedingungen erfüllt und bis auf einen Faktor ihre eigene zweite Ableitung ist, ist die Sinusfunktion. Für die normierten Eigenfunktionen $\Psi_j(x)$ resultieren also stehende Wellen (Elstner 2021):

$$\Psi_j(x) = \sqrt{\frac{2}{\Lambda}} \sin\left(\frac{\pi j x}{\Lambda}\right) . \quad (2.17)$$

Hierbei gilt $j \in \mathbb{N}$ und $j > 0$ wegen der Periodizität der Welle und der Randbedingung $\Psi_j(0) = \Psi_j(\Lambda) = 0$. Im Sprachgebrauch der Wellenmechanik ist $\sqrt{2/\Lambda}$ demnach die Amplitude. Die Energieeigenwerte der Zustände sind durch:

$$E_j = \frac{\hbar^2 j^2}{8m_e \Lambda^2} \quad (2.18)$$

gegeben. Die Energie ist also quantisiert. Die Energiezustände werden nach dem Pauli-Prinzip besetzt. Es wird beim niedrigsten Energiezustand, dem Grundzustand begonnen, und bis zum HOMO jeweils zwei Elektronen jedem Zustand zugewiesen. Für den Grundzustand gilt wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation, also wegen $E > 0$, dass $j = 1$. Die Grenzwellenlänge oder minimale Anregungsfrequenz resultiert - wie oben besprochen - aus der Energiedifferenz $E_{OG} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ des HOMO→LUMO-Übergangs. Aus Gl. 2.18 ergibt sich für die Bandlückenenergie:

$$E_{OG} = \frac{\hbar^2}{8m_e \Lambda^2} (j_{LUMO}^2 - j_{HOMO}^2) . \quad (2.19)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 2.15 ergibt sich für die minimal notwendige Anregungswellenlänge des optischen Übergangs die folgende Beziehung:

$$\lambda_{OG} = \frac{\hbar c_\lambda}{E_{OG}} = \frac{8m_e c_\lambda}{\hbar (j_{LUMO}^2 - j_{HOMO}^2)} \Lambda^2 . \quad (2.20)$$

Anhand der beiden oben angeführten Gleichungen lässt sich erkennen, dass eine Vergrößerung des π -Elektronensystems, den E_{OG} reduziert. Verallgemeinert ausgedrückt minimiert sich die Differenz zwischen zwei Energieniveaus E_j und E_{j+1} bei wachsender Potentialtopf- oder π -Elektronensystemlänge. Für eine optische Anregung einer BSU bedeutet dies wiederum, dass eine zunehmende Ausdehnung Λ des konjugierten aromatischen Systems eine Rotverschiebung der Grenzwellenlänge bewirkt. Es wird auch von einer bathochromen Verschiebung gesprochen. Dies kann anhand von Abb. 2.6 verdeutlicht werden, die den $MAC(\lambda)$ von Naphthalin, Anthracen, Pyren und Pentacen zeigt. Die Analyse des Absorptionsspektrums der vier polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), beziehungsweise BSU, zeigt die einzelnen diskreten, jedoch linienverbreiterten Elektronenübergänge (Andersson 2017).

Nach der von Caglar et al. (2007) vorgestellten Absorptionskantenmethode können die E_{OG} aus den Einzelspektren errechnet werden. Dabei ergeben sich $E_{OG} = 4.2$ eV, 3.5 eV, 3.2 eV und 2.0 eV für Naphthalin, Pyren,

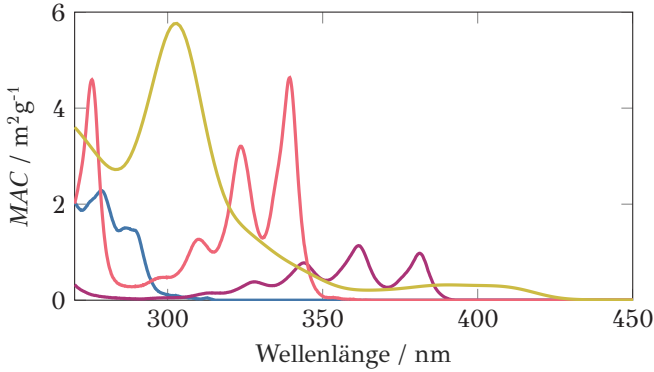


Abbildung 2.6: Wellenlängen aufgelöster MAC, siehe Gl. 2.13, von — Naphthalin, — Anthracen, — Pyren und — Pentacen. Die Spektren entstammen Hagen et al. (2021c) und wurden durch das Einzelspektrum von Pentacen ergänzt.

Anthracen und Pentacen. Die experimentell ermittelten Bandlückenenergien stimmen in guter Näherung mit den via Dichtefunktionaltheorie abgeleiteten Werten von Menon et al. (2019) überein. Weiterhin bestätigen die Ergebnisse die Vorhersagen des zuvor erläuterten Potentialtopf-Modells. Je ausgedehnter das π -Elektronensystem, wie im Fall des Pentacens, desto geringer der E_{OG} und *vice versa*.

Während das Modell des Teilchens im Potentialtopf quantitative Informationen zu den optischen Übergängen homologer Reihen von Molekülen mit konjugierten Kohlenstoff-Doppelbindungen liefert, werden die Übergangsenergien für große aromatische Cluster überschätzt, weshalb für diese Systeme nur qualitative Aussagen abgeleitet werden können. Robertson und O'Reilly (1987) leiteten deshalb einen empirischen Ausdruck zur Vorhersage der Bandlückenenergie von Clustern aus kondensierten Sechringen ab und fanden einen Zusammenhang mit der Anzahl der Monomerbausteine:

$$E_{OG} \approx \frac{6}{\sqrt{m_R}} \text{ in eV.} \quad (2.21)$$

Jedoch ist auch hier zu beachten, dass peri-kondensierte PAK mit geschlossener Schale kleinere optische Bandlückenenergien aufweisen als Acene (Menon et al. 2019), was die in Abb. 2.6 gezeigte Tatsache, dass $E_{OG,Pyren} > E_{OG,Anthracen}$ ist, erklärt. Außerdem muss ergänzt werden, dass die Energieniveaus und damit auch die Elektronenübergänge in realen Systemen durch

Manipulation des π -Elektronensystems erheblich beeinflusst werden können (Brütting und Rieß 2008). Als Manipulation muss an erster Stelle der Einbau von Heteroatomen, wie Stickstoff oder Sauerstoff, in die BSU-Matrix genannt werden (Jäger et al. 1999). Des Weiteren können Defektstellen, wie Fünf- oder Siebenringe, das delokalisierte Elektronensystem und damit die optischen Übergänge erheblich beeinflussen (Brütting und Rieß 2008).

2.2.1.4 Ein nanostruktureller Ansatz zur Interpretation der Brechungsindex-Absorptionsfunktion

In Kap. 2.1.3 wird gezeigt, dass ein CNP aus einer Vielzahl an π -konjugierten BSU zusammengesetzt ist. Somit kann ein Primärteilchen in erster Näherung als Mischung unterschiedlicher BSU interpretiert werden. Das Absorptionsspektrum einer solchen BSU-Mischung ist in Abb. 2.7 dargestellt. Daraus lassen sich zwei interessante Effekte ableiten.

- i. Die Analyse zeigt, dass $E_{OG} = 3.2$ eV für die Mischung gilt. Demnach ist die optische Bandlückenenergie identisch mit der von Anthracen, dem längsten BSU der Mischung, siehe hierzu auch Abb. 2.6. Das wiederum erlaubt die Schlussfolgerung, dass der E_{OG} einer BSU-Mischung vom kleinsten E_{OG} der Einzelspektren determiniert wird. Wird dieses Erkenntnis auf ein CNP, also ein Ensemble an BSU, übertragen, so hängt dessen Grenzanregungswellenlänge offensichtlich von der BSU ab, die das ausgedehnteste π -Elektronensystem aufweist (Hagen et al. 2021c). Die kürzlich von Kateris et al. (2023) veröffentlichten quantenmechanischen Berechnungen bestätigen diesen experimentellen Befund.
- ii. Durch Superposition der in Abb. 2.6 dargestellten Einzelspektren kann das Spektrum der BSU-Mischung repliziert werden, siehe Abb. 2.7. Dies bedeutet, dass der Absorptionsprozess eines einzelnen Molekülclusters in erster Näherung unabhängig von der ihn umgebenden Molekülmatrix ist¹². Das ist eine wichtige Erkenntnis wird sie auf Einzelpartikeln übertragen. Dazu wird von zwei hypothetischen CNP ausgegangen, die

¹² Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und Clustern bedingen zwangsläufig eine Manipulation der jeweiligen π -Elektronensysteme. Unter Einbeziehung der in Kap. 2.2.1.3 vorgestellten Erkenntnisse ist, je nach die das absorbierende Molekül umgebende Matrix, eine Blau- oder Rotverschiebung des Absorptionsspektrums zu erwarten. Offensichtlich ist die Verschiebung des Spektrums durch intermolekulare Wechselwirkungen jedoch gering, experimentell nicht verifizierbar und demnach für diese Beobachtung zu vernachlässigen.

aus einer Vielzahl an BSU aufgebaut sind. Der Unterschied zwischen den beiden Teilchen besteht lediglich in ihrer Verteilungsbreite der Strukturlängen, die Länge der längsten BSU ist hingegen für beide CNP identisch. Während das erste Moment der Strukturlängenverteilung des einen Partikels im Bereich kurzer BSU hat, ist der des anderen Teilchens zu längeren BSU verschoben. Unter Einbeziehung von i. wird klar, dass der E_{OC} der beiden Partikeln identisch ist. Da das Summenspektrum der BSU-Mischung jedoch die Superposition der Einzelspektren ist, ist das Absorptionsvermögen des Partikels mit den vergleichsweise langen Strukturen im roten Spektralbereich ungleich höher als beim Partikel mit der Vielzahl an kurzen BSU. Somit erlaubt die Analyse des Absorptionsspektrums auch einen Rückschluss auf die relative Anzahldichte der in die CNP eingebetteten BSU. (Hagen et al. 2021c)

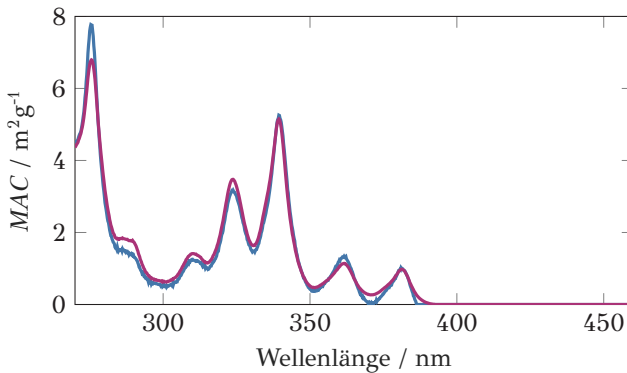


Abbildung 2.7: Wellenlängenaufgelöster MAC, siehe Gl. 2.13, einer — äquimolaren Mischung aus Naphthalin, Anthracen und Pyren. Zudem ist die Superposition der in Abb. 2.6 dargestellten Einzelspektren in — visualisiert (Hagen et al. 2021c).

Wird das in Abb. 2.7 gezeigte Summenspektrum der BSU-Mischung durch weitere BSU ergänzt, bildet sich sukzessive ein breitbandiges Absorptionsspektrum aus - ganz so, wie es in zahlreichen Arbeiten¹³ für CNP gemes-

¹³ Siehe hierzu Minutolo et al. (1996), Schnaiter et al. (2003), Apicella et al. (2004), Schnaiter et al. (2005), Tregrossi et al. (2007), Migliorini et al. (2011), Haisch et al. (2012), Russo et al. (2012), Paul et al. (2013), Simonsson et al. (2015), Andersson (2017), Liu et al. (2019), Russo et al. (2020) und Bauer et al. (2021).

sen wurde. Diese Tatsache ist in Abb. 2.8 verdeutlicht. Durch Überlagerung der Einzelspektren scheint es möglich, das Absorptionsspektrum eines CNP zu modellieren.

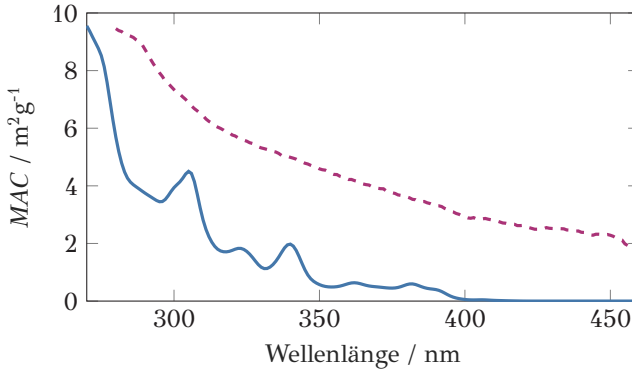


Abbildung 2.8: Wellenlängen aufgelöstes MAC, siehe Gl. 2.13, einer — BSU-Mischung bestehend aus Naphthalin, Anthracen, Pyren, Benzo(*a*)pyren, Benzo(*β*)pyren, Pentacen und Coronen. Das Absorptionsspektrum eines beispielhaften - - - CNP-Systems ist Hagen et al. (2021c) entnommen.

Die Form des Absorptionsspektrums der CNP, die in Abb. 2.8 exemplarisch dargestellt ist, ergibt sich aus der statistischen Verteilung der BSU innerhalb der Primärteilchen. Zur Erklärung soll die äquimolare BSU-Mischung dienen, die ebenfalls in Abb. 2.8 gezeigt ist. Lange, wie kurze BSU können von energiereichen, blauen Photonen angeregt werden. Somit ist das hohe Absorptionsvermögen im ultravioletten Spektralbereich leicht zu erklären. Gemäß dem Modell des Potentialtopfs können nur ausgedehnte π -Elektronensysteme von energieärmeren Photonen angeregt werden, was im Umkehrschluss das abfallende Spektrum der BSU-Mischung, aber auch der CNP erklärt.

Wie in Kap. 2.2.1.2 eingeführt, dient die **Brechungsindex-Absorptionsfunktion** $E(m, \lambda)$ gemäß Gl. 2.11 zur Charakterisierung der wellenlängenabhängigen Absorption von CNP. Rekapitulierend sei gesagt, dass $E(m, \lambda)$ exklusiv vom komplexen Brechungsindex und der Wellenlänge abhängig ist. Messtechnisch erfasste Absorptionsquerschnitte $\sigma_{abs}(\lambda)$ oder $MAC(\lambda)$, siehe Abb. 2.8, können unter Zuhilfenahme der Gl. 2.10 bis 2.13 leicht auf diese dimensionslose Größe umgerechnet werden. Demnach können alle bis

dato gesammelten Erkenntnisse leicht auf $E(m, \lambda)$ übertragen werden. Eine bathochrome Verschiebung von $E(m, \lambda)$ weist also auf CNP hin, die aus ausgedehnten BSU mit einer Vielzahl an Monomerbausteinen aufgebaut sind (Hagen et al. 2021c). Ein erhöhter absoluter Wert von $E(m, \lambda)$ bei einer diskreten Wellenlänge deutet wiederum auf eine erhöhte Anzahl BSU hin, die bei der entsprechenden Wellenlänge absorbieren.

In der Literatur finden sich einige Ansätze zur Beschreibung der Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindex-Absorptionsfunktion von CNP. Trägt man zusätzlich diskrete Werte von $E(m, \lambda)$ von verschiedenen Arbeitsgruppen und basierend auf unterschiedlichsten Messmethoden zusammen, so ergibt sich eine undefinierte Punktelcke, die Abb. 2.9 verdeutlicht. Basierend auf den vorigen Ausführungen und unter Einbeziehung der Aussagen von Habib und Vervisch (1988) sowie Shaddix und Williams (2007) ist davon auszugehen, dass die systematisch differierenden Werte nicht das Ergebnis der unterschiedlichen Bestimmungsmethoden sind oder gar auf Messfehlern beruhen. Vielmehr ist zu vermuten, dass die unterschiedlichen Werte die variierende nanostrukturelle Konfiguration von CNP abbilden. Hierfür gibt es allerdings keine Evidenz.

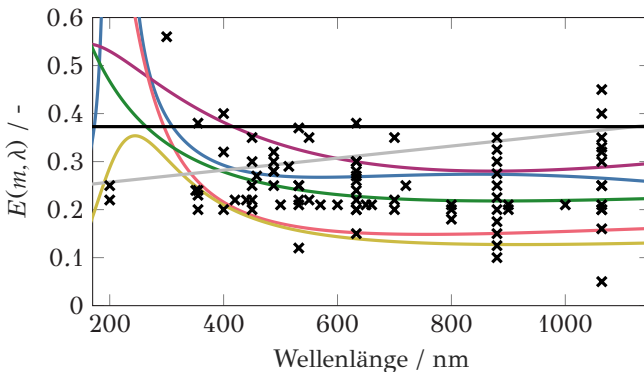


Abbildung 2.9: Literaturzusammenstellung zur Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindex-Absorptionsfunktion. Die Modellansätze entstammen Dalzell und Sarofim (1969), Yon et al. (2011), Lee und Tien (1981), Habib und Vervisch (1988), Chang und Charalampopoulos (1990), Snelling et al. (2004) und Williams et al. (2007). Die diskreten Werte \times wurden Dalzell und Sarofim (1969), Lee und Tien (1981), Chang und Charalampopoulos (1990), Stagg und Charalampopoulos (1993), Köylü (1997), Krishnan et al. (2000), Yon et al. (2011), Bladh et al. (2011a), Yon et al. (2021) und Török et al. (2021) entnommen.

2.2.2 Oxidation & Reaktivität

Eine strukturassoziierte Partikeleigenschaft, deren Wichtigkeit ausführlich in der Einleitung erläutert wurde, ist die Oxidationsreaktivität. Sie ist immer dann von Interesse, wenn CNP als Schadstoff aufgrund der für einen technischen Prozess notwendigen Verbrennungsführung zwangsläufig entstehen. In dem Fall wird es notwendig, die Exposition der Partikeln in die Atmosphäre zu vermeiden. Ein in technischen Verbrennungssystemen häufig gewählter Weg ist die Oxidation der Partikeln zu den gasförmigen Produkten CO, CO₂ und H₂O. Die Oxidationsreaktivität bestimmt dabei, die für die Oxidation notwendigen Zeitskalen bei festgelegten Randbedingungen, wie Temperatur oder Sauerstoffkonzentration. Im Umkehrschluss determiniert diese Größe auch die aufzubringende Energie zur Oxidation der CNP. Bevor in Kap. 2.2.2.1 detaillierter auf den Reaktivitätsbegriff eingegangen wird, sollen die grundlegenden Vorgänge der Oxidation von CNP skizziert werden.

Grundsätzlich ist die Oxidation von CNP mit oxidativen Gasphasenspezies eine heterogene Reaktion, die sich anschaulich in verschiedene Teilschritte untergliedern lässt (Stanmore et al. 2001). Der erste Schritt beschreibt die Diffusion der gasförmigen Reaktanden in die fraktale Aggregatstruktur und an ein aktives Zentrum eines Primärteilchens. Gemäß unserer Modellvorstellung (Hagen et al. 2021a) entsprechen die randständigen Atome der BSU diesen aktiven Zentren. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass ein oxidativer Angriff an den randständigen C-H-Positionen der BSU thermodynamisch günstiger ist als an innenliegenden Kohlenstoffatomen (Hagen et al. 2021a). Ein Angriff an Heteroatomen und/oder funktionellen Gruppen, die an randständigen Kohlenstoffatomen einer BSU gebunden sind, ist ebenfalls günstig, was in quantenmechanischen Simulationen gezeigt werden konnte (Sendt und Haynes 2011, Hagen et al. 2021a).

Wie im Kapitel der Strukturveränderung, siehe Kap. 2.3, ausführlich diskutiert wird, bilden sich dabei unterschiedliche Oxidationsmodi aus. Ob die Edukte in die Primärteilchen diffundieren und dort für eine Oxidationsreaktion energetisch günstige BSU angreifen und damit eine interne Oxidation initiieren oder in einer Oberflächenreaktion abreagieren, ist nach Kelesidis und Pratsinis (2019) von der Temperatur, der reagierenden chemischen Struktur der Gasphasenspezies und deren Konzentration abhängig¹⁴. Dem

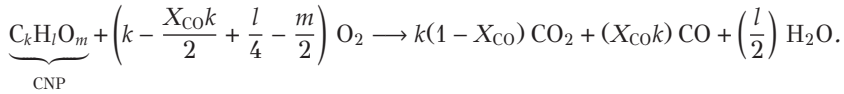
¹⁴ Vorgreifend sei erwähnt, dass Hagen et al. (2021b) zeigen konnten, dass die Basisstruktur-längenverteilung eine übergeordnete Rolle hinsichtlich des sich einstellenden Oxidationsmodus spielt.

Stofftransport - unabhängig, ob in das Primärteilchen oder lediglich an seine Oberfläche - folgt die Chemisorption der oxidativen Gasspezies am aktiven Zentrum und die Reaktion, also die chemische Umstrukturierung, bei der die Oxidationsprodukte gebildet werden. Nach den Modellvorstellungen von Hagen et al. (2021a) und Sebbar et al. (2023, 2024) findet die initiale Aktivierung der Oxidation durch Wasserstoffabstraktion an einer randständigen C-H-Gruppe der reagierenden BSU statt. Diese Aktivierung ist speziell zu erwarten, wenn Radikale, also OH^\bullet , O^\bullet oder OOH^\bullet , als Reaktant Einsatz finden. Dem hingegen ist ein Angriff von molekularem Sauerstoff unter Wasserstoffabstraktion energetisch vergleichsweise aufwändig, aber durchaus möglich, wie Sebbar et al. (2023, 2024) zeigten. Liegen Defektstellen in der BSU-Matrix vor, so wird die Oxidation wahrscheinlich an diesen Positionen initiiert. Im π -Elektronensystem stabilisierte, radikalische Positionen (Yamanaka et al. 2005) eignen sich ebenfalls für einen solchen Angriff, wie in Hagen et al. (2021a) gezeigt werden konnte. Der Wasserstoffabstraktion und Bildung eines Peroxyradikals an einer randständigen Position der BSU, schließt sich eine weitere Sauerstoffaddition an (Sebbar et al. 2023, 2024). Diese verläuft bevorzugt über die *ipso* Addition eines Sauerstoffradikals an das aktivierte Kohlenstoffatom der BSU (Zhou et al. 2012, Sebbar et al. 2023). Diesem Reaktionsschritt schließt sich die Desorption der Produktspezies, also CO oder CO_2 , und der Stofftransport in die Gasphase an (Stanmore et al. 2001). Der Oxidation des Kohlenstoffatoms folgt ein Ringabbaumechanismus, der zum vollständigen Abbau des angegriffenen Kohlenstoffrings innerhalb der BSU führt, woran sich der nächste Aktivierungsschritt eines anderen Rings anschließt (Hagen et al. 2021a). Die BSU wird also in einem sequentiellen Ringabbaumechanismus oxidiert (Hagen et al. 2021a, Sebbar et al. 2024).

Die Oxidation von CNP lässt sich grundsätzlich in die Hoch- und Niedertemperaturoxidation einteilen. In einer Flamme folgt die Hochtemperaturoxidation der Bildungssequenz. Somit findet der oxidative Abbau der Partikeln bei $T > 1100$ K statt (Stanmore et al. 2001). Je nach lokaler Stöchiometrie dienen Sauerstoffmoleküle oder hochreaktive Hydroxyl-Radiakle OH^\bullet als dominierendes Oxidationsmittel (Neoh et al. 1985, Puri et al. 1993).

In dieser Arbeit wird exklusiv die Niedertemperaturoxidation untersucht, deren Temperaturregime Stanmore et al. (2001) sowie Kelesidis und Pratsinis (2019) mit $T < 1100$ K definierten. Dabei spielt der Angriff von Radikalen eine untergeordnete Rolle, ist deren Konzentration im Vergleich zu molekularem Sauerstoff bei genannten Temperaturen klein. Trotzdem ist deren Einfluss aufgrund der hohen Reaktivität nicht vollständig auszuschließen

(Stanmore et al. 2001). Die Oxidation von CNP mit molekularem Sauerstoff¹⁵ folgt der globalen idealisierten Reaktionsgleichung:



Je nach C/H-Verhältnis und Sauerstoffanteil, also in Abhängigkeit der Koeffizienten k , l und m , eines Partikels variieren also auch die Stöchiometrikoeffizienten der Produktgase. In der Reaktionsgleichung ist $X_{\text{CO}} = y_{\text{CO}} / (y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2})^{-1}$ der Volumenanteil von CO bezogen auf den Gesamtvolumenanteil an CO und CO₂. Das Verhältnis von CO zu CO₂ in den Produktgasen hängt laut Stanmore et al. (2001) von der Sauerstoffkonzentration ab. Liegt Sauerstoff im Überschuss vor, wurde bei niedrigen Temperaturen $X_{\text{CO}} \approx 0.1$ gefunden (Lahaye et al. 1996). Mit steigenden Temperaturen ist CO das dominierende Produkt der Reaktion, wobei $X_{\text{CO}} \approx 0.5$ resultiert (Gilot et al. 1993, Marcuccilli et al. 1994, Neeft et al. 1997, Stanmore et al. 2001). Dies kann neben einem bei erhöhten Temperaturen bevorzugten Reaktionspfad des Oxidationsmechanismus auch auf das heterogene Boudouard-Gleichgewicht, $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$, zurückgeführt werden. Mit steigenden Temperaturen wird dabei die Konversion von CO₂, das ebenfalls bei der Oxidation von CNP gebildet wird, zu CO begünstigt. Nichtsdestotrotz sinkt die Kohlenstoffmonoxidkonzentration ab $T > 950$ K drastisch. Hintergrund ist die mit der Bildung von CO konkurrierende homogene Oxidation von Kohlenstoffmonoxid, $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$, die CO bei $T = 1050$ K in ≈ 1 s oxidiert, sodass X_{CO} gegen Null konvergiert (Ahlström und Odenbrand 1989). Auch die Bildung von H₂O bei wasserstoffreichen Teilchen reduziert die Konzentration an CO (Marcuccilli et al. 1994). Dies geschieht zum einen über die Wassergas-Shift-Reaktion, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, (Ahlström und Odenbrand 1989) zum anderen über die Oxidation von CO über das Hydroxyl-Radikal, die im Vergleich zur homogenen Oxidation um einen Faktor von $\approx 10^5$ reduziert ist, also im Mikrosekundenbereich abläuft.

¹⁵ Die Ausführungen zur Niedertemperaturoxidation sind unter Umständen für NO und NO₂ nicht haltbar, wie Stanmore et al. (2001) erwähnten. Es ist wahrscheinlich, dass der oxidative Abbau einem anderen Mechanismus folgt, wie auch Kureti et al. (2003) und Reichert et al. (2008) - allerdings unter Zuhilfenahme von Eisenoxidkatalysatorpartikeln - schlussfolgerten. Messerer et al. (2006) unterstützen diese Hypothese in dem sie zeigten, dass genannte Spezies bei $T > 720$ K die Oxidation maßgeblich bestimmen. Müller et al. (2012) demonstrierten des Weiteren, dass die Oxidation von CNP in NO₂-Atmosphäre bereits bei $T = 550$ K einsetzt.

2.2.2.1 Zur Oxidationskinetik

Die Kinetik der Oxidation eines Primärteilchens kann theoretisch auf Basis aller ablaufenden Elementarreaktionen abgeleitet werden. Dies erfordert **i.** detaillierte Kenntnis über die Anzahl und Verteilungsfunktion, der in das Teilchen eingebetteten BSU, sowie **ii.** einen detaillierten Reaktionsmechanismus, der den Abbau all dieser BSU beschreibt. Würde dann die Oxidationskinetik für ein Ensemble von Primärpartikeln berechnet, könnte eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit für ein Ensemble an CNP angegeben werden. Da beide Bedingungen, also **i.** und **ii.**, nicht erfüllt werden können, muss auf globalkinetische Ausdrücke zurückgegriffen werden (Hagen et al. 2021a). Dazu kann ein kinetischer Ansatz der Form:

$$\frac{dm_P}{dt} = -k'_{ox} p_{O_2}{}^{\gamma'} N_{act}{}^{\gamma} \quad (2.22)$$

formuliert werden, wobei m_P die Partikelmasse, p_{O_2} der Sauerstoffpartialdruck, N_{act} die Anzahl aktiver Zentren sowie γ' und γ die jeweiligen Reaktionsordnungen sind. Abschließend beschreibt k'_{ox} die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Liegt Sauerstoff im Überschuss vor, so gilt $p_{O_2} = const$. Diese Annahme ist laut Stanmore et al. (2001) mit wenigen Ausnahmen zweifelsfrei erfüllt. Gleichzeitig kann angenommen werden, dass die Anzahl aktiver Zentren sich linear proportional zur oxidierenden Partikelmasse verhält, weshalb $N_{act} \propto m_P$ gilt. Daraus folgt, dass:

$$\frac{dm_P}{dt} = -k''_{ox} m_P{}^{\gamma} . \quad (2.23)$$

Unter Einführung des dimensionslosen Umsatzparameters $a = m_P(t)/m_{P0}$, der die aktuelle, zeitabhängige Partikelmasse mit der initialen Masse der CNP ins Verhältnis setzt, kann geschrieben werden:

$$\frac{da}{dt} = -k'''_{ox} a^{\gamma} . \quad (2.24)$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'''_{ox} von der Temperatur wird durch einen Arrhenius (1889) Ansatz beschrieben:

$$k'''_{ox} = k_{0,ox} \exp \left[-\frac{E_A}{\Re T} \right] . \quad (2.25)$$

Hierbei ist $k_{0,ox}$ der präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor, \Re die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Die Aktivierungsenergie E_A

beschreibt in diesem Kontext eine mittlere Aktivierungsenergie der im Partikelensemble statistisch verteilten BSU. Werden die BSU des zu oxidierenden Partikelensembles in i Topologieklassen unterteilt, so gilt:

$$\frac{da}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} -k_{0,ox,i} \exp\left[-\frac{E_{A,i}}{R T}\right] x_{P_i} a^{\gamma_i}, \text{ wobei } \sum_{i=1}^{\infty} x_{P_i} = 1. \quad (2.26)$$

Dabei beschreibt x_{P_i} den Massenanteil der i -ten Topologiekategorie. Jeder definierten BSU-Kategorie kann nun also ein kinetischer Datensatz bestehend aus Aktivierungsenergie $E_{A,i}$, präexponentiellem Faktor $k_{0,ox,i}$ und Reaktionsordnung γ_i zugeordnet werden. Für einen definierten Umsatz bei $T = const.$ ist es nun zweifelsfrei möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit, genauer die Frequenz der Reaktion, oder auch die notwendige Reaktionszeit, also den Kehrwert, zu berechnen. Darauf baut der Reaktivitätsbegriff und -index auf.

2.2.2.2 Reaktivitätsbegriff & -index

Reaktivität meint eine reaktionskinetische Eigenschaft, ist aber in der Literatur und speziell für CNP nicht eindeutig definiert. Aus diesem Grund wird sich in dieser Arbeit der Definition der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) bedient, die besagt, dass eine chemische Spezies als reaktiver oder reaktionsfreudiger als eine andere (Referenz-)Spezies gilt, sofern sie eine größere Geschwindigkeitskonstante für eine bestimmte Reaktion aufweist (Muller 1994). Der Begriff hat demnach nur in Bezug auf explizit angegebene oder implizit angenommene Reaktionsbedingungen Bedeutung.

Die Definition fordert definierte Randbedingungen der Reaktion, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit r_{ox} zur Ableitung eines quantitativen Reaktivitätswerts arbiträr bei 50 % Umsatz, also $a = 0.5$, und $T = 800$ K festgelegt wird (Hagen et al. 2021c):

$$r_{ox} = \frac{da}{dt} (k_{0,ox,i}, E_{A,i}, \gamma_i, x_{P_i}, T = 800 \text{ K}, a = 0.5). \quad (2.27)$$

Die aufgeführte Definition der Reaktivität fordert neben den festgelegten Reaktionsbedingungen auch das Einbeziehen von (Referenz-)Spezies. Unter Berücksichtigung eines maximal und eines minimal reaktiven CNP-Systems, mit den Reaktionsraten $r_{ox,max}$ und $r_{ox,min}$, kann für das j -te CNP-System ein Reaktivitätsindex RI_j abgeleitet werden (Hagen et al. 2021c). Dieser ist mit $RI_j = 0 \dots 1$ eine normierte, dimensionslose Größe, wobei $RI_{max} = 1$ das re-

aktionsfreudigste CNP-System bezeichnet und *vice versa*. Für den Reaktivitätsindex des j -ten CNP-System gilt:

$$RI_j = \left[\frac{\ln(r_{ox,min}) - \ln(r_{ox,j})}{\ln(r_{ox,min}) - \ln(r_{ox,max})} \right]. \quad (2.28)$$

Die maximalen und minimalen Bezugs- oder Referenzsysteme sind frei wählbar. Die in dieser Dissertation gewählten Bezugssysteme werden in Kap. 4.6.1 vorgestellt.

2.2.2.3 Verknüpfung von Strukturebenen & Reaktivität: Ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung

Da die von Nagle und Strickland-Constable (1962) für $T > 1300$ K vorgeschlagenen Oxidationsraten, die Reaktionsraten der Oxidation von CNP bei $T < 1000$ K um mehrere Größenordnungen unterschätzten (Vander Wal und Tomasek 2003, Kelesidis und Pratsinis 2019), war die Untersuchung der Kinetik in den letzten Jahren häufig Gegenstand der Forschung. Dabei zeigte sich, dass die ermittelten Reaktionsraten von CNP unterschiedlichster Quellen, Entstehungshistorien und Randbedingungen teilweise um Größenordnungen differieren (Vander Wal und Tomasek 2003, Hagen et al. 2021a). In der Literatur finden sich zur Erklärung dieses unterschiedlichen Reaktivitätsverhaltens im Wesentlichen zwei Hypothesen, die auf zwei Strukturebenen zurückgeführt werden können.

Dabei widmet sich der erste Erklärungsansatz den geometrischen Partikelmerkmalen, diskutiert demnach Eigenschaften der Meso- und Mikrostrukturebene. Dabei wurde gezeigt, dass kleine Primärpartikeldurchmesser, kleine fraktale Dimensionen, große spezifische Oberflächen sowie erhöhte Partikelporositäten den oxidativen Partikelabbau erleichtern und somit eine Reaktivitätssteigerung zur Folge haben (Higgins et al. 2002, 2003, Al-Qurashi und Boehman 2008, Liati et al. 2013, Ess et al. 2016).

Die zweite Hypothese macht die nanostrukturellen Partikeleigenschaften wie die Länge, die Tortuosität oder den Separationsabstand der in die Partikeln eingebetteten BSU für die unterschiedlichen Oxidationsraten verantwortlich. Wie in Kap. 2.2.2 ausgeführt, gilt es als äußerst wahrscheinlich, dass die Oxidation an Defektstellen und/oder randständigen Kohlenstoffatomen der BSU initiiert wird. Somit ist eine Korrelation zwischen den Eigenschaften der nanostrukturellen Konfiguration und der Reaktivität zu erwarten. In der Tat wurden für reaktionsfreudige CNP kurze, gekrümmte

BSU mit vergleichsweise großem Separationsabstand gefunden (Vander Wal und Tomasek 2003, Song et al. 2006, Knauer et al. 2009, Al-Qurashi und Boehman 2008, Liati et al. 2013, Jaramillo et al. 2015, Gaddam et al. 2016, Ess et al. 2016, Zygogianni et al. 2019). Eine erhöhte Fraktion sauerstoff-funktioneller Gruppen diente ebenfalls als potentieller Erklärungsansatz für die Reaktivitätsvielfalt (Al-Qurashi und Boehman 2008). Wang et al. (2013) und Azhagapillai et al. (2022) zeigten jedoch, dass der Einfluss verglichen mit den nanostrukturellen Eigenschaften zu vernachlässigen ist.

Neben den zuvor aufgeführten Strukturmerkmalen konnten auch katalytisch-aktive anorganische Partikeln, die in die fraktalen Aggregate eingebettet sind, die Reaktivität von CNP erhöhen (Bensaid et al. 2013, Waglöhner et al. 2014, Choi und Seong 2015, Ess et al. 2016, Mühlbauer et al. 2016). Rinkenburger et al. (2017) konnten zeigen, dass die Zugabe von katalytisch aktiven Elementen die Länge der Basisstruktureinheiten reduzierte, woraus sich schlussfolgern lässt, dass die katalytisch-induzierte Reaktivitätssteigerung auch ihren Ursprung in der nanostrukturellen Konfiguration der Partikel hat. Der Themenkomplex der katalysierten Oxidation von Kohlenstoffnanopartikeln wird in dieser Dissertation nicht weiter behandelt, weshalb für eine zusammenfassende Darstellung der zugrundeliegenden Mechanismen auf Stanmore et al. (2001) verwiesen sei.

2.3 Dynamik der Strukturveränderung

Die Struktur der CNP bestimmt deren makroskopische Eigenschaften - das ist die Hypothese, die eingangs formuliert wurde. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass eine Veränderung der Strukturebenen mit einer Änderung der strukturassoziierten Eigenschaften einhergeht. Als Beispiel sei der motorische Partikelfilter genannt, auf dem die Partikeln einer stetigen oxidativen Umsetzung unterliegen (Martirosyan et al. 2010, Thieringer et al. 2023). Mit fortschreitender Oxidation verändert sich zwangsläufig die Struktur der CNP. Im ungünstigsten Fall verändern sich genau die initialen Strukturmerkmale, die die Oxidation begünstigen. Resultat wäre eine auf Strukturveränderung basierende Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Ferner ist bekannt, dass CNP bei den photokatalytischen Reaktionen in der Atmosphäre eine schrittweise Deaktivierung erfahren, also ihre Reaktionsfreudigkeit verlieren (Monge et al. 2010). Dieser Befund ist zwangsläufig auf eine Abnahme reaktiver Zentren und damit auf eine Veränderung der nanostrukturellen Konfigura-

tion der Teilchen zurückzuführen. Vergleichbares wurde auch im Fall der autokatalytischen Umsetzung von Methan zu Wasserstoff beobachtet (Suelves et al. 2007, Serrano et al. 2009, 2010). Die Addition von Kohlenstoffmolekülen in das BSU-Netzwerk der Primärteilchen bewirkt unweigerlich eine Strukturveränderung. Nach Serrano et al. (2010) führte die daraus resultierende Reduktion aktiver Zentren im BSU-Netzwerk zu einer schrittweisen Abnahme der autokatalytischen Aktivität.

Die Dynamik der Strukturveränderung und damit auch die der strukturassoziierten Eigenschaften wird in dieser Arbeit sowohl während der i. Teilchenbildung als auch während der ii. -oxidation untersucht. Damit werden die beiden technisch-relevantesten Prozesse adressiert: Während das Verständnis der Strukturveränderung bei der Teilchenbildung eine gezielte Synthese definierter Strukturmerkmale von CNP erlauben würde, hätte die Kenntnis der Veränderung spezieller Strukturmerkmale für die Optimierung von Partikelfilterregenerationszyklen hohe Relevanz.

2.3.1 Teilchenbildung

Die eingangs in dieses Kapitel vorgestellten Strukturebenen von CNP sind eng mit deren Bildungshistorie verknüpft. Vereinfacht ausgedrückt, reflektiert ein Aggregat die während der Bildung durchlaufenen Phasen von der wenige Nanometer kleinen Basisstruktureinheit hin zum zwei Größenordnungen größeren Aggregat.

Nach Bockhorn (1994) beschreibt die Bildung von CNP den Übergang von der Gas- zur Feststoffphase. Interessanterweise ist die chemische und physikalische Struktur der Gas-, Intermediär- und Feststoffphase jedoch nicht eindeutig definiert. Das verwundert, finden sich ausgehend von der Pionierarbeit von Street und Thomas (1955), zahllose Arbeiten, die die Bildung von Kohlenstoffteilchen aus der Gasphase experimentell und numerisch untersuchten. Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs liegt in der zugrundeliegenden komplexen Natur des Bildungsprozesses, der Gasphasenchemie, die Physik der Phasenübergänge, Hochtemperaturreaktionskinetik, Fluidmechanik, Wärme- und Stofftransport sowie Teilaspekte der Partikeldynamik koppelt. Aufgrund des komplizierten und bis heute nicht abschließend verstandenen Wechselspiels fasste Wagner (1979) den Bildungsprozess von CNP erstmals in Form einer Reihe von abstrahierten Teilschritten zusammen. Die Einteilung der Teilschritte ist dabei etwas willkürlich, da es keine scharfen Übergänge gibt (Wagner 1979, Haynes und Wagner 1981, Bockhorn 1994,

Michelsen et al. 2020). Darüber hinaus hängt die relative Bedeutung der einzelnen Phasen von den örtlichen Randbedingungen der Flammensynthese ab (Michelsen et al. 2020). In Anlehnung an das erste von Bockhorn (1994) skizzierte Bildungsschema fasst Abb. 2.10 die wesentlichen Teilschritte der Synthese von CNP zusammen. Diese werden nachfolgend kurz¹⁶ - mit dem Hintergrund die Strukturveränderung zu beleuchten - besprochen.

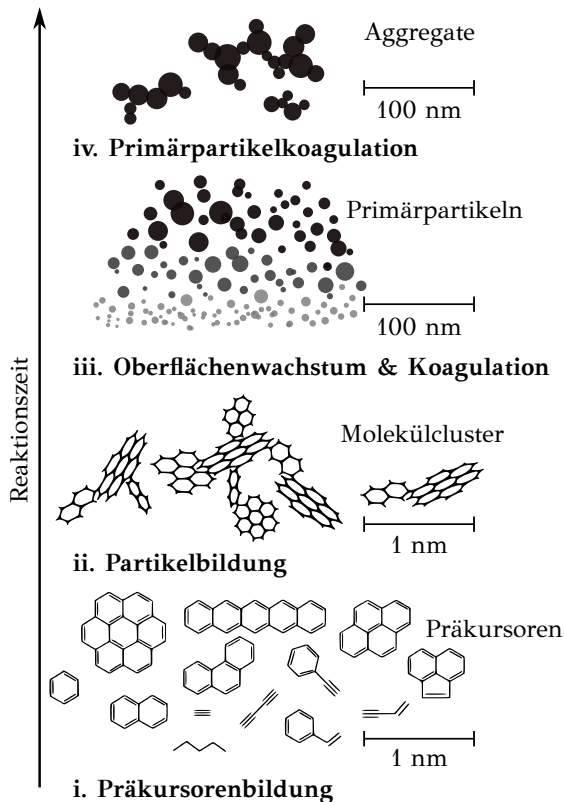


Abbildung 2.10: Schema der Teilchenbildung aus der Gasphase und deren Strukturveränderung während dieses Prozesses inklusive der Angabe wesentlicher Teilschritte und Schlüsselspezies nach Bockhorn (1994) und Wang (2011).

¹⁶ Für ergänzende Details sei auf die zahlreichen Übersichtsartikel von Wagner (1979), Haynes und Wagner (1981), Glassman (1989), Lahaye (1990), Bockhorn (1994), Wang (2011) oder Martin et al. (2022) verwiesen.

- i. Bildung von Präkursoren.** Der Teilchenbildung zeitlich vorgelagert ist die Verbrennungsschemie in der Gasphase, die den oxidativen oder pyrolytischen Abbau kohlenstoffhaltiger Brennstoffmoleküle in ungesättigte, radikalische Aliphaten beschreibt (Bockhorn 1994). Auf molekularer Ebene kommt es zum radikalischen Wachstum sowie Rekombinationsreaktionen, wodurch ein erster aromatischer Ring gebildet wird (Frenklach 2002). Die Gasphasenchemie in Flammen zur Bildung des ersten Rings ist von einer Vielzahl an Randbedingungen abhängig und Gegenstand aktueller Forschung. Potentielle Bildungsrouten wurden in zahlreichen Publikationen¹⁷ adressiert und vorgestellt. Der initialen Ringbildung folgt das Wachstum des aromatischen Systems hin zu PAK. Grundlage ist der zweitstufige HACA-Mechanismus (engl. *hydrogen abstraction - carbon addition*, HACA) nach Wang und Frenklach (1997). Dieser fordert zuerst die Aktivierung eines konjugierten aromatischen Ringsystems durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Das resultierende radikalische Zentrum reagiert mit einem Acetylen in einer radikalischen Additionsreaktion. Durch Addition eines zweiten Acetylen unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms an das neu entstandene radikalische Zentrum kann der neue Ring geschlossen werden. Beim Wachstum von PAK über den HACA-Mechanismus treten neben Migrationsreaktionen auch die Addition weiterer kohlenwasserstoffhaltiger Gasphasenspezies auf (Frenklach 2002).
- ii. Partikelbildung.** Als Partikelbildung wird der Übergang gasförmiger Präkursoren zu kondensierter Phase bezeichnet (Frenklach und Wang 1991, Wang 2011, Michelsen et al. 2020, Martin et al. 2022). Die ersten Teilchen des entstehenden partikulären Systems weisen flüssigkeitsähnliche Charakteristiken auf (Vander Wal 1998, Dobbins 2007, Zhao et al. 2007, Kholghy et al. 2013, Russo et al. 2015, Schenk et al. 2015, Betran-court et al. 2017, Wang und Chung 2019, Michelsen et al. 2020). Für diese ersten Teilchen konnte $C/H = 1.4 \dots 2.8$ ermittelt werden (Dobbins 2002, Michelsen 2017, Michelsen et al. 2020). Mechanistisch basiert die Partikelbildung auf zwei unterschiedlichen Effekten. Zum einen steigt die molare Masse der polyaromatischen Cluster basierend auf

¹⁷ Verschiedene Bildungsrouten wurden beispielsweise in Bonne et al. (1965), Bockhorn et al. (1983), Frenklach et al. (1985), Westmoreland et al. (1989), Kern und Xie (1991), Stein et al. (1991), Melius et al. (1992), Bockhorn (1994), Melius et al. (1996), Wang und Frenklach (1997), Richter und Howard (2000) oder Frenklach (2002) diskutiert.

dem HACA-Mechanismus stetig an (Frenklach und Mebel 2020). Zum anderen bilden sich durch Kollisionen und intermolekulare Van-der-Waals-Kräfte dreidimensionale Molekülcluster aus (Bockhorn 1994), siehe auch Abb. 2.10. Martin et al. (2022) führten $m_p = 1000$ u als Massengrenzwert ein, der den Übergang von der Gasphase zu den ersten Teilchen definieren soll.

- iii. Oberflächenwachstum & Koagulation.** Durch einen Dualmechanismus, basierend auf Oberflächenwachstum und Koagulation, steigt der Durchmesser, das C/H-Verhältnis und damit auch die Dichte der Molekülcluster oder ersten Teilchen. Es bilden sich quasi-sphärische Primärpartikeln (Bonne et al. 1965, Wagner 1979, Haynes und Wagner 1981, Frenklach und Wang 1991, Bockhorn 1994, Appel et al. 2000, Michelsen et al. 2020). Das Oberflächenwachstum erfolgt via HACA-Mechanismus (Frenklach 1996) an aktiven Zentren der Molekülcluster, aus denen die ersten Teilchen aufgebaut sind, was das stetig steigende C/H-Verhältnis erklärt. Während die Oberflächenwachstumsreaktionen zu einem Anstieg der Partikelmasse bei gleichbleibender Teilchenanzahl führt, gilt das Gegenteil für das Koagulationswachstum. Dieser in der Aerosoldynamik wohlbekannte und von Smoluchowski (1916) theoretisch abgeleitete Effekt, beschreibt die Fusion von ersten Teilchen - also Molekülclustern - auf Grundlage von Kollisionen. Dabei reduziert sich die Teilchenanzahl und die partikuläre Gesamtmasse bleibt konstant (Smoluchowski 1916, Haynes und Wagner 1981). Resultat der beiden konkurrierenden Mechanismen ist die zeitgleiche Karbonisierung (Dobbins et al. 1996, Vander Wal 1998, Richter und Howard 2000, Russo et al. 2015) und Bildung von Primärteilchen mit $CMD_p = 5...40$ nm und $C/H = 8...20$ (Williams et al. 2007, Jung und Bae 2015, Alexandrino et al. 2016).
- iv. Primärpartikelkoagulation.** Auch die gebildeten, quasi-sphärischen Primärpartikeln kollidieren in der Gasphase und unterliegen der Koagulation. Während bei der Koagulation der ersten Teilchen die Molekülcluster jedoch fusionieren und jegliche Grenzflächen verschwinden, bilden sich bei der Primärpartikelkoagulation kettenartig verzweigte Aggregate (Wang und Chung 2019). Aufgrund von weiterem Oberflächenwachstum, sind die Primärpartikeln innerhalb der Aggregate über kovalente Bindungen fest verknüpft (Lahaye 1990, Haynes und Wagner 1981, Bockhorn 1994, Michelsen et al. 2020).

Die vorgestellte systematische Abfolge der vier Teilschritte hin zur Bildung von Kohlenstoffnanopartikelaggregaten gilt streng genommen nur für laminar strömende, homogene Gemische aus Brennstoff und Oxidationsmittel. In inhomogenen Gemischen, beispielsweise in Diffusionsflammen, werden die in Abb. 2.10 grob skizzierten chemischen Prozesse durch die Vermischung von Brennstoff und Oxidationsmittel überlagert (Bockhorn 1994). Neben dem Verschmieren der Bildungsteilschritte hängt die relative Bedeutung der einzelnen Phasen von den lokalen Synthese- beziehungsweise Verbrennungsbedingungen ab (Michelsen et al. 2020), wobei das Strömungsregime (Geitlinger et al. 1998, 1999), das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidationsmittel (Wagner 1979, Haynes und Wagner 1981), die chemische Struktur des Brennstoffs (Olson und Pickens 1984, McEnally und Pfefferle 2007), die Temperatur (Böhm et al. 1989, Sidebotham und Glassman 1992) und der Druck (Homann 1968, Böhm et al. 1989, 1992, Bönig et al. 1991, Kellerer et al. 1996, Karataş und Gülder 2012, Amin et al. 2019) genannt werden können. Der Einfluss dieser Randbedingungen auf die Partikelbildung ist im Rahmen dieser Arbeit nur von begrenzter Bedeutung, weshalb für weiterführende Informationen auf die referenzierten Studien verwiesen wird.

2.3.2 Teilchenoxidation

Wie in Kap. 2.2.2 besprochen, wird bei der Oxidation von CNP der Hoch- und Niedertemperaturbereich unterschieden.

Bei der Oxidation der Teilchen in Flammen, also der **Hochtemperaturoxidation**, konnten zwei unterschiedliche Mechanismen beobachtet werden, die auf die Stöchiometrie zurückzuführen sind.

In brennstoffreichen Flammen werden CNP hauptsächlich vom hochreaktiven Hydroxyl-Radikal oxidiert (Neoh et al. 1985, Toth et al. 2019). Es wird gemutmaßt, dass Hydroxyl-Radikale die Aggregate und Partikeln nicht penetrierten, sondern direkt an deren Oberfläche in einer Oberflächenreaktion abregierten (Neoh et al. 1985). Diese Interpretation liefert eine Erklärung für die beobachtete Abnahme der Partikel- und Aggregatdurchmesser.

In mageren Flammen trat hingegen eine Fragmentierung der Aggregate auf, die sich in einer Zunahme der Teilchenzahldichte um bis zu einer Größenordnung und einer synchronen Abnahme der Aggregat- und Partikeldurchmesser äußerte (Neoh et al. 1985, Garo et al. 1988, Puri et al. 1993). Der im Vergleich zu den brennstoffreichen Flammen veränderte Oxidationsmodus lässt sich darauf zurückführen, dass molekularer Sauerstoff

in mageren Flammen als primäres Oxidationsmittel dient. Die gegenüber den Hydroxyl-Radikalen weitaus weniger reaktiven Sauerstoffmoleküle penetrierten die Aggregate und Primärteilchen, reagierten also nicht auf deren Oberfläche. Somit destabilisierten sie in einer internen Oxidation die kovalenten Brückenbindungen innerhalb der Aggregate und oxidierten simultan die Kerne der Primärpartikeln, woraufhin diese instabil wurden und deren Fragmentierung folgte (Neoh et al. 1985). Eine gleichzeitige Oberflächenoxidation durch OH^\bullet kann nicht ausgeschlossen werden. Einen Überblick über die Hochtemperaturteilchenoxidation in Flammen gibt der kürzlich publizierte Artikel von Thomson (2023).

Diese Dissertation bespricht vorrangig die Dynamik der Strukturveränderung während der **Niedertemperaturoxidation**, weshalb sich der nachfolgende Überblick mit dem aktuellen Stand der Forschung in diesem Themenkomplex auseinandersetzt. Dabei wird gezeigt werden können, dass die grundlegenden Oxidationsmechanismen, also die interne Oxidation sowie die Oberflächenoxidation, denjenigen der Hochtemperaturoxidation entsprechen. Vorteilhaft beim Studium der Niedertemperaturoxidation ist die im Vergleich zu hohen Temperaturen stark verlängerte Reaktionszeit, die Resultat der $\exp(-1/T)$ -Abhängigkeit ist. Somit erhöht sich auch die mögliche Beobachtungszeit des Oxidationsprozesses, wodurch die nanoskaligen Vorgänge zeitlich aufgelöst werden können. Trotzdem ist über die strukturelle Veränderung der Teilchen bei fortschreitender Oxidation nur wenig bekannt. Vergleichbar zu Kap. 2.1, das die Struktur der CNP vorstellt, wird zuerst auf die Strukturänderung der Meso-, dann der Mikro- und schließlich der Nanostrukturebene eingegangen.

Higgins et al. (2002, 2003) und Jung et al. (2004) studierten die Veränderung des Trägheitsdurchmessers nach einem partiellen Oxidationsschritt in Abhängigkeit der Temperatur. Sie konnten keinerlei Fragmentierung der Aggregate beobachten, sondern lediglich eine Abnahme der Anzahlkonzentration und des Aggregatdurchmessers. Rinkenburger et al. (2019) berichteten von vergleichbaren Ergebnissen. Camacho et al. (2015b) untersuchten die Veränderung kleiner Aggregate und Primärteilchen, die sie der Bildungszone vorgemischter Flammen entnahmen, und fanden exklusiv eine Oberflächenoxidation. Hingegen zeigten Ma et al. (2013), dass die Aggregate schneller an Masse verloren als es durch die Abnahme des Trägheitsdurchmessers zu erklären gewesen wäre. Die Autoren erklärten ihren Befund über eine interne Oxidation der Primärteilchen und Aggregate, die bis zum Ende der Oxidation offensichtlich derart stabil waren, dass eine mit

der Hochtemperaturoxidation vergleichbare Fragmentierung nicht beobachtet werden konnte.

Heckman und Harling (1966) untersuchten zuerst die morphologische und nanostrukturelle Transformation von CNP in elektronenmikroskopischen Studien und beobachteten zwei unterschiedliche Oxidationsmodi. Während sich die einen Primärteilchen in einer internen Oxidation ohne merkliche Veränderung des Durchmessers einer Hohlkapsel annäherten, basierte der oxidative Abbau der anderen auf einer Oberflächenreaktion, die eine erhebliche Schrumpfung des Primärteilchendurchmessers zur Folge hatte. Nachfolgende Studien bestätigten diese beiden Oxidationsmodi und erweiterten sie durch hybride Formen für CNP ganz unterschiedlicher Quellen. Es wurden interne Oxidation (Song et al. 2006, Sediako et al. 2017, 2019, Toth et al. 2019), Oberflächenoxidation (Ishiguro et al. 1991, Nienow et al. 2005, Song et al. 2006, Sediako et al. 2017, 2019, Toth et al. 2019), ein Übergang der Modi (Al-Qurashi und Boehman 2008, Gao et al. 2018, Toth et al. 2019) oder eine hybride Oxidationsform mit einer unabhängigen Kombination aus Oberflächen- und interner Oxidation (Al-Qurashi und Boehman 2008, Jaramillo et al. 2014, Strzelec et al. 2017, Toth et al. 2019) beobachtet. Kürzlich postulierten Kelesidis und Pratsinis (2019) eine Verschiebung der beiden gekoppelten Grenzfälle, also der internen Oxidation und Oberflächenoxidation, in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei zeigten die Autoren, dass die interne Oxidation bei $T < 800$ K dominierte, wohingegen bei Erhöhung der Temperatur die Oberflächenoxidation der dominante Oxidationsmodus wurde. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den bereits erläuterten Erkenntnissen der Hochtemperaturoxidation. Toth et al. (2019) untersuchten die Oxidation von CNP qualitativ auf Nanometerskala im Elektronenmikroskop und bestätigten die zuvor postulierten Mechanismen mit wenigen Einschränkungen. Speziell wurde geschlossen, dass die interne Oxidation der dominante Modus der Niedertemperaturoxidation von CNP sei. Des Weiteren zeigten die Autoren, dass die Unterschreitung einer gewissen Grenzkonzentration des Oxidationsmittels einen Graphitisierungsprozess der Primärteilchen initiierte (Toth et al. 2019) - demnach also eine Strukturveränderung bewirkt, die der Oxidation entgegenwirkt, siehe Kap. 2.2.2.

Der oxidative Abbau der Primärteilchen geht natürlich auch mit einer Veränderung der Nanostruktur einher. Ishiguro et al. (1991) demonstrierten, dass die Ausdehnung der BSU mit fortschreitender Oxidation wuchs, während der Separationsabstand abnahm. Die Autoren erklärten diese Befunde über intrapartikuläre Umlagerungen der BSU zu größeren, ausgedeh-

teren Molekülclustern, was mit den Strukturparametern der Röntgenbeugungsexperimente von Zhang und Boehman (2013) übereinstimmt. Auch inelastische Raman-Streuung an oxidierenden CNP lässt auf eine Zunahme der nanostrukturellen Ordnung mit fortschreitender Oxidation schließen, was wahrscheinlich auf die erhöhte Reaktionsfreudigkeit amorpher und/oder aliphatischer Kohlenstoffbestandteile zurückzuführen ist (Al-Qurashi und Boehman 2008). Darüber hinaus leiteten Strzelec et al. (2017) aus ihren elektronenmikroskopischen Studien ab, dass kurze BSU mit fortschreitender Oxidation vollständig abgebaut wurden, während die Ausdehnung langer BSU zunahm. Diese Befunde stimmen teilweise mit denen von Gaddam et al. (2016) überein, die sowohl eine Ausdehnung als auch ein Schrumpfen von BSU in Abhängigkeit des untersuchten CNP-Systems feststellten. Im Gegensatz dazu postulierten Song et al. (2006) einen Übergang zwischen abnehmender und zunehmender Länge der BSU im Laufe der Oxidationsreaktion. Nach einer anfänglichen Abnahme nahm die mittlere Länge der Basisstruktureinheiten, durch die Oxidation kurzer, reaktiver Strukturen, zu. Jaramillo et al. (2014) fanden eine stetige Verschiebung der Breite der Strukturlängenverteilung hin zur Quasi-Monomodalität in Abhängigkeit der initialen CNP-Eigenschaften und Randbedingungen der Oxidation, während die Tortuosität, also die Krümmung der BSU, stetig anwuchs. Bei einigen CNP-Systemen wurden lediglich geringfügige Veränderungen der nanostrukturellen Konfiguration beobachtet (Jaramillo et al. 2014, Gaddam et al. 2016, Strzelec et al. 2017). Entgegen der vorigen Studien, konnten Toth et al. (2019) und Fang et al. (2022) eine Zersetzung der in die Primärteilchen eingebetteten BSU in einen ungeordneten, schaumähnlichen Zustand beobachten. Sofern ausreichend Oxidationsmittel vorhanden war, wurde dieser Zustand früher oder später im Verlauf der Reaktion und unabhängig von weiteren Randbedingungen der Oxidation erreicht.

Abschließend sei erwähnt, dass lediglich vier der referenzierten Studien (Jung et al. 2004, Sediako et al. 2017, 2019, Toth et al. 2019) die Strukturveränderung der CNP an einzelnen Aggregaten oder Partikeln verfolgten und damit die Veränderungen direkt beobachteten. Die restlichen Untersuchungen leiteten die Strukturtransformation aus der mittleren Änderung eines Strukturmerkmals eines großen Teilchenensembles ab.

3 | Grundlagen der Strukturquantifizierung

Dieses Kapitel erläutert die theoretischen Grundlagen der Strukturquantifizierung von aggregierten nanoskaligen Kohlenstoffteilchen. Dabei finden ausschließlich die diagnostischen Methoden Erwähnung, die in der Arbeit selbst entwickelt oder angewandt wurden. Einen Überblick gibt die Abb. 3.1. Nachfolgend werden zuerst die *ex situ*, dann die invasiven *in situ* und abschließend die nichtinvasiven *in situ* Methoden vorgestellt.

3.1 *Ex situ* Strukturanalyse

Die *ex situ* Strukturanalyse impliziert eine invasive Probenahme. Mit Ausnahme einer Methode, die eine detaillierte Analyse einzelner Aggregate, Primärteilchen und Basisstruktureinheiten erlaubt, werden die Bulk-Eigenschaften der entnommenen Probe analysiert. Dabei wird eine über das Teilchenensemble gemittelte Strukturinformation erhalten. Der Vorteil der *ex situ* Methoden sind die vielfältigen Möglichkeiten der Analyse, die in Kombination eine detaillierte Strukturanalyse ermöglichen. Als negative Aspekte sind die nichttriviale Probenahme nanoskaliger Teilchen sowie die Analysedauer zu nennen.

In den nachfolgenden Ausführungen wird sich auf die in dieser Arbeit wesentlichen *ex situ* Methoden der diagnostischen Toolbox konzentriert. An einigen Stellen der Arbeit wird es allerdings notwendig auf Hagen et al. (2020), Appel et al. (2021) und Hagen et al. (2023a) zu verweisen. Im Rahmen dieser Studien wurden i. energiedispersive Röntgenspektroskopie, ii. Infrarot-Spektroskopie, iii. Raman-Spektroskopie sowie iv. thermoanalytische Desorption gekoppelt mit Massenspektrometrie zur Analyse von i. anorganischen Partikeleinschlüssen, ii. funktionellen Oberflächengruppen, iii. Kohlenstofftopologien und iv. volatilen Partikelbestandteilen angewandt - Teilaspekte, die nur an den Stellen Erwähnung finden, an denen es zwingend erforderlich ist.

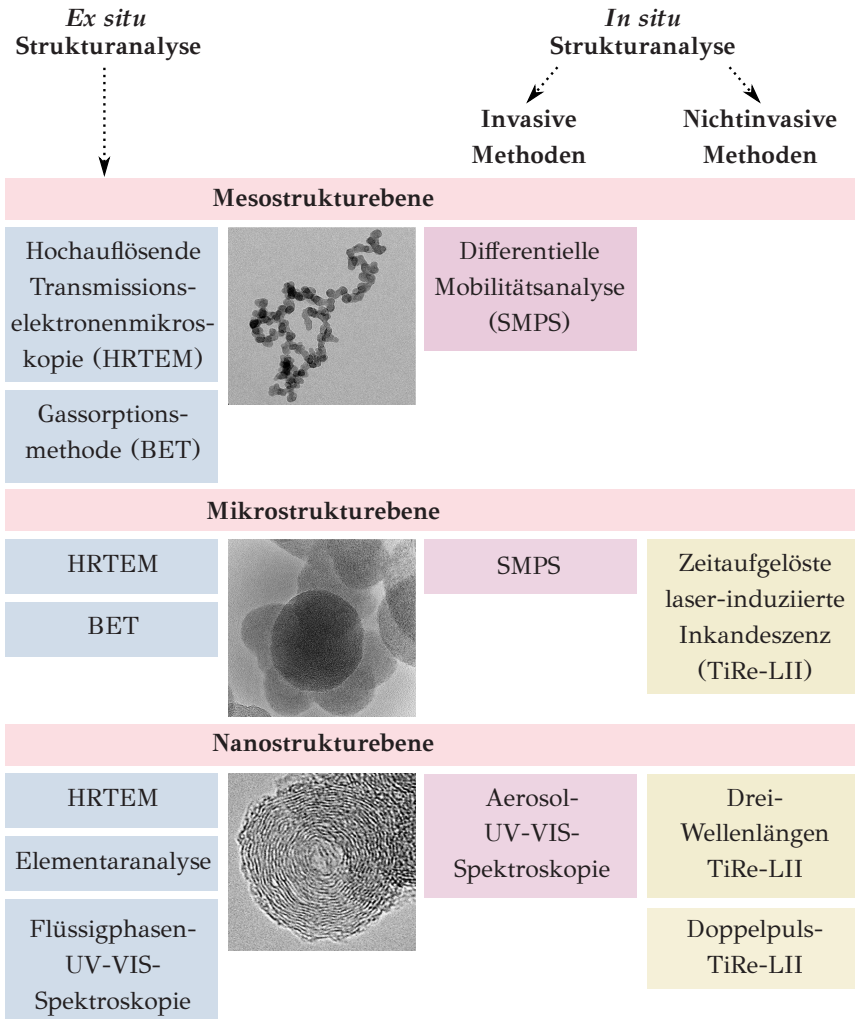


Abbildung 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit zur Strukturanalyse angewandten *ex situ* sowie invasiven und nichtinvasiven *in situ* Messtechniken. Auf eine Unterscheidung zwischen *on-line* und *in situ* Methoden, wie sie für die differentielle Mobilitätsanalyse (SMPS) streng genommen vorgenommen werden müsste, wird in dieser Arbeit verzichtet. Die hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahme des Primärteilchens entstammt Yehliu et al. (2011b).

3.1.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient primär zur Ableitung des molaren C/H-Verhältnisses der untersuchten CNP. Dabei folgt einem Hochtemperatur-Aufschluss durch Verbrennung in einer mit Sauerstoff angereicherten Helium-Atmosphäre, eine Reduktion der entstandenen Stick- und Schwefeloxide. Aus den Elementen C, H, N und S resultieren die gasförmigen Verbrennungsprodukte CO_2 , H_2O , N_2 und SO_2 definierter Konzentration, die in einer dynamischen Gaskomponententrennung und Detektion quantifiziert werden. Während die Trennung der Gaskomponenten in einem Gaschromatographen erfolgt, wird die Detektion via hochempfindlicher Wärmeleitfähigkeits- und IR-Sensoren realisiert. Aus denen durch einfache Rückrechnung erhaltenen Konzentrationen, der vier zu analysierenden Elemente, lässt sich dann wiederum das molare C/H Verhältnis ableiten. Da davon ausgegangen wird, dass CNP neben den analysierten Elementen lediglich Sauerstoffatome enthalten - eine Annahme, die für die in dieser Arbeit untersuchten CNP durchaus gerechtfertigt ist, siehe Kap. 4.1 - ergibt sich die molare Sauerstoffkonzentration aus der Restmassenkonzentration der Elementaranalyse.

Details bezüglich der experimentellen Methodik und der Materialien sind dem Anhangskapitel B.1.1 zu entnehmen. Die vergleichsweise großen Messunsicherheiten der Elementaranalyse und ihre Auswirkungen auf die Aussagekraft der Ergebnisse werden in Kap. 5.1 diskutiert.

3.1.2 Gassorptionsmethode zur Oberflächenanalyse

Die Gassorptionsmethode nach Brunauer et al. (1938)¹⁸ erlaubt die Charakterisierung der spezifischen Oberfläche S_v von Festkörpern durch die Bestimmung des adsorbierten Gasvolumens in Abhängigkeit des Partialdrucks. Die Adsorptions-Desorptions-Isothermen erlauben gleichzeitig Rückschlüsse auf die Mikro- und Mesoporenverteilung (Gregg und Sing 1982).

Die Ad- und Desorption von Gasen an Festkörperoberflächen wird durch die Ad- und Desorptionsisotherme, kurz Sorptionsisotherme, charakterisiert, die die Abhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge des Gases n_{ads} vom Gasdruck p bei isothermen Bedingungen darstellt, weshalb $n_{ads} = f(p)$, bei $T = \text{const.}$ gilt. Somit erlauben Druckmessungen unterhalb des

¹⁸ Nach ihren Erfindern S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller wird die Methode auch häufig als BET-Oberflächenanalyse bezeichnet.

Sättigungsdampfdruckes des die Probe umgebenden gasförmigen Adsorbats, meist Stickstoff, die Ableitung der Adsorptions-Desorptions-Isothermen und damit auch die Bestimmung von n_{ads} (Gregg und Sing 1982). Thommes et al. (2015) klassifizierten sechs Typen von experimentell ermittelten Sorptionsisothermen, auf deren Basis die Gestalt der Isothermen mit der Festkörperstruktur in Verbindung gebracht werden kann.

Unter Zuhilfenahme des Multischichtsorptionsmodells nach Brunauer et al. (1938) kann aus der Sorptionsisothermen die spezifische Festkörperoberfläche S_v berechnet werden. Dabei wird der als BET-Teil $p/p_\infty = 0.05 \dots 0.3$ bekannte relative Druckbereich der Sorptionsisothermen basierend auf dem Modell nach Brunauer et al. (1938) linearisiert, wobei sich n_{ads} als Zielgröße aus Geradensteigung und -ordinatenabschnitt ergibt. Unter Einbeziehung der Avogadro-Konstante N_A , der molekularen Querschnittsfläche eines Adsorbatmoleküls A_{ads} bei Messbedingungen sowie der Masse des untersuchten Partikelensembles m_P , berechnet sich die spezifische Oberfläche wie folgt:

$$S_v = \frac{N_A A_{ads} n_{ads}}{m_P} \quad (3.1)$$

Weitere Details der experimentellen Methodik, Auswertung und dem Messgerät sind im Anhangskapitel B.1.2 zusammengefasst.

3.1.3 Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie

Die Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie dient der *ex situ* Analyse des Streulicht-korrigierten massenspezifischen Absorptionsquerschnitts $MAC(\lambda)$ und damit der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda)$ von CNP sowie PAK. Die Methode beruht auf dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz, das in Gl. 2.5 vorgestellt wurde.

Bei dieser spektroskopischen Methode wird eine definierte Masse an CNP oder PAK in einem bekannten Volumen an N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) suspendiert. Apicella et al. (2004) zeigten, dass NMP ein geeignetes Lösemittel zur Herstellung stabiler CNP-Suspensionen ist. Als Messgröße dient die wellenlängenaufgelöste Lichtintensität mit, $I(\lambda)$, und ohne Partikeln oder PAK, $I_0(\lambda)$. Unter Berücksichtigung von Gl. 2.13 kann der $MAC(\lambda)$ dann aus der Lichtabschwächung entlang der definierten optischen Weglänge L_x , die dem Durchmesser der Quarzküvette entspricht, errechnet werden.

Weitere Informationen zur Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie sind dem Anhangskapitel B.1.3 oder Hagen et al. (2021a,c) zu entnehmen.

3.1.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) nutzt die geringe Phasenverschiebung einer Elektronenwelle, die durch ein schwaches Phasenobjekt (engl. *weak phase object*, WPO) propagiert und dabei mit dessen atomaren Streuzentren wechselwirkt, zur Bildgebung. Mit dieser Technik können Strukturen von der sub- μm bis hin zur sub-nm Skala visualisiert werden. Trotz der Einschränkung, dass HRTEM zeitaufwändige *ex situ* Analysen mit reduziertem Beobachtungsvolumen mit sich bringt, ist sie dennoch die einzige Technik, die die simultane Untersuchung der drei Strukturebenen, also der Meso-, Mikro- und Nanostrukturebene, von Kohlenstoffnanopartikeln ermöglicht (Vander Wal et al. 2004a,b, Toth 2021).

Auch in dieser Arbeit werden die Strukturebenen anhand von HRTEM Phasenkontrastaufnahmen charakterisiert. Bevor auf die in dieser Arbeit entwickelten Mustererkennungsalgorithmen zur Bestimmung der Strukturmerkmale eingegangen wird, soll die Entstehung von Phasenkontrastaufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop erläutert und die Auswirkung des komplexen Phasenkontrasttransfers auf die Interpretierbarkeit der HRTEM Aufnahmen diskutiert werden. Informationen zur Probenvorbereitung und zu den verwendeten Transmissionselektronenmikroskopen und Betriebsmodi sind dem Anhangskapitel B.1.4 oder Hagen et al. (2020, 2021a,c), Koch et al. (2020, 2022) sowie Appel et al. (2021) zu entnehmen.

3.1.4.1 Entstehung von Phasenkontrastaufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop

Ein Transmissionselektronenmikroskop ist grundsätzlich analog zu einem Lichtmikroskop aufgebaut, basiert allerdings auf der Verwendung von Elektronenwellen anstelle von elektromagnetischer Strahlung, was aufgrund der kürzeren Wellenlänge eine sub-nm Auflösung ermöglicht. Die aus der Kathode der Elektronenquelle heraustretenden Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt. Die Wellenlänge ist nach de Broglie (1923) durch den Quotienten aus dem Planck'schen Wirkungsquantum h und dem Impuls der Teilchen definiert und wird somit durch die Beschleunigungsspannung festgelegt. Für eine in den nachfolgenden Studien verwendete Beschleunigungsspannung von 200 kV resultiert beispielsweise eine Wellenlänge von $\lambda = 2.5$ pm. Der divergente Elektronenstrahl wird in einer Elektronenop-

tik, die aus elektromagnetischen Linsen besteht, so fokussiert, dass er beim Durchqueren der Probe minimale Divergenz aufweist (Alexander 1997). Daher ist die Tiefenschärfe eines Transmissionselektronenmikroskops größer als die zu untersuchenden Aggregate, Primärteilchen und BSU.

Die (quasi-)ebenen Elektronenwellen treten durch das zu untersuchende WPO. Da Kohlenstoffnanopartikeln aus Elementen kleiner Ordnungszahlen wie Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Wasserstoff bestehen, sind sie für Elektronen praktisch transparent und können deshalb als WPO klassifiziert werden (Gamm 2013). Die atomaren Streuzentren von WPO bewirken eine leichte Phasenverschiebung der Elektronenwelle, beeinflussen jedoch nicht deren Amplitude (Hillebrand 1984). HRTEM nutzt also im Gegensatz zu anderen Mikroskopieverfahren nicht den Amplitudenkontrast, also Absorption, sondern die geringe Phasenverschiebung der transmittierten Elektronenwelle zur Bildgebung aus (Alexander 1997). Bei der HRTEM entsteht der eigentliche Bildkontrast durch konstruktive und destruktive Interferenz zwischen der transmittierten und der ungestreuten Elektronenwelle (Toth 2021), wobei das Interferenzmuster die Information über die räumliche Verteilung der Streuzentren enthält.

Nach dem Durchqueren des WPO trifft der Elektronenstrahl auf die Objektivlinse und -blende. Diese erzeugen ein Zwischenbild des Interferenzmusters, welches durch das Projektivlinsensystem vergrößert und in die Endbildebene projiziert wird (Reimer 1997). Da das Interferenzmuster einer Modulation der Amplitude entspricht, kann es als Amplitudenkontrast detektiert werden. Die aus dem Amplitudenkontrast resultierende räumlich variierende Intensität wird von einem Szintillator in elektromagnetische Strahlung mit einem komplementären Intensitätsmuster umgewandelt. Über eine Transferoptik wird die Intensitäts- und damit Phaseninformation zu einem CCD-Chip geleitet, wo sie als Phasenkontrastaufnahme detektiert wird (Eibauer 2011). Durch eine Änderung des Projektivlinsensystems kann anstatt des Zwischenbildes auch die Fokusebene der Objektivlinse vergrößert abgebildet werden, wobei das Beugungsbild der Elektronenwelle visualisiert wird (Reimer 1997, Alexander 1997).

3.1.4.2 Zum Phasenkontrasttransfer

Zernike (1935) entwickelte eine Theorie der Phasenkontrastübertragung, die besagt, dass sichtbarer Phasenkontrast durch eine zusätzliche relative Phasenverschiebung von $\pi/2$ zwischen gestreuten und ungestreuten Wellenanteilen

erzeugt werden kann. Dies ist Grundlage der Phasenkontrastlichtmikroskopie, bei der dem ungestreuten Wellenanteil eine zusätzliche Phasenschiebung von $\pi/2$ mit einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte aufgeprägt wird, was folglich zu einer erheblichen Kontrastverbesserung führt.

Auch bei der HRTEM ist die Phasenverschiebung zwischen der gestreuten Elektronenwelle und dem Primärstrahl unwesentlich. Bei WPO geht sie definitionsgemäß gegen Null, weshalb Objekte - ohne zusätzliche Phasenverschiebung - transparent erscheinen würden (Schultheiß 2010, Gamm 2013, Eibauer 2011). Gelingt es jedoch, die gestreute Welle um $\pi/2$ zu verschieben - vergleichbar zu den Überlegungen von Zernike (1935) - erzeugen die interferierenden Wellen einen für die Detektion hinreichenden Amplitudenkontrast (Schultheiß 2010, Eibauer 2011).

Zur Kontrasterzeugung bei der HRTEM wird also der leicht phasenverschobenen Austrittswelle beim Bildentstehungsprozess eine zusätzliche raumfrequenzabhängige Phasenverschiebung aufgeprägt. Dabei werden die Aberrationen der elektromagnetischen Linsen ausgenutzt. Diese zusätzliche Phasenverschiebung, die durch die Objektivlinse mit sphärischer Aberration in Abhängigkeit vom Defokus Δf verursacht wird, beschrieb Scherzer (1949) als:

$$W(\vec{k}, \Delta f) = \frac{\pi}{2} \left[C_s \lambda^3 \vec{k}^4 + 2\Delta f \lambda \vec{k}^2 \right], \quad (3.2)$$

wobei $\vec{k} = [\nu_x \ \nu_y]$ die Raumfrequenz ist. Wie im vorigen Kapitel erläutert, ist die Wellenlänge λ nach de Broglie (1923) eine von der Beschleunigungsspannung abhängige Größe. Die auch als Wellenaberrationsfunktion bezeichnete Funktion $W(\vec{k}, \Delta f)$ berücksichtigt die beiden wichtigsten Linsenaberrationen: i. Den Defokus Δf der Objektivlinse, der beschreibt, wie weit die fokussierte Brennebene von der Objektebene abweicht. Die Objektivlinse verschiebt beim Defokussieren die Phase großer Raumfrequenzen stärker als die kleiner Raumfrequenzen (Gamm 2013). ii. Die sphärische Aberration mit dem Aberrationskoeffizienten C_s , die bewirkt, dass achsenferne Elektronen stärker gebeugt werden als achsennahe Elektronen. In Gl. 3.2 wird davon ausgegangen, dass Aberrationen dritter Ordnung, wie Astigmatismus und Koma, bereits korrigiert wurden und dass solche höherer Ordnung sowie die chromatische Aberration, die bei endlicher Energiebreite des Elektronenstrahls zu einer stärkeren Fokussierung der energieärmeren Elektronen führt, vernachlässigt werden können (Schultheiß 2010).

Unter der Annahme einer konstanten Amplitude kann die Wellenfunktion einer Elektronenwelle Ψ_{scat} nach dem Durchlaufen eines WPO in Late-

ralkoordinaten $\vec{r} = [x \ y]$ wie folgt beschrieben werden (Reimer 1997):

$$\Psi_{sca}(\vec{r}) = \Psi_0 \exp[i\varphi(\vec{r})] . \quad (3.3)$$

Dabei beschreibt $\varphi(\vec{r})$ die vom WPO induzierte Phasenverschiebung und Ψ_0 die eintretende, ungestreute Welle. Da ein WPO die Phase der Elektronenwelle lediglich leicht schiebt, also $\varphi(\vec{r}) \ll 1$ gilt, kann die Exponentialfunktion durch Taylorreihenentwicklung in der Phase entwickelt werden, $\exp[i\varphi(\vec{r})] = 1 + i\varphi(\vec{r}) - \varphi(\vec{r})/2 \pm \dots$ (Schultheiß 2010, Frindt 2013), wobei:

$$\Psi_{sca}(\vec{r}) = \Psi_0 + i\Psi_0\varphi(\vec{r}) \quad (3.4)$$

als Näherungslösung resultiert. Aufgrund der bereits erwähnten Linsenaberrationen wird ein Objektpunkt nicht in einem Bildpunkt, sondern in einem Beugungsscheibchen abgebildet, was zu einer Verschmierung des Bildes führt (Schultheiß 2010). Diesem Abbildungsfehler wird durch Faltung der Wellenfunktion der gestreuten Elektronenelle mit der Punktspiezfunktion (engl. *point spread function*) $PSF(\vec{r})$ Rechnung getragen (Frindt 2013):

$$\Psi_{mod}(\vec{r}') = \Psi_{sca}(\vec{r}) * PSF(\vec{r}) . \quad (3.5)$$

Die Fourier-Transformierte der Punktspiezfunktion $PSF(\vec{r})$ wird als Wellentransferfunktion $WTF(\vec{k})$ bezeichnet und setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen. Werden Blenden- und Dämpfungsfunktion vernachlässigt, siehe Schultheiß (2010), kann die Wellentransferfunktion mit der Wellenaberrationsfunktion, siehe Gl. 3.2, approximiert werden: $WTF(\vec{k}) \approx \exp[-iW(\vec{k}, \Delta f)]$. Unter Berücksichtigung des Faltungstheorems kann eine Faltung im Ortsraum durch eine Multiplikation im Frequenzraum dargestellt werden:

$$\Psi_{mod}(\vec{k}') = \Psi_{sca}(\vec{k}) \exp[-iW(\vec{k}, \Delta f)] , \quad (3.6)$$

wobei $\Psi_0 = 1$ angenommen wird (Frindt 2013). Die Intensität des Bildes wird durch das Betragsquadrat $I(\vec{r}') = |\Psi_{mod}(\vec{r}')|^2$ berechnet (Reimer 1997, Schultheiß 2010, Eibauer 2011, Frindt 2013):

$$I(\vec{r}') = 1 + 2 \mathcal{F}^{-1} [\varphi(\vec{k}) \underbrace{\sin(W(\vec{k}, \Delta f))}_{PCTF(\vec{k}, \Delta f)}] . \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet $PCTF(\vec{k}, \Delta f)$ die Phasenkontrasttransferfunktion und der Operator \mathcal{F}^{-1} die inverse Fourier-Transformation.

Aufgrund der sinusförmigen Phasenkontrasttransferfunktion oszilliert der Phasenkontrast bei der HRTEM in Abhängigkeit der Raumfrequenz, was zu Übertragungsbändern mit unterschiedlichem Vorzeichen sowie zu Übertragungslücken führt. Durch die Wahl eines geeigneten Defokus kann die Form der Übertragungsbänder optimiert werden. Um eine Interpretierbarkeit der Phasenkontrastaufnahmen zu gewährleisten, ist in der Regel nur Phasenkontrastübertrag eines Vorzeichens zulässig (Schultheiß 2010). Somit bestimmt der erste Nulldurchgang der $PCTF(\vec{k}, \Delta f)$ die Grenzfrequenz oder Punktauflösung (Reimer 1997). Bis zu dieser Größe ist der Phasenkontrast einer HRTEM Aufnahme in gewisser Weise direkt interpretierbar (Gamm 2013). Scherzer (1949) leitete eine Beziehung für den Defokus ab, der ein möglichst breites Frequenzband gleichmäßig phasenschiebt:

$$\Delta f_{\text{Scherzer}} = -1.2 \sqrt{C_s \lambda}. \quad (3.8)$$

In Abb. 3.2 ist die Phasenkontrasttransferfunktion als Funktion der Raumfrequenz zur Beschreibung der Kontrastübertragung eines WPO für zwei Defokusse dargestellt. Für den Defokus nach Scherzer (1949) ergibt sich ein breites Übertragungsband bis zum ersten Nulldurchgang mit der Grenzfrequenz von 3.5 nm^{-1} , die einer Objektgröße von 2.9 \AA entspricht.

Um feinste Strukturdetails sichtbar zu machen, ist jedoch ein großer Betrag der $PCTF(\vec{k}, \Delta f)$ für die entsprechenden Raumfrequenzen erforderlich. In Abb. 3.2 ist die Raumfrequenz eines Objekts mit einer Abmessung von 1.5 nm gekennzeichnet. Für die Wahl des Defokus nach Scherzer (1949) nimmt die Phasenkontrasttransferfunktion lediglich einen Wert von -0.3 an. Wird der Defokus auf das Fünffache von $\Delta f_{\text{Scherzer}}$ erhöht, so wird der Phasenkontrast maximal. Gleichzeitig reduziert sich jedoch die Punktauflösung auf einen Nanometer.

Bei der Interpretation von Phasenkontrastaufnahmen gilt es weiterhin zu berücksichtigen, dass ein wachsender Defokus mit einer zunehmenden Delokalisierung einhergeht (Gamm 2013). Letztere beschreibt, dass ein Objektpunkt nicht in einem Bildpunkt, sondern in einem Beugungsscheibchen abgebildet wird (Zandbergen et al. 1996). Mathematisch entspricht die Delokalisierung dem Gradienten der Wellenaberrationsfunktion (Gamm 2013), siehe Gl. 3.2. Während die relative Delokalisierung für den Defokus nach Scherzer (1949) $< 1 \%$ für das Maximum des Übertragungsbandes beträgt, liegt sie für höhere Defokusse bereits in der Größenordnung des Objekts mit dem höchsten Phasenkontrast. Für größere Raumfrequenzen nimmt die De-

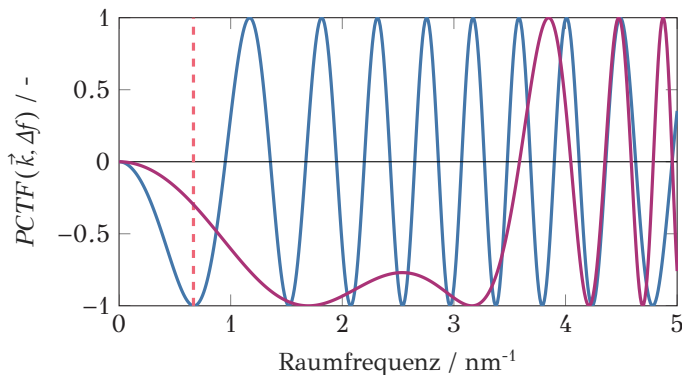


Abbildung 3.2: Phasenkontrasttransferfunktion als Funktion der Raumfrequenz zur Beschreibung der Kontrastübertragung eines WPO. Der Aberrationskoeffizient von $C_s = 2.2$ nm wurde von Schultheiß (2010) übernommen. Außerdem wurde eine Beschleunigungsspannung von 200 kV angenommen, für die eine Wellenlänge von $\lambda = 2.5$ pm resultiert. In — ist die Phasenkontrasttransferfunktion für den Defokus nach Scherzer (1949) gezeigt, der nach Gl. 3.8 einem Wert von $\Delta f_{\text{Scherzer}} = -89.2$ nm entspricht. Es ergibt sich ein breites Übertragungsband bis zur Grenzfrequenz von 3.5 nm^{-1} , die wiederum ein Objekt mit der Größe von 2.9 Å repräsentiert. In — ist die Phasenkontrasttransferfunktion für den fünfmaligen Defokus nach Scherzer (1949), also $\Delta f = 5 \Delta f_{\text{Scherzer}}$, visualisiert. Das Übertragungsband reduziert sich und eine Grenzfrequenz von 1.0 nm^{-1} resultiert. In - - - ist die Raumfrequenz gekennzeichnet, die einer Objektgröße von 1.5 nm entspricht.

lokalisierung weiter zu (Gamm 2013). Eine scharfe, detailgetreue Abbildung mit gutem Kontrast bis zur jeweiligen Punktauflösung wird also niemals durch eine Erhöhung des Defokus erreicht werden (Gamm 2013).

3.1.4.3 Zur Interpretierbarkeit von Phasenkontrastaufnahmen

Der komplexe Phasenkontrastübertrag wirkt sich auf die Interpretierbarkeit von HRTEM Aufnahmen aus. Bei der Interpretation der analysierten Strukturdetails, wie der Primärpartikelgrößenverteilung, der Länge, Tortuosität sowie des Separationsabstandes der BSU, müssen daher unbedingt die Abhängigkeiten vom Kontrasttransfer berücksichtigt werden.

Zur Meso- & Mikrostrukturanalyse. Kleine Beschleunigungsspannungen, also vergleichsweise große Wellenlängen, erhöhen in Verbindung mit einer zunehmenden Defokussierung den Phasenkontrast niedriger Raumfrequenzen. Somit können relativ große Objekte kontrastreich abgebildet werden.

Zum einen führt der Defokus, der für die Übertragung der niedrigen Ortsfrequenzen erforderlich ist, zu Delokalisierung sowie zu Fresnel-Säumen an den Partikel- und Aggregatkonturen und -kanten (Schultheiß 2010). Zum anderen bewirkt jedoch eine Verringerung der Beschleunigungsspannung eine Erhöhung des Defokus nach Scherzer (1949), siehe Gl. 3.8, was einer Delokalisierung entgegen wirkt. Optimalerweise können Beschleunigungsspannung und Defokussierung so aufeinander abgestimmt werden, dass bei ausreichendem Phasenkontrast die Delokalisierung minimiert wird. Dennoch muss eine mögliche Delokalisierung bei der Interpretation der aus HRTEM Phasenkontrastaufnahmen bestimmten meso- und mikrostrukturellen Merkmale berücksichtigt werden.

Zur Nanostrukturanalyse. Die delokalisierten π -Elektronensysteme der BSU, die in den Primärteilchen gestapelt sind, schieben die Phase der ebenen Elektronenwellen, die durch das CNP propagieren (Vander Wal et al. 2004a,b, Toth 2021). Dementsprechend trägt das resultierende Hell-Dunkel-Gittermuster die Information über die Längenausdehnungen, Tortuositäten und Separationsabstände der BSU (Palotás et al. 1996). Allerdings muss auch bei der Interpretation der analysierten Nanostrukturmerkmale der Einfluss des Phasenkontrasttransfers berücksichtigt werden.

Die Längenverteilungen der BSU variieren je nach Partikelbildungshistorie zwischen $\Lambda = 3 \dots 60$ Å, siehe Kap. 2.1.3. Aufgrund der breit verteilten Längen der BSU muss für deren Visualisierung ein Defokus mit einem möglichst breiten Übertragungsband gewählt werden. Meist wird bei den Untersuchungen der Defokus nach Scherzer (1949) verwendet, der gleichzeitig den Vorteil birgt, dass eine Delokalisierung der abgebildeten Strukturen weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Problematisch ist jedoch, dass BSU je nach Längenausdehnung mit teilweise sehr unterschiedlichem Kontrast übertragen werden. Die Abb. 3.2 zeigt für $\Delta f_{\text{Scherzer}}$ exemplarisch, dass Strukturen im Größenbereich von $\Lambda = 2.5 \dots 10$ Å mit einem Phasenkontrast von $< -0,5$, also relativ kontrastreich übertragen werden. BSU mit einer Strukturlänge von > 10 Å werden mit zunehmend geringerem Phasenkontrast übertragen. So ist es möglich, dass getrennte Strukturen in der HRTEM Aufnahme verbunden oder verbundene Strukturen getrennt erscheinen. Wird der Phasenkontrast kleiner Raumfrequenzen - also großer BSU - durch Vergrößerung des Defokus erhöht, wächst die relative Delokalisierung und eine direkte Interpretation der Strukturlängen, Krümmungen und Abstände ist nur noch bedingt möglich.

In Kap. 2.1.3 ist ausgeführt, dass die Orientierung der BSU innerhalb eines Primärpartikels statistisch normalverteilt ist. Sind die BSU nun nicht parallel, sondern durch Drehung im Primärteilchen schräg zum Elektronenstrahl angeordnet, kommt es zwangsläufig zu einer systematischen Unterschätzung der analysierten Längenausdehnung. Wird über die möglichen Orientierungswinkel $\theta = 0 \dots \pi/2$ einer eindimensionalen BSU zur ebenen Elektronenwelle integriert, so ergibt sich im Mittel die folgende Abhängigkeit zwischen der projizierten Λ^* und der tatsächlichen Längenausdehnung Λ :

$$\Lambda^* = \Lambda \left[\frac{1}{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \, d\theta \right] = \frac{2}{\pi} \Lambda . \quad (3.9)$$

Bei dieser Näherung ist jedoch unklar, bei welcher Orientierung die in Wirklichkeit planaren oder sogar dreidimensionalen BSU eine Phasenverschiebung der Elektronenwelle hervorrufen und bei welcher eben nicht. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Mindestausdehnung und/oder bestimmte Orientierung der BSU entlang der Elektronenwelle für die Kontrasterzeugung erforderlich ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die direkte Interpretation von nanostrukturellen Merkmalen, die anhand von HRTEM Aufnahmen bestimmt wurden, nur begrenzt möglich ist. Ist jedoch die Orientierung der BSU innerhalb der Primärpartikeln statistisch normalverteilt und der Phasenkontrastübertrag bei der Untersuchung unterschiedlicher Teilchensysteme identisch, so ist die Analyse repräsentativer Häufigkeitsverteilungen von Λ , τ und χ trotz der Tatsache, dass die absoluten Größen aus den oben genannten Gründen unterschätzt werden können, durchaus möglich.

3.1.4.4 Analyse der Primärpartikelgrößenverteilung

Bockhorn et al. (1987), Köylü et al. (1995, 1997) und Brasil et al. (1999) analysierten die Primärpartikelgrößenverteilung anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch manuelles Ausmessen einzelner Primärteilchen. Diese Methode zur Erforschung der zweiten Strukturebene von CNP ist akkurat, aber leider auch sehr zeitaufwändig. Somit hat sich eine computergestützte Strukturanalyse elektronenmikroskopischer Aufnahmen etabliert, das manuelle Vermessen von Primärteilchen zur Verifizierung der automatisiert-ausgewerteten Größenverteilungen wurde aber nie gänzlich verdrängt. Hintergrund ist, dass eine zuverlässige Segmentierung der Primärpartikeln in Abhängigkeit der mikroskopischen Randbedingungen eine

äußerst komplizierte Operation darstellt, die wiederum in Über- oder Unterschätzung der Größenverteilung resultiert.

Die computergestützte Strukturanalyse beruht auf der Anwendung unterschiedlicher Schwellenwert-, Filter-, Transformations- und Segmentierungsalgorithmen (Altenhoff et al. 2020). Kruis et al. (1994) stellten eine automatische Detektion von überlappenden Primärteilchen innerhalb eines Aggregats unter Verwendung der Sparse-Hough-Transformation vor. Grishin et al. (2012) verwendeten in ihrem halbautomatisierten Primärpartikelauswertungsalgorithmus das Schwellenwertverfahren nach Otsu (1979), eine *turtle edge* Methode und modifizierte Hough-Transformation. De Temmerman et al. (2014) berücksichtigten erstmals Überlappungskoeffizienten und verwendeten zur Vermessung der Primärteilchen eine Kombination aus Wasserscheiden-Transformation (Levner und Zhang 2007) und euklidischer Entfernungsanalyse. Bescond et al. (2014) analysierten die Primärpartikelgrößenverteilung aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen vollautomatisiert unter Verwendung von Schwellenwertalgorithmen, euklidischer Distanzkartierung und oberflächenbasierter Skalenanalyse. Aufbauend auf den Ideen von Mirzaei und Rafsanjani (2017), die eine Circular-Hough-Transformation (CHT) zur Partikelerkennung nutzten, wählten Verma et al. (2019) nach der Binarisierung eine parameterabhängige CHT mit einer sich anschließenden Kreisselektionsmethode zur Analyse der Größenverteilung. Altenhoff et al. (2020) verwendeten zur Analyse der Primärteilchengrößenverteilung nach der Binarisierung eine Generalisierte-Hough-Transformation (GHT), wohingegen Cabarcos et al. (2022) kürzlich auf eine zweistufige CHT zurückgriffen. Entgegen der anderen Ansätze, schlugen Frei und Kruis (2018) erstmals ein neuronales Faltungsnetzwerk für eine vollautomatische Analyse der Primärpartikeldurchmesser vor.

In dieser Arbeit wird eine manuelle Binarisierung und CHT nach Verma et al. (2019) genutzt. Der Binarisierung folgt hierbei jedoch ein Kantendetektor nach Canny (1986). Anschließend werden die detektierten Kreise nach unterschiedlichen Kriterien bewertet und in die finale Größenverteilung miteinbezogen oder eben nicht. Weitere Details der Methode sind Hagen et al. (2021a) zu entnehmen.

Jede mit der computergestützten Methode analysierte Partikelgrößenverteilung wurde - aus den eingangs erwähnten Gründen - zusätzlich manuell mit dem Auswertungsprogramm ImageJ (Abramoff et al. 2004) evaluiert. Die Übereinstimmung der beiden Methoden ist im Regelfall sehr gut, weshalb eine mittlere Größenverteilung beider Methoden angegeben werden kann.

Speziell bei den Einzelpartikeloxidationsexperimenten (Hagen et al. 2021b) wurde primär auf die manuelle Auswertung zurückgegriffen. Hintergrund ist, dass die Verfolgung einzelner, weniger Teilchen mit der manuellen Methode akkurater einzuschätzen ist.

3.1.4.5 Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale

In den vorangegangenen Kap. 3.1.4.2 und 3.1.4.3 wurde erläutert, dass die Analyse von HRTEM Phasenkontrastaufnahmen trotz des komplexen Phasenkontrasttransfers grundsätzlich die Bestimmung von Nanostrukturmerkmalen, wie Längen-, der Tortuositäts- und Separationsabstandsverteilung, erlaubt. Für die automatisierte Analyse von Nanostrukturmerkmalen empfiehlt sich dabei die Verwendung eines Mustererkennungsalgorithmus.

Palotás et al. (1996) veröffentlichten den ersten HRTEM Mustererkennungsalgorithmus für CNP. Dieser basierte auf der Anwendung eines Tiefpassfilters im Frequenzbereich zur Rauschunterdrückung und einer anschließenden Binarisierung mit einem Schwellenwert (engl. *threshold*, *TH*), der die Anzahl auswertbarer BSU maximierte. Anschließend konnten die Verteilungen der Länge, Tortuosität und des Separationsabstandes einzelner CNP ausgewertet werden. Shim et al. (2000) verwendeten ein ähnliches Verfahren, benutzten jedoch einen vordefinierten *TH* zur Binarisierung, der eine zusätzliche Nachbehandlung der Strukturen notwendig machte. Außerdem führten die Autoren nach der Binarisierung eine Skelettierung der erhaltenen Strukturen durch, die die Auswertung der Zielgrößen vereinfachte. Sharma et al. (1999) verwendeten in ihrem Algorithmus ebenfalls eine Filterung im Frequenzraum, gefolgt von einer Binarisierung, einer Nachbearbeitung des erhaltenen Netzwerks sowie eine Skelettierung, lösten die Teilschritte verglichen mit Shim et al. (2000) jedoch etwas unterschiedlich.

Auch alle nachfolgend entwickelten Algorithmen beruhten auf den oben beschriebenen Prozessschritten: **i.** Filterung der Fourier-Transformierten und Rücktransformation, **ii.** Binarisierung, **iii.** Skelettierung, **iv.** Nachbearbeitung der Skelette und **v.** Analyse der Zielgrößen. Daher werden im Folgenden nur noch die Besonderheiten der einzelnen Verfahren vorgestellt.

Galvez et al. (2002) führte erstmals eine Top-Hat-Transformation ein, um Intensitätsgradienten aufgrund ungleichmäßiger Beleuchtung zu kompensieren. Zusätzlich wurde eine Mindestlänge für die ausgewerteten BSU von der Größe eines Benzolrings $\Lambda = 2.5 \text{ \AA}$ gefordert. Yehliu et al. (2011b)

nutzten zur Filterung der Phasenkontrastaufnahme einen Gauß'schen Tiefpassfilter. Dieser weist im Vergleich zum idealen Tiefpassfilter oder einem Butterworth-Filter - wie sie bei den zuvor vorgestellten Programmen verwendet wurden - nicht die Probleme des Gibbs'schen Phänomens auf (Gonzalez und Woods 2008). Der Schwellenwert zur Binarisierung wurde mit dem Verfahren nach Otsu (1979) ermittelt. Als Nachbearbeitungsverfahren der skelettierten Strukturen wurde im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Verfahren ein morphologisches Schließen und Öffnen verwendet. Dieses Verfahren hat eine deutlich geringere Rechenzeit als die meist viel aufwändigeren Verfahren von Sharma et al. (1999), Shim et al. (2000) und Galvez et al. (2002), bei denen nach Orientierung und Lage der einzelnen Strukturen entschieden wird, ob getrennte Strukturen verbunden beziehungsweise verbundene Strukturen getrennt werden. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass nicht alle Abzweigungen zwischen den Strukturen getrennt werden und das Ergebnis stark von den verwendeten Strukturelementen, die der morphologischen Operation zu Grunde liegen, abhängen. Dadurch wird die Berechnung der Länge und vor allem der Tortuosität, die ihrer Definition gemäß Gl. 2.4 genau zwei definierte Endpunkte benötigt, fehlerbehaftet. Während die Analyse der Länge und Tortuosität von BSU in den Ansätzen von Palotás et al. (1996), Sharma et al. (1999), Shim et al. (2000) und Galvez et al. (2002) bereits zuverlässig funktionierte, wurde der erste Ansatz zur halbautomatisierten Berechnung des Separationsabstandes von Yehliu et al. (2011b) vorgestellt. Die Ergebnisse waren jedoch in gewissem Maße von den subjektiven Entscheidungen des Nutzers abhängig (Yehliu et al. 2011a,b). So wurde der zuvor beschriebene Mustererkennungsalgorithmus von Botero et al. (2016) weiterentwickelt, um eine automatisierte Analyse der Separationsdistanz zu ermöglichen. Dabei wurden nicht nur parallele Strukturen, wie beim Auswertungsverfahren von Sharma et al. (1999) analysiert, sondern auch solche, die lediglich die gleiche Orientierung aufwiesen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die grundlegenden Verfahrensschritte zur Analyse nanostruktureller Merkmale Bestandteil fast aller vorgestellten Mustererkennungsalgorithmen sind. In diesem Zusammenhang sind einige Teilaspekte noch nicht zufriedenstellend entwickelt und werden auch heute noch kritisch diskutiert.

- i. Sharma et al. (1999) erwähnte, dass die Anwendung eines Tiefpassfilters, unabhängig davon, ob es sich um einen Gauß'schen oder Butterworth-Tiefpass handelt, größere Strukturen verkleinert und gleichzei-

tig kleine Hintergrundstrukturen entfernt. Die Veränderung oder der Verlust dieser Pixelfelder führt zu einer fehlerhaften Analyse der Nanostrukturmerkmale. Der erwähnte Diskretisierungsfehler kann grundsätzlich durch eine Erhöhung der Auflösung reduziert werden, was aber angesichts der derzeitigen Punktauflösungen in der Elektronenmikroskopie nicht möglich ist.

- ii. Bei der Binarisierung der Phasenkontrastaufnahme stellt die Wahl eines geeigneten Schwellenwertes eine bislang noch nicht gelöste Herausforderung dar (Galvez et al. 2002, Gonzalez und Woods 2008, Yehliu et al. 2011a,b). Generell gilt, dass die Eigenschaften der analysierten Skelette direkt vom gewählten TH abhängig sind (Pfau et al. 2020).
- iii. Während die Auswertung der Länge und Tortuosität in der vorgestellten Literatur bereits zuverlässig funktionierte (Palotás et al. 1996, Sharma et al. 1999, Shim et al. 2000, Galvez et al. 2002, Yehliu et al. 2011a,b, Botero et al. 2016), gab es bei der Abstandsberechnung noch Unklarheiten und Schwierigkeiten. Ein manuelles Auswählen der zu analysierenden Strukturen führte zu einer subjektiven und nicht reproduzierbaren Analyse. Das Ergebnis der automatisierten Zuordnung paralleler Strukturen, die Botero et al. (2016) vorstellten, ist abhängig von der Orientierung der Struktur und damit stark eingeschränkt.

Ausgehend von diesen ungelösten Schwierigkeiten der Bildauswertung, wird der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Karlsruher Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale aus HRTEM Phasenkontrastaufnahmen, kurz **KaMEA**, vorgestellt (Hagen et al. 2021a). Die Programmstruktur zeigt Abb. 3.3.

In einem initialen Schritt, der **Einleseroutine**, wird die zu analysierende 16 bit HRTEM Phasenkontrastaufnahme in einer Grauwertmatrix $M(i, j)$ gespeichert. Bei der darauffolgenden **Skalierung** wird jedem Pixel seine reale Länge zugewiesen. Diesen beiden vorbereitenden Prozessschritten schließen sich die Teilschritte der Grauwertmatrixmanipulation an, bei der $M(i, j)$ mit TH in eine Binärmatrix transformiert wird. Nach einer notwendigen **Matrixinversion** folgt die **Gauß'sche Tiefpassfiltration**. Eine exemplarische Region von Interesse (engl. *region of interest*, ROI) von $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$ eines bereits invertierten HRTEM Phasenkontrastbildes ist in Abb. 3.4, A., dargestellt. Bei der Anwendung des Tiefpassfilters gehen hochfrequente Bereiche verloren, während die niederfrequenten Bereiche, also größere Strukturen, erhalten

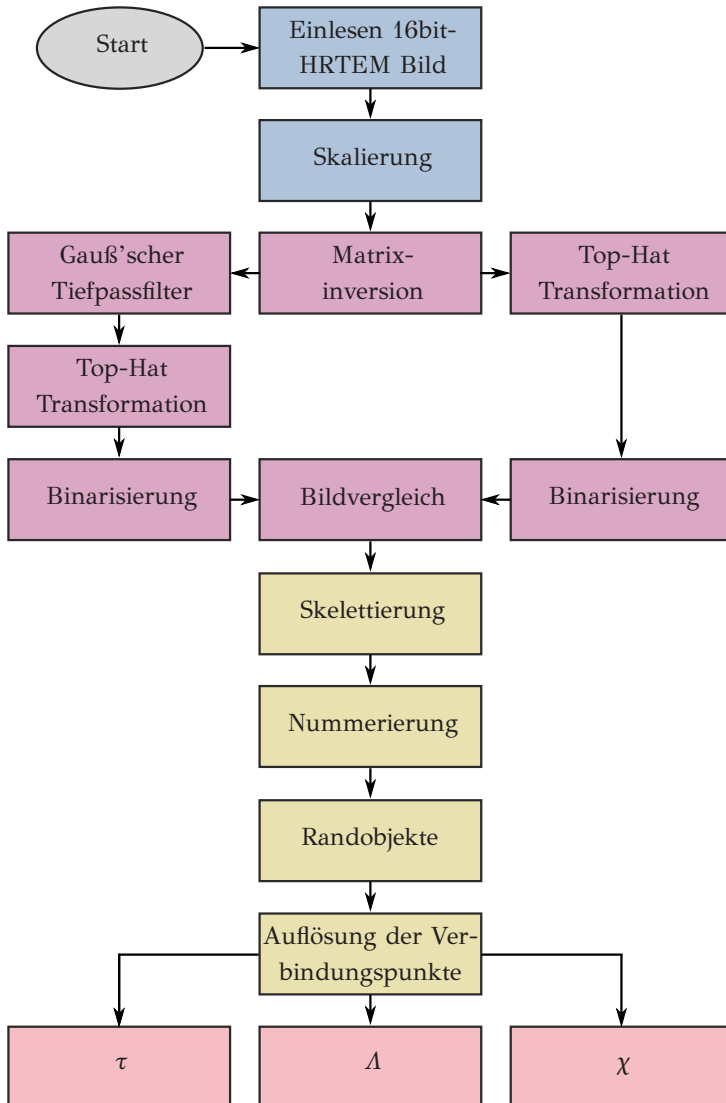


Abbildung 3.3: Programmstruktur und aufeinanderfolgende Teilschritte des Mustererkennungsalgorithmus KaMEA zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale aus HRTEM Phasenkontrastaufnahmen. Die Farben untergliedern die Programmstruktur hierbei in ■ vorbereitende Prozessschritte, ■ Grauwertmatrixmanipulation, ■ Bild- und Strukturnachbehandlung sowie ■ Berechnung der Zielgrößen.

bleiben. Der erwünschte Effekt ist hierbei, dass Pixelfelder mit verrauschten Intensitäten nicht fälschlicherweise durch die Binarisierungsoperation als BSU identifiziert werden. Das Ergebnis der Anwendung des Gauß'schen Tiefpassfilters, dessen Details im Anhangskapitel B.1.4.1 vorgestellt werden, ist beispielhaft in Abb. 3.4, C., dargestellt.

Hierbei ist die ROI bereits binarisiert, um auf einen ungewollten Nebeneffekt der mathematischen Operation hinweisen zu können. Der Bildausschnitt B. veranschaulicht die identische ROI ohne Anwendung des Gauß'schen Tiefpassfilters. Zuerst kann positiv festgehalten werden, dass die Tiefpassfiltration einen deutlichen Rückgang kurzer Hintergrundstrukturen bewirkt. Anhand der roten Ellipsen kann jedoch auch gezeigt werden, dass bei dieser Operation Strukturausläufer und feine Zwischenbereiche verloren gehen und Strukturen teilweise geteilt werden. Um dieses unerwünschte Phänomen zu beheben, wurde in KaMEA ein **Bildvergleich** implementiert. Diese Operation liefert die Lösung für das Problem, auf das Sharma et al. (1999) bereits hinwiesen, welches bis dato aber noch nicht gelöst wurde. Die Idee des Bildvergleichs beruht darauf, dass die Pixelfläche einer BSU durch die Filterung zwar kleiner, aber nicht vollständig entfernt wird. Dem hingegen werden Flächen, die dem Hintergrundrauschen zuzuordnen sind, vollständig gefiltert. Beim Bildvergleich wird nun das gefilterte mit dem ungefilterten Bild verglichen, wobei exklusiv Strukturen erhalten werden, die im gefilterten Bild enthalten sind. Diese werden jedoch durch die Pixelfläche des ungefilterten Bildes ersetzt. Dadurch bleiben alle ursprünglichen Strukturmerkmale des ungefilterten Bildes erhalten, während gleichzeitig das Hintergrundrauschen reduziert wird. Die Notwendigkeit dieses neuartigen Analyseschritts wird im Anhangskapitel B.1.4.1 verdeutlicht.

Intensitätsgradienten innerhalb eines Phasenkontrastbildes erschweren die Ermittlung eines globalen Schwellenwerts, der für Umwandlung der Grauwert- in eine Binärmatrix notwendig ist. Daher hat sich die Anwendung einer **Top-Hat-Transformation** etabliert (Galvez et al. 2002, Yehliu et al. 2011b, Botero et al. 2016, Pfau et al. 2020). Diese mathematische Operation homogenisiert etwaige Grauwertgradienten innerhalb einer Phasenkontrastaufnahme und wird im Anhangskapitel B.1.4.1 detailliert vorgestellt.

Für die sich anschließende **Schwellenwertanalyse** und **Binarisierung** gilt für jeden Eintrag der Grauwertmatrix:

$$\mathcal{M}(i, j) = \begin{cases} 1 & \text{falls } \mathcal{M}(i, j) > TH, \\ 0 & \text{falls } \mathcal{M}(i, j) \leq TH. \end{cases} \quad (3.10)$$

Demnach wird aus der Grauwertmatrix eine Binärmatrix erstellt, die wiederum festlegt, welche Einträge oder Pixel bei der nachfolgenden Auswertung weiter betrachtet, also dem Vordergrund zugeordnet werden und welche nicht. Der Schwellenwert ist auf die maximal mögliche Intensität der Grauwertmatrix normiert, weshalb $0 < TH < 1$ gilt.

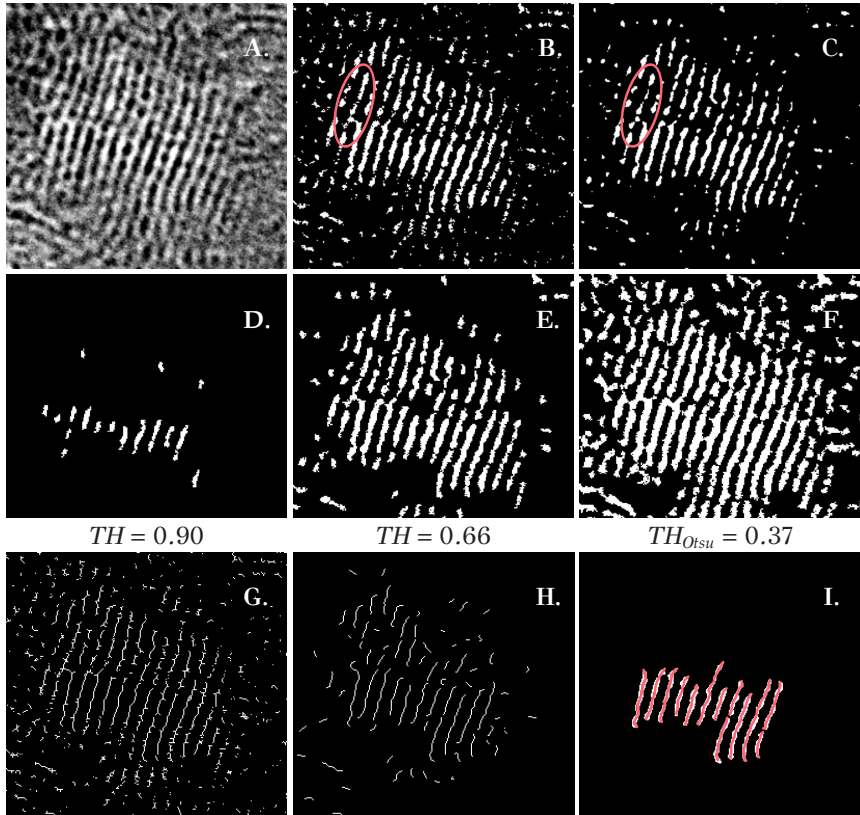


Abbildung 3.4: Visualisierung ausgewählter Teilschritte von KAMEA bei der Analyse einer ROI, wobei A. die ROI ($7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$) eines bereits invertierten HRTEM Phasenkontrastbildes, B. die binarisierte und ungefilterte ROI aus A., C. die binarisierte ROI aus A. nach Anwendung des Gauß'schen Tiefpassfilters, zeigt. Die nach Top-Hat-Transformation und Bildvergleich binarisierte ROI D. mit $TH = 0.90$, E. mit $TH = 0.66$, F. mit dem Schwellenwert nach Otsu (1979), G. die ROI aus E. nach Skelettierung mit dem Zhang und Suen (1984) Algorithmus, H. die ROI aus G. nach der Auflösung der Verbindungspunkte und I. ausgewählte, binarisierte BSU inklusive ihrer Skelette, sind ebenfalls veranschaulicht.

Die Wahl eines geeigneten TH wurde bei den bis dato entwickelten Mustererkennungsalgorithmen als der kritische Teilschritt, der ein hohes Fehlerpotential für die Auswertung birgt, diskutiert (Sharma et al. 1999, Shim et al. 2000, Galvez et al. 2002, Yehliu et al. 2011b). Dennoch wurde der für die Binarisierung schlussendlich verwendete Schwellenwert nur von Pfau et al. (2020) eingehender besprochen.

Grundsätzlich scheint es naheliegend, dass ein optimaler Schwellenwert lediglich von einer bimodalen Grauwertverteilung abgeleitet werden kann, da Hintergrund und Basisstruktureinheiten zwei unterschiedlichen Verteilungspopulationen angehören. Der TH repräsentiert dann das lokale Minimum in zwischen der beiden Maxima. Die Grauwertintensitätsverteilung einer HRTEM Phasenkontrastaufnahme ist jedoch monomodal und quasinormalverteilt. Somit ist eine eindeutige Zuordnung eines Pixels anhand seines Grauwertes zu einer der beiden Populationen, also Vorder- oder Hintergrund, nicht möglich. Da die breit verteilten Raumfrequenzen der BSU bei der HRTEM mit teilweise sehr unterschiedlichem Kontrast übertragen werden, siehe Abb. 3.2, ist die monomodale Intensitätsverteilung ein Ergebnis des Phasenkontrasttransfers. Die Faltung der Phasenkontrasttransferfunktion mit der Verteilung der Raumfrequenzen der BSU resultiert in einer monomodalen Intensitätsverteilung der HRTEM Aufnahmen von CNP.

Yehliu et al. (2011a,b) und Botero et al. (2016) griffen bei der Schwellenwertsuche auf die Methode nach Otsu (1979) zurück. Dabei wird die Wahl des Schwellenwertes als Optimierungsproblem aufgefasst. Die Einträge der Grauwertmatrix werden auf Grundlage ihrer Intensität in zwei Klassen geteilt. Der Schwellenwert wird so gewählt, dass die Varianz zwischen den Klassen möglichst groß und die Varianz innerhalb der Klassen möglichst gering ist (Otsu 1979). Die Anwendung dieser Methode liefert Schwellenwerte, die die Strukturen im Binärbild miteinander verschmelzen lassen, was Abb. 3.4, F., verdeutlicht. Weiter entwickelten Palotás et al. (1996) eine Methode zur Bestimmung eines Schwellenwerts $TH_{Palotas}$, die auf der Erzeugung der maximalen Anzahl an Objekten basiert. Die Anwendung von $TH_{Palotas}$ auf Phasenkontrastaufnahmen führt - wie erwartet - zu einem Maximum an kleinsten Pixelflächen, deren geometrische Abmessungen die geforderte Mindestlänge eines Benzolrings größtenteils unterschreiten.

Aufgrund der Unwägbarkeiten bestehender Methoden wird die Schwellenwertanalyse in KaMEA neuentwickelt. Das grundsätzliche Konzept der Schwellenwertsuche sieht vor, dass der bestmögliche TH einen Wert repräsentiert, der auch bei leichter Variation die Form detektierter BSU mög-

lichst wenig verändert (Hagen et al. 2021a). Zum Verständnis dieses neuartigen Konzeptes ist es zunächst notwendig, die Ergebnisse der Binarisierung mit unterschiedlichen Schwellenwerten zu erläutern.

Shim et al. (2000) beschrieben das Phänomen bei der Binarisierung mit abnehmendem Schwellenwert folgendermaßen: Bei einem $TH \rightarrow 1$ erscheinen zunächst die hellsten Bereiche einer BSU als unverbundene kleine Felder, wie es in Abb. 3.4, D., dargestellt ist. Mit abnehmendem TH wachsen diese Pixelfelder und nähern sich in der Form und Größe der tatsächlichen BSU an, siehe hierzu Abb. 3.4, E. Da der Bildhintergrund ebenfalls einer gewissen Grauwertverteilung unterliegt, wachsen an die Pixelfelder bei weiterer Reduktion des TH zusätzliche Pixel an. Es ist auch möglich, dass sich aus dem verrauschten Hintergrund zusätzliche Pixelfelder bilden. Schrittweise organisiert sich ein dichtes, verwachsenes Strukturnetzwerk, wie es beispielsweise nach Anwendung des Schwellenwerts nach Otsu (1979), siehe Abb. 3.4, F., zu sehen ist. Wird der TH weiter reduziert, wachsen die Pixelfelder weiter an, bis nur noch eine einzige Struktur vorhanden ist, die im Extremfall bei $TH = 0$ die komplette ROI einnimmt. Das vorgestellte Verhalten verdeutlicht, dass sich die Wahl des TH direkt auf die Objektgröße auswirkt.

In Abb. 3.5 ist die Anzahl der Objekte über der Pixelanzahl pro Objekt für verschiedene Schwellenwerte aufgetragen. Dabei lässt sich vermuten, dass sich die Pixelanzahl pro Objekt im Bereich $0.6 < TH < 0.7$ vergleichsweise wenig ändert. Um einen definierten TH dieses Bereichs zu identifizieren, werden die gezeigten Verteilungen in Abhängigkeit des TH mit einer Gammaverteilungsfunktion:

$$\mathcal{G}(a, b, N_{px}) = \frac{(N_{px})^{a-1}}{b^a \Gamma(a)} \exp\left(-\frac{N_{px}}{b}\right) \quad (3.11)$$

angepasst. Dabei beschreibt $\mathcal{G}(a, b, N_{px})$ die Anzahldichte der Strukturen mit der Pixelanzahl N_{px} , $\Gamma(a)$ die Euler'sche Gammafunktion, a den Formparameter und b den Skalenparameter. Eine Variation des Skalenparameters b skaliert mit der absoluten Anzahl N_{px} jeder Größenklasse, bewirkt also eine Streckung oder Stauchung der Dichtefunktion. Gilt für den Skalenparameter $b = const.$, führt eine Erhöhung des Formparameters a zu einer Erhöhung der relativen Anzahl langer gegenüber kurzer Strukturen - der Gradient flacht ab. Somit scheint es möglich, anhand des Formparameters a der Gammaverteilung die Veränderung der Pixelanzahl pro Objekt in Abhängigkeit des TH zu studieren. Die resultierenden Formparameter bei Variation des TH für die in Abb. 3.5 dargestellten Verteilungen zeigt Abb. 3.6. Dabei repräsentiert der

niedrigste ausgewertete Schwellenwert die maximale Anzahl an gefundenen Objekten und somit $TH_{Palotas}$ (Palotás et al. 1996). Bei der Betrachtung des Formparameters a in Abhängigkeit des TH wird ersichtlich, dass sich die Form von $\mathcal{G}(a, b, N_{px})$ mit wachsenden TH - ausgehend von $TH_{Palotas}$ - rasch verändert. Der steigende Formparameter bedeutet eine Erhöhung der relativen Anzahl von großen gegenüber kleinen Strukturen. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Gammaverteilung durch das Verschwinden einzelner Hintergrundpixelfelder verändert, die relative Anzahldichte großer Strukturen demnach wächst. Im Übergangsbereich $0.6 < TH < 0.8$ flacht die Änderung des Formparameters ab, bevor sie für $TH > 0.8$ wiederum signifikant ansteigt. Analog zum ersten Anstieg des Formparameters deutet letzterer auf eine Erhöhung der relativen Anzahldichte großer gegenüber kleiner Strukturen hin. Zu erklären ist diese Tatsache über den Verlust von Einzelpixeln und/oder der Teilung von Pixelfeldern.

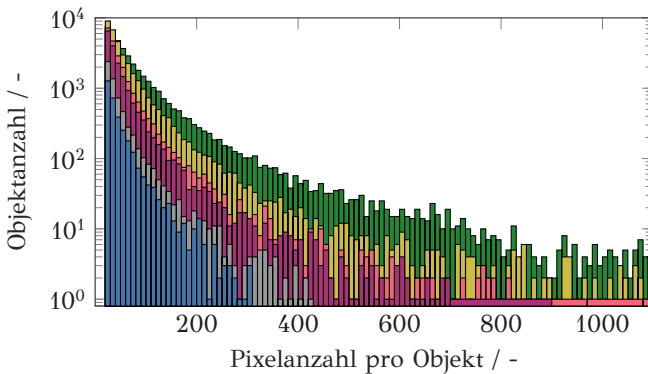


Abbildung 3.5: Histogramm der Objektgröße bei Variation des Schwellenwerts von $TH = 0.9$, $TH = 0.8$, $TH = 0.7$, $TH = 0.6$, $TH = 0.5$ und $TH = 0.4$ für die gesamte Phasenkontrastaufnahme, aus dem die ROI der Abb. 3.4, A., entstammt.

Es lässt sich also festhalten, dass der oben beschriebene, flache Übergangsbereich des Formparameters einen TH markiert, bei dem sich die Verteilung der Objektgröße nur geringfügig ändert. Eingehend wurde erwähnt, dass das Konzept der neuartigen Schwellenwertanalyse vorsieht einen TH zu wählen, der auch bei leichter Variation die Form der Pixelfelder möglichst wenig verändert (Hagen et al. 2021a). Diese Bedingung scheint im zuvor

diskutierten Übergangsbereich erfüllt. Der in Abb. 3.5 vorgestellte Formparameter kann in Abhängigkeit von TH durch ein Polynom dritten Grades angepasst werden. Bestenfalls befindet sich im diskutierten Übergangsbereich ein Sattelpunkt, mindestens jedoch ein Wendepunkt. Dieser ist in Abb. 3.5 markiert und repräsentiert im Binarisierungsschritt den TH . Die Funktionstüchtigkeit der Methode wird im Anhangskapitel B.1.4.1 kurz diskutiert.

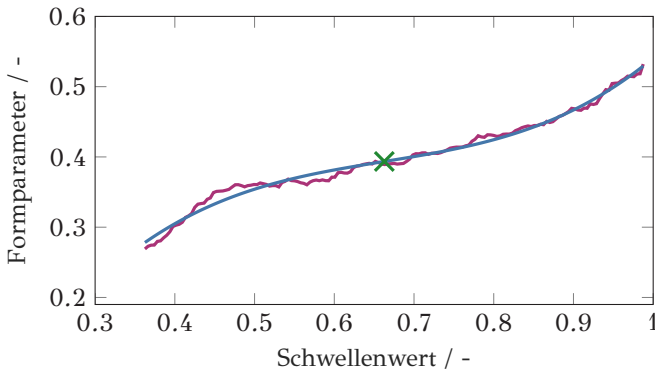


Abbildung 3.6: Formparameter a in — bei der Variation des TH für die via Gammaverteilung, siehe Gl. 3.11, angepassten und in Abb. 3.5 dargestellten Verteilungen. Die Kurve in — zeigt die Polynomianpassung von $\mathcal{G}(a, b, N_{px})$, wobei \times deren Wendepunkt und damit auch den in KaMEA gewählten TH visualisiert.

Ziel der **Skelettierung** ist die Reduktion der ursprünglich zweidimensionalen Pixelfelder zu einer Pixellinie. Diese Operation ist zur exakten Berechnung der Länge, des euklidischen Abstandes und demnach auch der Tortuosität dringend notwendig. Die Skelettierung erfolgt mit dem parallelisierbaren Zhang und Suen (1984) Algorithmus, einer Ausdünnungsmethode, bei der acht verschiedene 3×3 -Strukturelemente die Randpixel einer zweidimensionalen Struktur entfernen. Für weitere Details sei auf die Originalliteratur (Zhang und Suen 1984), verwiesen. Die Abb. 3.4, G., zeigt die mit der Operation generierten Skelette.

Bei der sich anschließenden **Nummerierung** wird jedem Pixel eines Skeletts eine Nummer zugewiesen. Dieser Schritt ist für die **Auflösung der Verbindungspunkte** notwendig. Die bei der Skelettierung nach Zhang und Suen (1984) resultierenden Skelette der ursprünglich irregulär geformten Pixelfelder sind von Verzweigungen durchzogen. Dies ist Abb. 3.4, G., zu

entnehmen. Um die Zielgrößen, Λ , τ und χ , eindeutig bestimmen zu können, ist es notwendig diese Verbindungspunkte - weiter als BP (engl. *branchpoints*, *BP*) bezeichnet - zu analysieren und nur die Hauptstruktur zu erhalten. Yehliu et al. (2011b) nutzten morphologisches Öffnen und Schließen, um die unerwünschten BP aufzulösen, erreichten damit jedoch nur eine Reduktion und keine vollständige Auflösung, Sharma et al. (1999) und Shim et al. (2000) analysierten hingegen jeden BP einzeln, eine Strategie die zur vollständigen Auflösung führte und die hier in modifizierter Form adaptiert wird. Bei den referenzierten Algorithmen wurden die BP aber alleine auf Basis einer Winkelanalyse gelöst, ein Vorgehen, das entscheidende Schwachstellen offenbarte. Aus diesem Grund wird diese Operation in KaMEA entscheidend weiterentwickelt. Die Methodik ist detailliert im Anhangskapitel B.1.4.1 erläutert. Die Skelette nach Auflösung der BP sind in Abb. 3.4, H., dargestellt.

Der finale Teilschritt ist die **Berechnung der Zielgrößen**. Die Länge und der euklidische Abstand eines Skeletts werden durch Pixelzählung ermittelt. Dabei wird eine gerade Verbindung mit einem Pixel und eine diagonale Verbindung mit $\sqrt{2}$ Pixeln gewichtet, siehe hierzu Abb. 3.7.

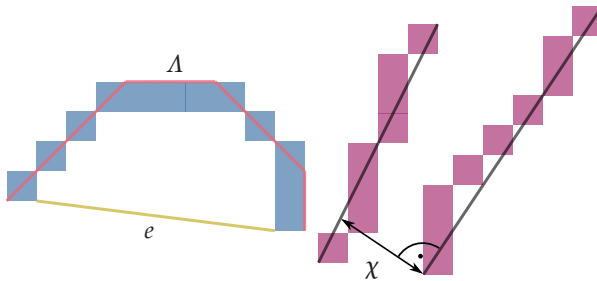


Abbildung 3.7: Berechnung der Länge Λ , des euklidischen Abstandes e und des Separationsabstandes χ aus den analysierten Skeletten.

Die Berechnung des Separationsabstandes χ stellt ein bislang noch ungelöstes Problem dar (Yehliu et al. 2011a,b). Die Grundidee zur vollautomatisierten Evaluierung dieser Zielgröße beruht in KaMEA auf dem einfachen mathematischen Konzept der Abstandsberechnung zweier paralleler Geraden. Dabei wird von einer der beiden Geraden das Lot berechnet. Der Schnittpunkt des Lots mit der parallel verlaufenden Geraden wird anschließend ermittelt. Die Distanz zwischen Schnittpunkt und gewählter Geradenkoordinate entspricht nun dem Separationsabstand. In KaMEA werden zu-

erst alle Skelette in eine horizontale und vertikale Klasse eingeteilt, wobei der Separationsabstand nur für Strukturen gleicher Klasse berechnet wird. Anschließend wird jedes Skelett als Gerade approximiert, was in Abb. 3.7 visualisiert ist. Es folgt die Ermittlung des Lots ausgehend von jedem der Geradenpixel. So kann der minimale Abstand zu den umliegenden Skeletten selber Orientierungsklasse berechnet werden. Der Separationsabstand, der im Ergebnisvektor hinterlegt wird, ist demnach der minimale Abstand eines Skeletts zu einer seiner Nachbarstrukturen selber Orientierung.

3.2 *In situ* Strukturanalyse

In Bezug auf CNP ist HRTEM die einzige Technik, die eine direkte Beobachtung morphologischer Partikeleigenschaften und simultan Einblicke in die innere Primärteilchenstruktur mit molekularer Auflösung ermöglicht (Toth 2021). Die Vorteile der Methode werden jedoch durch die zeitaufwendige Datenanalyse sowie die *ex situ* Anwendbarkeit geschmälert. Gleichzeitig wirkt sich die sub-nm Auflösung zu Ungunsten des Messvolumens aus (Hagen et al. 2021c). Zur Auflösung der Strukturmerkmale von CNP zeitlich und/oder räumlich transienter Prozesse ist der Einsatz von *in situ* Strukturanalysetechniken unabdingbar. Diese können weiter in invasive und nicht-invasive Messtechniken untergliedert werden, wobei erstere eine kontinuierliche Probenahme implizieren. Eine Zusammenfassung über die in dieser Arbeit verwendeten *in situ* Strukturanalysetechniken gibt Abb. 3.1.

3.2.1 Invasive, *in situ* Strukturanalyse

3.2.1.1 Differentielle Mobilitätsanalyse

Die differentielle Mobilitätsanalyse (engl. *scanning mobility particle sizing*, SMPS) ist ein Messprinzip, mit dem die Anzahlgrößenverteilung gasgetragener fraktaler Aggregate und Einzelpartikeln im sub- μm Bereich bestimmt werden kann (Wang und Flagan 1990). Es kombiniert die Klassierung eines polydispersen Aerosols mittels differentiellem Mobilitätsanalysator (DMA) mit der Zählung einzelner Partikeln mit einem nachgeschalteten Kondensationskernzähler (engl. *condensation particle counter*, CPC).

Differentieller Mobilitätsanalysator. Tragen Partikeln elektrische Ladungen, können sie in einem elektrischen Feld bewegt werden. Die Geschwin-

digkeit u_P , mit der sich ein Einzelpartikel entlang der Feldlinien bewegt, ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht der Feldkraft und der entgegen gerichteten Widerstandskraft des umgebenden Fluids (Kulkarni et al. 2011, Hinds 1999):

$$u_P = Z_P E_{el} = \frac{n_e q_e C_c(Kn)}{3\pi \eta_g d_m} E_{el} . \quad (3.12)$$

Dabei bezeichnet Z_P die elektrische Mobilität des Partikels und n_e die Anzahl der Elementarladungen, die dieser im Überschuss trägt. Außerdem bezeichnet η_g die dynamische Viskosität des Trägergases, q_e die Elementarladung und E_{el} die Feldstärke. Der Cunningham-Korrekturfaktor $C_c(Kn)$ erweitert den Gültigkeitsbereich des Stokes'schen Reibungsgesetzes zur Beschreibung der Widerstandskraft fluidgetragener Partikeln für beliebige Knudsen-Zahlen (Cunningham 1910). Nach Gl. 3.12 ist die elektrische Mobilität eines Einzelpartikels mit definiertem Ladungszustand und damit auch seine Geschwindigkeit, mit der er sich in einem konstanten elektrischen Feld bewegt, lediglich von seinem Mobilitätsdurchmesser d_m abhängig - eine Tatsache, die der DMA zur Klassierung monodisperser Aerosolfraktionen ausnutzt. Vor der Klassierung muss den Partikeln des Aerosols jedoch ein definierter Ladungszustand aufgeprägt werden. Dieser Vorgang wird als Neutralisation bezeichnet (Cooper und Reist 1973). Mittels Röntgen- oder radioaktiver Strahlung werden die Gasmoleküle des Aerosols ionisiert (Cooper und Reist 1973, Yoon et al. 2015). Durch Kollisionen der gasgetragenen Aggregate oder Partikeln mit den geladenen Gasmolekülen kommt es zum Ladungsausgleich und, je nach Partikelgröße, zur Einstellung eines Ladungsgleichgewichtes, das der Boltzmann-Verteilung folgt (Cooper und Reist 1973, Liu und Pui 1974).

Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau eines DMA. Grundsätzlich entspricht dieser einem Zylinderkondensator, in dem zwischen Mantel, B., und Klassieröhre, A., ein elektrisches Feld erzeugt wird. Durch Anlegen einer definierten Spannung U an der Klassieröhre, A., wird ein radialsymmetrisches elektrisches Feld mit der Feldstärke E_{el} erzeugt. Der zu untersuchende polydisperse Aerosolvolumenstrom \dot{V}_A tritt durch einen Ringspalt, C., in den DMA ein. Senkrecht zum elektrischen Feld strömt partikelfreies Schleiergas, D., mit dem Volumenstrom \dot{V}_S , wobei sich ein laminares Strömungsprofil ausbildet (Hinds 1999).

Während Partikeln der einen Polarität am Klassiermantel abgeschieden werden, bewegen sich die der anderen Polarität entsprechend Gl. 3.12 in Richtung der Klassieröhre. Gleichzeitig folgen die Partikeln der axialen Gasströmung mit der Strömungsgeschwindigkeit, die sich aus dem Ge-

samtvolumenstrom, $\dot{V}_S + \dot{V}_A$, ergibt. Lediglich die Partikeln eines bestimmten Mobilitätsintervalls, die den Äquivalentdurchmesser d_m aufweisen, legen in gleicher Zeit exakt die axiale, $s_2 - s_1$, und die radiale Strecke, $r_2 - r_1$, zurück und verlassen den DMA über einen Ringspalt als monodisperses Aerosol, E., wobei $\dot{V}_M = \dot{V}_A$ gilt (Wang und Flagan 1990). Unter genannten Bedingungen kann für die elektrische Mobilität der Teilchen, die den DMA mit \dot{V}_M verlassen, der folgende Zusammenhang:

$$Z_P = \frac{(\dot{V}_S + \dot{V}_A) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2 \pi U (s_2 - s_1)} \quad (3.13)$$

angegeben werden (Wang und Flagan 1990). Für eine definierte Ladungsverteilung, eine gegebene Elektrodengeometrie und -spannung sowie konstante Volumenströme, kann der monodisperse Mobilitätsdurchmesser durch Einsetzen und Umstellen der Gl. 3.12 und 3.13 berechnet werden. Eine Spannungsvariation ermöglicht es nun, Partikeln unterschiedlicher Mobilität gezielt auszuschleusen (Wang und Flagan 1990). Diese werden anschließend im CPC gezählt und eine Anzahlgrößenverteilung ergibt sich.

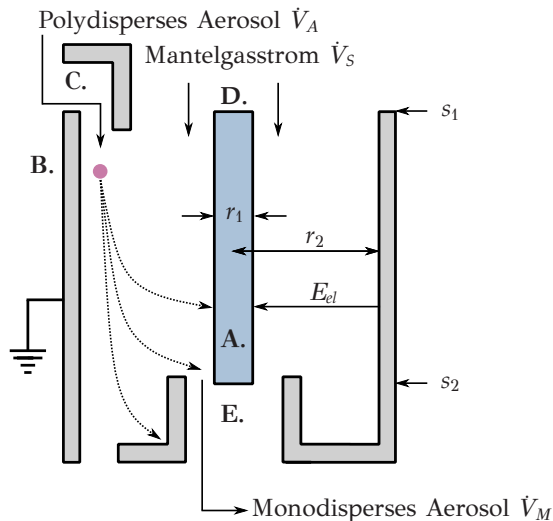


Abbildung 3.8: Schematisches Funktionsprinzip eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA). Hierbei ist A. die Klassierröhre, B. der Mantel, C. der polydisperse Aerosoleinlass, D. der Einlass für die laminare Mantelgasströmung und E. der Auslassschlitz für das monodisperse Aerosol.

Nun stellt sich die Frage: In welcher Beziehung steht der Mobilitätsdurchmesser zu den in Kap. 2.1 definierten geometrischen Größen der CNP? Grundsätzlich entspricht der Mobilitätsdurchmesser dem Durchmesser einer Kugel, der dieselbe elektrische Mobilität aufweist wie das betrachtete Aggregat. Somit ist der Mobilitätsdurchmesser mit dem Trägheits- oder Gyrationdurchmesser d_G fraktaler Aggregate verknüpft (Sorensen 2011). Mackowski (2006) leitete für Aggregate mit $0.7 < D_f < 2.0$ einen empirischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ab:

$$d_G = \left[\frac{d_m}{1.624 k_f^{1-\frac{1}{D_f}} D_f^{-0.9} d_P^{1-0.47 D_f}} \right]^{0.47 D_f} \quad (3.14)$$

der für $Kn > 1$ gilt. Für Raumtemperatur und große Aggregate ist diese Korrelation demnach nicht mehr gültig. Gemäß Sorensen (2011) unterscheiden sich die Korrelationen für das freimolekulare Regime, $Kn \rightarrow 0$, jedoch erst für sehr kleine Knudsen-Zahlen von dem in Gl. 3.14 dargestellten Zusammenhang, weshalb der Trägheitsdurchmesser in dieser Arbeit stets nach Mackowski (2006) abgeschätzt wird.

Unter Zuhilfenahme der fraktalen Skalierung, siehe Gl. 2.2, und der Annahme sphärischer Primärteilchen, ist es möglich, den Volumenbruch des Aerosols f_V , also das integrale Teilchenvolumen bezogen auf das Volumen der Gasphase, auf Basis des Trägheits- beziehungsweise Mobilitätsdurchmessers, siehe Gl. 3.14, zu ermitteln:

$$f_V = \frac{N_P V_P}{V_g} = \frac{N_P(D_f, k_f, d_P, d_G) \pi d_P^3}{6 V_g} \quad (3.15)$$

Dabei müssen der fraktale Vorfaktor, die fraktale Dimension und der Primärpartikeldurchmesser der Aggregate bekannt sein. Während die Primärteilchengröße in dieser Arbeit messtechnisch erfasst wird und mit $CMD_P \approx d_P$ abgeschätzt werden kann, müssen für k_f und D_f Annahmen getroffen werden. Yon et al. (2015) folgend werden $k_f=1.44$ und $D_f=1.78$ für CNP gewählt. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den in Kap. 2.1.1 vorgestellten experimentellen Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen, siehe beispielsweise Köylü et al. (1995, 1997) oder Yon et al. (2011). Für ein typisches Aggregat mit $d_m = 120$ nm und $CMD_P = 20$ nm folgt nach Gl. 3.14, dass $d_G = 147$ nm ist und damit $d_G > d_m$ gilt.

Kondensationskernzähler. Ein Kondensationskernzähler nutzt das Prinzip der heterogenen Kondensation zur Zählung einzelner fraktaler Aggregate und Einzelpartikeln aus (Heidenreich 2005). Dazu tritt das Aerosol zuerst in den Sättiger, eine beheizte und mit Arbeitsfluid gesättigte Atmosphäre, und wird anschließend im Kondensator gekühlt. Dort überschreitet der Partialdruck des Arbeitsfluids den Sättigungsdampfdruck, weshalb es zur Übersättigung der Atmosphäre kommt (Sem 2002, Kulkarni et al. 2011). Wichtig ist des Weiteren, dass $Le > 1$ gilt und somit die Wärmeleitung den diffusiven Stofftransport an die kalte Kondensatorwand überkompensiert (Thomas et al. 2018). Ist dies der Fall, nimmt der Sättigungsdampfdruck des Arbeitsfluids an der Partikeloberfläche schneller ab als der Dampfdruck und es kommt zur heterogenen Kondensation (McMurry 2000, Brus et al. 2005). Die Tropfen wachsen in der Folge auf einen Durchmesser von wenigen Mikrometern an (Hinds 1999) und können anschließend in einer Streulichtoptik gemäß Mie (1908) als Einzelpuls gezählt werden (McMurry 2000).

Einzelheiten zu DMA und CPC sowie zu den relevanten Messparametern sind dem Anhangskapitel B.2.1 zu entnehmen.

3.2.1.2 Aerosol UV-VIS Spektroskopie

Die Abb. 3.9 zeigt das im Rahmen dieser Arbeit entworfene Aerosol-UV-VIS-Spektrometer. Die Weißlichtquelle, bestehend aus einer Deuterium- und Wolframhalogenlampe, emittiert im Spektralbereich $\lambda = 200 \dots 800$ nm. Das Lichtspektrum mit der integralen Strahlungsintensität I_0 wird in eine UV-VIS-Glasfaser gekoppelt und tritt dann in den Spektrometerkopf ein. Dort

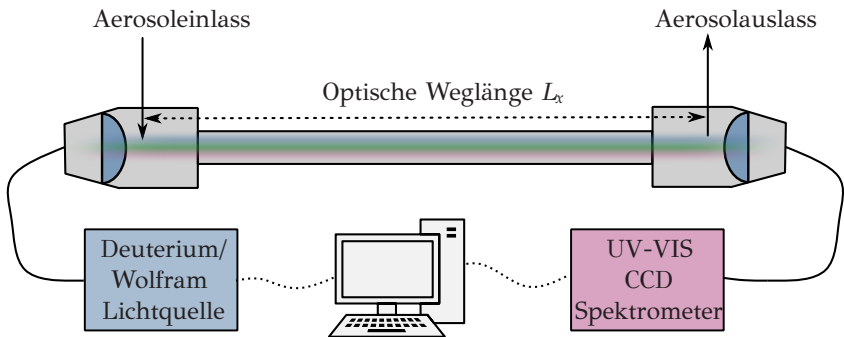


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des im Rahmen dieser Arbeit entworfene Aerosol-UV-VIS-Spektrometers (Hagen et al. 2022).

wird das Weißlicht unter Zuhilfenahme einer plankonvexen Linse parallelisiert. Nach einer optischen Weglänge von $L_x = 2.5$ m wird der auf die Intensität I abgeschwächte Lichtstrahl in einem fasergekoppelten UV-verstärkten CCD-Spektrometer spektral zerlegt und detektiert. Die Analyse des Absorptionsspektrums der Teilchen basiert auf dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz, siehe Gl. 2.5. Das zu untersuchende Aerosol tritt in den Spektrometerkopf ein¹⁹ und durchströmt die Durchflusszelle kontinuierlich. Weitere Details sind dem Anhangskapitel B.2.2 zu entnehmen.

3.2.2 Nichtinvasive, *in situ* Strukturanalyse

3.2.2.1 Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz

Zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (engl. *time-resolved laser-induced incandescence*, TiRe-LII) dient der Quantifizierung der Mikrostrukturebene, also der Primärpartikelgrößenverteilung $P(d_p)$. Simultan kann der Volumenbruch f_V bestimmt werden. TiRe-LII basiert auf der Detektion der Wärmestrahlung nanoskaliger Teilchen, die durch die Absorption eines hochintensiven, einige Nanosekunden andauernden Laserpulses erhitzt wurden²⁰.

Aus den Gl. 2.6 und 2.10 wird ersichtlich, dass die Absorption eines Laserpulses von einem Teilchenensemble im Rayleigh-Regime proportional zu seinem Volumen im Beobachtungsvolumen ist. Gemäß dem Kirchhoff'schen Strahlungsgesetz ist somit auch die Proportionalität der Strahlungsemission zum Teilchenvolumen gegeben. Notwendige Voraussetzung ist, dass alle Teilchen unabhängig ihrer Größe auf dieselbe Temperatur aufgeheizt werden.

Melton (1984) konnte theoretisch zeigen, dass das Emissionssignal der Wärmestrahlung kurz nach Absorption des Laserpulses näherungsweise pro-

¹⁹ Abbildung 3.9 zeigt die Variante ohne Fensterspülung, die primär verwendet wurde. Bei stark aufkonzentrierten Aerosolen kann der Spektrometerkopf mit Fensterspülung die Deposition von Partikeln auf der Ein- und Auskopplungsoptik verhindern, bedeutet aber auch eine zusätzliche Aerosolverdünnung, die in die Auswertung einbezogen werden muss.

²⁰ Siehe hierzu Melton (1984), Will et al. (1995, 1996, 1998), Roth und Filippov (1996), Geitlinger et al. (1998, 1999), Vander Wal et al. (1999), Axelsson et al. (2000, 2001), Schraml et al. (2000a,b), Witze et al. (2001), Bockhorn et al. (2002), Kock et al. (2002, 2006), Smallwood et al. (2002), Lehre et al. (2003a,b), Michelsen (2003), Michelsen et al. (2003, 2010, 2015), Michelsen (2017), Dankers und Leipertz (2004), Iulius et al. (2005), Krüger et al. (2005), Beyer und Greenhalgh (2006), Boiarciuc et al. (2006), Kuhlmann et al. (2006, 2009), Liu et al. (2006a,b), Schulz et al. (2006), Daun et al. (2007), Hofmann et al. (2008), Stirn et al. (2009), Bladh et al. (2011a,b, 2015), Charwath (2011), Desgroux et al. (2013), Sipkens et al. (2013, 2014, 2016), Cenker et al. (2015), Sun et al. (2015), Huber et al. (2016), Betrancourt et al. (2017), Zhang et al. (2019), Bauer et al. (2019, 2020), Robinson-Enebeli et al. (2021), Hagen et al. (2023c) sowie Tian et al. (2023).

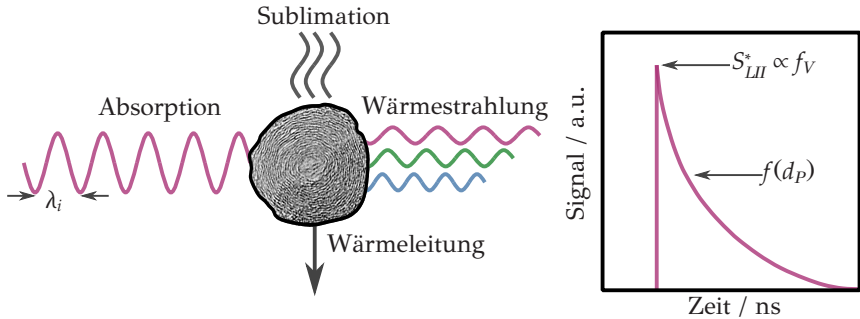


Abbildung 3.10: Visualisierung des Prinzips der zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandeszenz (TiRe-LII). Auf der linken Seite ist die Absorption eines hochintensiven, einige Nanosekunden andauernden Laserpulses mit Wellenlänge λ_i dargestellt. Außerdem werden die Abkühlmechanismen der Wärmeleitung²², Sublimation und Strahlung am quasi-sphärischen Einzelpartikel gezeigt. Die rechte Seite zeigt ein exemplarisches Detektionssignal der TiRe-LII. Während das Maximalsignal zur Bestimmung der Volumenkonzentration der Teilchen im Beobachtungsvolumen ausgenutzt werden kann, liefert die Überlebensdauer und Form des Abklingensignals Informationen über die Größenverteilung des Teilchenensembles.

portional zum Volumen der Teilchen im Beobachtungsvolumen ist. Quay et al. (1994) und Shaddix et al. (1994) lieferten hierfür experimentelle Evidenz. Die rechte Seite der Abb. 3.10 verdeutlicht dies und zeigt exemplarisch ein Inkandeszenzsignal nach laserinduzierter Partikelheizung. Wie erwähnt, ist das Peak-Signal S_{LII}^* näherungsweise proportional zur Volumenkonzentration der Teilchen. Durch Kalibrierung des Signals mit bekannten Volumenbrüchen f_V wird ein Zusammenhang für $f_V = f(S_{LII}^*)$ ermittelt, der dann die quantitative Bestimmung des Volumenbruchs von CNP im Beobachtungsvolumen erlaubt.

Nach der Absorption des Nanosekunden andauernden Laserpulses und dem einhergehenden prompten Temperaturanstieg, kühlt das gasgetragene Teilchenensemble auf Grundlage verschiedener Wärmeübergangsmechanismen auf die umliegende Gasphasentemperatur ab²⁰. Wird die Sublimationstemperatur²¹ der Teilchen nicht erreicht, so kann der Wärmetransport durch Sublimation vernachlässigt werden (Michelsen 2003, Schulz et al.

²¹ Wie in Kap. 2.1 ausführlich erläutert, sind CNP kein wohldefiniertes Material, weshalb keine tabellierte Temperatur für den Phasenübergang, sondern lediglich ein Temperaturbereich für die Initiierung der Teilchensublimation angegeben werden kann. Diesbezüglich gaben Leider et al. (1973), Liu et al. (2006a) und Olofsson et al. (2013) einen Temperaturbereich von $T_{sub} = 3500 \dots 4000$ K an.

2006, Liu et al. 2006a, Michelsen et al. 2010), und Wärmeleitung²² bestimmt den Abkühlungsprozess. Da die Kinetik der Wärmeleitung proportional zur Teilchenoberfläche ist, kühlen kleine Partikeln schneller ab als größere Teilchen (Weeks und Duley 1974, Melton 1984). Somit kann aus dem zeitlichen Verlauf des Wärmestrahlungssignals prinzipiell auf die Temperatur und damit auch auf die Größenverteilung der Primärteilchen im Beobachtungsvolumen geschlossen werden²⁰. Dies visualisiert das in Abb. 3.10 dargestellte Abklingensignal, bei dem der zeitliche Abfall eine Funktion des Primärpartikeldurchmessers $S_{LII}(t) = f(d_p)$ ist.

Obwohl bei Teilchentemperaturen von $T_p = 3000 \dots 3500$ K ein großer Einfluss der Wärmestrahlung auf die Teilchenkühlung zu erwarten wäre, leistet sie entgegen der Intuition nur einen kleinen Beitrag. Dies kann mit der geringen strahlungswirksamen Oberfläche nanoskaliger Teilchen begründet werden. Allerdings lässt sich die Wärmestrahlung hervorragend detektieren und dient, wie bereits mehrfach erwähnt, als Messgröße der TiRe-LII.

Zur Quantifizierung der Primärpartikelgrößenverteilung eines Teilchensembles $P(d_p)$ im Beobachtungsvolumen, wird das zeitliche Abklingensignal der TiRe-LII unter Zuhilfenahme eines Stoff- und Energiebilanzmodells für die lasergeheizten Partikeln numerisch simuliert. Der zeitliche Signalabfall der Wärmestrahlung hängt stark und nichtlinear vom ersten und zweiten Moment der logarithmisch normalverteilten Größenverteilung, siehe Gl. 2.3, der Primärteilchen ab. Eine mehrdimensionale, nichtlineare Anpassung des Stoff- und Energiebilanzmodells durch Variation der Größenverteilungsparameter, bis der berechnete TiRe-LII Signalabfall mit dem gemessenen übereinstimmt, liefert die statistischen Verteilungsparameter, also CMD_p und $\sigma_{g,p}$. Beispiele für die Bestimmung von Größenverteilungen via TiRe-LII und ihr Vergleich mit denen, die anhand von HRTEM Aufnahmen abgeleitet wurden, sind Vander Wal et al. (1999), Kock et al. (2006), Hofmann et al. (2008), Huber et al. (2016) und Hagen et al. (2021c) zu entnehmen. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung von $P(d_p)$ von aggregierten Primärteilchen in Abhängigkeit vom Knudsen-Regime diskutierten Vander Wal et al. (1999), Liu et al. (2006b) sowie Bauer et al. (2021).

²² Hierbei ist streng genommen der konvektive Wärmeübergang vom Teilchen höherer Temperatur auf die Gasphase niedrigerer Temperatur gemeint. Da Konvektion lediglich einen Spezialfall der Wärmeleitung ist und in der englischsprachigen Literatur²⁰ exklusiv die Wärmeleitung (engl. *conduction*) im Zusammenhang mit der TiRe-LII erwähnt wurde, wird sich dieser Konvention gebeugt und anstatt vom konvektiven Wärmeübergang von Wärmeleitung gesprochen.

Zur Ableitung des Stoff- und Energiebilanzmodells für die lasergeheizten Partikeln fasst die linke Seite der Abb. 3.10 die drei angesprochenen Wärmeübergangsmechanismen inklusive der Absorption von Laserlicht zusammen. Wird für den sphärischen Einzelpartikel nun Masse und Energie bilanziert, so kann gemäß Michelsen et al. (2007) geschrieben werden:

$$\frac{d\left(\frac{\pi c_s \rho_P d_P^3}{6} T_P\right)}{dt} = \dot{Q}_{abs} - \dot{Q}_{rad} - \dot{Q}_{cond} - \dot{Q}_{sub} . \quad (3.16)$$

Hierbei beschreibt c_s die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität, ρ_P die Dichte und T_P die Temperatur des Teilchens. Die linke Seite der Gleichung repräsentiert die zeitliche Änderung der inneren Energie des sphärischen Teilchens. Die rechte Seite der Gleichung beinhaltet die Quellterme für Absorption \dot{Q}_{abs} , Wärmestrahlung \dot{Q}_{rad} , Sublimation \dot{Q}_{sub} und Wärmeleitung \dot{Q}_{cond} . Vergleichbar zu Kock et al. (2006) werden die Terme vernachlässigt, die das Partikelheizen durch Oxidation oder die Partikelabkühlung durch thermionische Emission (Michelsen et al. 2007, 2015), also den Edison-Richardson-Effekt, berücksichtigen. In dieser Arbeit wird $P(d_P)$ stets im Bereich niedriger Laserenergiedichten (engl. *low-fluence regime*, LFR), siehe hierzu Schulz et al. (2006) oder Michelsen et al. (2015), ausgewertet. Ziel ist es, die Bedingung $T_P < T_{sub}$ nach der Absorption des Laserpulses zu gewährleisten. Ist dies erfüllt, so gilt $\dot{Q}_{sub} \approx 0$ W, was die Unwägbarkeiten der Analyse der Größenverteilung des Primärteilchenensembles stark reduziert (Schulz et al. 2006).

Die Quellterme der Teilchenkühlung, also \dot{Q}_{rad} , \dot{Q}_{sub} und \dot{Q}_{cond} , werden in dieser Arbeit mit dem Karlsruher Modell modelliert. Dieses Modell wurde zuerst von Lehre et al. (2003a) vorgeschlagen, von Charwath et al. (2011) modifiziert und durch temperaturabhängige Ausdrücke für c_s (Kock et al. 2006), ρ_P (Michelsen 2003) sowie die Verdampfungsenthalpie ΔH_{sub} (Leider et al. 1973) ergänzt. Das Anhangskapitel B.2.3 fasst das Karlsruher Modell zusammen. Der zeitliche Verlauf der Partikeltemperatur $T_P(t)$ und des Durchmessers $d_P(t)$ wird durch Integration des Systems gekoppelter Differentialgleichungen erhalten. Gemäß Dasch (1984) kann dabei von einer homogenen Temperaturverteilung im lasergeheizten Teilchen ausgegangen werden. Die Zeitskala des inneren Energietransports ist mit rund 20 ps sehr viel kleiner als die zeitliche Auflösung der Detektion von ≈ 200 ps oder die Dauer der zur Aufheizung der Teilchen verwendeten Laserpulse von wenigen Nanosekunden (Lehre 2004).

In homogenen und optisch dünnen Medien folgt das Abklingsignal der TiRe-LII bei einer diskreten Nachweiswellenlänge λ_d dem über alle Raumwinkel integrierten Planck'schen Strahlungsgesetz (Vander Wal et al. 2004a, Liu et al. 2006a,b, Michelsen et al. 2010, 2015, Hagen et al. 2021c, 2022):

$$S_{LII}(\lambda_d, T_P(d_P)) = \int_0^\infty \frac{8 \pi^3 d_P^3 h c_\lambda^2 E(m, \lambda_d) \Sigma_d}{\lambda_d^6 \exp\left(\frac{h c_\lambda}{\lambda_d k_B T_P(d_P)}\right) - 1} P(d_P) dd_P . \quad (3.17)$$

Die spektrale Antwort des Detektionssystems wird mit Σ_d berücksichtigt. Das Emissionsvermögen der CNP wird durch die Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei der Detektionswellenlänge $E(m, \lambda_d)$ repräsentiert. Weiter ist k_B die Boltzmann-Konstante. Zuvor wurde bereits erwähnt, dass $P(d_P)$ im Beobachtungsvolumen durch eine logarithmische Normalverteilung, siehe Gl. 2.3, beschrieben werden kann (Liu et al. 2006a,b, Kock et al. 2006, Schulz et al. 2006).

Die in den Gl. 3.16 und 3.17 gegebene Partikeltemperatur $T_P(d_P)$ wird in dieser Arbeit stets via Zwei-Farben-Pyrometrie messtechnisch erfasst. Da $T_P(d_P)$ zum Zeitpunkt der Laserpulsabsorption bekannt ist, muss der Quellterm der Absorption \dot{Q}_{abs} in der Energiebilanz, siehe Gl. 3.16, nicht modelliert werden. Dies hat den Vorteil, dass es zur Quantifizierung von $P(d_P)$ genügt, den Signalabfall, also den Abkühlungsprozess, zu lösen. Unter Anwendung des Planck'schen Strahlungsgesetzes und unter Annahme, dass die Wien'sche Näherung, also $\exp(c_0 h/k_B \lambda_d T_P) \gg 1$ (Lehre et al. 2003b, Snelling et al. 2005, Kock et al. 2006, Hagen et al. 2021c, 2022) gültig ist, kann die Partikeltemperatur T_P aus dem Verhältnis der Wärmestrahlungsintensitäten S_{LII} bei zwei diskreten Detektionswellenlängen λ_d^i und λ_d^{ii} nach folgender Gleichung berechnet werden (Snelling et al. 2005, Schulz et al. 2006, Beyer und Greenhalgh 2006, Charwath et al. 2011, Hagen et al. 2021c, 2022):

$$T_P = \frac{\frac{h c_\lambda}{k_B} \left(\frac{1}{\lambda_d^{ii}} - \frac{1}{\lambda_d^i} \right)}{\ln \left(\frac{S_{LII}(\lambda_d^i, T_P(d_P)) E(m, \lambda_d^{ii}) (\lambda_d^i)^6}{S_{LII}(\lambda_d^{ii}, T_P(d_P)) E(m, \lambda_d^i) (\lambda_d^{ii})^6} \right) C_{cal}} . \quad (3.18)$$

Die Kalibrierkonstante C_{cal} , die die spektrale Empfindlichkeit der Detektoren bei den beiden Wellenlängen berücksichtigt, wird mit einer Wolframbandlampe experimentell bestimmt, siehe auch Hagen et al. (2021c).

Eine in der Literatur für Teilchen im Rayleigh-Regime übliche Annahme bei der Bestimmung der Partikeltemperaturen via Zwei-Farben-Pyrometrie ist, dass $E(m, \lambda_d^i)/E(m, \lambda_d^{ii}) = 1$ gilt (Lehre et al. 2003b,a, Schulz et al. 2006, Beyer und Greenhalgh 2006, Kock et al. 2006, Charwath et al. 2011, Zhang et al. 2019). Diese *ad hoc* Annahme ist jedoch fragwürdig, führt zu Unsicherheiten in den abgeleiteten Partikeltemperaturen (Snelling et al. 2004) - und damit zu fehlerhaften $P(d_p)$ - und muss demnach diskutiert werden. Hagen et al. (2021c) konnten zeigen, dass die Wahl der monochromatischen Detektionswellenlängen λ_d^i und λ_d^{ii} im sichtbaren Spektralbereich über die Größe der Fehler in der Partikeltemperatur entscheidet. Weiter wurden die via UV-VIS Spektroskopie ermittelten, *wahren* $E(m, \lambda_d^i)/E(m, \lambda_d^{ii})$ in Gl. 3.18 eingesetzt, Partikelgrößenverteilungen anhand der TiRe-LII Signale ermittelt und mit denen verglichen, die aus HRTEM Aufnahmen bestimmt wurden. Dabei wurden Abweichungen von $\approx 10\%$ festgestellt.

Alternativ zur experimentellen Bestimmung via Zwei-Farben-Pyrometrie, kann die Temperatur des lasergeheizten Teilchens unter Zuhilfenahme von $E(m, \lambda_i)$ bei der Anregungswellenlänge des Laser λ_i berechnet werden. Dies zeigt Gl. 3.19 des Folgekapitels. Dabei besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Aufheiztemperatur und der Brechungsindex-Absorptionsfunktion des aufgeheizten Teilchens, also $T_p \propto E(m, \lambda_i)$. Unter Einbeziehung der in Abb. 2.9 visualisierten Punktwolke der ermittelten Absolutwerte von $E(m, \lambda)$, ist die Zwei-Farben-Pyrometrie zur Bestimmung der Partikeltemperatur, auch unter Berücksichtigung des offensichtlichen Fehlers, der aus der *ad hoc* Annahme $E(m, \lambda_d^i)/E(m, \lambda_d^{ii}) = 1$ resultiert, der Berechnung der Partikelauftemperatuer offensichtlich vorzuziehen.

In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der Primärteilchengrößenverteilung mit den in Abb. 3.14 und 3.16 gezeigten laseroptischen Aufbauten.

3.2.2.2 Drei Anregungswellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz

Die drei Anregungswellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz (engl. *three excitation wavelenghts time-resolved laser-induced incandescence*, 3WE-TiRe-LII) beschreibt ein diagnostisches Verfahren zur Ermittlung des Verhältnisses der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ bei zwei diskreten Wellenlängen λ_i und λ_j , das auf den grundlegenden Überlegungen von Therssen et al. (2007) basiert und im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Die Variation von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ spiegelt die Wellen-

längenabhängigkeit der Brechungsindex-Absorptionsfunktion wider, wie in nachfolgenden Kapiteln gezeigt werden kann.

Ein Hinweis liefert Abb. 3.11, in der diskrete, aus der Literatur ermittelte Werte für CNP zusammengestellt sind. Vergleichbar zu Abb. 2.9 ergibt sich eine undefinierte Punktewolke von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ für unterschiedlichste CNP. Shaddix und Williams (2007) mutmaßten deshalb, dass die differierenden Werte nicht auf Messfehler zurückzuführen sind, sondern mit der Bildungshistorie der Teilchen zusammenhängen.

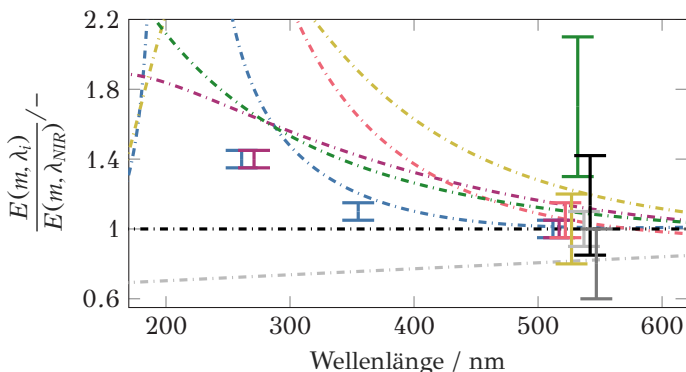


Abbildung 3.11: Literaturzusammenstellung zum Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda)/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei $\lambda_{NIR} = 1064$ nm. Die gestrichelten Kurven zeigen wiederholt die in Abb. 2.9 dargestellten Modellansätze, allerdings sind diese hier auf $E(m, \lambda_{NIR})$ normiert. Die Modelle entstammen — — Dalzell und Sarofim (1969), — — Yon et al. (2011), — — Lee und Tien (1981), — — Habib und Vervisch (1988), — — Chang und Charalampopoulos (1990), — — Snelling et al. (2004) und — — Williams et al. (2007). Die diskreten Werte von $E(m, \lambda)/E(m, \lambda_{NIR})$ wurden — — Bejaoui et al. (2014), — — Yon et al. (2011), — — Therssen et al. (2007), — — Michelsen et al. (2010), — — Cléon et al. (2011), — — López-Yglesias et al. (2014), — — Eremin et al. (2020) und — — Drakon et al. (2021) entnommen.

Unter Berücksichtigung des Fehlers bestimmten Therssen et al. (2007), Michelsen et al. (2010), López-Yglesias et al. (2014), Yon et al. (2011), Bejaoui et al. (2014), Eremin et al. (2020) und Drakon et al. (2021) für CNP aus Diffusions- und Vormischflammen unterschiedlicher Brennstoffe einen Wertebereich von $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR}) = 0.6 \dots 1.4$. Cléon et al. (2011) fanden hingegen Verhältnisse von $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR}) = 1.3 \dots 2.1$ in der Teilchenbildungszone von Unterdruckflammen. Hierbei entsprach $\lambda_{VIS} = 532$ nm und $\lambda_{NIR} = 1064$ nm. Während Therssen et al. (2007) keine Abhängigkeit

von $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$ vom Reifegrad der CNP in Flammen fanden, ermittelten Cléon et al. (2011), López-Yglesias et al. (2014), Eremin et al. (2020) und Drakon et al. (2021) eine Abnahme des Verhältnisses. Unter Einbeziehung der Grundlagen aus Kap. 2.2.1.4 scheint eine Abnahme von $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$ plausibel, wird doch angenommen, dass das C/H-Verhältnis der CNP entlang der Flamme - also während der Partikelbildung - sukzessive zunimmt. Die Ergebnisse von Minutolo et al. (1996), Tregrossi et al. (2007), Migliorini et al. (2011), Simonsson et al. (2015), Bescond et al. (2016), Johansson et al. (2017), Russo et al. (2020) und Bauer et al. (2022) können ebenfalls dahingehend interpretiert werden. Die Bestimmung von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ unter Einbeziehung einer Anregungswellenlänge $\lambda_i < \lambda_{VIS}$ wurde ausschließlich von Yon et al. (2011) und Bejaoui et al. (2014) untersucht, deren Ergebnisse in Abb. 3.11 zusammengefasst sind.

Theoretisches Konzept nach Therssen et al. (2007). Die 3WE-TiRe-LII zur Bestimmung von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ basiert auf den Ideen von Therssen et al. (2007). Nachdem das grundlegende Konzept der Methode erläutert wurde, wird die messtechnische Realisierung der 3WE-TiRe-LII vorgestellt.

Der Temperaturanstieg eines einzelnen Teilchens in Folge der Absorption eines hochintensiven Laserpulses ist gemäß Gl. 3.16 durch die Energiebilanz gegeben. Die in der Gleichung aufgeführten Abkühlmechanismen können bei der wenige Nanosekunden andauernden Absorption von Laserpulsen im LFR in guter Näherung vernachlässigt werden, was Michelsen (2003), Schulz et al. (2006), Michael et al. (2015) und Hagen et al. (2022) demonstrierten. Für die vom sphärischen Teilchen mit der Masse m_P und dem Durchmesser d_P zeitlich integrierte absorbierte Laserenergie Q_{abs} der Anregungswellenlänge λ_i gilt nach Michelsen et al. (2010):

$$Q_{abs}(\lambda_i) = m_P \int_{T_{P0}}^{T_P^*} c_s dT = \frac{\pi^2 d_P^3 E(m, \lambda_i) f_i}{\lambda_i} \quad (3.19)$$

Hier beschreibt T_{P0} die Anfangs- und T_P^* die Maximaltemperatur des Teilchens nach Absorption des Laserpulses mit einer diskreten Laserpulsendichte f_i . Da für sphärische Teilchen $m_P \propto d_P^3$ gilt, hebt sich die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers in Gl. 3.19 auf, weshalb der Zusammenhang auch für polydisperse Ensembles gültig ist.

Das bei einer Detektionswellenlänge von λ_d detektierte Abklingsignal der TiRe-LII ist durch Gl. 3.17 gegeben. Dabei wird deutlich, dass das

Abklingsignal der TiRe-LII von zwei unabhängigen gleich großen Teilchen identischer Dichte und nanostruktureller Konfiguration, die mit demselben Detektionssystem bei derselben Detektionswellenlänge detektiert werden, offensichtlich identisch ist, wenn sie durch den Laserpuls auf dieselbe (Maximal-)Temperatur T_P^* erhitzt werden. Wird diese identische Partikeltemperatur durch Laserpulse unterschiedlicher Wellenlänge, λ_i und λ_j und damit unterschiedlicher Energiedichte, f_i und f_j , erreicht, so gilt:

$$Q_{abs}(\lambda_i) = Q_{abs}(\lambda_j) \iff T_P^*(\lambda_i) = T_P^*(\lambda_j) . \quad (3.20)$$

Wird nun Gl. 3.19 in Gl. 3.20 eingesetzt, so ergibt sich (Therssen et al. 2007, Michelsen et al. 2010, Johansson et al. 2017):

$$\left[\frac{E(m, \lambda_i) f_i}{\lambda_i} \right]_{S_{LII}^*(T_P^*)} = \left[\frac{E(m, \lambda_j) f_j}{\lambda_j} \right]_{S_{LII}^*(T_P^*)} . \quad (3.21)$$

Weitere Umformung zeigt, dass das Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ bei zwei diskreten Anregungswellenlängen exklusiv vom Verhältnis der Wellenlängen und den Laserpulsenergiedichten der unterschiedlichen Wellenlängen, f_i und f_j , abhängig ist, die zum Aufheizen der Partikeln auf identische Temperatur notwendig sind (Therssen et al. 2007):

$$\frac{E(m, \lambda_i)}{E(m, \lambda_j)} = \frac{\lambda_i f_j}{\lambda_j f_i} . \quad (3.22)$$

Abbildung 3.12 visualisiert das zugrundeliegende Konzept der 3WE-TiRe-LII, deren Teilschritte wie folgt skizziert werden können:

- i. Ein CNP absorbiert einen Laserpuls der Energiedichte f_i und der Wellenlänge λ_i . Es resultiert ein TiRe-LII Abklingsignal. Das resultierende Signal ist in Abb. 3.12, i., in Rot, veranschaulicht.
- ii. Anschließend absorbiert ein zweiter Partikel mit identischer Größe und nanostruktureller Konfiguration einen Laserpuls der Energiedichte f_j' und der Wellenlänge λ_i . Erneut resultiert ein Abklingsignal, das in Abb. 3.12, ii., in Blau dargestellt ist. Es zeigt sich, dass die Energiedichte f_j' nicht ausreichte, um das zuvor generierte Abklingsignal in Rot und damit die Aufheiztemperatur zu replizieren.
- iii. Die Energiedichte des Laserpulses der Wellenlänge λ_j wird von f_j' auf f_j erhöht, was zur Koinzidenz der Signale führt, siehe Abb. 3.12, iii. Die

Bedingung in Gl. 3.20 ist erfüllt und das Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ bei den beiden gewählten Anregungswellenlängen lässt sich mit Gl. 3.22 bestimmen.

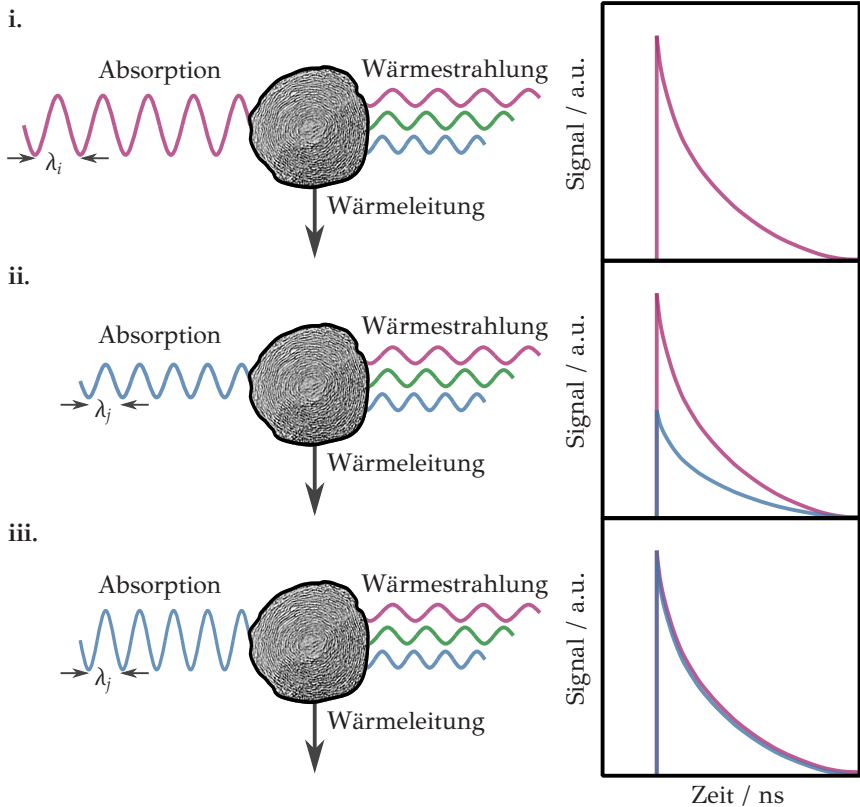


Abbildung 3.12: Visualisierung des zugrundeliegenden Konzepts der 3WE-TiRe-LII und der relevanten Teilschritte, die im Text beschrieben sind. Die Sublimation als Abkühlmechanismus wurde bewusst nicht dargestellt, da das Arbeiten im LFR eine notwendige Voraussetzung der 3WE-TiRe-LII ist (Therssen et al. 2007).

Laseroptischer Aufbau. Die 3WE-TiRe-LII zur Messung des Verhältnisses der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei direkten Anregungswellenlängen $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ ist keine *line-of-sight* Technik (Bejaoui et al. 2014,

Johansson et al. 2017) und damit zu begrüßen, da keine räumlich integralen Informationen erhalten werden. Analog zu Yon et al. (2011) und Bejaoui et al. (2014) werden in dieser Arbeit drei Anregungswellenlängen (3WE) anstelle von zwei, wie in den vorhergehenden Ausführungen erwähnt und von Therssen et al. (2007) vorgeschlagen, verwendet.

Herzstück des laseroptischen Versuchsaufbaus, den Abb. 3.14 schematisch skizziert, ist ein gepulster Nd:YAG Laser mit einer Repetitionsfrequenz von $f_{rep} = 10$ Hz und einer Pulsdauer von $\Delta t_L = 9$ ns. Neben der Fundamentalen, ω , bei $\lambda_{NIR} = 1064$ nm emittiert der Laser durch Frequenzverdopplung auch die zweite Harmonische, 2ω , bei $\lambda_{VIS} = 532$ nm sowie durch Frequenzvervierfachung die vierte Harmonische, 4ω , bei $\lambda_{UV} = 266$ nm.

Der aus dem Laser austretende Puls überlagerter Frequenzen wird zunächst mittels dichroitischen Spiegeln in die einzelnen diskreten Wellenlängen zerlegt sowie durch ein Spiegelarray umgelenkt. Nach erfolgreicher Frequenzseparation durchläuft der Puls fundamentaler Wellenlänge λ_{NIR} einen Polarisationsstrahlteiler. Der hier reflektierte, nun vollständig linear polarisierte Strahl durchquert ein System bestehend aus einer rotierenden $\lambda/2$ -Platte mit präzise kontrollierter Winkelgeschwindigkeit und einem sich anschließenden Polarisationsstrahlteiler. Dieses System findet sich ebenso im Strahlengang der zweiten Harmonischen wieder. Durch die Rotation der jeweiligen $\lambda/2$ -Platte ist es möglich, die Energiedichte f_i des im nachgeschalteten Polarisationsstrahlteiler transmittierten Laserpulses zwischen vollständiger Auslöschung und maximaler Energiedichte gezielt zu modulieren, was der Abb. B.9 des Anhangskapitels B.2.4 zu entnehmen ist. Die Laserpulsenergiedichte wird mit Hilfe der in Abb. 3.14 dargestellten schnellen Photodetektoren kontinuierlich aufgezeichnet. Dabei wird die Rayleigh-Streuung an den Molekülen der Luft zur Detektion der Pulsintensität ausgenutzt. Die vor den Dioden angebrachten Bandpassfilter mit einer Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) von je FWHM = 10 nm besitzen eine Zentralwellenlänge von 1064 nm beziehungsweise 530 nm und dienen dazu, eine Signalstörung der Photodetektoren durch den jeweils anderen Laserstrahl oder anderweitige Hintergrundstrahlung zu vermeiden. Die Abb. B.10 des Anhangskapitels B.2.4 zeigt eine exemplarische Kalibriergerade des NIR-Photodetektors zur Quantifizierung der Energiedichte auf Basis der Diodensignale. Für die Realisierung der 3WE-TiRe-LII ist eine kontinuierliche Energiedichteveriation der Laserpulse der vierten Harmonischen bei λ_{UV} nicht notwendig, wie nachfolgend erläutert wird. Allerdings befindet sich im entsprechenden Strahlengang ein Laser-Shutter, der den

Strahl entweder blockiert oder ungehindert passieren lässt. Nach der Modulation der einzelnen Frequenzen werden die Strahlengänge der Laserpulse über Laserlinienspiegel und dichroitischen Spiegel wieder zu einem einzelnen Strahlengang kombiniert. Der zentrale Teil des Gauß'schen Laserstrahls wird mit Hilfe eines Keramik-Pinholes mit einem Durchmesser von $\varnothing = 1$ mm ausgeschnitten und über zwei weitere Spiegel horizontal in das Beobachtungsvolumen justiert. Der Strahl trifft nach Durchquerung des Beobachtungsvolumens auf einen Energiemesskopf. Zuvor ist optional die Auskopplung des Laserstrahls via Strahl-Probenehmer möglich. Der ausgekoppelte intensitätsschwache Strahl wird dann durch Neutraldichte-(ND-)Filter weiter abgeschwächt und auf einem Strahlprofilmessgerät visualisiert. Gemessene Strahlprofile der drei Laserwellenlängen sind in Abb. 3.13 gezeigt.

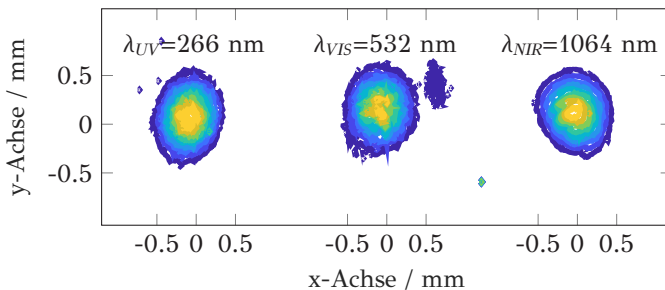


Abbildung 3.13: Koinzidenz der gemessenen Strahlprofile beim laseroptischen Aufbau der 3WE-TiRe-LII. Die leichte Intensitätsschwankung rechts neben dem Profil bei λ_{VIS} ist auf eine Reflektion vom Strahl-Probenehmer zurückzuführen. Die dargestellten und normierten Intensitätsprofile sind für ihre wellenlängenabhängige maximale Laserpulsenergiegedichte angegeben. Für reduzierte Energiedichten konnten Hagen et al. (2021c) jedoch ebenfalls Koinzidenz nachweisen.

Die Koinzidenz der räumlichen Laserintensitätsverteilungen, die anhand von Abb. 3.13 durchaus bestätigt werden kann, ist notwendige Voraussetzung für die 3WE-TiRe-LII. Nur wenn ein identisches Aufheizen der Teilchen unabhängig der Anregungswellenlänge gewährleistet werden kann, ist ein Vergleich der Abklingensignale zulässig. Zwingende Voraussetzung dafür ist eine identische räumliche und zeitliche Intensitätsverteilung der Laserpulse unabhängig ihrer Frequenz.

Die zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandescenzsignale werden via Zwei-Farben-(2C-)Detektionsoptik detektiert. Die 2C-Detektionsoptik erlaubt die Temperaturbestimmung von lasergeheizten Teilchen gemäß dem Prinzip

der Zwei-Farben-Pyrometrie, siehe Gl. 3.18. Mit einer Linsenoptik wird das Beobachtungsvolumen auf die zwei zur Detektion eingesetzten schnellen Photomultiplier (PMT), die eine Anstiegszeit von $t_{rise} = 0.5$ ns aufweisen, abgebildet. Zuerst wird das in die 2C-Detektionsoptik einfallende Licht jedoch von einem dichroitischen Spiegel mit einer Cut-On-Wellenlänge von $\lambda = 567$ nm in Blau- und Rotanteil getrennt. Die den beiden PMT vorgeschalteten Bandpassfilter mit je FWHM = 10 nm besitzen Zentralwellenlängen von $\lambda_{ii}^i = 450$ nm und $\lambda_{ii}^{ii} = 650$ nm.

Die Aufzeichnung der von PMT sowie den Photodetektoren detektierten Signale erfolgt über ein digitales Oszilloskop mit einer Bandbreite von 1 GHz und einer Abtastrate von 5 GHz. Das Oszilloskop sowie der Nd:YAG Laser werden über einen Funktionsgenerator getriggert. Die Steuerung der motorisierten Bauteile, wie der rotierenden $\lambda/2$ -Platten oder dem Laser-Shutter, erfolgen vergleichbar zur Speicherung der vom Oszilloskop und Energieskop aufzeichneten Signale vollautomatisiert und computergestützt.

Die Messroutine der 3WE-TiRe-LII Untersuchungen ist in einem entwickelten LabVIEW® Programm hinterlegt und erfolgt vollautomatisiert. Zu Beginn einer Messung ist der Laser-Shutter geschlossen. Die $\lambda/2$ -Platten befinden sich in Nullstellung. Dies bedeutet, dass sowohl der Strahl der Wellenlänge λ_{NIR} als auch der von λ_{VIS} vollständig ausgelöscht wird. Startet eine Messung, öffnet sich der Laser-Shutter. Das im Beobachtungsvolumen mit der Anregungswellenlänge von λ_{UV} induzierte Inkandeszenzsignal wird für 300 Laserpulse detektiert, danach schließt der Laser-Shutter. Anschließend beginnt die $\lambda/2$ -Platte im Strahlengang der zweiten Harmonischen mit einer Drehgeschwindigkeit von $\omega_{rot} = 9^\circ/s$ zu rotieren. Dabei durchläuft die Laserpulsenergiedichte innerhalb eines Rotationswinkels von 90° einmal ihr Maximum und kehrt zum Ausgangswert zurück. Eine derartige Variation der Energiedichte spiegelt sich analog im detektierten zeitaufgelösten Abklingsignal der Inkandeszenz wider. Für insgesamt 1200 Laserpulse, also einen Gesamtrotationwinkel von 1080° , werden die durch die Anregungswellenlänge von λ_{VIS} induzierten Inkandeszenzsignale aufgezeichnet. Danach verharrt die $\lambda/2$ -Platte in ihrer Nullstellung. Anschließend beginnt die Rotation der zu λ_{NIR} zugehörigen $\lambda/2$ -Platte. Dabei entsprechen Winkelgeschwindigkeit, Rotationswinkel sowie Aufzeichnungsdauer der Messsignale denen der Anregungswellenlänge λ_{VIS} .

Aus den detektierten Signalen werden der Volumenbruch, die Primärpartikelgrößenverteilung und drei Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ mit $i = \lambda_{UV}, \lambda_{VIS}$ und $j = \lambda_{VIS}, \lambda_{NIR}$ bestimmt.

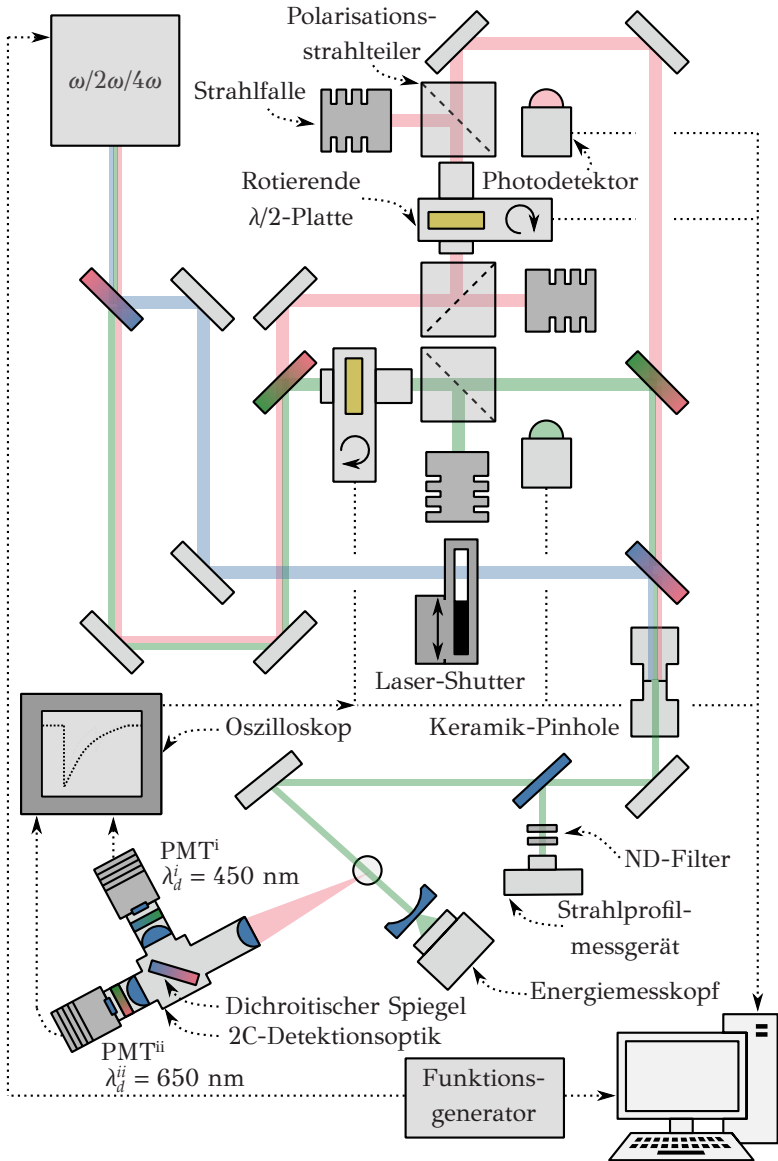


Abbildung 3.14: Laseroptischer Aufbau der 3WE-TiRe-LII gemäß Hagen et al. (2023b).

Die Volumenkonzentration f_V des im Beobachtungsvolumen befindlichen Teilchenensembles berechnet sich aus dem Maximum des von der Fundamentalen des Nd:YAG Lasers, λ_{NIR} , induzierten TiRe-LII Abklingsignals.

Die Analyse der Teilchengrößenverteilung $P(d_p)$ ist detailliert in Kap. 3.2.2.1 erläutert. Vergleichbar zur Analyse der Volumenkonzentration f_V werden lediglich die von λ_{NIR} als Anregungswellenlänge induzierten Abklingsignale ausgewertet. Dabei werden exklusiv Signale, die mit Energiedichten im LFR angeregt wurden, also mit $f_{NIR} = 0.1 \dots 0.2 \text{ J/cm}^2$, berücksichtigt.

Warum werden sowohl die Volumenkonzentration als auch die Teilchengrößenverteilung anhand des von λ_{NIR} induzierten Abklingsignals analysiert? Therssen et al. (2007), Yon et al. (2011), aber auch Bejaoui et al. (2014) zeigten, dass Anregungswellenlängen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, also λ_{UV} und λ_{VIS} , neben dem Inkandeszenz- auch ein Fluoreszenzsignal von großen Molekülen, beispielsweise PAK, anregen können. In diesem Zusammenhang stellten Therssen et al. (2007) eine Methode vor, mit der das TiRe-LII Abklingsignal durch Einführen einer Versatzzeit von potentiellen Fluoreszenzsignalen bereinigt werden kann. Dies erübrigt sich jedoch, wird einfach das von λ_{NIR} induzierte Abklingsignal zur Analyse von f_V und $P(d_p)$ herangezogen. Hintergrund ist, dass zum einen eine Anregung von Fluoreszenz im NIR ausgeschlossen werden kann. Zum anderen würde ein der Anregungswellenlänge rotverschobenes Fluoreszenzsignal die Detektion der Wärmestrahlung lasergeheizter Teilchen nicht beeinflussen.

Für die Bestimmung der drei Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ mit $i = \lambda_{UV}, \lambda_{VIS}$ und $j = \lambda_{VIS}, \lambda_{NIR}$ ist es zwingend erforderlich, eine Übereinstimmung der Abklingsignale der entsprechenden Wellenlängen zu finden. Die Notwendigkeit wurde anhand von Abb. 3.12 erläutert. Dazu wird die Vielzahl der Abklingsignale unterschiedlicher Wellenlängen, die aufgrund der modulierten Energiedichten in ihrer Amplitude oszillieren, miteinander korreliert. Dabei werden ausschließlich Abklingsignale berücksichtigt, die im LFR induziert wurden und für die gemäß Yon et al. (2011) $f_{UV} < 0.1 \text{ J/cm}^2$, $f_{VIS} < 0.15 \text{ J/cm}^2$ und $f_{NIR} < 0.25 \text{ J/cm}^2$ gilt. Bei Koinzidenz der TiRe-LII Signale von zwei verschiedenen Anregungswellenlängen λ_i und λ_j mit maximaler Abweichung von 5 %, wird das Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktionen $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ aus den für die Erzeugung der Signale notwendigen Energiedichten f_i und f_j gemäß Gl. 3.22 berechnet. Eine Mittelwertbildung aller aus den Übereinstimmungen ermittelten $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ ergibt das finale Verhältnis inklusive Standardabweichung für jedes untersuchte Ensemble an CNP.

Die von den Anregungswellenlängen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, λ_{UV} und λ_{VIS} , induzierten TiRe-LII Signale müssen speziell bei der Untersuchung in Flammen von überlagerten Fluoreszenzsignalen bereinigt werden. Fluoreszenz ist bathochrom verschoben und kann potentiell von der 2C-Detektionsoptik detektiert werden. Da die Abklingzeit der Fluoreszenz verglichen mit der Inkandeszenz jedoch kurz ist, kann das TiRe-LII Abklingsignal durch Einführung einer Versatzeit von Fluoreszenzsignalen bereinigt werden. Vergleichbar zu Therssen et al. (2007) und Yon et al. (2011) findet die Auswertung der mit λ_{UV} und λ_{VIS} induzierten TiRe-LII Abklingsignale in dieser Arbeit erst nach einer Versatzeit von 50 ns nach dem Laserprompt statt.

Die elastische Lichtstreuung an nanoskaligen Teilchen wurde in Kap. 2.2.1 diskutiert. Auch wenn der Streulichtanteil an CNP für Wellenlängen im sichtbaren und naheninfraroten Spektralbereich aufgrund des hohen Absorptionsvermögens und der günstigen geometrischen Abmessungen gegen Null geht, muss er für Anregungswellenlängen des ultravioletten Spektrums zumindest abgeschätzt werden. So ergibt sich für ein fraktales Aggregat mit einem Gyrationdurchmesser von $d_G = 80$ nm, das aus monodispersen Teilchen mit $d_p = 15$ nm besteht, unter der Annahme eines komplexen Brechungsindex nach Chang und Charalampopoulos (1990) und für eine Wellenlänge des Lichtpulses von λ_{UV} ein Streulichtanteil von < 5 %. Bei der Annahme nicht-aggregierter monodisperser Teilchen mit einem Durchmesser von $d_p < 35$ nm werden bei der Verwendung identischer Anregungswellenlänge < 5 % des Laserlichts gestreut (Hagen et al. 2022). Obwohl die Abweichungen der gemessenen $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ mit $i = \lambda_{UV}, \lambda_{VIS}$ und $j = \lambda_{VIS}, \lambda_{NIR}$ durch elastisches Streulicht selbst bei einer Anregungswellenlänge von λ_{UV} als gering einzuschätzen sind, werden die Verhältnisse stets Streulicht bereinigt. Die angewendeten RDG-FA- und Rayleigh-Streulichtkorrekturen sind dem Anhangskapitel B.2.6 zu entnehmen.

3.2.2.3 Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz

Die nach der Idee von Therssen et al. (2007) realisierte 3WE-TiRe-LII (Hagen et al. 2021c, 2023b) erlaubt die Quantifizierung verschiedener Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion, genauer von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ mit $i = \lambda_{UV}, \lambda_{VIS}$ und $j = \lambda_{VIS}, \lambda_{NIR}$. Während die 3WE-TiRe-LII die Bestimmung genannter Verhältnisse automatisiert durch Modulation der Energiedichten erreicht, wurde in anderen Studien (Michelsen et al. 2010, López-Yglesias

et al. 2014, Yon et al. 2011, Bejaoui et al. 2014, Eremin et al. 2020) ein TiRe-LII Abklingsignal mit λ_i erzeugt und die Energiedichte der zweiten Anregungswellenlänge λ_j solange schrittweise erhöht, bis Koinzidenz der Signale vorlag. Unabhängig der Realisierung erlauben beide Ansätze lediglich die Ableitung von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ in stationären Systemen. Weiter bedeutet dies, dass die Inkandeszenzanregung bei unterschiedlichen Wellenlängen zur Quantifizierung der Verhältnisse für verschiedene Teilchen - respektive Teilchenensembles - stattfindet. Es wird demnach impliziert, dass die strukturellen Teilcheneigenschaften zeitinvariant sind - eine Annahme, die für stationäre Strömungen oder homogene Teilchenensembles erfüllt ist. Soll jedoch $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ für Teilchen in der Gasphase von inhomogenen und/oder instationären Prozessen untersucht werden, erlaubt die 3WE-TiRe-LII lediglich die Ableitung eines statistischen Mittelwerts und ist daher ungeeignet. Verändern sich die Teilcheneigenschaften während des Messzyklusses der 3WE-TiRe-LII monoton, so wird - je nach Richtung der Veränderung - $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ stark über- oder unterschätzt.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz (DP-TiRe-LII) entwickelt, die die schnelle *in situ* Quantifizierung von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ von einzelnen, sich im Beobachtungsvolumen befindenden Teilchenensembles in transienten Strömungen und inhomogenen Aerosolen erlaubt (Hagen et al. 2022). Somit kann nicht nur die zeitliche Veränderung der optischen Teilcheneigenschaften, sondern auch deren statistische Verteilung inhomogener Systeme studiert werden. Die synchrone Temperaturbestimmung der geheizten Partikeln ermöglicht dann sogar die Bestimmung der Absolutwerte von $E(m, \lambda_{UV})$ und $E(m, \lambda_{NIR})$. Neben der Ableitung der optischen Teilcheneigenschaften erlaubt die DP-TiRe-LII auch die Bestimmung der Volumenkonzentration f_V und der Größenverteilung $P(d_p)$ des untersuchten Teilchenensembles.

Theoretisches Konzept. Bei der DP-TiRe-LII wird ein Partikel oder ein statistisch verteiltes Ensemble mit zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlänge exponiert, wobei die Zeitverzögerung lang genug ist, um eine Abkühlung der Partikeln nach dem ersten Puls zu gewährleisten, aber kurz genug, um zu verhindern, dass sich die Partikeln aus dem Beobachtungsvolumen hinausbewegen.

Wie in Abb. 3.15 dargestellt, wird ein einzelnes Teilchen oder ein statistisch verteiltes Ensemble mit einem Nanosekunden andauernden Laserpuls einer Wellenlänge des ultravioletten Spektralbereichs, also mit λ_{UV} , bestrahlt.

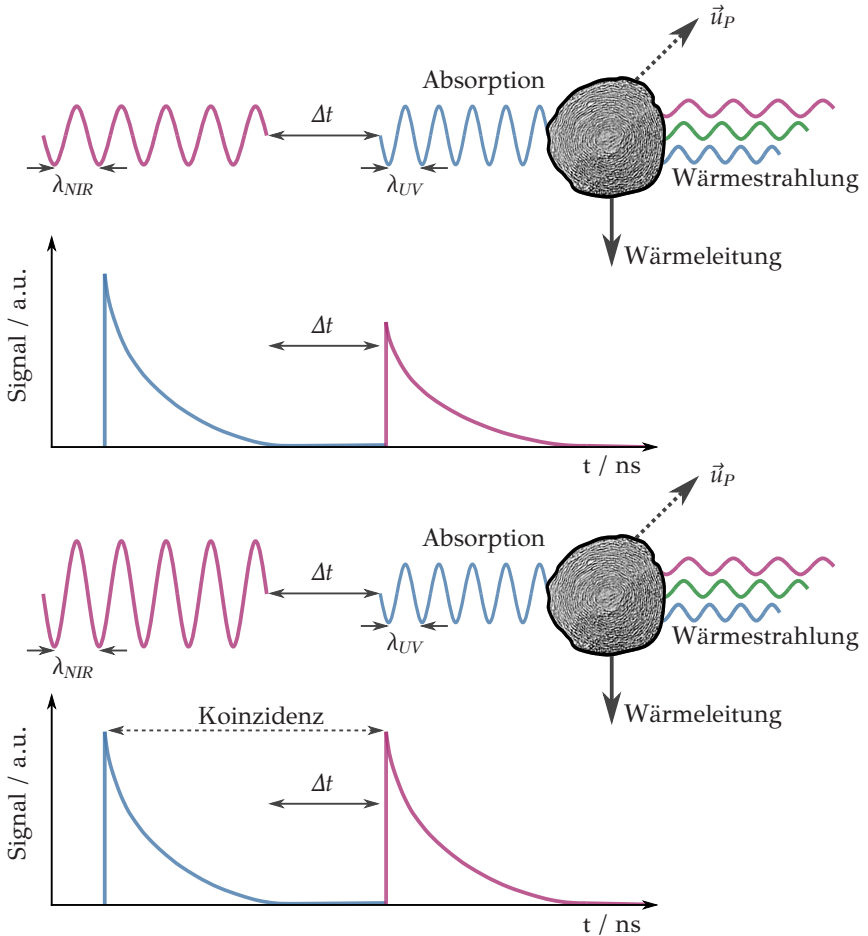


Abbildung 3.15: Visualisierung des zugrundeliegenden Konzepts der DP-TiRe-LII und der relevanten Teilschritte nach Hagen et al. (2022).

Gemäß der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{UV})$ absorbieren die Partikel die Energie des Laserpulses teilweise und ihre Temperatur steigt an, siehe hierzu Gl. 3.19. Das resultierende Inkandescenzsignal erreicht sein Maximum bei der maximalen Partikeltemperatur $T_P^*(\lambda_{UV})$, siehe hierzu Gl. 3.19 bis 3.22. Wird eine Energiedichte des Laserpulses im LFR gewählt und die Sublimationstemperatur²¹ der Teilchen nicht überschritten (Michelsen 2003,

Schulz et al. 2006), so kühlen die Partikeln infolge von Wärmeleitung ab. Nach einem zeitlichen Versatz von Δt , der so kurz ist, dass sich die Partikeln mit der Geschwindigkeit \vec{u}_P nicht aus dem Beobachtungsvolumen bewegen, aber gleichzeitig lang genug ist, dass sie auf die Temperatur des sie umgebenden Gases abkühlen können, wird das einzelne Teilchen oder das statistisch verteilte Ensemble mit einem zweiten Nanosekunden andauernden Laserpuls der Wellenlänge λ_{NIR} bestrahlt. Ist die Energiedichte - in Abb. 3.15 durch die Amplitude der Welle angedeutet - der beiden aufeinanderfolgenden Laserpulse gleich, so wird keine Koinzidenz der Abklingsignale erreicht. Die Partikeltemperatur $T_P^*(\lambda_{NIR})$ ist niedriger als die durch den ersten UV-Laserpuls $T_P^*(\lambda_{UV})$ erzeugte Temperatur. Wird die Energiedichte des NIR-Laserpulses nun in geeigneter Weise erhöht, fallen die Abklingsignale zusammen. Dies ist gleichbedeutend mit der Tatsache, dass die absorbierte Energie und somit auch die maximalen Partikeltemperaturen, die aus den beiden aufeinanderfolgenden Laserpulsen resultieren, identisch sind. Dieses Szenario visualisiert der untere Teil der Abb. 3.15. Bei Koinzidenz der Abklingsignale ist Gl. 3.20 erfüllt und $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ kann unter Berücksichtigung der für die Anregung der Signale notwendigen Energiedichten f_{UV} und f_{NIR} gemäß Gl. 3.22 berechnet werden. Dabei sei erwähnt, dass $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ nicht aus der Inkandeszenzanregung zeitvarianter Teilchenensembles entstammt, sondern einen exakten Wert für das untersuchte Ensemble repräsentiert.

Eingehend wurde erwähnt, dass die DP-TiRe-LII neben der Bestimmung von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ auch die Möglichkeit eröffnet, die Absolutwerte von $E(m, \lambda_{UV})$ und $E(m, \lambda_{NIR})$ zu detektieren. Gemäß Gl. 3.19 repräsentiert die Partikeltemperatur T_P^* nach der Absorption eines Laserpulses definierter Energiedichte f_i die Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)$ bei der Anregungswellenlänge λ_i . Da sowohl die Energiedichte als auch die Partikeltemperatur nach der Absorption eines jeden Laserpulses bei der DP-TiRe-LII bekannt ist, kann $E(m, \lambda_i)$ mit $\lambda_i = \lambda_{UV}, \lambda_{NIR}$ zusätzlich zum Verhältnis $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ abgeleitet werden. Experimentelle Evidenz dieser Methode - ohne Doppelpulsabfolge - lieferten Török et al. (2021) kurz vor Hagen et al. (2022). Zwingende Voraussetzung dafür ist jedoch die Kenntnis der die Teilchen umgebenden Gastemperatur, siehe Gl. 3.19. Diese ist im Fall *kalter* und homogener Aerosole vergleichsweise einfach zu bestimmen. In inhomogenen, reaktiven Milieus - beispielsweise turbulenten Flammen - kann dies zur Herausforderung werden. Die Kenntnis der Gasphasentemperatur ist für die Bestimmung von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ via DP-TiRe-LII nicht erforderlich, siehe Gl. 3.22 oder Hagen et al. (2022).

Sowohl die mittels DP-TiRe-LII ermittelten Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ als auch ihrer Absolutwerte bei den zwei Anregungswellenlängen werden mit den im Anhangskapitel B.2.6 vorgestellten RDG-FA- und Rayleigh-Streulichtkorrekturen korrigiert.

Die DP-TiRe-LII erlaubt ebenfalls die Bestimmung der zeitaufgelösten Volumenkonzentrationen f_V und der Primärteilchengrößenverteilungen $P(d_p)$ im Beobachtungsvolumen des untersuchten Teilchenensembles. Die Methodik zur Analyse dieser Größen unterscheidet sich vom Vorgehen bei der 3WE-TiRe-LII nicht und ist dem vorigen Kapitel zu entnehmen.

Laseroptischer Aufbau. Abbildung 3.16 visualisiert den laseroptischen Aufbau der DP-TiRe-LII. Die Kernelemente des Aufbaus sind zwei mit einer Repetitionsfrequenz von $f_{rep} = 10$ Hz gepulste Nd:YAG Laser. Der erste Puls laser emittiert bei seiner Grundfrequenz, ω , also der Wellenlänge λ_{NIR} . Der zweite Nd:YAG Laser emittiert hingegen den UV-Laserpuls konstanter Energiedichte, wahlweise bei 3ω oder 4ω , also Wellenlängen von $\lambda_{UV} = 355$ nm oder 266 nm.

Der erste Puls der Doppelpulsabfolge wird bei konstanter Energiedichte vom UV-Puls laser emittiert. Dieser arbeitet stets im LFR bei Energiedichten von $f_{UV} = 0.01 \dots 0.02$ J/cm². Die Regelung der Energiedichte wird hierbei über die zeitliche Verzögerung des Güteschalters sowie die Änderung der Blitzlampenspannung realisiert. Weiter wird die Energiedichte des UV-Laserpulses kontinuierlich mit einem Energiemesskopf aufgezeichnet.

Der zweite Puls der Wellenlänge λ_{NIR} wird mit einem zeitlichen Verzug von $\Delta t = 2$ μ s zum ersten Puls emittiert, wobei die Synchronisierung mit einem Funktionsgenerator erfolgt. Der linear polarisierte Puls durchquert ein System bestehend aus einer rotierenden $\lambda/2$ -Platte mit definierter Winkelgeschwindigkeit und einem sich anschließenden Polarisationsstrahlteiler, der die s-polarisierten Lichtwellen in eine Strahlfalle reflektiert, während die p-polarisierten transmittiert werden. Durch die kontinuierliche Rotation der $\lambda/2$ -Platte wird eine Modulation der Laserpulsenergiedichte mit der Wellenlänge λ_{NIR} erreicht. Die einzelnen Laserpulse werden durch Rayleigh-Streulicht an den Molekülen der Luft mit einem Photodetektor normal zum Strahlengang detektiert. Dieses Verfahren ermöglicht eine Puls-zu-Puls Quantifizierung der Laserpulsenergiedichte. Das Photodetektorsignal wird mit einem zur 3WE-TiRe-LII baugleichen Oszilloskop aufgezeichnet und mit einem Energiemesskopf vor dem Experiment kalibriert. Eine exemplarische Kalibriergerade zeigt Abb. B.10 des Anhangskapitels B.2.4.

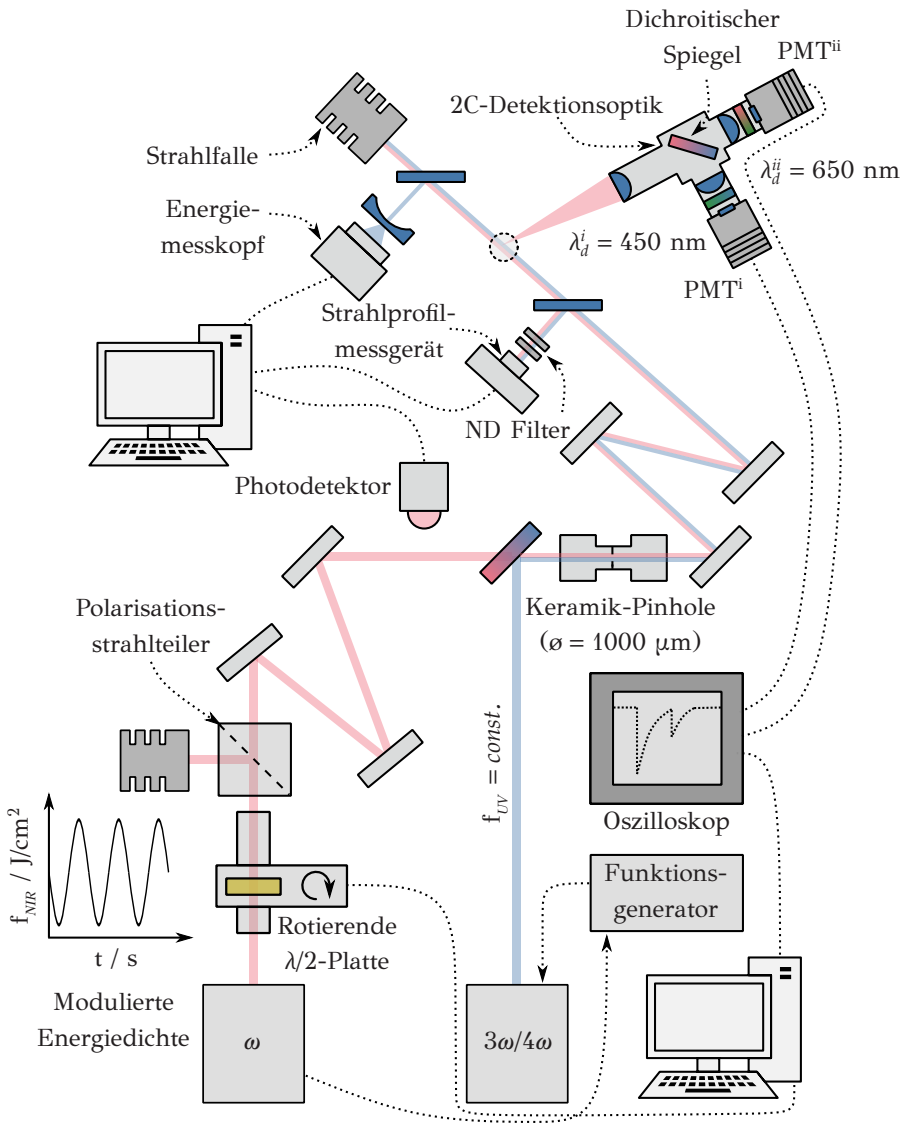


Abbildung 3.16: Laseroptischer Aufbau der DP-TiRe-LII gemäß Hagen et al. (2022).

Wie in Abb. 3.16 dargestellt, werden die Strahlen der beiden Laserwellenlängen mit einem dichroitischen Spiegel kombiniert und mit Laserlinienspiegeln mehrfach umgelenkt. Vor dem Eintritt in das Beobachtungsvolumen wird der zentrale Teil des Gauß'schen Laserstrahls mit Hilfe eines Keramik-Pinholes mit einem Durchmesser von $\varnothing = 1$ mm ausgeschnitten. Um Koinzidenz der räumlichen Laserintensitätsprofile für die UV- und NIR-Laserwellenlängen sicherzustellen, wird deren räumliche Verteilung nach partieller Auskopplung via Strahl-Probenehmer mit einem Strahlprofilmessgerät aufgezeichnet. Die Strahlprofile der drei Wellenlängen sind in Abb. 3.17 dargestellt und belegen eine hervorragende Übereinstimmung.

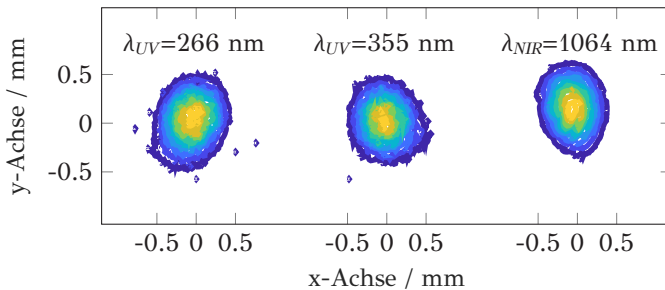


Abbildung 3.17: Koinzidenz der gemessenen Strahlprofile beim laseroptischen Aufbau der DP-TiRe-LII (Hagen et al. 2022).

Das induzierte Doppelpuls-Abklingsignal wird normal zum Strahlengang mit der in Kap. 3.2.2.2 vorgestellten 2C-Detektionsoptik detektiert. Beispielhafte Signalfolgen zeigt Abb. 3.18.

Die Bestimmung der Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion der beiden Anregungswellenlängen $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, der Volumenkonzentration des untersuchten Aerosols sowie deren Primärpartikelgrößenverteilung erfolgt mit dem für die 3WE-TiRe-LII entwickelten und an die DP-TiRe-LII angepassten Auswertungscode.

Grundsatzbeweis der Funktionstüchtigkeit. Die im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelte DP-TiRe-LII wurde in ersten Validierungsexperimenten auf ihre grundsätzliche Funktionstüchtigkeit überprüft. Dabei galt es zu prüfen, ob die entwickelte Messtechnik eine schnelle, *in situ* Detektion zeitinvarianter nano- und mikrostruktureller Teilcheneigenschaften erlaubt. Dabei kam

die im nachfolgenden Kap. 4.2 vorgestellte optische Aerosolmesszelle zum Einsatz. Deren Design ist für das Verständnis der Validierungsexperimente allerdings unerheblich, weshalb darauf nicht weiter eingegangen wird.

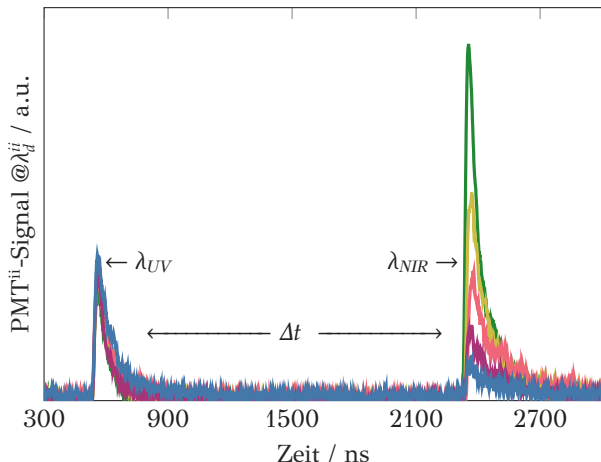


Abbildung 3.18: Bei der Detektionswellenlänge von $\lambda_d^{ii} = 650$ nm gemessene Doppelpulssignalfolge nach Hagen et al. (2022). Die Energiedichte des ersten UV-Laserpulses ist konstant, während die des um Δt verzögerten NIR-Laserpulses moduliert wird.

Abbildung 3.18 zeigt mehrere zeitlich überlagerte Doppelpulssignalfolgen. Während die ersten, durch den UV-Laserpuls angeregten Abklingensignale aufgrund der konstanten Energiedichte nur geringfügig variieren, führt die periodische Energiedichteveriation des zweiten Laserpulses zu Signalen, die in ihrer maximalen Intensität oszillieren. In der dargestellten Signalfolge gleichen sich die beiden Abklingkurven der hellroten Kurve. Diese sind in Abb. 3.19 vergrößert und zeitbereinigt visualisiert. Gemäß Gl. 3.22 ergibt sich unter Berücksichtigung der für die Anregung der beiden Signale notwendigen Energiedichten ein Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) = 1.10$, wobei $\lambda_{UV} = 266$ nm. Weiter ist die mit dem Karlsruher Modell angepasste Abklingkurve dargestellt, aus der die statistischen Momente der Primärpartikelgrößenverteilung, $CMD_P = 15.5$ nm und $\sigma_{g,P} = 1.4$, bestimmt wurden.

Die obere Hälfte der Abb. 3.20 zeigt die während eines Validierungsexperiments gemessene Energiedichte der UV- und NIR-Laserpulse. Die untere

Hälfte präsentiert die korrespondierenden Maximalwerte der detektierten Abklingsignale. In der ersten Phase des Experiments, $t = 0 \dots 120$ s, strömen definierte CNP durch das Beobachtungsvolumen der DP-TiRe-LII. Dabei handelt es sich um SDS-Ar Teilchen, die im Funkenplasma synthetisiert wurden und aus vergleichsweise kurzen BSU aufgebaut sind. Deren Eigenschaften sind an dieser Stelle jedoch unerheblich und werden erst im Folgekapitel vorgestellt. Während der Maximalwert des vom UV-Puls induzierten Abklingsignals vergleichbar zur Energiedichte f_{UV} weitestgehend konstant bleibt, oszilliert das Maximum in Abhängigkeit der modulierten Energiedichte f_{NIR} des zweiten, zeitverzögerten Laserpulses. Ab $t = 120$ s wird das Testaerosol instantan gewechselt. Es strömen nun SDS-N₂ Partikeln durch das Beobachtungsvolumen, die ebenfalls im Funkenplasma synthetisiert wurden, aber im Vergleich zu SDS-Ar aus längeren BSU zusammengesetzt sind. Ohne Zeitverzug wachsen die Maximalwerte der Abklingsignale an, was nicht exklusiv auf die leicht erhöhte Volumenkonzentration des Aerosols zurückgeführt werden kann. Hierbei kann gezeigt werden, dass die von den NIR-Laserpuls induzierten Maximalsignale verglichen mit denen, die aus der UV-Pulsanregung resultieren, überproportional anwachsen. In den Bereichen, in denen die Maximalwerte der Abklingsignale überlappen, ist eine Auswertung von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ gemäß Gl. 3.22 möglich. Das

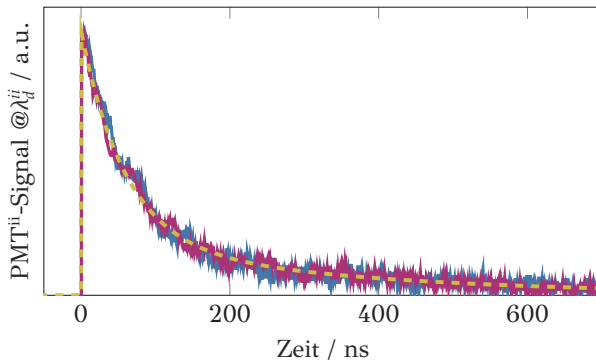


Abbildung 3.19: Koinzidenz der Doppelpuls-Abklingsignale. Die dargestellten, zeitbereinigten Signale entstammen Abb. 3.18 und wurden bei einer Detektionswellenlänge von $\lambda_d^II = 650$ nm detektiert. Hierbei symbolisiert — das von λ_{UV} induzierte Abklingsignal, — das von λ_{NIR} induzierte Abklingsignal und - - - die basierend auf dem Karlsruher Modell angepasste Abklingkurve, aus der die statistischen Momente der logarithmisch normalverteilten Teilchengrößenverteilung abgeleitet wurden. (Hagen et al. 2022)

Ergebnis dieser Analyse zeigt Abb. 3.21. Die quantifizierten Einzelwerte der Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ reduzieren sich mit dem Wechsel des Aerosols instantan. Unter Einbeziehung des in den theoretischen Grundlagen gezeigten Zusammenhangs zwischen der Kohlenstofftopologie und den optischen Teilcheneigenschaften ist von einer instantanen Zunahme der Länge und Ordnung der Basisstruktureinheiten, die in die Teilchen im Beobachtungsvolumen eingebettet sind, auszugehen. Dieser Befund kann von Hagen et al. (2020) qualitativ sowie von Hagen et al. (2022) quantitativ bestätigt werden.

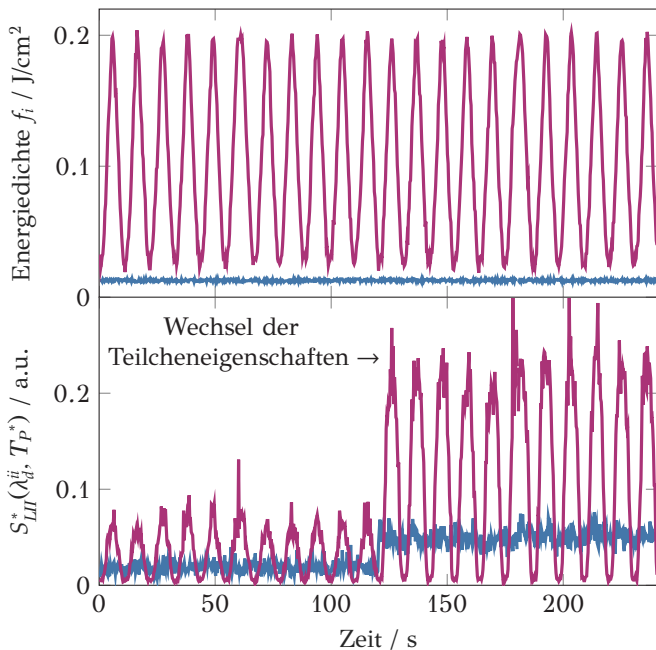


Abbildung 3.20: Die obere Hälfte der Abbildung zeigt die zeit aufgelösten Energiedichten, wohingegen die untere Hälfte die daraus resultierenden Maximalsignale des induzierten Abklingsignals bei der Detektionswellenlänge $\lambda_d^{ii} = 650$ nm zeigt. Hierbei symbolisiert — sowohl die von λ_{UV} induzierten Maximalwerte $S_{LII}^*(\lambda_d^{ii}, T_P^*)$ als auch die Energiedichten der UV-Laserpulse f_{UV} . Im Gegensatz dazu repräsentiert — die von λ_{NIR} induzierten Maximalwerte $S_{LII}^*(\lambda_d^{ii}, T_P^*)$ und die Energiedichten der NIR-Laserpulse f_{NIR} . Nach $t = 120$ s werden die im Funkenplasma synthetisierten Teilchen (Hagen et al. 2020) im Beobachtungsvolumen der DP-TiRe-LII instantan ausgetauscht. (Hagen et al. 2022)

Eine Analyse der Absolutwerte von $E(m, \lambda_{NIR})$ zeigt, dass das Absorptionsvermögen der Teilchen im nahinfraroten Spektralbereich bei $t = 120$ s abrupt zunimmt, womit die Reduktion von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ erklärt werden kann. So steigt der Wert der Brechungsindex-Absorptionsfunktion von $E'(m, \lambda_{NIR}) = 0.23$ auf $E''(m, \lambda_{NIR}) = 0.34$ instantan an, während $E(m, \lambda_{UV}) = 0.35 = \text{const.}$ Der zeitliche Verlauf von $E(m, \lambda_{NIR})$ ist in Abb. B.14 des Anhangskapitels B.2.7 visualisiert. Abschließend sei erwähnt, dass die Streuung um den Mittelwert in Abb. 3.21 nicht auf einen Messfehler, sondern auf Inhomogenitäten der nanostrukturellen Konfiguration des Teilchenensembles im Beobachtungsvolumen zurückzuführen ist - eine Tatsache, die im Fortlauf der Arbeit gezeigt werden kann.

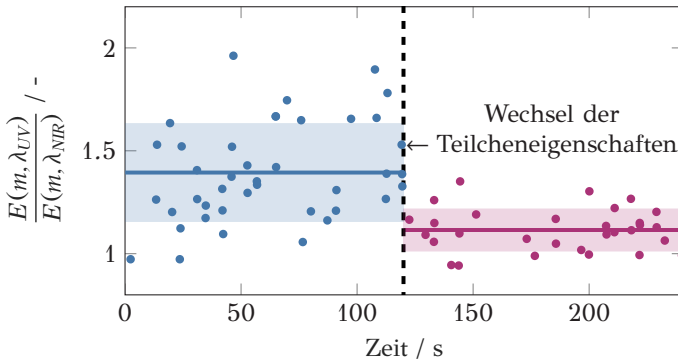


Abbildung 3.21: Die basierend auf Abb. 3.20 und gemäß Gl. 3.22 analysierten Werte für $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei $\lambda_{UV} = 266$ nm (Hagen et al. 2022). Die horizontalen Linien repräsentieren den zeitlichen Mittelwert und der schattierte Bereich seine Standardabweichung. Symbole, Linien und Schattierungen in — repräsentieren das SDS-Ar Aerosol. In — sind die Messdaten der SDS- N_2 Teilchen darstellt.

Bei dem in den Abb. 3.20 und 3.21 dargestellten Experiment wird eine Koinzidenzrate der Abklingsignale von < 0.5 Hz ermittelt. Die genannte Rate entspricht dem inversen Koinzidenzintervall. Wird die Koinzidenztoleranz, also das Kriterium, das die Übereinstimmung der Abklingsignale der Doppelpulssequenz bewertet, von 5 % auf 8 % erhöht, so halbiert sich das Koinzidenzintervall. Die Koinzidenzrate zur Detektion von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ steigt auf ≈ 1.0 Hz. Soll die Koinzidenzrate ohne Erhöhung der Koinzidenztoleranz gesteigert werden, dienen die Modulationsfrequenz der Energiedichte oder die Repetitionsrate der beiden Puls laser als Regulativ. In Hagen et al.

(2023a) kann die Koinzidenzrate zum Beispiel durch eine weniger konservative Einstellung der Modulationsfrequenz auf > 1.0 Hz erhöht werden.

In weiteren Validierungsexperimenten wurde **i.** der Einfluss der Energiedichte des ersten UV-Laserpulses sowie **ii.** die Zusammensetzung des Aerosolträrgases auf die Teilcheneigenschaften untersucht. Die Experimente und deren Ergebnisse finden sich im Anhangskapitel B.2.7.

4 | Kohlenstoffnanopartikeln & experimentelle Methodik

Dieses Kapitel stellt die untersuchten CNP vor und erläutert die gewählten Experimente. Abbildung 4.1 ist eine Erweiterung der Abb. 1.2, siehe S. 15, die in die Forschungssystematik und den Aufbau dieser Arbeit einführt. Die in der Abbildung ergänzten Unterkapitel beziehen sich auf die zur Beantwortung der in dieser Arbeit behandelten Forschungsfragen konzipierten Experimente, die im Folgenden vorgestellt werden.

4.1 Kohlenstoffnanopartikelsysteme

Ziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen einzelnen makroskopischen Partikeleigenschaften, wie sie in der Einleitung ausgeführt sind, und ihren Strukturmerkmalen zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden eine Vielzahl an unterschiedlichen CNP-Systemen systematisch analysiert. Diese wurden bewusst ausgewählt, um Korrelationen zwischen makroskopischen Partikeleigenschaften und den drei Strukturebenen abzuleiten oder ausschließen zu können. Demnach deckten die analysierten Partikelsysteme ein breites Spektrum an Strukturtopologien ab. Zur Bestimmung valider Zusammenhänge war es jedoch auch unerlässlich, dass sich einige Merkmale der Strukturebenen verschiedener CNP gleichen, beziehungsweise überschneiden.

Die untersuchten CNP-Systeme können auf Basis ihrer Synthesestrategie untergliedert werden. Analysiert wurden Teilchen, die in Modellflammen (engl. *model flame soot*, MFS), im Plasma einer Funkenentladung (engl. *spark-discharge soot*, SDS) in industriellen Furnace-, Thermal- oder Gas-Black Verfahren (engl. *carbon black*, CB) oder im direkteinspritzenden Kolbenmotor (engl. *gasoline direct injection soot*, GDIS) synthetisiert wurden.

MFS wurden bei der unterstöchiometrischen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe, also bei Luftzahlen $\lambda < 1$, synthetisiert. Dabei wurde ein Hochdruck- (Sentko et al. 2021) und ein Unterdruck-Brennersystem (Lindner et al. 2017) eingesetzt. Als Brennstoff für die Partikelsynthese wurde

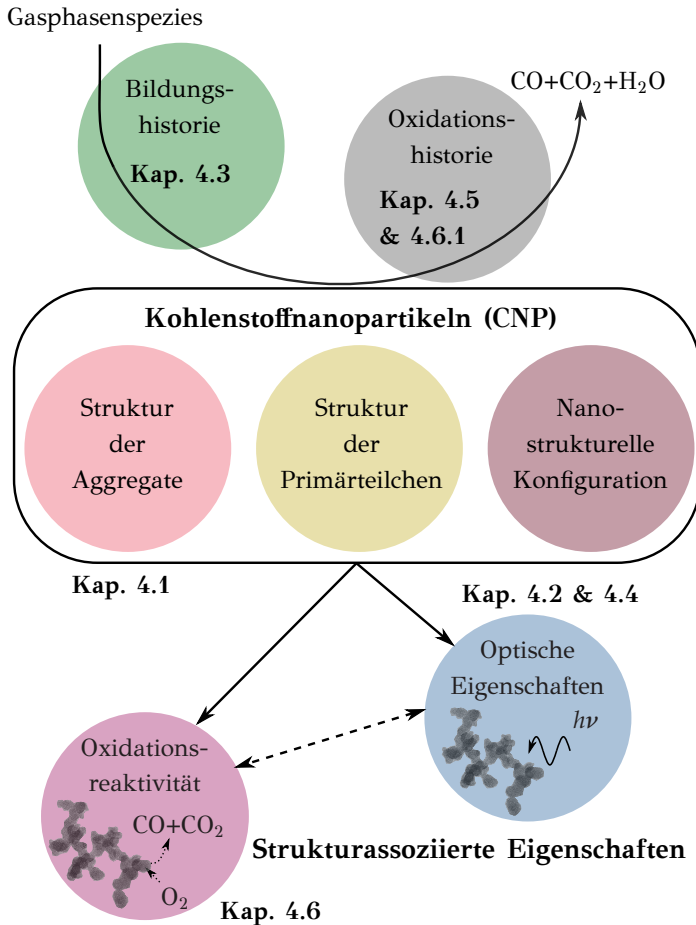


Abbildung 4.1: Erweiterung von Abb. 1.2, die eine schematische Übersicht über die Forschungssystematik und den Aufbau dieser Arbeit gibt. Die in der Abbildung ergänzten Unterkapitel verweisen auf die Experimente, die zur Beantwortung der in dieser Arbeit adressierten Forschungsfragen konzipiert wurden.

neben Acetylen auch ein Gemisch aus 20 vol.-% Ethanol und 80 vol.-% iso-Oktan sowie ein Gemisch aus 10 vol.-% Toluol und 90 vol.-% iso-Oktan verwendet. Die gebildeten Partikeln wurden unabhängig des Brennersystems in einer Filtereinheit stromabwärts der Flamme dem Verbrennungsaerosol entnommen. MFS entsprechen daher gereiften CNP, die einen integralen Mittelwert der Eigenschaften des Partikelkollektivs im Abgas darstellen. Weitere Details zu den Synthesebedingungen von MFS sind in Tab. 4.1 oder in Hagen et al. (2021a,b,c) zusammengefasst.

SDS wurden im Plasma einer Funkenentladung zwischen zwei Graphitelektroden synthetisiert. Dabei kam ein Graphitfunkengenerator (engl. *spark-discharge generator*, SDG) zum Einsatz. Eine Erläuterung der Aerosolgeneration via SDG gibt das Anhangskapitel C.2. Die Proben wurden bei einer Überschlagsspannung von $U = 2.5$ kV und einer Überschlagsfrequenz von $f_{SDG} = 500$ Hz generiert und anschließend in einer Filtereinheit gesammelt. Hagen et al. (2020) konnten erstmals zeigen, dass durch einen Wechsel des inerten Trägergases die nanostrukturelle Konfiguration der im Funkenplasma synthetisierten Teilchen eingestellt werden kann, während Meso- und Mikrostrukturebene weitestgehend unverändert bleiben. In dieser Arbeit wurden die SDS vergleichbar zu Hagen et al. (2020, 2021c, 2022) wahlweise in Argon oder Stickstoff als Trägergas synthetisiert.

Beschreibungen des Furnace-, Thermal- sowie Gas-Black Verfahrens, die der Synthese von CB-Systemen dienen, finden sich in Wang et al. (2003) oder in Kap. 1.1.1 dieser Arbeit. Über die Synthese der CNP im direkteinspritzenden Kolbenmotor wird detailliert in Kap. 4.4 sowie in Koch et al. (2020, 2022) berichtet. Einen Überblick über alle untersuchten CNP-Systeme gibt Tab. 4.1. Dort sind auch die Symbole aufgeführt, mit denen die CNP-Systeme in den Abbildungen nachfolgender Kapitel visualisiert sind.

4.2 Optische Aerosolmesszelle

Wie in der Einleitung erwähnt ist eines der übergeordneten Ziele dieser Arbeit die optischen Eigenschaften, speziell die Brechungsindex-Absorptionsfunktion, mit den Merkmalen der Strukturebenen in Verbindung zu bringen. Dazu wurde die Analyse der optischen Teilcheneigenschaften notwendig. Diese wurden in einer optischen Aerosolmesszelle quantifiziert, was die Generierung und Handhabung eines Aerosols erforderlich machte. Abbildung 4.2 zeigt den experimentellen Aufbau zur Bestimmung der optischen

Tabelle 4.1: In dieser Arbeit untersuchte Kohlenstoffnanopartikelsysteme, die in Modellflammen (MFS), im Plasma einer Funkenentladung (SDS) in industriellen Furnace- oder Gas-Black Verfahren (CB) sowie im direkt einspritzenden Kolbenmotor (GDIS) synthetisiert wurden.

Nomenklatur	Synthesebedingungen	Symbol
MFS-iOCT	Laminare Vormischflamme (Sentko et al. 2021) iso-Oktan, $p = 3$ bar, $\lambda = 0.44$	•
MFS-E20	Laminare Vormischflamme (Sentko et al. 2021) 20 vol.-% Ethanol / 80 vol.-% iso-Oktan $p = 3$ bar, $\lambda = 0.44$	◆
MFS-T10	Laminare Vormischflamme (Sentko et al. 2021) 10 vol.-% Ethanol / 90 vol.-% iso-Oktan $p = 3$ bar, $\lambda = 0.44$	◀
MFS-C ₂ H ₂	Laminare Vormischflamme (Lindner et al. 2017) Acetylen, $p = 0.2$ bar, $\lambda = 0.37$	▶
MFS-iOCT**	siehe MFS-iOCT mit $p = 2$ bar	■
CB-C ₂ H ₂	Acetylen-Pyrolyse [†]	•
CB-P25	Printex25 [®] , Furnace-Black-Verfahren [‡]	◆
CB-P45	Printex45 [®] , Furnace-Black-Verfahren [‡]	◀
CB-P85	Printex85 [®] , Furnace-Black-Verfahren [‡]	▶
CB-P90	Printex90 [®] , Furnace-Black-Verfahren [‡]	■
CB-SB250	Special Black 250 [®] , Furnace-Black-Verfahren [‡]	▲
CB-S170	Colour Black S170 [®] , Gas-Black-Verfahren [‡]	▼
SDS-Ar	SDG [§] , Argon, $U = 2.5$ kV, $f_{SDG} = 500$ Hz	●
SDS-N ₂	SDG [§] , Stickstoff, $U = 2.5$ kV, $f_{SDG} = 500$ Hz	◆
GDIS-SOI310	Koch et al. (2020), siehe Tab. 4.3	•
GDIS-SOI280	Koch et al. (2020), siehe Tab. 4.3	◆
GDIS-SOI250	Koch et al. (2020), siehe Tab. 4.3	◀
GDIS-SOI220	Koch et al. (2020), siehe Tab. 4.3	▶
GDIS-SOI220**	siehe Tab. 4.3	■
GDIS-RI _{min}	Koch et al. (2022), siehe Tab. 4.3	▲
Graphit	Verdejo et al. (2008) [†]	▲

[†] Alfa Aesar, USA. [‡] Orion Engineered Carbons S.A., Luxemburg.

[§] Graphitfunkengenerator (SDG), siehe Anhangskapitel C.2.

Teilcheneigenschaften. Dieser besteht zusammengefasst aus zwei Aerosolgeneratoren, zwei Verdünnungsleitungen, einer Filtereinheit, invasiver *in situ* Aerosolmesstechnik sowie der optischen Aerosolmesszelle, die das Ein- und Auskoppeln von Laserstrahlen sowie die Detektion von Signalen erlaubt.

Aerosolgeneration & -verdünnung. Gemäß Abb. 4.2 erfolgte die Aerosol-erzeugung der SDS-Teilchen via SDG und die der CB- und MFS-Partikeln via Atomizer-Aerosolgenerator (AAG). Grundlagen zur Partikelbildung im Funkenplasma sowie die Erläuterung der Funktionsweise des SDG zur Synthese von SDS-Ar und SDS-N₂ können Hagen et al. (2020) oder dem Anhangskapitel C.2 entnommen werden.

Die auf Basis unterschiedlicher Synthesestrategien erzeugten CB- und MFS-Partikeln wurden in Filtersystemen gesammelt. Aerosole aus CB- oder MFS-Teilchen, siehe Tab. 4.1, wurden im Anschluss an die Probenahme aus den Syntheseprozessen mit einer von Kuhlmann et al. (2006, 2009) vorgeschlagenen Methode erzeugt. Diese Technik beruht auf der Zerstäubung einer CNP-Wasser-Suspension und der schnellen Verdampfung der Flüssigphase in trockenem Trägergas (Carrier et al. 2016) unter Verwendung eines AAG. Als Trägergas wurde in dieser Arbeit ausschließlich Stickstoff verwendet. Die Methode erlaubte die Erzeugung eines stabilen Aerosols mit konstanter Aggregatgrößenverteilung und Massenkonzentration. Details zur Aerosol-erzeugung via AAG, der Probenvorbereitung und den gewählten Randbedingungen, sind dem Anhangskapitel C.1 oder Hagen et al. (2021c) zu entnehmen.

Unabhängig davon, ob das Aerosol mittels SDG oder AAG erzeugt wurde, konnte es stromabwärts der Generatoren in einer sekundären Verdünnungsstufe wahlweise mit Stickstoff oder Sauerstoff verdünnt werden. Die Verdünnung mit Stickstoff diente der Reduktion der Anzahlkonzentration des Aerosols. Mit Hilfe der Sauerstoffbeimischung konnte untersucht werden, ob die Brechungsindex-Absorptionsfunktion der Teilchen nach Absorption des ersten Laserpulses der Doppelpulssequenz der DP-TiRe-LII durch eine mögliche Oxidation verändert wurde. Die Ergebnisse dieser Studie sind im Anhangskapitel B.2.7 zusammengefasst.

***In situ* & *ex situ* Partikeldiagnostik.** Zur Charakterisierung des erzeugten und verdünnten Aerosols wurden zwei invasive *in situ* Messmethoden eingesetzt. Das SMPS und seine Einzelkomponenten sind in Kap. 3.2.1.1 ausführlich erläutert und dienen in dem in Abb. 4.2 gezeigten Experiment

der Überwachung der Aggregatgrößenverteilung und damit der Aerosolgeneration. Die optischen Eigenschaften der Teilchen wurden neben den Experimenten in der Aerosolmesszelle auch im Aerosol-UV-VIS-Spektrometer, das in Kap. 3.2.1.2 vorgestellt ist, untersucht.

Außerdem umfasst der experimentelle Aufbau einen Filterhalter, der die Entnahme der CNP nach Aerosolgeneration erlaubt. Mit den in Kap. 3.1 erläuterten *ex situ* Analysetechniken kann eine Veränderung von Strukturmerkmalen während der Aerosolherzeugung ausgeschlossen werden.

Optische Aerosolmesszelle. Herzstück des Aufbaus ist eine 2"×2"×2" optische Messzelle. Diese kann durch Ein- und Auslass von Aerosol durchströmt werden und besitzt drei 1" optische Zugänge, die das Ein- und Auskoppeln von Laserlicht sowie eine 90° Detektion erlauben. Die angewandten Lasertechniken, 3WE-TiRe-LII (Hagen et al. 2021c, 2023b) und DP-TiRe-LII (Hagen et al. 2022, 2023a), sind in Kap. 3.2.2.2 und 3.2.2.3 ausführlich erläutert und in Abb. 4.2 nur schematisch skizziert. Stromaufwärts der Aerosolmesszelle wird die Gastemperatur mittels einem Thermoelement vom Typ K kontinuierlich gemessen.

4.3 Teilchensynthese im Gegenstrombrenner

In den theoretischen Grundlagen wird die Dynamik der Strukturveränderung von Kohlenstoffnanopartikeln während ihres Bildungsprozesses diskutiert, siehe Kap. 2.3.1. Während dabei eine gezielte Einstellung oder Variation der Aggregat- und Primärpartikelgrößenverteilung durch eine geeignete Wahl der verbrennungstechnischen Randbedingungen, wie beispielsweise die chemische Struktur des Brennstoffs, die Stöchiometrie, die Art der Mischung und Strömung oder des Drucks grundsätzlich möglich erscheint (Bockhorn 1994, Michelsen et al. 2020), gibt es keinerlei Hinweise, welche Flammenbedingungen die Synthese definierter nanostruktureller Eigenschaften ermöglichen.

In dieser Arbeit wird die Strukturveränderung bei der Teilchenbildung in Gegenstromflammen untersucht. Dabei gilt es die meso-, mikro- und nanostrukturelle Teilchenkonfiguration in Abhängigkeit der zeitlichen Bildungshistorie sowie der Partikelsyntheserandbedingungen zu studieren. Ziel ist es die Frage zu beantworten, welche verbrennungstechnischen Randbedingungen eine gezielte Variation der Meso-, Mikro- und Nanostruktur zulassen. Außerdem gilt es zu untersuchen, welcher Bildungsschritt die

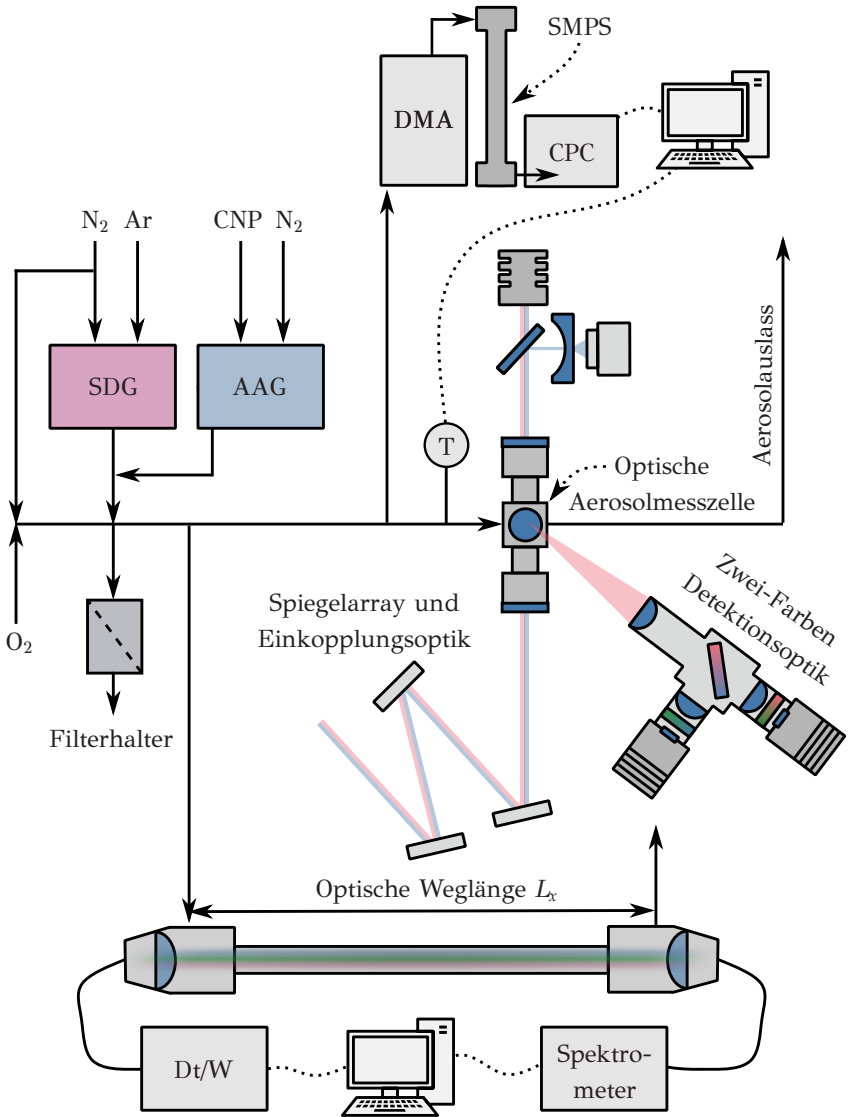


Abbildung 4.2: Optische Aerosolmesszelle inklusive Aerosolerzeugung, Verdünnung und Messtechnik. Die angewandten Lasermesstechniken sind in Kap. 3.2.2 ausführlich erläutert und nur schematisch skizziert. Die differentielle Mobilitätsanalyse (SMPS) wird in Kap. 3.2.1.1 erläutert. Das Aerosol-UV-VIS-Spektrometer wird in Kap. 3.2.1.2 erklärt. Die beiden eingesetzten Aerosolgeneratoren entsprechen einem Graphitfunkengenerator (SDG) und einem Atomizer-Aerosolgenerator (AAG).

Ausprägung einzelner Strukturebenen maßgeblich beeinflusst. Während die Primärteilchen- und Aggregatgrößenverteilung invasiv mit differentieller Mobilitätsanalyse, siehe Kap. 3.2.1.1, gekoppelt mit einer Aerosolsonde quantifiziert wird, liefert die 3WE-TiRe-LII, siehe Kap. 3.2.2.2, Aufschluss über die nanostrukturelle Konfiguration der entstehenden Teilchen. Durch Analyse der TiRe-LII Abklingsignale ermöglicht die 3WE-TiRe-LII zusätzlich die Bestimmung der Primärteilchengrößenverteilung.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gegenstromkonfiguration nach Niemann et al. (2015) lässt sich anhand von Abb. 4.3 verstehen. Ein laminarer Brennstoffstrom trifft auf einen ebenfalls laminaren, jedoch entgegengesetzt gerichteten Oxidatorstrom (Tsuji 1982, Niemann et al. 2015, Wang und Chung 2019). Zwischen den beiden einströmenden Flüssen entsteht eine flache Stagnationsebene, bei der die vertikale Geschwindigkeitskomponente zu Null wird. Deren Lage ist durch den Impuls der aufeinander treffenden Strömungen bestimmt. Im Brenner bildet sich eine flache, stationäre, quasi-eindimensionale Diffusionsflamme aus (Kee et al. 1989).

Für die Beschreibung der im Gegenstrombrenner ablaufenden Vorgänge sind der stöchiometrische Mischungsbruch sowie die Streckungsrate entschei-

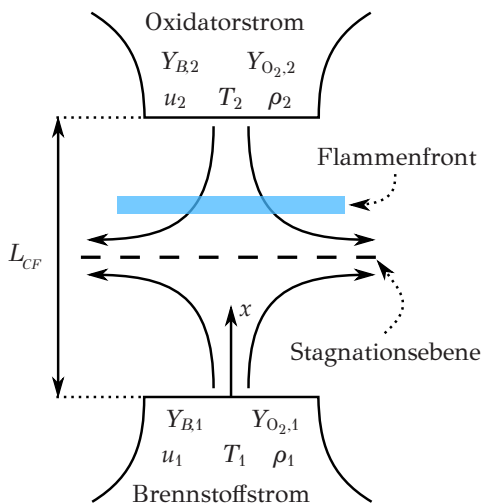


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Gegenstrombrennerkonfiguration. Hier bezeichnet $Y_{B,i}$ den Brennstoff- und $Y_{O_2,i}$ den Sauerstoffmassenanteil. Weiter charakterisieren die Indizes den Brennstoff-, $i = 1$, beziehungsweise den Oxidatorstrom, $i = 2$. Für nichtvorgemischte Verbrennungsprozesse gilt folglich, dass $Y_{B,2} = 0$.

dende Kenngrößen. Grundsätzlich beschreibt der Mischungsbruch $Z(x)$ an jedem Punkt x des Strömungsfeldes das Verhältnis, der aus dem Brennstoffstrom stammenden Masse zur Gesamtmasse der Mischung (Bilger 1977, Gomet et al. 2015). Unter Einbeziehung der in Abb. 4.3 eingeführten Nomenklatur gilt für die genannte Kenngröße nach Bilger (1977):

$$Z(x) = \frac{s_{st} Y_B(x) - Y_{O_2}(x) - s_{st} Y_{B2} + Y_{O_2,2}}{s_{st} Y_{B1} - Y_{O_2,1} - s_{st} Y_{B2} + Y_{O_2,2}} . \quad (4.1)$$

Dabei charakterisiert s_{st} den bei stöchiometrischer Mischung vorliegenden Massenbruch:

$$s_{st} = \frac{Y_{O_2,st}}{Y_{B,st}} . \quad (4.2)$$

Der Mischungsbruch Z variiert von $Z = 0$ im Oxidatorstrom bis $Z = 1$ im Brennstoffstrom. Bedeutsam ist dabei, der bei stöchiometrischer Mischung vorliegende Mischungsbruch Z_{st} . Dieser definiert gemäß Tsuji (1982) die Position der Diffusionsflamme im Gegenstrombrenner. Unter Einbeziehung der für Diffusionsflammen gültigen Randbedingung $Y_{B2} = 0$, ergibt sich aus Gl. 4.1 für Stöchiometrie, also $s_{st} Y_{B,st} = Y_{O_2,st}$, dass:

$$Z_{st} = \frac{Y_{O_2,2}}{s_{st} Y_{B1} - Y_{O_2,1} + Y_{O_2,2}} . \quad (4.3)$$

Gemäß Niemann et al. (2015) werden die Strömungsverhältnisse in der Gegenstrombrennerkonfiguration durch die Streckungsrate a_2 charakterisiert:

$$a_2 = \frac{2|u_2|}{L_{CF}} \left(1 + \frac{|u_1| \sqrt{\rho_1}}{|u_2| \sqrt{\rho_2}} \right) . \quad (4.4)$$

Für die Geschwindigkeiten u_i und Dichten ρ_i der Gasströme gilt die in Abb. 4.3 eingeführte Nomenklatur. Der Trennungsabstand zwischen Unter- und Oberteil des Brenners ist durch L_{CF} charakterisiert. Bei der nach Gl. 4.4 definierten Streckungsrate a_2 handelt sich um den Gradienten der Axialgeschwindigkeit an der Stagnationsebene auf der Oxidatorseite des Brenners (Niemann et al. 2015). Eine detaillierte Herleitung kann Seshadri und Williams (1978) entnommen werden.

Die Impulsbilanz, bei der die Stagnationsebene bei nichtreaktiver Strömung mittig zwischen den Austrittsöffnungen des Oxidator- und des Brennstoffstroms liegt, lautet:

$$\rho_1 u_1^2 = \rho_2 u_2^2 . \quad (4.5)$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehung vereinfacht sich Gl. 4.4 zu:

$$a_2 = \frac{4|u_2|}{L_{CF}}. \quad (4.6)$$

Da die charakteristische Verweilzeit der miteinander reagierenden Stoffströme im Gegenstrombrenner und damit auch die Partikelbildungszeiten reziprok proportional mit der Streckungsrate gekoppelt sind, also $\hat{\tau} = a_2^{-1}$ gilt (Singh et al. 2016), kann diese der Gl. 4.6 folgend, experimentell leicht variiert und untersucht werden. Schließlich ist anzumerken, dass die erhöhten Temperaturen reaktiver Strömungen eine Änderung des Impulses der Strömung verursachen, weshalb sich die Stagnationsebene nicht mittig zwischen den Austrittsöffnungen stabilisiert (Kruse et al. 2019).

4.3.1 Gegenstrombrenner nach Niemann et al. (2015)

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gegenstrombrennerdesign wurde von Niemann, Seshadri und Williams (2015) an der University of California San Diego (UCSD) entwickelt. Der Gegenstrombrenner besteht aus zwei identischen, vertikal gegenüberliegenden Rohren, mit einem Innendurchmesser von jeweils 25 mm (Valencia-López et al. 2019). Der Trennungsabstand L_{CF} zwischen Unter- und Oberteil des Brenners ist variabel, wird im Rahmen dieser Arbeit aber mit $L_{CF} = 12.5$ mm konstant gehalten. Die Zufuhr von Brennstoff erfolgt von unten, die des Oxidators von oben. Durch feinmaschige Metallgitternetze an den Rohrausgängen wird eine Propfenströmung erzeugt. Brennstoff- und Oxidatorrohr sind konzentrisch von jeweils einem weiteren Rohr umgeben. So entstehen ringförmige Auslässe aus denen Stickstoff strömt und einen Inertgasmantel bildet, der den Brennstoff- und Oxidatorstrom umhüllt und von der Umgebung abschirmt. Im unteren Teil des Brenners sind das Brennstoff- und Mantelrohr von einem weiteren Kanal konzentrisch umgeben. Die Mantelgase und die bei der Verbrennung entstehenden Abgase werden hier mit Hilfe eines Unterdrucks abgesaugt. Im Brennerunterteil befindet sich außerdem eine Wasserkühlung, die dazu dient, die heißen Abgase zu quenchen und einer unerwünschten Erwärmung des Brennstoffstroms entgegenzuwirken. Der schematische Aufbau des Gegenstrombrenners inklusive der Aerosolsonde und ihrer Peripherie, die im nachfolgenden Kapitel vorgestellt wird, sind in Abb. 4.4 dargestellt. Weitere Details des Gegenstrombrenners sind Niemann et al. (2015) oder Valencia-López et al. (2019) zu entnehmen.

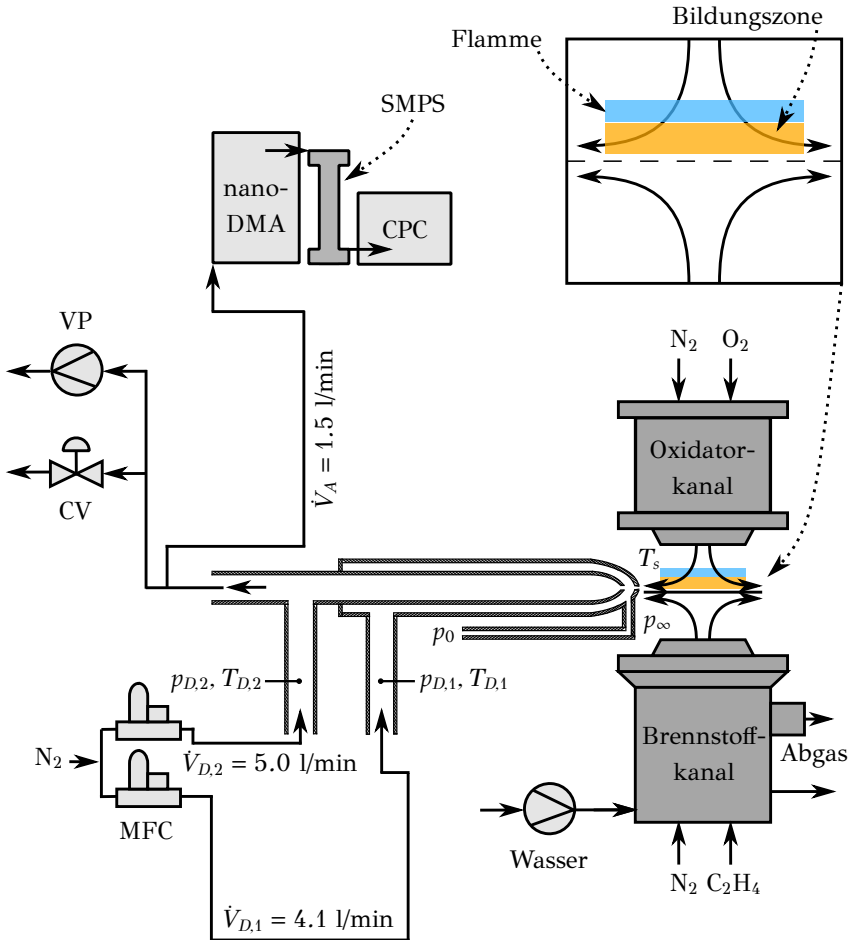


Abbildung 4.4: Gegenstrombrenneranordnung inklusive Aerosolsonde, gekoppelt mit Peripheriekomponenten und differentieller Mobilitätsanalyse gemäß Hagen et al. (2023c). Details des Gegenstrombrenners können Valencia-López et al. (2019) entnommen werden. Die Verdünnungsvolumenströme $\dot{V}_{D,1}$ und $\dot{V}_{D,2}$ werden mittels Massendurchflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) geregelt. Eine Erläuterung bezüglich der gewählten Verdünnungsvolumenströme gibt das Anhangskapitel C.4. Das Partikelentnahmesystem besteht zusätzlich aus einer Vakuumpumpe, VP, und einem Regelventil, CV.

4.3.2 Aerosolsonde zur invasiven *in situ* Probenahme

Arbeitsgruppen, die sich mit der Bildung von CNP in Gegenstromflammen befassten, nutzten einerseits invasive Diagnostik wie die Probenahme von Gasphasenspezies mit Sonden, die mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) gekoppelt wurde (Figura und Gomez 2014, Carbone et al. 2015, Valencia-López et al. 2019, Khare et al. 2022) oder thermophoretische Probenahme mittels TEM-Gittern für elektronenmikroskopische Untersuchungen (Amin et al. 2019, 2020, Hagen et al. 2023b) zur Bestimmung der Teilchenmorphologie oder zur Analyse der Konzentrationen von CNP oder von Gasphasenspezies. Andererseits wurden auch nichtinvasive laserbasierte Methoden wie elastische Lichtstreuung (Amin und Roberts 2017, Gleason et al. 2021, Khare et al. 2022), Laserextinktion (Amin und Roberts 2017, Kruse et al. 2019), laser-induzierte Fluoreszenz (Choi et al. 2011, Bennett et al. 2018), Inkandescenz (Choi et al. 2011, Bennett et al. 2018, Kruse et al. 2019) oder Emissionsspektroskopie (Sirignano et al. 2012) in Gegenstromflammen angewandt.

Während Profile von Spezieskonzentrationen, Temperatur sowie der Volumenkonzentration von CNP für unterschiedlichste Gegenstromflammen teilweise verfügbar sind (Choi et al. 2011, Figura und Gomez 2014, Carbone et al. 2015, Amin und Roberts 2017, Amin et al. 2019, Bennett et al. 2018, Gleason et al. 2018, 2021, Kruse et al. 2019, Valencia-López et al. 2019, Wang und Chung 2019, Khare et al. 2022), fehlen Informationen über die Teilchengrößenverteilungen, die sich während der Entstehung erster Teilchen, der Koagulation und dem Oberflächenwachstum entwickeln. Ein Ansatz zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen - unabhängig davon, ob mono- oder bimodal verteilt - umfasst die Entnahme von Partikeln gekoppelt mit differentieller Mobilitätsanalyse. Bei der invasiven Probenahme von Teilchenensembles aus reaktiven Strömungen muss zum einen eine instantane Verdünnung der Flammengasprobe, die Oberflächenwachstum, Koagulation und Oxidationsprozesse unterdrückt, gewährleistet sein. Zum anderen sollte die Flammenstruktur möglichst wenig gestört werden (Zhao et al. 2003, Abid et al. 2009, Camacho et al. 2015a, Wang und Chung 2019). Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, entwickelten H. Wang und Mitarbeiter an der Stanford University ein Durchflusssondensystem zur Entnahme von partikelbeladenem Flammengas (Zhao et al. 2003, Abid et al. 2009), das auf den Ideen von Kasper et al. (1997) beruht. Die Sonde bestand aus einem keramischen von Inertgas durchströmten Rohr. Durch eine kleine Öffnung

von etwa 0.1...0.2 mm (Zhao et al. 2003, Abid et al. 2009) trat Flammgas auf Grundlage des Venturi-Effekts in den Inertgasstrom ein und wurde instantan gequenchet. Das Durchflusssondendesign wurde in einer Vielzahl von vorgemischten Brennerkonfigurationen angewandt und teilweise für diese auch angepasst, siehe beispielsweise Zhao et al. (2003), Abid et al. (2009), Loukou et al. (2012), Camacho et al. (2015a) oder Frenzel et al. (2017). Einen etwas anderen Ansatz verfolgten Shariatmadar et al. (2021), die kürzlich eine Dual-Port-Sonde auf Grundlage einer Gassonde zur Entnahme von Teilchen aus turbulenten vorgemischten Flammen entwickelten (Shariatmadar et al. 2022, Shariatmadar und Lindstedt 2023). Laut Wang und Chung (2019) gibt es jedoch erhebliche Schwierigkeiten bei der Entwicklung einer geeigneten Sonde für andere Flammentypen und -konfigurationen - insbesondere für Gegenstromflammen - was erklärt, weshalb in dieser Art von Modellflammen bis vor kurzem noch keine Partikelgrößenverteilungen gemessen werden konnten.

Hagen et al. (2023c) stellten ein Partikelprobenahmesystem, das eine neuartige Aerosolsonde gekoppelt mit einer differentiellen Mobilitätsanalyse umfasst und somit die *in situ* Quantifizierung von Teilchengrößenverteilungen in verschiedenen Höhen über dem Brennstoffkanal (engl. *height above the fuel duct*, HAFD) in Gegenstromflammen ermöglicht. Um die Funktionstüchtigkeit der entwickelten Sonde zu demonstrieren, wurden die ermittelten Verteilungen in Hagen et al. (2023c) mit den Ergebnissen laseroptischer Experimente unter Verwendung von TiRe-LII verglichen.

Das Partikelprobenahmesystem ist inklusive Gegenstrombrenner und differentieller Mobilitätsanalyse in Abb. 4.4 dargestellt und besteht aus i. der Verdünnungsgasversorgung, ii. der maßgeschneiderten Quarzglassonde sowie iii. dem Abgas- und Druckkontrollsystem für die verdünnte partikelbeladene Gasprobe.

- i. Die Verdünnungsgasversorgung besteht aus zwei Massendurchflussreglern (engl. *mass flow controller*, MFC). Die Primärverdünnung mit dem Volumenstrom $\dot{V}_{D,1}$ tritt von unten in die maßgeschneiderte Quarzglassonde ein, wohingegen das aus der Sonde austretende Aerosol in der zweiten Verdünnungsstufe mit $\dot{V}_{D,2}$ weiter verdünnt wird. Als inertes Verdünnungsgas findet Stickstoff Einsatz.
- ii. Die maßgeschneiderte Quarzglassonde entspricht einem Dual-Port-Design und besteht aus einem Einlassrohr für das primäre Verdünnungsgas $\dot{V}_{D,1}$, einem konischen doppelwandigen Rohr mit Spitzenöffnung

zur Entnahme des partikelbeladenen Flammengases sowie einem Auslassrohr für das verdünnte Aerosol. Das äußere Rohr hat einen Innendurchmesser von 6.0 mm und eine Wandstärke von 1.0 mm, dessen Spitze sich konisch auf 0.3 mm verengt. Das Innenrohr hat einen Innendurchmesser von 3.0 mm bei gleicher Wandstärke. Es ist konzentrisch in das Außenrohr eingepasst und verjüngt sich konisch auf einen Spitzendurchmesser von 1.5 mm. Das innere und das äußere Rohr bilden eine ringförmige Kammer, wobei die Abmessungen der beiden Konen so gewählt wurde, dass der Abstand zwischen den Spitzen des inneren und des äußeren Rohres < 1.0 mm beträgt und somit ein instantanes Quenchen des partikelbeladenen Flammengases ermöglicht. Die experimentell bestimmte Verweilzeit des Flammenaerosols in der Sondenspitze bis zu seiner Verdünnung beträgt auf Grund dieses Designs lediglich ≈ 2 ms, siehe Anhangskapitel C.4. Dieser Wert liegt in der von Zhao et al. (2003) angegebenen Größenordnung und ist demnach ausreichend kurz, um signifikante strukturelle Teilchenveränderungen aufgrund von Oberflächenreaktionen, Koagulation oder thermophoretischer Abscheidung ausschließen zu können. Darüber hinaus minimiert der äußere Kegel der Quarzglassonde die Störung der Gegenstromflamme. Ein Druckmessröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0.8 mm ist < 0.5 mm von der Sondenspitze des Außenrohrs entfernt angebracht. Dieses erlaubt die präzise Kontrolle und Regelung der für die Probenahme treibenden Druckdifferenz in der Sondenspitze. Neben der minimierten Verweilzeit des Flammenaerosols in der Sondenspitze ist dies der zweite große Vorteil des Designs gegenüber dem von Shariatmadar und Lindstedt (2023). Die Ein- und Auslassrohre für Verdünnungsgas und Aerosol haben einen Innendurchmesser von 3.0 mm bei einer Wandstärke von 1.0 mm. An den Ein- und Auslassrohren sind zwei weitere Druckmessröhrchen angebracht, siehe auch Zeichnungen im Anhangskapitel C.3. Zusätzlich wird die Gastemperatur via Thermoelementen vom Typ K an diesen Stellen gemessen, siehe Abb. 4.4. Die Quarzglassonde ist auf einem Traversensystem installiert, das eine exakte zweidimensionale Positionierung der Sonde an verschiedenen HAFD und an unterschiedlichen horizontalen Positionen innerhalb der Flamme ermöglicht.

- iii. Die verdünnte Flammengasprobe wird mithilfe einer Vakuumpumpe (VP) und des SMPS aus dem Innenrohr gesaugt. Der aus der Quarzglas-

sonde austretende Überschussstrom tritt durch ein Regelventil (engl. *control valve*, CV), das eine präzise Steuerung der Druckverhältnisse, p_0 , $p_{D,1}$ und $p_{D,2}$, innerhalb des Sondensystems ermöglicht, siehe Abb. 4.4. Da der Druckabfall über der Spitzenöffnung, $\Delta p_0 = p_\infty - p_0$, die Probenahmerate, das Verdünnungsverhältnis und die Verweilzeit des Flammengases bis zum Quenchen determiniert, werden diese Größen ebenfalls über CV gesteuert. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde ein konstanter Druckverlust von $\Delta = 10$ Pa verwendet. Die Bestimmung eines optimalen Wertes für Δp_0 wird im Anhangskapitel C.4 oder Hagen et al. (2023c) erläutert.

Die via differentieller Mobilitätsanalyse gemessenen Größenverteilungen $P(d_m)$ müssen um Partikelverluste korrigiert werden. Daher wird die Partikelablagerung in der Quarzglassonde, den Rohrleitungen und dem SMPS mit den von Hinds (1999) vorgeschlagenen Korrelationen für laminare und turbulente Strömungsregime abgeschätzt, woraufhin die ursprünglichen Mobilitätsgrößenverteilung $P(d_m)$ berechnet werden kann.

Eine wesentliche Kenngröße zur Ableitung der absoluten Partikelgrößenverteilungen und -anzahldichten $P(d_m)$ ist das Verdünnungsverhältnis (engl. *dilution ratio*, DR). DR beschreibt die Beziehung zwischen der via differentieller Mobilitätsanalyse bestimmten Partikelanzahldichte n_m und der Partikelanzahldichte in der Flamme n_p in Form eines Proportionalitätsfaktors (Zhao et al. 2003, Abid et al. 2009, Camacho et al. 2015a), für den gilt: $n_m = DR n_p$. Die exakte Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses der Sonde bei gegebenen Randbedingungen ist eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung eines Partikelprobenahmesystems. In dieser Arbeit wird der von Camacho et al. (2015a) vorgeschlagene Ansatz zur Bestimmung von DR verfolgt. Dabei wurden Gasproben aus reinem CO₂ und einer CO₂-verdünnten flachen Vormischflamme mit dem Probenahmesystems entnommen und mittels Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), siehe Anhangskapitel C.5, quantifiziert. Das Experiment zur Bestimmung von DR, dessen Ergebnis sowie eine Diskussion bezüglich der Robustheit der abgeleiteten Werte werden im Anhangskapitel C.4 vorgestellt.

Wie erwähnt, ist die Entnahme einer repräsentativen Flammenprobe aufgrund zweier konkurrierender Effekte eine Herausforderung (Hansen et al. 2009, Karakaya et al. 2021). Zum einen stört die Sonde das Strömungs- und Temperaturfeld, wodurch sich die Konzentrationen der Gasphasenspezies (Abid et al. 2009, Hansen et al. 2009, Karakaya et al. 2021) und folglich

auch die der Partikelgrößenverteilungen verändern können. Zum anderen ist eine Veränderung der Größenverteilung aufgrund von thermophoretischer Abscheidung und/oder Reaktionen innerhalb der Sonde möglich (Zhao et al. 2003, Abid et al. 2009). Die entwickelte Quarzglassonde stellt einen Kompromiss zwischen dem schnellen Quenchen der extrahierten Flammengasprobe und der Störung der Flamme dar. Die in Hagen et al. (2023c) demonstrierte Übereinstimmung der via invasiver Aerosolsonde und nichtinvasiver TiRe-LII bestimmten Volumenbrüche und Teilchengrößen kann zumindest als deutliches Indiz für ein funktionierendes Quenchen bei minimaler Störung der Flammenstruktur interpretiert werden.

4.3.3 Invasive thermophoretische Probenahme

Zur Verifizierung der laseroptischen Experimente wurde die nanostrukturelle Konfiguration der in den Gegenstromflammen gebildeten Teilchen via HR-TEM analysiert. Vergleichbar zu Köylü et al. (1997), Kholghy et al. (2013), Altenhoff et al. (2016), Amin et al. (2019, 2020) oder Botero et al. (2021) wurden die Partikeln dazu thermophoretisch auf einem TEM-Gitter beprobt, wobei das elektromagnetische Insertionssystem den Objektträger an der gewünschten axialen Position der Gegenstromflamme einbrachte. Um eine Probenahme auch bei geringen Volumenbrüchen nahe der Keimbildungsgrenze zu ermöglichen, konnte die Probenahmezeit, also die Verweilzeit des TEM-Gitters in der Flamme, beliebig variiert werden. Vergleichbar zu den Experimenten von Amin et al. (2019, 2020) wurde eine Orientierung des TEM-Gitters parallel zur Strömungsrichtung gewählt, was die axiale Ortsauflösung stark limitierte. Weitere Informationen bezüglich der thermophoretischen Probenahme sind in Hagen et al. (2023b) gegeben. Außerdem finden sich weitere Details zu den TEM-Gittern und Elektronenmikroskopen im Anhangskapitel B.1.4.

4.3.4 Variation der Syntheserandbedingungen

Die Meso-, Mikro- und Nanostruktur sowie der Volumenbruch der im Gegenstrombrenner synthetisierten CNP wurde in Abhängigkeit des Brennstoffmassenanteils Y_{B1} und der Streckungsrate a_2 untersucht.

Die verbrennungstechnischen Randbedingungen wurden dabei an die Empfehlungen und atmosphärischen Zielflammens des fünften *International Sooting Flame Workshops* (ISF-5) angepasst, die basierend auf Figura und Go-

mez (2014), Carbone et al. (2015) und Gleason et al. (2018) ausgesprochen wurden²³. Insgesamt wurden in dieser Arbeit elf Ethylen/Luft-Gegenstromdiffusionsflammen nahe der Keimbildungsgrenze bei Atmosphärendruck untersucht, die in Tab. 4.2 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.2: Untersuchte atmosphärische Ethylen/Luft-Gegenstromdiffusionsflammen nahe der Keimbildungsgrenze. Der Stickstoff- und Sauerstoffmassenanteil des Oxidatorstroms ist mit $Y_{N_2,2} = 0.767$ und $Y_{O_2,2} = 0.233 = \text{const.}$

Flamme	a_2 / s^{-1}	$Y_{B1} / -$	$Z_{st} / -$
i.	30	0.30	0.185
ii.	40	0.30	0.185
iii.	50	0.30	0.185
iv.	60	0.30	0.185
v.	70	0.30	0.185
vi.	60	0.20	0.254
vii.	60	0.22	0.236
viii.	60	0.25	0.214
ix.	60	0.35	0.163
x.	60	0.45	0.131
xi.	60	0.50	0.120

4.4 Kolbenmotor als Partikelsynthesereaktor

Sowohl instantane als auch fließende Änderungen der drei Strukturebenen von Kohlenstoffnanopartikeln und damit ihrer strukturassoziierten Eigenschaften können in einem Kolbenmotor erzwungen werden. Speziell die teilvorgemischte motorische Verbrennung bietet eine Vielzahl an Freiheitsgraden mit denen die Verbrennung gezielt manipuliert werden kann. Koch et al. (2020, 2022) konnten zeigen, dass die Beeinflussung des Verbrennungsablaufs eines Ottomotors mit Benzindirekteinspritzung (engl. *gasoline direct injection*, GDI) die Strukturebenen des sich bildenden Teilchenensembles unterschiedlich beeinflusste. Somit diene der Kolbenmotor in dieser Arbeit als

²³ <https://www.adelaide.edu.au/cet/isfworkshop/data-sets/laminar-flames>

Partikelsynthesereaktor, der eine schnelle Variation der Strukturebenen von CNP ermöglichte.

Zur Partikelsynthese wurde ein turboaufgeladener GDI-Vierzylindermotor verwendet. Dieser hat einen Hubraum von 1984 cm^3 , ein Verdichtungsverhältnis von 10.5:1 und arbeitet im Homogenbetrieb bei Stöchiometrie. Des Weiteren ist der Motor mit seitlich montierten Drallinjektoren ausgestattet. Alle Experimente wurden mit Kraftstoff mit einer Research-Oktanzahl (ROZ) von $ROZ = 98$ durchgeführt. Um Quereinflüsse des Motoröls auf die Gemischbildung und den Verbrennungsablauf zu minimieren, wurden die Untersuchungen mit einem externen Kurbelgehäuseentlüftungssystem und frischem Motoröl durchgeführt. Weitere technische Daten und Spezifikationen des Motors und Kraftstoffs wurden von Koch et al. (2020, 2022) zusammengefasst.

Abbildung 4.5 zeigt den experimentellen Aufbau. Stromabwärts des GDI-Motors wurden die generierten CNP mit einem Teilstromverdünnsystem (engl. *constant volume sampling*, CVS) dem Abgas entnommen und auf Quarzglasfaserfiltern abgeschieden. Dabei bewährte sich ein Verdünnungsverhältnis von $DR = 5$ (Koch et al. 2020, 2022, Hagen et al. 2023a). Die auf Quarzglasfaserfiltern gesammelten CNP wurden mit der in Kap. 3.1 vorgestellten *ex situ* Strukturanalytik untersucht. Stromabwärts des Abgaskrümmers ermöglichten drei optische Zugänge die Ein- und Auskoppelung des Laserlichtes der DP-TiRe-LII in den Abgasstrang sowie eine 90° Detektion des induzierten Doppelpulsabklingsignals via 2C-Detektionsoptik. Darüber hinaus war der optisch zugängliche Abgasstrang mit einem Thermoelement vom Typ K ausgestattet, das die kontinuierliche Messung der Abgastemperatur kurz nach dem laseroptischen Beobachtungsvolumen ermöglichte. Wie in Abb. 4.5 dargestellt, waren sowohl die Partikelbeprobung als auch der optisch zugängliche Abgasstrang der Abgasnachbehandlung vorgeschaltet. Letztere umfasst einen Drei-Wege-Katalysator (engl. *three-way catalyst*, TWC) und einen Ottopartikelfilter (engl. *gasoline particulate filter* GPF).

4.4.1 Variation der Syntheserandbedingungen

Tabelle 4.3 zeigt die nach dem Motorkaltstart und einer sich anschließenden Aufwärmphase angefahrenen motorischen Betriebspunkte. Koch et al. (2020) zeigten, dass die Variation des Einspritzzeitpunkts (engl. *start of injection*, SOI) bei unveränderter Drehzahl und Last einen signifikanten Einfluss auf die Oxidationsreaktivität der bei der motorischen Verbrennung resultie-

renden Teilchen hat. Somit diente diese Betriebspunktvariation als Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

Um den Einfluss erhöhter Sauerstoffkonzentrationen im Verbrennungsablauf auf die Teilchenstruktur untersuchen zu können, wurde die Luftzahl bei ansonsten konstanten Randbedingungen erhöht. Die Erkenntnisse dieses Experiments können anschließend auch mit den Ergebnissen zur Teilchenbildung in Gegenstromflammen sowie mit den Oxidationsexperimenten abgeglichen werden.

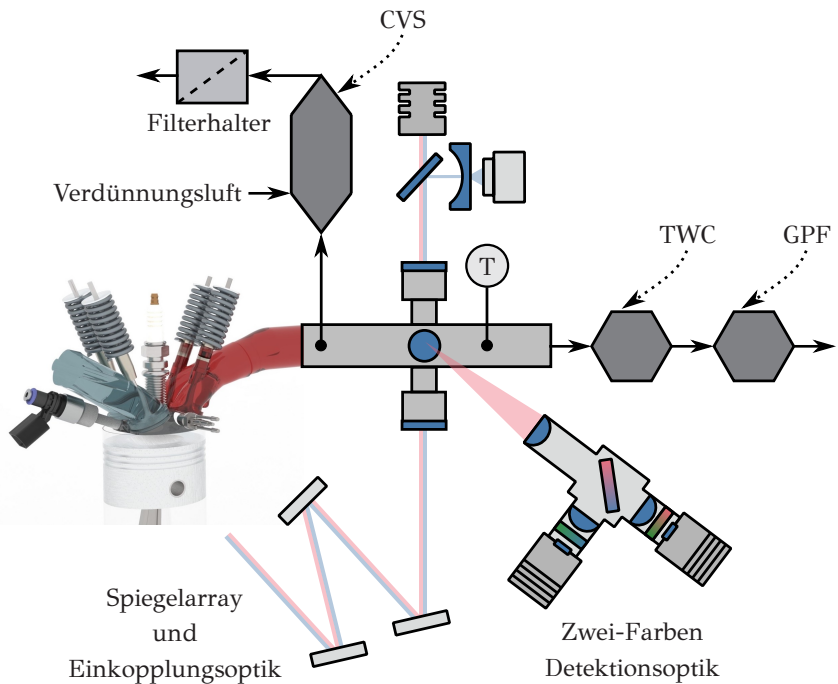


Abbildung 4.5: Motorischer Abgastrakt zur Untersuchung der Strukturebenen sowie der optischen Eigenschaften von CNP, die in einem Kolbenmotor synthetisiert wurden. Die angewandte DP-TiRe-LII ist detailliert in Abb. 3.16 visualisiert und nur schematisch skizziert. Die Teilstromverdünnung (engl. *constant volume sampling*, CVS) des motorischen Abgases dient der Entnahme von motorisch generierten Partikeln auf Quarzglasfaserfiltern zur *ex situ* Strukturanalyse. Nachdem das Abgasaerosol den optischen Zugang durchströmt, tritt es durch den Drei-Wege-Katalysator (TWC) sowie den Ottopartikelfilter (GPF).

Teilchen mit minimaler Reaktivität werden im Betriebspunkt GDIS- RI_{\min} emittiert. Dieser wurde von Koch et al. (2022) vorgestellt, definiert den Reaktivitätsgrenzwert der im GDI-Motor synthetisierbaren Teilchen, und wurde ebenfalls im Experiment angefahren. Die Bildung dieser unreaktiven Teilchen erforderte eine Doppeleinspritzung, eine Reduktion des Einspritzdrucks p_{rail} , die mit einem veränderten Spraybild einherging, sowie eine unterstöchiometrische Verbrennung.

Tabelle 4.3: Untersuchte Motorbetriebspunkte bei einer konstanten Motordrehzahl von 2000 min^{-1} , einem konstanten Mitteldruck von 8 bar und einem unveränderten Zündwinkel von $25^\circ \text{KW v. ZOT}$.

Nomenklatur	$SOI / ^\circ \text{KW v. ZOT}$	$\lambda / -$	p_{rail} / bar
GDIS-SOI310	310	1.0	100
GDIS-SOI280	280	1.0	100
GDIS-SOI250	250	1.0	100
GDIS-SOI220	220	1.0	100
GDIS-SOI220**	220	1.1	100
GDIS- RI_{\min}	280 & 70 \diamond	0.9	50

\diamond Doppeleinspritzung mit 60 % der Einspritzmenge bei $SOI = 280^\circ \text{KW}$.

Hierbei wurde der Einspritzzeitpunkt SOI als der Kurbelwinkel vor dem oberen Totpunkt im Arbeitstakt, also vor dem Zünd-OT (ZOT), definiert. Die Betriebspunkte wurden von $SOI = 310^\circ \text{KW v. ZOT}$ absteigend bis zu GDI- RI_{\min} der entsprechend der Auflistung in Tab. 4.3 variiert. Zwischen den transienten Übergangsphasen wurde jeder Betriebspunkt in einer fünfminütigen Stationärphase betrieben.

4.5 Strömungsrohrreaktor

Die strukturelle Veränderung gasgetragener Teilchen während der Niedertemperaturoxidation wurde in einem Strömungsrohrreaktor untersucht. Dieser ist in Abb. 4.6 dargestellt. Das Experiment legte den Fokus auf die Strukturveränderung in Abhängigkeit der initialen Teilcheneigenschaften, weshalb unterschiedlichste Partikelsysteme während ihrer Oxidation im Strömungsrohrreaktor verfolgt wurden.

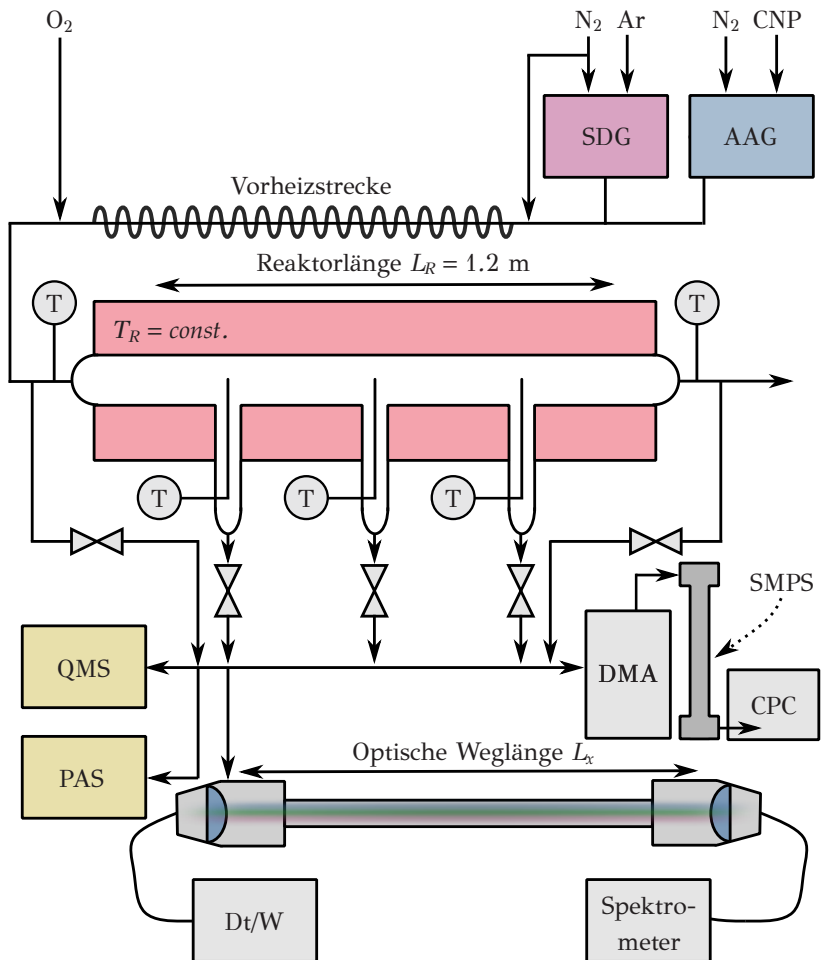


Abbildung 4.6: Strömungsrohrreaktor zur Untersuchung der Strukturveränderung gasgetragener CNP während der Niedertemperaturoxidation. Die beiden eingesetzten Aerosolgeneratoren entsprechen einem Graphitfunkengenerator (SDG) und einem Atomizer-Aerosolgenerator (AAG), siehe die Anhangskapitel C.1 und C.2. Die Konzentrationen der Gasphasenspezies wurden mittels Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) quantifiziert, während die Massenkonzentration der CNP via Photoakustischer Spektroskopie (PAS) (Haisch 2011) bestimmt wurde. Das SMPS und seine Einzelkomponenten sind in Kap. 3.2.1.1 ausführlich erläutert, ebenso wie das Aerosol-UV-VIS-Spektrometer in Kap. 3.2.1.2.

Die Aerosolgeneration und -verdünnung der in Tab. 4.1 zusammengefassten CNP wurde bereits in Kap. 4.2 erläutert. Das Aerosol aus CNP und Inertgas strömte anschließend zum Strömungsrohrreaktor. Zunächst wurde die Zweiphasenströmung in einer Vorwärmzone auf eine Temperatur von $T \approx 880$ K vorgewärmt. Anschließend, also kurz vor Eintritt in den Strömungsrohrreaktor, wurde dem Aerosol Sauerstoff entsprechend der gewünschten O_2 -Konzentration beigemischt. Der Strömungsrohrreaktor besteht aus einer beheizten Strecke von $L_R = 0.8$ m. Dabei strömte das Aerosol durch ein Quarzglasrohr. Die Entnahme eines Teilaerosolstroms zur Quantifizierung der Gaszusammensetzung sowie der Massenkonzentration, der Mobilitätsgrößenverteilung und der optischen Teilcheneigenschaften, war an fünf Entnahmestellen möglich, was Abb. 4.6 visualisiert. So konnten die genannten Aerosoleigenschaften vor Ein- und nach Austritt in den Reaktor sowie an drei Positionen innerhalb des Strömungsrohrs bestimmt werden. Die Positionen werden gemäß ihrer normierten Länge nachfolgend mit $x/L_R = 0, 0.33, 0.5, 0.66$ und 1.0 bezeichnet, wobei $x/L_R = 0$ den Zustand vor Eintritt des Aerosols in das Reaktionsrohr charakterisiert. Die Temperaturregelung des Rohrofens, der das Strömungsrohr umgibt, ist für drei Zonen stufenlos bis zu einer Maximaltemperatur von $T_R = 1300$ K möglich. Die Temperatur des Aerosols wurde an den Positionen $x/L_R = 0, 0.33, 0.5, 0.66$ und 1.0 mittels Thermoelementen des Typs K gemessen. Das resultierende Temperaturprofil entlang der Reaktorlänge zeigt Abb. 4.7.

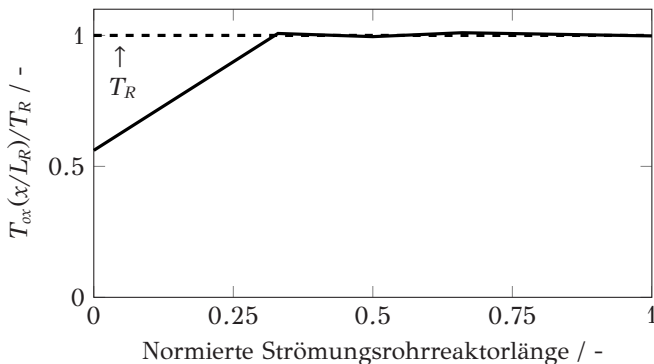


Abbildung 4.7: Experimentell ermitteltes Temperaturprofil T_{ox} in Abhängigkeit der normierten Strömungsrohrreaktorlänge x/L_R . Die Reaktortemperatur T_R charakterisiert hierbei den Sollwert der Reaktorbeheizung.

Sollte nun das Aerosol an einer definierten Position x/L_R messtechnisch charakterisiert werden, so wurde das entsprechende Ventil geöffnet. Die gasgetragenen Teilchen erreichten den Verteiler. Dort wurde der Aerosolstrom in unterschiedliche Teilströme gesplittet und dann der Gas- und Partikel-diagnostik zugeführt. Zur Analyse der Konzentrationen von CO, CO₂ sowie O₂ wurde das im Anhangskapitel C.5 vorgestellte QMS verwendet. Die Mobilitätsgrößenverteilung der gasgetragenen Teilchen wurde via SMPS, siehe Kap. 3.2.1.1, deren Massenkonzentration via photoakustischer Spektroskopie (PAS) quantifiziert. Das Messprinzip sowie messtechnische Randbedingungen der PAS sind im Anhangskapitel C.6 zusammengefasst. Außerdem konnten mit dem in Kap. 3.2.1.2 vorgestellten Aerosol-UV-VIS-Spektrometer die Absorptionsspektren analysiert werden.

4.6 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine thermo-analytische Methode, bei der die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der sie umgebenden Gasatmosphäre, Temperatur und Zeit ermittelt wird. Damit können physikalische Phänomene wie Phasenübergänge, Ad- und Desorption sowie chemische Reaktionen wie Oxidation oder Reduktion untersucht werden. Zur Thermoanalyse wird der Analyt in einem inerten und temperaturstabilen Tiegel in eine Thermowaage eingebracht und einem kontrollierten Temperaturprogramm im Bereich von $T = 300 \dots 1500$ K ausgesetzt. Bei einer Thermowaage ist der Probenhalter mit einer Mikrowaage gekoppelt, mit der die Masseveränderung des Analyten kontinuierlich gemessen werden kann. Ein Thermoelement im Probenhalter ermöglicht die simultane Bestimmung der Analyttemperatur. Die Thermowaage wird kontinuierlich mit einem definierten Volumenstrom an frei wählbaren Gasatmosphären durchströmt, sodass chemische Reaktionen gezielt induziert oder eben unterdrückt werden können. (Loganathan et al. 2017)

4.6.1 Reaktivitätsanalyse via Temperatur-programmierter Oxidation

Die Reaktivität von CNP gegenüber der Oxidation mit molekularem Sauerstoff wird im Allgemeinen thermo-analytisch bestimmt, siehe auch Kap. 2.2.2. Niessner und Mitarbeiter schlugen vor, die Reaktivität von CNP in durch-

strömten Festbettreaktoren zu analysieren (Knauer et al. 2009, Schmid et al. 2011, Bladt et al. 2012, 2014, Ess et al. 2016, Seher et al. 2016, Rinkenburger et al. 2017), was dann von weiteren Arbeitsgruppen, beispielsweise Ben-said et al. (2013), aufgegriffen wurde. Trotzdem dient in der Literatur²⁴ & ²⁵ meist TGA zur experimentellen Bestimmung der Reaktivität von CNP. Die Übereinstimmung der beiden Methoden ist jedoch hervorragend, wie Hagen et al. (2020) zeigen konnten.

Wird TGA zur Quantifizierung der Reaktivität von CNP verwendet, können grundsätzlich zwei Strategien verfolgt werden. Einerseits ist eine isotherme Oxidation der Teilchen möglich, wobei die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Oxidationstemperaturen die Bestimmung eines kinetischen Datensatzes für jedes Partikelsystem ermöglicht²⁴. Andererseits bieten nichtisotherme, dynamische Experimente die Möglichkeit, die Reaktivität und kinetischen Datensätze auf Basis eines einzelnen Experiments abzuleiten²⁵.

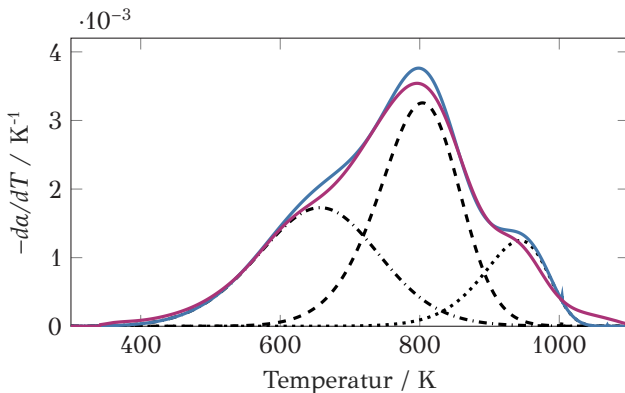


Abbildung 4.8: Experimentell und numerisch ermittelte TPO-Profile von SDS-Ar, siehe Kap. 4.1. Die Profile zeigen — das Experiment, die mit Gl. 4.8 angepassten Einzeloxidationsprofile der drei ermittelten Topologieklassen ··· A, - - - B und - · - C sowie — die Summe der angepassten Einzeloxidationsprofile. Die kinetischen Datensätze der drei Einzeloxidationsprofile sowie des Summenprofils sind der Tab. D.4 des Anhangskapitels D.3 oder Hagen et al. (2020, 2022) zu entnehmen.

²⁴ Siehe hierzu Song et al. (2006), Al-Qurashi und Boehman (2008), Jaramillo et al. (2015), Gaddam et al. (2016) sowie Zöllner und Brüggemann (2017).

²⁵ Siehe hierzu Kalogirou und Samaras (2009), Rodríguez-Fernández et al. (2011), Bogarra et al. (2018), Zygogianni et al. (2019) sowie Hagen et al. (2020, 2021a,c).

Grundlage dafür ist die Temperatur-programmierte Oxidation (TPO) mit konstanter Heizrate $\beta = dT/dt = \text{const.}$ Abbildung 4.8 zeigt in Rot ein TPO-Umsatzprofil eines beispielhaften CNP-Systems. Hierbei ist da/dT in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt, wobei a der dimensionslose Umsatzparameter ist, siehe auch Kap. 4.1. Unter Zuhilfenahme der Beziehung:

$$\frac{da}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{da}{dt}, \quad (4.7)$$

kann nun der in Gl. 2.26 gezeigte globalkinetische Modellansatz umformuliert werden:

$$\frac{da}{dT} = \beta^{-1} \sum_{i=1}^{\infty} -k_{0,ox,i} \exp\left[-\frac{E_{A,i}}{\mathfrak{R} T}\right] x_{P_i} a^{\gamma_i}, \quad \text{wobei } \sum_{i=1}^{\infty} x_{P_i} = 1, \quad (4.8)$$

was wiederum die Anpassung an das experimentell ermittelte TPO-Profil ermöglicht (Hagen et al. 2020, Koch et al. 2022). Für das in Abb. 4.8 dargestellte CNP-System wurde $i = 3$ ermittelt. Es wird demnach davon ausgegangen, dass das CNP-System in drei Topologieklassen eingeteilt werden kann. Dabei kann jeder Topologiekategorie eine unterschiedliche, aber innerhalb der Klasse homogene Nanostruktur zugeordnet werden. Folglich ist jede Topologiekategorie unterschiedlich reaktiv und oxidiert unabhängig von der/den anderen. Die numerische Anpassung der Profile erfolgt mithilfe multipler nicht-linearer Regression mit dem Algorithmus von Levenberg (1944) und Marquardt (1963) (Hagen et al. 2021a). Abbildung 4.8 zeigt neben dem numerisch angepassten Summenprofil auch die drei Einzelprofile, die den Kohlenstofftopologieklassen A, B und C zuzuordnen sind.

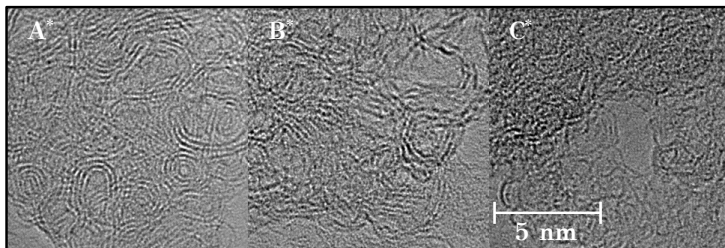


Abbildung 4.9: ROI aus HRTEM Aufnahmen von SDS-Ar gemäß Hagen et al. (2022). Die drei Kohlenstofftopologien A*, B* und C* unterscheiden sich in ihrer mittleren Strukturgröße \bar{A} . Die Massenteile der drei Topologieklassen A*, B* und C* sind mit ≈ 15 wt.-%, ≈ 50 wt.-% und ≈ 35 wt.-% anzugeben (Hagen et al. 2020).

Abbildung 4.9 zeigt drei ROI aus HRTEM Aufnahmen des via TPO untersuchten CNP-Systems. Es sind drei deutlich unterscheidbare Kohlenstofftopologien A^* , B^* und C^* zu erkennen. Die quantitative Auswertung der Längenverteilungen der BSU für die drei in den ROI dargestellten Kohlenstofftopologieklassen sind in Hagen et al. (2022) gezeigt. Die dabei ermittelten mittleren Längen \bar{L} von A^* , B^* und C^* können mit den Einzeloxidationsraten aus den TPO Experimenten (Hagen et al. 2020, 2021c) verglichen werden. Da lange BSU weniger reaktiv sind als kurze, kann davon ausgegangen werden, dass die Kohlenstofftopologie A^* bei vergleichsweise hohen Temperaturen oxidieren und ursächlich für das Einzeloxidationsprofil A ist. Nach diesem Prinzip kann das Umsatzprofil C der Topologiekategorie C^* mit vergleichsweise kurzen BSU zugeordnet werden, woraus dann auch $B \rightarrow B^*$ folgt.

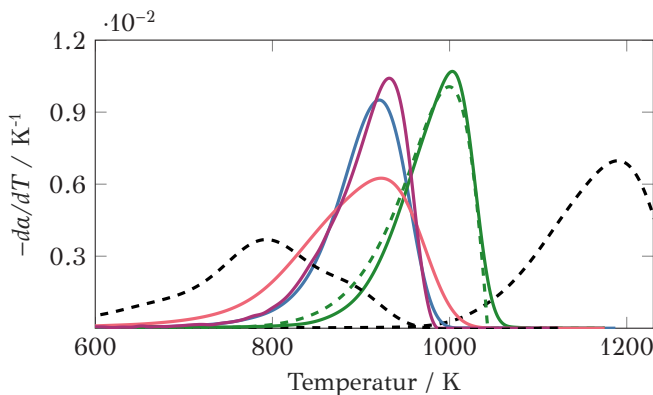


Abbildung 4.10: TPO-Profil verschiedener in dieser Arbeit untersuchter CNP-Systeme, die in Kap. 4.1 oder Hagen et al. (2021c) vorgestellt werden. Die Profile zeigen — MFS-E20₃ bar, — MFS-C₂H₂, — CB-S170, — CB-SB250. Die in - - - dargestellte Kurve zeigt das numerisch angepasste Profil von CB-SB250 gemäß Gl. 2.26 mit $i = 1$. Die zur Berechnung des RI herangezogenen Referenzumsatzprofile sind in - - - dargestellt. Hierbei ist das maximal reaktive System GDIS-SO1310 (Koch et al. 2022), Graphit, die kristalline und unreaktivste Kohlenstofftopologie, repräsentiert das minimal reaktive Referenzsystem (Hagen et al. 2021c).

Der Reaktivitätsindex RI wurde in Gl. 2.28 als vergleichendes Reaktivitätsmaß eingeführt²⁶. Diese normierte Größe fordert ein maximales und

²⁶ In der Literatur wird häufig die Temperatur bei maximaler Umwandlungsrate, T_{max} , als Maß für die Reaktivität von CNP gegenüber der Oxidation durch molekularen Sauerstoff herangezogen (Su et al. 2004, Knauer et al. 2009, Schmid et al. 2011, Bladt et al. 2012, 2014, Niessner 2014,

minimales Bezugssystem, die in Abb. 4.10 vorgestellt werden. Hierbei ist das maximal reaktive System GDIS-SOI310, siehe Tab. 4.1 und 4.3. Als zweites Bezugssystem dient Graphit, die kristalline und demnach unreaktivste Kohlenstofftopologie. Abbildung 4.10 zeigt fünf weitere TPO-Profile von CNP-Systemen homogener Nanostruktur. Für jedes der dargestellten CNP-Systeme wird gemäß Gl. 4.8 also nur eine Topologiekategorie, also $i = 1$, ermittelt. Ein numerisch angepasstes Profil zeigt die grüne Kurve in Abb. 4.10. Darüber hinaus kann verdeutlicht werden, dass CNP im Temperaturfenster zwischen $T = 400 \dots 1150$ K oxidieren und einen breiten Reaktivitätsbereich abdecken.

Weitere Details zur experimentellen Methodik und zu den Materialien, die für die Reaktivitätsanalyse mittels TPO in der Thermowaage verwendet wurden, finden sich im Anhangskapitel C.7.1.

4.6.2 Einzelpartikeloxidation: Thermowaage als Oxidationsreaktor

Zur gezielten Verfolgung der Meso-, Mikro- und Nanostrukturebene während der Oxidation wurden bei der Einzelpartikeloxidation nach Hagen et al. (2021b) einzelne CNP, die auf einem temperaturstabilen TEM-Gitter aus SiO_2 dispergiert wurden, schrittweise in der Thermowaage oxidiert. Bei diesen Experimenten wurde die Oxidation in Abhängigkeit des zeitlichen Oxidationsfortschritts t_{ox} verfolgt. Nach jedem partiellen Oxidationsschritt wurden die initial via HRTEM untersuchten Teilchen und Aggregate erneut analysiert. So wurde die Verfolgung einzelner Aggregate, Primärteilchen und BSU möglich. Die Entwicklung eines exemplarischen und binarisierten Aggregats während der Einzelpartikeloxidation nach Hagen et al. (2021b) visualisiert die Abb. 4.11.

Ess et al. 2016, Koch et al. 2020, Hagen et al. 2020). Es ist offensichtlich, dass diese Größe auch mit den kinetischen Parametern verknüpft sein muss, da eine Erhöhung der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A auch einen Anstieg von T_{max} bedeutet. Da T_{max} jedoch von den experimentellen Bedingungen abhängig ist und sich bei TPO-Experimenten mit zunehmender Heizrate zu höheren Werten verschiebt, müssen für einen Vergleich von T_{max} die entsprechenden experimentellen Randbedingungen angegeben und mitberücksichtigt werden. Nicht nur aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf die Darstellung von T_{max} verzichtet. Abbildung 4.10 zeigt, dass bei dem in Hellrot dargestellten TPO-Profil von MFS- C_2H_2 bereits bei $T < 700$ K die Oxidation einsetzt. Das in Blau dargestellte TPO-Profil von CB-S170 unterscheidet sich lediglich um $\Delta T_{max} = 2$ K von MFS- C_2H_2 , reagiert jedoch erst bei sehr viel höheren Temperaturen mit Sauerstoff in einer Oxidationsreaktion. Somit beruht die Wahl von R_I nicht exklusiv auf der leichteren Vergleichbarkeit, sondern auch auf einer erhöhten Sensitivität gegenüber dem Reaktionspfad der Oxidation beziehungsweise der Gestalt der Umsatzkurve.



Abbildung 4.11: Zeitliche Entwicklung eines exemplarischen und binarisierten CB-P25 Aggregats während der Einzelpartikeloxidation (Hagen et al. 2023c).

Im Vergleich zu den von Sediako et al. (2017, 2019) und Toth et al. (2019) durchgeführten *in situ* Oxidationsexperimenten, in denen Einzelpartikeln in einem speziellen Elektronenmikroskop bei Drücken von $p_{\infty} \leq 10$ Pa oxidiert wurden, bietet die Einzelpartikeloxidation nach Hagen et al. (2021b), die in dieser Arbeit Anwendung fand, den Vorteil, dass die Oxidation bei Atmosphärendruck erfolgte und eine Wechselwirkung des hochenergetischen Elektronenstrahls mit der Gasphase und/oder den BSU ausgeschlossen werden konnte. Letztere wurde von Sediako et al. (2017) ausführlich besprochen und scheint der größte und entscheidende Nachteil der *in situ* Methode zu sein. Dabei konnten die Autoren einen oxidativen Angriff ionisierter Spezies oder eine Degradierung der BSU im Elektronenstrahl, wie sie beispielsweise von Wan et al. (2018) gefunden wurde, nicht ausschließen. Vielmehr ist die Zeit bis zur vollständigen Konversion nach Sediako et al. (2017) eine Funktion der Beschleunigungsspannung. Derartige Artefakte konnten bei der in dieser Arbeit angewandten Einzelpartikeloxidation (Hagen et al. 2021b), deren Methodik von Jung et al. (2004) in abgewandter Form auf Trägheitsdurchmesser angewandt wurde, ausgeschlossen werden - auch wenn dieser immense Vorteil durch die limitierte Zeitauflösung geschmälert wird.

Einzelheiten zur experimentellen Methodik und zu den Materialien für die Verwendung der Thermowaage als Oxidationsreaktor für einzelne Partikeln finden sich im Anhangskapitel C.7.2 oder Hagen et al. (2021b) zu entnehmen.

5 | Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & strukturassoziierten Eigenschaften

Das Ziel dieses Kapitels ist es, Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen und strukturassoziierten Eigenschaften abzuleiten. In einem ersten Schritt werden die analysierten Strukturmerkmale der selektiv ausgewählten Kohlenstoffnanopartikeln untersucht. Dabei wird - vergleichbar zum Rest der Arbeit - zuerst die Meso-, dann die Mikro- und abschließend die Nanostruktur der Teilchen vorgestellt. Anschließend werden mögliche Korrelationen zwischen optischen Teilcheneigenschaften und den Strukturebenen untersucht. Abschließend werden die Zusammenhänge zwischen Reaktivität, dem strukturellen Aufbau und den optischen Eigenschaften entschlüsselt.

5.1 Charakterisierung der Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln

5.1.1 Struktur der Aggregate

Sowohl die Struktur als auch die logarithmisch normalverteilte Größenverteilung der Aggregate wird gemäß Abb. 3.1 mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Dabei bestätigen HRTEM Aufnahmen die fraktale Gestalt aller in Tab. 4.1 aufgeführten CNP-Systeme. Die in Hagen et al. (2020) exemplarisch dargestellten Sorptionsisothermen zur Bestimmung der spezifischen Festkörperoberfläche nach Brunauer et al. (1938) bestätigen diesen Befund. Gemäß Thommes et al. (2015) implizieren die H3-Hysteresen der als Typ II klassifizierbaren Sorptionsisothermen eine fraktale, makroporöse Aggregatsstruktur. Des Weiteren stimmen die in Hagen et al. (2021a) bestimmten fraktalen Dimensionen der analysierten Aggregate von $D_f = 1.68...1.85$ mit

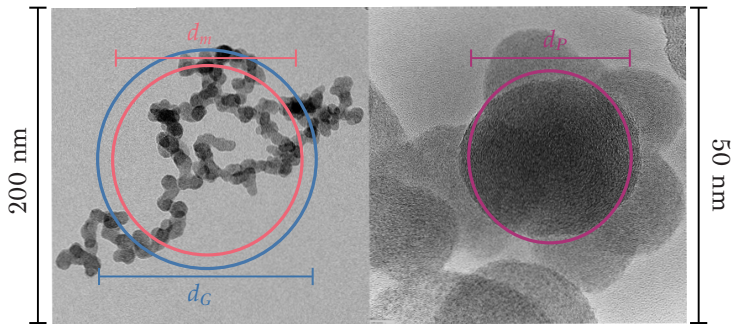


Abbildung 5.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines Aggregats auf der linken und einer ROI auf der rechten Hälfte. Es sind der Trägheits- d_G , der Mobilitäts- d_m sowie ein Primärpartikeldurchmesser d_p veranschaulicht.

den in Amin et al. (2019), Charalampopoulos und Chang (1991), Köylü et al. (1995, 1997) sowie Yon et al. (2011) genannten Werten hervorragend überein.

Die Größenverteilung der Trägheitsdurchmesser $P(d_G)$ wird in dieser Arbeit via differentieller Mobilitätsanalyse in dem in Abb. 4.2 vorgestellten Experiment bestimmt. Dies hat den Vorteil, dass die Verteilungsfunktion des Aerosols bestimmt wird und Koagulationsartefakte bei der thermophoretischen Probenahme oder HRTEM Probenvorbereitung ausgeschlossen werden können. Basierend auf der von Mackowski (2006) vorgestellten Korrelation wird eine Transformation der Mobilitätsgrößenverteilung $P(d_m)$ in die Verteilung des Gyrationdurchmessers $P(d_G)$ möglich, siehe Gl. 3.14. Den Zusammenhang zwischen Mobilitäts-, Gyration- und Primärteilchendurchmesser visualisiert Abb. 5.1. Die geometrischen Mittel aller analysierten $P(d_G)$ liegen in der Größenordnung von $CMD_G = 170 \dots 300$ nm (Hagen et al. 2021c) und damit im für CNP üblichen Bereich²⁷.

5.1.2 Struktur der Primärteilchen

Vergleichbar zur Mesostruktur wird auch die Mikrostruktur mit unterschiedlichen Methoden untersucht, siehe Abb. 3.1. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, sind die Sorptionsisothermen von CNP nach Thommes et al.

²⁷ Siehe hierzu Köylü et al. (1997), Harris und Maricq (2001), Smallwood et al. (2002), Higgins et al. (2002), di Stasio (2002), Higgins et al. (2003), Krüger et al. (2005), Rissler et al. (2013), Ma et al. (2013) sowie Matti Maricq (2014).

(2015) als Typ II Sorptionsisotherme zu klassifizieren. Dies gilt für alle in Tab. 4.1 aufgeführten CNP-Systeme und beweist, dass die quasi-sphärischen Primärteilchen keine poröse Struktur aufweisen, da dies eine abweichende Isothermengestalt zur Folge hätte (Thommes et al. 2015). Dieser Befund kann mithilfe von HRTEM Aufnahmen einzelner Primärpartikeln bestätigt werden, die den Schluss einer porösen Partikelstruktur ebenfalls nicht zulassen, siehe beispielsweise Abb. 5.3. Neben der Interpretation des Sorptionsisothermenverlaufs zur Ableitung der Porenkonfiguration kann die spezifische Festkörperoberfläche S_v via Multischichtsorptionsmodell nach Brunauer et al. (1938) analysiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten spezifischen Oberflächen entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten für motorisch oder in Modellflammen synthetisierten CNP von $S_v = 20 \dots 240 \text{ m}^2/\text{g}$ (Stanmore et al. 2001, Rinkenburger et al. 2017, Hagen et al. 2021a). Die spezifischen Oberflächen der im Funkenplasma generierten, sehr kleinen Primärteilchen sind mit $S_v > 400 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich erhöht. Wird nun der Primärteilchendurchmesser als Funktion der spezifischen Oberfläche aufgetragen, so gehorchen die analysierten Werte in guter Näherung $S_v \propto CMD_P^{-1}$. Dies unterstreicht im Umkehrschluss die Hypothese, dass die spezifische Oberfläche eines CNP-Systems von den Primärteilchendurchmessern und nicht von einer porösen inneren Teilchenstruktur abhängig ist. Der Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Primärteilchendurchmesser wird neben den absoluten S_v der analysierten CNP-Systeme im Anhangskapitel D.1.2 vorgestellt.

Abbildung 5.2 zeigt die Primärpartikelgrößenverteilungen zweier ausgewählter CNP-Systeme, die anhand von HRTEM Aufnahmen und der in Kap. 3.1.4.4 beschriebenen Strukturanalyse analysiert wurden. Die ausgewerteten Histogramme können dabei, wie von der Theorie vorausgesagt, hervorragend mit einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden. Neben der *ex situ* Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird $P(d_p)$ in dieser Arbeit auch laseroptisch via TiRe-LII und damit berührungslos bestimmt. Werden die geometrischen Mittelwerte der via HRTEM und TiRe-LII gemessenen logarithmisch-normalverteilten Primärpartikelgrößenverteilungen in einem Paritätsdiagramm verglichen, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, siehe Anhangskapitel D.1.2 oder Hagen et al. (2021c). Diese unterstreicht gleichzeitig, dass die *in situ* Detektion der Mikrostrukturebene via TiRe-LII mit hinreichender Genauigkeit gelingt und somit die Aussagen von Vander Wal et al. (1999), Liu et al. (2006b) und Bauer et al. (2019) bestätigt werden.

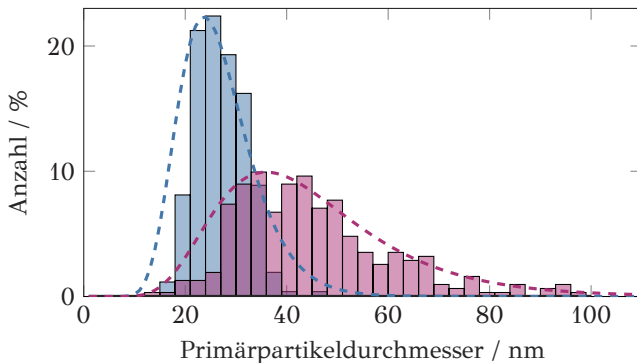


Abbildung 5.2: Analytierte Primärpartikelgrößenverteilungen von ■ MFS-E20 und ■ CB-SB250 inklusive Anpassung via logarithmischer Normalverteilung (Hagen et al. 2021c). Hierbei wurden die Histogramme gemäß Gl. 2.3 mit - - - mit $\text{CMD}_p = 25.6 \text{ nm}$ und $\sigma_{g,p} = 1.32$ sowie - - - $\text{CMD}_p = 41.7 \text{ nm}$ und $\sigma_{g,p} = 1.47$ angepasst.

Die Anhangskapitel D.1.1 und D.1.2 sowie Hagen et al. (2021c) fassen die meso- und mikrostrukturellen Eigenschaften der in dieser Arbeit charakterisierten CNP-Systeme zusammen.

5.1.3 Nanostrukturelle Konfiguration

Die Nanostruktur beschreibt die Ausdehnung, Krümmung sowie den Separationsabstand der in die Primärteilchen eingebetteten Graphen-ähnlichen Basisstruktureinheiten. Zur Bestimmung dieser nanostrukturellen Merkmale wird HRTEM in Kombination mit dem in Kap. 3.1.4.5 vorgestellten Mustererkennungsalgorithmus, KaMEA, verwendet. In Bezug auf CNP ist HRTEM die einzige Technik, die einen direkten Einblick in die innere Primärteilchenstruktur mit molekularer Auflösung ermöglicht (Toth 2021).

Abbildung 5.3 zeigt ausgewählte ROI von HRTEM Aufnahmen fünf verschiedener CNP-Systeme, anhand derer die nanostrukturelle Teilchenkonfiguration diskutiert werden soll. Dabei lässt der qualitative Eindruck vermuten, dass die nanostrukturelle Ordnung von links nach rechts zunimmt. Die Basisstruktureinheiten werden kürzer, gekrümmter und der Separationsabstand nimmt augenscheinlich zu.

Die mit KaMEA berechneten Häufigkeitsverteilungen der drei Nanostrukturmerkmale, also i. der Strukturlänge Λ , ii. der Tortuosität τ , sowie iii. des Separationsabstandes χ , sind in den Abb. 5.4 bis 5.6 dargestellt. Jede

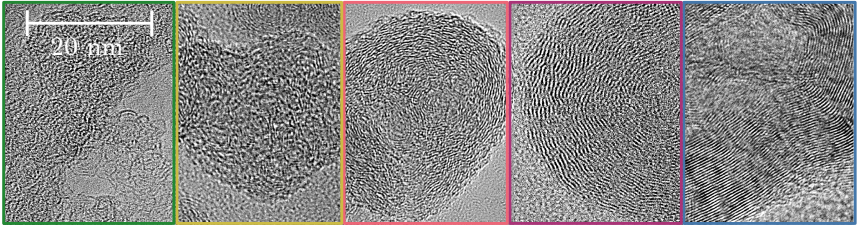


Abbildung 5.3: Ausgewählte ROI der HRTEM Aufnahmen fünf verschiedener CNP-Systeme (Hagen et al. 2021a). Die ROI zeigen von links nach rechts Ausschnitte der Nanostruktur von CB-C₂H₂, CB-P25, MFS-iOCT, MFS-C₂H₂ sowie SDS-Ar. Die Farbgebung der ROI findet sich in den nachfolgenden Abb. 5.4 bis 5.6 vorgestellten Verteilungsfunktionen der Nanostrukturmerkmale wieder.

der Verteilungen wurde mindestens aus fünf HRTEM Phasenkontrastbildern analysiert, wobei $> 10,000$ BSU untersucht wurden (Hagen et al. 2021a,c).

Die **Häufigkeitsverteilungen der Länge** der BSU, die in Abb. 5.4 dargestellt ist, bestätigt den zuvor beschriebenen qualitativen Eindruck quantitativ. Ausgehend von den in Abb. 5.3 dargestellten ROI, nimmt die Länge der BSU von links nach rechts ab, die $P(\Lambda)$ verschieben sich also zu kleineren Strukturlängen. Die Form der ermittelten Häufigkeitsverteilungen der Strukturlänge stimmt mit denen anderer Studien⁷ überein - sie ähneln Poisson- oder Exponentialverteilungen. Bei diesen Verteilungsfunktionen handelt es sich um Ein-Parameter-Verteilungen, so dass die mittlere Länge $\bar{\Lambda}$ zur Charakterisierung der Verteilungen ausreichend zu sein scheint. Die in dieser Arbeit ermittelten Mittelwerte sind mit $\bar{\Lambda} = 4.5 \dots 7.0 \text{ \AA}$ allerdings etwas kleiner als die in der Literatur, beispielsweise die von Pfau et al. (2018) mit $\bar{\Lambda} \approx 9 \dots 10 \text{ \AA}$, angegebenen Werte. Dies ist vermutlich auf den vergleichsweise großen Anteil kurzer Strukturen mit $\Lambda \leq 5 \text{ \AA}$ zurückzuführen. Besonders kurze Strukturen werden im Algorithmus aufgrund des neu eingeführten Bildvergleichs rekonstruiert, wohingegen sie bei anderen Mustererkennungsalgorithmen nach Gauß'scher Tiefpassfiltration dem Hintergrund zugeordnet werden. Des Weiteren analysiert KaMEA Vollbildphasenkontrastbilder ($120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$), die auch eine Vielzahl an kurzen Struktureinheiten enthalten. Dadurch entfällt gleichzeitig die subjektive Auswahl einer ROI, was wiederum benutzerspezifische Fehler ausschließt und somit eine reproduzierbare Analyse der Nanostruktur ermöglicht. In anderen Studien⁷ wird mehrheitlich eine manuell gewählte ROI um Partikelpositionen mit prägnanter nanostruktureller Ausprägung gelegt, wodurch die Analyse kurzer BSU teilweise ausgeschlossen wird.

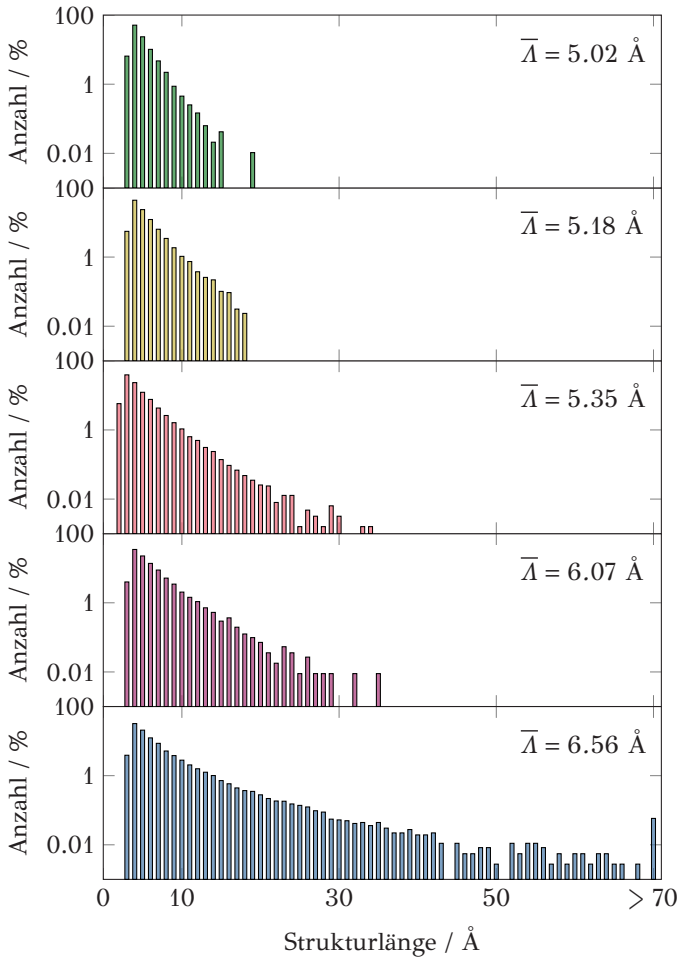


Abbildung 5.4: Häufigkeitsverteilungen der Länge Λ der Basisstruktureinheiten für die in Abb. 5.3 in identischer Farbe dargestellten ROI der CNP-Systeme. Die Verteilungen wurden anhand von HRTEM Aufnahmen in Kombination mit dem in Kap. 3.1.4.5 vorgestellten Mustererkennungsalgorithmus, KaMEA, berechnet und entstammen Hagen et al. (2021a).

Die mittlere Strukturgröße der in Abb. 5.3 visualisierten Teilchensysteme nimmt von links, $\bar{\Lambda} = 5.0 \text{ \AA}$, nach rechts, $\bar{\Lambda} = 6.6 \text{ \AA}$, stetig ab, siehe Abb. 5.4. Die Verkleinerung der Mittelwerte kann zum einen auf eine Reduktion der maximalen Strukturgröße zurückgeführt werden, zum anderen ist sie vom Verhältnis der Anzahldichte langer, $\Lambda \geq 15 \text{ \AA}$, zu kurzer, $\Lambda < 10 \text{ \AA}$, Strukturen abhängig.

Die Tortuosität charakterisiert die Krümmung einer BSU. Dabei ist HRTEM die einzige analytische Methode zur Quantifizierung dieser Größe (Yehliu et al. 2011b). Werden die **Häufigkeitsverteilungen der Tortuosität** für die in Abb. 5.3 dargestellten CNP-Systeme analysiert, so lassen sich keine eindeutigen Unterschiede für die fünf Proben ableiten. Die Form der in Abb. 5.5 dargestellten Verteilungen entspricht dabei denen anderer Veröffentlichungen⁸. Bei Betrachtung der Mittelwerte $\bar{\tau}$ ist jedoch ein leichter Trend erkennbar, auch wenn sich dieser innerhalb eines engen Wertebereichs bewegt. So nehmen die Mittelwerte der Tortuosität von $\bar{\tau} = 1.34$ zu $\bar{\tau} = 1.29$ stetig ab, wenn die in Abb. 5.3 dargestellten Teilchensysteme von links nach rechts betrachtet werden. Da ein wachsender Tortuositätswert eine zunehmende Krümmung der BSU repräsentiert, wird erneut der anhand der HRTEM Aufnahmen gewonnene qualitative Eindruck bestätigt.

Abbildung 5.6 zeigt die berechneten **Häufigkeitsverteilungen des Separationsabstandes**, deren Form in guter Näherung denen anderer Studien⁹ entspricht. Die gekrümmten, kurzen BSU, des in Abb. 5.3 links dargestellten Teilchens, sind statistisch zufällig innerhalb des Primärpartikels verteilt. Hierbei ergibt sich ein mittlerer Separationsabstand von $\bar{\chi} = 4.54 \text{ \AA}$. Mit wachsender Strukturgröße und abnehmender Tortuosität reduziert sich auch der Abstand zwischen den BSU und nähert sich allmählich dem Abstand der Basalebene in Graphit von $\chi = 3.35 \text{ \AA}$ an. Die Form der $P(\chi)$ wird schmaler und ihre Mittelwerte verschieben sich stetig zu kleineren Abständen. Der Separationsabstand kann somit - neben Λ - als Maß für die Graphitisierung eines Kohlenstoffnanopartikels interpretiert werden.

Eine weitere Messgröße, die Rückschlüsse auf die Graphitisierung von Kohlenstoffnanopartikeln erlaubt, ist das molare C/H-Verhältnis. Abbildung 5.7 zeigt das C/H-Verhältnis der untersuchten Partikelsysteme in Abhängigkeit der mittleren Länge der Basisstruktureinheiten. Unter Zuhilfenahme der *ad hoc* Hypothese eines linearen Zusammenhangs zwischen den beiden Größen ergibt sich eine sehr gute Korrelation. Je länger die BSU eines Partikelsystems, desto größer das C/H-Verhältnis und *vice versa*. Mit wachsender Strukturgröße reduziert sich die relative Anzahl der Randpositionen des polyaromatischen

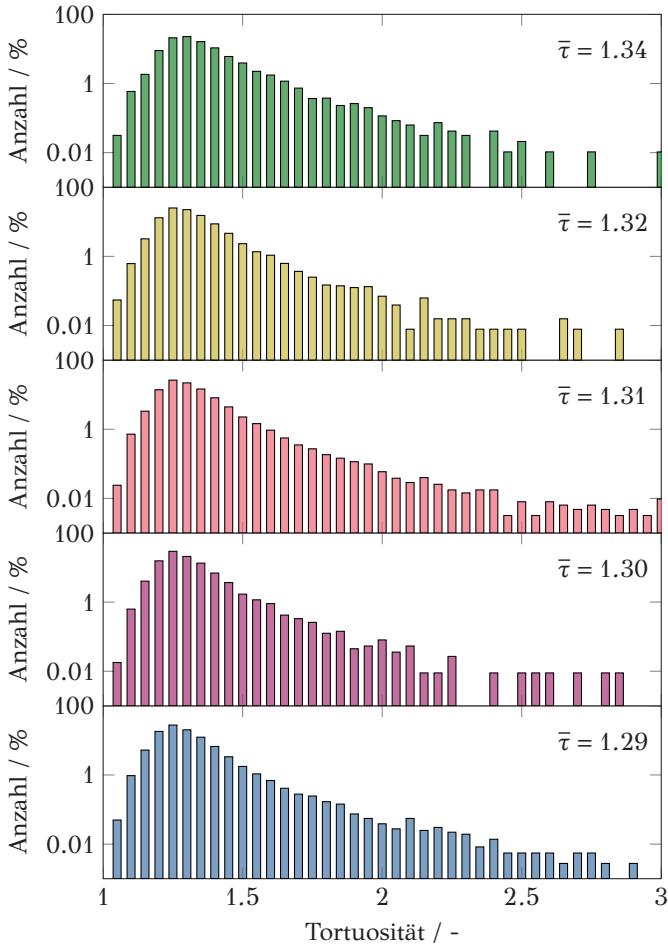


Abbildung 5.5: Häufigkeitsverteilungen der Tortuosität τ der Basisstruktureinheiten für die in Abb. 5.3 in identischer Farbe dargestellten ROI der CNP-Systeme. Die Verteilungen wurden anhand von HRTEM Aufnahmen in Kombination mit dem in Kap. 3.1.4.5 vorgestellten Mustererkennungsalgorithmus, KaMEA, berechnet.

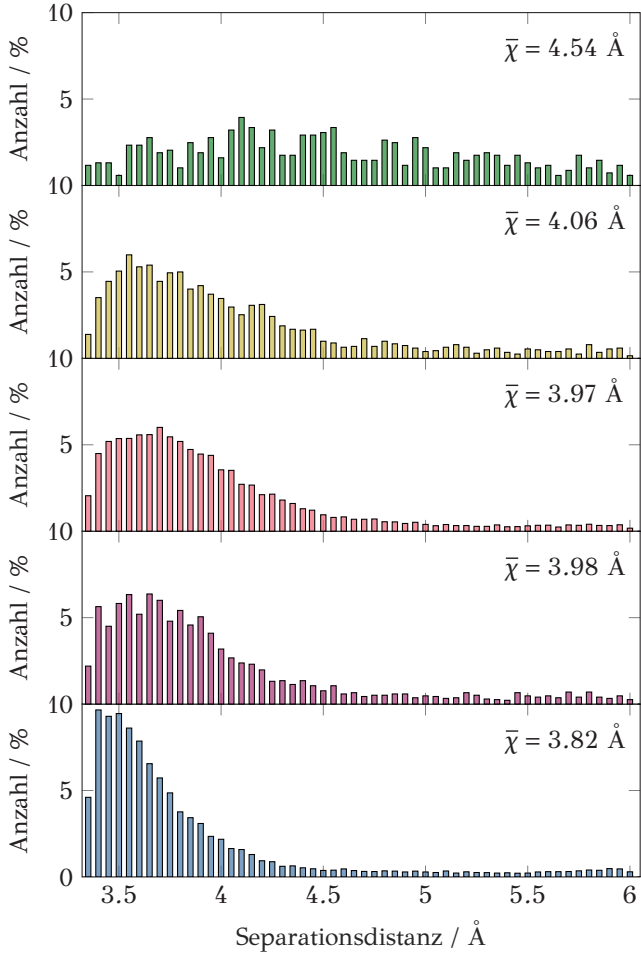


Abbildung 5.6: Häufigkeitsverteilungen des Separationsabstandes χ zwischen den Basisstruktureinheiten für die in Abb. 5.3 in identischer Farbe dargestellten ROI der CNP-Systeme. Die Verteilungen wurden anhand von HRTEM Aufnahmen in Kombination mit dem in Kap. 3.1.4.5 vorgestellten Mustererkennungsalgorithmus, KAMEA, berechnet und entstammen Hagen et al. (2021a).

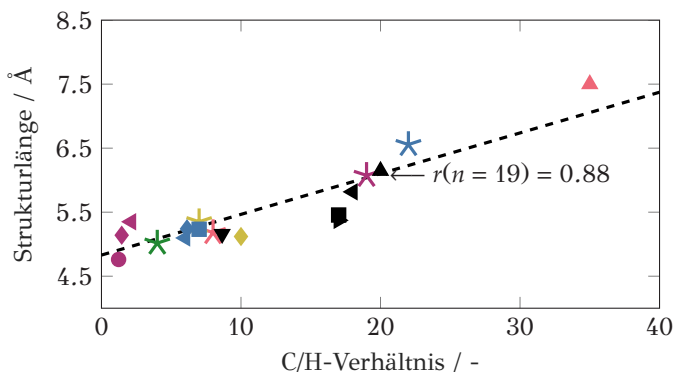


Abbildung 5.7: C/H-Verhältnis in Abhängigkeit der mittleren Strukturlänge \bar{A} unter Angabe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Werte für die in den Abb. 5.3 bis 5.6 dargestellten CNP-Systeme, sind als * in identischer Farbe dargestellt. Die weiteren Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

Clusters, an denen Wasserstoffatome gebunden werden können. Ausgehend von dieser Erkenntnis kann das C/H-Verhältnis einzelner BSU unterschiedlicher Länge theoretisch abgeschätzt werden. Dabei wird eine BSU als planares polyaromatisches Sechsringsystem mit unterschiedlicher Ringanzahl in horizontaler und vertikaler Richtung approximiert. Schlussendlich können jedem C/H-Verhältnis zwei Strukturlängen zugeordnet werden. Exemplarisch wird für MFS-iOCT Teilchen ein Wert von $C/H = 7.0$ ermittelt. Unter Zuhilfenahme der theoretisch abgeschätzten C/H-Verhältnisse für BSU unterschiedlicher Länge sollte eine Struktureinheit eines solchen Teilchens im statistischen Mittel eine Länge von $A \approx 20 \text{ \AA}$ aufweisen, also aus $\approx 8 \times 8$ aromatischen Sechsringen aufgebaut sein. Die Häufigkeitsverteilung der Strukturlängen, die in Abb. 5.4 visualisiert ist, zeigt, dass die mittlere Länge, die via HRTEM und KaMEA analysiert wurde, um ungefähr ein Drittel bis ein Viertel kleiner ist. Zur Erklärung dieses Sachverhalts können unterschiedliche Ursachen diskutiert werden.

Die analysierte Länge von BSU, die nicht parallel, sondern aufgrund von Rotation im Primärteilchen schräg zum Elektronenstrahl angeordnet sind, wird systematisch unterschätzt. In Kap. 3.1.4.3 wurde gezeigt, dass die in der Elektronenmikroskopie projizierte Längenausdehnung A^* mit $\pi/2$ gewichtet werden muss, um die tatsächliche Länge der BSU zu bestimmen, siehe Gl. 3.9. Dadurch steigt \bar{A} und ist im Vergleich zu der über das C/H-Verhältnis

theoretisch abgeschätzten Länge nur noch um etwa die Hälfte reduziert. Zudem beeinträchtigt der komplexe Phasenkontrasttransfer die Interpretierbarkeit der anhand von HRTEM Aufnahmen analysierten Nanostruktur. In Kap. 3.1.4.3 wurde erläutert, dass BSU mit einer Strukturgröße von $> 10 \text{ \AA}$ mit zunehmend weniger Phasenkontrast übertragen werden. Es ist daher möglich, dass deren Häufigkeit bei der Analyse unterschätzt wurde, was die kleineren Werte von \bar{A} im Vergleich zu den theoretisch abgeschätzten Werten erklären könnte. Auch der Einbau von Heteroatomen kann als Grund für die Inkonsistenz zwischen Strukturgröße und C/H-Verhältnis angeführt werden. Für die in dieser Arbeit analysierten Partikelsysteme wird ein molarer Sauerstoffanteil von $y_O = 0 \dots 0.1$ ermittelt. Der Stickstoffanteil ist hingegen mit $y_N < 5 \cdot 10^{-4}$ zu vernachlässigen. Sind die Sauerstoffatome in einer Ketogruppe innerhalb der BSU gebunden, reduziert sich das C/H-Verhältnis deutlich. Abschließend muss der Messfehler der Elementaranalyse in diesem Zusammenhang diskutiert werden. Für das oben besprochene Partikelsystem mit C/H = 7.0, ist der analysierte Wasserstoffmassenanteil $\approx 1 \text{ wt.-%}$. Unter Berücksichtigung des Messfehlers von $\approx 0.3 \text{ wt.-%}$ und der Standardabweichung aus drei Messungen, muss für die Bestimmung der C/H-Verhältnisse eine Messunsicherheit von $> 20 \text{ %}$ angegeben werden. Somit ist der Bestimmung des C/H-Verhältnisses wohl die größte Unsicherheit zuzuschreiben.

In Summe, also unter Einbeziehung der genannten Fehlerpotentiale, ist zwar eine systematische Unterschätzung der via HRTEM und KaMEA bestimmten \bar{A} wahrscheinlich, jedoch lässt sich die diskutierte Diskrepanz zwischen dem ermittelten C/H-Verhältnis eines Teilchensystems und seiner analysierten Strukturgrößenverteilung erklären.

Die Abhängigkeit des C/H-Verhältnisses vom Separationsabstand sowie eine Zusammenfassung der Nanostrukturmerkmale, C/H-Verhältnisse und molaren Sauerstoffanteile sind im Anhangskapitel D.1.3 zu finden.

5.2 Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & optischen Teilcheneigenschaften

Dieses Kapitel untersucht mögliche Korrelationen zwischen den optischen Teilcheneigenschaften und den Strukturebenen. Entgegen der Logik vorangegangener Kapitel wird die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der

Nanostrukturebene zuerst behandelt, wobei sich eine Diskussion zu potentiellen Korrelationen zur Mikro- und Mesostruktur anschließt. Hintergrund sind die bereits in den theoretischen Grundlagen vorgestellten physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Absorption π -konjugierter Systeme. Zur Ableitung der Abhängigkeit zwischen der räumlichen Ausdehnung einer Basisstruktureinheit und ihres Absorptionsspektrums wurde sich dem Modell des Teilchens im Potentialtopf bedient. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Ringaddition an eine BSU die optische Bandlückenenergie reduziert und somit die Grenzanregungswellenlänge für einen elektronischen Übergang eine Rotverschiebung erfährt.

Hagen et al. (2021c) stellten erstmals einen nanostrukturellen Ansatz zur Interpretation der Brechungsindex-Absorptionsfunktion vor, siehe Kap. 2.2.1.4. Dabei wurde angenommen, dass ein CNP aus einer Vielzahl an π -konjugierten BSU zusammengesetzt ist. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass die Superposition der Einzelspektren von BSU wiederum das Summenspektrum einer BSU-Mischung, also eines generischen Teilchens, repliziert. Somit scheint es auf Grundlage des Absorptionsspektrums möglich zu sein, Rückschlüsse auf die relative Anzahldichte der in die CNP eingebetteten BSU ziehen zu können.

Abbildung 5.8 zeigt nun die UV-VIS-Spektren - genauer die normierten Absorptionsquerschnitte und die Brechungsindex-Absorptionsfunktion - für unterschiedlichste Kohlenstoffnanopartikelsysteme. Wie vorhergesagt, ist das Absorptionsvermögen aller CNP - unabhängig ihrer nanostrukturellen Konfiguration - im ultravioletten Spektralbereich hoch. Lange, wie kurze BSU können von den energiereichen Photonen angeregt werden. Gemäß dem Modell des Potentialtopfs können nur ausgedehnte π -Elektronensysteme von energieärmeren Photonen des sichtbaren und nahinfraroten Spektrums angeregt werden, was im Umkehrschluss die abfallenden Spektren erklärt.

Im Grundlagenkapitel 2.2.1.4 sowie in Hagen et al. (2021c) konnte des Weiteren gezeigt werden, dass die Grenzanregungswellenlänge eines Teilchens allein von seiner ausgedehntesten BSU abhängig ist. Somit ist ein Zusammenhang zwischen dem im nahinfraroten Spektralbereich differierenden Absorptionsvermögen und dem Mittelwert der Strukturängenverteilung wahrscheinlich und kann unter Zuhilfenahme von Abb. 5.4 bestätigt werden. Teilchen mit einer breitverteilten Strukturängenverteilung weisen selbst im nahinfraroten Spektralbereich ein hohes Absorptionsvermögen auf, wohingegen die Reduktion von $\bar{\lambda}$ ein abfallendes Spektrum bewirkt, siehe auch die mittleren Strukturängen in Abb. 5.8.

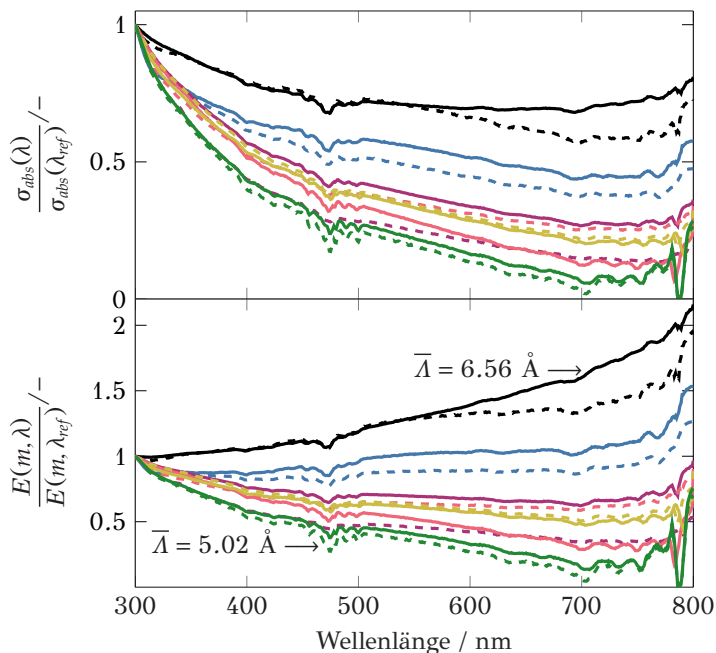


Abbildung 5.8: Aus streulichkorrigierten UV-VIS-Spektren abgeleiteter normierter Absorptionsquerschnitt sowie die Brechungsindex-Absorptionsfunktion von — CB-C₂H₂, - - - CB-P25, — CB-SB250, - - - CB-P45, — CB-P90, - - - CB-P85, — MFS-iOCT, - - - MFS-E20, — CB-S170, - - - MFS-C₂H₂, — SDS-N₂ und - - - SDS-Ar in Abhängigkeit der Wellenlänge. Die Referenzwellenlänge entspricht hierbei $\lambda_{ref} = 300$ nm. Neben den Spektren können auch die Absolutwerte Hagen et al. (2021c) entnommen werden.

Die Messung des wellenlängenaufgelösten Absorptionsspektrums erlaubt also die Abschätzung der nanostrukturellen Konfiguration der CNP. Aufgrund der teilweise sehr geringen Volumenkonzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Aerosole von $f_V < 10$ ppb sind lange Absorptionsstrecken zur Bestimmung der Absorptionsspektren erforderlich. Ausgehend von durchschnittlichen Absorptionsquerschnitten und Partikelgrößen bedarf es je nach gewünschter Lichtabschwächung einer Absorptionslänge von $L_x = 1 \dots 3$ m, weshalb eine invasive Probenahme und/oder Multipass- oder Cavity-Ring-Down-Spektroskopieansätze notwendig würden.

Alternativ kann aus den Absorptionsspektren ein Parameter abgeleitet werden, der das Abklingen im sichtbaren und nahinfraroten Spektral-

bereich erfasst und der schnell und berührungslos detektiert werden kann. Ein geeigneter Kandidat scheint dabei das Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei diskreten Wellenlängen $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ zu sein. Dieses ist mit DP-TiRe-LII sowie 3WE-TiRe-LII berührungslos und mit akzeptabler Zeitaufösung detektierbar. Hinzu kommt, dass der Volumenbruch nicht bestimmt oder bekannt sein muss, die Methoden somit frei jeglicher Kalibrierungsunwägbarkeiten sind. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die beiden Methoden deutlich empfindlicher als eine Extinktionsmessung sind, da sie nicht auf einer Absolutmessung kleiner Differenzen zwischen I und I_0 beruhen, sondern auf der starken Temperaturabhängigkeit des TiRe-LII Signals von $S_{LII} \propto T_P^5$. Außerdem - und das ist wohl das entscheidende Argument - erfasst es bei geschickter Wahl der Anregungswellenlängen das abfallende Absorptionsvermögen der Teilchen. Anhand von Abb. 5.8 wird klar, dass speziell $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, aber auch $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$, das Abklingen der Absorptionsspektren hervorragend erfassen und somit Auskunft über die nanostrukturelle Konfiguration von CNP geben könnten.

Die Abb. 5.9 zeigt TiRe-LII Abklingsignale, die durch Anregung des Wellenlängenpaars λ_{UV} und λ_{NIR} induziert wurden. In Kap. 3.2.2.2 wurde gezeigt, dass im Fall zeitlicher Koinzidenz - die in Abb. 5.9 zweifelsfrei vorliegt - das Verhältnis $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ unter Zuhilfenahme der zur Anregung der Signale notwendigen Laserpulsenergieichten berechnet werden kann. Die resultierenden Verhältnisse sind für die beiden exemplarisch ausgewählten Partikelsysteme ebenfalls dargestellt. Dabei ergibt sich für CNP mit einem Mittelwert der Strukturlängenverteilung von $\bar{\lambda} = 5.24 \text{ \AA}$ ein Verhältnis von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) = 0.65$, wohingegen für die Teilchen mit längeren BSU und einem Mittelwert von $\bar{\lambda} = 6.15 \text{ \AA}$ ein Wert von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) = 0.33$ bestimmt wird. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den in Abb. 5.8 gezeigten Absorptionsspektren und dem Modell des Potentialtopfs. Ausgedehntere π -Elektronensysteme absorbieren verstärkt nahinfrarotes Laserlicht, was in einer Abnahme von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ resultiert. Vergleichbare Schlussfolgerungen können für die zwei weiteren Verhältnisse, also $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$ und $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{VIS})$, die via 3WE-TiRe-LII bestimmt wurden und in den Abb. D.5 und D.6 des Anhangskapitels D.2 dargestellt sind, getroffen werden.

Abbildung 5.10 fasst den Zusammenhang zwischen den drei streulichtkorrigierten Verhältnissen der Brechungsindex-Absorptionsfunktion und der Strukturlänge zusammen. Dabei ist neben der Abhängigkeit vom arithmetischen Mittel der Strukturlängenhäufigkeitsverteilung auch die vom neunten

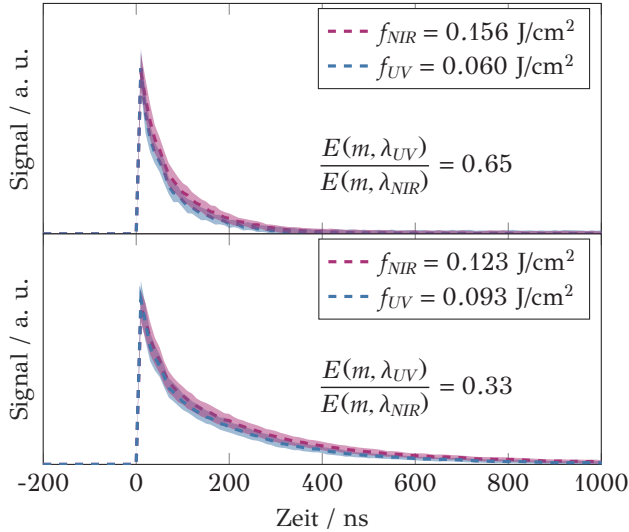


Abbildung 5.9: Koinzidenz der TiRe-LII Abklingsignale in gestrichelten Linien einschließlich ihrer Standardabweichung als getönte Fläche von MFS-E20, oben, und CB-C₂H₂, unten. Hierbei ist ■ das von λ_{UV} und ■ das von λ_{NIR} Laserpulsen induzierte Signal der 3WE-TiRe-LII. Die Legende zeigt die Laserpulsenenergie-dichten, die zur Generierung der Abklingsignale erforderlich waren und demnach zur Berechnung von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ gemäß Gl. 3.22 dienten. (Hagen et al. 2021c)

Dezil A_{90} gezeigt. Die letztgenannte Größe liefert ein Maß für die längste in die Teilchen eingebettete BSU, die gemäß der in dieser Arbeit vorgestellten nanostrukturellen Interpretation von $E(m, \lambda)$ die Grenzanregungswellenlänge λ_{OG} determiniert. Zuerst ist festzuhalten, dass der Wertebereich der drei ermittelten Verhältnisse hervorragend mit dem in der Literatur²⁸ angegebenen übereinstimmt. Vergleichbar zum vorigen Kapitel werden unter Annahme der *ad hoc* Hypothese eines linearen Zusammenhangs sehr gute Korrelationen zwischen der Strukturlänge und den drei Verhältnissen $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ bestimmt. Wie weiter oben diskutiert, sind die beiden Verhältnisse, die λ_{NIR} mit einbeziehen, dem Verhältnis $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{VIS})$ vorzuziehen. Das Verhältnis $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ hat gegenüber $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$ wiederum den Vorteil, dass der potentiell zu erwartende Wertebereich aufgrund der Anregung

²⁸ Siehe Therssen et al. (2007), Michelsen et al. (2010), Cléon et al. (2011), López-Yglesias et al. (2014), Yon et al. (2011), Bejaoui et al. (2014), Eremin et al. (2020) und Drakon et al. (2021).

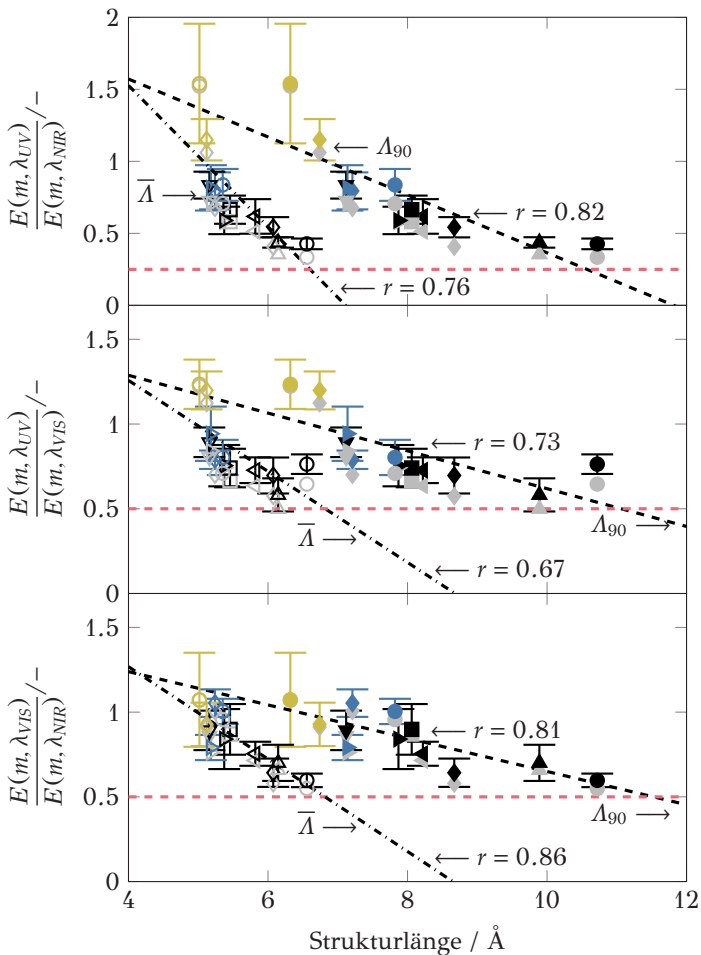


Abbildung 5.10: Zusammenhang der drei streulichtkorrigierten Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion vom arithmetischen Mittel sowie vom neunten Dezil der Häufigkeitsverteilung der Strukturlänge (Hagen et al. 2021c). Die grauen Symbole zeigen die unkorrigierten $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$. Die Güte der als linear angenommenen Korrelationen gibt der Korrelationskoeffizient nach Pearson für $n = 12$ an. Außerdem sind die theoretischen Grenzwerte, die sich für einen schwarzen Körper ergeben würden, in - - - dargestellt.

im ultravioletten Spektralbereich ungefähr verdoppelt wird und somit kleine Änderungen von $P(\lambda)$ leichter zu detektieren sind.

Da die Krümmung und der Separationsabstand der BSU die für eine elektronische Anregung notwendige Wellenlänge lediglich in vernachlässigbarem Maße beeinflussen, können lediglich indirekte Schlussfolgerungen abgeleitet werden. Aufgrund der Abhängigkeit von $P(\chi)$ und $P(\tau)$ von der Strukturgröße lassen sich, basierend auf $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$, jedoch auch Rückschlüsse auf deren mittlere Größen, also $\bar{\chi}$ und $\bar{\tau}$, ziehen.

Liu et al. (2019) und Wan et al. (2021) diskutieren die differierenden komplexen Brechungsindizes anhand von Quanten-Confinement-Effekten und schlussfolgerten, dass, vergleichbar zu (halb-)metallischen Nanopartikeln, die Primärteilchengröße die optischen Eigenschaften bestimmt. Dabei wurde eine Zunahme von $E(m, \lambda_{NIR})$ auf eine Vergrößerung der mittleren Teilchengröße zurückgeführt. Hagen et al. (2021c, 2022) fanden ebenfalls eine lineare Korrelation zwischen dem Primärteilchendurchmesser und $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$, konnten dies aber letztlich auf die molekulare Struktur der Teilchen zurückführen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das geometrische Mittel von $P(d_p)$ mit dem arithmetischen Mittel von $P(\lambda)$ ebenfalls linear korreliert, was auch Abb. 5.11 verdeutlicht. Dies bedeutet: Ausgedehnte, gestapelte BSU sind mit einer höheren Wahrscheinlichkeit in große Primärteilchen eingebettet, wohingegen kurze, gekrümmte und zufällig ver-

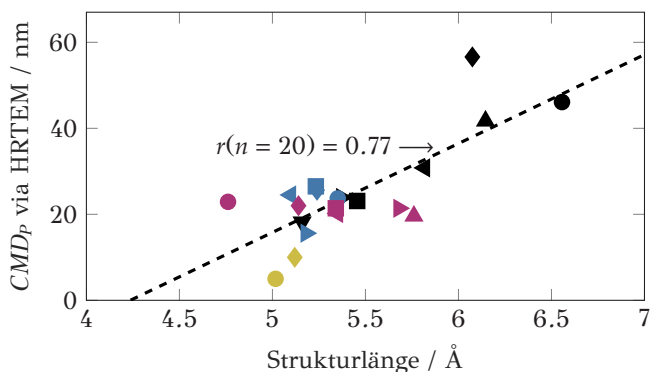


Abbildung 5.11: Via HRTEM bestimmtes geometrisches Mittel von $P(d_p)$ in Abhängigkeit des arithmetischen Mittels von $P(\lambda)$ gemäß Hagen et al. (2021c). Wird der via TiRe-LII bestimmte CMD_p herangezogen, ergibt sich ein vergleichbares Bild, was das in Abb. D.3 des Anhangskapitels D.1.2 dargestellte Paritätsdiagramm bestätigt.

teilte BSU vorzugsweise in kleinen CNP gefunden werden. Da die Absorption von Photonen auf elektronischen Übergängen in Molekülen beruht, kann also der indirekte Zusammenhang zwischen Strukturgröße und der Primärteilchengröße für die Korrelation zwischen den optischen Eigenschaften und dem CMD_P verantwortlich gemacht werden.

Aufbauend auf den im vorigen Kapitel diskutierten Korrelationen erlauben die drei vorgestellten Verhältnisse $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ auch Rückschlüsse auf das C/H-Verhältnis sowie die spezifische Oberfläche. Hingegen lässt sich, vergleichbar zum molaren Sauerstoffanteil, auch für die Mesostruktur, also die Struktur der Aggregate, keinerlei Zusammenhang mit den optischen Teilcheneigenschaften ableiten.

5.3 Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & dem Reaktivitätsindex der Teilchen

In der Literatur finden sich zur Erklärung der Reaktivität von CNP im Wesentlichen zwei Hypothesen, die beide auf dem strukturellen Partikelbau beruhen. Während der erste Erklärungsansatz die Primärpartikelgröße diskutierte (Ess et al. 2016, Ye et al. 2016, Zöllner und Brüggemann 2017), machte die zweite Hypothese die Nanostruktur (Vander Wal und Tomasek 2003, Al-Qurashi und Boehman 2008, Gaddam et al. 2016) für die unterschiedlichen Reaktivitäten bei der Niedertemperaturoxidation verantwortlich. Diese Hypothesen sollen nun anhand der zahlreichen, in dieser Arbeit untersuchten, CNP-Systeme näher diskutiert werden. Zur Korrelation der Strukturparameter mit der Reaktivität wurde der Reaktivitätsindex RI vorgestellt. Die diesem Wert zugrundeliegenden kinetischen Parametersätze, also $k_{0,ox}$, E_A sowie γ , sind im Anhangskapitel D.3 zusammengefasst.

Gemäß der Modellvorstellung, die in Hagen et al. (2021a) sowie im Grundlagenkapitel 2.2.2 vorgestellt wurde, entsprechen die randständigen Atome einer BSU sogenannten aktiven Zentren, an denen eine Oxidationsreaktion initiiert werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Angriff von Sauerstoffmolekülen an den randständigen C-H-Positionen der BSU thermodynamisch günstiger ist als an innenliegenden Kohlenstoffatomen (Hagen et al. 2021a). Die relative Anzahl dieser randständigen Positionen spiegelt sich im relativen Wasserstoffanteil wider und sollte demnach durch das C/H-

Verhältnis charakterisiert werden können. Dabei bedeutet ein großer Wert eine geringere relative Häufigkeit von aktiven Zentren. Es ist davon auszugehen, dass dies wiederum eine Abnahme der Reaktivität bedingt, da die Wahrscheinlichkeit eines oxidativen Abbaus so minimiert wird. Den Zusammenhang zwischen den beiden genannten Größen zeigt Abb. 5.12. Hierbei ist ein linearer Zusammenhang evident.

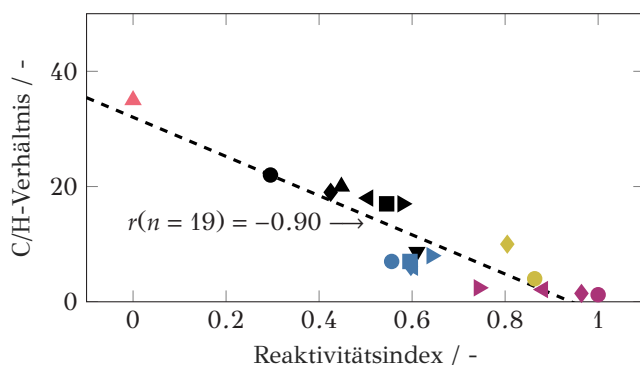


Abbildung 5.12: Reaktivitätsindex in Abhängigkeit des molaren C/H-Verhältnisses unter Angabe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

Das C/H-Verhältnis nimmt mit wachsender Strukturgröße zu, siehe Abb. 5.7. Demnach ist die relative Häufigkeit aktiver Zentren und damit die Reaktivität der CNP auch mit der Länge der BSU korreliert. Diesen Sachverhalt verdeutlicht Abb. 5.13, die die Reaktivitätsindizes in Abhängigkeit der drei Nanostrukturmerkmale zeigt. Die Wahrscheinlichkeit der Initiierung einer Oxidationsreaktion, also die Reaktivität, nimmt mit wachsender Länge der BSU aufgrund der abnehmenden Anzahl aktiver Zentren linear ab.

Eine zunehmende Tortuosität ist mit einer wachsenden Anzahldichte an Defektstellen durch den Einbau von Fünf- und/oder Siebenringen in das BSU-Netzwerk verknüpft. Die Defektstellen der aromatischen Struktur lassen sich leicht funktionalisieren, da sie keine koordinierenden Nachbarn haben (Vander Wal und Tomasek 2003, Su et al. 2004). Ein Angriff eines Sauerstoffmoleküls und seine Reaktion mit dem Kohlenstoffatom unter Ringöffnung sind demnach begünstigt (Hagen et al. 2021a). Somit erklärt sich der in Abb. 5.13 gezeigte lineare Zusammenhang zwischen den arithmetischen Mittelwerten von $P(\tau)$ und den Reaktivitätsindizes.

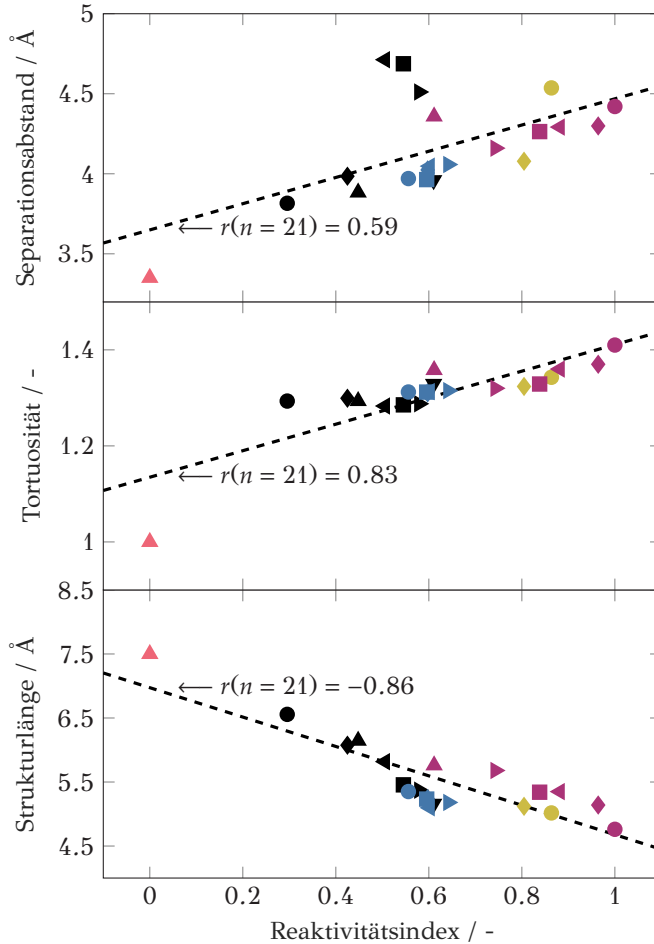


Abbildung 5.13: Reaktivitätsindex in Abhängigkeit der drei Nanostrukturmerkmale, also des mittleren Separationsabstandes zwischen den Basisstruktureinheiten, der mittleren Tortuosität sowie der mittleren Strukturlänge unter Angabe der Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilsystemen zuzuordnen.

Stark gekrümmte, kurze BSU verhindern die geordnete Stapelung der Strukturen innerhalb der Primärteilchen (Yehliu et al. 2011b). Somit spiegeln sich große Tortuositäten und kleine Strukturängen im mittleren Separationsabstand wider. Aus diesem Grund ist die moderate Korrelation zwischen den Mittelwerten der $P(\chi)$ und den Reaktivitätsindizes nicht verwunderlich. Gemäß der Modellvorstellung (Hagen et al. 2021a) ist der Separationsabstand aus physikochemischer Betrachtungsweise für den Ablauf der Oxidationsreaktion unerheblich.

Die vorgestellten Abhängigkeiten der drei nanostrukturellen Parameter von der Oxidationsreaktivität sind in Einklang mit den Studien von Vander Wal und Tomasek (2003), Su et al. (2004), Müller et al. (2005), Vander Wal et al. (2007) und Jaramillo et al. (2014, 2015).

Die Schlussfolgerungen entsprechen denen, die anhand inelastischer Raman-Streuung abgeleitet wurden. In diesem Zusammenhang beschrieben Sadezky et al. (2005) eine Methode zur Analyse unterschiedlicher Kohlenstofftopologien aus Raman-Spektren von CNP. Knauer et al. (2009), Schmid et al. (2011), Seong und Boehman (2012), Niessner (2014), Ess et al. (2016), Zöllner und Brüggemann (2017) sowie Zygiogianni et al. (2019) konnten eine relative Zunahme ungeordneter Kohlenstofftopologien mit einer zunehmenden Reaktivität in Verbindung bringen. Hingegen bewirkte eine relative Zunahme der graphitischen Bande im Raman-Spektrum den gegenteiligen Effekt. Für Teile der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Teilchensysteme wurden ebenfalls die Raman-Spektren analysiert und mit ihrer Nanostruktur und Reaktivität in Verbindung gebracht. Die in Hagen et al. (2020, 2021a, 2022) vorgestellten Ergebnisse sind dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den oben referenzierten Artikeln.

Abbildung 5.14 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Reaktivitätsindex und der Mikrostrukturebene, also dem geometrischen Mittel der Primärteilchengrößenverteilung. Ess et al. (2016), Ye et al. (2016) und Zöllner und Brüggemann (2017) schlussfolgerten, dass kleine Teilchendurchmesser eine hohe Reaktivität bedingen und *vice versa* - eine Abhängigkeit, die anhand der in dieser Arbeit ermittelten Daten bestätigt werden kann. In Abb. 5.14 wird der Zusammenhang zwischen den beiden Größen sowohl mit einem linearen als auch mit einem Potenzansatz untersucht.

Die gute lineare Korrelation kann möglicherweise auf eine indirekte Abhängigkeit zwischen dem Primärteilchendurchmesser und der mittleren Länge der BSU zurückgeführt werden. Letztgenannte Größe determiniert die relative Anzahldichte der für die Oxidation zugänglichen ak-

tiven Zentren und damit die Reaktivität, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen $\bar{\lambda}$ und RI gefunden wurde, siehe Abb. 5.13. Da auch der Primärteilchendurchmesser und $\bar{\lambda}$ in einer linearen Abhängigkeit stehen, ist eine indirekte Abhängigkeit zwischen CMD_P und RI wahrscheinlich.

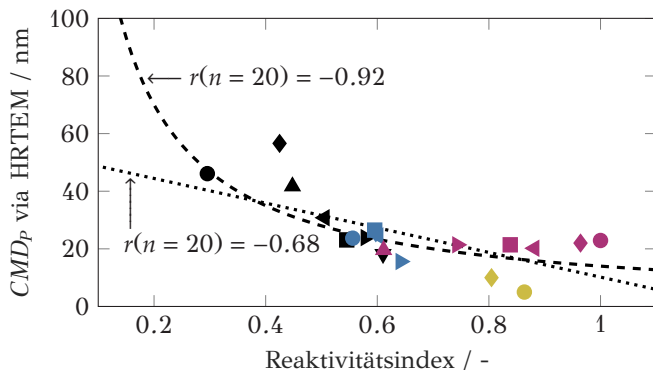


Abbildung 5.14: Reaktivitätsindex in Abhängigkeit des via HRTEM bestimmten geometrischen Mittels der Primärteilchengrößenverteilung. Der Zusammenhang zwischen den beiden Größen wurde sowohl mit einem linearen als auch mit einem Potenzansatz der Form $CMD_P(RI) = C_{fit} RI^{-1}$ untersucht. Die Korrelationskoeffizienten nach Pearson geben die zugehörige Güte der Anpassungen an. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen. Wird der via TiRe-LII bestimmte CMD_P herangezogen, ergibt sich ein vergleichbares Bild, was das in Abb. D.3 des Anhangskapitels D.1.2 dargestellte Paritätsdiagramm bestätigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Feststoff-Gas-Reaktionssysteme ist im Regelfall eine Funktion der für die Reaktion zugänglichen Oberfläche (Bernard et al. 2021). In Bezug auf die Oxidation von CNP sollte der Reaktivitätsindex also mit der spezifischen Oberfläche beziehungsweise mit dem inversen Primärpartikeldurchmesser korreliert sein (Stanmore et al. 2001). Wird die Proportionalitätsbeziehung $RI \propto CMD_P^{-1}$ untersucht, resultiert eine sehr gute Korrelation, die Abb. 5.14 zu entnehmen ist. Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass nicht ausschließlich die Nanostruktur, sondern auch die Primärpartikelgröße in ihrer Gesamtheit einen Einfluss auf die Oxidationsreaktivität hat.

In quantenmechanischen Simulationen konnte gezeigt werden, dass ein Angriff von Sauerstoffmolekülen an Heteroatomen und/oder funktionellen Gruppen der BSU thermodynamisch ebenfalls günstig ist (Sendt und Haynes

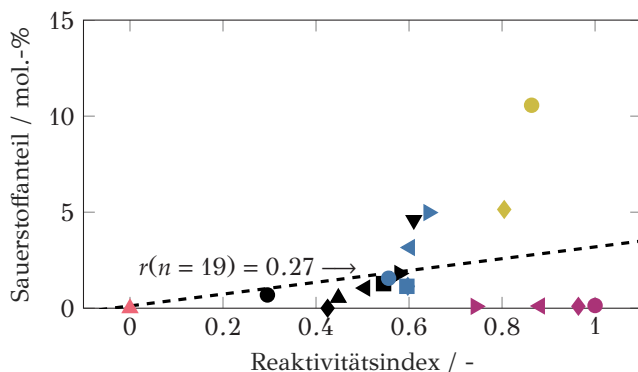


Abbildung 5.15: Reaktivitätsindex in Abhängigkeit des molaren Sauerstoffanteils unter Angabe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

2011, Hagen et al. 2021a). Vor diesem Hintergrund ist die von Müller et al. (2005) und Song et al. (2006) postulierte Abhängigkeit zwischen dem molaren Sauerstoffanteil der CNP und der Oxidationsgeschwindigkeit als wahrscheinlich zu bewerten. Entgegen der Ausführungen schlussfolgerten Wang et al. (2013) und Azhagapillai et al. (2022), dass der Einfluss des Sauerstoffanteils verglichen mit der Nanostruktur zu vernachlässigen ist. Auch für die in dieser Arbeit untersuchten Teilchensysteme kann keine Abhängigkeit zwischen den beiden Größen festgestellt werden. Da die Messunsicherheiten der in Abb. 5.15 dargestellten molaren Sauerstoffanteile aufgrund der Bestimmungsmethode über die Restmassenkonzentration der Elementaranalyse jedoch vergleichsweise hoch sind, kann keine abschließende Bewertung vorgenommen werden. Deshalb lohnt sich auch ein Blick auf die sauerstofffunktionellen Gruppen. Mit Infrarot-Spektroskopie konnten interessante Erkenntnisse gewonnen werden, die dem Reaktivitätsverhalten der Partikeln entsprachen (Hagen et al. 2020). Im Falle reaktiver Teilchensysteme konnte eine signifikante C=O-Carbonyl-Streckschwingung bei $\approx 1710 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen werden, während die aromatische C=C-Streckschwingung bei $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ bei den unreaktiven Teilchen überwog.

Neben den genannten Struktureigenschaften werden in der Literatur noch weitere Ursachen, wie der Anteil volatiler Komponenten (Al-Qurashi und Boehman 2008), anorganische Partikeleinschlüsse (Choi und Seong 2015, Mühlbauer et al. 2016, Ess et al. 2016) sowie die Struktur der Ag-

gregate (Higgins et al. 2002, 2003, Ma et al. 2013), im Hinblick auf die Reaktivitätsunterschiede von CNP diskutiert. Diese Einflüsse werden im Anhangskapitel D.3 kurz aufgegriffen und besprochen. Während die katalytische Wirkung der anorganischen Einschlüsse in dieser Arbeit systematisch ausgeschlossen wird, werden die Auswirkungen der Mesostruktur sowie der volatilen Komponenten als vernachlässigbar bewertet.

5.4 Optische Eigenschaften zur Bestimmung des Reaktivitätsindex?

Die quantifizierten Korrelationen zwischen den optischen Teilcheneigenschaften und den Strukturebenen auf sub-nm Skala eröffnen neue Möglichkeiten für die Diagnostik. Dies wird im Folgenden anhand eines Beispiels veranschaulicht.

In Kap. 5.2 konnte gezeigt werden, dass sich die Längenverteilung der Basisstruktureinheiten in den Verhältnissen der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei monochromatischen Wellenlängen manifestiert. Anschließend konnte auch eine beispielhafte strukturassoziierte Eigenschaft der Kohlenstoffnanopartikeln - die Oxidationsreaktivität - auf dieses nanostrukturelle Merkmal, also die Strukturgröße, zurückgeführt werden. Auf Basis dieses Ringschlusses scheint nun wiederum eine berührungslose *in situ* Quantifizierung der Reaktivität möglich.

Sowohl die drei Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion als auch der Reaktivitätsindex sind linear mit der Strukturgröße korreliert. Daher sind die sehr guten Korrelationen zwischen dem Reaktivitätsindex und $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$, die in Abb. 5.16 dargestellt sind, durchaus erwartungsgemäß. Unter Zuhilfenahme der gezeigten Kalibrierkurven kann also die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation von CNP berührungslos vorhergesagt werden²⁹.

Werden nun weitere quantitative Zusammenhänge zwischen einer gesuchten und für eine spezielle Fragestellung relevante strukturassoziierte Par-

²⁹ Allerdings ist auch die Erkenntnis den Korrelationen abzuleiten, dass sich der Detektionsbereich bei den drei gewählten Wellenlängen auf $RI > 0.2$ beschränkt. Dies ist für die in dieser Arbeit untersuchten Partikelsysteme vollkommen ausreichend. Soll jedoch die nanostrukturelle Konfiguration oder Reaktivität graphitähnlicher Kohlenstofftopologien berührungslos untersucht werden, so ist eine Rotverschiebung von λ_{NIR} , beispielsweise durch Wechsel zu einem Er:YAG Pulslaser, als sinnvoll zu erachten.

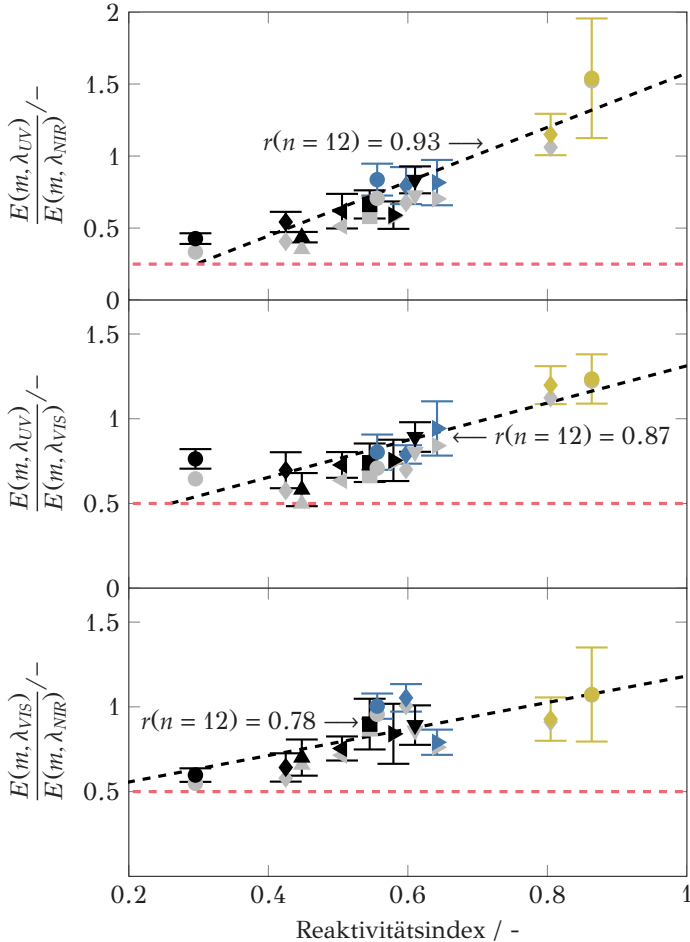


Abbildung 5.16: Drei streulichtkorrigierte Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion in Abhängigkeit des Reaktivitätsindex nach Hagen et al. (2021c). Die grauen Symbole zeigen die unkorrigierten $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$. Die Güte der als linear angenommenen Korrelationen gibt der Korrelationskoeffizient nach Pearson für $n = 12$ an. Außerdem sind die theoretischen Grenzwerte, die sich für einen schwarzen Körper ergeben würden, in $- - -$ dargestellt.

tikeleigenschaft, beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder die autokatalytische Reaktivität, und der Längenverteilung der Basisstruktureinheiten abgeleitet, so können auch diese Kalibrierkurven für deren berührungslose Detektion genutzt werden.

Aufbauend auf diesen Grundlagenexperimenten und den via 3WE-TiRe-LII abgeleiteten Beziehungen zwischen nanostruktureller Konfiguration, Absorptionseigenschaften und der Reaktivität, wird in Kap. 7 die *in situ* Quantifizierung strukturassoziierter Eigenschaften inhomogener und transienter Aerosole vorgestellt.

6 | Dynamik der Strukturveränderung bei Partikelbildung & -oxidation

Dieses Kapitel bespricht die Dynamik der Strukturveränderung während der Teilchensynthese und -oxidation. Die entwickelten Methoden und im vorigen Kapitel abgeleiteten Korrelationen erlauben die Verfolgung der Strukturebenen dynamischer Prozesse. Shaddix und Williams (2007) postulierten, dass die relative Ausprägung der Strukturebenen von der Partikelbildungshistorie abhängig ist - eine Hypothese die nun untersucht werden soll. Kann nämlich quantifiziert werden, welche Randbedingungen der Bildungssequenz die Ausprägung bestimmter Strukturebenen begünstigen, so wird im Umkehrschluss die Synthese maßgeschneiderter CNP möglich. Ein weiterer dynamischer Prozess ist die Niedertemperaturoxidation. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den initialen Teilcheneigenschaften und deren Auswirkung auf die Dynamik der Strukturveränderung - einem Bezugsrahmen, der bisher nicht untersucht wurde. Die strukturellen Veränderungen, die bei der Oxidation unweigerlich auftreten, werden dabei durch die direkte Verfolgung der Größenverteilung der Aggregate sowie einzelner Primärteilchen und BSU entschlüsselt.

Im Folgenden wird zuerst die Veränderung der Mikro- und Nanostruktur der in Gegenstromflammen synthetisierten Teilchen bei der Bildungssequenz diskutiert. Dieser schließen sich die Ausführungen über die Veränderung der Strukturebenen bei der Niedertemperaturoxidation an.

6.1 Teilchenbildung in Gegenstromflammen

Im Rahmen dieser Arbeit wird sich auf eine spezielle Teilklasse der Gegenstromdiffusionsflammen konzentriert, die sich dadurch auszeichnet, dass sich die Flamme auf der Oxidatorseite der Stagnationsebene stabilisiert. Es wird von Teilchenbildungsflammen (engl. *soot formation flames*, SFF) gesprochen

(Kang et al. 1997, Wang und Chung 2019). In der SFF-Konfiguration werden die gebildeten Partikeln in die dem Oxidatorstrom entgegengesetzte Richtung konvektiv transportiert, wodurch die Hochtemperaturoxidation der Teilchen weitestgehend unterdrückt wird (Hwang und Chung 2001, Wang und Chung 2019). Der SFF-Gesamtprozess wird also von der Partikelbildung und -dynamik dominiert (Yamamoto et al. 2007, Wang und Chung 2016, Kruse et al. 2019), was die Möglichkeit bietet, den Übergang der Vorläufermoleküle zu Primärteilchen und deren Entwicklung zu ersten Aggregaten detailliert aufzulösen (Hagen et al. 2023b,c).

Zur SFF-Struktur. Als Beispiel für die Struktur der angesprochenen Gegenstromdiffusionsflammen sind in Abb. 6.1 die mit dem ABF-Modell nach J. Appel, H. Bockhorn und M. Frenkflach (Appel 1999, Appel et al. 2000, 2001) berechneten axialen Profile der Temperatur, ausgewählter Spezieskonzentrationen sowie der Quellterme der Teilchenbildung und die resultierenden Anzahlkonzentrationen für die Flamme aus Ethylen und Luft mit $Y_{B1} = 0.25$ bei $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$ dargestellt, siehe Kap. 4.3.4. Die grundsätzliche Flammenstruktur bleibt bei Variation des Brennstoffmassenanteils im Brennstoffstrom Y_{B1} und/oder der Streckungsrate a_2 weitestgehend unverändert (Hagen et al. 2023b,c, Kalbhor et al. 2024), weshalb die Gasphasen- und Teilchenbildungsprozesse nachfolgend anhand des gezeigten Beispiels diskutiert werden können. Die berechneten Profile stimmen außerdem exzellent mit den experimentell ermittelten Daten überein. Da in dieser Arbeit die Strukturveränderung der CNP bei der Teilchensynthese im Vordergrund steht, wird an dieser Stelle allerdings auf einen systematischen Vergleich verzichtet und auf Hagen et al. (2023b) verwiesen.

Die Flamme stabilisiert $\approx 1.5 \text{ mm}$ im Bereich der Maximaltemperatur, also oberhalb der Stagnationsebene, die bei $HAFD \approx 5.5 \text{ mm}$ liegt. Die Oxidation von C_2H_4 führt zunächst zur Bildung von H_2 und CO , woraufhin die Bildung von CO_2 und H_2O einsetzt, siehe Hagen et al. (2023b). Der Brennstoff wird neben den Hauptspezies auch teilweise zu C_2H_6 und C_2H_2 umgesetzt, wobei Acetylen nach dem Reaktionsmechanismus des ABF-Modells im Wesentlichen über Reaktionen mit $n\text{-C}_4\text{H}_3\text{-}$ sowie $n\text{-C}_4\text{H}_5\text{-}$ Radikale zur Bildung des ersten aromatischen Rings, A1, beiträgt. Das Profil von Benzol entspricht dabei qualitativ dem der anderen wichtigen Vorläufermoleküle von CNP (Hagen et al. 2023b), wie Naphthalen, A2, und Acenaphthalen, A2R5, die in Abb. 6.1 veranschaulicht sind, ist aber erwartungsgemäß um eine Größenordnung höher.

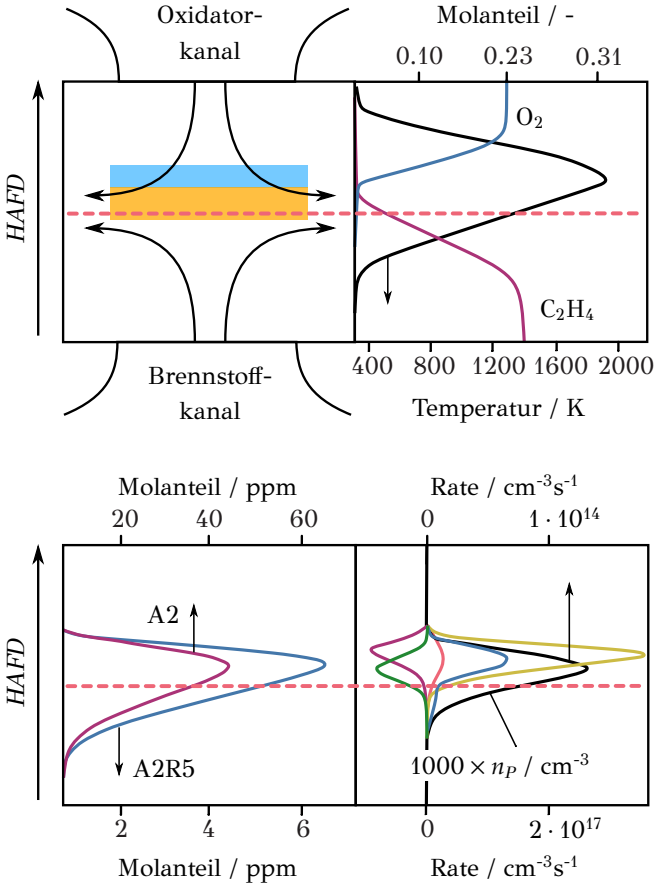


Abbildung 6.1: Struktur einer via ABF-Modell (Appel 1999, Appel et al. 2000, 2001) berechneten Gegenstromdiffusionsflamme in der SFK-Konfiguration mit $Y_{B1} = 0.25$ bei $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$. Dabei ist die Stagnationsebene in $---$ dargestellt. Die axialen Profile der Temperatur sowie ausgewählter Spezieskonzentrationen sind in den Abbildungen rechts oben und links unten gezeigt. Rechts unten sind die Quellterme der \blacksquare Teilchenbildungsrate und \blacksquare Koagulationsrate der oberen Achse zuzuordnen. Außerdem ist $1000 \times n_p$, also die skalierte Anzahldichte der Partikel, in \blacksquare dieser Achse zugehörig. Die in \blacksquare dargestellte Oxidationsrate, der Quellterm des \blacksquare Oberflächenwachstums sowie die Rate der \blacksquare Kondensation sind der unteren Achse zuzuordnen.

Die Teilchenbildung wird an der axialen Position initiiert, an der die aromatischen Kohlenwasserstoffe und C_2H_2 ihre höchsten Konzentrationen aufweisen. Treibende Mechanismen sind hierbei die Teilchenbildung³⁰ sowie das Oberflächenwachstum, dessen Grundlage der HACA-Mechanismus (Wang und Frenklach 1997) ist. Die Raten der Teilchenbildung, Kondensation³¹ sowie des Oberflächenwachstums nehmen in Richtung des Brennstoffstroms leicht ab, wobei sich der maximale Volumenbruch f_V etwas oberhalb der Stagnationsebene einstellt, was Abb. 6.3 bestätigt. Interessanterweise treten im Bereich der Stagnationsebene exklusiv Teilchenbildung, Koagulation und Oberflächenwachstum auf, auch wenn deren Raten relativ gering sind. Dies ist zum einen auf die vergleichsweise hohe Temperatur sowie die ausreichend hohen Konzentrationen der Vorläuferspezies zurückzuführen (Xu et al. 2018). Zum anderen befinden sich an dieser axialen Position keine oxidativen Spezies, weshalb Oxidation vollständig unterdrückt wird.

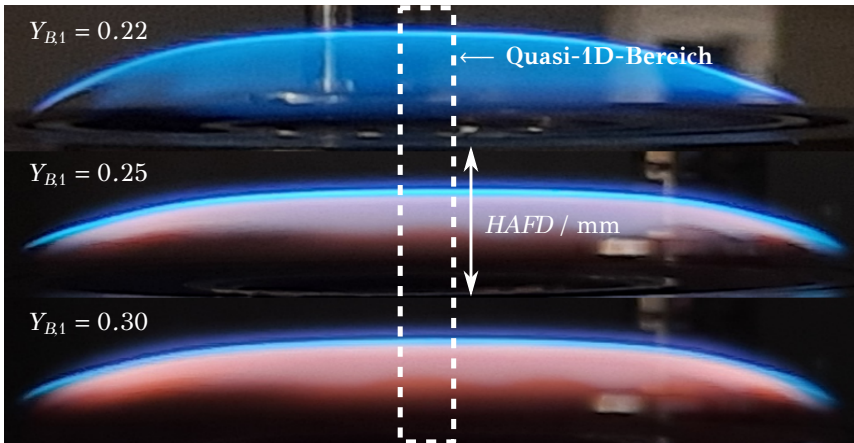


Abbildung 6.2: Fotografien von Gegenstromdiffusionsflammen aus Ethylen und Luft bei $Y_{B1} = 0.22, 0.25$ und 0.30 sowie $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$. Außerdem ist der Quasi-1D-Bereich, in dem die Partikeln mit invasiver und nichtinvasiver Diagnostik untersucht wurden, hervorgehoben.

³⁰ Die Teilchenbildung wird im ABF-Modell als eine PAK-PAK-Koagulation modelliert, wobei die ersten dreidimensionalen Molekülcluster durch Koagulation zweier (planarer) Pyrenmoleküle gebildet werden (Appel 1999, Appel et al. 2000, 2001).

³¹ Die Kondensation - in der Literatur häufig auch PAK-Anlagerung genannt - beschreibt die PAK-Teilchen-Koagulation, bei der sich PAK aus der Gasphase in einem physikalischen Adsorptionsprozess auf der Teilchenoberfläche anlagern (Appel 1999, Appel et al. 2000, 2001).

Die erläuterte Struktur der SFF deutet auf unterschiedliche Partikelbildungsregime entlang der *HAFD* hin. Oberhalb der Stagnationsebene, also in sauerstoffreichen Zonen, werden Teilchen mit hohen Teilchenbildungs- und Oberflächenwachstumsraten gebildet und aufgrund der vergleichsweise hohen Oxidationsraten partiell oxidiert. In der Nähe der Stagnationsebene altern die thermophoretisch und konvektiv transportierten Teilchen bei abnehmenden Sauerstoffkonzentrationen durch weiteres Oberflächenwachstum und Koagulation. Simultan werden jedoch auch neue Partikeln gebildet. Auch unterhalb der Stagnationsebene bilden sich erste Teilchen, die dann vor allem durch Kondensation anwachsen und dabei keinem oxidativen Abbau ausgesetzt sind.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Entschlüsselung der Strukturveränderung der Kohlenstoffnanopartikeln innerhalb der genannten Bildungsregime. Um die einzelnen Strukturebenen und deren Veränderung möglichst akkurat verfolgen zu können und Verschmierung der Prozesse durch hohe Bildungs-, Oberflächenwachstums- und Koagulationsraten zu vermeiden, werden Flammen nahe der Keimbildungsgrenze mit $f_V < 500$ ppb für die Experimente ausgewählt, siehe auch Tab. 4.2 auf S. 125.

In den letzten Jahren und Jahrzehnten widmeten sich einige Studien³² der Teilchenbildung in Gegenstromdiffusionsflammen und zeigten, dass eine Erhöhung des Brennstoffmassenanteils den Volumenbruch gebildeter Partikeln erhöht. Dies zeigen die in Abb. 6.2 dargestellten Fotografien der Diffusionsflammen. Wird der Brennstoffmassenanteil bei unveränderter Streckungsrate erhöht, nimmt die Festkörperstrahlung der Partikeln offensichtlich zu, was auf eine verstärkte Teilchenbildung schließen lässt.

Wird hingegen die Streckungsrate erhöht, so verringert sich die Bildung von Vorläufermolekülen und damit von CNP aufgrund der minimierten Verweilzeiten³². Dies wird durch die in Abb. 6.3 gezeigten und mittels Aerosolsonde und Mobilitätsanalyse bestimmten Volumenkonzentrationen in Abhängigkeit der Streckungsrate bei konstantem Brennstoffmassenanteil veranschaulicht. Basierend auf der in Kap. 4.3 vorgestellten inversen Proportionalität von Verweilzeit und Streckungsrate, $\hat{\tau} = a_2^{-1}$, steigt der Volumenbruch der CNP mit abnehmender Streckungsrate, das heißt mit zunehmender Verweilzeit, an (Singh et al. 2016).

³² Siehe hierzu Vandsburger et al. (1985), Wang et al. (1996), Decroix und Roberts (2000), Hwang und Chung (2001), Böhm et al. (2001), Yamamoto et al. (2007), Figura und Gomez (2014), Wang und Chung (2014, 2016), Gleason et al. (2018, 2021) sowie Kruse et al. (2019).

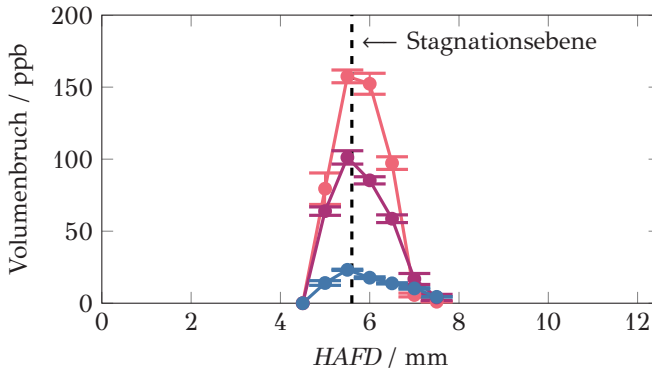


Abbildung 6.3: Ortsaufgelöste und mittels Aerosolsonde und differentieller Mobilitätsanalyse bestimmte Volumenbrüche in Abhängigkeit der Streckungsrate, — $a_2 = 70 \text{ s}^{-1}$, — $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$, — $a_2 = 50 \text{ s}^{-1}$, bei einem konstanten Brennstoffmassenanteil von $Y_{B1} = 0.30$ (Hagen et al. 2023c).

Die Maximalwerte des in Abb. 6.1 dargestellten Temperaturprofils sowie die zugehörigen Volumenbrüche der untersuchten Flammen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Wie bereits erwähnt, sind die untersuchten Flammen nahe der Keimbildungsgrenze und entsprechen mit zwei Ausnahmen dem Kriterium $f_V < 500 \text{ ppb}$.

6.1.1 Veränderung der Mikrostrukturebene

An dieser Stelle wird exklusiv die Veränderung der Mikrostrukturebene diskutiert. Da die differentielle Mobilitätsanalyse kumulative Größeninformationen über Aggregat- und Primärpartikeln liefert, TiRe-LII aber ausschließlich $P(d_p)$ bestimmt, können Mikro- und Mesostrukturebene grundsätzlich differenziert betrachtet werden. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den mit beiden Methoden bestimmten Teilchengrößen (Hagen et al. 2023c), die auch Tab. 6.1 zeigt, legt nahe, dass eine Aggregation der Primärpartikeln in erster Näherung ausgeschlossen werden kann. Somit wird eine Diskussion über die Veränderung der Mesostrukturebene obsolet.

Die Keimbildungsgrenze der untersuchten Gegenstromdiffusionsflammen liegt bei konstanter Streckungsrate bei einem Brennstoffmassenanteil von $Y_{B1} \approx 0.20$. Gemäß Tab. 6.1 werden für diese Flamme Volumenkonzentrationen ermittelt, die in der Größenordnung der von Desgroux et al.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Maximalwerte für das in Abb. 6.1 veranschaulichte Temperaturprofil für die in dieser Arbeit untersuchten Gegenstromdiffusionsflammen. Zudem sind die mittels Aerosolsonde und differentieller Mobilitätsanalyse bestimmten Volumenbrüche bei $HAFD = 5.5$ mm dargestellt. Für die genannte $HAFD$ sind auch die geometrischen Mittel der Teilchengrößenverteilungen, die sowohl mittels invasiver als auch mit nichtinvasiver Diagnostik bestimmt wurden, angegeben (Hagen et al. 2023c).

Y_{B1} / -	a_2 / s^{-1}	T^\star / K	CMD / nm		f_V / ppb
			@SMPS	@TiRe-LII	
0.20	60	1861	3	†	$8 \cdot 10^{-3}$
0.22	60	1888	5	†	$4 \cdot 10^{-1}$
0.25	60	1928	8	10	8.7
0.30	60	1976	15	19	101
0.35	60	2013	23	25	350
0.45	60	2064	–	23	464
0.50	60	2083	–	18	759
0.30	30	2006	–	17	628
0.30	40	1993	–	20	321
0.30	50	1984	9	11	157
0.30	70	1969	18	25	23

★ Maxima der Temperaturprofile aus Hagen et al. (2023b,c).

† Keine Absorption der Teilchen bei der Wellenlänge λ_{NR} , wie in Hagen et al. (2023c) erläutert.

(2017) ermittelten Werte für Nukleationsflammen liegen. Auch der ebenfalls in Tab. 6.1 angegebene Durchmesser stimmt mit den von Bladh et al. (2015), Betrancourt et al. (2017) und Desgroux et al. (2017) genannten Werten aus Vormischflammen nahe der Keimbildungsgrenze überein. Wird der Brennstoffanteil nun auf $Y_{B1} = 0.22$ leicht erhöht, so steigt der Volumenbruch ebenfalls an. Die zugehörigen Teilchengrößenverteilungen veranschaulicht Abb. 6.4. Wie erwartet, werden die ersten Partikeln bei $HAFD = 7.5$ mm detektiert, wobei deren Durchmesser $d_m \approx 2$ nm entspricht. An dieser Position, also oberhalb der Stagnationsebene, konkurriert die Teilchenbildung mit der Oxidation. Deshalb kann eine Zunahme des geometrischen Mittels der monomodalen Verteilung infolge von Oberflächenwachstum auf $CMD_p \approx 3...4$ nm erst mit abnehmender axialer Position beobachtet werden.

Bei einer Erhöhung des Brennstoffmassenanteils auf $Y_{B1} = 0.25$ oder 0.30 wachsen die Teilchen neben Oberflächenwachstum und Kondensati-

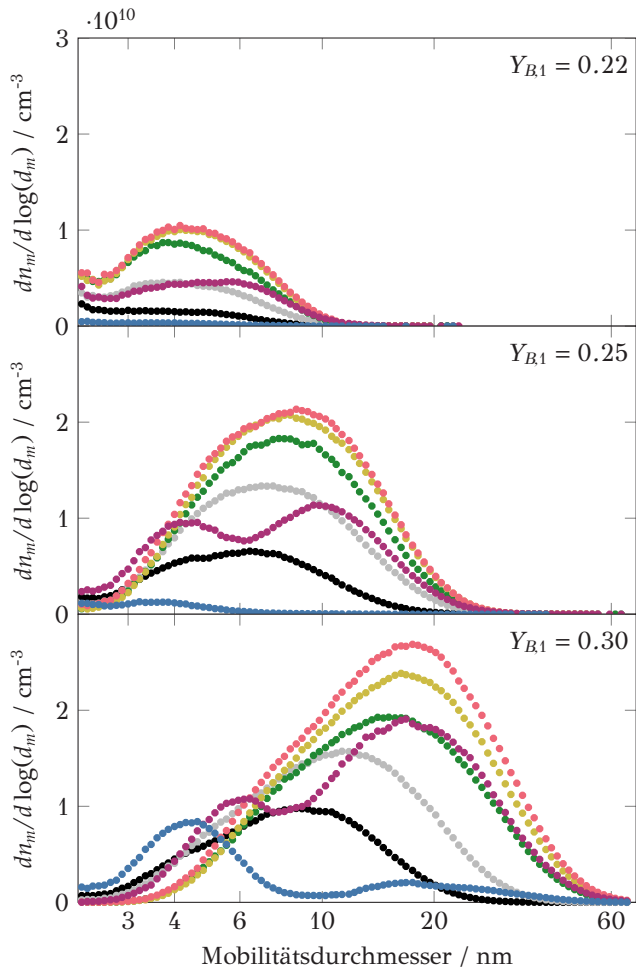


Abbildung 6.4: Ortsaufgelöste und mittels Aerosolsonde und differentieller Mobilitätsanalyse bestimmte Teilchengrößenverteilungen für drei Brennstoffmassenanteile bei einer konstanten Streckungsrate von $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$ gemäß Hagen et al. (2023c). Die axialen Positionen sind in — $HAFD = 4.5 \text{ mm}$, — $HAFD = 5.0 \text{ mm}$, — $HAFD = 5.5 \text{ mm}$, — $HAFD = 6.0 \text{ mm}$, — $HAFD = 6.5 \text{ mm}$, — $HAFD = 7.0 \text{ mm}$ sowie — $HAFD = 7.5 \text{ mm}$ dargestellt.

on maßgeblich durch Koagulation. Ausgehend von der unter Ausschluss von Sauerstoff stattfindenden Teilchenbildung bei $HAFD = 4.5$ mm, also unterhalb der Stagnationsebene, bilden sich bei $HAFD = 5.0$ mm zwei Moden der Größenverteilung aus. Dabei ist die zweite Mode auf Koagulation zurückzuführen. Der von $HAFD = 4.5$ mm zu 5.0 mm zunehmende CMD_P der ersten Mode ist hingegen dem Oberflächenwachstum zuzuschreiben. Die im Regime konkurrierender Bildungs-, Wachstums- und Oxidationsmechanismen gebildeten Teilchen bei $HAFD \geq 6.5$ mm nehmen eine monomodale Gestalt an, wobei CMD_P und n_P mit abnehmender Sauerstoffkonzentration und zunehmender Verweilzeit in der Flamme stetig wachsen, bis deren Maximum bei $HAFD = 5.5$ mm erreicht wird.

Ausgehend von der Keimbildungsgrenze nimmt der Primärpartikeldurchmesser bei Erhöhung des Volumenbruchs durch Oberflächenwachstum, Kondensation und Koagulation stetig zu. Ab einem Schwellenwert, der für die untersuchten Flammen zwischen $f_V \approx 50 \dots 100$ ppb liegt, wachsen die Primärteilchendurchmesser nur noch marginal an. Dies veranschaulicht Abb. 6.5, die das geometrische Mittel der Größenverteilungen in Abhängigkeit des Volumenbruchs zeigt. Hierbei stimmen sowohl die Volumenanteile als auch der Teilchendurchmesser der Flamme mit $a_2 = 30 \text{ s}^{-1}$ und $Y_{B1} = 0.30$, deren Werte in Abb. 6.5 in Blau dargestellt sind, sehr gut mit denen von Amin und Roberts (2017) überein. Die Begründung dieses Befundes ist im Anhangskapitel E.1 dargelegt. Nach der Keimbildung nimmt der Teilchendurchmesser aufgrund der hohen Anzahldichte und der daraus resultierenden Koagulationsraten nach Smoluchowski (1916) mit $d_P \propto t^{1/3}$ zu. Simultan wächst der Durchmesser mit $d_P \propto [1 - \exp(-t)]^{1/3}$ aufgrund von Oberflächenwachstum exponentiell an und nähert sich für große Zeiten asymptotisch einem Grenzwert an. Die Zunahme des Teilchendurchmessers ist dann alleine Resultat der ebenfalls zeitlich abklingenden Koagulationsrate, was beispielsweise Bockhorn et al. (1985), Schäfer et al. (1995) und Marquardt et al. (1996) experimentell nachwiesen. Für $t \rightarrow \infty$ gilt $d_P \propto f_V^{1/3}$. Wird diese Proportionalitätsbeziehung auf die ermittelten Messdaten angewandt, so ergibt sich gemäß Abb. 6.5 eine exzellente Übereinstimmung.

In diesem Teilkapitel wurde die Veränderung der Mikrostrukturebene während der Partikelbildung betrachtet. Dabei kann für die untersuchten Gegenstromdiffusionsflammen nahe der Keimbildungsgrenze die aus der Theorie ableitbare Beziehung zwischen dem Volumenbruch und der Primärteilchengröße bestätigt werden. Unabhängig davon, ob eine erhöhte Teilchenbildung entlang der axialen Position, durch Erhöhung des Brenn-

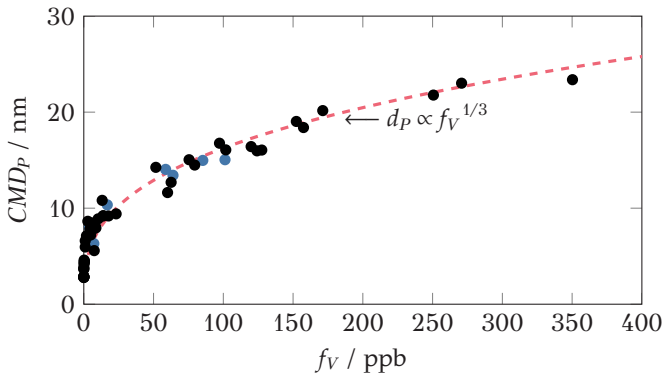


Abbildung 6.5: Geometrische Mittelwerte der logarithmisch normalverteilten Primärteilchengrößenverteilungen in Abhängigkeit des Volumenbruchs. Die Abbildung zeigt die Größen für die Gegenstromdiffusionsflammen iii. bis ix., siehe Tab. 4.2, unter Einbeziehung aller untersuchten HAFD. In Blau sind die Messwerte der Flamme mit $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$ und $Y_{R1} = 0.30$ dargestellt, die in hervorragender Übereinstimmung mit Amin und Roberts (2017) sind. Der Kurvenverlauf in - - - visualisiert die theoretische Proportionalität zwischen den beiden Größen. Der Korrelationskoeffizient nach Pearson beträgt $r(n = 56) = 0.99$.

stoffmassenanteils oder durch Reduktion der Streckungsrate provoziert wird, folgt die Mikrostrukturebene der einfachen Proportionalität: $d_p \propto f_V^{1/3}$. Eine gezielte Synthese der Primärteilchengrößenverteilung scheint also durch eine überlegte Wahl der verbrennungstechnischen Randbedingungen durchaus möglich zu sein.

6.1.2 Veränderung der Nanostrukturebene

Dieses Kapitel diskutiert die Änderungen der Nanostruktur während der Teilchenbildung. Zur Ableitung dieser Größe wurde sich der 3WE-TiRe-LII bedient. Zur Verifizierung der via laseroptischer Experimente abgeleiteten Nanostrukturmerkmale diente HRTEM in Kombination mit KaMEA.

Abbildung 6.6 zeigt die für zwei beispielhafte Gegenstromdiffusionsflammen bestimmten axialen Profile der Volumenkonzentration sowie zweier Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion. Es ist zu erkennen, dass Teilchen, die unter Ausschluss von Sauerstoff bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, also unterhalb der Stagnationsebene, synthetisiert werden, hohe $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ aufweisen. Unter Einbeziehung der abgeleiteten Korrelationen zwischen den Verhältnissen der Brechungsindex-Ab-

sorptionsfunktion bei zwei Wellenlängen und der Strukturlänge können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: In genannten Teilchenbildungsregimen bilden sich aus kurzen BSU aufgebaute Partikeln, deren Strukturlängenverteilung ein Mittelwert von $\bar{\lambda} \approx 4 \text{ \AA}$ aufweist.

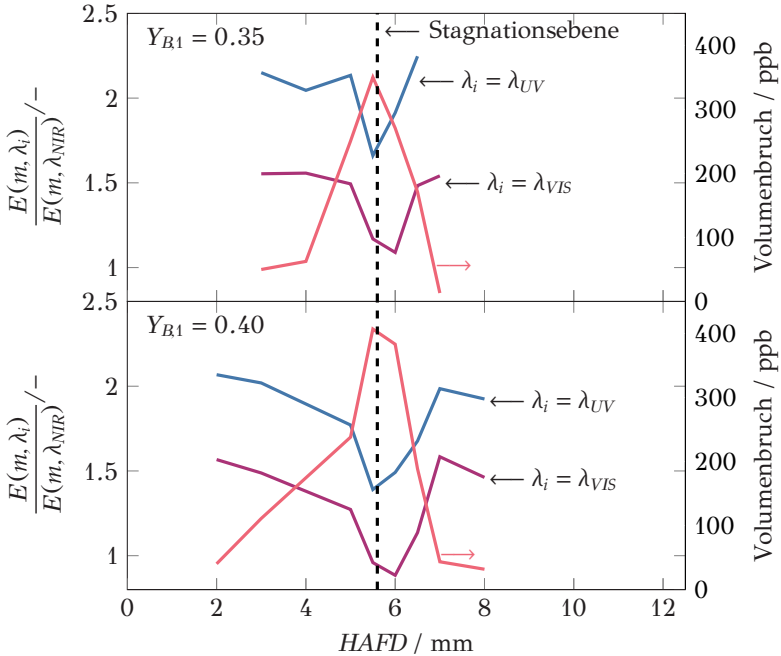


Abbildung 6.6: Axiale Profile von f_V , $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ sowie $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$ für zwei Gegenstromdiffusionsflammen mit unterschiedlichen Brennstoffmassenanteilen und einer Streckungsrate von $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$ nach Hagen et al. (2023b).

Mit wachsendem Volumenbruch und zunehmender Teilchengröße, siehe voriges Kapitel, sinkt $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei die Minimalwerte am Ort der Stagnationsebene detektiert werden. In Milieus hoher Vorläuferkonzentrationen und hoher Wachstumsraten werden, entsprechend den abgeleiteten Korrelationen, Partikeln mit mittleren Strukturlängen von $\bar{\lambda} \approx 5 \text{ \AA}$ gebildet.

Wird sich weiter in Richtung des Oxidatorkanals bewegt, steigen die Flammentemperaturen und der Sauerstoffpartialdruck, siehe Abb. 6.1. Wie

im Rahmen der Mikrostrukturebene bereits diskutiert, konkurrieren in dieser Region die Bildungs-, Wachstums- und Oxidationsmechanismen. Das Resultat ist ein abrupter Anstieg von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei sich sowohl der Volumenbruch als auch die Teilchengröße invers dazu verändern. Verglichen mit den bei $HAFD = 5.5 \dots 6.0$ mm gebildeten Teilchen ist das Mittel von $P(\Lambda)$ also reduziert. Eine potentielle Erklärung für diesen Befund liefert das Folgekapitel 6.2.3, in dem die Teilchenoxidation besprochen wird.

Die systematische Veränderung von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ in Abhängigkeit des Volumenbruchs ist dabei nicht ausschließlich auf die Entwicklung entlang der Flammenachse beschränkt. Dies veranschaulicht Abb. 6.7, die sowohl $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ als auch f_V^∞ als Funktion der Streckungsrate visualisiert. Mit steigendem Volumenbruch³³, also erhöhter Verweilzeit oder reduzierter Streckungsrate, nehmen die beiden Verhältnisse, die die nahinfrarote Anregungswellenlänge miteinbeziehen, ab. Im Gegensatz dazu ist $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{VIS})$ invariant bei Variation des Volumenbruchs. Offensichtlich ist die Anzahldichte kurzer und mittellanger BSU, die im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich absorbieren, unabhängig der Syntheserandbedingungen, während die längsten Strukturen der $P(\Lambda)$, die wiederum E_{OG} und damit auch λ_{OG} determinieren, eine signifikante Abhängigkeit vom Volumenbruch aufweisen.

Wird ein Grenzwert des Volumenbruchs von $f_V^\infty \approx 5$ ppb unterschritten, so gilt $\lambda_{OG} > \lambda_{NIR}$ und $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR}) \rightarrow \infty$. Eine Konsequenz daraus sind die Einschränkungen, die sich bei der TiRe-LII zur Bestimmung der Primärteilchengrößenverteilungen ergaben. Aufgrund des limitierten Absorptionsvermögens von nahinfrarotem Laserlicht ist eine Bestimmung kleinster Teilchengrößen von $d_P < 5$ nm, die bei geringen Volumenbrüchen gebildet werden und in Tab. 6.1 gezeigt sind, nicht möglich. Vergleichbare Befunde wurden von Kholghy et al. (2017) diskutiert. Prinzipiell würde eine Laserwellenlänge im sichtbaren Spektralbereich, also λ_{VIS} , ein Inkandeszenzsignal induzieren. Da dessen Abklingzeit bei der Untersuchung kleinster Teilchen von $d_P < 5$ nm jedoch in der Größenordnung der gleichzeitig angeregten PAK Fluoreszenz liegt, wäre eine Auswertung der Primärteilchengrößenverteilung aber nicht möglich.

³³ Im Anhangskapitel E.1 ist die theoretische Abhängigkeit zwischen der Verweilzeit, also der inversen Streckungsrate, und dem Volumenbruch hergeleitet. Für die Anpassung der Proportionalitätsbeziehung $f_V^\infty \propto 1 - \exp(-a_2^{-1})$ auf die bestimmten Volumenbrüche, siehe Abb. 6.7 resultiert ein Korrelationskoeffizient nach Pearson von $r(n=4) = 0.99$. Somit kann die Zunahme von f_V^∞ bei Variation der Streckungsrate auf Grundlage des theoretischen Zusammenhangs hervorragend vorhergesagt werden.

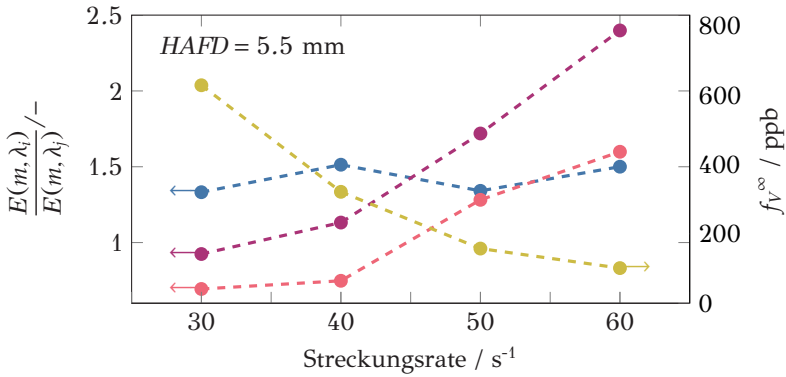


Abbildung 6.7: Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion, — $\lambda_i = \lambda_{UV}$ und $\lambda_j = \lambda_{VIS}$, — $\lambda_i = \lambda_{UV}$ und $\lambda_j = \lambda_{NIR}$, — $\lambda_i = \lambda_{VIS}$ und $\lambda_j = \lambda_{NIR}$, sowie maximale Volumenbrüche f_V^∞ bei Variation der Streckungsrate für einen konstanten Brennstoffmassenanteil von $Y_{B,1} = 0.30$ und $HAFD = 5.5$ mm.

Zur Verifizierung der laseroptischen Experimente mittels 3WE-TiRe-LII, wurden die Teilchen auf Höhe der Stagnationsebene thermophoretisch beprobt. Exemplarische HRTEM Aufnahmen als Funktion der Streckungsrate zeigt Abb. 6.8. Bei Verringerung der Streckungsrate werden die Konturen der Teilchen im Elektronenstrahl schärfer und deutlich sichtbarer, was auf eine Zunahme der Strukturlängen und damit der nanostrukturellen Ordnung zurückgeführt werden kann.

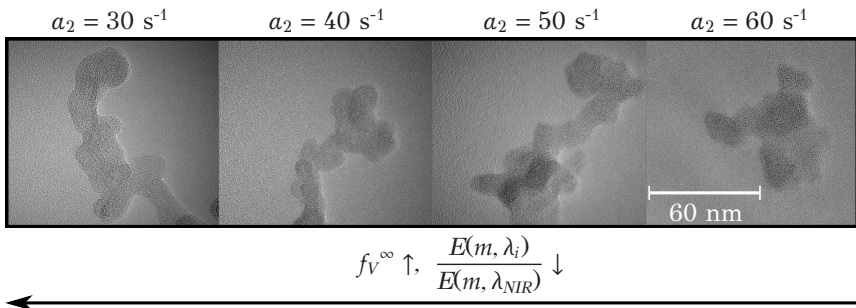


Abbildung 6.8: Exemplarische HRTEM Aufnahmen als Funktion der Streckungsrate und für einen konstanten Brennstoffmassenanteil von $Y_{B,1} = 0.30$. Dazu wurden die Partikeln auf Höhe der Stagnationsebene thermophoretisch beprobt. (Hagen et al. 2023b)

Die quantitative Analyse der Strukturlängenhäufigkeitsverteilungen via KaMEA ist in Abb. 6.9 dargestellt und bestätigt den qualitativen Eindruck. Mit wachsender Volumenkonzentration steigt der Mittelwert sowie die Strukturlänge der längsten BSU an, was simultan die abnehmenden Werte von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ erklärt.

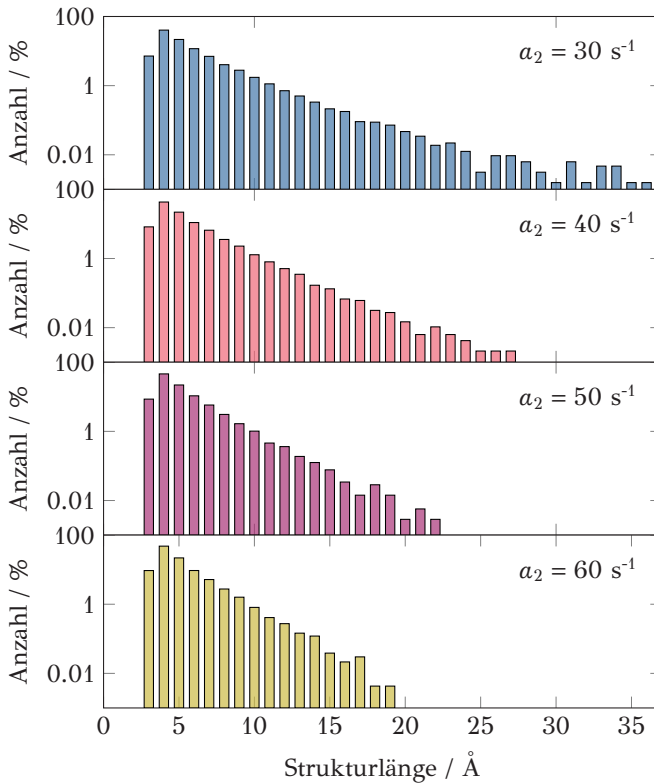


Abbildung 6.9: Häufigkeitsverteilungen der Länge der BSU als Funktion der Streckungsrate und für einen konstanten Brennstoffmassenanteil von $Y_{B1} = 0.30$. Dazu wurden die Partikeln auf Höhe der Stagnationsebene thermophoretisch beprobt. (Hagen et al. 2023b)

Vergleichbar zur Mikrostrukturebene kann also offensichtlich auch ein globaler Zusammenhang zwischen Volumenbruch und der nanostrukturellen Konfiguration beziehungsweise den optischen Eigenschaften abgeleitet

werden. Dieser ist in Abb. 6.10 veranschaulicht. Dabei folgen die Daten der Proportionalitätsbeziehung $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR}) \propto f_V^{-1}$. Eine Erhöhung des Volumenbruchs begünstigt demnach die Bildung von Teilchen hoher nanostruktureller Ordnung mit ausgedehnter Struktur λ -verteilung, weshalb mit großer Wahrscheinlichkeit der Zusammenhang $\bar{\Delta} \propto f_V$ gilt.

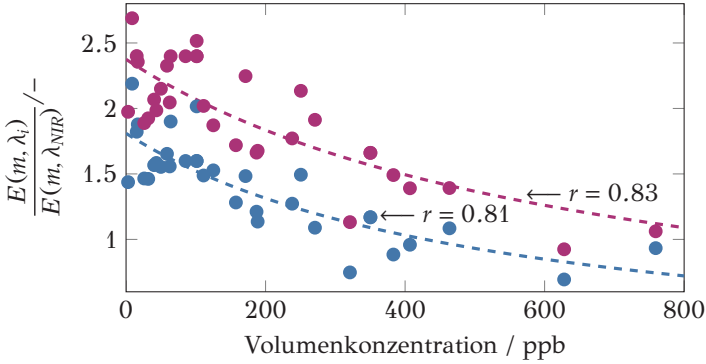


Abbildung 6.10: Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion mit den Wellenlängen $\lambda_i = \lambda_{VIS}$ sowie $\lambda_i = \lambda_{UV}$ in Abhängigkeit des Volumenbruchs für alle in Tab. 4.2 dargestellten Flammen und deren axiale Flammenpositionen, sofern diese laseroptisch untersucht wurden. Die beste Anpassung ergibt $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR}) = C'_{fii}(C''_{fii} + f_V)^{-1}$, wobei C'_{fii} und $C''_{fii} = const$. Die Korrelationskoeffizienten nach Pearson sind für $n = 35$ angegeben.

Gemäß Fialkov und Homann (2001) impliziert eine unterstöchiometrische Verbrennung neben einer Zunahme des Volumenbruchs der Teilchen auch eine steigende Konzentration an Vorläuferspezies. In diesem Zusammenhang steigt nicht nur die Konzentration einzelner PAK. Auch das Mittel der Massenverteilung nimmt maßgeblich zu, was bedeutet, dass PAK größerer Masse und C-Anzahl gebildet werden (Fialkov et al. 2001, Grotheer et al. 2004, Happold et al. 2007, Bauer et al. 2021). Diese Befunde können für die untersuchten Gegenstromdiffusionsflammen bestätigt werden. Wie in Hagen et al. (2023b) oder im Anhangskapitel E.1.2 gezeigt, geht ein Konzentrationsanstieg der Einringvorläufer wie Benzol oder Styrol auch mit einer Erhöhung der Mehringaromaten wie Naphthalin oder Acenaphthylen einher. Gleichzeitig korreliert die Konzentration der Vorläuferspezies wiederum mit f_V^∞ . Um die potentiellen Auswirkungen dieser Befunde auf die Nanostruktur der Teilchen zu diskutieren, können zwei Grenzfälle unterschieden werden.

- i. Ist die Konzentration der PAK in der Gasphase gering, verschiebt sich auch ihre Massenverteilung der PAK in Richtung kleiner Massen (Fialkov et al. 2001, Bauer et al. 2021). Das Resultat sind neben einem geringen f_V^∞ auch Primärteilchen, die aus kurzen BSU weniger C-Atome aufgebaut sind (Grotheer et al. 2004, Happold et al. 2007, Hagen et al. 2023b). Aufgrund der geringen Strukturlängen ist das Absorptionsvermögen der Teilchen im NIR gering, weshalb $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ große Werte annimmt.
- ii. Eine stark unterstöchiometrische Verbrennung erhöht f_V^∞ (Wagner 1979) sowie die Konzentration der PAK. Gleichzeitig verschiebt sich die Massenverteilung der Vorläuferspezies in Richtung großer Massen (Fialkov et al. 2001). Im Fall von Grotheer et al. (2004) wurden beispielsweise PAK mit > 4000 u identifiziert. Diese großen PAK bilden das Grundgerüst der jungen Primärteilchen und begünstigen die Bildung von CNP, die aus langen BSU bestehen. Da die ausgedehnten BSU von energiearmen Photonen elektronisch angeregt werden können, werden für $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ vergleichsweise kleine Werte detektiert.

6.2 Teilchenoxidation

Nachdem erörtert wurde, unter welchen Voraussetzungen und in welchen Bildungssequenzen sich bestimmte Teilchentopologien ausbilden, gilt es nun zu untersuchen, inwiefern sich diese Merkmalsausprägungen auf die Dynamik der Strukturveränderung während des Oxidationsprozesses auswirken. Im Folgenden wird die Veränderung der Meso-, Mikro- und Nanostruktur bei der Niedertemperaturoxidation diskutiert. Während die Oxidation der Aggregate im Strömungsrohrreaktor untersucht wird, erlaubt die direkte Beobachtung und Verfolgung einzelner Primärteilchen und BSU Rückschlüsse auf deren Strukturveränderung.

6.2.1 Veränderung der Mesostrukturebene

Die Veränderung der Mesostruktur wird im Strömungsrohrreaktor, der in Kap. 4.5 vorgestellt wurde, untersucht. Abbildung 6.11 zeigt in diesem Zusammenhang die Entwicklung der Aggregatsgrößenverteilung eines exemplarischen CNP-Systems, SDS-N₂, entlang der normierten Reaktorlänge und für zwei verschiedene Sauerstoffpartialdrücke sowie $T_R = 1273$ K.

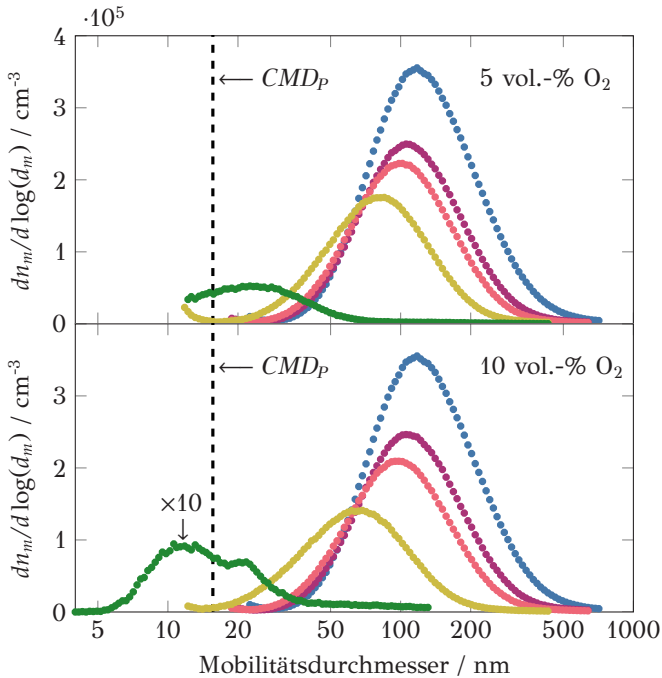


Abbildung 6.11: Veränderung der Mesostrukturebene während der Oxidation im Strömungsrohrreaktor bei $T_R = 1273$ K in Abhängigkeit zweier Sauerstoffkonzentrationen von 5 vol.-% und 10 vol.-%. Die Mobilitätsgrößenverteilung des partiell oxidierten Aerosols wurde hierbei an verschiedenen Positionen, analysiert. Exemplarisch ist hierbei die Veränderung von SDS- N_2 vorgestellt, dessen CMD_P gemäß Hagen et al. (2021c) ebenfalls visualisiert ist.

Mit zunehmender Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor sinkt die Anzahldichte und das geometrische Mittel der Verteilung, wobei sich letzteres sukzessive dem Primärteilchendurchmesser annähert. Somit kann keine Fragmentierung, wie sie in brennstoffarmen Flammen von Garo et al. (1988) und Puri et al. (1993) beobachtet wurde, nachgewiesen werden. Vielmehr folgt die Oxidation dem Konzept der Oberflächenoxidationsreaktion von Aggregaten, wie sie von Neoh et al. (1985) postuliert wurde. Bei diesem Prozess reagieren die oxidativen Spezies, meist jedoch Hydroxyl-Radikale, in schnellen Oberflächenreaktionen mit Primärpartikeln, die sich am Rand des Ag-

gregats befinden, was wiederum eine Abnahme der Trägheitsdurchmesser bewirkt. Dieser Oxidationsmodus wird in dieser Arbeit unabhängig der Ausprägung initialer Strukturmerkmale beobachtet. Dies steht im Einklang mit den Befunden von Jung et al. (2004), die für die Aggregatoxidation mit molekularem Sauerstoff in einem ähnlichen Temperaturbereich vergleichbare Schlussfolgerungen zogen.

Unter Berücksichtigung der fraktalen Skalierungsparameter von Yon et al. (2015) sowie Gl. 2.2 kann die Primärteilchenanzahl der Aggregate abgeschätzt werden. Dabei ergibt sich $N_P \approx 50$ für ein mittleres Aggregat beim Eintritt in den Strömungsrohrreaktor. Unter der nur bedingt gültigen Annahme, dass $CMP_P = const.$, siehe nachfolgendes Kapitel, setzt sich ein mittleres Aggregat bei $x/L_R = 0.66$ nur noch aus $N_P \approx 15$ Primärpartikeln zusammen. Schließlich verlassen lediglich einzelne Primärteilchen oder kleinste Aggregate mit $N_P < 5$, die aus geschrumpften Primärpartikeln zusammengesetzt sind, den Reaktor.

Gemäß Gl. 2.22 ist zu erwarten, dass eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration eine Beschleunigung der Oxidation bewirkt. Unter Berücksichtigung von Abb. 6.11 ist diese jedoch nicht signifikant, womit eine Stofftransportlimitierung der Reaktion weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Basierend auf den mittels QMS ermittelten Sauerstoffkonzentrationen am Ausgang des Reaktors, für die $p_{O_2}(x/L_R = 0) \approx p_{O_2}(x/L_R = 1)$ gilt, kann die Schlussfolgerung untermauert werden.

Abbildung 6.12 stellt die Entwicklung der Mesostrukturebene zweier Partikelsysteme unterschiedlicher nanostruktureller Konfiguration in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur bei Austritt aus dem Strömungsrohrreaktor dar. Dabei wird, vergleichbar zu Higgins et al. (2002, 2003), Camacho et al. (2015b) und Rinkenburger et al. (2019), eine stetige Abnahme der Anzahlkonzentration und des Aggregatdurchmessers in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. Insgesamt ähnelt die strukturelle Veränderung also jener, die für die Variation der Verweilzeit bei $T_R = const.$ gefunden wurde.

Nichtsdestotrotz können für die Teilchensysteme unterschiedlicher initialer Nanostruktur unterschiedliche Strukturveränderungen ausgemacht werden. In diesem Zusammenhang wurde bereits in Kap. 5.3 gezeigt, dass die Nanostruktur die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Umwandlung determiniert, wobei ungeordnete, kurze Strukturen eine erhöhte Reaktivität begünstigen und *vice versa*. Dieser Effekt ist auch für die Aggregatoxidation beobachtbar. Aggregate aus Teilchen ausgeprägter Nanostruktur mit $\bar{\lambda} = 6.15 \text{ \AA}$ unterliegen erst bei $T_R = 1273 \text{ K}$ einer merklichen Struktur-

veränderung, wohingegen das Partikelsystem mit $\bar{\Lambda} = 5.12 \text{ \AA}$ bei genannter Temperatur bereits $\approx 85 \%$ seiner initialen Masse verloren hat.

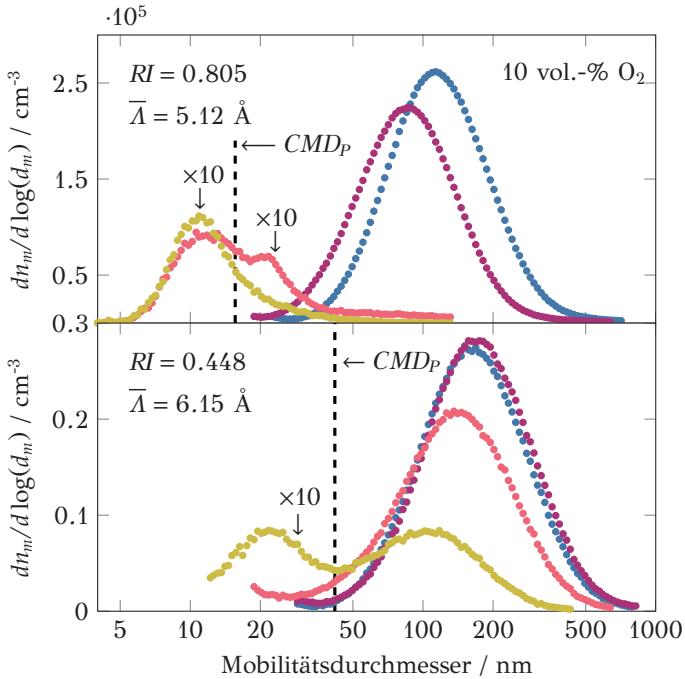


Abbildung 6.12: Veränderung der Mesostrukturebene zweier Partikelsysteme während der Oxidation im Strömungsrohrreaktor bei Temperaturen von $T_R = 1073 \text{ K}$, $T_R = 1173 \text{ K}$, $T_R = 1273 \text{ K}$ sowie $T_R = 1373 \text{ K}$ und einer Sauerstoffkonzentration von 10 vol.-%. Die Mobilitätsgrößenverteilung des partiell oxidierten Aerosols wurde hierbei bei $x/L_R = 1$ analysiert. Oben ist hierbei die Veränderung von SDS-N₂ und unten von CB-SB250 vorgestellt, deren $\bar{\Lambda}$, CMD_P und RI aus Hagen et al. (2021c) ebenfalls visualisiert sind.

Weiter können für das reaktive CNP-System bei $T_R = 1373 \text{ K}$ keine Aggregate am Austritt aus dem Strömungsrohrreaktor beobachtet werden. Vielmehr wird eine monomodale Verteilung detektiert, die eine Verschiebung der Primärpartikelgrößenverteilung zu kleineren Durchmessern erahnen lässt. Das unreaktive Partikelsystem weist bei genannter Oxidationstemperatur eine bimodale Verteilung auf. Diese lässt auf eine Koexistenz geschrumpfter Primärteilchen und Aggregate mit $N_P < 10$ schließen.

Die Analyse der Gasphase via QMS erlaubt einige interessante Rückschlüsse. Zuerst ist eine Strukturveränderung unter Sauerstoffausschluss, also in pyrolytischem Milieu, auszuschließen. Erst nach Zugabe des Oxidationsmittels konnte eine strukturelle Veränderung der CNP detektiert werden, wobei die Partialdrücke von CO und CO₂ simultan anstiegen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Partikelanzahldichten ist die zu erwartende Summenkonzentration an CO und CO₂ mit < 3 ppm entsprechend niedrig und liegt an der Nachweisgrenze des QMS. Dennoch können die von Ahlström und Odenbrand (1989) sowie Marcuccilli et al. (1994) für $T > 950$ K prognostizierten Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen von $X_{CO} \rightarrow 0$ und für Verweilzeiten im Sekundenbereich in den Experimenten bestätigt werden, siehe auch Kap. 2.2.2.

Abschließend zeigt Abb. 6.13 die normierten Massen- und Volumenabnahmen der zwei zuvor diskutierten Partikelsysteme in Abhängigkeit der Temperatur nach Austritt aus dem Strömungsrohrreaktor. Zum einen kann die Gültigkeit der via TPO abgeleiteten kinetischen Parametersätze überprüft werden. Mit den im Anhangskapitel D.3 gelisteten kinetischen Parametersätzen kann bei einer temperaturabhängigen Verweilzeit im Strömungsrohrreaktor von $\hat{\tau} = 2 \dots 3$ s ein Massenverlust berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden. So ist für das vergleichsweise un-

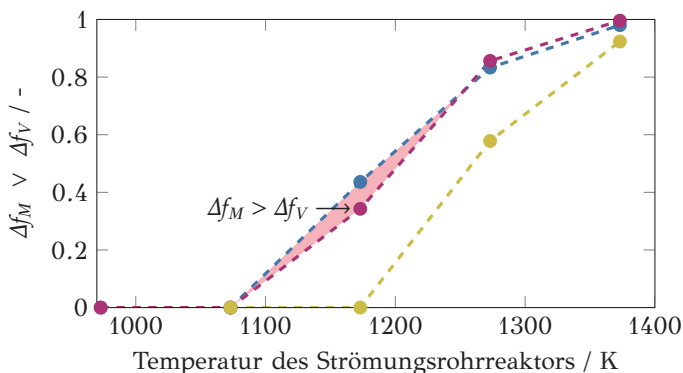


Abbildung 6.13: Normierte Massenkonzentrationsabnahme Δf_M in Abhängigkeit von T_R für — SDS-N₂ und — CB-SB250. Zusätzlich zeigt — die normierte Volumenkonzentrationsabnahme Δf_V von SDS-N₂. Die Experimente wurden für eine Sauerstoffkonzentration von 10 vol.-% durchgeführt. Die normierten Konzentrationsabnahmen wurden gemäß $\Delta f_i = [f_i(x/L_R = 0) - f_i(x/L_R = 1)]/f_i(x/L_R = 0)$ mit $i = M$ oder V für den Reaktorausritt, also $x/L_R = 1$, bestimmt.

reaktive Partikelsystem, CB-SB250, mit $RI = 0.448$ eine Massenkonversion von ≈ 5 wt.-% bei $T_{ox} = 1173$ K zu erwarten, wohingegen für SDS-N₂ mit $RI = 0.805$ eine relative Massenabnahme von ≈ 50 wt.-% prognostiziert wird. Während eine vollständige Oxidation der reaktiven Partikeln gemäß ihrer Kinetik bei $T_{ox} \approx 1300$ K zu erwarten ist, sollte die vollständige Konversion von CB-SB250 erst bei $T_{ox} > 1400$ K unter den genannten Randbedingungen erfolgen. Alle getroffenen Vorhersagen sind mit den in Abb. 6.13 dargestellten experimentellen Befunden in sehr guter Übereinstimmung.

Außerdem ist in Abb. 6.13 exemplarisch gezeigt, dass die Aggregate tendenziell schneller an Masse als an Volumen verlieren. Dieser Effekt ist allerdings nicht sehr ausgeprägt. Ma et al. (2013) berichteten von vergleichbaren Befunden und führten diesen Effekt auf eine interne Oxidation der Primärteilchen und der Aggregate - bei der sich die Primärteilchenanzahl pro Aggregat bei konstantem Trägheitsdurchmesser verringert - zurück.

6.2.2 Veränderung der Mikrostrukturebene

Die in dieser Arbeit angewandte Einzelpartikeloxidation erlaubt Einblicke in Veränderungen auf Meso-, Mikro- und Nanostrukturebene (Hagen et al. 2021b). Zuerst soll in diesem Kontext die Primärteilchengrößenverteilung innerhalb eines einzelnen Aggregats während der Oxidation verfolgt werden. Außerdem soll der Oxidationspfad einzelner ausgewählter Primärteilchen nachvollzogen werden.

Abbildung 6.14 zeigt ein während der Oxidation untersuchtes Aggregat. Es ist zu erkennen, dass der Kontrast der elektronenmikroskopischen Aufnahmen allmählich abnimmt, die optische Dichte der Partikeln also geringer wird, während der Trägheitsradius langsam abnimmt. Beide Beobachtungen bestätigen die Erkenntnisse des vorigen Kapitels. Die zwei exemplarischen ROI verdeutlichen, dass einzelne, ausgewählte Primärpartikeln während der Oxidation vollständig abreagieren. Hingegen reduziert sich der Durchmesser einiger Teilchen lediglich, wohingegen andere im gleichen Zeitraum keinerlei morphologischer Veränderung unterliegen. Offensichtlich folgt jedes Primärteilchen eines Aggregats seinem eigenen Oxidationspfad. Dabei ist es wahrscheinlich, dass dieser von der jeweiligen initialen mikro- und nanostrukturellen Topologie abhängig ist.

Verglichen mit dem in Abb. 6.14 dargestellten MFS-iOCT Aggregat mit Primärteilchendurchmessern von $CMD_p = 23.7$ nm und Strukturängen von $\bar{\Lambda} = 5.35$ Å zeigt Abb. 6.15 die Oxidation eines CB-P25 Aggregats, des-

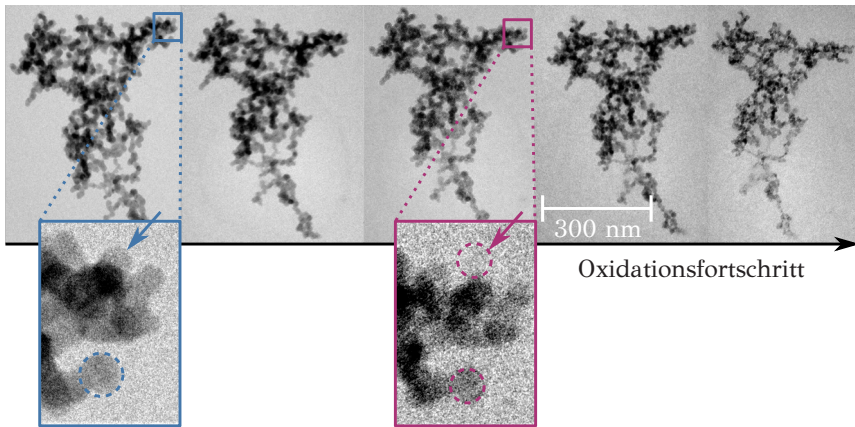


Abbildung 6.14: Verfolgung eines einzelnen MFS-iOCT Aggregats während der Einzelpartikeloxidationsexperimente gemäß Hagen et al. (2021b). Die linke elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt das initiale Aggregat. Jede weitere Aufnahme wurde nach einem Oxidationsintervall von $t_{ox} = 5$ min bei $T_{ox} = 850$ K aufgenommen. Die beiden ROI veranschaulichen zum einen die vollständige Oxidation eines Teilchens und zum anderen ein Schrumpfen des Primärpartikeldurchmessers.

sen Primärteilchen mit $CMD_p = 56.6$ nm mehr als doppelt so groß sind. Außerdem ist das Mittel der Strukturlängenverteilung mit $\bar{\Lambda} = 6.07$ Å deutlicher erhöht. Der geringere RI der CB-P25 Teilchen spiegelt sich in einer verlängerten Reaktionszeit von $t_{ox} > 45$ min bei $T_{ox} = 850$ K wider. Obwohl die initiale Mikro- und Nanostruktur der Partikeln unterschiedlich ist, wird auch das beobachtete CB-P25 Aggregat im Fortlauf der Oxidation optisch dünner. Dies verdeutlichen die Detailaufnahmen. Nachdem die Teilchen der ROI i. nach $t_{ox} = 20$ min weitestgehend oxidiert sind, wird das Partikelensemble in ROI ii., eine Aggregatregion, die zu Beginn der Oxidation für die Transmission von Elektronen zu dicht war, weiterverfolgt.

Abbildung 6.16 zeigt hochauflösende Detailaufnahmen von ROI i. und ii. zu verschiedenen Oxidationszeitpunkten. Dabei können unterschiedliche Strukturveränderungen beobachtet werden. Zum einen setzt augenscheinlich eine Oberflächenoxidation ein, wie sie bereits von Ishiguro et al. (1991), Ninow et al. (2005), Song et al. (2006), Sediako et al. (2017, 2019) und Toth et al. (2019) identifiziert wurde. Diesbezüglich erfolgt jedoch keine homogene Oxidation der Partikeloberfläche, die eine gleichmäßige Abnahme des Durchmessers implizieren würde. Vielmehr bilden sich brombeerartige Strukturen aus. Dieser Befund deutet auf eine Partikeloberfläche mit inhomogener Nano-

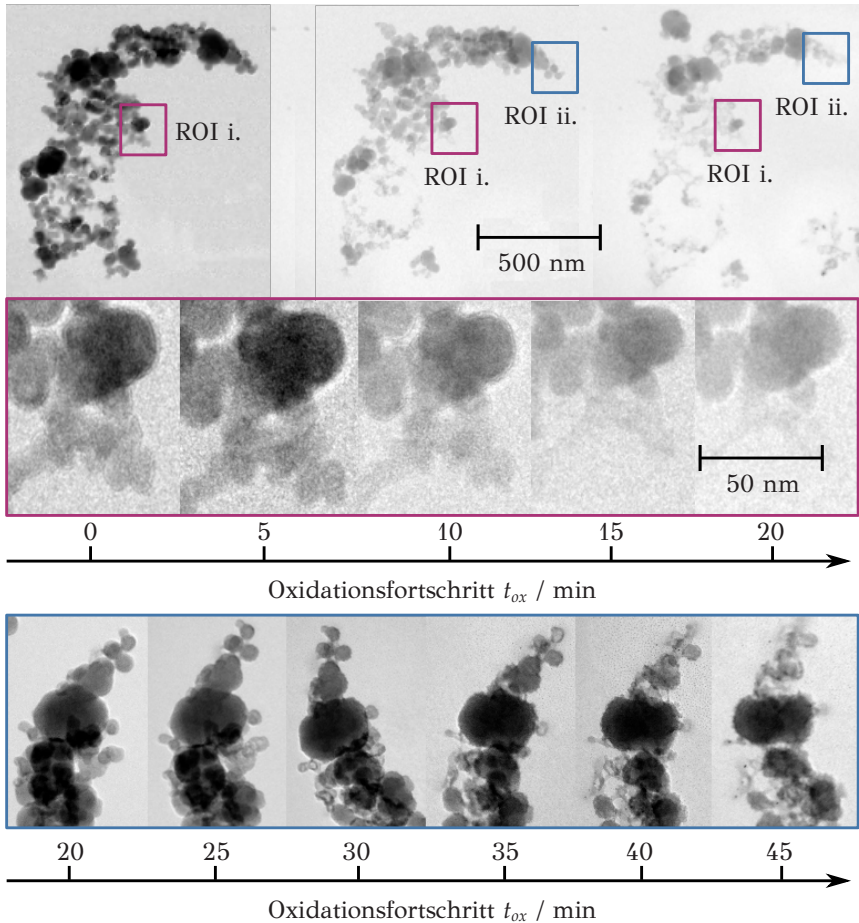


Abbildung 6.15: Verfolgung eines einzelnen CB-P25 Aggregats während der Einzelpartikeloxidationsexperimente bei $T_{ox} = 850\text{ K}$ gemäß Hagen et al. (2021b). Dabei sind zwei ROI nach unterschiedlichen Oxidationszeitpunkten visualisiert. Das oben dargestellte Aggregat ist von links nach rechts für die Oxidationsintervalle $t_{ox} = 0\text{ min}, 20\text{ min}$ und 45 min dargestellt.

struktur hin. Zusätzlich zur Oberflächenoxidation ist eine interne Oxidation (Song et al. 2006) einzelner Partikeln zu beobachten, weshalb das verfolgte Teilchenensemble vermutlich hybrid oxidiert (Al-Qurashi und Boehman 2008, Jaramillo et al. 2014, Strzelec et al. 2017, Kelesidis und Pratsinis 2019, Toth et al. 2019). Neben den mikrostrukturellen Veränderungen kann auch erneut ein vollständig konvertiertes Teilchen identifiziert werden, das - als Randnotiz - nur durch Verfolgung einzelner Partikeln nachzuweisen ist.

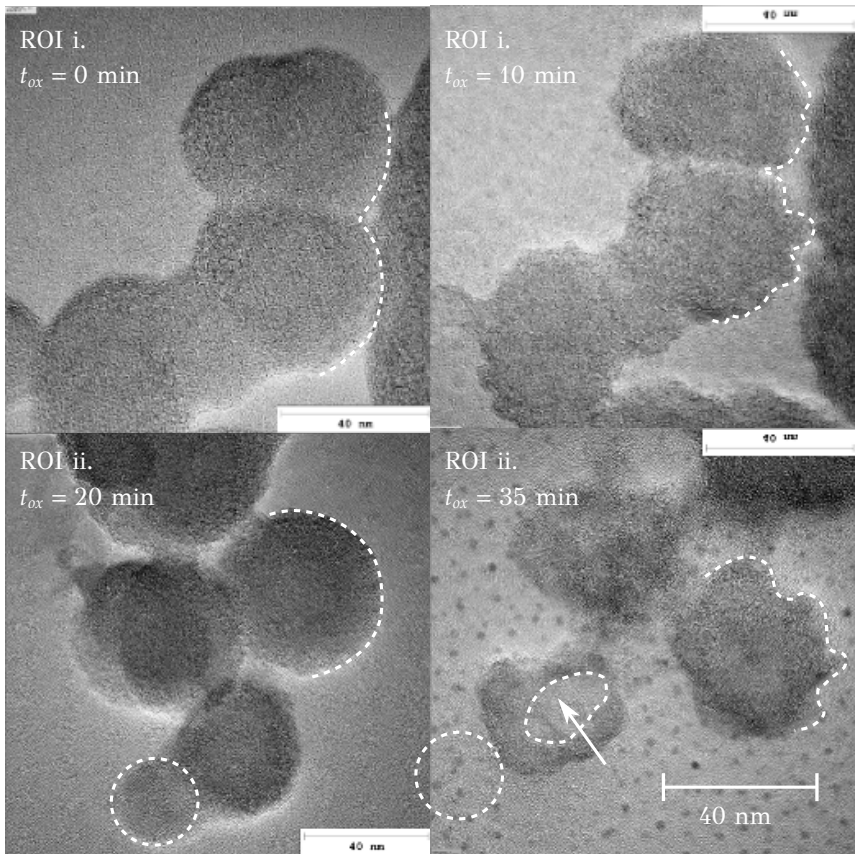


Abbildung 6.16: Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen von ROI i. und ii. zu unterschiedlichen Oxidationszeiten für das in Abb. 6.15 vorgestellte Einzelpartikeloxidationsexperiment.

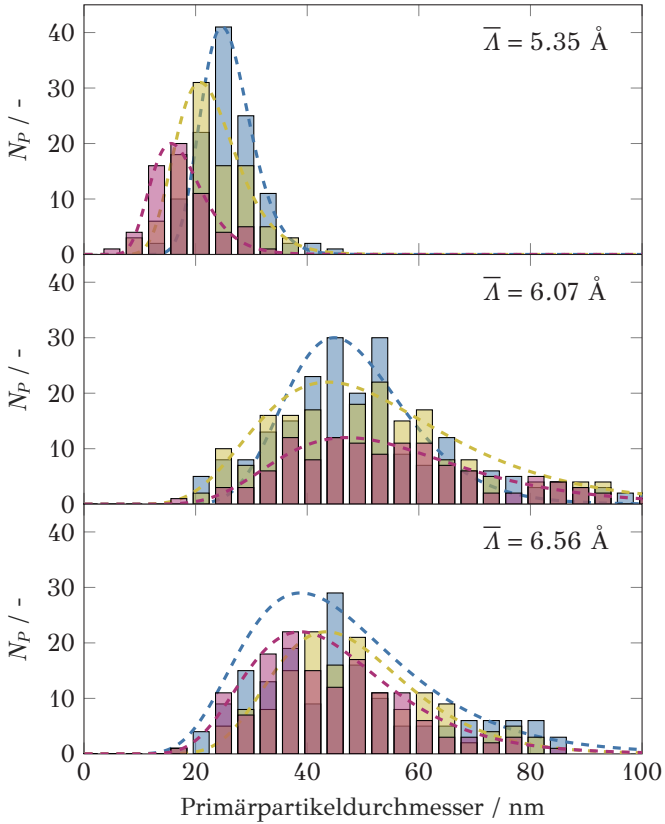


Abbildung 6.17: Veränderung der absoluten Primärpartikelgrößenverteilung innerhalb einzelner Aggregate während der Einzelpartikeloxidationsexperimente bei $T_{ox} = 850$ K nach Hagen et al. (2021b). Oben ist die Transformation der Verteilungen von MFS-iOCT, mittig die von CB-P25 und unten die von CB-C₂H₂ dargestellt. Die visualisierten Mittelwerte der Strukturgrößenverteilung sind Hagen et al. (2021c) entnommen. Dabei sind die Teilchengrößenverteilungen nach einem Oxidationsfortschritt von $t_{ox} = 0$ min, $t_{ox} = 10$ min sowie $t_{ox} = 20$ min gezeigt.

Die Veränderung der absoluten Primärpartikelgrößenverteilung dreier Aggregate, die im Verlauf der Oxidation verfolgt wurden, zeigt Abb. 6.17. Hierbei wurden drei Partikelsysteme mit unterschiedlichen initialen Strukturmerkmalen untersucht. Kleine Primärteilchendurchmesser und vergleichsweise kurze Strukturlängen begünstigen eine Oberflächenoxidation bei gleichzeitiger Abnahme der Partikelanzahl. Im Gegensatz dazu neigen große Primärteilchen, die aus langen BSU bestehen, dazu, im internen Modus zu oxidieren. Dabei nimmt das geometrische Mittel von $P(d_p)$ nur geringfügig ab. Die abnehmende Primärpartikelanzahl innerhalb eines Aggregats während der Oxidation ist die Folge der bereits erwähnten vollständigen Konversion einzelner Teilchen. Es ist daher naheliegend, dass sowohl der Oxidationsmodus als auch der -pfad jedes einzelnen Primärpartikels auf seine ursprünglichen nanostrukturellen Merkmale zurückzuführen ist.

6.2.3 Veränderung der Nanostrukturebene

Es wurde gezeigt, dass jedes Teilchen eines Aggregats seinem eigenen Oxidationspfad folgt. Da jedes Primärpartikel und damit auch jede BSU zu einem bestimmten Zeitpunkt der Oxidation einen unterschiedlichen Oxidationsfortschritt aufweist, ist die Verfolgung einzelner BSU auch zur Untersuchung der Nanostrukturveränderung bei der Oxidation erforderlich. Abbildung 6.18 zeigt in diesem Zusammenhang die Strukturveränderung auf molekularer Skala anhand einer exemplarischen ROI. Die ursprünglich ausgedehnten, langen BSU mit Strukturlängen $\Delta > 60 \text{ \AA}$ fragmentieren während des Oxidationsprozesses in einzelne Cluster. Die sich anschließende Fragmentierung der Cluster schreitet mit wachsender Oxidationszeit sukzessive voran bis abschließend ungeordnete BSU mit $\Delta < 10 \text{ \AA}$ die nanostrukturelle Topologie der Primärteilchen bestimmen. Nach den Modellvorstellungen von Hagen et al. (2021a) und Sebbar et al. (2023, 2024) wird die Oxidation einer BSU an randständigen C-H-Gruppen, vorzugsweise Defektstellen oder radikalischen Positionen (Yamanaka et al. 2005), initiiert, siehe auch Kap. 2.2.2. Unabhängig der Aktivierungsreaktion schließt sich ein sequentieller Ringabbau Mechanismus an (Hagen et al. 2021a, Sebbar et al. 2024). Dieser führt zum vollständigen Abbau des angegriffenen Kohlenstoffrings innerhalb der BSU, worauf sich der nächste Aktivierungsschritt eines weiteren Rings der BSU-Matrix folgt. Findet die Aktivierungsreaktion nun inmitten der mittels HRTEM beobachtbaren Ausdehnungsrichtung statt, so lässt sich die Modellvorstellung von Hagen et al. (2021a) und Sebbar et al. (2023, 2024) mit

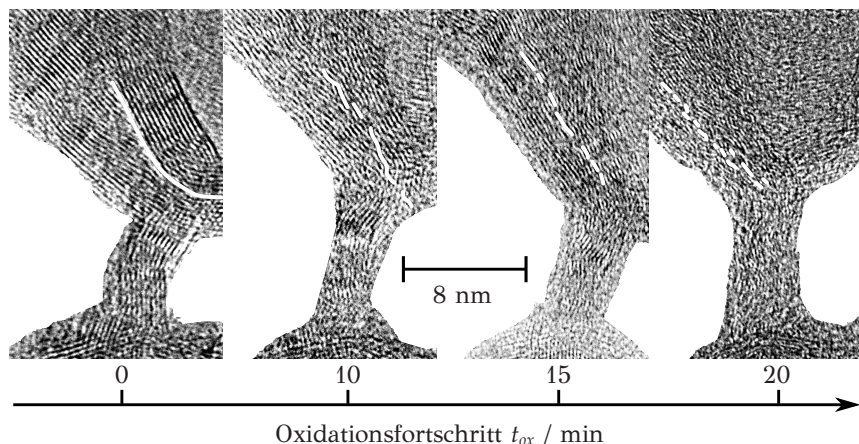


Abbildung 6.18: Verfolgung einer ROI innerhalb eines CB-C₂H₂ Primärteilchens während der Einzelpartikeloxidationsexperimente bei $T_{ox} = 850$ K nach Hagen et al. (2021b).

der beobachteten Fragmentierung sowie der Reduktion der Strukturlängen in Einklang bringen.

Darauf aufbauend visualisiert Abb. 6.19 die statistischen Kenngrößen der Strukturlängenhäufigkeitsverteilung in Abhängigkeit der Oxidationszeit für die in Abb. 6.15 vorgestellten ROI i. und ii. eines untersuchten Aggregats. Dabei konnte gezeigt werden, dass die anfänglich beobachtete ROI mit fortschreitender Oxidation zunehmend transparenter wurde, was nun anhand von Abb. 6.19 quantitativ begründet werden kann. Wie anhand der zuvor veranschaulichten Strukturveränderung auf molekularer Skala nehmen die drei analysierten Kenngrößen von $P(\Lambda)$, genauer das geometrische Mittel, das neunte Dezil sowie das Maximum, während der Oxidation sukzessive ab. Dabei ist die Reduktion von Λ_{max} , gefolgt von Λ_{90} und $\bar{\Lambda}$, am drastischen, was ebenfalls über den in Abb. 6.18 visualisierten Abbauprozess der BSU begründet werden kann. Darüber hinaus nimmt die Anzahl der via HRTEM und KaMEA innerhalb der ROI detektierbaren BSU erheblich ab. Offensichtlich oxidieren die kurzen, reaktiven BSU nach einer finalen Fragmentierungsstufe also vollständig.

Nachdem ROI i. nach $t_{ox} = 20$ min nur noch ≈ 40 % verbleibende Strukturen aufweist, wurde - wie bereits in Kap. 6.2.2 erläutert - ROI ii. als neue Untersuchungsregion gewählt. Die Analyse der statistischen Kenngrößen von $P(\Lambda)$ zeigt, dass die nanostrukturelle Konfiguration zu diesem fortgeschritte-

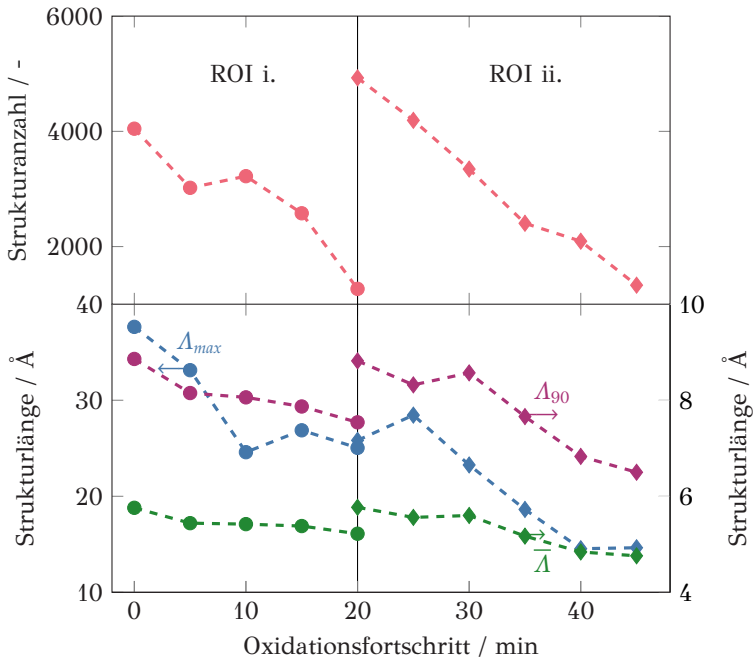


Abbildung 6.19: Für die in Abb. 6.15 vorgestellten ROI i. und ii. statistischen Kenngrößen der Strukturgrößenverteilung in Abhängigkeit der Oxidationszeit.

nen Zeitpunkt der Oxidation der des initialen Zustandes der ROI i. entsprach. Diese Tatsache deutet wiederholt darauf hin, dass der Oxidationspfad jedes einzelnen Primärpartikels unterschiedlich ist und - neben den ursprünglichen mikro- und nanostrukturellen Merkmalen - höchstwahrscheinlich auch von der Aufenthaltsposition innerhalb des Aggregats abhängt. Ist die Oxidationsreaktion innerhalb des Teilchenensembles der ROI ii. dann initiiert, nimmt neben den Kenngrößen der Häufigkeitsverteilung auch die Anzahldichte der Strukturen ab. Somit folgt die Oxidation offenbar einer Art Replikationsmechanismus, bei dem die Partikeln durch Fragmentierung und Ausdünnung der BSU vollständig abgebaut werden, was wiederum den schrittweisen Abbau gestapelter Partikellagen bewirkt.

Abbildung 6.20 zeigt die Veränderung der absoluten Strukturgrößenverteilung innerhalb einer ROI für zwei unterschiedliche Partikelsysteme. Hierbei repräsentiert das untere Histogramm die quantitati-

ve Auswertung der in Abb. 6.18 dargestellten und qualitativ diskutierten ROI. Anhand des oberen Histogramms kann veranschaulicht werden, dass die Veränderung initial kurzer BSU dem zuvor erläuterten Muster, also der Reduktion von Anzahl und Δ , folgt. Allerdings sind die strukturellen Veränderungen weniger deutlich ausgeprägt.

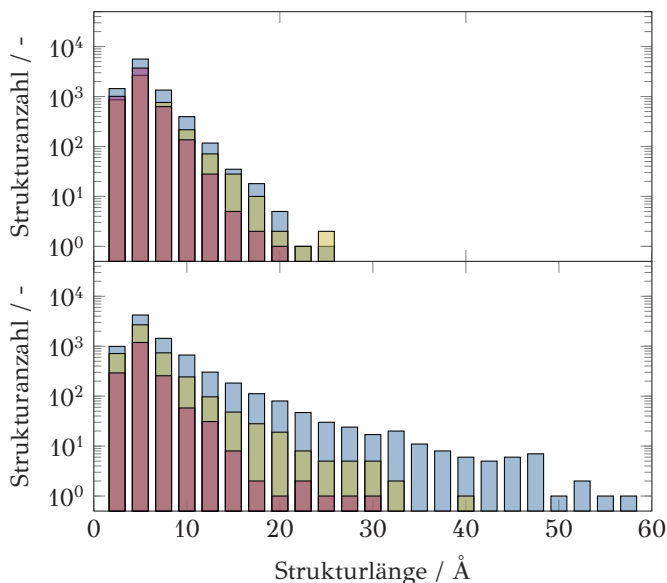


Abbildung 6.20: Veränderung der absoluten Strukturlängenhäufigkeitsverteilung innerhalb einer ROI während der Einzelpartikeloxidationsexperimente bei $T_{ox} = 850$ K nach Hagen et al. (2021b). Oben ist die Transformation der Verteilungen von MFS-iOCT und unten die von $CB-C_2H_2$ dargestellt. Dabei sind die Strukturlängenverteilungen nach einem Oxidationsfortschritt von $t_{ox} = 0$ min, $t_{ox} = 10$ min sowie $t_{ox} = 20$ min gezeigt.

Die erläuterten Befunde sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Toth et al. (2019), die die *in situ* Zersetzung der in die Primärteilchen eingebetteten BSU in einen ungeordneten, schaumähnlichen Zustand beobachteten. Arbeiten, die die nanostrukturelle Veränderung anhand von Bulkeigenschaften ableiteten, kamen teilweise zu abweichenden Schlussfolgerungen (Jaramillo et al. 2014, Gaddam et al. 2016, Strzelec et al. 2017). Dabei ist es wahrscheinlich, dass diese Experimente lediglich den Anschein einer Invarianz der Nanostruktur mit fortschreitender Oxidation erweckten. Einerseits

konnten vollständig konvertierte Primärpartikeln und BSU nicht registriert werden. Andererseits wurden möglicherweise Partikelschichten der Aggregate untersucht, deren Oxidationsprozess möglicherweise gar nicht oder nur wenige Augenblicke zuvor initiiert worden war.

Wie in den Kap. 5.2 und 5.3 gezeigt, geht eine Änderung der Strukturlänge der BSU mit einer Änderung der strukturassoziierten Eigenschaften einher. Im Anhangskapitel E.2.2 kann gezeigt werden, dass mit fortschreitender Oxidation, also abnehmender Strukturlänge, die Reaktivität der Teilchen steigt, was in Einklang mit den Befunden von Fang et al. (2022) ist. Gleichzeitig sinkt ihr Absorptionsvermögen im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich - ganz so, wie es zu erwarten war.

Die optischen Eigenschaften der Teilchen, die in oxidativem Milieu synthetisiert werden, deuten auf eine unstrukturierte Teilchentopologie hin, was angesichts der zuvor abgeleiteten Erkenntnisse plausibel erscheint³⁴. Allerdings ist dabei unklar, ob die gebildeten Primärteilchen tatsächlich unter Fragmentierung der BSU nach ihrer Bildung partiell oxidiert werden oder ob die kleinen Strukturlängen vielmehr auf den Eingriff von oxidativen Gasphasenspezies in die Partikelbildungssequenz zurückzuführen sind.

³⁴ Die zuvor abgeleiteten Erkenntnisse sind exklusiv für $T_{ox} = 850$ K bestimmt worden, weshalb der Einfluss der Temperatur in diesem Zusammenhang kritisch diskutiert werden muss. Eine Detailanalyse übersteigt den Rahmen der vorliegenden Arbeit, erste Erkenntnisse bezüglich eines Temperatureinflusses werden aber im Anhangskapitel E.2.3 behandelt.

7 | *In situ* Quantifizierung strukturassoziierter Eigenschaften

Dieses Kapitel vereint die zuvor erlangten Erkenntnisse und Hypothesen. Grundlegendes Ziel ist es, eine exemplarische strukturassoziierte Eigenschaft, die Oxidationsreaktivität, die in Kap. 2.2.2 behandelt wird, auf der Basis laseroptisch ableitbarer Eigenschaften zu rekonstruieren. Die Charakterisierung der Oxidationsreaktivität erfolgt in der auslassnahen, transienten und inhomogenen Aerosolströmung des in Kap. 4.4 vorgestellten Kolbenmotors. Durch Abmagerung kann gleichzeitig geprüft werden, ob eine Strukturveränderung durch erhöhte Teilchenoxidation und eine damit verbundene Reaktivitätssteigerung ebenfalls berührungslos erfasst werden kann.

Gemäß Matti Maricq (2007) ist motorisches Abgas ein Multikomponentenaerosol, welches sich aus verschiedenen gasförmigen sowie (semi-)volatilen und festen partikulären Komponenten zusammensetzt. Dies erhöht den Schwierigkeitsgrad der Analyse und dient somit als hervorragendes Leitbeispiel für den angestrebten Grundsatzbeweis strukturassoziierte Eigenschaften schnell, berührungslos und *in situ* detektieren zu können.

Die Analyse der Oxidationsreaktivität beziehungsweise deren quantitatives Maß, der Reaktivitätsindex, macht eine langwierige Probenahme und zeitaufwändige thermoanalytische Experimente erforderlich. In Kap. 5.3 konnte gezeigt werden, dass der *RI* maßgeblich von der nanostrukturellen Topologie abhängig ist. Da $P(\Lambda)$ wiederum mit dem Primärteilchendurchmesser korreliert ist, ist *RI* auch eine von $P(d_p)$ indirekt abhängige Größe. Da sowohl die Mikro- als auch die Nanostruktur mit laseroptischen Methoden berührungslos detektiert werden kann, wurde in Kap. 5.4 die Frage, ob optische Eigenschaften zur Bestimmung des Reaktivitätsindex grundsätzlich dienen können, auf Basis experimenteller Ergebnisse, bejaht.

Während eine schnelle und nichtinvasive Diagnostik der Mikrostrukturebene via TiRe-LII bereits im motorischen Abgas erprobt wurde (Schraml

et al. 2000b, Velji et al. 2010), erfordert die Analyse der Strukturlängenverteilung $P(\Delta)$, also der Nanostruktur, eine nicht-triviale Probenahme sowie zeitaufwändige elektronenmikroskopische Experimente unter Zuhilfenahme von Mustererkennungsalgorithmen (Hagen et al. 2021c). Um eine schnelle, berührungsfreie und simultane Quantifizierung der Mikro- und Nanostruktur und somit auch des Reaktivitätsindizes zu ermöglichen, wurde von Hagen et al. (2022) die DP-TiRe-LII vorgestellt, siehe auch Kap. 3.2.2.3. Die Nanostrukturdiagnostik basiert dabei auf der Tatsache, dass die Absorption von Laserlicht von der Nanostruktur bestimmt wird. Unter Zuhilfenahme der von Hagen et al. (2021c) beziehungsweise in Kap. 5.2 vorgestellten Korrelationen zwischen den optischen Teilcheneigenschaften, $P(d_p)$ sowie $P(\Delta)$ können strukturassoziierte Partikeleigenschaften, wie beispielsweise der Reaktivitätsindex, von instationären und/oder reaktiven Aerosolströmungen *in situ* bestimmt werden.

7.1 *Ex situ* Quantifizierung von Struktur & Reaktivität

In Kap. 4.4 ist der Kolbenmotor, die Systematik der wechselnden Syntheserandbedingungen, die laseroptische Implementierung sowie der grundlegende Aufbau des Experiments erläutert. Die Tabellen der Anhangskapitel D.1.2 und D.1.3 fassen die mikro- und nanostrukturellen Merkmale der bei den unterschiedlichen Randbedingungen synthetisierten CNP zusammen. Abbildung 7.1 veranschaulicht die in TPO-Experimenten analysierten Umsatzprofile der Oxidation, der dem motorischen Brennraum emittierten Teilchensysteme. Die zugehörigen kinetischen Parametersätze inklusive der RI sind dem Anhangskapitel D.3 zu entnehmen. Wie erwartet, korrelieren die mittels kinetischer Anpassung ermittelten Reaktivitätsindizes mit den jeweiligen Strukturlängen und dem C/H-Verhältnis. Außerdem wird deutlich, dass $\bar{\Lambda}$ mit Verzögerung des Einspritzzeitpunkts, also ausgehend von $SOI = 310$ °KW v. ZOT bis $SOI = 220$ °KW v. ZOT, stetig anwächst, wohingegen RI sinkt. Mit Verzögerung des SOI verkürzt sich die Zeit für die Gemischbildung im Brennraum, wodurch die Wahrscheinlichkeit inhomogener, kraftstoffreicher Verbrennungszonen kontinuierlich steigt (Koch et al. 2020). Das Resultat einer lokal unterstöchiometrischen Verbrennung ist ein ansteigender Volumenbruch der sich bildenden CNP. Da dies nach Kap. 6.1.2 wiederum wachsende Strukturlängen impliziert, erscheinen die TPO-Profile

in Abb. 7.1 durchaus plausibel³⁵. Die längsten Struktur­längen werden erwartungsgemäß für die Teilchen des in Koch et al. (2022) vorgestellten Betriebspunkts GDIS-RI_{min}, siehe Tab. 4.3, ermittelt. Diese Tatsache unterstützt das enge und zu vergleichsweise hohen Temperaturen verschobene Fenster, in dem die Partikeloxidation stattfindet.

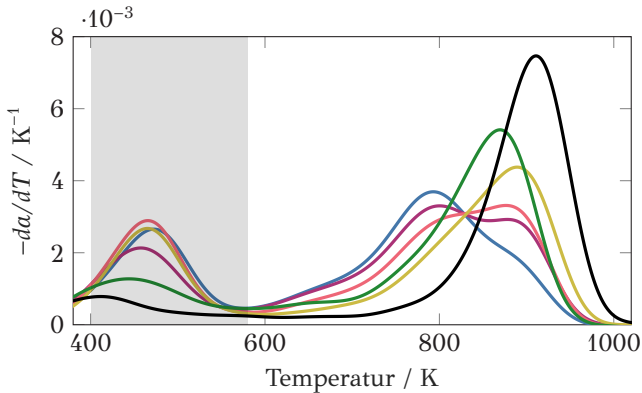


Abbildung 7.1: TPO-Profil der im Kolbenmotor synthetisierten Teilchen für die in Tab. 4.3 zusammengefassten Randbedingungen, wobei — GDIS-SOI310, — GDIS-SOI280, — GDIS-SOI250, — GDIS-SOI220, — GDIS-SOI220** und — GDIS-RI_{min} repräsentiert. Im schattierten Bereich detektiert das mit der TGA gekoppelte FTIR keine Oxidationsprodukte, also CO und CO₂. (Koch et al. 2020, 2022)

Die Struktur und Interpretation von Summenumsatzprofilen, die sich aus unterschiedlichen Einzelprofilen zusammensetzen, wird in Kap. 4.6.1 behandelt. Im Zusammenhang der motorischen Teilchen sind die Umsatzkurven von GDIS-SOI250 und GDIS-SOI280 als Summenprofile klassifizierbar. Abbildung 7.2 präsentiert hierzu eine HRTEM Aufnahme eines Aggregats, das bei GDIS-SOI280 beprobt wurde und demnach ein Summenumsatzprofil aufweist. Außerdem sind zwei ROI visualisiert, deren analysierte Struktur­längen­häufigkeits­verteilung wiederum Abb. 7.3 veranschaulicht.

³⁵ Choi und Seong (2015), Ess et al. (2016) oder Mühlbauer et al. (2016) führten die Reaktivität motorischer Teilchen teilweise auf den Einbau katalytisch-aktiver Elemente in die Aggregate zurück. Mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDXS) kann ein solcher Einfluss bei den in dieser Arbeit untersuchten Teilchensystemen allerdings ausgeschlossen werden. Insgesamt wurden in allen analysierten Proben $\ll 1$ wt.-% anorganische Verunreinigungen nachgewiesen (Hagen et al. 2023a).

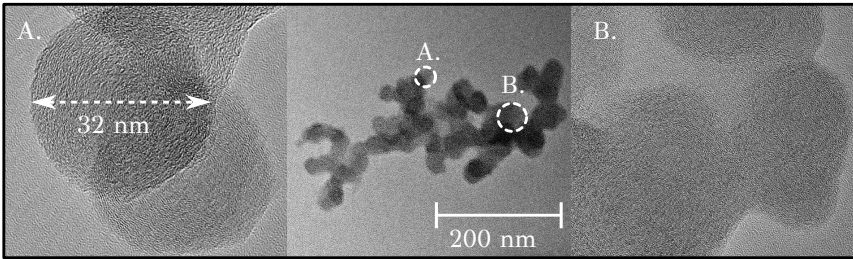


Abbildung 7.2: HRTEM Aufnahme eines Aggregats, das während des stationären Betriebs von GDIS-SOI280 beprobt wurde. Der Maßstab der beiden ROI, A. und B., ist identisch. (Hagen et al. 2023a)

Es zeigt sich, dass die Teilchen in ROI A. längere Strukturen aufweisen als diejenigen der ROI B., was auch dem visuellen Eindruck entspricht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die nanostrukturellen Inhomogenitäten den signifikanten Doppelpeak des TPO-Profiles erklären (Koch et al. 2020, 2022). Dieser Befund wird von Hagen et al. (2021b) sowie den Erkenntnissen des Kap. 6.2 gestützt. Dort wurde gezeigt, dass jedes Primärteilchen innerhalb eines Aggregats eine andere nanostrukturelle Topologie aufweist und daher seinem eigenen Oxidationspfad folgt.

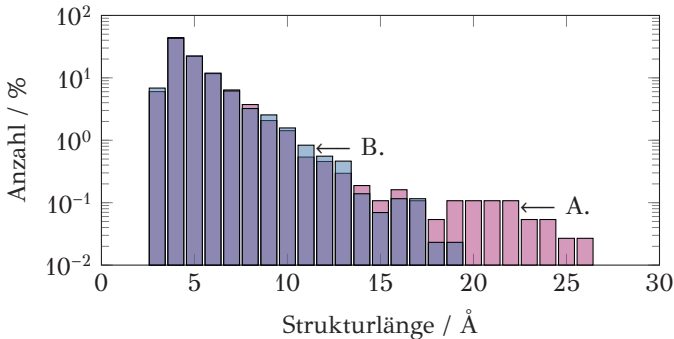


Abbildung 7.3: Strukturgrößenhäufigkeitsverteilungen der in Abb. 7.2 dargestellten und via KaMEA analysierten ROI A. und ROI B. (Hagen et al. 2023a)

In Kap. 6.2.3 wurde gezeigt, dass eine Teiloxidation von CNP mit einer Fragmentierung der in die Primärpartikeln eingebetteten BSU einhergeht. Da die Oxidationsreaktivität eine von der Strukturgröße abhängige Partikel-

eigenschaft ist, verändert sich diese ebenfalls. Eine Verschiebung des Maximums der Umsatzkurve zu niedrigeren Temperaturen ist auch Abb. 7.1 für die bei überstöchiometrischer Verbrennung und $SOI = 220^\circ\text{KW}$ v. ZOT gebildeten Teilchen. Es ist davon auszugehen, dass der Luftüberschuss einerseits inhomogene Verbrennungszonen reduziert und damit die Bildung von Partikeln mit vergleichsweise kurzen Strukturlängen forciert. Andererseits ist aber auch von einer partiellen Nachoxidation der gebildeten Partikeln unter Fragmentierung der BSU auszugehen. Wie Abb. 7.4 veranschaulicht, schlagen sich beide Effekte in einer Verschiebung des ersten Moments der Strukturlängenverteilung und damit in einer Steigerung der Reaktionsfreudigkeit nieder.

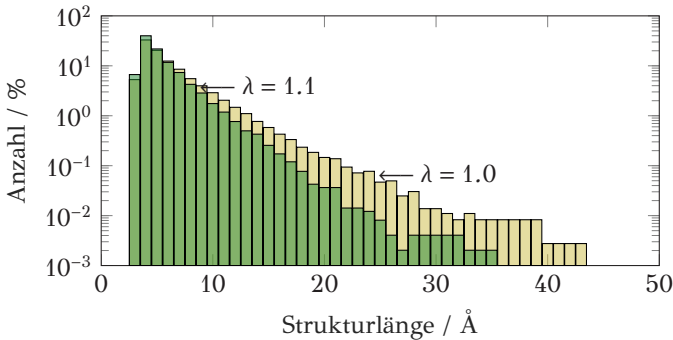


Abbildung 7.4: Strukturlängenhäufigkeitsverteilungen der Teilchen, die bei ■ GDIS-SOI220, $\lambda = 1.0$, sowie ■ GDIS-SOI220**, $\lambda = 1.1$, beprobt wurden. (Hagen et al. 2023a)

7.2 Berührungslose *in situ* Quantifizierung

Während die 3WE-TiRe-LII auf stationäre Anwendungen beschränkt ist, ermöglicht die darauf aufbauende DP-TiRe-LII die Quantifizierung von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ für jedes einzelne Teilchenensemble, das zum Zeitpunkt der Doppelpulsfolge statistisch im Detektionsvolumen verteilt ist (Hagen et al. 2022). Somit kann die DP-TiRe-LII bei der Untersuchung nano- und mikrostrukturell inhomogenen Aerosolen eingesetzt werden.

In einem ersten Experiment wurde $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ der sich unter transienten Kaltstartbedingungen des Versuchsmotors bildenden Teilchen

untersucht. Der Kolbenmotor hatte zu Beginn des Experiments eine Oberflächentemperatur von ≈ 280 K. Unter diesen Bedingungen gewährleistet eine Brennstoffanreicherung bei Benzinmotoren eine Zündung (Bielaczyc et al. 2012). Die daraus resultierende unterstöchiometrische Verbrennung führt zu einer verstärkten Partikelbildung. Im Vergleich zur Saugrohreinjection (engl. *port fuel injection*, PFI) sind die Volumenbrüche der CNP bei GDI Motoren, aufgrund der Benetzung der kalten Oberflächen mit flüssigen Brennstofftröpfchen und dem daraus resultierenden *pool fire*, weiter erhöht (Badshah et al. 2016, Chen et al. 2017).

Abbildung 7.5 zeigt die zeitaufgelösten und via DP-TiRe-LII bestimmten Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion der unter Kaltstartbedingungen emittierten Teilchen. Zu Beginn wird $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) = 0.5 \dots 1.0$ bestimmt. Innerhalb der ersten sechzig bis neunzig Sekunden nach initialer Zündung steigen die Verhältnisse dann rapide und nähern sich anschließend einem Wert von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) \approx 1.5$ an. Dieser Sachverhalt kann unter Einbeziehung der Ergebnisse von Badshah et al. (2016) erläutert werden. Die Autoren zeigten, dass die Masse der in den ersten dreißig Sekunden nach dem Kaltstart emittierten Teilchen dreimal so groß war wie in den zweiten dreißig Sekunden. Im dritten Intervall reduzierte sich die kumulierte Masse um die Hälfte, während für $t > 90$ s eine Abnahme um eine Größenordnung registriert wurde. Appel et al. (2021) konnten diese Befunde durch Messung der Teilchenzahldichte bestätigen, siehe Abb. 7.5.

Bezieht man die für die Teilchenbildung abgeleiteten Beziehungen zwischen der Absorption von nahinfrarotem Laserlicht und dem Volumenbruch der CNP mit ein, siehe Kap. 6.1.2, so sind die vorgestellten experimentellen Befunde plausibel. Mit zunehmender Luftzahl sinken die Präkursorkonzentrationen und damit auch die mittlere Länge der BSU der sich bildenden Teilchen (Hagen et al. 2023b). Außerdem erwärmt sich der Brennraum in den ersten sechzig bis neunzig Sekunden nach Kaltstart, was zu einer homogeneren Verbrennung führt. Beide Effekte bewirken eine Abnahme von f_V^∞ (Badshah et al. 2016, Chen et al. 2017), die sich in den stetig zunehmenden Werten von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ äußert. Das bedeutet, dass das erste Moment der Strukturlängenverteilung mit fortschreitender Betriebsdauer des Motors kontinuierlich abnimmt. Unter Einbeziehung der in Kap. 5.3 abgeleiteten Korrelationen nimmt die Oxidationsreaktivität der Teilchen während des Motorkaltstarts von $RI \approx 0.6$ zu 1.0 also stetig zu.

Die Clusterung der Werte über ein Zeitintervall von $\Delta t = 20$ s wird notwendig, da die mit der DP-TiRe-LII ermittelten Einzelwerte stark streuen.

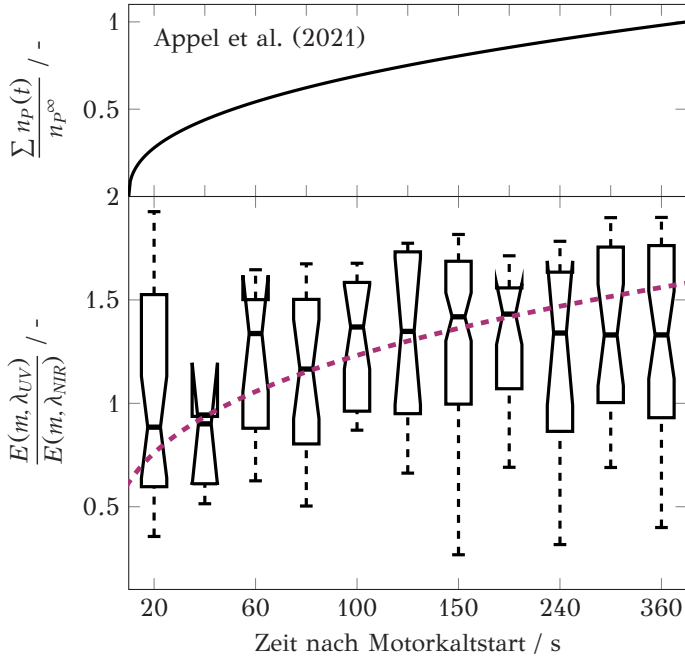


Abbildung 7.5: In der oberen Hälfte ist die normierte, kumulierte Teilchenzahldichte nach dem Kaltstart eines GDI Motors bei $T = 283$ K gemäß Appel et al. (2021) veranschaulicht. Die untere Hälfte zeigt einen Box-Whisker-Plot der zeitlichen Entwicklung der Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ mit $\lambda_{UV} = 355$ nm während transients Kaltstartbedingungen des Versuchsmotors. Der sich zeitlich entwickelnde Mittelwert der Einzelwerte ist dabei in - - - visualisiert. (Hagen et al. 2023a)

Der Grund hierfür dürfte in der inhomogenen Tröpfchengrößenverteilung des Kraftstoffs und den daraus resultierenden inhomogenen Verbrennungsregimen liegen (Tong et al. 2001). In unterstöchiometrischen Zonen oder bei der diffusiven Verbrennung von Wandfilmen bilden sich Primärpartikeln mit langen BSU, während in mageren Bereichen vergleichsweise reaktive Teilchen, die aus kurzen BSU aufgebaut sind, synthetisiert werden (Kim et al. 2021, Hagen et al. 2023b). Aufgrund der verschiedenartigen Partikelbildungszonen werden in einem Arbeitsspiel Teilchen mit einer großen Bandbreite an nanostrukturellen Topologien und Primärpartikeldurchmessern emittiert, was elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigten (Koch et al. 2020, 2022). Die Unterschiede zwischen den Mittelwerten von $P(\Delta)$

und $P(d_p)$ der Partikelensembles, die im gesamten Brennraum während verschiedener Motorbetriebspunkte synthetisiert wurden, sind jedoch statistisch signifikant. Die Streubreite der Einzelwerte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ spiegelt also wahrscheinlich die breite Verteilung der nanostrukturellen Merkmale wider (Hagen et al. 2023a). Dabei wird vermutet, dass im Messvolumen der DP-TiRe-LII, das je nach f_V^∞ einige hundert bis wenige tausend Partikeln enthält, Partikelensembles mit unterschiedlicher Mikro- und Nanostruktur zu verschiedenen Zeitpunkten untersucht wurden. Vergleichbar mit den nanostrukturellen Merkmalen ist davon auszugehen, dass die in Abb. 7.5 gezeigten Mittelwerte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ repräsentativ für das im jeweiligen Motorbetriebspunkt oder Arbeitsspiel emittierte Partikelkollektiv sind.

Im Anschluss an die Motorkaltstartphase folgt eine Stationärphase, in der das Aggregat bei einer Drehzahl von 2000 min^{-1} und einem Mitteldruck von 8 bar warmgefahren wird. Der Kraftstoff wird dabei mit einem Raildruck von 100 bar bei 310°KW v. ZOT eingespritzt. Wie erwähnt, nähert sich $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) \approx 1.5$ an, was dem Wert dieses Stationärpunktes entspricht. Der emittierte Volumenbruch der CNP ist in diesem Betriebspunkt mit $f_V^\infty \approx 1.2 \text{ ppb}$ minimal³⁶.

Gemäß Abb. 7.6 wird dann die im vorigen Teilkapitel vorgestellte Parametervariation abgefahren, wobei der Einspritzzeitpunkt nach einer fünfminütigen Stationärphase schlagartig um jeweils 30°KW v. ZOT verzögert wird. Aufgrund der reduzierten Gemischbildungszeit nehmen die lokal understöchiometrischen Zonen im Brennraum schrittweise zu. Dabei steigt der Volumenbruch von $f_V^\infty \approx 1.2 \text{ ppb}$, über $\approx 1.9 \text{ ppb}$ auf $\approx 5.7 \text{ ppb}$ an. Nach Erreichen von $SOI = 220^\circ\text{KW}$ v. ZOT erfolgt die Abmagerung, woraufhin der Betriebspunkt eingestellt wird, bei dem die Teilchen minimaler Reaktivität mit $f_V^\infty > 25 \text{ ppb}$ emittiert werden. Die für jeden Betriebspunkt ermittelten Mittelwerte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ liegen in dem von Yon et al. (2011) und Bejaoui et al. (2014) angegebenen Wertebereich und folgen dabei erneut dem inversen Volumenbruch. Inhomogene kraftstoffreiche Verbrennungszonen, die aus einer späten Einspritzung resultieren, begünstigen die Bildung reaktionsträger Teilchen³⁷. Zur Rekonstruktion der strukturassozi-

³⁶ Dieser Wert wurde unter Zuhilfenahme der von Northrop et al. (2011) postulierten Korrelation, die eine Umrechnung von der in Koch et al. (2022) angegebenen Schwärzungszahl in eine Massenkonzentration erlaubt, berechnet. Die Abschätzung der zur Umrechnung notwendigen Massendichte der CNP ist dem Karlsruher Modell, siehe Anhangskapitel B.2.3, zu entnehmen.

³⁷ Vergleichbare Ergebnisse werden auch bei Verwendung von $\lambda_{UV} = 266 \text{ nm}$ anstelle von 355 nm erzielt. Die Ergebnisse dieses Experiments sind im Anhangskapitel F dargestellt.

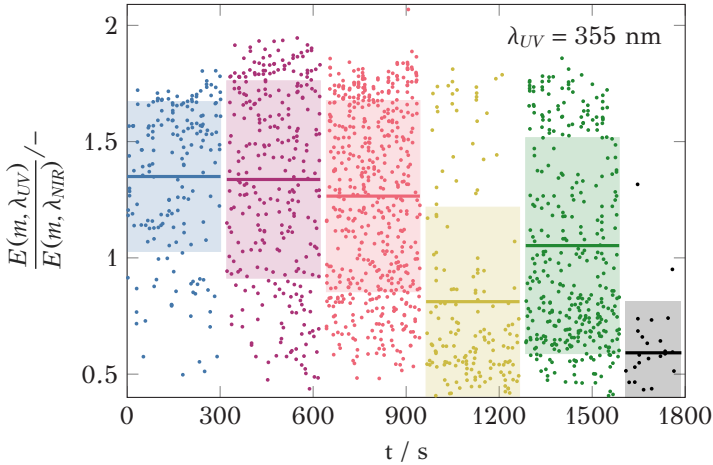


Abbildung 7.6: Zeitaufgelöste Einzelwerte der Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei $\lambda_{UV} = 355 \text{ nm}$ ist. Die Mittelwerte der für die motorischen Betriebspunkte ermittelten Verhältnisse sind in — GDIS-SOI310, — GDIS-SOI280, — GDIS-SOI250, — GDIS-SOI220*, $\lambda = 1.0$, — GDIS-SOI220**, $\lambda = 1.1$, und — GDIS-RI_{min} dargestellt. Die schattierten Bereiche zeigen die Standardabweichung um den jeweiligen Mittelwert. (Hagen et al. 2023a)

ierten Eigenschaft, also einem definierten Reaktivitätsindex, wird die in Kap. 5.4 vorgestellte Korrelation zwischen $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ und RI angewandt. Die rekonstruierten RI können dann mit den mittels TPO ermittelten Werten abgeglichen werden. Dabei ergibt sich, dass RI via DP-TiRe-LII mit einer mittleren relativen Abweichung von $< 5 \%$ bestimmt werden kann.

Die breitverteilten Struktur­längen der BSU von Primärteilchen, die bei der motorischen Verbrennung gebildet werden, siehe beispielsweise Abb. 7.3, spiegeln sich nicht nur in dem breiten Temperaturfenster der Oxidation wider, siehe Abb. 7.1, sondern auch in den gestreuten Einzelwerten von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$. Daher erscheint es plausibel, dass die farbig schattierten Standardabweichungen keinen Messfehler darstellen, sondern die Breite der statistisch verteilten Einzelwerte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ repräsentieren. Zeitliche Nanostrukturschwankungen können also aufgelöst werden und verschwinden nicht durch Mittelwertbildung, was ein großer Vorteil der DP-TiRe-LII ist. Die für die untersuchten Motorbetriebspunkte gemessenen Werte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ unterscheiden sich trotz der vergleichsweise großen Streuung dennoch signifikant. Quantitativ lässt sich dies durch den

Friedman-Test (Friedman 1937, 1940) begründen, mit dem die statistische Signifikanz der Unterschiede zwischen den Messwerten der verschiedenen Motorbetriebspunkte beurteilt werden kann. Gemäß Friedman (1937, 1940) setzt der Test keine Normalverteilung der Daten in den Stichproben voraus und zählt zu den nichtparametrischen Methoden. Je größer die Unterschiede zwischen den Rangsummen der einzelnen Stichproben sind, desto geringer ist der p -Wert, der ein Maß für die statistische Signifikanz darstellt. Für den gemessenen Datensatz wird ein p -Wert von 0.037 berechnet, der somit kleiner als das üblicherweise angegebene Signifikanzniveau von 0.050 ist (Hagen et al. 2023a). Daher können die gemessenen Unterschiede als statistisch signifikant betrachtet werden.

Die Transformation der Zeitreihen von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ in Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen ist in Abb. 7.7 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dichteverteilungen die jeweiligen Strukturängenverteilungen abbilden und sich somit mit wachsenden $\bar{\Lambda}$ zu kleineren Verhältnissen verschieben. Darüber hinaus zeigt die Abbildung auch die TPO-Profile der untersuchten Motorbetriebspunkte, die in gewisser Weise auch die Strukturängenverteilungen $P(\Lambda)$ repräsentieren. Die Form der Oxidationsprofile und die der Dichteverteilungen von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ sind spiegelbildlich. Ausgehend von der oberen Abbildung, also GDI-SOI310, oxidieren die CNP zwar in einem breiten Temperaturfenster, allerdings bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen. Dabei liegt die Temperatur der maximalen Umsatzrate bei $T < 800$ K. Aufgrund des breiten Temperaturfensters erscheint der große Wertebereich von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ plausibel. Da kurze, reaktive BSU nahinfrarotes Laserlicht nur bedingt absorbieren, kann auch das Maximum der Verteilung bei $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) \approx 1.5$ anschaulich erklärt werden. Durch eine schrittweise Verzögerung des SOI um 30°KW v. ZOT erhöht sich der Anteil der langen BSU in den Primärteilchen, weshalb sich die Maxima der Verteilungen von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ sukzessive zu kleineren Werten und die der TPO-Profile zu höheren Temperaturen verschieben. Der für GDIS-RI_{min} bestimmte enge Wertebereich bei $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) \approx 0.5$ sowie das zu hohen Temperaturen verschobene enge Temperaturfenster, in dem die Partikeloxidation stattfindet, unterstützen die vorangegangenen Beobachtungen. DP-TiRe-LII ermöglicht demnach nicht exklusiv eine nichtinvasive Quantifizierung des Mittelwerts von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, sondern erlaubt auch die Bestimmung ihrer Wahrscheinlichkeitsverteilungen, auf Grundlage derer wiederum Rückschlüsse auf RI sowie die statistischen Momente von $P(\Lambda)$ gezogen werden können.

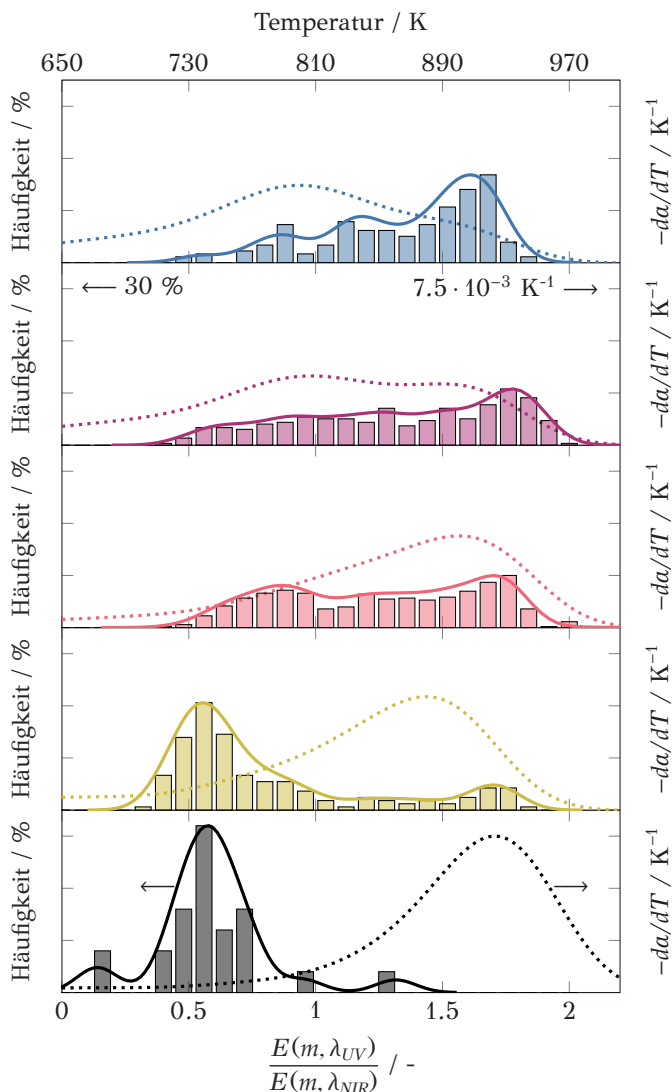


Abbildung 7.7: Ermittelte Wahrscheinlichkeitsdichten von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ mit $\lambda_{UV} = 355 \text{ nm}$ inklusive der Kerndichteschätzungen nach Parzen (1962), wobei — GDIS-SOI310, — GDIS-SOI280, — GDIS-SOI250, — GDIS-SOI220 und — GDIS-RI_{min} dargestellt sind (Hagen et al. 2023a). Die gepunkteten Linien zeigen die zugehörigen TPO-Profile aus Abb. 7.1. Die Skalierung der Ordinaten ist einheitlich und nur in der zweiten Abbildung von oben angedeutet.

Unter Einbeziehung von $E(m, \lambda_{NIR})$, das durch Bestimmung der Partikeltemperatur nach dem Laserpulsheizen bestimmt wird, siehe Kap. 3.2.2.3, können die Werte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ sogar in die absoluten Verteilungen von $E(m, \lambda_{UV})$ und $E(m, \lambda_{NIR})$ transformiert werden (Hagen et al. 2022). Dabei bleibt $E(m, \lambda_{UV})$ weitestgehend unverändert, während $E(m, \lambda_{NIR}) = 0.1 \dots 0.5$ in Abhängigkeit der nanostrukturellen Teilchenkonfiguration variiert (Hagen et al. 2023a). Diese Werte sind gemäß Abb. 2.9 in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.

In Kap. 6.2.3 wurde die Teilchenbildung in oxidativen Milieu diskutiert. Es wird vermutet, dass der Anstieg von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ einerseits auf die Fragmentierung von BSU durch partielle Nachoxidation und/oder andererseits auf das Eingreifen von oxidativen Gasphasenspezies in die Partikelbildungssequenz zurückzuführen ist. Für die überstöchiometrische motorische Verbrennung bei $SOI = 220$ °KW v. ZOT erhöht sich der in Abb. 7.6 dargestellte Mittelwert von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ ebenfalls. Die in eine Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung transformierte Zeitreihe zeigt Abb. 7.8. Das bei Stöchiometrie ausgeprägte Maximum bei $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR}) \approx 0.5$ verschiebt sich bei Abmagerung zu größeren Werten, was die zuvor via Nanostrukturanalyse demonstrierte Abnahme von $\bar{\lambda}$ bestätigt.

Abschließend ist festzuhalten, dass die DP-TiRe-LII als optischer Sensor zur schnellen, berührungslosen Analyse der nanostrukturellen Kon-

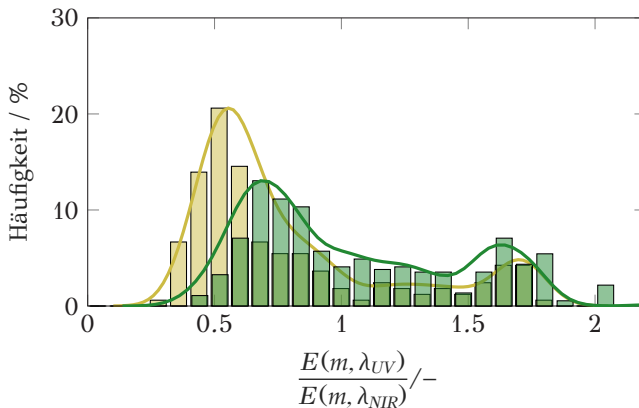


Abbildung 7.8: Für ■ GDIS-SOI220, $\lambda = 1.0$, und ■ GDIS-SOI220**, $\lambda = 1.1$, ermittelte Wahrscheinlichkeitsdichten von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ mit $\lambda_{UV} = 355$ nm sowie die zugehörigen Kerndichteschätzungen nach Parzen (1962). (Hagen et al. 2023a)

figuration und damit auch der Oxidationsreaktivität, einer exemplarisch gewählten strukturassozierten Eigenschaft, eingesetzt werden kann. Wie in Kap. 3.2.2.3 erläutert, ist die zeitliche Auflösung der DP-TiRe-LII exklusiv von der modulierten NIR-Laserpulsenergiegedichte, das heißt der Modulationsfrequenz, und der Repetitionsrate der beiden Puls laser abhängig. Obwohl Letztere beim vorliegenden laseroptischen Aufbau nicht variiert werden kann, wird bei den vorgestellten Experimenten eine Detektionsrate von ≈ 1.0 Hz erreicht (Hagen et al. 2023a). Die strukturassozierten Eigenschaft kann mit einer relativen Abweichung < 5 % bestimmt werden.

8 | Zusammenfassung & Ausblick

Kohlenstoffnanopartikeln (CNP) sind ambivalenter Natur, da sie sowohl Funktionsmaterial als auch eine Schadstoffklasse repräsentieren. Mit einem Produktionsvolumen von > 13 Mt/a sind CNP das am häufigsten hergestellte Nanomaterial weltweit. CNP finden sich aber ebenfalls als Schadstoffe in Aerosolen aus Verbrennungsprozessen, in Schadensfeuern, Energieumwandlungsprozessen und verbrennungsbasierten Antrieben. In diesem Zusammenhang werden sie als gesundheitsgefährdend eingestuft und tragen erheblich zur globalen Erwärmung bei.

Sowohl die positiven als auch die negativen Aspekte von CNP lassen sich auf ihren meso-, mikro- und nanostrukturellen Aufbau zurückführen. Die Meso- und Mikrostruktur bezieht sich auf die Größenverteilungen der Gyrationdurchmesser der Aggregate $P(d_G)$ sowie der Primärteilchen $P(d_p)$, die am besten durch eine logarithmisch normalverteilte Dichtefunktion approximiert werden kann. Die Nanostruktur beschreibt hingegen den molekularen Aufbau der Primärpartikeln, die aus zusammengelagerten, komplexen aromatischen Ringstrukturen, den Basisstruktureinheiten (BSU) mit statistisch verteilter Längenausdehnung $P(\Delta)$, aufgebaut sind.

Alle drei Strukturebenen sind für unterschiedliche strukturassoziierte Eigenschaften verantwortlich. Während die Absorption von elektromagnetischer Strahlung (Pigmente, anthropogener Treibhauseffekt, Reifung sekundärer Aerosole, ...) oder der Elektronentransport (Elektromaterialien für Solarmodule, Sensoren, Brennstoffzellen, ...) von der Ausdehnung der Graphen-ähnlichen Basisstruktureinheiten auf sub-nm Skala abhängig ist, werden die mechanischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen oder Fahrzeugreifen sowie das gesundheitsgefährdende Potential hauptsächlich von der Ausprägung der Meso- und/oder Mikrostrukturebene determiniert.

Deshalb bespricht die vorliegende Arbeit die **Struktur der Kohlenstoffnanopartikeln** und deren Auswirkung auf die strukturassoziierten Eigenschaften. In diesem Kontext wurden drei Fragestellungen beantwortet.

i. Bestehen systematische Zusammenhänge zwischen den Strukturebenen und den optischen sowie strukturassoziierten Eigenschaften?

Bereits Minutolo et al. (1996), Jäger et al. (1999) und Williams et al. (2007) vermuteten einen Einfluss der Ordnung, Ausdehnung und Orientierung der Basisstruktureinheiten auf das wellenlängenabhängige Absorptionsvermögen von Kohlenstoffnanopartikeln.

Diese Hypothese wurde in dieser Arbeit sorgfältig geprüft, wobei ein quantitativer Zusammenhang zwischen den statistischen Momenten der Strukturlängenverteilung, $\bar{\Lambda}$ sowie Λ_{90} , und dem Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei Wellenlängen $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ abgeleitet werden konnte. Dieser Zusammenhang ist linearer Natur und lässt sich auf die mit wachsender Strukturlänge abnehmende optische Bandlückenenergie E_{OG} , die wiederum das Absorptionsvermögen der Partikeln im nahinfraroten Spektralbereich determiniert, zurückführen. Werden nun wiederum quantitative Verknüpfungen zwischen einer gesuchten und für eine spezielle Fragestellung relevanten strukturassoziierten Eigenschaft und der nanostrukturellen Teilchentopologie abgeleitet, so wird deren berührungslose *in situ* Quantifizierung möglich. Die im Rahmen dieser Arbeit exemplarisch untersuchte strukturassoziierte Partikeleigenschaft ist die Oxidationsreaktivität, die über den eingeführten Reaktivitätsindex charakterisiert werden kann. Diese Größe ist ebenfalls linear mit der Strukturlängenverteilung $P(\Lambda)$ korreliert. Je ausgedehnter das π -konjugierte Elektronensystem der in die Primärteilchen eingebetteten Basisstruktureinheiten, desto unwahrscheinlicher und energetisch aufwändiger ist ein Angriff oxidativer Spezies und *vice versa*. Unter Zuhilfenahme der in Abb. 8.1 veranschaulichten Dreiecksbeziehung wird konsequenterweise die *in situ* Diagnostik dieser strukturassoziierten Eigenschaft via Rekonstruktion aus leicht zugänglichen Messinformationen, also unter Zuhilfenahme der optischen Eigenschaften, möglich.

Da weder die Quantifizierung der nanostrukturellen Teilchentopologie anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, noch die Messung der optischen Absorptionseigenschaften eine im Vorfeld der Arbeit zufriedenstellend gelöste Herausforderung darstellte, wurde es simultan notwendig, geeignete diagnostische Werkzeuge zu entwickeln. Mithilfe des Musterkennungsalgorithmus KaMEA sowie der basierend auf den Experimenten von Therssen et al. (2007) entwickelten drei Anregungswellenlängen zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandeszenz (3WE-TiRe-LII) wurde die Bestimmung dieser Größen möglich.

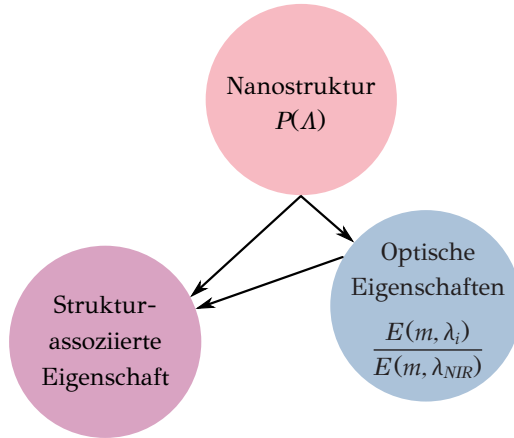


Abbildung 8.1: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffnanostruktur, den optischen Teilcheneigenschaften und einer von der nanostrukturellen Konfiguration abhängigen strukturassozierten Eigenschaft.

ii. Wie verändert sich die Struktur der Kohlenstoffnanopartikeln bei der Teilchenbildung und -oxidation?

Zu verstehen, wie sich Meso-, Mikro- und Nanostruktur während der **Partikelbildung** in Abhängigkeit von den Bildungsrandbedingungen entwickeln, eröffnet die Möglichkeit einer gezielten Synthese von Teilchen maßgeschneiderter Topologie. In der vorliegenden Arbeit wurde unter Zuhilfenahme neuentwickelter messtechnischer Methoden die Dynamik der Strukturveränderung von in Gegenstromflammen synthetisierten Teilchen während der Bildungssequenz untersucht. Die obere Hälfte der Abb. 8.2 fasst die dabei erlangten Erkenntnisse zusammen. Sowohl der Primärteilchendurchmesser als auch die mittlere Ausdehnung der Basisstruktureinheiten folgen dem aufgrund von Oberflächenwachstum stetig zunehmenden Volumenbruch. Folgerichtig sind Mikro- und Nanostruktur miteinander korreliert, wobei ausgedehnte, lange BSU in vergleichsweise große Partikeln eingebettet sind und *vice versa*. Die Änderung der nanostrukturellen Konfiguration geht mit einer kontinuierlichen Entwicklung der optischen Teilcheneigenschaften einher, wobei $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ einer inversen Abhängigkeit folgt. Dies und die Verknüpfung von Mikro- und Nanostruktur kann die Befunde von Liu et al. (2019) und Kateris et al. (2023) erklären, die die Variation von $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_{NIR})$ auf eine Änderung der Teilchengröße zurückführten.

Die erläuterten Zusammenhänge gelten nicht exklusiv für die Bildungshistorie. So konnte in der Arbeit gezeigt werden, dass die Korrelation zwischen Volumenbruch und Nanostruktur - für die untersuchten Syntheserandbedingungen und -reaktoren, Gegenstromdiffusionsflammen und direkt einspritzender Ottomotor, - globale Gültigkeit besitzt.

Ein weiterer Aspekt widmete sich der Aufklärung der Strukturveränderung während der **Partikeloxidation** mit molekularem Sauerstoff, wobei der Fokus auf die Abhängigkeit von der ursprünglichen Teilchenstruktur gelegt wurde. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse können Partikelfilteranwendungen optimiert, strukturassoziierte Eigenschaften von Funktionsmaterialien manipuliert, aber auch detaillierte und auf molekularen Vorgängen basierende Oxidationsmodelle entwickelt und validiert werden.

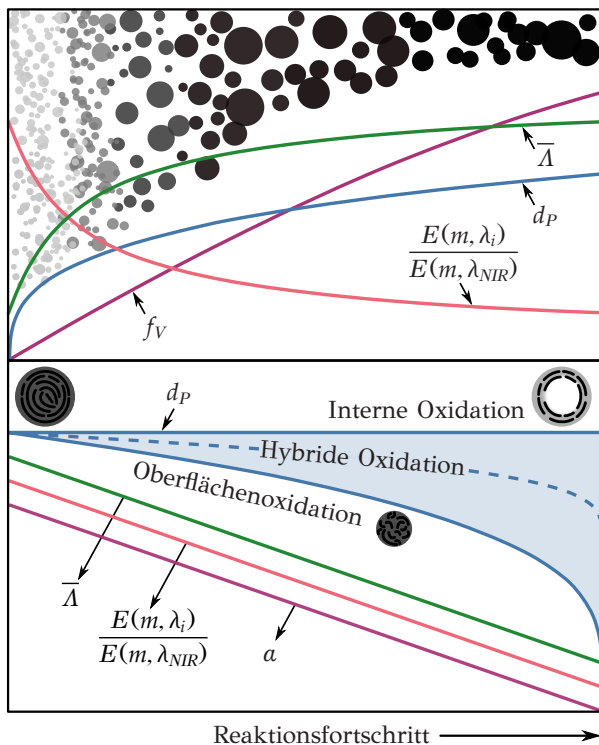


Abbildung 8.2: Dynamik der Strukturveränderung von Kohlenstoffnanopartikeln bei der Teilchenbildung und -oxidation. Dabei ist $\lambda_i = \lambda_{UV}$ oder λ_{VIS} .

Eine Zusammenfassung der Befunde findet sich in der unteren Hälfte von Abb. 8.2. Diese wurden anhand von isothermen Experimenten mit einem Strömungsrohrreaktor sowie einer schrittweisen Einzelpartikeloxidation, die die Verfolgung einzelner Aggregate, Primärteilchen und Basisstruktureinheiten erlaubt, abgeleitet.

Die Mesostruktur verändert sich mit wachsendem Oxidationsfortschritt stetig, wobei drei Mechanismen beobachtet werden konnten: Erstens nimmt die Partikeldichte eines Einzelaggregats durch die vollständige Oxidation einzelner Teilchen ab. Zweitens ist ein Schrumpfen des Gyrationdurchmessers aufgrund der zuvor genannten Tatsache beobachtbar. Drittens ist die Massenabnahme größer als die des Volumens, was eine Konsequenz des Massenverlusts durch interne Oxidation der Primärteilchen ist. Weiter konnte gezeigt werden, dass sowohl die Reaktionsfreudigkeit als auch der Oxidationsmodus der Teilchen von der Strukturängenverteilung $P(\lambda)$ determiniert wird. Reaktionsfreudige Partikeln, die aus kurzen, gekrümmten BSU aufgebaut sind, reagieren bevorzugt in einer Oberflächenoxidation, während CNP, in die lange BSU eingebettet sind, vergleichsweise langsam an Masse verlieren und zur internen Oxidation neigen. Die Veränderung der Mikrostruktur bewegt sich demnach in Abhängigkeit der ursprünglichen Nanostruktur, die beim Einsetzen der Oxidation vorherrschte, zwischen den beiden gekoppelten Grenzfällen. Die Entwicklung der Strukturängenverteilung und der damit verknüpften optischen Eigenschaften ist für Teilchen mit unterschiedlicher nanostruktureller Ausprägung ähnlich. Lange Basisstruktureinheiten fragmentieren während des Oxidationsprozesses in einzelne Cluster. Die sich anschließende Fragmentierung der Cluster schreitet mit wachsender Oxidationszeit sukzessive voran bis abschließend ungeordnete, kurze BSU die nanostrukturelle Topologie der Primärteilchen bestimmen. Letztere werden schließlich zu den gasförmigen Produkten, also CO und CO₂, umgesetzt.

iii. Gelingt der Grundsatzbeweis einer schnellen, berührungslosen *in situ* Quantifizierung einer strukturassoziierten Teilcheneigenschaft?

Um die zuvor gestellten Fragestellungen zu adressieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz (DP-TiRe-LII) vorgestellt, die nicht exklusiv als Schlüssel zur Lösung genannter Probleme eingesetzt werden kann. Bei der DP-TiRe-LII wird ein zu untersuchendes Partikelensemble mit zwei kurzen, aufeinanderfolgenden Laserpulsen unterschiedlicher Wellenlängen mit einem Zeitverzug, der ausreichend lange ist, um die Abkühlung des Partikelensembles nach dem ers-

ten Puls zu gewährleisten, aber kurz genug, um zu verhindern, dass sich die Partikeln aus dem Detektionsvolumen bewegen, bestrahlt. Dabei ist der erste Laserpuls ultravioletter Wellenlänge von niedriger und konstanter Energie. Hingegen wird die Energiedichte des zweiten Pulses nahinfraroter Wellenlänge periodisch moduliert. Wird Übereinstimmung der beiden stimulierten zeitaufgelösten Inkandeszenzsignale erreicht, kann $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ ausgewertet werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Absorption von Laserlicht von der nanostrukturellen Teilchenkonfiguration bestimmt wird, ist eine Rekonstruktion der Strukturlängenverteilung und der daraus resultierenden strukturassoziierten Eigenschaften möglich. Ferner werden die Ablingsignale numerisch mit einer Energiebilanzgleichung simuliert, wobei eine nichtlineare Anpassung der berechneten an die gemessenen Signale, die Analyse der Mikrostrukturebene, also von $P(d_p)$, erlaubt.

Der Grundsatzbeweis einer schnellen, berührungslosen *in situ* Quantifizierung einer exemplarischen strukturassoziierten Teilcheneigenschaft wurde im Abstrakt eines Serienmotors, der sowohl unter stationären als auch transienten Bedingungen betrieben wurde, erbracht. Damit wurde gleichzeitig der erste berührungslose Sensor vorgestellt, für den bei einer Zeitauflösung von ≈ 1 Hz eine relative Abweichung bei der Bestimmung von Nanostruktur und Oxidationsreaktivität von < 5 % festgestellt werden konnte.

Ausblick. Die Untersuchung der Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln sowie die entwickelten diagnostischen Methoden können als Grundlage weiterer Forschungsansätze dienen, die sich anhand von drei Eckpunkten kurz skizzieren lassen.

- i. Die geschaffenen Grundlagen der 3WE-TiRe-LII und DP-TiRe-LII sollten dahingehend weiterentwickelt werden, dass eine zweidimensionale Quantifizierung der Mikro- und Nanostruktur mit einer Abtastrate im Kilohertzbereich möglich wird. Während die DP-TiRe-LII als Sensor zur Prozessüberwachung eingesetzt werden kann, würde die Hochgeschwindigkeitsmesstechnik wiederum die Verfolgung der Teilchenstruktur während der Bildung in realen Syntheseprozessen von Carbon Blacks ermöglichen und somit eine gezielte Prozessoptimierung erlauben. An der Realisierung dieser Messtechnik wird gegenwärtig von uns gearbeitet.
- ii. Die gezielte Synthese spezifischer Strukturmerkmale sollte unter Zuhilfenahme der in dieser Arbeit abgeleiteten Korrelationen und Messmethoden in anderweitigen Reaktoren und Flammen untersucht werden. Die Untersuchung der Nanostruktur in Vormischflammen unterschiedlicher Randbedingungen sind Gegenstand aktueller Forschung. Speziell sollte die Übertragbarkeit der Zusammenhänge und die Anwendbarkeit der diagnostischen Methoden auf Pyrolysereaktoren, deren Rolle in der Industrie und Wissenschaft stetig wächst (Serrano et al. 2009, 2010), eingehend geprüft werden.
- iii. Die beobachtete schrittweise Fragmentierung der Basisstruktureinheiten sowie des von Hagen et al. (2021a) und Sebbar et al. (2023, 2024) postulierten Ringabbaumechanismus nach Aktivierungsschritt lassen vermuten, dass die Bildungssequenz der Kohlenstoffnanopartikeln, also die Bildung von Präkursoren, großen Molekülclustern und Primärpartikeln, während der Teilchenoxidation in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden könnte. Bei der Präkursorenbildung folgt der Aktivierung des konjugierten aromatischen Ringsystems die rasche Cyclisierungsreaktion gemäß HACA-Mechanismus (Wang und Frenklach 1997). Auffällig ist, dass sich in dieser Arbeit ein vergleichbarer Weg der Rückreaktion andeutet, der weiter untersucht werden sollte.

Literaturverzeichnis

- Abbas, H. F. und Wan Daud, W. M. A. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int. J. Hydrog.*, 35:1160–1190.
- Abid, A. D., Camacho, J., Sheen, D. A., und Wang, H. (2009). Quantitative measurement of soot particle size distribution in premixed flames – The burner-stabilized stagnation flame approach. *Combust. Flame*, 156:1862–1870.
- Abramoff, M. D., Magalhaes, P. J., und Ram, S. J. (2004). Image Processing with ImageJ. *Biophotonics Int.*, 11:36–42.
- Ahlström, A. F. und Odenbrand, C. U. I. (1989). Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon*, 27:475–483.
- Al-Qurashi, K. und Boehman, A. L. (2008). Impact of exhaust gas recirculation (EGR) on the oxidative reactivity of diesel engine soot. *Combust. Flame*, 155:675–695.
- Alexander, H. (1997). *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Teubner, Stuttgart.
- Alexandrino, K., Salinas, J., Millera, Á., Bilbao, R., und Alzueta, M. U. (2016). Sooting propensity of dimethyl carbonate, soot reactivity and characterization. *Fuel*, 183:64–72.
- Altenhoff, M., Aßmann, S., Perlitz, J. F. A., Huber, F. J. T., und Will, S. (2019). Soot aggregate sizing in an extended premixed flame by high-resolution two-dimensional multi-angle light scattering (2D-MALS). *Appl. Phys. B*, 125:176.
- Altenhoff, M., Aßmann, S., Teige, C., Huber, F. J. T., und Will, S. (2020). An optimized evaluation strategy for a comprehensive morphological soot nanoparticle aggregate characterization by electron microscopy. *J. Aerosol Sci.*, 139:105470.

- Altenhoff, M., Teige, C., Storch, M., und Will, S. (2016). Novel electric thermophoretic sampling device with highly repeatable characteristics. *Rev. Sci. Instrum.*, 87:125108.
- Amin, H. M. F., Bennett, A., und Roberts, W. L. (2019). Determining fractal properties of soot aggregates and primary particle size distribution in counterflow flames up to 10 atm. *Proc. Combust. Inst.*, 37:1161–1168.
- Amin, H. M. F., Bennett, A., und Roberts, W. L. (2020). Morphology of soot sampled from N₂-diluted methane/air counterflow flames at elevated pressures via TEM imaging. *Combust. Flame*, 216:92–99.
- Amin, H. M. F. und Roberts, W. L. (2017). Soot measurements by two angle scattering and extinction in an N₂-diluted ethylene/air counterflow diffusion flame from 2 to 5 atm. *Proc. Combust. Inst.*, 36:861–869.
- Andersson, A. (2017). A Model for the Spectral Dependence of Aerosol Sunlight Absorption. *ACS Earth Space Chem.*, 1:533–539.
- Andreae, M. O. und Crutzen, P. J. (1997). Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science*, 276:1052–1058.
- Apicella, B., Alfè, M., Barbella, R., Tregrossi, A., und Ciajolo, A. (2004). Aromatic structures of carbonaceous materials and soot inferred by spectroscopic analysis. *Carbon*, 42:1583–1589.
- Apicella, B., Pré, P., Rouzaud, J. N., Abrahamson, J., Wal, R. L. V., Ciajolo, A., Tregrossi, A., und Russo, C. (2019). Laser-induced structural modifications of differently aged soot investigated by HRTEM. *Combust. Flame*, 204:13–22.
- Appel, D., Hagen, F. P., Wagner, U., Koch, T., Bockhorn, H., und Trimis, D. (2021). Influence of Low Ambient Temperatures on the Exhaust Gas and Deposit Composition of Gasoline Engines. *J. Energy Resour. Technol.*, 143:082306.
- Appel, J. (1999). Numerische Simulation der Rußbildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen: Teilchengrößenverteilungen und deren statistische Momente. Dissertation, TH Karlsruhe.

- Appel, J., Bockhorn, H., und Frenklach, M. (2000). Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons. *Combust. Flame*, 121:122–136.
- Appel, J., Bockhorn, H., und Wulkow, M. (2001). A detailed numerical study of the evolution of soot particle size distributions in laminar premixed flames. *Chemosphere*, 42:635–645.
- Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Z. Phys. Chem.*, 4:226–248.
- Aumont, B., Madronich, S., Ammann, M., Kalberer, M., Baltensperger, U., Hauglustaine, D., und Brocheton, F. (1999). On the NO₂ + soot reaction in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 104:1729–1736.
- Axelsson, B., Collin, R., und Bengtsson, P.-E. (2000). Laser-induced incandescence for soot particle size measurements in premixed flat flames. *Appl. Opt.*, 39:3683–3690.
- Axelsson, B., Collin, R., und Bengtsson, P. E. (2001). Laser-induced incandescence for soot particle size and volume fraction measurements using on-line extinction calibration. *Appl. Phys. B*, 72:367–372.
- Azhagapillai, P., Raj, A., Elkadi, M., und Ali, M. (2022). Role of oxygenated surface functional groups on the reactivity of soot particles: An experimental study. *Combust. Flame*, 246:112436.
- Badshah, H., Kittelson, D., und Northrop, W. (2016). Particle Emissions from Light-Duty Vehicles during Cold-Cold Start. *SAE Int. J. Engines*, 9:1775–1785.
- Batey, J. H. (2014). The physics and technology of quadrupole mass spectrometers. *Vacuum*, 101:410–415.
- Bauer, F. J., Braeuer, P. A. B., Aßmann, S., Thiele, M. A., Huber, F. J. T., und Will, S. (2022). Characterisation of the transition type in optical band gap analysis of in-flame soot. *Combust. Flame*, 243:111986.
- Bauer, F. J., Daun, K. J., Huber, F. J. T., und Will, S. (2019). Can soot primary particle size distributions be determined using laser-induced incandescence? *Appl. Phys. B*, 125:109.

- Bauer, F. J., Degenkolb, M. U. J., Huber, F. J. T., und Will, S. (2021). In situ characterisation of absorbing species in stationary premixed flat flames using UV–Vis absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 127:115.
- Bauer, F. J., Yu, T., Cai, W., Huber, F. J. T., und Will, S. (2020). Three-dimensional particle size determination in a laminar diffusion flame by tomographic laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 127:4.
- Baumgärtner, L., Jander, H., und Wagner, H. G. (1983). Rußbildung in verschiedenen Brennstoff-Luft-Flammen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87:1077–1080.
- Beer, A. (1852). Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. *Ann. Phys.*, 162:78–88.
- Bejaoui, S., Lemaire, R., Desgroux, P., und Therssen, E. (2014). Experimental study of the $E(m, \lambda)/E(m, 1064)$ ratio as a function of wavelength, fuel type, height above the burner and temperature. *Appl. Phys. B*, 116:313–323.
- Bennett, A., Amin, H. M. F., Cenker, E., und Roberts, W. L. (2018). Measurements of Pressure Effects on PAH Distribution and 2D Soot Volume Fraction Diagnostics in a Laminar Non-premixed Coflow Flame. *Energy Fuels*, 32:10974–10983.
- Bensaid, S., Russo, N., und Fino, D. (2013). CeO₂ catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: The importance of the soot-catalyst contact conditions. *Catal. Today*, 216:57–63.
- Bernard, P., Stelmachowski, P., Broś, P., Makowski, W., und Kotarba, A. (2021). Demonstration of the Influence of Specific Surface Area on Reaction Rate in Heterogeneous Catalysis. *J. Chem. Educ.*, 98:935–940.
- Bescond, A., Yon, J., Ouf, F.-X., Ferry, D., Delhaye, D., Gaffié, D., Coppalle, A., und Rozé, C. (2014). Automated Determination of Aggregate Primary Particle Size Distribution by TEM Image Analysis: Application to Soot. *Aerosol Sci. Technol.*, 48:831–841.
- Bescond, A., Yon, J., Ouf, F.-X., Rozé, C., Coppalle, A., Parent, P., Ferry, D., und Laffon, C. (2016). Soot optical properties determined by analyzing extinction spectra in the visible near-UV: Toward an optical speciation according to constituents and structure. *J. Aerosol Sci.*, 101:118–132.

- Betrancourt, C., Liu, F., Desgroux, P., Mercier, X., Faccinetto, A., Salamanca, M., Ruwe, L., Kohse-Höinghaus, K., Emmrich, D., Beyer, A., Götzhäuser, A., und Tritscher, T. (2017). Investigation of the size of the incandescent incipient soot particles in premixed sooting and nucleation flames of n-butane using LII, HIM, and 1 nm-SMPS. *Aerosol Sci. Technol.*, 51:916–935.
- Beyer, V. und Greenhalgh, D. A. (2006). Laser induced incandescence under high vacuum conditions. *Appl. Phys. B*, 83:455.
- Bielaczyc, P., Szczotka, A., und Woodburn, J. (2012). Excess Emissions and Fuel Consumption of Modern Spark Ignition Passenger Cars at Low Ambient Temperatures. *SAE Tech.*, 2012-01-1070(1-10).
- Bilger, R. W. (1977). Reaction rates in diffusion flames. *Combust. Flame*, 30:277–284.
- Bladh, H., Johnsson, J., Olofsson, N.-E., Bohlin, A., und Bengtsson, P.-E. (2011a). Optical soot characterization using two-color laser-induced incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame. *Proc. Combust. Inst.*, 33:641–648.
- Bladh, H., Johnsson, J., Rissler, J., Abdulhamid, H., Olofsson, N. E., Sanati, M., Pagels, J., und Bengtsson, P. E. (2011b). Influence of soot particle aggregation on time-resolved laser-induced incandescence signals. *Appl. Phys. B*, 104:331–341.
- Bladh, H., Olofsson, N.-E., Mouton, T., Simonsson, J., Mercier, X., Faccinetto, A., Bengtsson, P.-E., und Desgroux, P. (2015). Probing the smallest soot particles in low-sooting premixed flames using laser-induced incandescence. *Proc. Combust. Inst.*, 35:1843–1850.
- Bladt, H., Ivleva, N. P., und Niessner, R. (2014). Internally mixed multi-component soot: Impact of different salts on soot structure and thermochemical properties. *J. Aerosol Sci.*, 70:26–35.
- Bladt, H., Schmid, J., Kireeva, E. D., Popovicheva, O. B., Perseantseva, N. M., Timofeev, M. A., Heister, K., Uihlein, J., Ivleva, N. P., und Niessner, R. (2012). Impact of Fe Content in Laboratory-Produced Soot Aerosol on its Composition, Structure, and Thermo-Chemical Properties. *Aerosol Sci. Technol.*, 46:1337–1348.

- Bockhorn, H. (1994). Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Bockhorn, H., Fetting, F., Heddrich, A., und Wannemacher, G. (1985). Investigation of the surface growth of soot in flat low pressure hydrocarbon oxygen flames. *Proc. Combust. Inst.*, 20:979–988.
- Bockhorn, H., Fetting, F., Heddrich, A., und Wannemacher, G. (1987). Untersuchung der Bildung und des Wachstums von Rußteilchen in vorgemischten Kohlenwasserstoff – Sauerstoff Unterdruckflammen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91:819–825.
- Bockhorn, H., Fetting, F., und Wenz, H. W. (1983). Investigation of the Formation of High Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87:1067–1073.
- Bockhorn, H., Geitlinger, H., Jungfleisch, B., Lehre, T., Schön, A., Streibel, T., und Suntz, R. (2002). Progress in characterization of soot formation by optical methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:3780–3793.
- Bogarrra, M., Herreros, J. M., Tsolakakis, A., Rodríguez-Fernández, J., York, A. P. E., und Millington, P. J. (2018). Gasoline direct injection engine soot oxidation: Fundamentals and determination of kinetic parameters. *Combust. Flame*, 190:177–187.
- Böhm, H., Feldermann, C., Heidermann, T., Jander, H., Lüers, B., und Wagner, H. G. (1992). Soot formation in premixed C₂H₄-air flames for pressures up to 100 bar. *Proc. Combust. Inst.*, 24:991–998.
- Böhm, H., Hesse, D., Jander, H., Lüers, B., Pietscher, J., Wagner, H. G., und Weiss, M. (1989). The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames. *Proc. Combust. Inst.*, 22:403–411.
- Böhm, H., Kohse-Höinghaus, K., Lacas, F., Rolon, C., Darabiha, N., und Candel, S. (2001). On PAH formation in strained counterflow diffusion flames. *Combust. Flame*, 124:127–136.
- Bohren, C. F. und Huffman, D. R. (1998). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. John Wiley & Sons, Ltd.

- Boiarciuc, A., Foucher, F., und Mounaïm-Rousselle, C. (2006). Soot volume fractions and primary particle size estimate by means of the simultaneous two-color-time-resolved and 2D laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 83:413.
- Bond, T. C. und Bergstrom, R. W. (2006). Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Sci. Technol.*, 40:27–67.
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Bernsten, T., DeAngelo, B. J., Flanner, M. G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P. K., Sarofim, M. C., Schultz, M. G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S. K., Hopke, P. K., Jacobson, M. Z., Kaiser, J. W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J. P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S. G., und Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118:5380–5552.
- Bönig, M., Feldermann, C., Jander, H., Lüers, B., Rudolph, G., und Wagner, H. G. (1991). Soot formation in premixed C_2H_4 flat flames at elevated pressure. *Proc. Combust. Inst.*, 23:1581–1587.
- Bonne, U., Homann, K. H., und Wagner, H. G. (1965). Carbon formation in premixed flames. *Proc. Combust. Inst.*, 10:503–512.
- Botero, M. L., Akroyd, J., Chen, D., Kraft, M., und Agudelo, J. R. (2021). On the thermophoretic sampling and TEM-based characterisation of soot particles in flames. *Carbon*, 171:711–722.
- Botero, M. L., Chen, D., González-Calera, S., Jefferson, D., und Kraft, M. (2016). HRTEM evaluation of soot particles produced by the non-premixed combustion of liquid fuels. *Carbon*, 96:459–473.
- Bouguer, P. (1729). *Essai d'Optique, sur la gradation de la lumiere*. Claude Jombert, Paris.
- Brasil, A. M., Farias, T. L., und Carvalho, M. G. (1999). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *J. Aerosol Sci.*, 30:1379–1389.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., und Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309–319.

- Brus, D., Hyvärinen, A.-P., Zdimal, V., und Lihavainen, H. (2005). Homogeneous nucleation rate measurements of 1-butanol in helium: A comparative study of a thermal diffusion cloud chamber and a laminar flow diffusion chamber. *J. Chem. Phys.*, 122:214506.
- Brütting, W. (2005). *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Brütting, W. und Rieß, W. (2008). Grundlagen der organischen Halbleiter. *Phys. J.*, 7:33–38.
- Cabarcos, A., Paz, C., Pérez-Orozco, R., und Vence, J. (2022). An image-processing algorithm for morphological characterisation of soot agglomerates from TEM micrographs: Development and functional description. *Powder Technol.*, 401:117275.
- Caglar, Y., Ilican, S., und Caglar, M. (2007). Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO₂ thin films. *Eur. Phys. J. B*, 58:251–256.
- Cai, J. N. C. M., Lu, N., und Sorensen, C. M. (1993). Comparison of size and morphology of soot aggregates as determined by light scattering and electron microscope analysis. *Langmuir*, 9:2861–2867.
- Camacho, J., Liu, C., Gu, C., Lin, H., Huang, Z., Tang, Q., You, X., Saggese, C., Li, Y., Jung, H., Deng, L., Wlokas, I., und Wang, H. (2015a). Mobility size and mass of nascent soot particles in a benchmark premixed ethylene flame. *Combust. Flame*, 162:3810–3822.
- Camacho, J., Tao, Y., und Wang, H. (2015b). Kinetics of nascent soot oxidation by molecular oxygen in a flow reactor. *Proc. Combust. Inst.*, 35:1887–1894.
- Canny, J. (1986). A Computational Approach to Edge Detection. *IEEE PAMI*, 8:679–698.
- Carbone, F., Cattaneo, F., und Gomez, A. (2015). Structure of incipiently sooting partially premixed ethylene counterflow flames. *Combust. Flame*, 162:4138–4148.
- Carrier, O., Shahidzadeh-Bonn, N., Zargar, R., Aytouna, M., Habibi, M., Eggers, J., und Bonn, D. (2016). Evaporation of water: Evaporation rate and collective effects. *J. Fluid Mech.*, 798:774–786.

- Cenker, E., Bruneaux, G., Dreier, T., und Schulz, C. (2015). Determination of small soot particles in the presence of large ones from time-resolved laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 118:169–183.
- Cenker, E. und Roberts, W. L. (2017). Quantitative effects of rapid heating on soot-particle sizing through analysis of two-pulse LII. *Appl. Phys. B*, 123:74.
- Chang, H.-c. und Charalampopoulos, T. T. (1990). Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot. *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 430:577–591.
- Charalampopoulos, T. T. und Chang, H. (1991). Agglomerate parameters and fractal dimension of soot using light scattering - effects on surface growth. *Combust. Flame*, 87:89–99.
- Charwath, M. (2011). Experimentelle Untersuchung und numerische Simulation der Rußbildung in laminaren Methan/Luft Diffusionsflammen. Dissertation, TH Karlsruhe.
- Charwath, M., Suntz, R., und Bockhorn, H. (2011). Constraints of two-colour TiRe-LII at elevated pressures. *Appl. Phys. B*, 104:427–438.
- Chen, D.-R., Pui, D. Y. H., Hummes, D., Fissan, H., Quant, F. R., und Sem, G. J. (1998). Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA). *J. Aerosol Sci.*, 29:497–509.
- Chen, L., Liang, Z., Zhang, X., und Shuai, S. (2017). Characterizing particulate matter emissions from GDI and PFI vehicles under transient and cold start conditions. *Fuel*, 189:131–140.
- Choi, B. C., Choi, S. K., und Chung, S. H. (2011). Soot formation characteristics of gasoline surrogate fuels in counterflow diffusion flames. *Proc. Combust. Inst.*, 33:609–616.
- Choi, S. und Seong, H. (2015). Oxidation characteristics of gasoline direct-injection (GDI) engine soot: Catalytic effects of ash and modified kinetic correlation. *Combust. Flame*, 162:2371–2389.
- Chung, S.-H. und Violi, A. (2011). Peri-condensed aromatics with aliphatic chains as key intermediates for the nucleation of aromatic hydrocarbons. *Proc. Combust. Inst.*, 33:693–700.

- Cléon, G., Amodeo, T., Faccineto, A., und Desgroux, P. (2011). Laser induced incandescence determination of the ratio of the soot absorption functions at 532 nm and 1064 nm in the nucleation zone of a low pressure premixed sooting flame. *Appl. Phys. B*, 104:297–305.
- Cooper, D. W. und Reist, P. C. (1973). Neutralizing charged aerosols with radioactive sources. *J. Colloid Interface Sci.*, 45:17–26.
- Cunningham, E. (1910). On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium. *Proc. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.*, 83:357–365.
- Dagle, R., Dagle, V., Bearden, M., Holladay, J., Krause, T., und Ahmed, S. (2017). An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products. *Tech. Rep., United States*, 1:1–54.
- Dalzell, W. H. und Sarofim, A. F. (1969). Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations. *J. Heat Transfer*, 91:100–104.
- Dankers, S. und Leipertz, A. (2004). Determination of primary particle size distributions from time-resolved laser-induced incandescence measurements. *Appl. Opt.*, 43:3726–3731.
- Dasch, C. J. (1984). Spatially resolved soot-absorption measurements in flames using laser vaporization of particles. *Opt. Lett.*, 9:214–216.
- Daun, K. J., Stagg, B. J., Liu, F., Smallwood, G. J., und Snelling, D. R. (2007). Determining aerosol particle size distributions using time-resolved laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 87:363–372.
- de Broglie, L. (1923). Waves and Quanta. *Nature*, 112:540–540.
- De Iuliis, S., Maffi, S., Cignoli, F., und Zizak, G. (2011). Three-angle scattering/extinction versus TEM measurements on soot in premixed ethylene/air flame. *Appl. Phys. B*, 102:891–903.
- De Temmerman, P.-J., Verleysen, E., Lammertyn, J., und Mast, J. (2014). Semi-automatic size measurement of primary particles in aggregated nanomaterials by transmission electron microscopy. *Powder Technol.*, 261:191–200.

- Decroix, M. E. und Roberts, W. L. (2000). Transient Flow Field Effects on Soot Volume Fraction in Diffusion Flames. *Combust. Sci. Technol.*, 160:165–189.
- Desgroux, P., Faccinnetto, A., Mercier, X., Mouton, T., Aubagnac Karkar, D., und El Bakali, A. (2017). Comparative study of the soot formation process in a “nucleation” and a “sooting” low pressure premixed methane flame. *Combust. Flame*, 184:153–166.
- Desgroux, P., Mercier, X., und Thomson, K. A. (2013). Study of the formation of soot and its precursors in flames using optical diagnostics. *Proc. Combust. Inst.*, 34:1713–1738.
- di Stasio, S. (2002). Experiments on depolarized optical scattering to sense in situ the onset of early agglomeration between nano-size soot particles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 73:423–432.
- Dienerowitz, M., Mazilu, M., und Dholakia, K. (2008). Optical manipulation of nanoparticles: a review. *J. Nanophotonics*, 2:1–32.
- Dobbins, R. A. (2002). Soot inception temperature and the carbonization rate of precursor particles. *Combust. Flame*, 130:204–214.
- Dobbins, R. A. (2007). Hydrocarbon Nanoparticles Formed in Flames and Diesel Engines. *Aerosol Sci. Technol.*, 41:485–496.
- Dobbins, R. A., Govatzidakis, G. J., Lu, W., Schwartzman, A. F., und Fletcher, R. A. (1996). Carbonization Rate of Soot Precursor Particles. *Combust. Sci. Technol.*, 121:103–121.
- Dobbins, R. A. und Megaridis, C. M. (1991). Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. *Appl. Opt.*, 30:4747–4754.
- Dobbins, R. A. und Mulholland, G. W. (1984). Interpretation of Optical Measurements of Flame Generated Particles. *Combust. Sci. Technol.*, 40:175–191.
- Donaldson, K., Stone, V., Tran, C. L., Kreyling, W., und Borm, P. J. A. (2004). Nanotoxicology. *Occup. Environ. Med.*, 61:727–728.
- Drakon, A. V., Eremin, A. V., Gurentsov, E. V., Mikheyeva, E. Y., und Kolotushkin, R. N. (2021). Optical properties and structure of acetylene flame soot. *Appl. Phys. B*, 127:81.

- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., und Eklund, P. C. (1996). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego.
- Dufour, A., Celzard, A., Fierro, V., Martin, E., Broust, F., und Zoulalian, A. (2008). Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas. *Appl. Catal. A: Gen.*, 346:164–173.
- Eibauer, M. J. M. (2011). Korrektur der Transferfunktionen *CTF* und *MTF* in der Kryoelektronentomographie. Dissertation, Technische Universität München.
- Elstner, M. (2021). *Physikalische Chemie II: Quantenmechanik und Spektroskopie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Elvati, P. und Violi, A. (2013). Thermodynamics of poly-aromatic hydrocarbon clustering and the effects of substituted aliphatic chains. *Proc. Combust. Inst.*, 34:1837–1843.
- Eremin, A. V., Gurentsov, E. V., und Kolotushkin, R. N. (2020). The change of soot refractive index function along the height of premixed ethylene/air flame and its correlation with soot structure. *Appl. Phys. B*, 126:125.
- Ess, M. N., Bladt, H., Mühlbauer, W., Seher, S. I., Zöllner, C., Lorenz, S., Brüggemann, D., Nieken, U., Ivleva, N. P., und Niessner, R. (2016). Reactivity and structure of soot generated at varying biofuel content and engine operating parameters. *Combust. Flame*, 163:157–169.
- Fang, M., Zhao, P., Ma, Y., Hagio, T., und Li, X. (2022). Effect of nanostructure, porosity and extent of oxidation on soot reactivity. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, 31:241–254.
- Farias, T. L., Köylü, U. O., und Carvalho, M. G. (1996). Range of validity of the Rayleigh–Debye–Gans theory for optics of fractal aggregates. *Appl. Opt.*, 35:6560–6567.
- Feldman, D. R., Collins, W. D., Gero, P. J., Torn, M. S., Mlawer, E. J., und Shippert, T. R. (2015). Observational determination of surface radiative forcing by CO₂ from 2000 to 2010. *Nature*, 519:339–343.
- Fialkov, A. B., Dennebaum, J., und Homann, K.-H. (2001). Large molecules, ions, radicals, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames part

- V: Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of benzene and oxygen. *Combust. Flame*, 125:763–777.
- Fialkov, A. B. und Homann, K.-H. (2001). Large molecules, ions, radicals, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames: Part VI: positive ions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in a low-pressure premixed flame of n-butane and oxygen. *Combust. Flame*, 127:2076–2090.
- Figura, L. und Gomez, A. (2014). Structure of incipiently sooting ethylene–nitrogen counterflow diffusion flames at high pressures. *Combust. Flame*, 161:1587–1603.
- Fleming, I. und Williams, D. (2019). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Springer Nature Switserland.
- Forster, P. M. F., Freckleton, R. S., und Shine, K. P. (1997). On aspects of the concept of radiative forcing. *Clim. Dyn.*, 13:547–560.
- Frank, B., Schuster, M. E., Schlögl, R., und Su, D. S. (2013). Emission of Highly Activated Soot Particulate - The Other Side of the Coin with Modern Diesel Engines. *Angew. Chem.*, 52:2673–2677.
- Frei, M. und Kruis, F. E. (2018). Fully automated primary particle size analysis of agglomerates on transmission electron microscopy images via artificial neural networks. *Powder Technol.*, 332:120–130.
- Frenklach, M. (1996). On surface growth mechanism of soot particles. *Proc. Combust. Inst.*, 26:2285–2293.
- Frenklach, M. (2002). Reaction mechanism of soot formation in flames. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:2028–2037.
- Frenklach, M., Clary, D. W., Gardiner, W. C., und Stein, S. E. (1985). Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. *Proc. Combust. Inst.*, 20:887–901.
- Frenklach, M. und Mebel, A. M. (2020). On the mechanism of soot nucleation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:5314–5331.
- Frenklach, M. und Wang, H. (1991). Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. *Proc. Combust. Inst.*, 23:1559–1566.

- Frenzel, I., Krause, H., und Trimis, D. (2017). Study on the influence of ethanol and butanol addition on soot formation in iso-octane flames. *Energy Procedia*, 120:721–728.
- Friedlander, S. K. und Wang, C. S. (1966). The self-preserving particle size distribution for coagulation by brownian motion. *J. Colloid Interface Sci.*, 22:126–132.
- Friedman, M. (1937). The use of ranks to avoid the assumption of normality implicit in the analysis of variance. *J. Am. Stat. Assoc.*, 32:675–701.
- Friedman, M. (1940). A comparison of alternative tests of significance for the problem of m rankings. *Ann. Math. Stat.*, 11:86–92.
- Frindt, N. U. H. (2013). Development and implementation of electrostatic Zach phase plates for phase contrast transmission electron microscopy. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Gaddam, C. K., Vander Wal, R. L., Chen, X., Yezerets, A., und Kamasamudram, K. (2016). Reconciliation of carbon oxidation rates and activation energies based on changing nanostructure. *Carbon*, 98:545–556.
- Galvez, A., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Clinard, C., und Rouzaud, J.-N. (2002). Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. *Carbon*, 40:2775–2789.
- Gamm, B. (2013). Phasenkontrast in der Transmissionselektronenmikroskopie mit elektrostatischen Phasenplatten. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Gao, J., Tian, G., Ma, C., Chen, J., und Huang, L. (2018). Physicochemical property changes during oxidation process for diesel PM sampled at different tailpipe positions. *Fuel*, 219:62–68.
- Garo, A., Lahaye, J., und Prado, G. (1988). Mechanisms of formation and destruction of soot particles in a laminar methane-air diffusion flame. *Proc. Combust. Inst.*, 21:1023–1031.
- Geitlinger, H., Streibel, T., Suntz, R., und Bockhorn, H. (1998). Two-dimensional imaging of soot volume fractions, particle number densities, and particle radii in laminar and turbulent diffusion flames. *Proc. Combust. Inst.*, 27:1613–1621.

- Geitlinger, H., Striebel, T., Suntz, R., und Bockhorn, H. (1999). Statistical Analysis of Soot Volume Fractions, Particle Number Densities and Particle Radii in a Turbulent Diffusion Flame. *Combust. Sci. Technol.*, 149:115–134.
- Gensch, M. und Weber, A. P. (2014). Fragmentation of Gas-Borne Nanoparticle-Agglomerates during Oblique Impaction. *Chem. Ing. Tech.*, 86:270–279.
- Gilot, P., Bonnefoy, F., Marcuccilli, F., und Prado, G. (1993). Determination of kinetic data for soot oxidation. Modeling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis. *Combust. Flame*, 95:87–100.
- Glassman, I. (1989). Soot formation in combustion processes. *Proc. Combust. Inst.*, 22:295–311.
- Gleason, K., Carbone, F., und Gomez, A. (2018). Effect of temperature on soot inception in highly controlled counterflow ethylene diffusion flames. *Combustion and Flame*, 192:283–294.
- Gleason, K., Carbone, F., und Gomez, A. (2021). PAHs controlling soot nucleation in 0.101–0.811 MPa ethylene counterflow diffusion flames. *Combust. Flame*, 227:384–395.
- Goel, A., Hebgren, P., Vander Sande, J. B., und Howard, J. B. (2002). Combustion synthesis of fullerenes and fullerene nanostructures. *Carbon*, 40:177–182.
- Gomet, L., Robin, V., und Mura, A. (2015). A multiple-inlet mixture fraction model for nonpremixed combustion. *Combust. Flame*, 162:668–687.
- Gonzalez, R. C. und Woods, R. E. (2008). Digital Image Processing. Pearson Education, Inc., New Jersey.
- Gregg, S. J. und Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press London.
- Grieve, K., Mulvaney, P., und Grieser, F. (2000). Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 5:168–172.

- Grishin, I., Thomson, K., Migliorini, F., und Sloan, J. J. (2012). Application of the Hough transform for the automatic determination of soot aggregate morphology. *Appl. Opt.*, 51:610–620.
- Grob, B., Schmid, J., Ivleva, N. P., und Niessner, R. (2012). Conductivity for Soot Sensing: Possibilities and Limitations. *Anal. Chem.*, 84:3586–3592.
- Grotheer, H.-H., Pokorny, H., Barth, K.-L., Thierley, M., und Aigner, M. (2004). Mass spectrometry up to 1 million mass units for the simultaneous detection of primary soot and of soot precursors (nanoparticles) in flames. *Chemosphere*, 57:1335–1342.
- Habib, Z. G. und Vervisch, P. (1988). On The Refractive Index of Soot at Flame Temperature. *Combust. Sci. Technol.*, 59:261–274.
- Hagen, F., Hardock, F., Koch, S., Sebbar, N., Bockhorn, H., Loukou, A., Kubach, H., Suntz, R., Trimis, D., und Koch, T. (2021a). Why Soot is not Alike Soot: A Molecular/Nanostructural Approach to Low Temperature Soot Oxidation. *Flow Turbul. Combust.*, 106:295–329.
- Hagen, F. P., Bockhorn, H., Störmer, H., Loukou, A., Suntz, R., und Trimis, D. (2021b). Nanostructural and morphological characteristics of single soot aggregates during low-temperature oxidation. *Proc. Combust. Inst.*, 38:1153–1161.
- Hagen, F. P., Kretzler, D., Häber, T., Bockhorn, H., Suntz, R., und Trimis, D. (2021c). Carbon nanostructure and reactivity of soot particles from non-intrusive methods based on UV-VIS spectroscopy and time-resolved laser-induced incandescence. *Carbon*, 182:634–654.
- Hagen, F. P., Kretzler, D., Koch, S., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D., Kubach, H., Velji, A., und Koch, T. (2023a). On-line monitoring of carbon nanostructure and soot reactivity in engine exhaust by dual-pulse laser-induced incandescence. *Combust. Flame*, 254:112850.
- Hagen, F. P., Rinkenburger, A., Günther, J., Bockhorn, H., Niessner, R., Suntz, R., Loukou, A., Trimis, D., und Haisch, C. (2020). Spark discharge-generated soot: Varying nanostructure and reactivity against oxidation with molecular oxygen by synthesis conditions. *J. Aerosol Sci.*, 143:105530.

- Hagen, F. P., Suntz, R., Bockhorn, H., und Trimis, D. (2022). Dual-pulse laser-induced incandescence to quantify carbon nanostructure and related soot particle properties in transient flows – Concept and exploratory study. *Combust. Flame*, 243:112020.
- Hagen, F. P., Vlavakis, P., Bockhorn, H., Suntz, R., und Trimis, D. (2023b). From molecular to sub- μm scale: The interplay of precursor concentrations, primary particle size, and carbon nanostructure during soot formation in counter-flow diffusion flames. *Combust. Flame*, 112729.
- Hagen, F. P., Vlavakis, P., Seitz, M., Klövekorn, T., Bockhorn, H., Suntz, R., und Trimis, D. (2023c). Soot nanoparticle sizing in counterflow flames using in-situ particle sampling and differential mobility analysis verified with two-color time-resolved laser-induced incandescence. *Proc. Combust. Inst.*, 39:1119–1128.
- Haisch, C. (2011). Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements. *Meas. Sci. Technol.*, 23(1):012001.
- Haisch, C., Menzenbach, P., Bladt, H., und Niessner, R. (2012). A Wide Spectral Range Photoacoustic Aerosol Absorption Spectrometer. *Anal. Chem.*, 84:8941–8945.
- Häkkinen, H., Moseler, M., und Landman, U. (2002). Bonding in Cu, Ag, and Au Clusters: Relativistic Effects, Trends, and Surprises. *Phys. Rev. Lett.*, 89:033401.
- Hansen, N., Cool, T. A., Westmoreland, P. R., und Kohse-Höinghaus, K. (2009). Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 35:168–191.
- Happold, J., Grotheer, H.-H., und Aigner, M. (2007). Distinction of gaseous soot precursor molecules and soot precursor particles through photoionization mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21:1247–1254.
- Harris, S. J. und Maricq, M. (2001). Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *J. Aerosol Sci.*, 32:749–764.
- Haynes, B. S. und Wagner, H. G. (1981). Soot formation. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 7:229–273.

- Heckman, F. A. und Harling, D. F. (1966). Progressive Oxidation of Selected Particles of Carbon Black: Further Evidence for a New Microstructural Model. *Rubber Chem. Technol.*, 39:1–13.
- Heidenreich, S. (2005). Heterogene Kondensation Ein Konditionierverfahren zur Abscheidung submikroner Partikeln aus Gasstroemen. *Chem. Ing. Tech.*, 77:35–45.
- Heintzenberg, J. (1994). Properties of the Log-Normal Particle Size Distribution. *Aerosol Sci. Technol.*, 21:46–48.
- Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S., und Wenninger, G. (1993). Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles. *Atmos. Environ. A*, 27:1271–1275.
- Higgins, K. J., Jung, H., Kittelson, D. B., Roberts, J. T., und Zachariah, M. R. (2002). Size-Selected Nanoparticle Chemistry: Kinetics of Soot Oxidation. *J. Phys. Chem. A*, 106:96–103.
- Higgins, K. J., Jung, H., Kittelson, D. B., Roberts, J. T., und Zachariah, M. R. (2003). Kinetics of Diesel Nanoparticle Oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, 37:1949–1954.
- Hillebrand, R. (1984). Bildinterpretation in der Hochauflösungs-Elektronenmikroskopie: Numerische und optische Verfahren zur Interpretation elektronenmikroskopischer Hochauflösungsabbildungen kristalliner Objekte. Akademie Verlag, Berlin.
- Hinds, W. C. (1999). Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. John Wiley & Sons, Inc.
- Hofmann, M., Kock, B. F., Dreier, T., Jander, H., und Schulz, C. (2008). Laser-induced incandescence for soot-particle sizing at elevated pressure. *Appl. Phys. B*, 90:629–639.
- Homann, K. H. (1968). Rußbildung in vorgemischten Kohlenwasserstoff-Flammen. *Angew. Chem.*, 80:425–438.
- Hu, J., Yu, J., Li, Y., Liao, X., Yan, X., und Li, L. (2020). Nano Carbon Black-Based High Performance Wearable Pressure Sensors. *Nanomaterials*, 10:1–12.

- Huber, F. J. T., Altenhoff, M., und Will, S. (2016). A mobile system for a comprehensive online-characterization of nanoparticle aggregates based on wide-angle light scattering and laser-induced incandescence. *Rev. Sci. Instrum.*, 87:053102.
- Hwang, J. Y. und Chung, S. H. (2001). Growth of soot particles in counterflow diffusion flames of ethylene. *Combust. Flame*, 125:752–762.
- Ishiguro, T., Suzuki, N., Fujitani, Y., und Morimoto, H. (1991). Microstructural changes of diesel soot during oxidation. *Combust. Flame*, 85:1–6.
- Juliis, S. D., Cignoli, F., und Zizak, G. (2005). Two-color laser-induced incandescence (2C-LII) technique for absolute soot volume fraction measurements in flames. *Appl. Opt.*, 44:7414–7423.
- Iyer, M. S. K., Patil, S., und Singh, A. V. (2022). Flame Synthesis of Functional Carbon Nanoparticles. *Transactions of INAE*, 7:787–807.
- Jäger, C., Henning, T., Schlögl, R., und Spillecke, O. (1999). Spectral properties of carbon black. *J. Non-Cryst. Solids*, 258:161–179.
- Jaramillo, I. C., Gaddam, C. K., Vander Wal, R. L., Huang, C.-H., Levinthal, J. D., und Lighty, J. S. (2014). Soot oxidation kinetics under pressurized conditions. *Combust. Flame*, 161:2951–2965.
- Jaramillo, I. C., Gaddam, C. K., Vander Wal, R. L., und Lighty, J. S. (2015). Effect of nanostructure, oxidative pressure and extent of oxidation on model carbon reactivity. *Combust. Flame*, 162:1848–1856.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., und Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 9:1050–1074.
- Johansson, K. O., El Gabaly, F., Schrader, P. E., Campbell, M. F., und Michelsen, H. A. (2017). Evolution of maturity levels of the particle surface and bulk during soot growth and oxidation in a flame. *Aerosol Sci. Technol.*, 51:1333–1344.
- Johansson, M. P., Sunderholm, D., und Vaara, J. (2004). Au₃₂: A 24-Carat Golden Fullerene. *Angew. Chem.*, 116:2732–2735.

- Jones, A. R. (1979). Scattering of electromagnetic radiation in particulate laden fluids. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 5:73–96.
- Joshi, A. und Johnson, T. V. (2018). Gasoline Particulate Filters - a Review. *Emission Contr. Sci. Technol.*, 4:219–239.
- Jung, H., Kittelson, D. B., und Zachariah, M. R. (2004). Kinetics and visualization of soot oxidation using transmission electron microscopy. *Combust. Flame*, 136:445–456.
- Jung, Y. und Bae, C. (2015). Immaturity of soot particles in exhaust gas for low temperature diesel combustion in a direct injection compression ignition engine. *Fuel*, 161:312–322.
- Kalbhor, A., Schmitz, R., Ramirez, A., Vlatakis, P., Hagen, F. P., Ferraro, F., Braun-Unkloff, M., Kathrotia, T., Riedel, U., Trimis, D., van Oijen, J., Hasse, C., und Mira, D. (2024). Experimental and numerical investigation on soot formation and evolution of particle size distribution in laminar counterflow ethylene flames. *Combust. Flame*, 260:113220.
- Kalogirou, M. und Samaras, Z. (2009). A thermogravimetric kinetic study of uncatylyzed diesel soot oxidation. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 98:215.
- Kang, K. T., Hwang, J. Y., Chung, S. H., und Lee, W. (1997). Soot zone structure and sooting limit in diffusion flames: Comparison of counterflow and co-flow flames. *Combust. Flame*, 109:266–281.
- Karakaya, Y., Sellmann, J., Wlokas, I., und Kasper, T. (2021). Influence of the sampling probe on flame temperature, species, residence times and on the interpretation of ion signals of methane/oxygen flames in molecular beam mass spectrometry measurements. *Combust. Flame*, 229:111388.
- Karataş, A. E. und Gülder, Ö. L. (2012). Soot formation in high pressure laminar diffusion flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38:818–845.
- Kasper, M., Siegmann, K., und Sattler, K. (1997). Evaluation of an in situ sampling probe for its accuracy in determining particle size distributions from flames. *J. Aerosol Sci.*, 28:1569–1578.
- Kateris, N., Jayaraman, A. S., und Wang, H. (2023). HOMO-LUMO gaps of large polycyclic aromatic hydrocarbons and their implication on the quantum confinement behavior of flame-formed carbon nanoparticles. *Proc. Combust. Inst.*, 39:1069–1077.

- Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H., und Dixon-Lewis, G. (1989). A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames. *Proc. Combust. Inst.*, 22:1479–1494.
- Kelesidis, G. A. und Goudeli, E. (2021). Self-preserving size distribution and collision frequency of flame-made nanoparticles in the transition regime. *Proc. Combust. Inst.*, 38:1233–1240.
- Kelesidis, G. A., Goudeli, E., und Pratsinis, S. E. (2017). Flame synthesis of functional nanostructured materials and devices: Surface growth and aggregation. *Proc. Combust. Inst.*, 36:29–50.
- Kelesidis, G. A. und Pratsinis, S. E. (2019). Estimating the internal and surface oxidation of soot agglomerates. *Combust. Flame*, 209:493–499.
- Kellerer, H., Müller, A., Bauer, H.-J., und Wittig, S. (1996). Soot Formation in a Shock Tube under Elevated Pressure Conditions. *Combust. Sci. Technol.*, 113:67–80.
- Kennedy, I. M. (2007). The health effects of combustion-generated aerosols. *Proc. Combust. Inst.*, 31:2757–2770.
- Kerker, M. (1969). The scattering of light and other electromagnetic radiation. Academic Press, New York.
- Kern, R. D. und Xie, K. (1991). Shock tube studies of gas phase reactions preceding the soot formation process. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 17:191–210.
- Khare, R., Vlavakis, P., von Langenthal, T., Loukou, A., Khosravi, M., Kramer, U., und Trimis, D. (2022). Experimental Investigation on the Effect of Hydrogen Addition on the Sooting Limit and Structure of Methane/Air Laminar Counterflow Diffusion Flames. *Fuel*, 324:124506.
- Khodabakhshi, S., Fulvio, P. F., und Andreoli, E. (2020). Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, 162:604–649.
- Kholghy, M., Saffaripour, M., Yip, C., und Thomson, M. J. (2013). The evolution of soot morphology in a laminar coflow diffusion flame of a surrogate for Jet A-1. *Combust. Flame*, 160:2119–2130.

- Kholghy, M. R., Afarin, Y., Sediako, A. D., Barba, J., Lapuerta, M., Chu, C., Weingarten, J., Borshanjpour, B., Chernov, V., und Thomson, M. J. (2017). Comparison of multiple diagnostic techniques to study soot formation and morphology in a diffusion flame. *Combust. Flame*, 176:567–583.
- Kim, D., Zhang, Y., und Kook, S. (2021). Influence of wall-wetting conditions on in-flame and exhaust soot structures in a spark ignition direct injection petrol engine. *Int. J. Engine Res.*, 22:1958–1973.
- Knauer, M., Schuster, M. E., Su, D., Schlögl, R., Niessner, R., und Ivleva, N. P. (2009). Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. A*, 113:13871–13880.
- Koch, S., Hagen, F. P., Büttner, L., Hartmann, J., Velji, A., Kubach, H., Koch, T., Bockhorn, H., Trimis, D., und Suntz, R. (2022). Influence of global operating parameters on the reactivity of soot particles from direct injection gasoline engines. *Emission Contr. Sci. Technol.*, 8:9–35.
- Koch, S., Kubach, H., Velji, A., Koch, T., Hagen, F. P., Bockhorn, H., Loukou, A., Trimis, D., und Suntz, R. (2020). Impact of the Injection Strategy on Soot Reactivity and Particle Properties of a GDI Engine. *SAE Tech.*, 2020-01-0392:1–15.
- Kock, B. F., Eckhardt, T., und Roth, P. (2002). In-cylinder sizing of diesel particles by time-resolved laser-induced incandescence (TR-LII). *Proc. Combust. Inst.*, 29:2775–2782.
- Kock, B. F., Tribalet, B., Schulz, C., und Roth, P. (2006). Two-color time-resolved LII applied to soot particle sizing in the cylinder of a Diesel engine. *Combust. Flame*, 147:79–92.
- Kolb, M., Botet, R., und Jullien, R. (1983). Scaling of Kinetically Growing Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1123–1126.
- Konstandopoulos, A., Skaperdas, E., und Masoudi, M. (2002). Microstructural Properties of Soot Deposits in Diesel Particulate Traps. *SAE Tech.*, 2002-01-1015:1–11.
- Köylü, Ü. Ö. (1997). Quantitative analysis of in situ optical diagnostics for inferring particle/aggregate parameters in flames: Implications for soot surface growth and total emissivity. *Combust. Flame*, 109:488–500.

- Köylü, Ü. Ö., Faeth, G. M., Farias, T. L., und Carvalho, M. G. (1995). Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combust. Flame*, 100:621–633.
- Köylü, Ü. Ö., McEnally, C. S., Rosner, D. E., und Pfefferle, L. D. (1997). Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size / microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique. *Combust. Flame*, 110:494–507.
- Krishnan, S. S., Lin, K.-C., und Faeth, G. M. (2000). Optical Properties in the Visible of Overfire Soot in Large Buoyant Turbulent Diffusion Flames . *J. Heat Transfer*, 122:517–524.
- Krüger, V., Wahl, C., Hedef, R., Geigle, K. P., Stricker, W., und Aigner, M. (2005). Comparison of laser-induced incandescence method with scanning mobility particle sizer technique: the influence of probe sampling and laser heating on soot particle size distribution. *Meas. Sci. Technol.*, 16:1477–1486.
- Kruis, E. F., van Denderen, J., Buurman, H., und Scarlett, B. (1994). Characterization of Agglomerated and Aggregated Aerosol Particles Using Image Analysis. *Part. Part. Syst. Charact.*, 11:426–435.
- Kruse, S., Wick, A., Medwell, P., Attili, A., Beeckmann, J., und Pitsch, H. (2019). Experimental and numerical study of soot formation in counterflow diffusion flames of gasoline surrogate components. *Combust. Flame*, 210:159–171.
- Kuhlmann, S.-A., Reimann, J., und Will, S. (2006). On heat conduction between laser-heated nanoparticles and a surrounding gas. *J. Aerosol Sci.*, 37:1696–1716.
- Kuhlmann, S.-A., Reimann, J., und Will, S. (2009). Laserinduzierte Inkandescenz (LII) zur Partikelgrößenbestimmung von aggregierten Rußpartikeln. *Chem. Ing. Tech.*, 81:803–809.
- Kulkarni, P., Baron, P. A., und Willeke, K. (2011). Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications. Wiley, Hoboken, N.J.
- Kureti, S., Weisweiler, W., und Hizbullah, K. (2003). Simultaneous conversion of nitrogen oxides and soot into nitrogen and carbon dioxide over iron containing oxide catalysts in diesel exhaust gas. *Appl. Catal. B*, 43:281–291.

- Lahaye, J. (1990). Mechanisms of soot formation. *Polym. Degrad. Stab.*, 30:111–121.
- Lahaye, J., Boehm, S., Chambrion, P., und Ehrburger, P. (1996). Influence of cerium oxide on the formation and oxidation of soot. *Combust. Flame*, 104:199–207.
- Lambert, J. H. (1760). *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Eberhard Klett, Augsburg.
- Lapuerta, M., Oliva, F., Agudelo, J. R., und Boehman, A. L. (2012). Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combust. Flame*, 159:844–853.
- Lee, K. O., Cole, R., Sekar, R., Choi, M. Y., Kang, J. S., Bae, C. S., und Shin, H. D. (2002). Morphological investigation of the microstructure, dimensions, and fractal geometry of diesel particulates. *Proc. Combust. Inst.*, 29:647–653.
- Lee, S. C. und Tien, C. L. (1981). Optical constants of soot in hydrocarbon flames. *Proc. Combust. Inst.*, 18:1159–1166.
- Lehre, T. (2004). Entwicklung einer berührungslosen in-situ Messmethode zur Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen. Dissertation, TH Karlsruhe.
- Lehre, T., Bockhorn, H., Jungfleisch, B., und Suntz, R. (2003a). Development of a measuring technique for simultaneous in situ detection of nanoscaled particle size distributions and gas temperatures. *Chemosphere*, 51:1055–1061.
- Lehre, T., Jungfleisch, B., Suntz, R., und Bockhorn, H. (2003b). Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence measurements. *Appl. Opt.*, 42:2021–2030.
- Leider, H. R., Krikorian, O. H., und Young, D. A. (1973). Thermodynamic properties of carbon up to the critical point. *Carbon*, 11:555–563.
- Levenberg, K. (1944). A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares. *Quart. Appl. Math.*, 2:164–168.

- Levner, I. und Zhang, H. (2007). Classification-Driven Watershed Segmentation. *IEEE Trans. Image Process.*, 16:1437–1445.
- Li, C., Fan, Z., Wu, S., Li, Y., Gan, Y., und Zhang, A. (2018). Effect of Carbon Black Nanoparticles from the Pyrolysis of Discarded Tires on the Performance of Asphalt and its Mixtures. *Appl. Sci.*, 8:1–16.
- Liati, A., Dimopoulos Eggenschwiler, P., Schreiber, D., Zelenay, V., und Ammann, M. (2013). Variations in diesel soot reactivity along the exhaust after-treatment system, based on the morphology and nanostructure of primary soot particles. *Combust. Flame*, 160:671–681.
- Lim, S. Y., Shen, W., und Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44:362–381.
- Lindner, K., Ströbele, M., Schlick, S., Webering, S., Jenckel, A., Kopf, J., Danov, O., Sewald, K., Buj, C., Creutzenberg, O., Tillmann, T., Pohlmann, G., Ernst, H., Ziemann, C., Hüttmann, G., Heine, H., Bockhorn, H., Hansen, T., König, P., und Fehrenbach, H. (2017). Biological effects of carbon black nanoparticles are changed by surface coating with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Part. Fibre Toxicol.*, 14:8.
- Liu, B. Y. H. und Pui, D. Y. H. (1974). Electrical Neutralisation of Aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 5:465–472.
- Liu, C., Singh, A. V., Saggese, C., Tang, Q., Chen, D., Wan, K., Vinciguerra, M., Commodo, M., De Falco, G., Minutolo, P., D’Anna, A., und Wang, H. (2019). Flame-formed carbon nanoparticles exhibit quantum dot behaviors. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 116:12692–12697.
- Liu, F., Stagg, B. J., Snelling, D. R., und Smallwood, G. J. (2006a). Effects of primary soot particle size distribution on the temperature of soot particles heated by a nanosecond pulsed laser in an atmospheric laminar diffusion flame. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 49:777–788.
- Liu, F., Yang, M., Hill, F. A., Snelling, D. R., und Smallwood, G. J. (2006b). Influence of polydisperse distributions of both primary particle and aggregate size on soot temperature in low-fluence LII. *Appl. Phys. B*, 83:383.
- Liu, F., Yon, J., Fuentes, A., Lobo, P., Smallwood, G. J., und Corbin, J. C. (2020). Review of recent literature on the light absorption properties of

- black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function. *Aerosol Sci. Technol.*, 54:33–51.
- Liu, Y., He, G., Chu, B., Ma, Q., und He, H. (2023). Atmospheric heterogeneous reactions on soot: A review. *Fundam. Res.*, 3:579–591.
- Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenti, G., und Thomas, S. (2017). Chapter 4 - Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, 3:67–108.
- Longfellow, C. A., Ravishankara, A. R., und Hanson, D. R. (1999). Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO₂. *J. Geophys. Res.*, 194:13833–13840.
- López-Yglesias, X., Schrader, P. E., und Michelsen, H. A. (2014). Soot maturity and absorption cross sections. *J. Aerosol Sci.*, 75:43–64.
- Loukou, A., Frenzel, I., Klein, J., und Trimis, D. (2012). Experimental study of hydrogen production and soot particulate matter emissions from methane rich-combustion in inert porous media. *Int. J. Hydrog. Energy*, 37:16686–16696.
- Ma, X., Zangmeister, C. D., und Zachariah, M. R. (2013). Soot Oxidation Kinetics: A Comparison Study of Two Tandem Ion-Mobility Methods. *J. Phys. Chem. C*, 117:10723–10729.
- Mackowski, D. W. (2006). Monte Carlo simulation of hydrodynamic drag and thermophoresis of fractal aggregates of spheres in the free-molecule flow regime. *J. Aerosol Sci.*, 37:242–259.
- Marcuccilli, F., Gilot, P., Stanmore, B., und Prado, G. (1994). Experimental and theoretical study of diesel soot reactivity. *Proc. Combust. Inst.*, 25:619–626.
- Marquardt, D. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM J. Appl. Math.*, 11:431–441.
- Marquardt, M., Mauss, F., Jungfleisch, B., Sunt, R., und Bockhorn, H. (1996). Re-initiation of soot surface growth in premixed counter-flow flames. *Proc. Combust. Inst.*, 26:2343–2350.

- Martin, J. W., Salamanca, M., und Kraft, M. (2022). Soot inception: Carbonaceous nanoparticle formation in flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 88:100956.
- Martirosyan, K. S., Chen, K., und Luss, D. (2010). Behavior features of soot combustion in diesel particulate filter. *Chem. Eng. Sci.*, 65:42–46.
- Matti Maricq, M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J. Aerosol Sci.*, 38:1079–1118.
- Matti Maricq, M. (2014). Examining the Relationship Between Black Carbon and Soot in Flames and Engine Exhaust. *Aerosol Sci. Technol.*, 48:620–629.
- Mätzing, H. und Wagner, H. G. (1988). Measurements about the influence of pressure on carbon formation in premixed laminar C_2H_4 -air flames. *Proc. Combust. Inst.*, 21:1047–1055.
- McEnally, C. S. und Pfefferle, L. D. (2007). Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways. *Combust. Flame*, 148:210–222.
- McMurry, P. H. (2000). The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol Sci. Technol.*, 33:297–322.
- Meakin, P. (1987). Fractal aggregates. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 28:249–331.
- Medalia, A. I. (1986). Electrical Conduction in Carbon Black Composites. *Rubber Chem. Technol.*, 59:432–454.
- Melius, C. F., Colvin, M. E., Marinov, N. M., Pit, W. J., und Senkan, S. M. (1996). Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C_5H_5 cyclopentadienyl moiety. *Proc. Combust. Inst.*, 26:685–692.
- Melius, C. F., Miller, J. A., und Evleth, E. M. (1992). Unimolecular reaction mechanisms involving C_3H_4 , C_4H_4 , and C_6H_6 hydrocarbon species. *Proc. Combust. Inst.*, 24:621–628.
- Melton, L. A. (1984). Soot diagnostics based on laser heating. *Appl. Opt.*, 23:2201–2208.
- Menon, A., Dreyer, J. A. H., Martin, J. W., Akroyd, J., Robertson, J., und Kraft, M. (2019). Optical band gap of cross-linked, curved, and radical polyaromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:16240–16251.

- Messerer, A., Niessner, R., und Pöschl, U. (2006). Comprehensive kinetic characterization of the oxidation and gasification of model and real diesel soot by nitrogen oxides and oxygen under engine exhaust conditions: Measurement, Langmuir–Hinshelwood, and Arrhenius parameters. *Carbon*, 44:307–324.
- Michael, J. B., Venkateswaran, P., Shaddix, C. R., und Meyer, T. R. (2015). Effects of repetitive pulsing on multi-kHz planar laser-induced incandescence imaging in laminar and turbulent flames. *Appl. Opt.*, 54:3331–3344.
- Michelsen, H. A. (2003). Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. *J. Chem. Phys.*, 118:7012–7045.
- Michelsen, H. A. (2017). Probing soot formation, chemical and physical evolution, and oxidation: A review of in situ diagnostic techniques and needs. *Proc. Combust. Inst.*, 36:717–735.
- Michelsen, H. A., Colket, M. B., Bengtsson, P.-E., D’Anna, A., Desgroux, P., Haynes, B. S., Miller, J. H., Nathan, G. J., Pitsch, H., und Wang, H. (2020). A Review of Terminology Used to Describe Soot Formation and Evolution under Combustion and Pyrolytic Conditions. *ACS Nano*, 14:12470–12490.
- Michelsen, H. A., Liu, F., Kock, B. F., Bladh, H., Boiarciuc, A., Charwath, M., Dreier, T., Hadeif, R., Hofmann, M., Reimann, J., Will, S., Bengtsson, P. E., Bockhorn, H., Foucher, F., Geigle, K. P., Mounaïm-Rousselle, C., Schulz, C., Stirn, R., Tribalet, B., und Suntz, R. (2007). Modeling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models. *Appl. Phys. B*, 87:503–521.
- Michelsen, H. A., Schrader, P. E., und Goulay, F. (2010). Wavelength and temperature dependences of the absorption and scattering cross sections of soot. *Carbon*, 48:2175–2191.
- Michelsen, H. A., Schulz, C., Smallwood, G. J., und Will, S. (2015). Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 51:2–48.
- Michelsen, H. A., Witze, P. O., Kayes, D., und Hochgreb, S. (2003). Time-resolved laser-induced incandescence of soot: the influence of experimental factors and microphysical mechanisms. *Appl. Opt.*, 42:5577–5590.

- Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 330:377–445.
- Migliorini, F., Thomson, K. A., und Smallwood, G. J. (2011). Investigation of optical properties of aging soot. *Appl. Phys. B*, 104:273–283.
- Minutolo, P., Gambi, G., und D’Alessio, A. (1996). The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames. *Proc. Combust. Inst.*, 26:951–957.
- Mirzaei, M. und Rafsanjani, H. K. (2017). An automatic algorithm for determination of the nanoparticles from TEM images using circular hough transform. *Micron*, 96:86–95.
- Moghadam, L. N. und Ranjbar, Z. R. (2019). Cost-efficient solar cells using nanocrystalline perovskite La (Fe and Mn) O₃ and candle soot: Theory and experiment. *J. Alloys Compd.*, 785:117–124.
- Monge, M. E., D’Anna, B., Mazri, L., Giroir-Fendler, A., Ammann, M., Donaldson, D. J., und George, C. (2010). Light changes the atmospheric reactivity of soot. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107:6605–6609.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., und Arnott, W. P. (2009). Aerosol light absorption and its measurement: A review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 110:844–878.
- Mühlbauer, W., Zöllner, C., Lehmann, S., Lorenz, S., und Brüggemann, D. (2016). Correlations between physicochemical properties of emitted diesel particulate matter and its reactivity. *Combust. Flame*, 167:39–51.
- Müller, J.-O., Frank, B., Jentoft, R. E., Schlögl, R., und Su, D. S. (2012). The oxidation of soot particulate in the presence of NO₂. *Catal. Today*, 191:106–111.
- Müller, J.-O., Su, D. S., Jentoft, R. E., Kröhnert, J., Jentoft, F. C., und Schlögl, R. (2005). Morphology-controlled reactivity of carbonaceous materials towards oxidation. *Catal. Today*, 102-103:259–265.
- Muller, P. (1994). Glossary of terms used in physical organic chemistry. *Pure & Appl. Chem.*, 66:1077–1184.

- Nagle, J. und Strickland-Constable, R. F. (1962). Oxidation of carbon between 1000-2000°C. *Proc. Conf. Carbon*, 5:154–164.
- Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina (2019). Saubere Luft - Stickstoffoxide und Feinstaub in der Atemluft: Grundlagen und Empfehlungen.
- Neeft, J. P. A., Nijhuis, T. X., Smakman, E., Makkee, M., und Moulijn, J. A. (1997). Kinetics of the oxidation of diesel soot. *Fuel*, 76:1129–1136.
- Neoh, K. G., Howard, J. B., und Sarofim, A. F. (1985). Effect of oxidation on the physical structure of soot. *Proc. Combust. Inst.*, 20:951–957.
- Niemann, U., Seshadri, K., und Williams, F. A. (2015). Accuracies of laminar counterflow flame experiments. *Combust. Flame*, 162:1540–1549.
- Nienow, A. M., Roberts, J. T., und Zachariah, M. R. (2005). Surface Chemistry of Nanometer-Sized Aerosol Particles: Reactions of Molecular Oxygen with 30 nm Soot Particles as a Function of Oxygen Partial Pressure. *J. Phys. Chem. B*, 109:5561–5568.
- Niessner, R. (2014). The Many Faces of Soot: Characterization of Soot Nanoparticles Produced by Engines. *Angew. Chem.*, 53:12366–12379.
- Northrop, W. F., Bohac, S. V., Chin, J.-Y., und Assanis, D. A. (2011). Comparison of Filter Smoke Number and Elemental Carbon Mass From Partially Premixed Low Temperature Combustion in a Direct-Injection Diesel Engine. *J. Eng. Gas Turbines Power*, 133:102804.
- Oh, C. und Sorensen, C. M. (1999). Scaling Approach for the Structure Factor of a Generalized System of Scatterers. *J. Nanopart. Res.*, 1:369–377.
- Olofsson, N.-E., Johnsson, J., Bladh, H., und Bengtsson, P.-E. (2013). Soot sublimation studies in a premixed flat flame using laser-induced incandescence (LII) and elastic light scattering (ELS). *Appl. Phys. B*, 112:333–342.
- Olson, D. B. und Pickens, J. C. (1984). The effects of molecular structure on soot formation, I. Soot thresholds in premixed flames. *Combust. Flame*, 57:199–208.

- Otsu, N. (1979). A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.: Syst.*, 9:62–66.
- Palotás, Á. B., Rainey, L. C., Feldermann, C. J., Sarofim, A. F., und Sande, J. B. V. (1996). Soot morphology: An application of image analysis in high-resolution transmission electron microscopy. *Microsc. Res. Tech.*, 33:266–278.
- Parkinson, B., Tabatabaei, M., Upham, D. C., Ballinger, B., Greig, C., Smart, S., und McFarland, E. (2018). Hydrogen production using methane: Technoeconomics of decarbonizing fuels and chemicals. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43:2540–2555.
- Parzen, E. (1962). On Estimation of a Probability Density Function and Mode. *Ann. Math. Stat.*, 33:1065–1076.
- Paschen, F. (1889). Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Ann. Phys.*, 273:69–96.
- Paul, B., Datta, A., Datta, A., und Saha, A. (2013). Optical characterization of nano-sized organic carbon particles emitted from a small gasoline engine. *Particuology*, 11:249–255.
- Peining, Z., Yongzhi, W., Reddy, M. V., Sreekumaran Nair, A., Shengjie, P., Sharma, N., Peterson, V. K., Chowdari, B. V. R., und Ramakrishna, S. (2012). TiO₂ nanoparticles synthesized by the molten salt method as a dual functional material for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 2:5123–5126.
- Pfau, S. A., La Rocca, A., und Fay, M. W. (2020). Quantifying soot nanostructures: Importance of image processing parameters for lattice fringe analysis. *Combust. Flame*, 211:430–444.
- Pfau, S. A., La Rocca, A., Haffner-Staton, E., Rance, G. A., Fay, M. W., Brough, R. J., und Malizia, S. (2018). Comparative nanostructure analysis of gasoline turbocharged direct injection and diesel soot-in-oil with carbon black. *Carbon*, 139:342–352.
- Probst, N. und Grivei, E. (2002). Structure and electrical properties of carbon black. *Carbon*, 40:201–205.

- Puri, R., Richardson, T. F., Santoro, R. J., und Dobbins, R. A. (1993). Aerosol dynamic processes of soot aggregates in a laminar ethene diffusion flame. *Combust. Flame*, 92:320–333.
- Quay, B., Lee, T.-W., Ni, T., und Santoro, R. (1994). Spatially resolved measurements of soot volume fraction using laser-induced incandescence. *Combust. Flame*, 97:384–392.
- Ramanathan, V. und Carmichael, G. (2008). Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat. Geosci.*, 1:224–227.
- Reichert, D., Bockhorn, H., und Kureti, S. (2008). Study of the reaction of NO_x and soot on Fe_2O_3 catalyst in excess of O_2 . *Appl. Catal. B*, 80:248–259.
- Reimann, J., Kuhlmann, S. A., und Will, S. (2009). 2D aggregate sizing by combining laser-induced incandescence (LII) and elastic light scattering (ELS). *Appl. Phys. B*, 96:583–592.
- Reimer, L. (1997). *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Richter, H. und Howard, J. B. (2000). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26:565–608.
- Riley, J., Atallah, C., Siriwardane, R., und Stevens, R. (2021). Technoeconomic analysis for hydrogen and carbon Co-Production via catalytic pyrolysis of methane. *Int. J. Hydrog.*, 46:20338–20358.
- Rinkenburger, A., Niessner, R., und Haisch, C. (2019). On-line determination of soot oxidation reactivity. *J. Aerosol Sci.*, 132:12–21.
- Rinkenburger, A., Toriyama, T., Yasuda, K., und Niessner, R. (2017). Catalytic Effect of Potassium Compounds in Soot Oxidation. *ChemCatChem*, 9:3513–3525.
- Rissler, J., Messing, M. E., Malik, A. I., Nilsson, P. T., Nordin, E. Z., Bohgard, M., Sanati, M., und Pagels, J. H. (2013). Effective Density Characterization of Soot Agglomerates from Various Sources and Comparison to Aggregation Theory. *Aerosol Sci. Technol.*, 47:792–805.

- Robertson, J. und O'Reilly, E. P. (1987). Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 35:2946–2957.
- Robinson-Enebeli, S., Talebi-Moghaddam, S., und Daun, K. J. (2021). Time-Resolved Laser-Induced Incandescence Measurements on Aerosolized Nickel Nanoparticles. *J. Phys. Chem. A*, 125:6273–6285.
- Rodríguez-Fernández, J., Oliva, F., und Vázquez, R. A. (2011). Characterization of the Diesel Soot Oxidation Process through an Optimized Thermogravimetric Method. *Energy Fuels*, 25:2039–2048.
- Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35:583–592.
- Roth, P. und Filippov, A. (1996). In situ ultrafine particle sizing by a combination of pulsed laser heatup and particle thermal emission. *J. Aerosol Sci.*, 27:95–104.
- Russo, C., Apicella, B., Tregrossi, A., Ciajolo, A., Le, K. C., Török, S., und Bengtsson, P.-E. (2020). Optical band gap analysis of soot and organic carbon in premixed ethylene flames: Comparison of in-situ and ex-situ absorption measurements. *Carbon*, 158:89–96.
- Russo, C., Stanzione, F., Alfè, M., Ciajolo, A., und Tregrossi, A. (2012). Spectral Analysis in the UV-Visible Range for Revealing the Molecular Form of Combustion-Generated Carbonaceous Species. *Combust. Sci. Technol.*, 184:1219–1231.
- Russo, C., Tregrossi, A., und Ciajolo, A. (2015). Dehydrogenation and growth of soot in premixed flames. *Proc. Combust. Inst.*, 35:1803–1809.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., und Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43:1731–1742.
- Saffaripour, M., Geigle, K.-P., Snelling, D. R., Smallwood, G. J., und Thomson, K. A. (2015). Influence of rapid laser heating on the optical properties of in-flame soot. *Appl. Phys. B*, 119:621–642.
- Saini, D., Gunture, Kaushik, J., Aggarwal, R., Tripathi, K. M., und Sonkar, S. K. (2021). Carbon Nanomaterials Derived from Black Carbon Soot: A

- Review of Materials and Applications. *ACS Appl. Nano Mater.*, 4:12825–12844.
- Saliba, G., Saleh, R., Zhao, Y., Presto, A. A., Lambe, A. T., Frodin, B., Sardar, S., Maldonado, H., Maddox, C., May, A. A., Drozd, G. T., Goldstein, A. H., Russell, L. M., Hagen, F., und Robinson, A. L. (2017). Comparison of Gasoline Direct-Injection (GDI) and Port Fuel Injection (PFI) Vehicle Emissions: Emission Certification Standards, Cold-Start, Secondary Organic Aerosol Formation Potential, and Potential Climate Impacts. *Environ. Sci. Technol.*, 51:6542–6552.
- Schäfer, T., Mauss, F., Bockhorn, H., und Fetting, F. (1995). Surface Growth and Oxidation of Soot Particles under Flame Conditions. *Z. Naturforsch.*, 50a:1009–1022.
- Schenk, M., Lieb, S., Vieker, H., Beyer, A., Götzhäuser, A., Wang, H., und Kohse-Höinghaus, K. (2015). Morphology of nascent soot in ethylene flames. *Proc. Combust. Inst.*, 35:1879–1886.
- Scherzer, O. (1949). The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope. *J. Appl. Phys.*, 20:20–29.
- Schindler, W., Haisch, C., Beck, H. A., Niessner, R., Jacob, E., und Rothe, D. (2004). A Photoacoustic Sensor System for Time Resolved Quantification of Diesel Soot Emissions. *SAE Tech.*, 2004-01-0968:1–10.
- Schmid, J., Grob, B., Niessner, R., und Ivleva, N. P. (2011). Multiwavelength Raman Microspectroscopy for Rapid Prediction of Soot Oxidation Reactivity. *Anal. Chem.*, 83:1173–1179.
- Schnaiter, M., Horvath, H., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., und Schöck, O. W. (2003). UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 34:1421–1444.
- Schnaiter, M., Schmid, O., Petzold, A., Fritzsche, L., Klein, K. F., Andreae, M. O., Helas, G., Thielmann, A., Gimmler, M., Möhler, O., Linke, C., und Schurath, U. (2005). Measurement of Wavelength-Resolved Light Absorption by Aerosols Utilizing a UV-VIS Extinction Cell. *Aerosol Sci. Technol.*, 39:249–260.

- Schraml, S., Dankers, S., Bader, K., Will, S., und Leipertz, A. (2000a). Soot temperature measurements and implications for time-resolved laser-induced incandescence (TIRE-LII). *Combust. Flame*, 120:439–450.
- Schraml, S., Heimgärtner, C., Will, S., Leipertz, A., und Hemm, A. (2000b). Application of a New Soot Sensor for Exhaust Emission Control Based on Time Resolved Laser Induced Incandescence (TIRE-LII). *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, 109:2629–2638.
- Schreiber, N., Ströbele, M., Hochscheid, R., Kotte, E., Weber, P., Bockhorn, H., und Müller, B. (2016). Modifications of carbon black nanoparticle surfaces modulate type II pneumocyte homeostasis. *J. Toxicol. Environ. Health - A: Curr.*, 79:153–164.
- Schultheiß, K. (2010). Entwicklung und Anwendung elektrostatischer Phasenplatten in der Transmissionselektronenmikroskopie. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Schulz, C., Kock, B. F., Hofmann, M., Michelsen, H., Will, S., Bougie, B., Suntz, R., und Smallwood, G. (2006). Laser-induced incandescence: recent trends and current questions. *Appl. Phys. B*, 83:333.
- Schwyn, S., Garwin, E., und Schmidt-Ott, A. (1988). Aerosol generation by spark discharge. *J. Aerosol Sci.*, 19:639–642.
- Sebbar, N., Bockhorn, H., und Trimis, D. (2023). Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evidence of Similarities in Thermochemical Properties and Reaction Paths. *Combust. Sci. Technol.*, 195:3341–3356.
- Sebbar, N., Bockhorn, H., und Trimis, D. (2024). Investigation of the naphthalene radical $C_{10}H_7^{\bullet}$ oxidation: Thermochemistry, kinetics and mechanism. *Int. J. Chem. Kinet.*, in press.
- Sediako, A. D., Bennett, A., Roberts, W. L., und Thomson, M. J. (2019). In Situ Imaging Studies of Combustor Pressure Effects on Soot Oxidation. *Energy Fuels*, 33:1582–1589.
- Sediako, A. D., Soong, C., Howe, J. Y., Kholghy, M. R., und Thomson, M. J. (2017). Real-time observation of soot aggregate oxidation in an Environmental Transmission Electron Microscope. *Proc. Combust. Inst.*, 36:841–851.

- Seher, S. I., Ess, M. N., Bladt, H., Niessner, R., Eigenberger, G., und Nieken, U. (2016). A comparison of diesel soot oxidation rates measured with two different isothermal set-ups. *J. Aerosol Sci.*, 91:94–100.
- Seidelt, S., Müller-Hagedorn, M., und Bockhorn, H. (2006). Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 75:11–18.
- Sem, G. J. (2002). Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary. *Atmos. Res.*, 62:267–294.
- Sendt, K. und Haynes, B. S. (2011). Density functional study of the reaction of O₂ with a single site on the zigzag edge of graphene. *Proc. Combust. Inst.*, 33:1851–1858.
- Sentko, M. M., Schulz, S., Stelzner, B., Anderlohr, C., Vicari, M., und Trimis, D. (2021). Experimental investigation of the pressure influence on flame structure of fuel-rich oxy-fuel methane flames for synthesis gas production. *Fuel*, 286:119377.
- Sentko, M. M., Schulz, S., Weis, C., Stelzner, B., Anderlohr, C., Vicari, M., und Trimis, D. (2022). Experimental investigation of synthesis gas production in fuel-rich oxy-fuel methane flames. *Fuel*, 317:123452.
- Seong, H. J. und Boehman, A. L. (2012). Studies of soot oxidative reactivity using a diffusion flame burner. *Combust. Flame*, 159:1864–1875.
- Serra, J. (1982). Image analysis and mathematical morphology. Academic Press, New York, London.
- Serrano, D. P., Botas, J. A., Fierro, J. L. G., Guil-López, R., Pizarro, P., und Gómez, G. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel*, 89:1241–1248.
- Serrano, D. P., Botas, J. A., und Guil-Lopez, R. (2009). H₂ production from methane pyrolysis over commercial carbon catalysts: Kinetic and deactivation study. *Int. J. Hydrog.*, 34:4488–4494.
- Seshadri, K. und Williams, F. A. (1978). Laminar flow between parallel plates with injection of a reactant at high Reynolds number. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 21:251–253.

- Shaddix, C. R., Harrington, J. E., und Smyth, K. C. (1994). Quantitative measurements of enhanced soot production in a flickering methane/air diffusion flame. *Combust. Flame*, 99:723–732.
- Shaddix, C. R. und Williams, T. C. (2007). Soot Structure and Dimensionless Extinction Coefficient in Diffusion Flames: Implications for Index of Refraction. *Combustion-Generated Fine Carbonaceous Particles, Karlsruhe University Press*, 1:17–33.
- Shariatmadar, H., Aleiferis, P. G., und Lindstedt, R. P. (2022). Particle size distributions in turbulent premixed ethylene flames crossing the soot inception limit. *Combust. Flame*, 243:111978.
- Shariatmadar, H., Hampp, F., und Lindstedt, R. P. (2021). Quantification of PAH concentrations in premixed turbulent flames crossing the soot inception limit. *Proc. Combust. Inst.*, 38:1163–1172.
- Shariatmadar, H. und Lindstedt, R. P. (2023). Soot particle size distributions in turbulent opposed jet flames with premixed propene-air reactants. *Proc. Combust. Inst.*, 39:1089–1097.
- Sharma, A., Kyotani, T., und Tomita, A. (1999). A new quantitative approach for microstructural analysis of coal char using HRTEM images. *Fuel*, 78:1203–1212.
- Sharma, A., Kyotani, T., und Tomita, A. (2000). Direct Observation of Raw Coals in Lattice Fringe Mode Using High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Energy Fuels*, 14:1219–1225.
- Shim, H.-S., Hurt, R. H., und Yang, N. Y. C. (2000). A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons. *Carbon*, 38:29–45.
- Sidebotham, G. W. und Glassman, I. (1992). Flame temperature, fuel structure, and fuel concentration effects on soot formation in inverse diffusion flames. *Combust. Flame*, 90:269–283.
- Simonsson, J., Olofsson, N.-E., Török, S., Bengtsson, P.-E., und Bladh, H. (2015). Wavelength dependence of extinction in sooting flat premixed flames in the visible and near-infrared regimes. *Appl. Phys. B*, 119:657–667.

- Singh, M. und Vander Wal, R. L. (2019). Nanostructure Quantification of Carbon Blacks. *J. Carbon Res. C*, 5:1–12.
- Singh, P., Hui, X., und Sung, C.-J. (2016). Soot formation in non-premixed counterflow flames of butane and butanol isomers. *Combust. Flame*, 164:167–182.
- Sipkens, T., Joshi, G., Daun, K. J., und Murakami, Y. (2013). Sizing of Molybdenum Nanoparticles Using Time-Resolved Laser-Induced Incandescence. *J. Heat Transfer*, 135:052401.
- Sipkens, T. A., Mansmann, R., Daun, K. J., Petermann, N., Titantah, J. T., Karttunen, M., Wiggers, H., Dreier, T., und Schulz, C. (2014). In situ nanoparticle size measurements of gas-borne silicon nanoparticles by time-resolved laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 116:623–636.
- Sipkens, T. A., Singh, N. R., und Daun, K. J. (2016). Time-resolved laser-induced incandescence characterization of metal nanoparticles. *Appl. Phys. B*, 123:14.
- Sirignano, M., Collina, A., Commodo, M., Minutolo, P., und D’Anna, A. (2012). Detection of aromatic hydrocarbons and incipient particles in an opposed-flow flame of ethylene by spectral and time-resolved laser induced emission spectroscopy. *Combustion and Flame*, 159:1663–1669.
- Smallwood, G. J., Clavel, D., Gareau, D., Sawchuk, R. A., Snelling, D. R., Witze, P. O., Axelsson, B., Bachalo, W. D., und Gülder, Ö. L. (2002). Concurrent Quantitative Laser-Induced Incandescence and SMPS Measurements of EGR Effects on Particulate Emissions from a TDI Diesel Engine. *SAE Transactions*, 111:1345–1360.
- Smoluchowski, M. (1916). Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. *Z. Phys.*, 17:557–585.
- Snelling, D. R., Liu, F., Smallwood, G. J., und Gülder, Ö. L. (2004). Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low-fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame. *Combust. Flame*, 136:180–190.
- Snelling, D. R., Smallwood, G. J., Liu, F., Ömer L. Gülder, und Bachalo, W. D. (2005). A calibration-independent laser-induced incandescence technique

- for soot measurement by detecting absolute light intensity. *Appl. Opt.*, 44:6773–6785.
- Song, J., Alam, M., Boehman, A. L., und Kim, U. (2006). Examination of the oxidation behavior of biodiesel soot. *Combust. Flame*, 146:589–604.
- Sorensen, C. M. (2001). Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Sci. Technol.*, 35:648–687.
- Sorensen, C. M. (2011). The Mobility of Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Sci. Technol.*, 45:765–779.
- Sorensen, C. M. und Feke, G. D. (1996). The Morphology of Macroscopic Soot. *Aerosol Sci. Technol.*, 25:328–337.
- Sorensen, C. M. und Roberts, G. C. (1997). The Prefactor of Fractal Aggregates. *J. Colloid Interface Sci.*, 186:447–452.
- Sorensen, C. M., Yon, J., Liu, F., Maughan, J., Heinson, W. R., und Berg, M. J. (2018). Light scattering and absorption by fractal aggregates including soot. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 217:459–473.
- Stagg, B. J. und Charalampopoulos, T. T. (1993). Refractive indices of pyrolytic graphite, amorphous carbon, and flame soot in the temperature range 25° to 600°C. *Combust. Flame*, 94:381–396.
- Stampfl, A., Maier, M., Radykewicz, R., Reitmeir, P., Göttlicher, M., und Niessner, R. (2011). Langendorff Heart: A Model System To Study Cardiovascular Effects of Engineered Nanoparticles. *ACS Nano*, 5:5345–5353.
- Stanmore, B. R., Brillhac, J. F., und Gilot, P. (2001). The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39:2247–2268.
- Stein, S. E., Walker, J. A., Suryan, M. M., und Fahr, A. (1991). A new path to benzene in flames. *Proc. Combust. Inst.*, 23:85–90.
- Stirn, R., Baquet, T. G., Kanjarkar, S., Meier, W., Geigle, K. P., Grotheer, H. H., Wahl, C., und Aigner, M. (2009). Comparison of Particle Size Measurements with Laser-Induced Incandescence, Mass Spectroscopy, and Scanning Mobility Particle Sizing in a Laminar Premixed Ethylene/Air Flame. *Combust. Sci. Technol.*, 181:329–349.

- Street, J. C. und Thomas, A. (1955). Carbon formation in premixed flames. *Fuel*, 34:4–36.
- Strzelec, A., Wal, R. L. V., Lewis, S. A., Toops, T. J., und Daw, C. S. (2017). Nanostructure and burning mode of light-duty diesel particulate with conventional diesel, biodiesel, and intermediate blends. *Int. J. Engine Res.*, 18:520–531.
- Su, D. S., Jentoft, R., Müller, J.-O., Rothe, D., Jacob, E., Simpson, C. D., Tomović, Ž., Müllen, K., Messerer, A., Pöschl, U., Niessner, R., und Schlägl, R. (2004). Microstructure and oxidation behaviour of Euro IV diesel engine soot: a comparative study with synthetic model soot substances. *Catal. Today*, 90:127–132.
- Su, D. S., Serafino, A., Müller, J.-O., Jentoft, R. E., Schlägl, R., und Fiorito, S. (2008). Cytotoxicity and Inflammatory Potential of Soot Particles of Low-Emission Diesel Engines. *Environ. Sci. Technol.*, 42:1761–1765.
- Suelves, I., Lázaro, M. J., Moliner, R., Pinilla, J. L., und Cubero, H. (2007). Hydrogen production by methane decarbonization: Carbonaceous catalysts. *Int. J. Hydrog.*, 32:3320–3326.
- Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Meziani, M. J., Harruff, B. A., Wang, X., Wang, H., Luo, P. G., Yang, H., Kose, M. E., Chen, B., Veca, L. M., und Xie, S.-Y. (2006). Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:7756–7757.
- Sun, Z. W., Gu, D. H., Nathan, G. J., Alwahabi, Z. T., und Dally, B. B. (2015). Single-shot, Time-Resolved planar Laser-Induced Incandescence (TiRe-LII) for soot primary particle sizing in flames. *Proc. Combust. Inst.*, 35:3673–3680.
- Suntz, R. (1999). Laserspektroskopische Untersuchung laminarer und turbulenter Flammen. Habilitationsschrift, TH Karlsruhe.
- Sydbom, A., Blomberg, A., Parnia, S., Stenfors, N., Sandström, T., und Dahmén, S.-E. (2001). Health effects of diesel exhaust emissions. *Eur. Respir. J.*, 17:733–746.

- Therssen, E., Bouvier, Y., Schoemaeker-Moreau, C., Mercier, X., Desgroux, P., Ziskind, M., und Focsa, C. (2007). Determination of the ratio of soot refractive index function $E(m)$ at the two wavelengths 532 and 1064 nm by laser induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 89:417–427.
- Thieringer, J. R. D., Werling, H., Meyer, J., und Dittler, A. (2023). In Situ Tracking of Break-up, Resuspension, and Transport of Reactive Particle Structures in a Single Wall-Flow Filter Channel. *Emission Contr. Sci. Technol.*, 9(149-165).
- Thomas, J. M., Chen, X., Maißer, A., und Hogan, C. J. (2018). Differential heat and mass transfer rate influences on the activation efficiency of laminar flow condensation particle counters. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 127:740–750.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., und Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87:1051–1069.
- Thomson, M. J. (2023). Modeling soot formation in flames and reactors: Recent progress and current challenges. *Proc. Combust. Inst.*, 39:805–823.
- Tian, B., Zhang, C., Gao, Y., Tung Chong, C., und Hochgreb, S. (2023). 2D 2-Colour time-Resolved laser induced incandescence sizing of ultra-fine soot particles in a methane diffusion flame. *Proc. Combust. Inst.*, 39:1175–1184.
- Tong, K., Quay, B. D., Zello, J. V., und Santavicca, D. A. (2001). Fuel Volatility Effects on Mixture Preparation and Performance in a GDI Engine During Cold Start. *SAE Tech.*, 2001-01-3650:1–20.
- Török, S., Mannazhi, M., und Bengtsson, P.-E. (2021). Laser-induced incandescence (2λ and 2C) for estimating absorption efficiency of differently matured soot. *Appl. Phys. B*, 127:96.
- Toth, P. (2021). Nanostructure quantification of turbostratic carbon by HR-TEM image analysis: State of the art, biases, sensitivity and best practices. *Carbon*, 178:688–707.
- Toth, P., Jacobsson, D., Ek, M., und Wiinikka, H. (2019). Real-time, in situ, atomic scale observation of soot oxidation. *Carbon*, 145:149–160.

- Tregrossi, A., Barbella, R., Ciajolo, A., und Alfè, M. (2007). Spectral Properties of soot in the UV-visible range. *Combust. Sci. Technol.*, 179:371–385.
- Tsuji, H. (1982). Counterflow diffusion flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 8:93–119.
- Ulmer, J. D. (1996). Strain Dependence of Dynamic Mechanical Properties of Carbon Black-Filled Rubber Compounds. *Rubber Chem. Technol.*, 69:15–47.
- Valencia-López, A. M., Bustamante, F., Loukou, A., Stelzner, B., Trimis, D., Frenklach, M., und Slavinskaya, N. A. (2019). Effect of benzene doping on soot precursors formation in non-premixed flames of producer gas (PG). *Combust. Flame*, 207:265–280.
- van der Pauw, L. J. (1958). A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.*, 13:1–9.
- Vander Wal, R. L. (1998). soot precursor carbonization: Visualization using LIF and LII and comparison using bright and dark field TEM. *Combust. Flame*, 112:607–616.
- Vander Wal, R. L. und Choi, M. Y. (1999). Pulsed laser heating of soot: morphological changes. *Carbon*, 37:231–239.
- Vander Wal, R. L. und Jensen, K. A. (1998). Laser-induced incandescence: excitation intensity. *Appl. Opt.*, 37:1607–1616.
- Vander Wal, R. L., Ticich, T. M., und Stephens, A. B. (1998). Optical and microscopy investigations of soot structure alterations by laser-induced incandescence. *Appl. Phys. B*, 67:115–123.
- Vander Wal, R. L., Ticich, T. M., und Stephens, A. B. (1999). Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence? *Combust. Flame*, 116:291–296.
- Vander Wal, R. L. und Tomasek, A. J. (2003). Soot oxidation: dependence upon initial nanostructure. *Combust. Flame*, 134:1–9.
- Vander Wal, R. L., Tomasek, A. J., Pamphlet, M. I., Taylor, C. D., und Thompson, W. K. (2004a). Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification. *J. Nanopart. Res.*, 6:555–568.

- Vander Wal, R. L., Tomasek, A. J., Street, K., Hull, D. R., und Thompson, W. K. (2004b). Carbon Nanostructure Examined by Lattice Fringe Analysis of High-Resolution Transmission Electron Microscopy Images. *Appl. Spectrosc.*, 58:230–237.
- Vander Wal, R. L., Yezerets, A., Currier, N. W., Kim, D. H., und Wang, C. M. (2007). HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters. *Carbon*, 45:70–77.
- Vandsburger, U., Kennedy, I. M., und Glassman, I. (1985). Sooting counter-flow diffusion flames with varying velocity gradients. *Proc. Combust. Inst.*, 20:1105–1112.
- Velji, A., Yeom, K., Wagner, U., Spicher, U., Rossbach, M., Suntz, R., und Bockhorn, H. (2010). Investigations of the Formation and Oxidation of Soot Inside a Direct Injection Spark Ignition Engine Using Advanced Laser-Techniques. *SAE Tech.*, 2010-01-0352:1–15.
- Verdejo, R., Barroso-Bujans, F., Rodriguez-Perez, M. A., Antonio de Saja, J., und Lopez-Manchado, M. A. (2008). Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 18:2221–2226.
- Verma, P., Pickering, E., Savic, N., Zare, A., Brown, R., und Ristovski, Z. (2019). Comparison of manual and automatic approaches for characterization of morphology and nanostructure of soot particles. *J. Aerosol Sci.*, 136:91–105.
- Verordnung der Europäischen Union Nr. 459 (2012). Verordnung (EU) Nr. 459/2012 der Kommission vom 29. Mai 2012 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 6).
- Vollath, D., Fischer, F. D., und Holec, D. (2018). Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 9:2265–2276.
- von Langenthal, T., Sentko, M. M., Schulz, S., Stelzner, B., Trimis, D., und Zarzalis, N. (2021). Experimental Characterization of Flame Structure and Soot Volume Fraction of Premixed Kerosene Jet A-1 and Surrogate Flames. *Appl. Sci.*, 11:4796.

- Waglöhner, S., Bär, J. N., und Kureti, S. (2014). Structure-activity relation of iron oxide catalysts in soot oxidation. *Appl. Catal. B*, 147:1000–1008.
- Wagner, H. G. (1979). Soot formation in combustion. *Proc. Combust. Inst.*, 17:3–19.
- Wan, K., Chen, D., und Wang, H. (2018). On imaging nascent soot by transmission electron microscopy. *Combust. Flame*, 198:260–266.
- Wan, K., Shi, X., und Wang, H. (2021). Quantum confinement and size resolved modeling of electronic and optical properties of small soot particles. *Proc. Combust. Inst.*, 38:1517–1524.
- Wang, C., Huddle, T., Huang, C.-H., Zhu, W., Vander Wal, R. L., Lester, E. H., und Mathews, J. P. (2017). Improved quantification of curvature in high-resolution transmission electron microscopy lattice fringe micrographs of soots. *Carbon*, 117:174–181.
- Wang, H. (2011). Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames. *Proc. Combust. Inst.*, 33:41–67.
- Wang, H., Du, D. X., Sung, C. J., und Law, C. K. (1996). Experiments and numerical simulation on soot formation in opposed-jet ethylene diffusion flames. *Proc. Combust. Inst.*, 26:2359–2368.
- Wang, H. und Frenklach, M. (1997). A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combust. Flame*, 110:173–221.
- Wang, L., Song, C., Song, J., Lv, G., Pang, H., und Zhang, W. (2013). Aliphatic C–H and oxygenated surface functional groups of diesel in-cylinder soot: Characterizations and impact on soot oxidation behavior. *Proc. Combust. Inst.*, 34:3099–3106.
- Wang, M.-J., Gray, C. A., Reznick, S. R., Mahmud, K., und Kutsovsky, Y. (2003). Carbon Black. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 9:52–91.
- Wang, S. C. und Flagan, R. C. (1990). Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, 13:230–240.

- Wang, Y. und Chung, S. H. (2014). Effect of strain rate on sooting limits in counterflow diffusion flames of gaseous hydrocarbon fuels: Sooting temperature index and sooting sensitivity index. *Combust. Flame*, 161:1224–1234.
- Wang, Y. und Chung, S. H. (2016). Strain rate effect on sooting characteristics in laminar counterflow diffusion flames. *Combust. Flame*, 165:433–444.
- Wang, Y. und Chung, S. H. (2019). Soot formation in laminar counterflow flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 74:152–238.
- Weeks, R. W. und Duley, W. W. (1974). Aerosol-particle sizes from light emission during excitation by TEA CO₂ laser pulses. *J. Appl. Phys.*, 45:4661–4662.
- Wen, S. und Chung, D. D. L. (2004). Effects of carbon black on the thermal, mechanical and electrical properties of pitch-matrix composites. *Carbon*, 42:2393–2397.
- Westmoreland, P. R., Dean, A. M., Howard, J. B., und Longwell, J. P. (1989). Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. *J. Phys. Chem. A*, 93:8171–8180.
- Will, S., Schraml, S., Bader, K., und Leipertz, A. (1998). Performance characteristics of soot primary particle size measurements by time-resolved laser-induced incandescence. *Appl. Opt.*, 37:5647–5658.
- Will, S., Schraml, S., und Leipertz, A. (1996). Comprehensive two-dimensional soot diagnostics based on laser-induced incandescence (LII). *Proc. Combust. Inst.*, 26:2277–2284.
- Will, S., Schraml, S., und Leipertz, A. (1995). Two-dimensional soot-particle sizing by time-resolved laser-induced incandescence. *Opt. Lett.*, 20:2342–2344.
- Williams, T. C., Shaddix, C. R., Jensen, K. A., und Suo-Anttila, J. M. (2007). Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 50:1616–1630.
- Witze, P. O., Hochgreb, S., Kayes, D., Michelsen, H. A., und Shaddix, C. R. (2001). Time-resolved laser-induced incandescence and laser elastic-scattering measurements in a propane diffusion flame. *Appl. Opt.*, 40:2443–2452.

- Wozniak, M., Onofri, F. R. A., Barbosa, S., Yon, J., und Mroczka, J. (2012). Comparison of methods to derive morphological parameters of multifractal samples of particle aggregates from TEM images. *J. Aerosol Sci.*, 47:12–26.
- Xu, L., Yan, F., Zhou, M., Wang, Y., und Chung, S. H. (2018). Experimental and soot modeling studies of ethylene counterflow diffusion flames: Non-monotonic influence of the oxidizer composition on soot formation. *Combust. Flame*, 197:304–318.
- Yamamoto, M., Duan, S., und Senkan, S. (2007). The effect of strain rate on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation in acetylene diffusion flames. *Combust. Flame*, 151:532–541.
- Yamanaka, C., Matsuda, T., und Ikeya, M. (2005). Electron spin resonance of particulate soot samples from automobiles to help environmental studies. *Appl. Radiat. Isot.*, 62:307–311.
- Ye, P., Sun, C., Lapuerta, M., Agudelo, J., Wal, R. V., Boehman, A. L., Toops, T. J., und Daw, S. (2016). Impact of rail pressure and biodiesel fueling on the particulate morphology and soot nanostructures from a common-rail turbocharged direct injection diesel engine. *Int. J. Engine Res.*, 17:193–208.
- Yehliu, K., Vander Wal, R. L., und Boehman, A. L. (2011a). A comparison of soot nanostructure obtained using two high resolution transmission electron microscopy image analysis algorithms. *Carbon*, 49:4256–4268.
- Yehliu, K., Vander Wal, R. L., und Boehman, A. L. (2011b). Development of an HRTEM image analysis method to quantify carbon nanostructure. *Combust. Flame*, 158:1837–1851.
- Yoder, G. D., Diwakar, P. K., und Hahn, D. W. (2005). Assessment of soot particle vaporization effects during laser-induced incandescence with time-resolved light scattering. *Appl. Opt.*, 44:4211–4219.
- Yon, J., Cruz, J. J., Escudero, F., Morán, J., Liu, F., und Fuentes, A. (2021). Revealing soot maturity based on multi-wavelength absorption/emission measurements in laminar axisymmetric coflow ethylene diffusion flames. *Combust. Flame*, 227:147–161.

- Yon, J., Lemaire, R., Therssen, E., Desgroux, P., Coppalle, A., und Ren, K. F. (2011). Examination of wavelength dependent soot optical properties of diesel and diesel/rapeseed methyl ester mixture by extinction spectra analysis and LII measurements. *Appl. Phys. B*, 104:253–271.
- Yon, J., Rozé, C., Girasole, T., Coppalle, A., und Méès, L. (2008). Extension of RDG-FA for Scattering Prediction of Aggregates of Soot Taking into Account Interactions of Large Monomers Extension of RDG-FA for Scattering Prediction of Aggregates of Soot Taking into Account Interactions of Large Monomers. *Part. Part. Syst. Charact.*, 25:54–67.
- Yon, J., Therssen, E., Liu, F., Bejaoui, S., und Hebert, D. (2015). Influence of soot aggregate size and internal multiple scattering on LII signal and the absorption function variation with wavelength determined by the TEW-LII method. *Appl. Phys. B*, 119:643–655.
- Yoon, Y. H., Bong, C., und Kim, D. S. (2015). Evaluation of the performance of a soft X-ray charger for the bipolar charging of nanoparticles. *Particuology*, 18:165–169.
- Zandbergen, H. W., Tang, D., und Van Dyck, D. (1996). Non-linear interference in relation to strong delocalisation. *Ultramicroscopy*, 64:185–198.
- Zernike, F. (1935). Das Phasenkontrastverfahren bei der mikroskopischen Beobachtung. *Z. Techn. Physik*, 16:454–457.
- Zhang, T. Y. und Suen, C. Y. (1984). A Fast Parallel Algorithm for Thinning Digital Patterns. *Commun. ACM*, 27:236–239.
- Zhang, Y. und Boehman, A. L. (2013). Oxidation behavior of soot generated from the combustion of methyl 2-butenolate in a co-flow diffusion flame. *Combust. Flame*, 160:112–119.
- Zhang, Y., Liu, F., Clavel, D., Smallwood, G. J., und Lou, C. (2019). Measurement of soot volume fraction and primary particle diameter in oxygen enriched ethylene diffusion flames using the laser-induced incandescence technique. *Energy*, 177:421–432.
- Zhao, B., Uchikawa, K., und Wang, H. (2007). A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy. *Proc. Combust. Inst.*, 31:851–860.

- Zhao, B., Yang, Z., Wang, J., Johnston, M. V., und Wang, H. (2003). Analysis of Soot Nanoparticles in a Laminar Premixed Ethylene Flame by Scanning Mobility Particle Sizer. *Aerosol Sci. Technol.*, 37:611–620.
- Zhou, C.-W., Kislov, V. V., und Mebel, A. M. (2012). Reaction Mechanism of Naphthyl Radicals with Molecular Oxygen. 1. Theoretical Study of the Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem. A*, 116:1571–1585.
- Zöllner, C. und Brüggemann, D. (2017). Optical and Analytical Studies on DPF Soot Properties and Consequences for Regeneration Behavior. *SAE Tech.*, 2017-24-0126:1–12.
- Zygiogianni, A., Syrigou, M., Konstandopoulos, A. G., und Kostoglou, M. (2019). Oxidative Reactivity of Particulate Samples from Different Diesel Combustion Systems and Its Relation to Structural and Spectral Characteristics of Soot. *Emission Contr. Sci. Technol.*, 5:99–123.

A | Zu den theoretischen Grundlagen

A.1 Mie-Streuung in der Rayleigh-Näherung

Für $\tilde{a} \ll 1$ und $|m|\tilde{a} \ll 1$, siehe Gl. 2.6, ist die Rayleigh-Näherung der Mie-Streutheorie gültig (Jones 1979, Sorensen 2001).

Für eine senkrecht polarisierte einfallende Welle definierter Intensität I_0 kann die Intensität der gestreuten Welle I_{sca} in einem Abstand s vom Teilchen nach der Rayleigh-Theorie durch:

$$\frac{I_{sca}}{I_0} = \frac{\tilde{a}d_P^2}{4s^2} F(m, \lambda) \sin^2(\Psi) \quad (\text{A.1})$$

beschrieben werden (Kerker 1969, Bohren und Huffman 1998), wobei Ψ der von der Streurichtung und dem Teilchen eingeschlossene Winkel ist. Außerdem beschreibt $F(m, \lambda)$ die vom Brechungsindex abhängige Streufunktion (Michelsen et al. 2010, Altenhoff et al. 2019), siehe Gl. 2.8.

Die an einem Teilchen über den gesamten Raumwinkel gestreute Leistung im Verhältnis zur Intensität der einfallenden Welle wird als Streuquerschnitt σ_{sca} bezeichnet und ergibt sich durch Integration von Gl. A.1 über die Teilchenoberfläche (Kerker 1969):

$$\sigma_{sca}(\lambda) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} I_{sca} s^2 \sin(\Psi) d\Psi d\Phi . \quad (\text{A.2})$$

Wie in Polarkoordinaten üblich, beschreibt Φ den Azimutwinkel. In differentieller Schreibweise und unter Berücksichtigung des differentiellen Raumwinkels $d\Omega = \sin(\Psi) d\Psi d\Phi$ lässt sich aus Gl. A.2 auch der differentielle Streuquerschnitt ableiten (Kerker 1969, Bohren und Huffman 1998, Altenhoff et al. 2019):

$$\frac{d\sigma_{sca}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{I_{sca}}{I_0} s^2 = \frac{\tilde{a}^4 d_P^2}{4} F(m, \lambda) . \quad (\text{A.3})$$

Nach Integration ergibt sich der integrale Streuquerschnitt für einen Einzelpartikel von (Kerker 1969, Sorensen 2001, Michelsen et al. 2010, Altenhoff et al. 2019):

$$\sigma_{sca}(\lambda) = \frac{2\pi \tilde{a}^4 d_p^2}{3} F(m, \lambda) . \quad (\text{A.4})$$

A.2 Rayleigh-Debye-Gans Theorie fraktaler Aggregate

Die Rayleigh-Debye-Gans Theorie fraktaler Aggregate (RDG-FA) wendet die im vorigen Kapitel vorgestellten Beziehungen der Rayleigh-Streuung an Primärteilchen auf fraktale Aggregate an. Somit adressiert die RDG-FA Theorie die Mesostrukturebene der CNP.

Grundlage der RDG-FA ist die Anwendung der Rayleigh-Debye-Gans (RDG) Streutheorie, siehe auch Bohren und Huffman (1998), auf Massenfaktale. Die RDG Theorie ist für $|m(\lambda) - 1| \ll 1$ und $2\pi d_p |m(\lambda) - 1| \lambda^{-1} \ll 1$ gültig, womit die Teilchen größer als bei der Rayleigh-Theorie, die im vorangegangenen Kapitel behandelt wurde, sein dürfen. Außerdem gilt die Theorie, die für die Elemente der Mie-Streumatrix vergleichsweise einfach Näherungsgleichungen einführt, für Teilchen beliebiger Form, da deren Ausdrücke volumenabhängig formuliert sind. Für eine Herleitung der Streufaktoren und damit -querschnitte unregelmäßig geformter Teilchen sei auf Bohren und Huffman (1998) verwiesen.

Wird die RDG Theorie nun auf ein fraktales Aggregat angewandt, so wird davon ausgegangen, dass dieses aus N_p Monomerteilchen aufgebaut ist und mit dem fraktalen Gesetz, siehe Gl. 2.2, charakterisiert werden kann. Die RDG-FA Theorie vernachlässigt Mehrfachstreuung, womit jedes im Aggregat gebundene Primärteilchen als unabhängiges Streuzentrum agiert (Sorensen 2001, Altenhoff et al. 2019). Ferner wird davon ausgegangen, dass jedes im Aggregat gebundene Teilchen der eintreffenden Welle ausgesetzt ist, eine Annahme, die für $D_f < 2$ uneingeschränkt zutrifft (Yon et al. 2008). Ebenso müssen die Primärteilchen den Kriterien der Rayleigh-Näherung entsprechen (Yon et al. 2008) und innerhalb des Aggregats monodispers verteilt sein, was bedeutet, dass die Primärteilchen einen mittleren Wert des eigentlich statistisch verteilten Ensembles repräsentieren (Sorensen 2001). Die abschließende Voraussetzung ist, dass innerhalb des Aggregats isotrope optische Eigenschaften vorherrschen, also $m(\lambda) = \text{const.}$ gilt (Sorensen 2001).

Für die weiteren Erläuterungen ist es notwendig, den Streuvektor $|\vec{q}|$ einzuführen, der für elastische Streuung durch

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\Psi}{2}\right) \quad (\text{A.5})$$

gegeben ist (Oh und Sorensen 1999, Sorensen 2001, Altenhoff et al. 2019, Sorensen et al. 2018). Gemäß der RDG-FA Theorie sind die an den Primärteilchen gestreuten Wellen in Phase und interferieren konstruktiv, weshalb für die Streuintensität eines Aggregats $I_{sca}^{agg} \propto N_p^2 I_{sca}$ gilt. Die gleiche Skalierung ergibt sich demnach auch für den Streuquerschnitt des fraktalen Aggregats (Farias et al. 1996, Oh und Sorensen 1999, Sorensen 2001, Altenhoff et al. 2019, Sorensen et al. 2018):

$$\sigma_{sca}^{agg}(\lambda) = N_p^2 S\left(\frac{|\vec{q}| d_G}{2}, D_f\right) \sigma_{sca}(\lambda) . \quad (\text{A.6})$$

Der integrale Streuquerschnitt des Primärteilchens, $\sigma_{sca}(\lambda)$, folgt der Rayleigh-Näherung, siehe Gl. 2.7 (Farias et al. 1996, Oh und Sorensen 1999, Sorensen 2001, Sorensen et al. 2018). Der fraktale Strukturfaktor $S(|\vec{q}|, d_G/2)$ ist vom Trägheitsdurchmesser des streuenden Objekts abhängig, wobei drei Grenzfälle unterschieden werden müssen (Oh und Sorensen 1999, Sorensen 2001, Altenhoff et al. 2019):

$$S\left(\frac{|\vec{q}| d_G}{2}, D_f\right) = \begin{cases} 1 & \text{für } \frac{|\vec{q}| d_G}{2} \ll 1, \\ 1 - \frac{|\vec{q}|^2 d_G^2}{12} & \text{für } \frac{|\vec{q}| d_G}{2} \leq 1, \\ C_{sca} \left(\frac{|\vec{q}| d_G}{2}\right)^{-D_f} & \text{für } \frac{|\vec{q}| d_G}{2} > 1. \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Hierbei ist C_{sca} eine Konstante in der Größenordnung von $C_{sca} \approx 1$ (Sorensen 2011, Altenhoff et al. 2019). Ist das Aggregat klein, so gilt die im vorigen Kapitel vorgestellte Rayleigh-Näherung für den Einzelpartikel und $S(|\vec{q}|, d_G/2) = 1$ gilt, siehe erster Fall der Gl. A.7. Der zweite Fall wird als Guinier-Regime bezeichnet. Für noch größere Aggregate gilt das Potenzgesetz-Regime, das den dritten Fall darstellt. Eine einfache Rechnung zeigt, dass der Übergang vom Guinier- in das Potenzgesetz-Regime für eine Anregungswellenlänge im sichtbaren Spektralbereich und einem Streuwinkel von 90° bei Gyrationdurchmessern von $d_G \approx 100$ nm liegt. Das ist problematisch, ist der Trägheitsdurchmesser von CNP genau in dieser Größenordnung anzusiedeln, siehe vergleichend Kap. 2.1.1.

Deshalb erweiterten Dobbins und Megaridis (1991) die Lösung für den Strukturfaktor des Guinier-Regime und führen eine Korrekturfunktion ein, die in guter Näherung auch für das Potenzregime gültig ist. Für den integralen Streuquerschnitt eines fraktalen Aggregats ergibt sich (Sorensen 2001):

$$\sigma_{sca}^{agg}(\lambda) = N_P^2 \sigma_{sca}(\lambda) G(\lambda, d_G, D_f) . \quad (A.8)$$

Dabei ersetzt die Korrekturfunktion $G(\lambda, d_G, D_f)$ den Strukturfaktor aus Gl. A.6. Diese ist gemäß Dobbins und Megaridis (1991) wie folgt definiert:

$$G(\lambda, d_G, D_f) = \left(1 + \frac{4 \pi^2 d_G^2}{3 D_f \lambda^2} \right)^{\frac{D_f}{2}} . \quad (A.9)$$

B | Zu den Grundlagen der Strukturquantifizierung

B.1 Zur *ex situ* Strukturanalyse

B.1.1 Elementaranalyse

Die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel wurden mit einem Elementaranalysesystem (Vario Micro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH), das mit Wärmeleitfähigkeits-(TCD) und Infrarot (IR)-Detektoren ausgestattet ist, ermittelt. Die erhaltenen Massenkonzentrationen konnten dann in molare Konzentrationen umgerechnet werden, woraus sich wiederum das molare C/H Verhältnis ableitete. Da davon ausgegangen wird, dass CNP neben den analysierten Elementen lediglich Sauerstoffatome enthalten, ergab sich die molare Sauerstoffkonzentration aus der Restmassenkonzentration der Elementaranalyse. Bei jeder experimentellen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung wurden $m_P = 2.0...2.5$ mg als Einwaage verwendet.

B.1.2 Gassorptionsmethode zur Oberflächenanalyse

Zur BET-Oberflächenanalyse wurde ein Sorptionsmessgerät (BESORP-mini, BEL Japan, Inc.) verwendet. Die Ad- und Desorptionsisothermen wurden bei $T = 77$ K via Stickstoffsorption experimentell ermittelt. Vor den Messungen wurde das Gerät mit drei internen Standards kalibriert. Weiterhin wurden die Messungen mit einer Einwaage von $m_P \approx 100$ mg durchgeführt. Zuvor wurden die Proben im Vakuum bei $T = 378$ K entgast.

Die resultierenden BET-Isothermen wurden in Übereinstimmung mit den neuesten IUPAC Empfehlungen gemäß Thommes et al. (2015) analysiert. Zwei beispielhafte Sorptionsisothermen, die Hagen et al. (2020) entnommen wurden, sind in Abb. B.1 dargestellt.

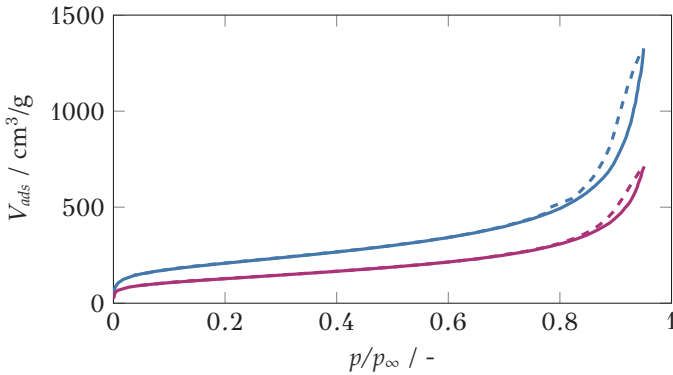


Abbildung B.1: Beispielhafte Sorptionsisothermen von — SDS-Ar und — SDS-N₂ aus Hagen et al. (2020). Die durchgezogenen Linien charakterisieren die Gasadsorption, während die gestrichelten Linien die Desorption repräsentieren.

B.1.3 Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie

Zur Flüssigphasen-UV-VIS-Spektroskopie wurden $m_P = 5$ mg an CNP oder PAK in einem Liter an N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) suspendiert. Apicella et al. (2004) zeigten, dass NMP ein geeignetes Lösemittel zur Herstellung stabiler CNP-Suspensionen ist. Die Suspensionen wurden unter Zuhilfenahme einer Ultraschallsonotrode (Sonoplus HD3200, BANDELIN electronic GmbH & Co. KG) suspendiert und stabilisiert. Die UV-VIS-Spektren der CNP wurden im Absorptionsmodus eines Flüssigphasen-UV-VIS Spektrometers (Chirascan, Applied Photophysics, Inc.) unter Verwendung von Quarzküvetten gemessen, wobei $L_x = 10$ mm war.

Nach Umstellung und unter Berücksichtigung der Gl. 2.5 und 2.13 kann der $MAC(\lambda)$ basierend auf dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz gemäß dem folgenden Zusammenhang:

$$MAC(\lambda) = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{L_x m_P} - \frac{6 \bar{\sigma}_{scat}(\lambda)}{\pi \rho_P d_P^3} \quad (B.1)$$

berechnet werden. Unter Zuhilfenahme der Gl. 2.10 und 2.13 kann auch $E(m, \lambda)$ der untersuchten CNP abgeleitet werden. Die Messgrößen sind dabei die wellenlängenaufgelöste Lichtintensität mit, $I(\lambda)$, und ohne Partikeln oder PAK, $I_0(\lambda)$.

Bei der UV-VIS-Spektroskopie wird die elastische Lichtstreuung in der Regel vernachlässigt. Da die Primärpartikelgrößenverteilungen allerdings bekannt sind, kann der wellenlängenabhängige, gemittelte Streuquerschnitt der Primärteilchen $\bar{\sigma}_{sca}(\lambda)$ gemäß Gl. 2.7 und unter Annahme der Brechungsindizes nach Chang und Charalampopoulos (1990) abgeschätzt werden. Somit wird eine Streulicht-korrigierte Berechnung des $MAC(\lambda)$ für die untersuchten CNP-Systeme möglich. Bei der Analyse der Absorptionsspektren von PAK wird der zweite Term der Gl. B.1 und demnach die Rayleigh-Streuung an Molekülen vernachlässigt.

B.1.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Probenvorbereitung wurden die zu untersuchenden CNP in Reinstwasser dispergiert und im Ultraschallbad homogenisiert. Abschließend wurden die Suspensionen mithilfe eines Ultraschallzerstäubers auf den TEM-Gittern aufgebracht. Im Regelfall wurden in dieser Arbeit Kupfernetzchen, die mit einem ultradünnen, amorphen Kohlenstofffilm beschichtet sind (#01824, Plano GmbH), verwendet. Lediglich bei den Versuchen, die in Kap. 3.2.2.3 und 4.6.2 vorgestellt werden, wurden temperaturstabile ultradünne Siliziumdioxid-Membranen mit einer Dicke von 20 nm (NTSO100A20Q33A, Plano GmbH) für die HRTEM Experimente genutzt.

In dieser Arbeit finden zwei Transmissionselektronenmikroskope Einsatz. Zum einen werden die zu untersuchenden CNP mit einem FEI TITAN³ 80-300 (80...300 kV) Transmissionselektronenmikroskop (ThermoFischer Scientific Inc.) untersucht. Das Mikroskop ist mit C_s -Korrektor im Abbildungssystem und Wien-Filter-Monochromator ausgestattet. Des Weiteren werden die CNP mit einem Philips CM 200 FEG/ST Transmissionselektronenmikroskop mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht.

B.1.4.1 Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale

Zum Einlesen & zur Skalierung. In einem initialen Schritt wird die zu analysierende 16 bit HRTEM Phasenkontrastaufnahme in einer Grauwertmatrix $M(i, j)$ gespeichert. Die Intensitätsspanne ist bei einer 16 bit-Farbtiefe mit $0 \leq I \leq 65535$ anzugeben, wobei $I_{GS} = 0$ Schwarz und $I_{GS} = 65535$

Weiß zugewiesen wird. Im Teilschritt der Skalierung wird jedem Pixel seine reale Länge zugewiesen. Dies wird notwendig, da die HRTEM Phasenkontrastaufnahmen teilweise mit unterschiedlichen Mikroskopen und Beschleunigungsspannungen aufgezeichnet wurden, siehe hierzu das Anhangskapitel B.1.4. Für HRTEM Aufnahmen kann ein Wert von $\approx 0.2 \text{ \AA}$ erreicht werden.

Zum Gauß'schen Tiefpassfilter. HRTEM Phasenkontrastaufnahmen beinhalten immer auch optische Verzerrungen, die auch als Hintergrundrauschen bezeichnet werden. Dieses Hintergrundrauschen stört die nachfolgenden Auswertungsschritte und muss daher reduziert oder entfernt werden. Dazu hat sich ein Gauß'scher Tiefpassfilter bewährt (Yehliu et al. 2011a,b, Botero et al. 2016). Der Gauß'sche Tiefpassfilter kann auf zwei unterschiedliche Arten angewandt werden. Erstens ist die Filterung im Frequenzraum möglich. Dazu wird das Bild mittels Fast-Fourier Transformation in den Frequenzraum überführt. Ebenfalls wird ein Gauß'scher Tiefpassfilter erzeugt und analog in den Frequenzraum transformiert. Durch Multiplikation der beiden Fourier-Transformierten und einer anschließenden Rücktransformation, wird das gefilterte Bild erhalten. Die zweite Möglichkeit ist die Faltung des Bildes mit dem erzeugten Gauß'schen Tiefpassfilter im Ortsraum. Das Ergebnis der beiden Methoden ist gleich. Unterschiede gibt es nur in der Rechenzeit, die abhängig von der Filtergröße und der zu filternden Region ist. KaMEA vereinigt beide Methoden und entscheidet via Entscheidungsalgorithmus, welche der beiden Methoden für die durchzuführende Operation schneller ist und damit verwendet wird.

Zum Bildvergleich. Die Funktionstüchtigkeit und Notwendigkeit des Bildvergleichs visualisiert Abb. B.2. Zuerst ist zu erkennen, dass sich die Strukturlängenverteilung bei Anwendung des Gauß'schen Tiefpassfilters zu kleineren Werten verschiebt. Allerdings ist ein Rückgang der kurzen Strukturen, also des Hintergrundrauschens, zu beobachten. Wird der Bildvergleich angewendet, so bleiben die BSU mit $\lambda > 30 \text{ \AA}$ erhalten, während das Hintergrundrauschen unterdrückt wird.

Zur Top-Hat-Transformation. Zur Homogenisierung von Intensitätsgradienten innerhalb einer Phasenkontrastaufnahme hat sich die Anwendung einer Top-Hat-Transformation etabliert (Galvez et al. 2002, Yehliu et al. 2011b, Botero et al. 2016). Bei dieser Operation wird die initiale Grauwertmatrix \mathcal{M}

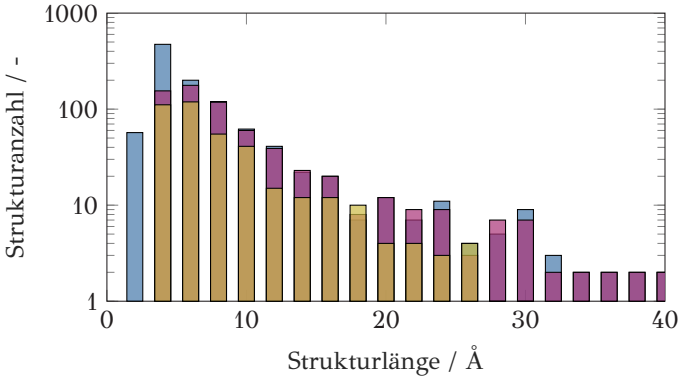


Abbildung B.2: Quantifizierung der Bildvergleichsoperation. Absolute Längenverteilung der Objekte einer ■ ungefilterten Phasenkontrastaufnahme, ■ nach Anwendung des Gauß'schen Tiefpassfilters beziehungsweise ■ nach dem Bildvergleich.

zuerst durch die Anwendung eines Strukturelements S , das größer als die erwartete Breite der Strukturen ist, morphologisch geöffnet. Dabei wird eine morphologische Erosion gefolgt von einer Dilatation mit S durchgeführt, wobei die transformierte Matrix $\mathcal{M}_{\text{Top-Hat}}$ resultiert (Serra 1982). Mathematisch wird dies durch:

$$\mathcal{M}_{\text{Top-Hat}} = \mathcal{M} - [(\mathcal{M} \ominus S) \oplus S] \quad (\text{B.2})$$

ausgedrückt (Serra 1982). Dabei sind \ominus und \oplus die Operatoren für Erosion und Dilatation. Die Erosion entfernt Intensitätsänderungen, die in einem kleineren Bereich als das Strukturelement auftreten. In diesem Fall sind dies die Intensitäten der Strukturen. Die anschließende Dilatation stellt die übrigen Intensitätsänderungen, die einen größeren Bereich als das Strukturelement umfassen, wieder in ihrer ursprünglichen Größe und Form her. In diesem Fall sind dies die Intensitätsänderungen, die sich über das gesamte Bild erstrecken. Letztere werden gemäß Gl. B.2 von der Ursprungsgrauwertmatrix \mathcal{M} abgezogen. Das Ergebnis ist ein Bild, das nur Intensitätsänderungen enthält, die kleiner als das Strukturelement sind (Galvez et al. 2002, Yehliu et al. 2011b, Botero et al. 2016). Die Intensitätswerte der resultierenden Grauwertmatrix $\mathcal{M}_{\text{Top-Hat}}$ sind im Vergleich zu den initialen Intensitäten reduziert, weshalb der Top-Hat-Transformation stets eine Normalisierung folgt.

Zur Schwellenwertanalyse und Binarisierung. Die Abb. B.3 zeigt das normierte Grauwertintensitätshistogramm einer HRTEM Phasenkontrastaufnahme zur Verdeutlichung der Monomodalität.

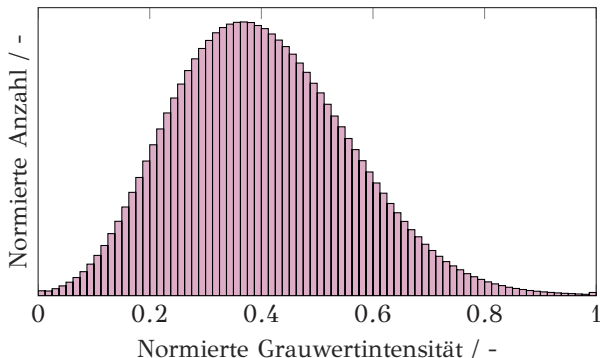


Abbildung B.3: Normiertes Grauwertintensitätshistogramm einer exemplarischen HRTEM Phasenkontrastaufnahme zur Verdeutlichung der monomodalen Verteilungsfunktion.

Bewertung der Funktionstüchtigkeit der Schwellenwertanalyse. Bei der Validierung wurden 215 HRTEM Aufnahmen unterschiedlicher Transmissions-elektronenmikroskope ausgewertet. Bei $< 9\%$ der Bilder war die Ausgabe eines geeigneten *TH* mit der vorgestellten Methodik nicht möglich, weshalb die Bilder verworfen wurden. Nachfolgend wurden > 1000 Aufnahmen quantifiziert, wobei sich der angegebene relative Anteil an Aufnahmen, für die kein valider *TH* gemäß der vorgestellten Methodik gefunden werden konnte, nicht erhöhte.

Zur Auflösung der Verbindungspunkte. Sharma et al. (1999) und Shim et al. (2000) analysierten jeden BP einzeln, eine Strategie, die hier in modifizierter Form adaptiert wird. Bei den referenzierten Algorithmen blieben stets nur die beiden Abzweigungen bestehen, die in einem 180° Winkel zueinander standen. Entscheidungen bezüglich der zu erhaltenden Struktur alleine auf Basis einer Winkelanalyse zu treffen, hat entscheidende Schwachstellen, wie nachfolgend gezeigt werden kann.

In Abb. B.4, A. und B., ist ein beispielhaftes Skelett visualisiert, an welchem der Programmteilschritt zur Auflösung von BP, die als gelbe Pi-

xel visualisiert sind, verdeutlicht werden soll. Dabei werden rote Pixel als die zu erhaltende Struktur der BSU interpretiert, wohingegen blaue Pixel aufzulösende Verzweigungen repräsentieren. Wird der erste zu analysierende BP in Abb. B.4, C., studiert, so fällt auf, dass eine Winkelanalyse gemäß Sharma et al. (1999) und Shim et al. (2000) die blaue Struktur im 180° Winkel erhalten würde, wohingegen die längere Hauptstruktur gelöscht würde. Grundannahme der in KaMEA implementierten Auflösung von BP ist, dass Verzweigungen, die einen BP mit einem anderen BP verbinden, bei der Auswahl der zu erhaltenden Verzweigungen bevorzugt werden. Dazu wird eine Nummerierung jedes BP einer Struktur notwendig. In Abb. B.4, C., ist der erste BP isoliert dargestellt. Er hat eine Verzweigung die den BP mit einem weiteren BP, der in Abb. B.4, B., dargestellt ist, verbindet. Gemäß der Grundannahme muss diese in jedem Fall erhalten bleiben. Die zweite zu erhaltende Verzweigung wird nun durch eine Winkelanalyse zwischen der zu erhaltenden Abzweigung und den übrigen Abzweigungen ermittelt. Die rote Abzweigung, links oben, bildet dabei mit der bereits zu erhaltenden Abzweigung einen Winkel, der die geringste Differenz zu 180° aufweist, weshalb sie erhalten bleibt während die zwei blauen Äste gelöscht werden. Vergleichbares gilt auch für den BP, der in Abb. B.4, E., dargestellt ist. Besitzt ein BP genau zwei Verzweigungen, die ihn mit anderen BP verbinden, bleiben diese beiden Verzweigungen erhalten. Ein solcher Fall liegt exemplarisch in Abb.

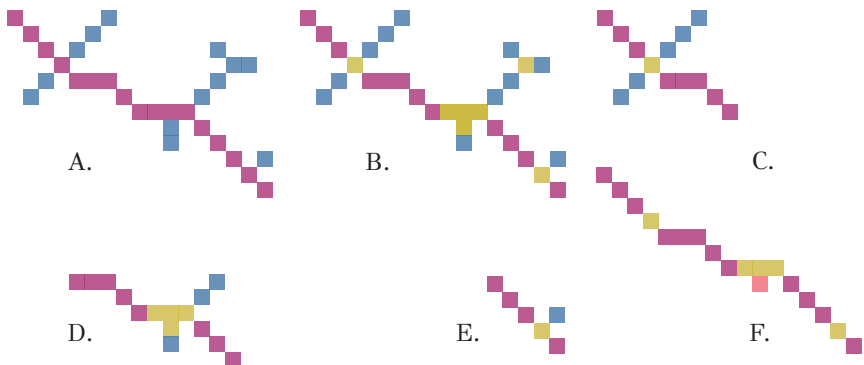


Abbildung B.4: Exemplarisches Skelett einer BSU mit der roten Pixelkette, die es zu erhalten gilt, und den blauen Pixeln, die aufzulösende Verzweigungen repräsentieren, siehe A. In B. sind die zu analysierenden BP in Gelb visualisiert. Die Analyse des ersten und dritten BP sind in C., D. und E. gezeigt. Die analysierte Endstruktur zeigt F.

B.4, D., vor. Die Auswahl der beiden zu erhaltenden Verzweigungen erfolgt nun durch Winkelanalyse. Die letzte zu behandelnde Regel deckt den Spezialfall ab, dass es keine Verzweigung gibt, die einen BP mit einem anderen BP verbinden. In diesem Fall werden alle zu erhaltenden Verzweigungen durch Winkelanalyse analysiert, wobei erneut ein Winkel von 180° angestrebt wird.

Nach Anwendung der Regeln zur Auflösung von BP wird Struktur F. aus Abb. B.4 erhalten. Dabei ist ein Pixel markiert, das dem zweiten BP angehört und erneut zu einer Verzweigung innerhalb des Objekts führt. Folglich müsste das Auflösungsverfahren auf den isolierten BP erneut angewendet werden. Dieser iterative Prozess ist jedoch sehr rechenaufwändig, was Hauptgrund für die Nichtimplementierung von Yehliu et al. (2011b) war. Da die Alternativmethode des morphologischen Öffnens und Schließens zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte, wird anstatt dem iterativen Lösen der BP die kürzeste Route zwischen den Verzweigungen ermittelt und gewählt. Dieser Kompromiss führt bei keinem der betrachteten Skelette zu einer sichtbar fehlerhaften Endstruktur, weshalb auf die iterative Auflösung verzichtet werden kann.

Validierung von KaMEA. Die Validierung von KaMEA erfolgt i. anhand von generischen Referenzstrukturen sowie ii. dem Vergleich der Ergebnisse von KaMEA mit der manuellen Auswertung einer ROI einer HRTEM Phasenkontrastaufnahme.

Die Referenzstrukturen haben bekannte Längen, Tortuositäten und Separationsabstände. Es soll geprüft werden, wie groß die Abweichung zwischen den erstellten und den von KaMEA bestimmten nanostrukturellen Merkmalen ist. Dabei sei erwähnt, dass der Programmteil der Schwellenwertsuche mit diesem Vorgehen nicht validiert werden kann. Wie bereits im Hauptteil der Arbeit beschrieben, beruht die implementierte Schwellenwertsuche auf einer Analyse der Anzahlverteilung der Objekte in Abhängigkeit des *TH*. Da die generischen Referenzstrukturen keine Grauwertverteilung aufweisen, wird die Überprüfung dieser Operation nicht möglich. Abbildung B.5 zeigt die manuell erstellten Strukturen. Hierfür werden unterschiedliche Bilder mit 20 geraden, 20 diagonalen und 20 gekrümmten Referenzstrukturen erstellt und anschließend via KaMEA analysiert.

Abbildung B.6 stellt die Referenzstrukturlänge der analysierten Länge gegenüber. Es zeigt sich, dass KaMEA die Länge der geraden Objekte stets drei Pixel unterschätzt. Die Gründe hierfür sind im Zhang und Suen (1984) Algorithmus, der zur Skelettierung angewandt wird, zu suchen. Dieser einsei-

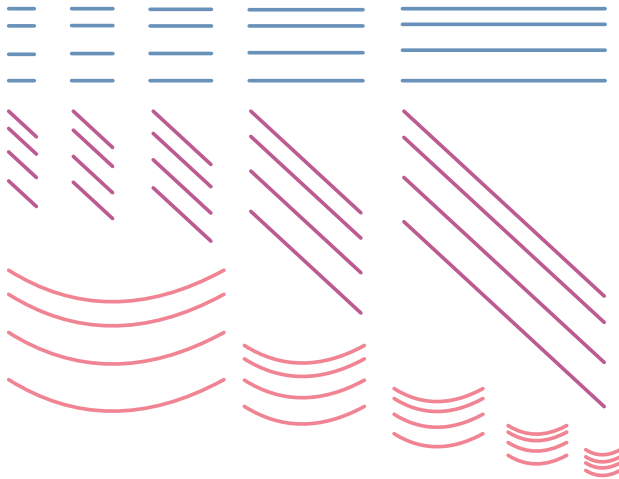


Abbildung B.5: Generische Referenzstrukturen zur Validierung von KaMEA.

tig gerichtete, systematische Fehler ist für eine vergleichende Betrachtung unerheblich, sollte aber bei der Angabe absoluter Werte als Fehler berücksichtigt werden. Während die Länge der diagonalen Strukturen exakt analysiert werden, ist für die gekrümmten Strukturen eine prozentuale Abweichung von 3 % anzugeben.

Weiter stellt Abb. B.7 die Referenzstrukturortortuosität der analysierten Tortuosität gegenüber. Für die geraden Strukturen ist oben bereits gezeigt, dass die von KaMEA bestimmte Länge die eigentliche Referenzstrukturlänge stets um drei Pixel unterschätzt. Eine vergleichbare Abweichung ergibt sich auch für den euklidischen Abstand. Die in Abb. B.7 gezeigten Abweichungen der geraden und auch diagonalen Strukturen vom Erwartungswert $\tau = 1$ ist Resultat der Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Tortuosität gemäß Gl. 2.4. Hierbei wird nicht nur der euklidische Abstand, sondern auch die Strukturgröße unterschätzt. Für die gekrümmten Strukturen ergeben sich Abweichungen zwischen der von KaMEA berechneten Tortuosität und derjenigen der generischen Referenzstrukturen. Zuvor ist bereits ausgeführt, dass das Skelett nach der Skelettierung mittels Zhang und Suen (1984) Algorithmus zwischen null und drei Pixel vom Referenzskelett abweicht. Dadurch ergibt sich eine Abweichung der Länge und folglich auch der Tortuosität. Die relative Abweichung der von KaMEA berechneten Zielgröße beträgt maximal 3 % von der Referenzstrukturortortuosität.

Abbildung B.8 zeigt die generisch vorgegebenen Separationsabstände zwischen den Referenzstrukturen in Abhängigkeit der via KaMEA analysierten Separationsabstände. Dabei kann gezeigt werden, dass alle Datenpunkte der geraden und diagonalen Strukturen auf der Winkelhalbierenden liegen, was bedeutet, dass die automatisierte Berechnung des Separationsabstandes für diese Strukturen offensichtlich hervorragend funktioniert. Für die gekrümmten Strukturen wird der Referenzabstand als Strecke zwischen den Mittelpunkten der Viertelkreise angegeben. Dies entspricht dem Abstand der Punkte, die die gleiche Tangentensteigung aufweisen, also perfekt parallel liegen. Der Auswertungsalgorithmus hingegen berechnet nicht den Abstand zwischen den Pixeln mit einer gleichen Tangentensteigung, sondern den geringsten Abstand eines Pixels mit der nächstgelegenen Struktur. Dieser ist geringer als der Abstand der Mittelpunkte.

Da real zu analysierende BSU keine idealisierte Form aufweisen und Pixel auch miteinander verglichen werden sollen, die nicht dieselbe Tangentensteigung aufweisen, ist die Berechnungsmethodik des Separationsabstandes von KaMEA für den realitätsnahen Fall geeignet. Der Separationsabstand gekrümmter Referenzstrukturen wird aber geringfügig unterschätzt, was Abb. B.7 zeigt.

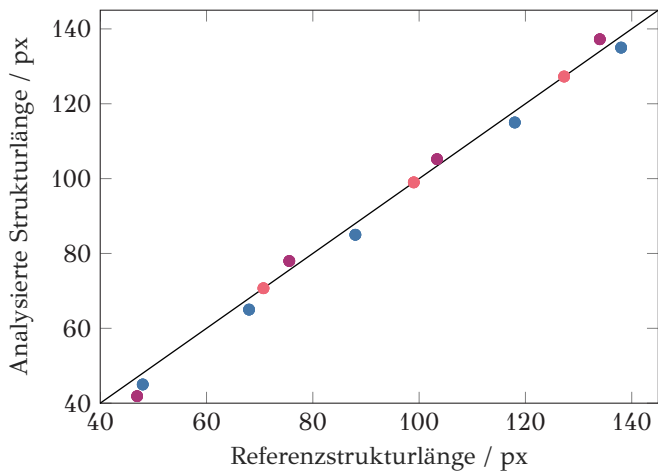


Abbildung B.6: Validierung der Strukturlänge Δ durch Gegenüberstellung der *wahren* und der via KaMEA bestimmten Referenzstrukturlänge. Hierbei zeigt • die geraden, • die gekrümmten und • die diagonalen Referenzstrukturen.

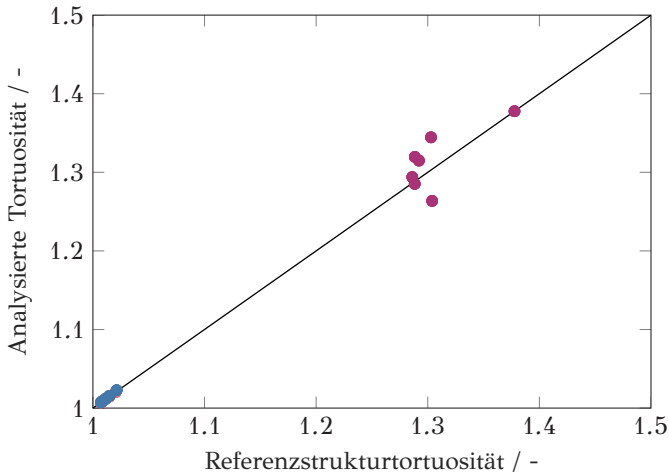


Abbildung B.7: Validierung der Tortuosität τ durch Gegenüberstellung der *wahren* und der via KaMEA bestimmten Referenzstrukturporosität. Hierbei zeigt • die geraden, • die gekrümmten und • die diagonalen Referenzstrukturen.

Neben der Validierung von KaMEA anhand generischer Referenzstrukturen wird ein Vergleich zwischen den Ergebnissen von KaMEA und der manuellen Auswertung einer HRTEM Phasenkontrastaufnahme angestellt. Dazu wird eine ROI einer HRTEM Aufnahme mit beiden Methoden, also manuell und via KaMEA, analysiert.

Die automatisch ausgewerteten Strukturen sind dabei in exzellenter Übereinstimmung mit den manuell analysierten Strukturen, was Tab. B.1 verdeutlicht. Dort werden die arithmetischen Mittelwerte der mit den beiden Methoden analysierten Verteilungen von Länge, Tortuosität und Separationsabstand verglichen.

Tabelle B.1: Arithmetische Mittelwerte der Verteilungen von Länge, Tortuosität und Separationsabstand von manuell und mit KaMEA analysierten BSU.

	Manuelle Auswertung	KaMEA
\bar{L}	0.74	0.74
$\bar{\tau}$	1.24	1.26
$\bar{\chi}$	1.21	1.20

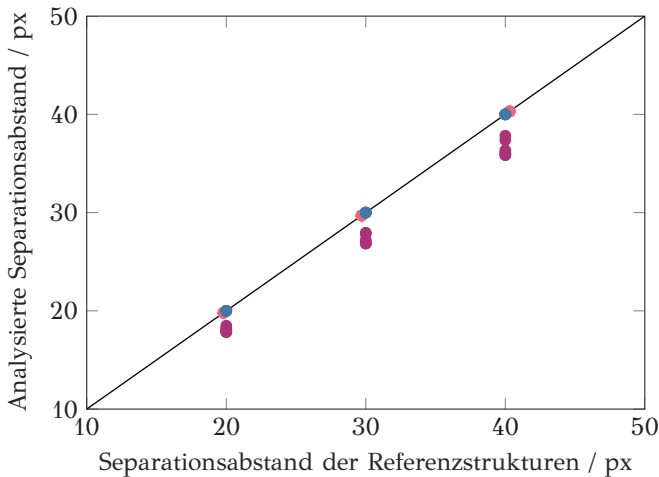


Abbildung B.8: Validierung des Separationsabstandes χ durch Gegenüberstellung des *wahren* und des via KaMEA bestimmten Separationsabstandes der Referenzstrukturen. Hierbei zeigt ● die geraden, ● die gekrümmten und ● die diagonalen Referenzstrukturen.

B.2 Zur *in situ* Strukturanalyse

B.2.1 Differentielle Mobilitätsanalyse

In den experimentellen Untersuchungen findet ein DMA (#3082, TSI, Inc.) bestehend aus einem Impaktor, einem Neutralisator und zwei Klassierrohren Einsatz. Das definierte Ladungsgleichgewicht wird dem Aerosol im Neutralisator (#3088, TSI, Inc.) via Röntgenstrahlung aufgeprägt. Für die vielfältigen Experimente stehen zwei Klassierrohren zur Verfügung, welche jeweils unterschiedliche Mobilitätsdurchmesserbereiche abdecken. Aggregate und Einzelpartikel mit $d_m = 10 \dots 1000$ nm können mit einer langen Klassierrohre (#3081, TSI, Inc.) klassiert werden. Hingegen deckt die kurze Klassierrohre (#3085, TSI, Inc.) den Größenbereich von $d_m = 2.5 \dots 150$ nm ab.

Nach der Fraktionierung im DMA wird das monodisperse Aerosol in einem Kondensationskernzähler (#3776, TSI, Inc.) gezählt, wobei n-Butanol als Arbeitsfluid dient. Aufgrund der vergleichsweise hohen Temperaturdifferenz von 29 K, die zwischen Kondensator und Sättiger anliegt, wird eine Detektion von Partikeln $d_m < 2.5$ nm möglich. Der CPC verfügt über eine interne Pumpe, wobei ein Prüfaerosolvolumenstrom von $\dot{V}_M = 0.3$ l/min oder 1.5 l/min

gewählt werden kann. Unabhängig von der Wahl werden 0.3 l/min durch Sättiger, Kondensator und Optik gesaugt, wobei das monodisperse Aerosol in einer internen 1:6-Verdünnungsstufe weiter verdünnt wird. Die Regelung dieses konstanten Gesamtvolumenstroms wird über eine kritische Düse realisiert. Bei der Betriebsart mit 1.5 l/min wird der restliche Aerosolstrom über einen Bypass vor dem Sättiger abgeführt und nach der Streulichtoptik dem Aerosolstrom, der Sättiger, Kondensator und Zähloptik durchströmt hat, beigemischt. Wie erwähnt, gilt im Regelfall $\dot{V}_M = \dot{V}_A$, weshalb der zu untersuchende polydisperse Aerosolstrom vom gewählten Volumenstrom des CPC abhängig ist, siehe auch Abb. 3.8. Gemäß Chen et al. (1998) sollte für eine akkurate Messung $\dot{V}_S \geq 10 \dot{V}_A$ gewählt werden, was auch in allen experimentellen Untersuchungen umgesetzt wurde.

Der Anzahlkonzentrationsbereich des CPC ist mit $n_p < 10^6 \text{ cm}^{-3}$ anzugeben, wobei die Zählung in zwei Zählmodi erfolgt. Im Konzentrationsbereich von $n_p < 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ findet die Partikelzählung im Einzelpartikelzählmodus mit Echtzeit-Koinzidenz-Korrektur statt. Bei Konzentrationen von $n_p > 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ erfolgt die Messung im photometrischen Modus. Dabei wird die gesamte Streulichtintensität pro Zeiteinheit mit einer kalibrierten Intensität abgeglichen und daraus eine Partikelanzahlkonzentration ermittelt.

B.2.2 Aerosol UV-VIS Spektroskopie

Die fasergekoppelte Lichtquelle des Aerosol UV-VIS Spektrometers (Hagen et al. 2022) besteht aus einer Deuteriumlampe, die sich den Strahlengang mit einer Wolframhalogenlampe (BDS130A, B&W Tek) teilt. Es resultiert eine Lichtemission vom UV bis zum Übergang des VIS/NIR Spektralbereichs. Die Aerosolspektren wurden mit einem fasergekoppelten UV-optimierten CCD-Spektrometer (Exemplar Plus LS, B&W Tek) detektiert. Die optische Weglänge des Aerosol UV-VIS-Spektrometers beträgt $L_x = 2.5 \text{ m}$. Die gemessenen Absorptionsspektren wurden Streulicht korrigiert, was den Anhangskapiteln A.1 und A.2 entnommen werden kann.

B.2.3 Karlsruher Modell zur Bestimmung der Primärteilchengrößenverteilung via zeitaufgelöster laserinduzierter Inkandeszenz

Für Partikeltemperaturen unterhalb der Sublimationstemperatur²¹, also $T_P < T_{sub}$, dominiert die Wärmeübertragung an die umgebende Gasphase den Abkühlungsprozess des lasergeheizten Teilchens. Die auf der Wärmeübertragung basierende Abkühlrate ist nach Lehre (2004) gegeben durch:

$$\dot{Q}_{cond} = -\pi d_p^2 k_{cond} (T_P - T_g) . \quad (B.3)$$

Gemäß Charwath (2011) gilt für den Wärmeübergangskoeffizienten:

$$k_{cond} = \frac{p a_T}{8} \left(\frac{8 \Re}{\pi T_g \sum_{i=1}^{N_g} y_i M_i} \right) \left(\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \right) . \quad (B.4)$$

Hierbei beschreibt κ den Isentropenexponenten der die Teilchen umgebenden Gasphase. Diese besteht aus N_g Gasphasenspezies mit den Molenbrüchen y_i und den molaren Massen M_i .

Der thermische Akkomodationskoeffizient a_T berücksichtigt, dass nicht jeder Stoß zwischen Gasmolekülen und Partikeln zum vollständigen Wärmeaustausch führt (Charwath 2011). Das Karlsruher Modell verwendet dabei den von Lehre (2004) experimentell abgeleiteten Wert von $a_T = 0.28$.

Für Partikeltemperaturen im Bereich der Sublimationstemperatur²¹, also $T_P \geq T_{sub}$, dominiert die Sublimation den Abkühlprozess, deren Rate gemäß Lehre (2004) und Charwath (2011) wie folgt berechnet werden kann:

$$\dot{Q}_{sub} = -\pi d_p^2 \left(\frac{u_{sub} \rho_{sub} \Delta H_{sub}(T_P)}{M_{sub}} \right) . \quad (B.5)$$

Die Sublimationsgeschwindigkeit der Moleküle u_{sub} kann unter Zuhilfenahme der Hertz-Knudsen-Gleichung bestimmt werden (Lehre 2004):

$$u_{sub} = a_m \left[\frac{\Re T_P}{2 \pi M_{sub}} \right]^{\frac{2}{5}} . \quad (B.6)$$

Der Massenakkomodationskoeffizient wird nach Lehre (2004) mit $a_m = 0.9$ approximiert. Zur Bestimmung der molaren Masse der sublimierenden Moleküle M_{sub} , wird vergleichbar zur Sublimation von Graphit vorausgesetzt, dass $C_1 \dots C_7$ -Spezies in die Gasphase übergehen (Charwath 2011). Dabei ist

die Zusammensetzung des Kohlenstoffdampfes nach Leider et al. (1973) temperaturabhängig. Im Gleichgewicht besteht der Dampf allerdings primär aus C₃-Spezies, weshalb Charwath et al. (2011), Charwath (2011) und Lehre (2004) $M_{sub} = 36.6$ g/mol annehmen. Die Dichte der sublimierenden Spezies ρ_{sub} wird nach Charwath (2011) wie folgt approximiert:

$$\rho_{sub} = \frac{p M_{sub}}{\Re T_P} \exp \left[-\frac{\Delta H_{sub}(T_P)}{\Re} \left(\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T_{sub}} \right) \right]. \quad (\text{B.7})$$

Hierbei gilt, dass $T_{sub} = 3915$ K (Leider et al. 1973), siehe jedoch auch Fußnote zur Sublimationstemperatur²¹. Die temperaturabhängige Sublimationsenthalpie $\Delta H_{sub}(T_P)$ wird basierend auf dem empirischen Zusammenhang von Leider et al. (1973) abgeschätzt:

$$\begin{aligned} \Delta H_{sub}(T_P) = & 2.05398 \cdot 10^5 + 7.366 \cdot 10^5 T_P - 0.40713 T_P^2 \\ & + 1.1992 \cdot 10^{-4} T_P^3 - 1.7946 \cdot 10^{-8} T_P^4 \\ & + 1.0717 \cdot 10^{-12} T_P^5 \text{ in J/mol.} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Um den Energieverlust bei der Partikelabkühlung durch Wärmestrahlung zu quantifizieren, muss das Planck'sche Strahlungsgesetz, siehe Gl. 3.17, über die Wellenlänge integriert werden (Charwath 2011). Nach der Integration ergibt sich für die Rate der Teilchenabkühlung durch Strahlung (Michelsen 2003):

$$\dot{Q}_{rad} = -\frac{199 \pi^3 d_P^3 k_B^5 T_P^5 E(m, \lambda)}{h^4 c_\lambda^3}. \quad (\text{B.9})$$

Im Karlsruher Modell wird nach Charwath (2011) der komplexe Brechungsindex $m(\lambda)$ nach Lee und Tien (1981) als über die Wellenlänge konstant angenommen.

Die spezifische Wärmekapazität der Teilchen wird nach Kock et al. (2006) wie folgt approximiert:

$$c_s = 1.878 + 1.082 \cdot 10^{-4} T_P - \frac{1.5149 \cdot 10^5}{T_P^2} \text{ in J/gK.} \quad (\text{B.10})$$

Die temperaturabhängige Partikeldichte wird des Weiteren mit dem folgenden empirischen Ansatz berechnet (Michelsen 2003):

$$\rho_P = 2.3032 - 7.3106 \cdot 10^{-5} T_P \text{ in g/cm}^3. \quad (\text{B.11})$$

B.2.4 Drei-Wellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz

Die Laserpulse der Wellenlängen λ_{VIS} und λ_{NIR} durchqueren beide ein System, das aus einer rotierenden $\lambda/2$ -Platte mit präzise kontrollierter Winkelgeschwindigkeit und einem sich anschließenden Polarisationsstrahlteiler besteht. Durch die Rotation der jeweiligen $\lambda/2$ -Platte ist es möglich, die Energiedichten, f_{VIS} sowie f_{NIR} , des im nachgeschalteten Polarisationsstrahlteiler transmittierten Laserpulses zwischen vollständiger Auslöschung und maximaler Energiedichte gezielt zu modulieren. Ein exemplarisches zeitliches Profil der Laserpulsenergiedichte f_{NIR} zeigt Abb. B.9.

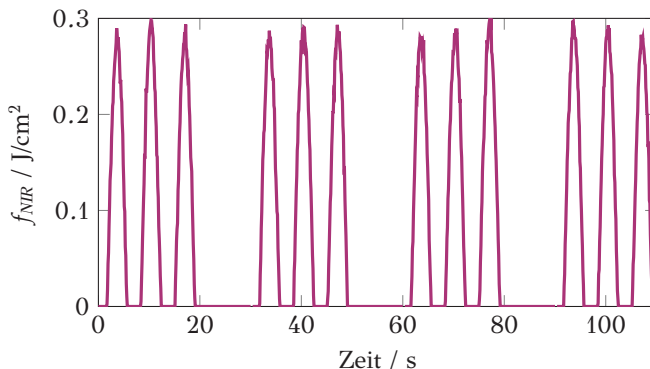


Abbildung B.9: Zeitliches Profil der Laserpulsenergiedichte f_{NIR} als Resultat der Laserpulsenergiedichtemodulation. Siehe hierzu auch den laseroptischen Aufbau in Abb. 3.14.

Die modulierten Laserpulsenergiedichten wurden mit Hilfe der in Abb. 3.14 dargestellten Photodetektoren kontinuierlich aufgezeichnet. Abbildung B.10 zeigt eine exemplarische Kalibriergerade des NIR-Photodetektors.

B.2.5 Kalibrierung der Volumenkonzentration

Um 3WE-TiRe-LII und DP-TiRe-LII zur Bestimmung der Volumenkonzentration f_V eines Aerosols anwenden zu können, ist eine Kalibrierung der laseroptischen Aufbauten erforderlich. Dazu wurde ein zweigleisiger Ansatz gewählt.

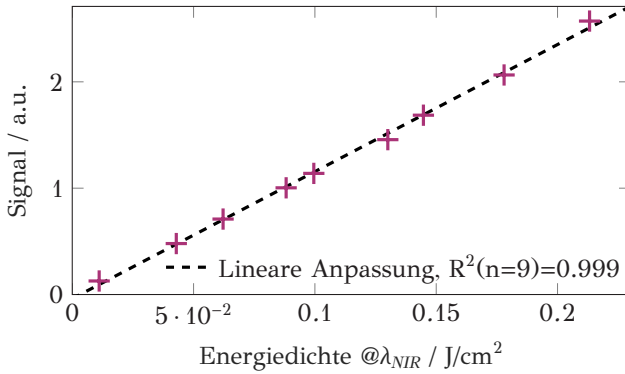


Abbildung B.10: Kalibriergerade des NIR-Photodetektors zur Detektion der Laserpulsenergie-dichte f_{NIR} . Siehe hierzu auch den laseroptischen Aufbau in Abb. 3.14.

Zum einen wurde die in Kap. 4.2 vorgestellte optische Aerosolmesszelle von einem definierten Graphitfunkenaaerosol, SDS-Ar, durchströmt. Die Funktionsweise und die frei wählbaren Parameter des verwendeten SDG sind dem Anhangskapitel C.2 zu entnehmen. Die Volumenkonzentration des Aerosols lässt sich durch Verdünnung oder Variation der Überschlagsfrequenz und/oder -spannung variieren und wurde vor Eintritt in die Zelle via differentieller Mobilitätsanalyse, siehe Kap. 3.2.1.1, bestimmt. Die Abb. B.11 zeigt ein ausgewähltes Ergebnis der Kalibrierung. Dabei ist das Maximum der TiRe-LII Signale, die mit λ_{NIR} induziert wurden, in Abhängigkeit der Volumenfraktion aufgetragen, wobei sich ein linearer Zusammenhang mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0.995$ ergibt. Unter Zuhilfenahme der linearen Approximation lässt sich der Proportionalitätsfaktor zwischen f_V und dem Maximum des TiRe-LII Signals $S_{LII}^*(\lambda_d^i, T_p^*)$ ableiten.

In Hagen et al. (2022) wurde die Brechungsindex-Absorptionsfunktion von SDS-Ar Teilchen untersucht. Dabei ergab sich für die Anregungswellenlänge im NIR Spektralbereich $E(m, \lambda_{NIR}) = 0.23 \pm 0.03$. Ist $E(m, \lambda_{NIR})$ der zu untersuchenden CNP bekannt - beispielsweise aus der DP-TiRe-LII - so können die basierend auf der in Abb. B.11 dargestellten Korrelation ermittelten Volumenkonzentrationen der CNP mit der wahren Brechungsindex-Absorptionsfunktion korrigiert werden.

Gemäß den Übersichtsartikeln von Schulz et al. (2006) und Michelsen et al. (2015) ist die Standardmethode zur Kalibrierung der Maxima von TiRe-LII Signalen zur Bestimmung der Volumenkonzentration die Laserextinkti-

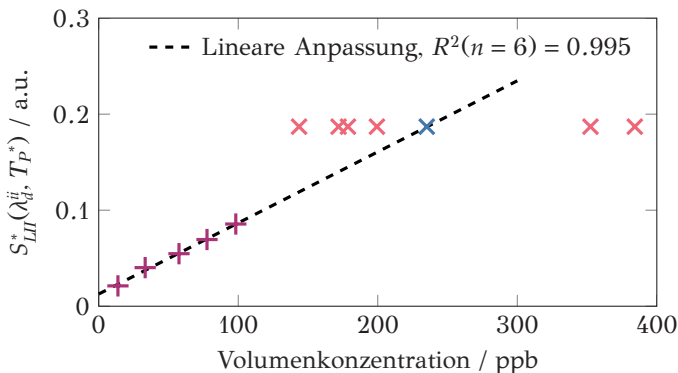


Abbildung B.11: Zusammenfassung der Experimente zur Kalibrierung der Volumenkonzentration von CNP aus dem TiRe-LII Abklingsignal bei der Detektionswellenlänge $\lambda_{II}^i = 650$ nm. Die in \times dargestellten Werte repräsentieren die via optischer Aerosolmesszelle, Graphitfunkenaerosol und differentieller Mobilitätsanalyse kalibrierten Werte. Die lineare Anpassung wurde exklusiv mit den in \times dargestellten Punkten berechnet. Der in \times dargestellte Wert resultiert aus der Einpunktkalibrierung via Laserextinktion (von Langenthal et al. 2021) an einer flachen, laminaren Ethylen/Luft-Vormischflamme (Hagen et al. 2023b) unter Verwendung von $E(m, \lambda)$ nach Chang und Charalampopoulos (1990). Die in \times dargestellten Werte wurden ebenfalls via Laserextinktion, aber unter Zuhilfenahme der in Dalzell und Sarofim (1969), Lee und Tien (1981), Habib und Vervisch (1988), Snelling et al. (2004), Williams et al. (2007) und Yon et al. (2011) angegebenen Werte für $E(m, \lambda)$ ermittelt.

onsmethode. Dabei wird die integrale Volumenkonzentration eines Bezugssystems unter Vernachlässigung der Rayleigh-Streuung und auf Grundlage des Bouguer-Lambert-Beer’schen Gesetzes, siehe Gl. 2.5, ermittelt. Durch Untersuchung des Bezugssystems mit dem zu kalibrierenden laseroptischen Aufbau wird eine - in der Regel - Einpunktkalibrierung möglich.

Da die eingangs in dieses Kapitel vorgestellte Kalibrieremethode der laseroptischen Aufbauten im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelt wurde, galt es die ermittelten Kalibriergeraden mit der Standardmethode, also der Laserextinktion, abzugleichen. Die Untersuchungen erfolgten an einer flachen, laminaren Ethylen/Luft-Vormischflamme (Hagen et al. 2023b) mit dem von von Langenthal et al. (2021) vorgestellten laseroptischen Aufbau bestehend aus zwei Photodetektoren zur Bestimmung von I_0 und I sowie einem Helium-Neon-Dauerstrichlaser der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm. Das Ergebnis des Experiments zeigt ebenfalls Abb. B.11. Dabei sind die via Laserextinktion ermittelten Volumenkonzentrationen für die flache, laminare Ethylen/Luft-

Vormischflamme (Hagen et al. 2023b) aufgetragen. Die stark differierenden Werte sind das Ergebnis unterschiedlicher Werte von $E(m, \lambda)$ bei der gewählten Laserwellenlänge. Wird der Wert von Chang und Charalampopoulos (1990), der mit blauem Kreuz in Abb. B.11 dargestellt ist, verwendet, so wird die zuvor ermittelte Kalibriergerade hervorragend getroffen. Unter Berücksichtigung anderer optischer Teilcheneigenschaften, etwa von Dalzell und Sarofim (1969), Lee und Tien (1981), Habib und Vervisch (1988), Snelling et al. (2004), Williams et al. (2007) oder Yon et al. (2011), werden die zuvor kalibrierten Werte über- oder unterschätzt.

Dieser Sachverhalt verdeutlicht die Notwendigkeit der Berücksichtigung der optischen Teilcheneigenschaften bei der Kalibrierung von Volumenkonzentrationen eines TiRe-LII-Systems. In dieser Arbeit wird die in Abb. B.11 dargestellte Kalibriergerade zur Bestimmung von Volumenkonzentrationen verwendet. Eine Transformation der Kalibriergeraden war und ist unter Berücksichtigung der Brechungsindex-Absorptionsfunktion des untersuchten Aerosols leicht möglich.

B.2.6 RDG-FA und Rayleigh-Streulichtkorrekturen

Durch Kombination des fraktalen Skalierungsgesetzes, siehe Gl. 2.2, und dem vom Mackowski (2006) abgeleiteten empirischen Zusammenhang zwischen dem Gyrationen- d_G und dem Mobilitätsdurchmesser d_m für Aggregate mit $0.7 < D_f < 2.0$, siehe Gl. 3.14, lässt sich die Anzahl der in ein Aggregat eingebetteten Primärteilchen N_P aus der Messung der Mobilitätsgrößenverteilung $P(d_m)$ berechnen. Hier wird Yon et al. (2015) gefolgt und $D_f = 1.78$ und $k_f = 1.44$ werden als mittlere fraktale Skalierungsgrößen angenommen. Darüber hinaus werden lediglich die Medianwerte von $P(d_m)$ zur RDG-FA-Streulichtkorrektur herangezogen.

Unter Berücksichtigung der Anzahl der Primärpartikeln eines mittleren fraktalen Aggregats des untersuchten Teilchenensembles, kann der Absorptionsquerschnitt bei den Wellenlängen λ_i und λ_j anhand von Gl. 2.10 und 2.12 abgeschätzt werden. Hier wird nicht über die Primärpartikelgrößenverteilung integriert, sondern vereinfachend $d_P = CMD_P$ angenommen. Die Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei den Wellenlängen λ_i und λ_j wird bei der DP-TiRe-LII direkt ermittelt (Hagen et al. 2022). Bei der 3WE-TiRe-LII wird vereinfachend die wellenlängenabhängige Näherung von Chang und Charalampopoulos (1990) verwendet. Vergleichbar zum Absorptionsquerschnitt

kann auch der Streuquerschnitt eines mittleren fraktalen Aggregats mit den Gl. 2.8, 2.9, A.8 und A.9 berechnet werden.

Das RDG-FA-Streulicht korrigierte Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)$ kann nun wie folgt abgeschätzt werden:

$$\frac{E(m, \lambda_i)}{E(m, \lambda_j)} = \frac{E(m, \lambda_i)^*}{E(m, \lambda_j)^*} \left(\frac{1 + \frac{\sigma_{sca}^{agg}(\lambda_i)}{\sigma_{sca}^{agg}(\lambda_i) + \sigma_{abs}^{agg}(\lambda_i)}}{1 + \frac{\sigma_{sca}^{agg}(\lambda_j)}{\sigma_{sca}^{agg}(\lambda_j) + \sigma_{abs}^{agg}(\lambda_j)}} \right), \quad (B.12)$$

wobei $E(m, \lambda_i)/E(m, \lambda_j)^*$ das nichtkorrigierte Verhältnis der Brechungsindex-Absorptionsfunktion ist.

Falls der Mobilitätswertmesser der Aggregate nicht bekannt ist, kann die Zielgröße mit Hilfe der Rayleigh-Streulichttheorie für ein Ensemble einzelner Primärteilchen korrigiert werden. In Gl. B.12 wird dann anstatt σ_{sca}^{agg} , der Streuquerschnitt eines Primärteilchens σ_{sca} eingeführt. Vergleichbar wird anstelle des Absorptionsquerschnitts eines Aggregats σ_{abs}^{agg} derjenige der Primärteilchen σ_{abs} zur Korrektur herangezogen.

B.2.7 Validierungsexperimente der Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz

Die im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelte DP-TiRe-LII wird in Validierungsexperimenten auf ihre Funktionstüchtigkeit überprüft. Die Experimente untergliedern sich dabei wie folgt:

- i. Evaluierung des Einflusses der Energiedichte des ersten Laserpulses der Anregungswellenlänge λ_{UV} auf die zu untersuchenden Teilcheneigenschaften.
- ii. Evaluierung des Einflusses der Zusammensetzung des die Teilchen umgebenden Trägergases auf die Teilcheneigenschaften.

In einem ersten Validierungsexperiment wurde der Einfluss der Energiedichte des ersten Laserpulses der Doppelpulsabfolge auf die optischen, nanostrukturellen und morphologischen Teilcheneigenschaften untersucht. Dies wurde notwendig, um eine geeignete Laserpulsenergiedichte der Anregungswellenlänge λ_{UV} zu bestimmen. Außerdem musste auch der modulierte Energiedichtebereich der Laserpulse der Anregungswellenlänge λ_{NIR} so

gewählt werden, dass die Partikeln während der Absorption keine strukturelle Veränderung erfahren.

In der Literatur gibt es einige Hinweise, die von strukturellen Veränderungen der CNP durch Absorption von Laserlicht berichten. So zeigten Vander Wal et al. (1998), dass der Primärteilchendurchmesser bei Energiedichten von $f_{NIR} < 0.45 \text{ J/cm}^2$ nicht beeinflusst wurde, die Teilchen bei Überschreitung dieses Schwellenwerts jedoch graphitisierten, sich morphologisch veränderten und schlussendlich schrumpften. Dasch (1984) sowie Vander Wal und Jensen (1998) untersuchten die Auswirkungen der Energiedichte auf die optischen Eigenschaften von CNP in Flammen bei der Grundfrequenz von Nd:YAG Lasern und kamen zu dem Schluss, dass Energiedichten $f_{NIR} > 0.20 \text{ J/cm}^2$ Partikelmodifikationen begünstigten. Cenker und Roberts (2017) fanden einen vergleichbaren Schwellenwert an. Witze et al. (2001) stellten bei Verwendung der Frequenzverdoppelten eines Nd:YAG Pulslasers eine signifikante Änderung der Brechungsindex-Streufunktion $F(m, \lambda_{VIS})$ ab Energiedichten von $f_{VIS} > 0.20 \text{ J/cm}^2$ fest. Im Gegensatz dazu konnten Yoder et al. (2005) zeigen, dass bei gleicher Wellenlänge und Unterschreitung von $f_{VIS} = 0.10 \text{ J/cm}^2$ eine Änderung der optischen Teilcheneigenschaften ausgeschlossen werden konnte. Michael et al. (2015) demonstrierten, dass selbst bei einer Repetitionsrate des Lasers von $f_{rep} = 10 \text{ kHz}$ eine Energiedichte von $f_{NIR} = 0.10 \text{ J/cm}^2$ keine morphologischen Veränderungen der Teilchen bewirkte. Dieser Schwellenwert wurde auch von Saffaripour et al. (2015) angegeben. Es gilt jedoch zu beachten, dass marginale Unterschiede in der zeitlichen und räumlichen Laserpulsverteilung, beispielsweise die Pulslänge Δt_L , die angegebenen Schwellenwerte um $> 30 \%$ verändern können (Apicella et al. 2019).

Auf der Grundlage der genannten Studien wurde ein Energiedichtebereich des zweiten, zeitverzögerten Laserpulses der Wellenlänge λ_{NIR} von $f_{NIR} < 0.20 \text{ J/cm}^2$ gewählt, siehe auch Abb. 3.20. Da die Koinzidenz der beiden Abklingsignale in der Doppelpulssequenz in der Regel nicht bei der maximalen Energiedichte des NIR-Pulses auftritt, ist die Wahl des Energiedichtebereichs als konservativ zu betrachten.

Zur Ermittlung einer geeigneten Energiedichte des ersten Laserpulses der Anregungswellenlänge λ_{UV} , bei der Veränderungen optischer, nanostruktureller und morphologischer Teilcheneigenschaften ausgeschlossen werden können, wurde in ersten Experimenten die Energiedichte f_{UV} variiert und $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ via DP-TiRe-LII bestimmt. Die Ergebnisse dieser Studie, die Abb. B.12 zeigt, können mit den Werten von Hagen et al. (2021c)

verglichen werden. Da für die von Hagen et al. (2021c) via 3WE-TiRe-LII ermittelten Werte aufgrund der zeitlichen Mittelung eine Partikelveränderung ausgeschlossen werden kann, lässt sich der Einfluss der Energiedichte des ersten Pulses der Doppelpulsabfolge auf $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ abschätzen. Abbildung B.12 zeigt, dass $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ mit steigender Energiedichte des UV-Laserpulses abnimmt. Diese Beobachtung trifft speziell auf SDS-Ar Teilchen zu. Die Veränderung von SDS-N₂ Partikeln liegt innerhalb der Standardabweichung des von Hagen et al. (2021c) bestimmten Mittelwertes. Die angesprochene Veränderung der optischen Teilcheneigenschaften, einhergehend mit einer Zunahme des Absorptionsvermögens im nahinfraroten Spektralbereich, ist auf eine Zunahme der Länge der in die Primärpartikeln eingebetteten BSU zurückzuführen. Da SDS-Ar Partikeln im Vergleich zu den SDS-N₂ Teilchen aus überwiegend kurzen BSU aufgebaut sind, ist der in Abb. B.12 dargestellte Befund absolut plausibel. Offensichtlich wird bei Energiedichten von $f_{UV} \geq 0.05 \text{ J/cm}^2$ ein Graphitisierungsprozess, so wie er beispielsweise von Vander Wal et al. (1998) beobachtet wurde, induziert. Weiterhin ist der Abbildung aber auch zu entnehmen, dass $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ für $f_{UV} < 0.03 \text{ J/cm}^2$ sehr gut mit den Werten der 3WE-TiRe-LII (Hagen et al. 2021c) übereinstimmt.

Tabelle B.2 listet die Absolutwerte von $E(m, \lambda_{NIR})$ in Abhängigkeit der Anregungswellenlängen $\lambda_{UV} = 266 \text{ nm}$ und 355 nm und der Energiedichte des ersten Laserpulses auf. Die basierend auf Gl. 3.19 abgeleiteten $E(m, \lambda_{NIR})$ stimmen dabei hervorragend mit den von Török et al. (2021) bestimmten Werten überein. Gleichzeitig ordnen sich die experimentell ermittelten Werte in den von Liu et al. (2020) diskutierten Bereich für CNP unterschiedlichster Quellen von $E(m, \lambda_{NIR}) = 0.2 \dots 0.4$ hervorragend ein. Sowohl die Absolutwerte von $E(m, \lambda_{NIR})$ als auch die Primärteilchengrößen CMD_p bestätigen die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Erkenntnisse, dass bei Energiedichten des Laserpulses der Anregungswellenlänge von λ_{UV} von $f_{UV} \geq 0.05 \text{ J/cm}^2$ eine Veränderung der optischen, nanostrukturellen und morphologischen Teilcheneigenschaften nicht auszuschließen ist. Auf Grundlage der gesammelten Erkenntnisse wird der bei $\lambda_{UV} = 266 \text{ nm}$ und 355 nm emittierende Nd:YAG Puls laser der DP-TiRe-LII bei Energiedichten von $f_{UV} = 0.01 \dots 0.02 \text{ J/cm}^2$ betrieben.

Um eine potentielle nanostrukturelle und morphologische Veränderung der Teilchen nach Absorption des UV-Laserpulses weiter zu untersuchen, wurde ein zu Vander Wal und Choi (1999) sowie Apicella et al. (2019) vergleichbares Experiment entworfen, bei dem auf TEM-Gittern aufgebracht-

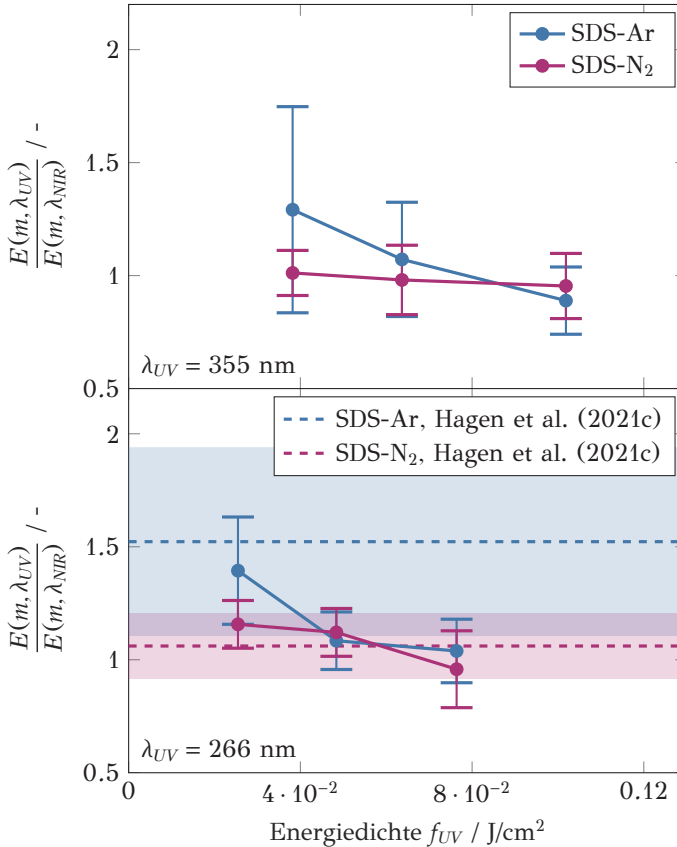


Abbildung B.12: Für variable Energiedichten des ersten Laserpulses der Anregungswellenlängen $\lambda_{UV} = 266 \text{ nm}$, untere Hälfte, und $\lambda_{UV} = 355 \text{ nm}$, obere Hälfte, analysierte $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ für zwei verschiedene CNP-Systeme (Hagen et al. 2022). Dabei werden die ermittelten $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, untere Hälfte, zusätzlich mit Werten von Hagen et al. (2021c) verglichen. Die schattierten Flächen repräsentieren dabei die Standardabweichungen der von Hagen et al. (2021c) abgeleiteten Mittelwerte. Diese wurden mit der 3WE-TiRe-LII bestimmt, wobei eine Partikelveränderung aufgrund der zugrundeliegenden Methodik ausgeschlossen werden kann. Bei der 3WE-TiRe-LII werden unterschiedliche Teilchenensembles mit je einem Puls unterschiedlicher Anregungswellenlängen untersucht.

Tabelle B.2: Abhängigkeit der Absolutwerte der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{NIR})$ und der Primärpartikelgröße CMD_P von der Energiedichte des ersten Laserpulses f_{UV} sowie der beiden, bei der DP-TiRe-LII verwendeten, ultravioletten Anregungswellenlängen, $\lambda_{UV} = 266$ nm und 355 nm, für die zwei von Hagen et al. (2020, 2022) exemplarisch untersuchten CNP-Systeme, SDS-Ar und SDS-N₂.

SDS-Ar			
$\lambda_{UV} = 266$ nm			
$f_{UV} / \text{J/cm}^2$	0.03	0.05	0.08
$E(m, \lambda_{NIR}) / -$	0.23 ± 0.03	0.30 ± 0.10	0.31 ± 0.11
CMD_P / nm	4.35 ± 1.27	4.80 ± 2.05	4.54 ± 2.18
$\lambda_{UV} = 355$ nm			
$f_{UV} / \text{J/cm}^2$	0.04	0.06	0.10
$E(m, \lambda_{NIR}) / -$	0.23 ± 0.03	0.28 ± 0.19	0.34 ± 0.18
CMD_P / nm	4.35 ± 1.27	4.74 ± 2.00	4.49 ± 2.26
SDS-N₂			
$\lambda_{UV} = 266$ nm			
$f_{UV} / \text{J/cm}^2$	0.03	0.05	0.08
$E(m, \lambda_{NIR}) / -$	0.34 ± 0.12	0.35 ± 0.13	0.41 ± 0.21
CMD_P / nm	13.96 ± 8.50	11.70 ± 5.77	10.16 ± 2.66
$\lambda_{UV} = 355$ nm			
$f_{UV} / \text{J/cm}^2$	0.04	0.06	0.10
$E(m, \lambda_{NIR}) / -$	0.34 ± 0.12	0.35 ± 0.17	0.36 ± 0.17
CMD_P / nm	13.96 ± 8.50	11.57 ± 6.28	10.39 ± 2.88

te CNP mit einzelnen Laserpulsen bestrahlt wurden. Anschließend erlaubte die elektronenmikroskopische Untersuchung der Aggregate und Teilchen Rückschlüsse auf etwaige strukturelle Veränderungen. In den referenzierten Studien verwendeten die Autoren vergleichsweise hohe Energiedichten von $f_{NIR} > 0.20 \text{ J/cm}^2$ bei der Grundfrequenz des Nd:YAG Lasers. Zudem wurden die Experimente in Inertgasatmosphäre durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Teilchen mit UV-Laserpulsen der Wellenlängen $\lambda_{UV} = 266$ nm und 355 nm sowie variablen Energiedichten exponiert. Dazu wurden die temperaturstabilen TEM-Gitter in der in Kap. 4.2 vorgestellten optischen Aerosolmesszelle mit einem speziellen Probenhalter fixiert. Im

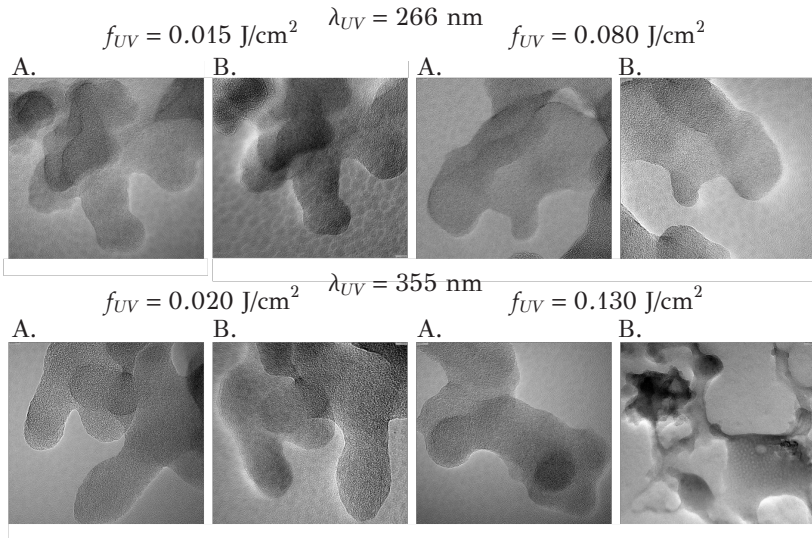


Abbildung B.13: HRTEM Aufnahmen von Aggregaten und Primärteilchen vor, A., und nachdem, B., diese mit einem ultravioletten einzelnen Laserpuls der Wellenlängen $\lambda_{UV} = 266$ nm, obere Hälfte, und $\lambda_{UV} = 355$ nm, untere Hälfte, bei unterschiedlichen Energiedichten bestrahlt wurden (Hagen et al. 2022).

Gegensatz zu den referenzierten Studien erfolgte die Laserpulsabsorption in einem synthetischen Gasgemisch aus 21 vol.-% O_2 und 79 vol.-% N_2 bei Atmosphärendruck. Dieses Vorgehen erlaubte eine synchrone Abschätzung, ob eine partielle Oxidation der CNP während des Laserheizens die Struktur der Teilchen verändert. Vor der Laserpulsabsorption wurde eine initiale Identifizierung ausgewählter Aggregate und Partikeln via HRTEM durchgeführt. Nach der Absorption des Einzelpulses wurden die identischen Teilchen erneut untersucht und mögliche strukturelle Veränderungen ausgewertet. Informationen zu den verwendeten temperaturstabilen TEM-Gittern aus SiO_2 sowie den Transmissionselektronenmikroskopen sind dem Anhangskapitel B.1.4 zu entnehmen. Gemäß Apicella et al. (2019) ist eine potentielle Beeinflussung des TEM-Gitters auf die strukturelle Veränderung der CNP aufgrund der kurzen Pulsdauern und der fast vollständigen Bedeckung der Gitter unwahrscheinlich, aber nicht völlig auszuschließen. Einige Beispielbilder dieser Experimente sind in Abb. B.13 dargestellt.

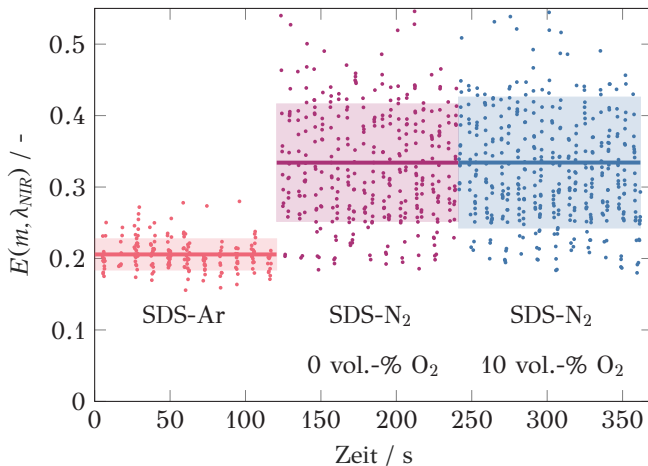


Abbildung B.14: Evaluierung des Einflusses der Zusammensetzung des die Teilchen umgebenden Trägergases auf die gemäß Gl. 3.19 analysierten Absolutwerte von $E(m, \lambda_{NIR})$. Die horizontalen Linien repräsentieren die Mittelwerte, wohingegen die schattierten Bereiche die Standardabweichungen visualisieren. Symbole, Linien und Schattierungen in — repräsentieren das SDS-Ar Aerosol, wohingegen — die Daten der SDS-N₂ Teilchen in reinem Stickstoff darstellt. In — sind die ermittelten Absolutwerte von $E(m, \lambda_{NIR})$ der SDS-N₂ Teilchen in einem Trägergasgemisch aus 90 vol.-% N₂ und 10 vol.-% O₂ visualisiert (Hagen et al. 2022).

Während bei Energiedichten von $f_{UV} \geq 0.05$ J/cm² der Anregungswellenlänge $\lambda_{UV} = 266$ nm in Abb. B.12 und Tab. B.2 Veränderungen der optischen Eigenschaften detektiert werden, ist selbst bei einer Energiedichte von $f_{UV} = 0.08$ J/cm² keine sichtbare Veränderung der Morphologie und Nanostruktur des untersuchten Aggregats zu erkennen. Die Energiedichte bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{UV} = 355$ nm kann bis auf $f_{UV} = 0.13$ J/cm² erhöht werden, ehe eine sichtbare Zerstörung des Aggregats beobachtet werden kann, wie die HRTEM Aufnahme unten rechts, B., der Abb. B.13 verdeutlicht. Unabhängig der abweichenden Schlussfolgerungen für hohe Energiedichten stützen beide Validierungsexperimente die Erkenntnis, dass die Teilcheneigenschaften bei der Laserpulsabsorption von $f_{UV} < 0.02$ J/cm² invariant sind.

In abschließenden Validierungsexperimenten wurde der Einfluss der Zusammensetzung des die Teilchen umgebenden Trägergases auf die Teilcheneigenschaften untersucht. Dabei war es das Ziel, eine mögliche oxidative Degradation der Partikeln in sauerstoffhaltigen Gasgemischen nach

der Laserpulsabsorption ausschließen zu können. Die hohen Temperaturen der Teilchen nach Absorption des energieintensiven Laserpulses könnten in Kombination mit dem sauerstoffhaltigen Gas eine Oxidationsreaktion induzieren. Um dies zu untersuchen, wird, vergleichbar zu den Validierungsexperimenten zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit und Sensitivität der DP-TiRe-LII, den initial in Inertgas getragenen SDS-N₂ Teilchen Sauerstoff beigemischt. Es entsteht ein Aerosol bei dem sich die Gasphase aus 90 vol.-% N₂ und 10 vol.-% O₂ zusammensetzt. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abb. B.14 dargestellt.

Es zeigt sich, dass eine Sauerstoffbeimischung die optischen Teilcheneigenschaften, in diesem Fall exemplarisch $E(m, \lambda_{NIR})$, nicht verändert. Diese Erkenntnis ist in Einklang mit den in Abb. B.13 vorgestellten HRTEM Untersuchungen, bei denen die Aggregate und Primärteilchen in synthetischer Luftatmosphäre mit einzelnen Laserpulsen erhitzt wurden.

Wird auf Grundlage eines experimentell ermittelten zeitlichen Temperaturverlaufs eines vergleichsweise reaktiven CNP mit dem reaktionskinetischen Parametersatz von $k_{0,ox} = 3.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$, $E_A = 143 \text{ kJ/mol}$ und $n_{ox} = 1.0$ ein theoretischer durch Oxidation induzierter Massenverlust berechnet, so ergibt sich ein Wert von 0.02 wt.-%. Dabei wurde eine Maximaltemperatur nach Laserpulsabsorption von $T_P^* = 3500 \text{ K}$ angenommen. Dementsprechend reichen die Zeitskalen der Laserpulsheizung und -kühlung nicht aus, um eine spürbare Oxidation zu bewirken.

Hinzu kommt die thermische Expansion, die die Grundlage des photoakustischen Effekts zur Teilchendetektion darstellt (Haisch 2011), und der Diffusion der Sauerstoffmoleküle an aktive Zentren der BSU entgegen wirkt, siehe hierzu auch das Anhangskapitel C.6.

C | Zur experimentellen Methodik

C.1 Aerosolgeneration via Atomizer-Aerosolgenerator

Die auf Basis unterschiedlicher Synthesestrategien erzeugten CB- und MFS-Partikeln wurden in Filtersystemen gesammelt. Aerosole aus CB- oder MFS-Teilchen, siehe Tab. 4.1, wurden im Anschluss an die Probenahme aus den Syntheseprozessen mit einer von Kuhlmann et al. (2006, 2009) vorgeschlagenen Methode erzeugt. Diese basiert auf einem Atomizer-Aerosolgenerator (AAG). Die Methode erlaubte die Erzeugung eines stabilen Aerosols mit konstanter Aggregatgrößenverteilung und Massenkonzentration für eine Dauer von > 1 h.

Dazu wurde eine definierte Probenmasse von $m_p = 2$ g CB oder $m_p = 0.5$ g MFS in 400 ml VE-Wasser gegeben und anschließend für fünf Minuten mit einer Ultraschallsonotrode, siehe Anhangskapitel B.1.3, dispergiert. Die stabilisierte CNP-Wasser-Suspension wurde mit einem Atomizer-Aerosolgenerator (ATM 220, Topas GmbH) zerstäubt. Die Erzeugung des Sprays erfolgt dabei in einer Zweistoffdüse, wobei als konstanter Eingangsdruck $p = 3$ bar gewählt wurde. Es resultierte ein Aerosolvolumenstrom von $\dot{V}_A = 1.2$ l/min. Als Aerosolträgergas wurde Stickstoff gewählt. Während der Aerosolerzeugung wurde die CNP-Wasser-Suspension mit einem Magnetrührer permanent gerührt, wodurch eine Flüssig-Fest-Phasentrennung verhindert werden konnte.

In der Zweistoffdüse des AAG entsteht ein CNP-Wassertröpfchen-Aerosol mit Tröpfchengrößen von nur wenigen Mikrometern. Die Verweilzeit von < 4 s nach der Aerosolerzeugung bis zur laseroptischen Untersuchung ist laut Carrier et al. (2016) aber vollkommen ausreichend, um die Tröpfchen in der trockenen Stickstoffatmosphäre zu verdampfen und damit einen Quereinfluss von Wassers auf die Absorptionseigenschaften der Partikeln ausschließen zu können.

C.2 Aerosolgeneration via Graphitfunkengenerator

Graphitfunkengeneratoren (engl. *spark-discharge generator*, SDG) beruhen auf einer Funkenentladung zwischen zwei Graphitelektroden (# 15403505, Thermo Fisher Scientific Inc.). Durch Anlegen einer Hochspannung zwischen zwei Graphitelektroden wird gemäß dem Gesetz nach Paschen (1889) ein Überschlagsfunken erzeugt. Aus dem im Funkenplasma verdampfenden Graphit bilden sich durch homogene Nukleation kleinste Primärteilchen mit Durchmessern von $d_P = 2...10$ nm (Hagen et al. 2020). Diese koagulieren, wobei Aggregate mit Trägheitsdurchmessern von $d_G = 20...500$ nm resultieren. Das zwischen den Graphitelektroden strömende inerte Trägergas trägt die gebildeten Partikel aus dem Generator. Sowohl die Verteilung der Trägheitsdurchmesser $P(d_G)$ als auch die der Primärteilchen $P(d_P)$ hängen dabei vom Elektrodenabstand, der Überschlagsspannung, der Entladungsfrequenz und dem Volumenstrom des Inertgases ab (Schwyn et al. 1988, Helsper et al. 1993). Während die Entladungsfrequenz auf Werte von $f_{SDG} < 500$ Hz eingeregelt werden kann, ist die Überschlagsspannung zwischen $U = 1.0...2.5$ kV frei wählbar. Der Volumenstrom des inerten Trägergases ist zwischen $\dot{V}_A = 5...10$ l/min einzustellen. In dieser Arbeit kommt ein Graphitfunkengenerator (GfG-3000, Palas GmbH) zum Einsatz, der sowohl mit Argon als auch mit Stickstoff als Trägergas betrieben werden kann.

Hagen et al. (2020) konnten erstmals zeigen, dass durch Wechsel des inerten Trägergases die nanostrukturelle Konfiguration der gebildeten Teilchen eingestellt werden kann. Teilchen, die in Argon als Trägergas erzeugt wurden, bestanden aus sehr kurzen, gekrümmten BSU. Wurden die Teilchen in Stickstoff synthetisiert, stieg die nanostrukturelle Ordnung der Primärteilchen an. Die BSU waren länger und weniger gekrümmt. Diese instantane Veränderung der nanostrukturellen Konfiguration konnte auf die Manipulation des Funkenplasmas durch Wechsel der Inertgaseigenschaften gemäß dem Gesetz von Paschen (1889) zurückgeführt werden.

C.3 Aerosolsonde zur invasiven *in situ* Probenahme

Abbildung C.1 zeigt Zeichnungen der in Hagen et al. (2023c) vorgestellten Aerosolsonde aus Quarzglas zur Partikelbeprobung.

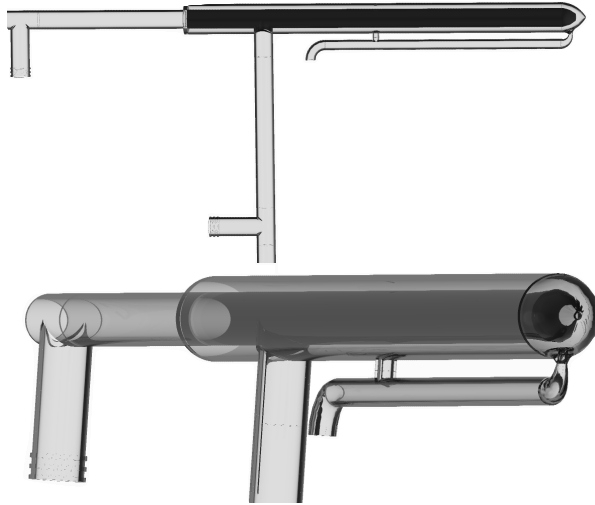


Abbildung C.1: Zeichnungen der in Hagen et al. (2023c) vorgestellten Aerosolsonde zur Entnahme von Teilchenensembles aus Gegenstromflammen.

C.4 Analyse des Verdünnungsverhältnisses der Aerosolsonde

Die exakte Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses DR der Sonde bei gegebenen Randbedingungen ist eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung eines Partikelentnahmesystems. Wie im Hauptteil der Arbeit erwähnt, wurde der von Camacho et al. (2015a) vorgeschlagene Ansatz zur Quantifizierung von DR verfolgt. Dabei wurden Gasproben mit dem Entnahmesystem aus einer reinen Strömung an CO_2 sowie aus einer mit CO_2 verdünnten flachen Vormischflamme (Camacho et al. 2015a) entnommen und mittels Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) quantifiziert. Das Experiment zur Bestimmung von DR ist in Abb. C.2 skizziert.

Gemäß Camacho et al. (2015a) kann DR in den Experimenten wie folgt berechnet werden:

$$DR = \left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}_2}^*} \right) \left(\frac{T_{D,1}}{T_s} \right) \left(\frac{\eta_s}{\eta_{\text{CO}_2}} \right). \quad (\text{C.1})$$

Hierbei ist y_{CO_2} der Molanteil an CO_2 in der bekannten Kalibrierungsprobe, die der CO_2 -verdünnten flachen Vormischflamme und/oder der reinen Strömung an CO_2 entnommen wurde. Der in Kalibrierungsversuchen gemessene Molanteil an CO_2 der verdünnten Probe wird durch $y_{\text{CO}_2}^*$ repräsentiert. $T_{D,1}$ und T_s sind die Temperaturen des Verdünnungsgases und der heißen Flammengasprobe, die in die Sonde eintritt. Gemäß Camacho et al. (2015a) müssen auch die Mischungsviskositäten des zu verdünnenden Flammengases η_s und des Kalibrierungsgases η_{CO_2} berücksichtigt werden.

Beim Austritt aus der Sonde wurde die Konzentration an CO_2 in der Gasströmung mittels QMS, siehe das Folgekapitel C.5, bestimmt. Durch Variation des Druckabfalls über die Spitzenöffnung der Sonde, $\Delta p_0 = p_\infty - p_0$, der mithilfe des Regelventils CV eingestellt werden konnte, wurde auch eine systematische Änderung von DR möglich. Wie von Zhao et al. (2003) und Camacho et al. (2015a) vorgeschlagen, wurde eine empirische Korrelation für

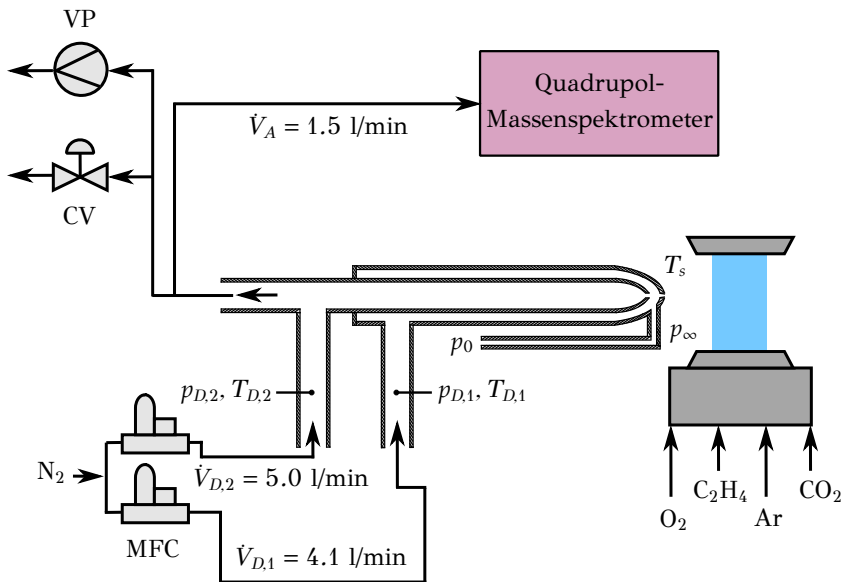


Abbildung C.2: Experiment zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses der entwickelten Aerosolsonde gemäß dem Ansatz von Camacho et al. (2015a). Die Verdünnungsvolumenströme $\dot{V}_{D,1}$ und $\dot{V}_{D,2}$ werden via Massendurchflussregler (MFC) geregelt. Das Partikelentnahmesystem besteht zusätzlich aus einer Vakuumpumpe (VP) und einem Regelventil (CV). (Hagen et al. 2023c)

DR als Funktion von Δp_0 abgeleitet. Diese ist in Abb. C.3 für das entwickelte SONDENSYSTEM dargestellt. Die empirische Korrelation wird durch Anpassung einer logarithmischen Funktion an die experimentell ermittelten DR ermittelt. Sowohl der untersuchte Bereich von DR als auch die Form der Anpassung stimmen mit den Ergebnissen von Zhao et al. (2003) und Camacho et al. (2015a) sehr gut überein. Unter Zuhilfenahme genannter Korrelation kann DR für jede beliebige Randbedingung bestimmt werden.

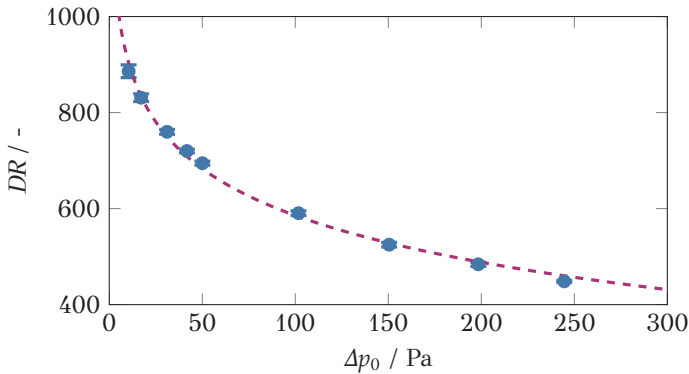


Abbildung C.3: Experimentell ermittelte Verdünnungsverhältnisse DR einschließlich ihrer Standardabweichung als Funktion des Druckabfalls Δp_0 über die Spitzenöffnung des SONDENSYSTEMS, siehe Kap. 4.3.2. In - - - ist die logarithmische Anpassung an die experimentellen Daten dargestellt (Hagen et al. 2023c).

Das Partikelprobenahmesystem inklusive neuartiger Aerosolsonde erlaubt es grundsätzlich Δp_0 und damit auch DR durch Variation der Verdünnungsgasvolumenströme, $\dot{V}_{D,1}$ und $\dot{V}_{D,2}$, oder durch Steuerung des Regelventils beliebig einzustellen. In Hagen et al. (2023c) wurde gezeigt, dass eine Variation der Verdünnungsvolumenströme den in Abb. C.3 gezeigten Wertebereich auf $DR \approx 2000$ erweitern lässt. Dies entspricht gleichzeitig den von Shariatmadar et al. (2022) sowie Shariatmadar und Lindstedt (2023) maximal ermittelten Werten.

Shariatmadar et al. (2022) zeigten für ihr Dual-Port-SONDENSYSTEM eine Abhängigkeit der analysierten Teilchengrößenverteilungen vom Aufteilungsverhältnis zwischen $\dot{V}_{D,1}$ und $\dot{V}_{D,2}$. Vergleichbar zur referenzierten Studie hat die erste Verdünnungsstufe der Sonde, also das initiale Quenchen der Flammengase, einen signifikanten Einfluss auf $P(d_m)$, während die sekundäre

Verdünnung einen geringen Effekt hat. Bei Überschreiten eines Schwellenwerts des primären Verdünnungsvolumenstroms³⁸, der wiederum eine Funktion der treibenden Druckdifferenz ist, hängt $P(d_m)$ nicht weiter von $\dot{V}_{D,1}$ ab. Hagen et al. (2023c) stellten die Hypothese auf, dass beim Überschreiten dieses Schwellenwertes die Gasgeschwindigkeiten aufgrund des minimalen Abstandes zwischen dem Spitzenkonus und dem Innenrohr zu einem sofortigen Quenchen und Verdünnen der Flammengase führte, wodurch $P(d_m)$ invariant und somit unempfindlich gegenüber DR wurde.

Da die Teilchengrößenverteilungen keine systematische Abhängigkeit von DR aufweisen, siehe Hagen et al. (2023c), und der in Abb. C.3 gezeigte Wertebereich mit Shariatmadar et al. (2022) übereinstimmt, wurden die Experimente in dieser Arbeit sowie in Hagen et al. (2023c) mit konstanten Werten für $\dot{V}_{D,1}$, $\dot{V}_{D,2}$ und Δp_0 durchgeführt. Um eine optimale Verdünnung der in die Sonde eintretenden Flammengase zu gewährleisten, wurde ein Druckabfall über die Sondenspitzenöffnung von $\Delta p_0 = 10 \text{ Pa} = \text{const.}$ gewählt, siehe auch Abb. C.3. Aus den Experimenten zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses konnte für diesen Druckverlust eine Verweilzeit des Flammnaerosols in der Sondenspitze von $\approx 2 \text{ ms}$ berechnet werden. Wie im Hauptteil der Arbeit erwähnt, liegt dieser Wert in der Größenordnung von Zhao et al. (2003) und ist demnach ausreichend kurz, um signifikante strukturelle Teilchenveränderungen aufgrund von Oberflächenreaktionen, Koagulation oder thermophoretischer Abscheidung vorzubeugen.

Die Quantifizierung der Unsicherheiten der experimentell bestimmten Verdünnungsverhältnisse ist eine Herausforderung. Die in Gl. C.1 geforderte Messung der Temperaturen und der resultierenden dynamischen Viskositäten an der Sondenspitze sind mit Unsicherheiten behaftet. Außerdem erfolgte die Probenahme aus einem Volumen und nicht aus einer Punktquelle, was die Unsicherheit der Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses erhöht. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung von DR spiegeln sich in der Messgenauigkeit von $P(d_m)$ und folglich auch von f_V wider. Die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen der nichtinvasiven Experimente via TiRe-LII, siehe Hagen et al. (2023c), deutet allerdings auf eine zufriedenstellend akkurate Bestimmung der absoluten Teilchengrößenverteilungen, Volumenbrüche und damit auch des Verdünnungsverhältnisses hin.

³⁸ $\dot{V}_{D,1} \approx 3 \text{ l/min}$ bei $\Delta p_0 = 10 \text{ Pa}$.

C.5 Quadrupol-Massenspektrometer

Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) ermöglichen die Detektion von Gasphasenspezies im sub-ppm Konzentrationsbereich. Die Spezies werden vom Massenspektrometer anhand des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses m/z der ionisierten Atome oder Moleküle bestimmt. Dabei weist jedes Molekül eine charakteristische Fragmentierung auf, wodurch dieses quantifiziert werden kann (Batey 2014). QMS bestehen aus Ionenquelle, Massenfilter und Detektor. Die Ionenquelle besteht aus Iridium-Filamenten, die erhitzt werden, wobei Elektronen emittiert werden (Batey 2014). Diese ionisieren dann wiederum die Gasphase. Die Beschleunigungsspannung beträgt bei dem in dieser Arbeit verwendeten QMS (QGA, Hiden Analytical, Inc.) 70 eV. Vier metallische, davon zwei positiv und zwei negativ geladene Elektroden bilden den Massenfilter. Er dient der Differentierung von Ionen und selektiert somit die Spezies bevor diese schließlich vom Detektor gezählt werden. Dazu wird an jedem Quadrupol eine Kombination aus Gleich- und Wechselspannungen angelegt, so dass nur Ionen mit einem bestimmten m/z den Massenfilter passieren können (Batey 2014). Die selektierten Ionen werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (engl. *secondary electron multiplier*, SEM) detektiert.

Die Kalibrierung des QMS erfolgte mit einer eigens entwickelten Kalibriereinheit bestehend aus unterschiedlichen MFC. Dabei wurden geringe Volumenströme an Kohlenstoffdioxid einem Stickstoffstrom zudosiert. Nach einer Rohrwendel, die als Mischstrecke diente, wurde ein Teilstrom dem QMS zugeführt. Das System erlaubte eine Kalibrierung im Konzentrationsbereich von $y_{\text{CO}_2} = 1 \dots 10^4$ ppm. Kohlenstoffmonoxid wurde auf Basis einer Einpunktkalibrierung mit einem Prüfgas mit $y_{\text{CO}} = 22.5$ ppm quantifiziert.

C.6 Photoakustische Spektroskopie

Zur Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration f_M findet ein photoakustisches Spektrometer (Micro Soot Sensor, AVL List GmbH) Einsatz, das dynamische Messungen mit einer Empfindlichkeit und Detektionsgrenze von $f_M \approx 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermöglicht.

Das Messprinzip der photoakustischen Spektroskopie (PAS) beruht auf dem photoakustischen Effekt (Haisch 2011). Ein modulierter Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda = 808$ nm erwärmt die durch eine Resonanzzelle strömenden,

gasgetragenen CNP periodisch. Dabei wird davon ausgegangen, dass die gesamte absorbierte Photonenergie in Wärme umgewandelt wird. Die periodisch induzierte Erwärmung und Abkühlung der CNP bewirkt eine Ausdehnung und Kontraktion des die Teilchen umgebenden Trägergases. Die modulierte Expansion des Trägergases kann als Schallwelle aufgefasst und mithilfe eines Mikrofons detektiert werden (Haisch 2011). Wird von Volumenabsorbieren ausgegangen, so ist das induzierte akustische Signal, also der Druck p , direkt von der Laserintensität I_0 , den optischen Teilcheneigenschaften, siehe Gl. 2.13, und von der Geometrie der resonanten Zelle, welche mit einem Geometriefaktor K_G erfasst wird, abhängig: $p = f(f_M, I_0, MAC(\lambda), K_G)$. Die zylindrische Resonanzzelle des photoakustischen Spektrometers ist an den Enden der Zelle erweitert, wodurch sich im akustischen Resonator eine stehende Akustikwelle ausbilden kann. Diese weist Druckmaxima und -minima auf. Um die maximale Sensitivität des Messgeräts sicherzustellen, wird das Mikrophon am Druckmaximum in der Mitte der Zelle positioniert. Die Resonanzfrequenz wird wiederum von der Länge der Resonanzzelle bestimmt. Dabei sollte die Gesamtlänge des Zellraumes ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge des gewählten Lasers sein (Schindler et al. 2004, Haisch 2011). Das detektierte Signal des photoakustischen Spektrometers wird gravimetrisch kalibriert (Schindler et al. 2004) und erlaubt dann die Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration f_M .

C.7 Thermogravimetrische Analyse

Die Reaktivitätsanalyse via Temperatur-programmierter Oxidation (Hagen et al. 2020, 2021a,c) sowie die Einzelpartikeloxidation (Hagen et al. 2021b) wurden in einer Thermowaage (TG 209 F1 Libra der Firma, Netzsch Gerätebau GmbH) durchgeführt. Dabei fand ein Al_2O_3 ummantelter Probenhalter für oxidative Atmosphären Einsatz. Des Weiteren wurden Probenriegel aus Al_2O_3 verwendet.

C.7.1 Reaktivitätsanalyse via Temperatur-programmierter Oxidation

In TPO-Experimenten wurde stets eine initiale Probenmasse von $m_{P0} = 2 \pm 0.2$ mg untersucht. Die Proben wurden nach einer kurzen Spülphase mit Stickstoff in einer oxidativen Atmosphäre bestehend aus 95 vol.-% N_2 und

5 vol.-% O_2 von Raumtemperatur auf $T_{ox} = 1200$ K dynamisch hochgeheizt. Der Volumenstrom betrug sowohl in der Spül- als auch in der Oxidationsphase stets $\dot{V} = 0.1$ l/min. Als konstante Aufheizrate wurde $\beta = 5.0$ K/min gewählt. Weitere Details der TPO-Experimente können Hagen et al. (2020, 2021a,c) entnommen werden.

Optional kann die Thermowaage mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) gekoppelt werden (Tensor 27 & TGA-IR, Bruker Corporation). Die bei den Reaktionen in der Thermowaage gebildete Gasphase wurde dabei über einen auf $T = 500$ K beheizten Heizschlauch in die Gaszelle des FTIR geleitet und dort minütlich analysiert, wobei lediglich die Konzentrationen von CO und CO_2 bestimmt wurden.

C.7.2 Einzelpartikeloxidation: Thermogravimetrische Analyse als Oxidationsreaktor

Die schrittweisen Einzelpartikeloxidationsexperimente (Hagen et al. 2021b) wurden ebenfalls in der oben genannten Thermowaage durchgeführt. Das mit CNP beladene temperaturstabile TEM-Gitter aus SiO_2 wurde dazu in einem oxidationsbeständigen Probenriegel aus Al_2O_3 platziert. Hinweise zu den verwendeten, temperaturstabilen TEM-Gittern sowie den Elektronenmikroskopen sind dem Anhangskapitel B.1.4 zu entnehmen. Vor den Experimenten wurde der verwendete Probenriegel bei $T_{ox} = 1300$ K in oxidativer Atmosphäre ausgeheizt und so von etwaigen Verunreinigungen befreit.

Anschließend wurde der Tiegel inklusive des TEM-Gitters aus SiO_2 auf dem Probenhalter der Thermowaage platziert und mit einer schnellen Heizrate von $\beta = 300$ K/min auf die Oxidationstemperatur von $T_{ox} = 850$ K erhitzt. Der sich anschließenden isothermen Oxidation mit einer Dauer von $t_{ox} = 180$ s folgte eine rasche Abkühlung in einem reinen Stickstoffstrom. Sowohl das Aufheizen als auch die isotherme Oxidation wurden in 5 Vol.-% O_2 und 95 Vol.-% N_2 durchgeführt, sodass sich für jeden der Oxidationsschritte eine Gesamtoxidationszeit von $t_{ox} = 300$ s ergab. Beim Erhitzen in inerten Atmosphären, wobei verschiedene Gase wie Ar, He oder N_2 getestet wurden, konnte ein Zerschlagen des TEM-Gitters beobachtet werden (Hagen et al. 2021b). Dieses war höchstwahrscheinlich auf den Gasaustausch zurückzuführen. Aus diesem Grund wurde auch der Aufheizprozess in oxidativer Atmosphäre, N_2+O_2 , durchgeführt.

Der Einfluss der TEM-Gitter aus SiO_2 auf die Oxidationskinetik wurde im Vorfeld ebenfalls evaluiert. Hierzu wurden drei CNP-Systeme unterschied-

licher nanostruktureller Topologie und Reaktivität, siehe auch Hagen et al. (2021b), mit unterschiedlichen Massenverhältnissen an SiO_2 Partikeln eines Durchmesserbereichs von 10...30 μm in TPO-Experimenten oxidiert, siehe hierzu das vorige Unterkapitel C.7.1. Dabei wurden enge Feststoff-Feststoff-Kontaktbedingungen, siehe Stanmore et al. (2001), hergestellt. Resultat der Validierungsexperimente war, dass die SiO_2 Partikeln die Oxidationskinetik der Kohlenstoffnanopartikeln - unabhängig ihrer nanostrukturellen Konfiguration - nicht beeinflussten.

D | Zu den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & strukturassozierten Eigenschaften

D.1 Zur Charakterisierung der Struktur von Kohlenstoffnanopartikeln

D.1.1 Struktur der Aggregate

Abbildung D.1 zeigt die aus den Verteilungen des Mobilitätsdurchmessers $P(d_m)$ transformierten Verteilungen des Gyrationdurchmessers $P(d_G)$ der untersuchten CNP-Systeme, die via SDG und AAG in der Gasphase dispergiert wurden, siehe hierzu Kap. 4.2. Die Transformation erfolgte unter Anwendung der empirischen Korrelation von Mackowski (2006), siehe Gl. 3.14.

D.1.2 Struktur der Primärteilchen

Abbildung D.2 zeigt die spezifischen Oberflächen der analysierten CNP-Systeme in Abhängigkeit der geometrischen Mittelwerte der Primärteilchengrößenverteilungen, die mit Hilfe von HRTEM und der in Kap. 3.1.4.4 vorgestellten Mikrostrukturanalyse bestimmt wurden. Es zeigt sich, dass die Werte in guter Näherung invers proportional zueinander sind - eine Tatsache, die in der Diskussion im Hauptteil des Kap. 5.1.2 aufgegriffen und erläutert wird.

Des Weiteren zeigt Abb. D.3 das Paritätsdiagramm der geometrischen Mittelwerte der via HRTEM und TiRe-LII bestimmten logarithmisch normalverteilten Primärpartikelgrößenverteilungen unterschiedlicher CNP-Systeme.

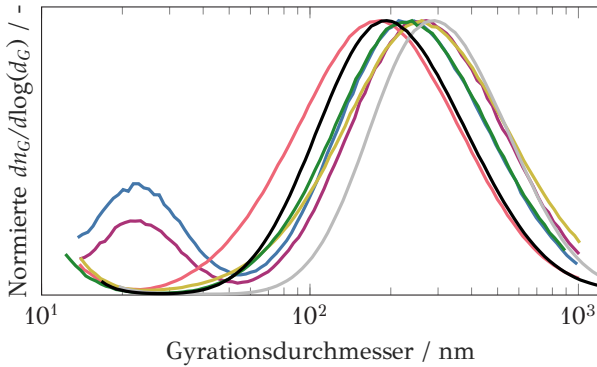


Abbildung D.1: Aus Verteilungen des Mobilitätswertes transformierte und normierte Verteilungen des Gyrationdurchmessers von — MFS-iOCT — MFS-E20 — CB-P85 — CB-P90 — CB-SB250 — SDS-N₂ sowie — SDS-Ar. Die Verteilungen der Mobilitätswerte wurden Hagen et al. (2021c) entnommen. Zur Transformation wurde die empirische Korrelation von Mackowski (2006) verwendet, siehe Gl. 3.14, wobei $k_f = 1.44$ und $D_f = 1.75$ gewählt wurden.

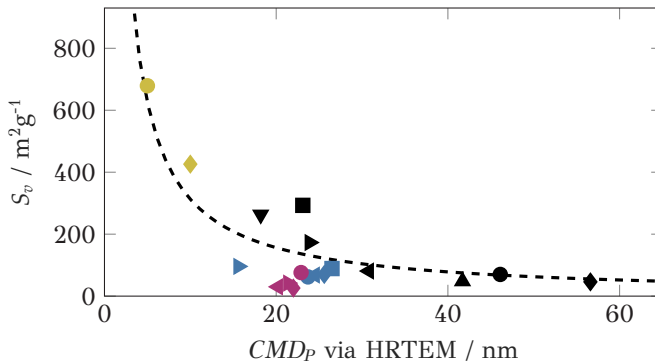


Abbildung D.2: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der geometrischen Mittelwerte der via HRTEM bestimmten logarithmisch-normalverteilten Primärpartikelgrößenverteilungen unterschiedlicher CNP-Systeme. Die in - - - dargestellte Anpassung gehorcht $S_v(CMD_P) = C_{fit} CMD_P^{-1}$, wobei $C_{fit} = const.$ Die Güte der Anpassung kann mit einem Korrelationskoeffizienten nach Pearson von $r(n = 18) = 0.87$ bewertet werden. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

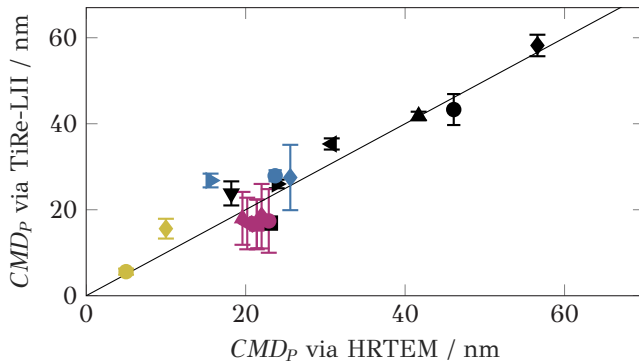


Abbildung D.3: Paritätsdiagramm der geometrischen Mittelwerte der via HRTEM und TiRe-LII abgeleiteten logarithmisch-normalverteilten Primärpartikelgrößenverteilungen unterschiedlicher CNP-Systeme. Die in Hagen et al. (2021c) dargestellten Werte wurden durch GDIS-Partikelsysteme (Hagen et al. 2023a) ergänzt. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

Dabei zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung der via invasiver *ex situ* und nichtinvasiver *in situ* Messtechnik bestimmter Teilchengrößenverteilungen, die auch in Hagen et al. (2021c) vorgestellt wurde und die Erkenntnisse von Vander Wal et al. (1999) bestätigt.

Wie im Hauptteil der Arbeit erwähnt, fasst Tab. D.1 die meso- und mikrostrukturellen Eigenschaften der analysierten Partikelsysteme zusammen.

D.1.3 Nanostrukturelle Konfiguration

Die Abb. D.4 zeigt die Abhängigkeit des C/H-Verhältnisses von der mittleren Tortuosität sowie vom mittleren Separationsabstand.

Wie im Hauptteil erwähnt, impliziert eine Tortuosität $\tau > 1$ eine Krümmung der Basisstruktureinheiten und damit den Einbau von Fünf- und Siebenringen in die Molekülcluster. Speziell Fünfringe reduzieren die Anzahl randständiger Positionen im BSU-Netzwerk und bewirken damit ein Anwachsen des C/H-Verhältnisses. Diese Tatsache liefert eine Begründung für die sehr gute Korrelation zwischen der mittleren Tortuosität und dem C/H-Verhältnis.

Abbildung D.4 zeigt des Weiteren die moderate Korrelation zwischen dem mittleren Separationsabstand und dem C/H-Verhältnis. Da die Häufigkeitsverteilung des Separationsabstandes das globale C/H-Verhältnis nicht

Tabelle D.1: Meso- und mikrostrukturelle Eigenschaften der in Tab. 4.1 vorgestellten und in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffnanopartikelsysteme.

	CMD_G / nm	$S_v / \text{m}^2/\text{g}$	CMD_P / nm	$\sigma_{g,P} / -$
MFS-iOCT	205	62	23.7	1.40
MFS-E20	237	70	25.6	1.32
MFS-T10	-	68	24.5	0.74
MFS-C ₂ H ₂	-	96	15.6	1.34
MFS-iOCT**	-	89	26.5	1.28
CB-C ₂ H ₂	256	70	46.1	1.39
CB-P25	235	46	56.6	1.22
CB-P45	215	81	30.8	1.34
CB-P85	175	173	23.9	1.40
CB-P90	261	293	23.1	1.45
CB-SB250	230	48	41.7	1.47
CB-S170	263	263	18.2	1.34
SDS-Ar	305	679	5.0	1.40
SDS-N ₂	202	426	15.0	1.40
GDIS-SOI310	-	76	22.9	1.42
GDIS-SOI280	-	26	22.0	1.35
GDIS-SOI250	-	30	20.2	1.42
GDIS-SOI220	-	42	21.4	1.36
GDIS-SOI220**	-	-	21.4	1.35
GDIS-RI _{min}	-	-	19.6	1.47

direkt beeinflusst, ist von einer indirekten Abhängigkeit der Größen auszugehen. So ist beispielsweise die mittlere Länge der Struktureinheiten und die Tortuosität mit dem Separationsabstand korreliert. Gekrümmte, kurze BSU bewirken eine Zunahme des Abstandes zwischen den Schichten, da eine geordnete Stapelung - wie im kristallinen Grenzfall von Graphit - nicht weiter möglich ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die moderate Korrelation zwischen dem mittleren Separationsabstand und dem C/H-Verhältnis eine Folge der bereits erwähnten Abhängigkeiten zwischen Strukturgröße, Tortuosität sowie C/H-Verhältnis ist, siehe Abb. 5.7 und D.4.

Tabelle D.2 fasst das globale C/H-Verhältnis sowie den molaren Sauerstoffanteil der analysierten Partikelsysteme zusammen. Die nachfolgende Tab. D.3 listet die nanostrukturellen Teilcheneigenschaften auf. Hierbei ist Λ_{90} das neunte Dezil von $P(\Lambda)$.

D.2 Zu den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & optischen Teilcheneigenschaften

Die Abb. D.5 und D.6 zeigen TiRe-LII Abklingsignale der 3WE-TiRe-LII. In Kap. 3.2.2.2 wird gezeigt, dass im Fall zeitlicher Koinzidenz die Verhältnisse $E(m, \lambda_{VIS})/E(m, \lambda_{NIR})$ und $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{VIS})$ unter Zuhilfenahme der zur Anregung der Signale notwendigen Laserpulsenergiedichten berechnet werden können. Die resultierenden Verhältnisse sind für die beiden exemplarisch ausgewählten Partikelsysteme ebenfalls dargestellt.

D.3 Zu den Korrelationen zwischen Strukturmerkmalen & dem Reaktivitätsindex der Teilchen

Der Einfluss der mikro- und nanostrukturellen Strukturmerkmale auf die Reaktivität der Teilchen ist im Hauptteil der Arbeit diskutiert.

Al-Qurashi und Boehman (2008) erwähnten jedoch zusätzlich, dass ein erhöhter Anteil volatiler, auf der Teilchenoberfläche adsorbierter Spezies, die Oxidationsgeschwindigkeit erhöhen könnte. Die Hypothese lautete, dass bei der Oxidation der flüchtigen Bestandteile auf der Oberfläche der Partikeln

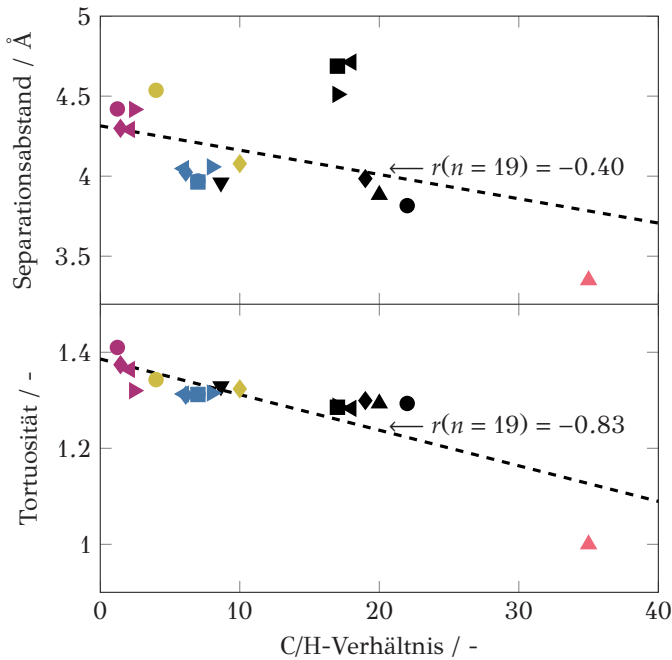


Abbildung D.4: C/H-Verhältnis in Abhängigkeit des mittleren Separationsabstandes zwischen den Basisstruktureinheiten $\bar{\chi}$ und der mittleren Tortuosität $\bar{\tau}$ unter Angabe der Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

genügend Energie freigesetzt wird, um die Oxidationsreaktion von BSU einzuleiten.

Der Einfluss volatiler Spezies auf den Reaktionsablauf der Oxidation von CNP zeigt Abb. D.8. Es kann gezeigt werden, dass die mit PAK beschichteten Partikeln im Vergleich zu den unbeschichteten Partikeln keine Unterschiede in der Reaktivität aufweisen. Durch Kopplung der Thermo- waage mit Massenspektrometrie, QMS, siehe Appel et al. (2021), ließ sich außerdem nachweisen, dass PAK bei steigender Temperatur desorbieren, also ohne chemische Reaktion in die Gasphase übergehen. Auch für motorisch generierte Partikeln kann ein Einfluss der volatilen Bestandteile auf die Oxidation ausgeschlossen werden (Koch et al. 2020, 2022).

Tabelle D.2: C/H-Verhältnis und molarer Sauerstoffanteil der in Tab. 4.1 vorgestellten und in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffnanopartikelsysteme.

	C/H-Verhältnis / -	Sauerstoffanteil / %
MFS-iOCT	7.0	1.56
MFS-E20	6.1	1.14
MFS-T10	6.0	3.16
MFS-C ₂ H ₂	8.0	5.0
MFS-iOCT**	7.0	1.14
CB-C ₂ H ₂	22.0	0.69
CB-P25	19.0	0
CB-P45	18.0	1.05
CB-P85	17.0	1.81
CB-P90	17.0	1.28
CB-SB250	20.0	0.54
CB-S170	8.7	4.59
SDS-Ar	4.0	10.57
SDS-N ₂	10.0	5.14
GDIS-SOI310	1.2	0.14
GDIS-SOI280	1.5	0.10
GDIS-SOI250	2.1	0.12
GDIS-SOI220	2.4	0.10
GDIS-SOI220**	-	-
GDIS-RI _{min}	-	-

Weiter schlussfolgerten Al-Qurashi und Boehman (2008) unter Einbeziehung der Erkenntnisse von Lee et al. (2002), dass kleine Aggregatdurchmesser und große fraktale Dimensionen die Oxidationsreaktivität von CNP erhöhen. Auch Higgins et al. (2002, 2003) zeigten, dass mit einer Reduktion des Mobilitätsdurchmessers der Aggregate auch eine Zunahme der Reaktionsfreudigkeit einherging. Die Ergebnisse von Ma et al. (2013) stützen diese Erkenntnisse nur teilweise. Die Autoren beobachteten zwar ebenfalls einen Anstieg der Reaktivität für kleinere Aggregate, dieser war jedoch nicht ausgeprägt.

Tabelle D.3: Nanostrukturelle Eigenschaften der in Tab. 4.1 vorgestellten und in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffnanopartikelsysteme.

	$\bar{\Lambda} / \text{\AA}$	$\Lambda_{90} / \text{\AA}$	$\bar{\tau} / -$	$\bar{\chi} / \text{\AA}$
MFS-iOCT	5.35	7.82	1.31	3.97
MFS-E20	5.24	7.21	1.31	4.02
MFS-T10	5.10	7.43	1.31	4.05
MFS-C ₂ H ₂	5.18	7.14	1.32	4.06
MFS-iOCT**	5.23	7.74	1.31	3.96
CB-C ₂ H ₂	6.56	10.72	1.29	3.82
CB-P25	6.07	8.67	1.30	3.98
CB-P45	5.82	8.22	1.28	4.71
CB-P85	5.37	7.87	1.29	4.51
CB-P90	5.46	8.06	1.29	4.69
CB-SB250	6.15	9.89	1.29	3.88
CB-S170	5.16	7.12	1.33	3.96
SDS-Ar	5.02	6.32	1.34	4.54
SDS-N ₂	5.12	6.74	1.32	4.08
GDIS-SOI310	4.93	7.03	1.41	4.42
GDIS-SOI280	5.14	7.45	1.37	4.29
GDIS-SOI250	5.35	7.95	1.36	4.30
GDIS-SOI220	5.68	8.75	1.32	4.16
GDIS-SOI220**	5.34	8.03	1.33	4.26
GDIS-RI _{min}	5.76	9.02	1.36	4.36

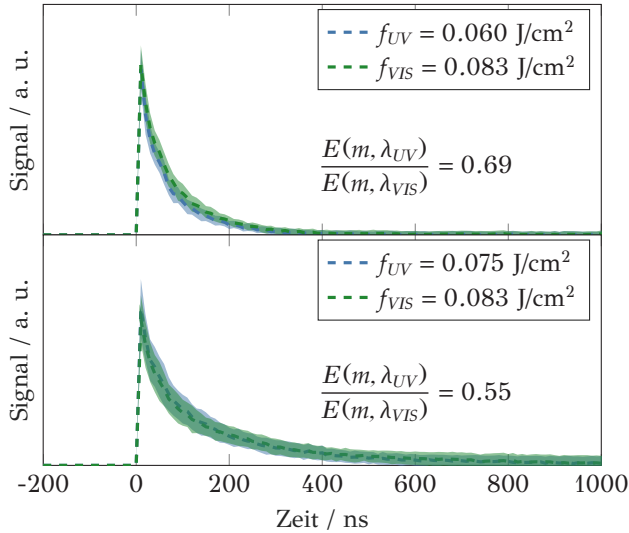


Abbildung D.5: Koinzidenz der TiRe-LII Abklingsignale in gestrichelten Linien einschließlich ihrer Standardabweichung als getönte Fläche von MFS-E20, oben, und CB-C₂H₂, unten. Hierbei ist ■ das von λ_{UV} und ■ das von λ_{VIS} Laserpulsen induzierte Signal der 3WE-TiRe-LII. Die Legende zeigt die Laserpulsenergiegedichten, die zur Generierung der Abklingsignale erforderlich waren und demnach zur Berechnung von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{VIS})$ gemäß Gl. 3.22 dienen. (Hagen et al. 2021c)

Der Einfluss der Mesostruktur auf die Oxidation wird im Rahmen dieser Arbeit nur partiell untersucht. Anhand der Strukturveränderung der Aggregate während der Niedertemperaturoxidation im Störungsrohrreaktor können diesbezüglich jedoch einige Erkenntnisse abgeleitet werden, siehe Kap. 6.2.2. Als erstes Indiz, dass die zuvor getroffenen Erkenntnisse nur bedingt bestätigt werden können, dient Abb. D.7, die die Trägheitsdurchmesser der untersuchten Teilchensysteme als Funktion des Reaktivitätsindex darstellt. Hierbei kann keine systematische Abhängigkeit zwischen den beiden Größen festgestellt werden.

Die katalysierte Oxidation kann in dieser Arbeit auf Grund der Wahl der Partikelsysteme ausgeschlossen werden. Lediglich für die im Kolbenmotor synthetisierten Teilchen, siehe Tab. 4.1 beziehungsweise Kap. 7, kann der Einfluss von katalytisch-aktiven anorganischen Partikeleinschlüssen auf das Reaktivitätsverhalten jedoch nicht vorab ausgeschlossen werden, wes-

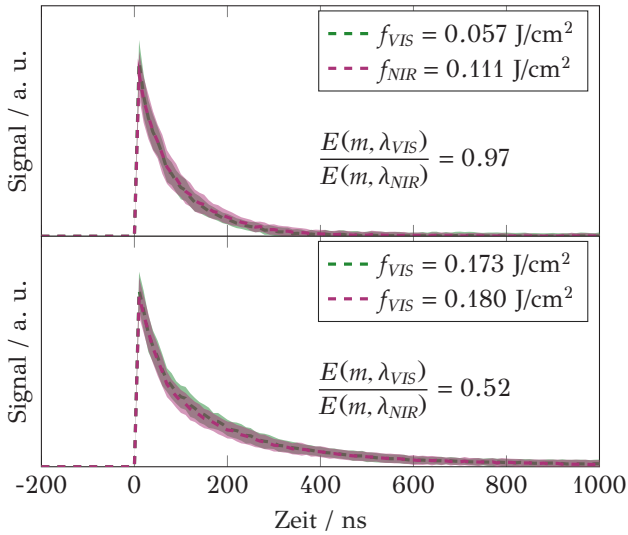


Abbildung D.6: Siehe hierzu Abb. D.5, jedoch mit dem von ■ λ_{VIS} und mit dem von ■ λ_{NIR} Laserpulsen induzierten Signal.

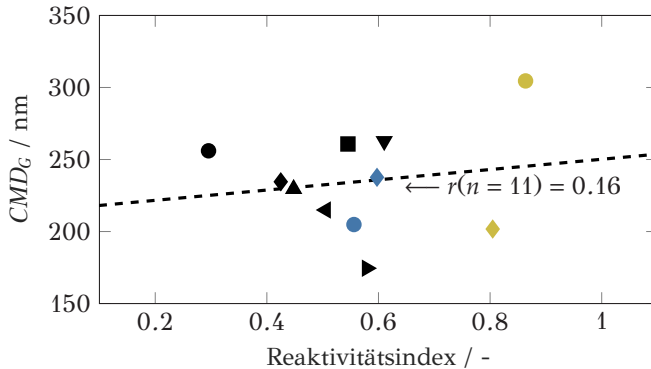


Abbildung D.7: Geometrisches Mittel der Trägheitsdurchmesserverteilung in Abhängigkeit des Reaktivitätsindex und unter Angabe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Die Symbole und Symbolfarben sind anhand von Tab. 4.1 den untersuchten Teilchensystemen zuzuordnen.

halb dieser Beweis via energiedispersiver Röntgenspektroskopie angetreten werden muss (Hagen et al. 2023a).

Die Tab. D.4 zeigt abschließend die kinetischen Parametersätze und die daraus abgeleiteten Reaktivitätsindizes für die in Tab. 4.1 vorgestellten Kohlenstoffnanopartikelsysteme.

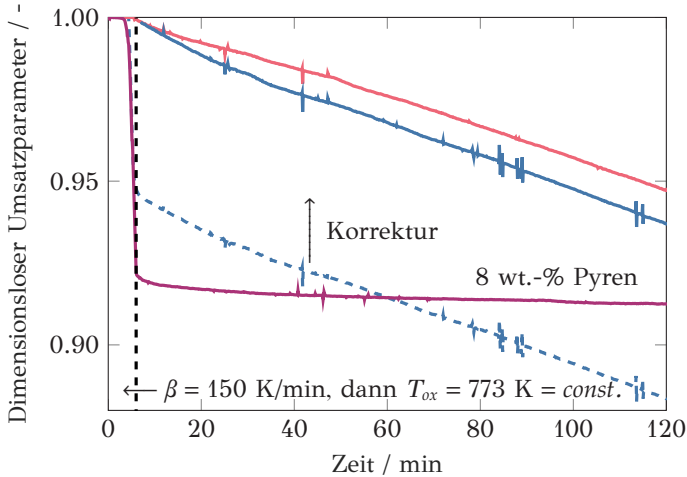


Abbildung D.8: Zeitaufgelöster dimensionsloser Umsatzparameter a während eines isothermen thermoanalytischen Experiments bei $T_{ox} = 773 \text{ K} = \text{const.}$ in der Thermowaage. Die CNP wurden mit einer Heizrate von $\beta = 150 \text{ K/min}$ in N_2 auf T_{ox} geheizt. Werden dem Reaktionsgas anschließend 5 vol.-% Sauerstoff beigemischt ergibt sich die in — gezeigte Gerade, die die isotherme Partikeloxidation repräsentiert. Werden die Teilchen mit Pyren beschichtet und das Experiment wiederholt, so resultiert der in - - - gezeigte Kurvenverlauf. Wird dieser gegen den Massenverlust beim Aufheizen in inerter Atmosphäre korrigiert, so ergibt sich der in — dargestellte Verlauf. Da die Reaktionsgeschwindigkeit da/dt der mit Pyren beschichteten Teilchen, der der unbeschichteten Partikeln entspricht, ist eine von PAK katalysierte Oxidation auszuschließen. Abschließend ist in — die in diesem Zusammenhang untersuchte thermische Desorption von Pyren in inerter Atmosphäre gezeigt. Dieses Experiment erlaubt einen Rückschluss auf die adsorbierte Pyrenmassenkonzentration.

Tabelle D.4: Kinetische Parametersätze und die daraus abgeleiteten Reaktivitätsindizes für die in Tab. 4.1 vorgestellten Kohlenstoffnanopartikelsysteme.

	$x_P / -$	$k_{0,ox} / s^{-1}$	$E_A / kJ/mol$	$\gamma / -$	$RI / -$
Graphit	1.00	$6.00 \cdot 10^5$	196	0.90	0.556
MFS-iOCT	1.00	$3.75 \cdot 10^5$	150	1.00	0.556
MFS-E20	1.00	$3.75 \cdot 10^5$	148	0.75	0.597
MFS-T10	1.00	$3.41 \cdot 10^5$	146	0.90	0.602
MFS-C ₂ H ₂	1.00	$3.50 \cdot 10^5$	143	1.00	0.642
MFS-iOCT**	1.00	$3.75 \cdot 10^5$	147	1.00	0.595
CB-C ₂ H ₂	1.00	$6.00 \cdot 10^5$	173	1.00	0.295
CB-P25	1.00	$3.75 \cdot 10^5$	160	1.00	0.425
CB-P45	1.00	$3.75 \cdot 10^5$	155	0.75	0.506
CB-P85	1.00	$3.54 \cdot 10^5$	149	0.75	0.579
CB-P90	1.00	$4.58 \cdot 10^5$	154	0.60	0.545
CB-SB250	1.00	$5.00 \cdot 10^5$	162	0.60	0.448
CB-S170	1.00	$3.33 \cdot 10^5$	146	0.80	0.610
SDS-Ar	0.38	1.67	39.9	1.20	0.864
	0.48	$3.17 \cdot 10^3$	96.4	1.20	
	0.15	$4.58 \cdot 10^5$	152	1.00	
SDS-N ₂	0.19	1.67	39.9	1.25	0.595
	0.21	$3.17 \cdot 10^3$	96.4	0.95	
	0.60	$4.58 \cdot 10^5$	152	1.00	
GDIS-	0.08	$1.67 \cdot 10^5$	94.0	1.10	1.000
SOI310	0.63	$2.50 \cdot 10^5$	123	1.10	
	0.29	$3.33 \cdot 10^5$	141	1.00	
GDIS-	0.08	$1.67 \cdot 10^5$	94.0	1.10	0.964
SOI280	0.42	$2.50 \cdot 10^5$	123	1.10	
	0.50	$3.33 \cdot 10^5$	141	1.00	
GDIS-	0.05	$1.67 \cdot 10^5$	102	1.20	0.881
SOI250	0.35	$2.50 \cdot 10^5$	124	1.10	
	0.60	$3.33 \cdot 10^5$	141	1.00	

Fortsetzung von **Tabelle D.4.**

	$x_P / -$	$k_{0,ox} / \text{s}^{-1}$	$E_A / \text{kJ/mol}$	$\gamma / -$	$RI / -$
GDIS-	0.05	$1.67 \cdot 10^5$	102	1.20	0.743
SOI220	0.20	$2.50 \cdot 10^5$	124	1.10	
	0.75	$3.33 \cdot 10^5$	142	1.00	
GDIS-	0.05	$1.67 \cdot 10^5$	102	1.20	0.838
SOI220**	0.10	$2.50 \cdot 10^5$	124	1.10	
	0.85	$3.33 \cdot 10^5$	138	1.00	
GDIS-RI _{min}	1.00	$3.33 \cdot 10^5$	145	1.00	0.611

E | Zur Dynamik der Strukturveränderung bei Partikelbildung & -oxidation

E.1 Zur Teilchenbildung in Gegenstromflammen

Ausgehend von der Keimbildungsgrenze nimmt der Volumenbruch der Gegenstrom-Diffusionsflammen mit Erhöhung des Brennstoffmassenanteils und/oder der Reduktion der Streckungsrate zu, was zahlreiche Studien³² bestätigten. Die zeitliche Änderung des Volumenbruchs kann mit dem für Vorschmischflammen abgeleiteten Ausdruck für eine Reaktion erster Ordnung anschaulich erläutert werden (Bockhorn et al. 1985, Schäfer et al. 1995):

$$\frac{df_V}{dt} = k_{SG} (f_V^\infty - f_V) . \quad (\text{E.1})$$

Hierbei ist k_{SG} der Geschwindigkeitskoeffizient des Oberflächenwachstums, der unabhängig von der Wahl des Brennstoffs ist (Mätzing und Wagner 1988), dessen Temperaturabhängigkeit aber über einen Ansatz nach Arrhenius (1889) beschrieben werden muss (Bockhorn et al. 1985). Der sich final einstellende Volumenbruch f_V^∞ hängt hingegen vom Druck, der Stöchiometrie, der Brennstoffart sowie der Temperatur ab (Böhm et al. 1992). Unter der Annahme, dass k_{SG} in der Zeit invariant ist, kann Gl. E.1 nun integriert werden, wobei:

$$f_V = f_V^\infty [1 - \exp(-k_{SG} t)] \quad (\text{E.2})$$

resultiert (Schäfer et al. 1995, Suntz 1999). Aus dem Ausdruck kann die im Hauptteil diskutierte Proportionalität zwischen dem Volumenbruch und der Streckungsrate abgeleitet werden:

$$f_V \propto 1 - \exp(-a_2^{-1}) . \quad (\text{E.3})$$

Weiter kann unter Zuhilfenahme der Koagulationsgleichung nach Smoluchowski (1916) die zeitliche Änderung der Teilenzahl beschrieben werden:

$$\frac{dN_P}{dt} = -k_C N_P^2 . \quad (\text{E.4})$$

Hierbei ist k_C die Geschwindigkeitskonstante der Koagulation, die wiederum von der Temperatur mit $k_C \propto \sqrt{T}$ und den Durchmessern der i -ten Koagulationsteilnehmer, also PAK, Molekülcluster oder Partikeln, mit $k_C \propto \sqrt{d_i}$ abhängig ist (Haynes und Wagner 1981, Baumgärtner et al. 1983). Im vorliegenden Fall ist $d_i = d_P$. Wird die Geschwindigkeitskonstante der Koagulation nun in erster Näherung als zeitlich unabhängig betrachtet - eine Annahme die für diese Zwecke vertretbar erscheint -, so kann Gl. E.4 über die Zeit integriert werden. Unter Berücksichtigung, dass $N_P^\infty = 1$ ist, ergibt sich:

$$N_P = \frac{1}{k_C t + 1} . \quad (\text{E.5})$$

Weiter entspricht der Volumenbruch dem Volumen des Teilchenensembles innerhalb eines definierten Gasvolumens. Unter der Annahme einer monodispersen Verteilung kann geschrieben werden:

$$f_V = \frac{N_P \pi d_P^3}{6 V_g} . \quad (\text{E.6})$$

Durch Umstellen und Einsetzen der Gl. E.2 und E.5 in Gl. E.6 ergibt sich für die zeitliche Änderung der Primärteilchengröße unter der Annahme eines zeitinvarianten Geschwindigkeitskoeffizienten der Koagulation:

$$d_P(t) = \sqrt[3]{6 \pi^{-1} V_g f_V^\infty (k_C t + 1) [1 - \exp(-k_{SG} t)]} . \quad (\text{E.7})$$

Die Erkenntnisse hierzu werden im Hauptteil der Arbeit, siehe Kap. 6.1.1, diskutiert.

E.1.1 Mikrostrukturebene

Abbildung E.1 zeigt die via Aerosolsonde und differentieller Mobilitätsanalyse ermittelten Teilchengrößenverteilungen für drei Gegenstrom-Diffusionsflammen mit variabler Streckungsrate und konstantem Brennstoffmassenanteil. Die Größenverteilungen sind exemplarisch nur für $HA_{FD} = 6.0$ mm gezeigt. Die Entwicklung entlang der axialen Flammenpositionen gleicht der Variati-

on des Brennstoffmassenanteils und ist in Abb. 6.4 oder Hagen et al. (2023c) zu verfolgen. Wie zu erwarten, verschiebt sich das Maximum der Verteilungen mit reduzierter Streckungsrate, also wachsender Verweilzeit, zu größeren Teilchendurchmessern. Die Abhängigkeit des sich entwickelnden Volumenbruchs von der Streckungsrate wird im Hauptteil der Arbeit diskutiert.

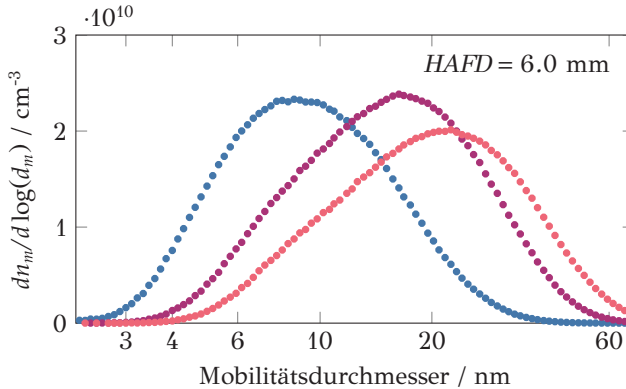


Abbildung E.1: Bei $HAFD = 6.0 \text{ mm}$ mittels Aerosolsonde und differentieller Mobilitätsanalyse bestimmte Teilchengrößenverteilungen für drei Streckungsraten, — $a_2 = 70 \text{ s}^{-1}$, — $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$, — $a_2 = 50 \text{ s}^{-1}$, und einen konstanten Brennstoffmassenanteil von $Y_{B1} = 0.30$. Die ortsaufgelösten Verteilungen entsprechen der in Abb. 6.4 für $Y_{B1} = 0.30$ und $a_2 = 60 \text{ s}^{-1}$ gezeigten Entwicklung und können in Hagen et al. (2023c) nach nachvollzogen werden.

E.1.2 Nanostrukturebene

In Tab. E.1 sind die Molanteile ausgewählter Vorläufermoleküle von CNP in Abhängigkeit der Streckungsrate bei konstantem Brennstoffmassenanteil aufgelistet. Zur Bestimmung wurden mithilfe einer Gassonde Flammgasproben entnommen und via Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert. Weitere Details zur Analyse der Gaszusammensetzung und Quantifizierung der Konzentrationen spezifischer Vorläufermoleküle sind Valencia-López et al. (2019), Sentko et al. (2021, 2022), Khare et al. (2022) oder Hagen et al. (2023b) zu entnehmen.

Entsprechend der Diskussion im Hauptteil der Arbeit wird auch ein Anstieg der Konzentrationen der Vorläufermoleküle festgestellt, wenn der Volumenanteil der CNP zunimmt, also wenn die Streckungsrate reduziert wird.

Wie in Tab. E.1 gezeigt, kann der Konzentrationsanstieg nicht exklusiv für die Einring- sondern auch speziell für die Mehringaromaten nachgewiesen werden.

Tabelle E.1: Mit einer Gassonde und GC-MS-Kopplung, siehe hierzu Valencia-López et al. (2019), Sentko et al. (2021, 2022) oder Khare et al. (2022), bestimmte Molanteile ausgewählter Vorläufermoleküle, die für die Variation der Streckungsrate und für einen konstanten Brennstoffmassenanteil von $Y_{B,1} = 0.30$ bei $HAFD = 5.5$ mm bestimmt wurden (Hagen et al. 2023b).

Molanteile der Vorläufermoleküle	Streckungsrate @ $Y_{B,1} = 0.30 = const.$		
	40 s ⁻¹	50 s ⁻¹	60 s ⁻¹
Acetylen / ppm	$2.19 \cdot 10^4$	$2.13 \cdot 10^4$	$2.06 \cdot 10^4$
Benzol / ppm	85.01	80.10	75.85
Naphthalin / ppm	8.48	7.57	6.78
Styrol / ppm	5.08	4.79	4.52
Acenaphthylen / ppm	8.29	7.39	6.58

E.2 Zur Teilchenoxidation

E.2.1 Mikrostrukturebene

Im Hauptteil der Arbeit ist erwähnt, dass jedes Teilchen seinem eigenen Oxidationspfad folgt. Diese Gegebenheit wurde in einem weiterführenden Experiment³⁹ evaluiert. Dabei wurden vergleichsweise reaktive und unreaktive Teilchen in gleichen Massenanteilen miteinander vermischt. Die Probenvorbereitung erfolgte vergleichbar zu Stanmore et al. (2001) oder Bensaïd et al. (2013), die den Einfluss katalytisch-aktiver Partikeln auf die Oxidation von CNP erforschten, wobei enge Kontaktbedingungen der Teilchensysteme angestrebt wurden. Die TPO-Profile der Einzelpartikelsysteme, die $RI = 0.425$ und $RI = 0.610$ aufweisen, zeigt dabei die untere Hälfte der Abb. E.2.

³⁹ Die Teiloxidation einer Partikelschüttung innerhalb der Thermowaage ist ausführlich in Hagen et al. (2021a) erläutert. Experimentell folgt einem raschen Aufheizprozess der Probe in Inertgas die isotherme Oxidation mit einer Sauerstoffkonzentration von 5 vol.-% und bei der Temperatur T_{ox} . Sobald der gewünschte Massenumsatz erreicht ist, wird die Reaktion durch schnelles Abkühlen und den Wechsel des Reaktionsgases zu Inertgas sofort inhibiert.

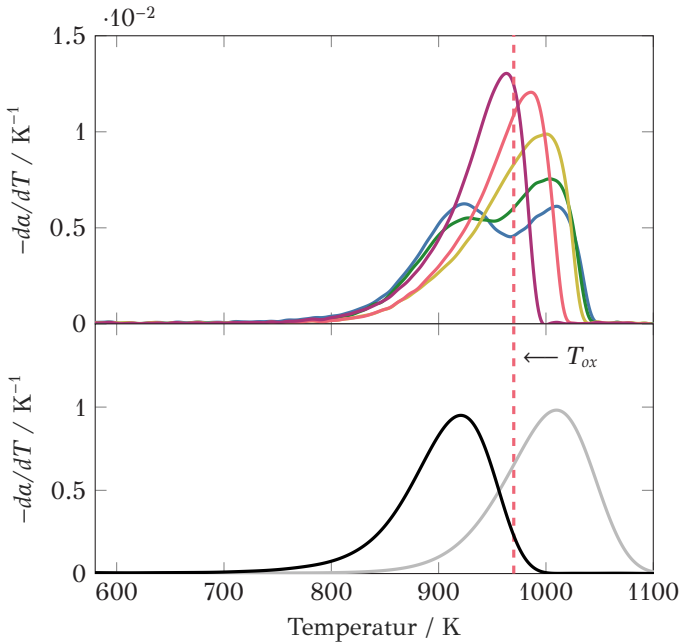


Abbildung E.2: TPO-Profil einer Partikelmischung von — unreaktiven CB-P25 und — reaktiven CB-S170 Teilchen gleicher Massenanteile. In der unteren Hälfte sind die Umsatzprofile der Einzelpartikelsysteme, die $RI = 0.425$ und $RI = 0.610$ aufweisen, gezeigt. In der oberen Hälfte repräsentiert — die Umsatzkurve der initialen Mischung. Weiterhin sind die Umsatzprofile, des bei — $T_{ox} = 970$ K teiloxidierten Partikelgemischs dargestellt, wobei — $a = 0.20$, — $a = 0.60$, — $a = 0.80$ und — $a = 0.90$ ist.

Das blaue TPO-Profil der oberen Abbildung repräsentiert in diesem Zusammenhang die Umsatzkurve der initialen Teilchenmischung. Wird das Partikelgemisch nun bei einer Oxidationstemperatur von $T_{ox} = 970$ K bis $a = 0.20$ teiloxidiert und erneut in einer dynamischen Oxidation untersucht, so folgt das in Grün dargestellte Profil. Mit jeder weiteren Teiloxidation des initialen Gemischs, also $a = 0.20, 0.60, 0.80$ und 0.90 , nähert sich das anschließend gemessene TPO-Profil der initialen Umsatzkurve des reaktiven Teilchensystems an. Dies kann wie folgt interpretiert werden: Mit fortschreitender Oxidationszeit reagieren die reaktiven Teilchen vollständig mit Sauerstoff zu gasförmigen Produkten. Die Nanostruktur der ehemals unreaktiven Partikeln degradiert im Laufe der Oxidation, genauso wie es im Hauptteil der

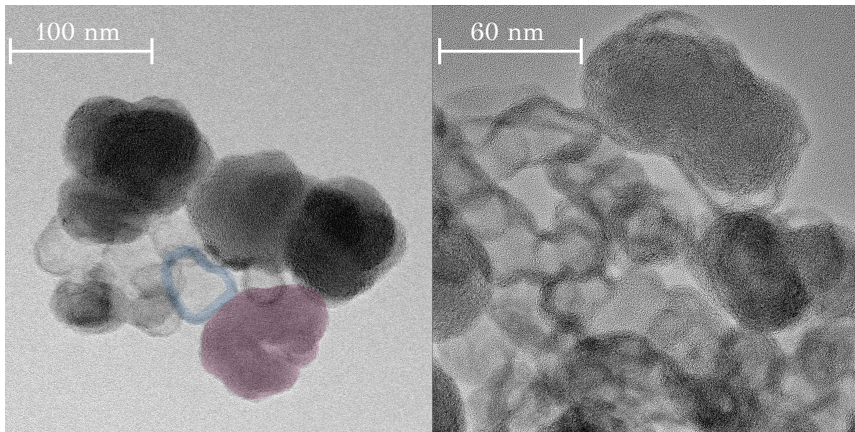


Abbildung E.3: HRTEM Aufnahmen der bis zu einem Massenumsatz von $a = 0.90$ und bei $T_{ox} = 970$ K partiell oxidierten Partikelmischung von unreaktiven CB-P25 und reaktiven CB-S170 Teilchen gleicher Massenanteile. In Rot ist ein unreaktiver Partikel angedeutet, wohingegen die blaue Umrandung einen reaktiven via innerer Oxidation teiloxidierten Partikel zeigt.

Arbeit, siehe beispielsweise Abb. 6.19, vorgestellt wurde. Eine Abnahme des Mittels der Strukturlängenverteilung geht zwangsläufig mit einer Zunahme der Reaktivität einher, weshalb die Umsatzkurven eine stetige Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen erfahren.

Die vorgestellte Interpretation unterstreicht Abb. E.3, die hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen der Gemischprobe für $a = 0.90$ zeigt. Während die großen, unreaktiven Teilchen ursprünglich ausgedehnter Strukturlängenverteilung bei einer Massenabnahme des Gesamtpartikelsystems von 90 wt.-% transparenter wurden, sind die reaktiven Teilchen aufgrund ausgeprägter innerer Oxidation innen hohl und haben den Großteil ihrer Masse verloren. Schlussfolgernd kann festgehalten werden, dass jedes Teilchen eines generisch synthetisierten Aggregats offensichtlich seinem eigenen Oxidationspfad folgt - unabhängig davon, welchen Oxidationsmodus seine Nanostruktur begünstigt.

E.2.2 Strukturassoziierte Eigenschaften

Wie im Hauptteil der Arbeit erwähnt, geht eine Änderung der Strukturlänge mit einer Änderung der strukturassoziierten Eigenschaften einher.

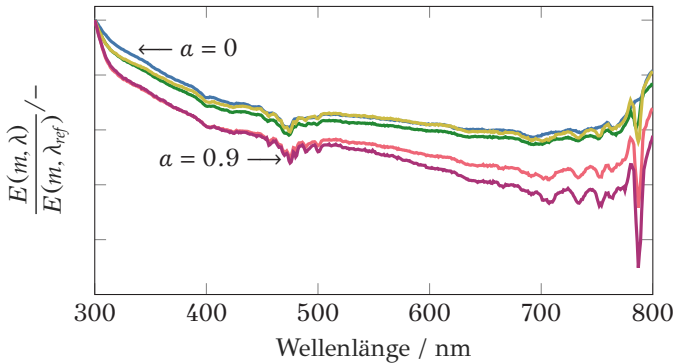


Abbildung E.4: Wellenlängenabhängige Brechungsindex-Absorptionsfunktion von — CB-S170 mit $\lambda_{ref} = 300$ nm. Weiterhin sind die Verläufe des bei $T_{ox} = 832$ K partiell oxidierten Partikelsystems dargestellt, wobei — $a = 0.20$, — $a = 0.60$, — $a = 0.80$ und — $a = 0.90$ repräsentiert.

In diesem Zusammenhang zeigt Abb. E.4 die wellenlängenaufgelöste Brechungsindex-Absorptionsfunktion teiloxidierter CNP. Dabei wird deutlich, dass das Absorptionsvermögen der Teilchen im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich mit fortschreitender Oxidation, also abnehmendem Mittel der Strukturlängenverteilung, reduziert wird - ganz so, wie es unter Einbeziehung von Kap. 5.2 zu erwarten ist.

Gleiches gilt für die Reaktivität der Teilchen, die mit steigendem Massenumsatz der Oxidationsreaktion steigt. Auch dieser Effekt kann auf die abnehmenden Strukturlängen und damit auf die Änderung der Nanostruktur zurückgeführt werden, siehe hierzu auch Kap. 5.3. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den Ergebnissen von Fang et al. (2022), die ebenfalls eine Reaktivitätszunahme mit fortschreitender Oxidation beobachteten.

E.2.3 Temperaturabhängigkeit der Strukturveränderung

Kelesidis und Pratsinis (2019) postulierten eine Verschiebung der beiden gekoppelten Grenzfälle, also der internen Oxidation und Oberflächenoxidation, in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei zeigten die Autoren, dass die interne Oxidation bei $T < 800$ K dominiert, wohingegen eine Temperaturerhöhung eine verstärkte Oberflächenoxidation bewirkt. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den im Hauptteil erläuterten Erkenntnissen der Nieder-

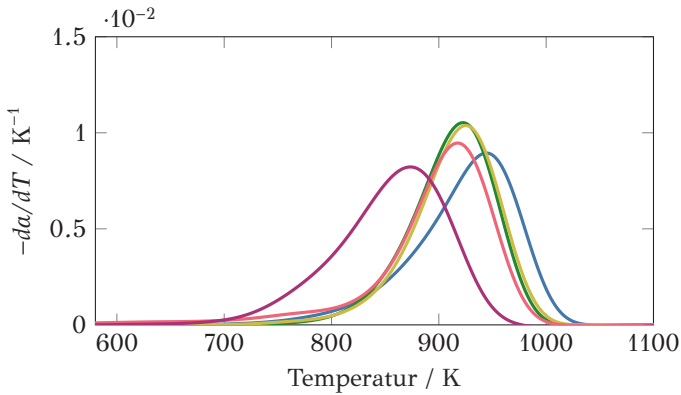


Abbildung E.5: TPO-Profil von — MFS-iOCT. Weiterhin sind die Umsatzprofile, des bei $T_{ox} = 1073$ K partiell oxidierten Partikelsystems dargestellt, wobei — $a = 0.20$, — $a = 0.60$, — $a = 0.80$ und — $a = 0.90$ repräsentiert. (Hagen et al. 2021a)

und Hochtemperaturoxidation. Toth et al. (2019) bestätigten den genannten Übergangsbereich mit wenigen Einschränkungen.

Abbildung E.6 zeigt HRTEM Aufnahmen von MFS-iOCT Teilchen, die bei zwei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen partiell oxidiert wurden. Dabei können die von zuvor postulierten Mechanismen bestätigt werden. Bei langen Oxidationszeiten, $t_{ox} > 6$ h bis $a = 0.90$ bei $T_{ox} = 773$ K, penetrieren die Sauerstoffmoleküle offensichtlich das Partikelinnere und oxidieren die reaktionsfreudigsten, demnach kürzesten, BSU. So ist die bevorzugte interne Oxidation zu erklären. Bei hohen Temperaturen und kurzen Oxidationszeiten,

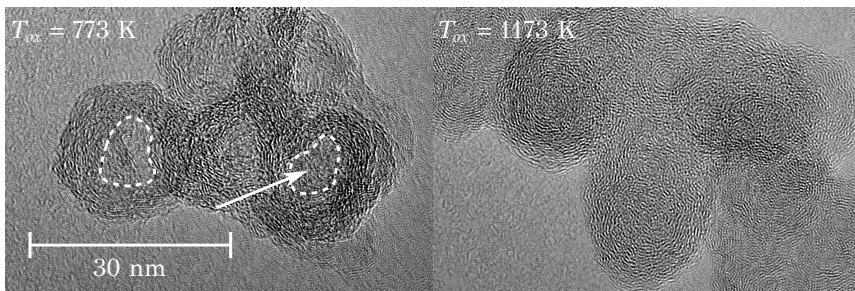


Abbildung E.6: HRTEM Aufnahmen von MFS-iOCT Partikeln, die bei zwei verschiedenen Oxidationstemperaturen partiell oxidiert wurden.

$t_{ox} < 60$ s bis $a = 0.90$ bei $T_{ox} = 1173$ K, sowie sie auch in Flammen oder in Verbrennungsmotoren vorkommen, kann ein Hybridmodus beobachtet werden. Der Durchmesser der Primärteilchen nimmt ab. Gleichzeitig dünne die Teilchen aber auch von Innen aus. Der Mechanismus ist vergleichbar zu demjenigen, der für die MFS-iOCT Teilchen auch im Hauptteil der Arbeit, siehe Kap. 6.2.3, diskutiert wurde und beruht auf der schrittweisen Fragmentierung langer BSU. Wird also über die Strukturveränderung von CNP bei der Oxidation diskutiert, sollte die gewählte Oxidationstemperatur stets berücksichtigt werden.

F | Zur *in situ* Quantifizierung strukturassoziierter Eigenschaften

Abbildung F.1 zeigt die zeitaufgelösten Einzelwerte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei $\lambda_{UV} = 266$ nm ist, für ein vergleichbar zu Abb. 7.6 durchgeführtes motorisches Experiment. Dabei wurden die in Tab. 4.3 vorgestellten Betriebspunkte mit einer jeweiligen Stationärphase von fünf Minuten kontinuierlich abgefahren. Die Erkenntnisse des Experiments sind vergleichbar zu denen, die im Hauptteil der Arbeit diskutiert sind. Auch der ermittelte Bereich der

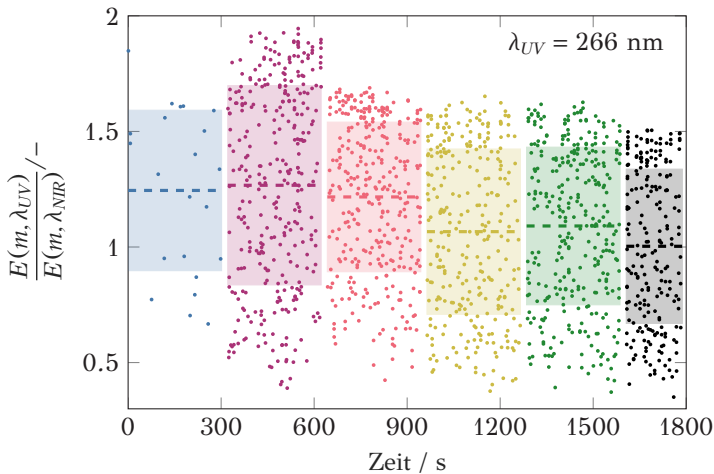


Abbildung F.1: Zeitaufgelöste Einzelwerte der Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$, wobei $\lambda_{UV} = 266$ nm ist. Die Mittelwerte der für die motorischen Betriebspunkte ermittelten Verhältnisse sind in — GDIS-SOI310, — GDIS-SOI280, — GDIS-SOI250, — GDIS-SOI220, — GDIS-SOI220** und — GDIS-RI_{min} dargestellt. Die schattierten Bereiche klassifizieren die Standardabweichung um den jeweiligen Mittelwert. (Hagen et al. 2023a)

Einzelwerte von $E(m, \lambda_{UV})/E(m, \lambda_{NIR})$ ist in hervorragender Übereinstimmung mit Yon et al. (2011), Bejaoui et al. (2014) und Hagen et al. (2021c).

Ein Nachteil bei der Verwendung von $\lambda_{UV} = 266$ nm ist, dass das Absorptionsvermögen dieser Wellenlänge im Vergleich zu $\lambda_{UV} = 355$ nm erhöht ist. Das Resultat sind TiRe-LII Abklingsignale, die auch bei minimalen Energiedichten vergleichsweise ausgeprägt sind. Da reaktivste Teilchen, wie beispielsweise GDIS-SOI310, nahinfrarotes Laserlicht hingegen nur sehr schwach absorbieren und die generierten Abklingsignale dementsprechend klein sind, ist die Koinzidenzrate der DP-TiRe-LII bei solchen Partikelkollektiven stark reduziert. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Messreihen bei denen $\lambda_{UV} = 355$ nm Einsatz fand, den in Abb. F.1 gezeigten Werten vorzuziehen.

G | Zu den Eigenbeiträgen an den Veröffentlichungen

Nachfolgend sind die Eigenbeiträge an den Peer-Review Artikeln aufgeführt, die Teile dieser Dissertation darstellen.

Hagen, F. P., Rinkenburger, A., Günther, J., Bockhorn, H., Niessner, R., Suntz, R., Loukou, A., Trimis, D., Haisch, C. (2020). Spark discharge-generated soot: Varying nanostructure and reactivity against oxidation with molecular oxygen by synthesis conditions. *J. Aerosol Sci.* 143:105530.

In der Veröffentlichung wurde erstmals gezeigt, dass die Nanostruktur von im Funkenplasma synthetisierten CNP durch Manipulation des Plasmas gezielt variiert werden kann. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Idee zur Erforschung des untersuchten Phänomens
 - Ausarbeitung und Formulierung der Forschungshypothese
 - Konzeptionierung der Experimente
 - Synthese der Partikeln im Funkenplasma bei unterschiedlichen Randbedingungen.
 - *Ex situ* und *in situ* Analyse der Teilchen mit Ausnahme der Raman-Spektroskopie und der Temperatur-programmierten Oxidation, die an der TU München durchgeführt wurden
 - Datenanalyse und Visualisierung
 - Literaturrecherche
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
 - Korrespondierender Autor
-

Koch, S., Kubach, H., Velji, A., Koch, T., **Hagen, F. P.**, Bockhorn, H., Loukou, A., Trimis, D., Suntz, R. (2020). Impact of the Injection Strategy on Soot Reactivity and Particle Properties of a GDI Engine. SAE Tech. 2020-01-0392.

In dieser Arbeit wurde die Oxidationsreaktivität sowie die Mikro- und Nanostruktur von Partikeln, die in einem Ottomotor mit Direkteinspritzung synthetisiert wurden, in Abhängigkeit von der Einspritzstrategie untersucht. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung der Oxidationsreaktivität sowie der Mikro- und Nanostruktur
 - Durchführung der *ex situ* Analysen inklusive der Nanostrukturquantifizierung
 - Datenanalyse und Teilvisualisierung
 - Literaturrecherche
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels in Zusammenarbeit mit dem Erstautor
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
-

Hagen, F. P., Hardock, F., Koch, S., Sebbar, N., Bockhorn, H., Loukou, A., Kubach, H., Suntz, R., Trimis, D., Koch, T. (2021). Why Soot is not Alike Soot: A Molecular/Nanostructural Approach to Low Temperature Soot Oxidation. Flow Turb. Combust. 106:295-329.

In dieser Arbeit wurde die Oxidationsreaktivität mit einer Vielzahl an Partikeleigenschaften verknüpft. Außerdem wurde ein möglicher Oxidationsmechanismus für Basisstruktureinheiten vorgeschlagen. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung der Oxidationsreaktivität, der Mikro- und Nanostruktur sowie weiterer Partikeleigenschaften
- Durchführung der *ex situ* Analysen
- Datenanalyse und Teilvisualisierung

- Entwicklung des Karlsruher Mustererkennungsalgorithmus zur Quantifizierung nanostruktureller Merkmale aus HRTEM Phasenkontrastbildern in Zusammenarbeit mit dem Zweitautor
 - Literaturrecherche
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels in Zusammenarbeit mit dem korrespondierenden Autor
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
-

Hagen, F. P., Bockhorn, H., Störmer, H., Loukou, A., Suntz, R., Trimis, D. (2021). Nanostructural and morphological characteristics of single soot aggregates during low-temperature oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 38:1153-1161.

In dieser Veröffentlichung wurden einzelne Teilchen während ihrer Oxidation mit hochauflösender Elektronenmikroskopie verfolgt. Die im Artikel vorgestellte Methode der Einzelpartikeloxidation ermöglichte es, die mikro- und nanostrukturellen Veränderungen einzelner Partikel während ihrer Oxidation zu beobachten. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Idee zur Erforschung des untersuchten Phänomens
- Idee und Konzeptionierung der Methode der Einzelpartikeloxidation
- Konzeptionierung der Studie
- Durchführung der elektronenmikroskopischen Experimente in Zusammenarbeit mit der Drittautorin
- Durchführung der Experimente zur partiellen Oxidation der Teilchen
- Datenanalyse und Visualisierung
- Literaturrecherche
- Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
- Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
- Korrespondierender Autor

- Präsentation des Artikels auf dem 38th International Symposium on Combustion
-

Appel, D., **Hagen, F. P.**, Wagner, U., Koch, T., Bockhorn, H., Trimis, D. (2021). Influence of Low Ambient Temperatures on the Exhaust Gas and Deposit Composition of Gasoline Engines. *J. Energy Resour. Technol.* 143:082306.

In dieser Arbeit wurden die Abgaszusammensetzung sowie die Eigenschaften von partikulären Ablagerungen auf abgasführenden Bauteiloberflächen, die sich beim Kaltstart eines Ottomotors bilden, untersucht. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Zusammenarbeit mit dem Erstautor bei der Entwicklung eines Probenahmesystems, mit dem repräsentative Ablagerungen aus einzelnen Kaltstartzyklen von Motoren gewonnen werden können
 - Konzeptionierung der Experimente zur *ex situ* Analyse der partikulären Ablagerungen
 - Durchführung der *ex situ* Analysen inklusive der Mikro- und Nanostrukturquantifizierung
 - Datenanalyse und Teilvisualisierung
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels in Zusammenarbeit mit dem Erstautor
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
-

Hagen, F. P., Kretzler, D., Häber, T., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D. (2021). Carbon nanostructure and reactivity of soot particles from non-intrusive methods based on UV-VIS spectroscopy and time-resolved laser-induced incandescence. *Carbon* 182:634-654.

In dieser Arbeit wurden optische Teilcheneigenschaften mit der Mikro- und Nanostruktur sowie der Oxidationsreaktivität verknüpft und Korrelationen

zwischen den genannten Größen abgeleitet. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung der Studie
- Design des Experiments zur Bestimmung unterschiedlicher Verhältnisse der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei monochromatischen Wellenlängen
- Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung der Oxidationsreaktivität, der Mikro- und Nanostruktur sowie der wellenlängenaufgelöste Brechungsindex-Absorptionsfunktion
- Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung des wellenlängenaufgelösten Absorptionsquerschnitts einzelner Basisstruktureinheiten und Analyse der Summenspektren
- Durchführung der laseroptischen Experimente
- Durchführung der *ex situ* Analysen inklusive der Mikro- und Nanostrukturquantifizierung
- Datenanalyse und Visualisierung
- Literaturrecherche
- Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
- Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
- Korrespondierender Autor

Hagen, F. P., Suntz, R. Bockhorn, H., Trimis, D. (2022). Dual-pulse laser-induced incandescence to quantify carbon nanostructure and related soot particle properties in transient flows – Concept and exploratory study. *Combust. Flame* 243:112020.

In dieser Veröffentlichung wurde die Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz vorgestellt, die die schnelle *in situ* Quantifizierung des Verhältnisses der Brechungsindex-Absorptionsfunktion bei zwei monochromatischen Wellenlängen von einzelnen, sich im Beobachtungsvolumen befindenden Teilchenensembles in transienten Strömungen und inhomogenen Aerosolen erlaubt. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Idee zur Entwicklung der Doppelpuls zeitaufgelösten laserinduzierten Inkandeszenz
 - Konzept, Design und Realisierung der Messtechnik
 - Konzeptionierung der Explorationsstudie
 - Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung der Oxidationsreaktivität, der Mikro- und Nanostruktur sowie der wellenlängenaufgelöste Brechungsindex-Absorptionsfunktion
 - Durchführung der optischen Experimente
 - Durchführung der *ex situ* Analysen inklusive der Mikro- und Nanostrukturquantifizierung
 - Datenanalyse und Visualisierung
 - Literaturrecherche
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
 - Korrespondierender Autor
-

Koch, S., **Hagen, F. P.**, Büttner, L., Hartmann, J., Velji, A., Kubach, H., Koch, T., Bockhorn, H., Trimis, D., Suntz, R. (2022). Influence of global operating parameters on the reactivity of soot particles from direct injection gasoline engines. *Emission Contr. Sci. Technol.* 8:9-35.

In dieser Arbeit wurde die Oxidationsreaktivität sowie die Mikro- und Nanostruktur von Partikeln, die in einem Ottomotor mit Direkteinspritzung synthetisiert wurden, in Abhängigkeit der Luftzahl und der Motorlast untersucht. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung der Oxidationsreaktivität sowie der Mikro- und Nanostruktur
- Durchführung der *ex situ* Analysen inklusive der Nanostrukturquantifizierung
- Ableitung der kinetischen Parametersätze durch Analyse der temperaturprogrammierten Oxidationsprofile

- Datenanalyse und Teilvisualisierung
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels in Zusammenarbeit mit dem Erstautor
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
-

Hagen, F. P., Vlavakis, P., Seitz, M., Klövekorn, T., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D. (2023). Soot nanoparticle sizing in counterflow flames using in-situ particle sampling and differential mobility analysis verified with two-color time-resolved laser-induced incandescence. Proc. Combust. Inst. 39:1119-1128.

Der Artikel stellt die Entwicklung einer neuartigen Aerosolsonde vor, die gekoppelt mit differentieller Mobilitätsanalyse die Messung von Teilchengrößenverteilungen in Gegenstromflammen ermöglicht. Die Verifizierung der Funktionstüchtigkeit der Aerosolsonde wurde mithilfe von zeitaufgelöster laserinduzierter Inkandescenz erbracht. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Gemeinsame Entwicklung der Aerosolsonde mit dem zweiten Erstautor sowie dem Letztautor
- Design der Studie zur Erbringung des Grundsatzbeweises der Funktionstüchtigkeit der Aerosolsonde
- Konzept, Design und Realisierung der invasiven Messtechnik
- Konzeptionierung der Experimente zur Verifizierung der Funktionstüchtigkeit der Aerosolsonde
- Aufbau und Durchführung der laseroptischen Experimente
- Messung der Teilchengrößenverteilungen via Aerosolsonde gekoppelt mit differentieller Mobilitätsanalyse
- Datenanalyse und Teilvisualisierung
- Literaturrecherche
- Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
- Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung

- Präsentation des Artikels auf dem 39th International Symposium on Combustion
-

Hagen, F. P., Vlavakis, P., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D. (2023). From molecular to sub- μm scale: The interplay of precursor concentrations, primary particle size, and carbon nanostructure during soot formation in counter-flow diffusion flames. *Combust. Flame* 112729.

In dieser Veröffentlichung wurde die Teilchenbildung in Gegenstromflammen. Der Fokus lag dabei auf der Erforschung der Zusammenhänge zwischen unterschiedlichen Präkursorkonzentrationen und der Mikro- und Nanostruktur. In diesem Zusammenhang wurde die Drei-Wellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz vorgestellt. Außerdem wurden die experimentell ermittelten Präkursor- und Temperaturprofile der untersuchten Gegenstromflammen mit dem Modell nach Appel et al. (2000) simuliert und verifiziert. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung der Studie
- Idee zur Entwicklung der Drei-Wellenlängen zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandeszenz
- Konzept, Design und Realisierung der Messtechnik
- Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung der Meso-, Mikro- und Nanostruktur
- Durchführung der laseroptischen Experimente
- Messung der Partikelgrößenverteilungen via Aerosolsonde gekoppelt mit differentieller Mobilitätsanalyse
- Durchführung der *ex situ* Analysen inklusive der Mikro- und Nanostrukturquantifizierung
- Datenanalyse
- Literaturrecherche
- Anfertigung der ersten Fassung des Artikels in Zusammenarbeit mit dem korrespondierenden Autor
- Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung

- Präsentation des Artikels auf dem 6th International Sooting Flame (ISF) Workshop
-

Hagen, F. P., Kretzler, D., Koch, S., Bockhorn, H., Suntz, R., Trimis, D., Kubach, H., Velji, A., Koch, T. (2023). On-line monitoring of carbon nanostructure and soot reactivity in engine exhaust by dual-pulse laser-induced incandescence. *Combust. Flame*, 254:112850.

In dieser Veröffentlichung wurde der Grundsatzbeweis einer schnellen, berührungslosen *in situ* Diagnostik der Oxidationsreaktivität - einer exemplarischen strukturassozierten Teilcheneigenschaft - erbracht, indem die Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz im Abgastrakt eines Serienmotors angewendet wurde, der sowohl unter stationären als auch transienten Bedingungen arbeitete. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung der Studie zur Erbringung des Grundsatzbeweises
 - Applikation der Doppelpuls zeitaufgelöste laserinduzierte Inkandescenz am motorischen Prüfstand
 - Konzeptionierung der Experimente zur Untersuchung weiterer Partikeleigenschaften, wie der elementaren Zusammensetzung, der Meso-, Mikro- und Nanostruktur sowie der Oxidationsreaktivität
 - Durchführung der laseroptischen Experimente
 - Durchführung der *ex situ* Analysen
 - Datenanalyse und Visualisierung
 - Literaturrecherche
 - Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
 - Korrespondierender Autor
-

Kalbhör, A., Schmitz, R., Ramirez, A., Vlatakis, P., **Hagen, F. P.**, Ferraro, F., Braun-Unkhoff, M., Kathrotia, T., Riedel, U., Trimis, D., van Oijen, J.,

Hasse, C., Mira, D. (2023). Experimental and numerical investigation on soot formation and evolution of particle size distribution in laminar counterflow ethylene flames. Combust. Flame, eingereicht.

In diesem Artikel wurden die Prozesse der Partikelbildung in Gegenstrom-Diffusionsflammen anhand von Experimenten und numerischen Simulationen detailliert beleuchtet. Das Hauptaugenmerk lag auf den sich bei der Teilchenbildung entwickelnden Partikelgrößenverteilungen. Meine Beiträge an dem Artikel waren:

- Konzeptionierung und Design der Experimente
 - Durchführung der Experimente zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilungen via Aerosolsonde und differentieller Mobilitätsanalyse
 - Datenanalyse
 - Unterstützung bei der Anfertigung der ersten Fassung des Artikels
 - Kritische Durchsicht, Kommentierung und Überarbeitung des Artikels bis zur endgültigen Annahme der Veröffentlichung
-