

**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6499

Kinetische Untersuchungen der Oxidation  
von luftgetragenen Rußpartikeln mittels  
ESR- und FTIR-Spektroskopie

Stefan Kamm

Institut für Meteorologie und Klimaforschung

Von der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität Heidelberg

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

# **Kinetische Untersuchungen der Oxidation von luftgetragenen Rußpartikeln mittels ESR- und FTIR-Spektroskopie**

## **Zusammenfassung**

Rußpartikel sind ein Produkt der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Da sie direkt und indirekt unser Klima beeinflussen, stellen sie einen wichtigen Bestandteil des atmosphärischen Aerosols dar. Modellrechnungen haben gezeigt, dass die Oxidationskapazität der Troposphäre sowie die Stickoxid- und Ozonchemie der Stratosphäre durch Rußaerosole möglicherweise signifikant beeinflusst werden.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Zersetzung bzw. Reduktion der Spurengase  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5/NO_3$ ,  $HNO_3$  und  $HOONO_2/HO_2$  an luftgetragenen Rußpartikeln in der großen Aerosolkammer AIDA bei atmosphärisch relevanten Temperaturen und Spurengaskonzentrationen zu untersuchen. Nach dem schnellen Anfangsverlust von etwa einem Monolagen-Äquivalent Ozon sinkt die Reaktionswahrscheinlichkeit auf  $\gamma \approx 10^{-6}$ . Dieser Wert liegt um mindestens 3 Größenordnungen unter den in Modellrechnungen angenommenen  $\gamma$ 's. Daraus folgt, dass die Zersetzung von Ozon an Rußaerosol weder in der Troposphäre noch in der Stratosphäre eine Rolle spielt. Auch für alle übrigen untersuchten Spurengase ergaben sich Reaktionswahrscheinlichkeiten, die um Größenordnungen unter den Schwellenwerten lagen, bei deren Überschreitung Modellrechnungen einen Einfluss auf die Oxidationskapazität der Atmosphäre erwarten lassen.

Die Oxidation durch Spurengase kann für die Entfernung von Rußablagerungen aus Katalysatoren genutzt werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es deshalb, die Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Oxidation von Ruß durch  $O_3$  und  $NO_2$  zu ermitteln. Der Abbau von Rußpartikeln durch 1% Ozon in Luft verläuft bereits bei Zimmertemperatur mit messbarer Geschwindigkeit. Der Prozess spielt allerdings in der Atmosphäre keine Rolle, da die Abbauphase bei einer Ozonkonzentration von 100 ppb je nach Temperatur und Größe der Rußpartikel mehrere tausend Jahre beträgt. Unter den Bedingungen eines Diesel-Katalysators (350°C, 500 ppm  $NO_2$ ) werden Rußpartikel durch  $NO_2$  innerhalb von 3 h abgebaut.

Zur Interpretation der Messergebnisse wurden ESR-Spektren locker abgeschiedener Funken- und Dieselußpartikel herangezogen. Durch teilweise Oxidation von Funkenruß nimmt die Intensität der ESR-Linie bei  $g = 2,0035$  massenproportional ab, während sich die Intensität einer schwachen Schulter bei  $g = 2,0015$  kaum ändert. Dadurch wird das ESR-Spektrum dem von Dieseluß immer ähnlicher, welches aus der Überlagerung zweier Linien bei  $g = 2,0039$  und  $g = 2,0020$  besteht. Ein Vergleich hochauflösender TEM-Aufnahmen lässt den Schluss zu, dass die beiden Signale unterschiedlichen Domänen der Rußpartikel zuzuordnen sind, die sich in ihrer Reaktivität deutlich unterscheiden.

# Kinetic investigations of the oxidation of soot aerosol particles using ESR- and FTIR-Spectroscopy

## Abstract

Soot particles are a product of the incomplete combustion of hydrocarbons. They influence our climate directly and indirectly, which makes them an important constituent of the atmospheric aerosol. Model calculations imply that soot aerosol may have a significant impact on the oxidation capacity of the troposphere and on the nitrogen oxides and ozone chemistry of the stratosphere.

One goal of this work was the investigation of the decomposition/reduction rates of the trace gases  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5/NO_3$  and  $HOONO_2/HO_2$  on airborne soot particles at atmospherically relevant temperatures and trace gas concentrations in the aerosol chamber AIDA. After a rapid initial loss of about one monolayer equivalent of ozone the reaction probability drops to  $\gamma \approx 10^{-6}$ . This value of  $\gamma$  is at least three orders of magnitude lower than had been assumed in the model calculations. Therefore, the decomposition of ozone on soot aerosol is negligible both in the troposphere and in the stratosphere. It also turned out that the reaction probabilities of the other investigated trace gases fall several orders of magnitude short of the lower limits above which model calculations predicted a significant influence of soot aerosol on the oxidation capacity of the atmosphere.

Volatilisation by oxidative trace gases can be used to remove soot deposits from catalytic converters. Therefore, another goal of this work was the determination of reaction probabilities for the oxidation of soot by  $O_3$  and  $NO_2$ . The volatilisation rate of soot particles exposed to 1% of ozone in air can already be measured at room temperature. However, the process is completely negligible in the atmosphere because oxidation times of several thousand years would result, depending on temperature and particle size, at a mixing ratio of 100 ppb ozone. Under the conditions of a Diesel catalytic converter (350°C, 500 ppm  $NO_2$ ) soot particles are volatilised by  $NO_2$  within 3 hours.

To interpret these results ESR spectra of loosely deposited spark generator soot and Diesel soot particles were investigated. Partial oxidation of spark generator soot results in a reduction of the ESR line intensity at  $g = 2.003$ , in parallel with the soot mass reduction, while the intensity of a weak shoulder at  $g = 2.0015$  changes insignificantly. As a consequence the ESR spectrum of spark generator soot becomes more and more similar to that of Diesel soot, which consists of two lines at  $g = 2.0039$  and  $g = 2.0020$  of comparable intensities. We conclude from a comparison of high resolution TEM micrographs that the two lines can be assigned to different domains of the soot particles, one domain being significantly less reactive than the other.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1 Bedeutung von Rußaerosolen in der Atmosphäre	3
1.2 Heterogene Chemie an Rußpartikeln in der Atmosphäre	6
1.3 Bildungsmechanismen von Rußaerosolen	8
<b>2 Problemstellung</b>	<b>13</b>
<b>3 Aerosolkammeruntersuchungen zur Reaktion von reaktiven Spurengasen mit Rußaerosolen</b>	<b>15</b>
3.1 Meßmethoden und experimentelle Anordnungen an der AIDA-Aerosolkammer	15
3.2 Quantitative FTIR/VIS Langwegabsorbtionsspektroskopie	18
3.2.1 Grundlagen der FTIR-Spektroskopie	18
3.2.2 Aufbau des FTIR-Spektrometers Bruker IFS 66v	24
3.2.3 Die Langweg-Absorptionsstrecke (White-Zelle)	27
3.2.4 Quantitative IR-Spektroskopie	32
3.3 Rußerzeugung	43
3.4 Darstellung und Reinheit der verwendeten Chemikalien	48
3.4.1 Allgemeines	48
3.4.2 Darstellung von Distickstoffpentoxid	49
3.4.3 Darstellung von wasserfreier Salpetersäure	49
3.4.4 Darstellung von Peroxisalpetersäure	49
3.5 Ergebnisse und Diskussion	50
3.5.1 Reaktion von Ozon mit GfG-Ruß	50
3.5.2 Reaktion von Stickstoffdioxid mit GfG-Ruß	59
3.5.3 Reaktion von Distickstoffpentoxid mit GfG-Ruß	61
3.5.4 Reaktion von Salpetersäure mit GfG-Ruß	67

---

3.5.5	Reaktion von Peroxisalpersäure mit GfG-Ruß	70
<b>4</b>	<b>Verflüchtigung von Rußpartikeln durch oxidierende Spurengase</b>	<b>75</b>
4.1	Versuchsaufbau zur Oxidation von Rußpartikeln	75
4.2	Ergebnisse und Diskussion	80
4.2.1	Erklärungsmodell zur Oxidation von Rußpartikeln	80
4.2.2	Oxidation von GfG-Ruß mit Ozon	84
4.2.3	Oxidation von GfG-Ruß mit Stickstoffdioxid	87
<b>5</b>	<b>ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln</b>	<b>97</b>
5.1	Grundlagen der ESR-Spektroskopie	97
5.2	ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln	103
5.3	Quantitative ESR-Spektroskopie	105
5.4	Versuchsanordnung zur ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln	108
5.5	Ergebnisse und Diskussion	111
5.5.1	Bestimmung der Spindichte von GfG- und Dieselruß	111
5.5.2	Interpretation der ESR-Signale von GfG-Ruß nach Exposition von Ozon und Stickstoffdioxid	119
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>127</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis	127
7.2	Abbildungsverzeichnis	129
7.3	Tabellenverzeichnis	134
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Bedeutung von Rußaerosolen in der Atmosphäre

Die Entwicklung des Menschen ging von Anbeginn einher mit der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien zur Energieumwandlung. Noch heute beträgt der Anteil der durch diesen Prozess umgesetzten Energie ca. 90% (Warnatz *et al.* (1999)) der weltweiten Energiewirtschaft. Unabhängig davon, ob es sich dabei um die Umsetzung von Biomasse oder um fossile Brennstoffe wie Kohle, Erdöl oder Erdgas handelt, entstehen neben der Bildung von Kohlendioxid und Wasser als Nebenprodukte jeder Verbrennung unvermeidlich Stickoxide und Ruß.

Galten rauchende Fabrikschlote im Zeitalter der industriellen Revolution in der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts als Zeichen des wirtschaftlichen Aufschwungs, so sind heute die Folgen und Risiken der anthropogenen Luftverschmutzung für die Gesundheit des Menschen Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen (Hanß *et al.* (1997)). Epidemologische Studien zeigen, dass gerade Rußpartikel aus Dieselaabgasen ein erhöhtes Krebsrisiko in sich bergen. Politik und Automobilindustrie sind deshalb besonders an der Charakterisierung von Rußpartikeln und der Erforschung ihrer Wirkmechanismen interessiert (Bérubé *et al.* (1999), Jing (1996), Nauss (1997)). Die Aufenthaltsdauer der Rußpartikel in der Atmosphäre bis zur Deposition, z.B. durch Auswaschung, ist in diesem Zusammenhang ebenfalls von hohem Interesse. Typische atmosphärische Rußmassenkonzentrationen bewegen sich im Bereich von 0,2- 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Seinfeld und Pandis (1998)) in ländlichen Gebieten und bis zu 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Stadtgebieten (Hansen und Novakov (1990)).

Der Begriff *Ruß* ist aufgrund unterschiedlicher Entstehungsprozesse und Erscheinungsformen weder im chemischen noch im physikalischen Sinn klar definiert. Eine genauere Beschreibung der Rußbildungsprozesse findet sich im folgenden unter

Kapitel 1.3. Abhängig von seinen Entstehungsbedingungen hat er eine mehr oder weniger komplexe Zusammensetzung aus flüchtigen (*volatile organic carbon* (VOC)) und nichtflüchtigen (*non-volatile organic carbon* (NVOC)) organischen Verbindungen, Polyaromaten sowie graphitischen und amorphen Kohlenstoffanteilen (*elemental carbon* (EC)) (Lavanchy et al. (1999), Molnár et al. (1999)). Nach seinen optischen Eigenschaften wird letzteres als *black carbon* (BC) - Bestandteil des Rußes klassifiziert.

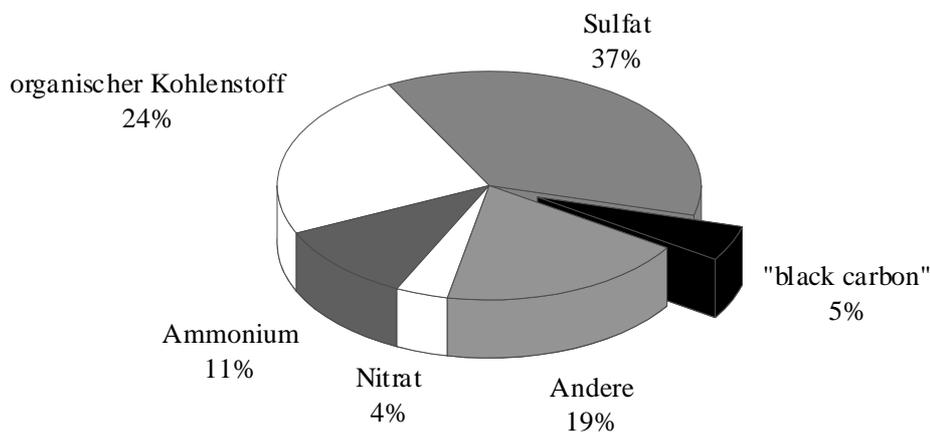


Abb. 1.1 Typische Zusammensetzung eines kontinentalen Aerosols (Jacob (2000))

Obwohl sein Massenanteil am troposphärischen Aerosol nur wenige Prozent beträgt (Abb. 1.1), hat Ruß aufgrund seiner optischen Eigenschaft als schwarzer Körper eine herausgehobene Stellung. Die meisten Aerosolpartikel wie Sulfat- und Seesalz-Aerosole streuen hauptsächlich die einfallende Sonnenstrahlung (Hobbs (1988), Ruß hingegen absorbiert sie zusätzlich, was zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt (Kirkevåg et al. (1999)) und zum Treibhauseffekt (radiative forcing) beiträgt. Abb. 1.2 zeigt einige anthropogene Schadstoffe und ihren Beitrag zum Strahlungshaushalt der Erde. Wie zu erkennen, wird hier geschätzt, dass Ruß einen Beitrag von etwa  $0,4 \text{ W/m}^2$  zur Erwärmung der Erdatmosphäre leistet.

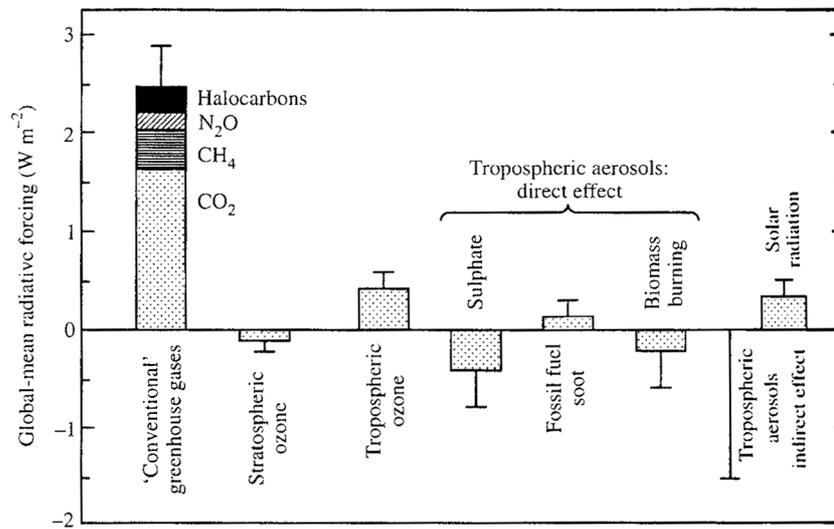


Abb. 1.2 Anthropogene Beiträge zur Änderung des Strahlungshaushalts der Erde (Houghton et al. (1996))

Zusätzlich zu diesem direkten Einfluss auf die Strahlungsbilanz kommt noch der indirekte Einfluss durch ihre Wirkung als Wolkenbildungskeime (CCN) (Hitzenberger et al. (1999)), die Rußpartikel aus Flugzeugtriebwerken darstellen können, wenn sie einen Prozess der Hydrophilierung (Chughtai et al. (1999), Franz et al. (2000)) durchlaufen haben und zur Anlagerung von Wasser befähigt sind. So spielen sie nicht nur eine Rolle für die Bildung von troposphärischen Wolken, sondern auch für die Bildung von hohen Wolken wie den Cirrus-Wolken und Kondensstreifen von Flugzeugen (Petzold et al. (1999)).

Durch ihre potenziell reduzierenden Eigenschaften spielen Rußaerosole eine besondere Rolle in der heterogenen Chemie der Atmosphäre. Als Beispiel wäre hier die Bildung von salpetriger Säure (HONO) (Lary et al. (1999)), die als photochemische Quelle von Hydroxyradikalen kurz nach Sonnenaufgang dient, sowie die Reaktion von Ozon zu nennen. Auch die Hydrolyse von Distickstoffpentoxid (Finlayson-Pitts und Pitts (1997)) findet an Rußaerosolen statt. Der steigende Luftverkehr hochfliegender Flugzeuge führt zu einem zunehmenden Eintrag von Rußpartikeln in die Tropopausen- und untere Stratosphärenregion. Mögliche Auswirkungen auf die Ozonschicht (Bekki (1997)) treten deshalb verstärkt ins Blickfeld der Wissenschaft. Etwas ausführlicher

soll darauf in Kapitel 1.2 eingegangen werden. Abb. 1.3 zeigt den Temperatur- und Druckbereich, in dem die heterogene Chemie an Rußpartikeln in der Atmosphäre von Bedeutung ist.

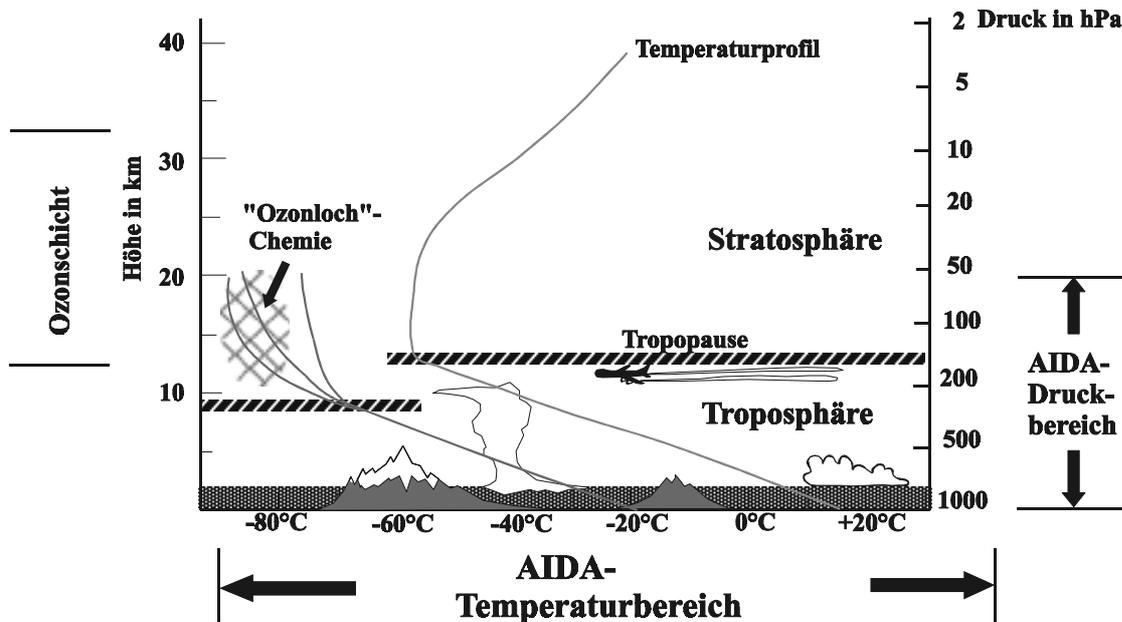


Abb. 1.3 Temperatur und Druckverlauf in der Atmosphäre

Abgesehen von seinen negativen Eigenschaften ist Ruß mit einer Jahresproduktion von weltweit 3,6 Millionen Tonnen pro Jahr (*Greenwood und Earnshaw (1990)*) einer der wichtigsten Grundstoffe der chemischen Industrie. Vor allem als Stabilisator und als lichtechtes Schwarzpigment ist die Verwendung von Ruß unverzichtbar.

## 1.2 Heterogene Chemie an Rußpartikeln in der Atmosphäre

Obwohl wie bereits eingangs erwähnt die Chemie der Atmosphäre weitgehend von Gasphasenreaktionen dominiert wird, spielen heterogene Prozesse eine wichtige Rolle in der Chemie der Troposphäre und Stratosphäre. Prozesse wie die Hydrolyse von Distickstoffpentoxid oder die Wechselwirkung von  $\text{NO}_2$  zur Erzeugung von HONO lassen sich nur auf diese Weise erklären. Für eine genaue Beschreibung der heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre sei auf die Arbeiten von *Jacob (2000)*,

---

*Molina et al. (1996) Ravishankara (1997) und Schurath und Naumann (1998)* hingewiesen, sowie auf Lehrbücher der physikalischen Chemie wie *Wedler (1985)* und *Atkins (1998)*.

Generell lässt sich die Umwandlung einer Gasphasenspezies in eine andere



wie folgt beschreiben:

$$\text{Gl. 1.2} \quad \frac{d[X]}{dt} = -k[X].$$

Bei heterogenen Reaktionen spielt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  die Oberfläche  $S$  des heterogenen Reaktionspartners eine Rolle. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, den Begriff der Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma$  einzuführen. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Stoß eines Gasmoleküls mit der Partikeloberfläche zu einer Reaktion führt (*Ravishankara (1997)*). Demnach ist:

$$\text{Gl. 1.3} \quad k = \gamma \frac{\langle c_X \rangle}{4} S$$

mit der mittleren Geschwindigkeit  $\langle c_X \rangle$  der Gasmoleküle sowie der spezifischen Oberfläche  $S$  in  $[\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}]$ .

Für heterogene Prozesse lässt sich demnach Gl. 1.2 umformulieren zu:

$$\text{Gl. 1.4} \quad \frac{d[X]}{dt} = -\gamma \frac{\langle c_X \rangle}{4} S[X].$$

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass  $\gamma$  nicht zeitunabhängig sein muss. Durch Reaktionen an der Oberfläche kann diese in ihrer Reaktivität verändert oder sogar passiviert werden. Bei der Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeiten werden allerdings je nach Messmethode nur Anfangsreaktionswahrscheinlichkeiten (z.B. in Knudsenzellenexperimenten) gewonnen. Aerosolpartikel haben jedoch mitunter eine lange Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre, so dass die Passivierung für

ihre Chemie eine erhebliche Rolle spielen kann. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Labormessungen auf die Atmosphäre ist deshalb in jedem Fall problematisch und muss durch Experimente, die es ermöglichen, das Langzeitverhalten von Aerosolen zu studieren, kontrolliert werden.

### 1.3 Bildungsmechanismen von Rußaerosolen

Ruß ist ein Produkt der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Der Bildungsprozess, im besonderen die Umwandlung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen zu hochmolekularen Agglomeraten, ist ein komplizierter Prozess, der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen ist. Einen Einblick hierzu geben die Arbeiten von *Bockhorn (1994)*, *Clague (1999)*, *Salver-Disma (1999)*, *Fang et al. (1998)*, *Homann (1998)*, *Kinoshita (1988)*, *Kroto (1988)*, *Schlögl (1994)*, *Vander Wal (1998)* und *Choi (1999)* und *Warnatz et al. (1999)*.

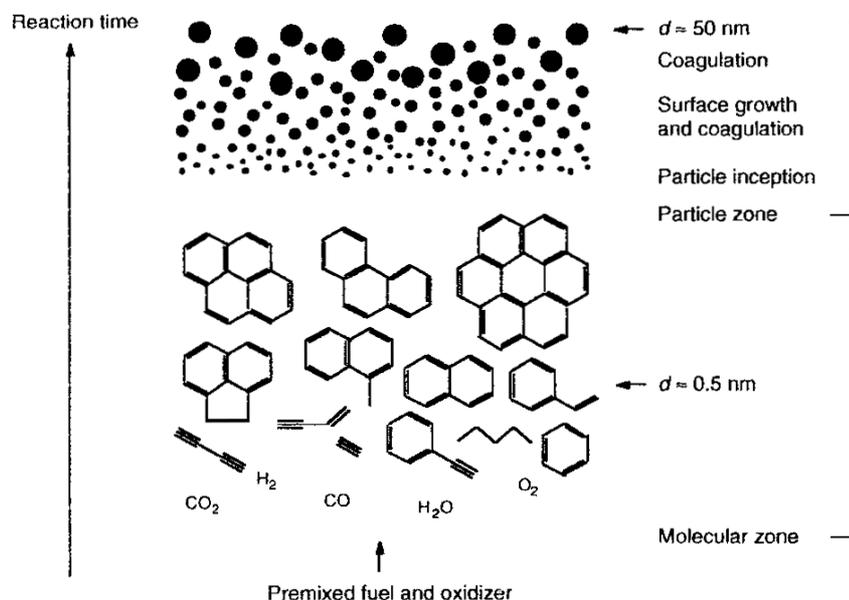
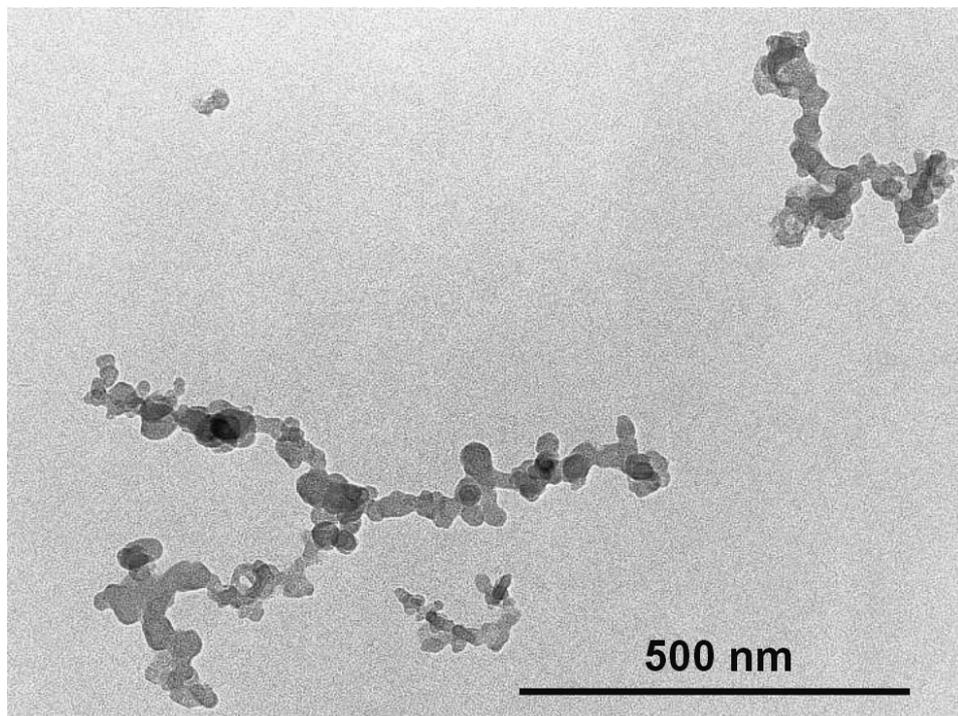


Abb. 1.4 Bildung von Rußpartikeln durch Kondensation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe (Bockhorn (1994))

Abb. 1.4 zeigt schematisch die Abfolge von komplizierten chemischen und physikalischen Prozessen, von Bildung und Wachstum großer aromatischer Moleküle über deren Kondensation zu flüssigen Partikeln, die durch Karbonisierung in feste Primärpartikel und durch Koagulation zu Rußagglomeraten (Abb. 1.5) umgewandelt werden.



*Abb. 1.5 TEM-Aufnahme eines Dieselrußagglomerates eines VW 1,9l TDI-Motors*

Die Größe der Primärpartikel ist hauptsächlich abhängig von den Reaktionsbedingungen. Hierdurch wird das Wachstum durch Anlagerung von Kohlenwasserstoffradikalen an immer größer werdende Polyaromate (PAH) gesteuert (*Vander Wal (1998)*). Danach kommt es beispielsweise zur Bildung von Fullerenen, die dann möglicherweise in der Flamme wieder oxidativ abgebaut werden, von ein- oder mehrwandigen Nanotuben oder zu chaotisch strukturierten „jungen“ Rußteilchen (Abb. 1.6), die sich in Folge der Abkühlung weiter konsolidieren und mehr oder weniger ausgeprägte graphitische oder graphenähnliche Bereiche bilden.

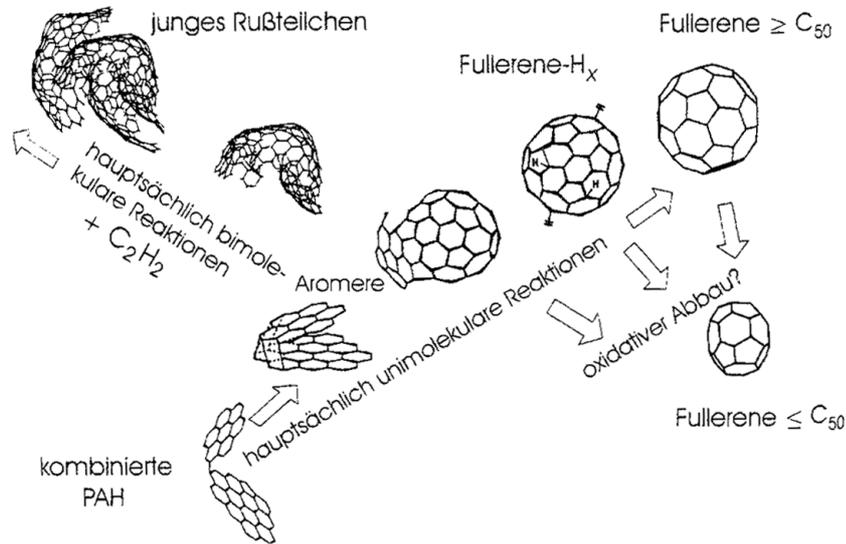
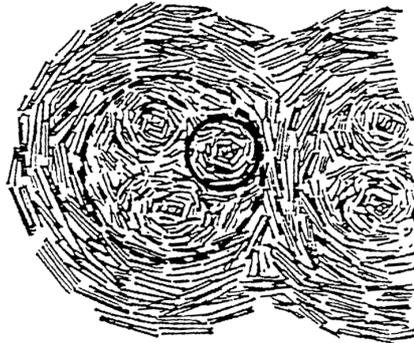


Abb. 1.6 Bildung eines „jungen“ Rußteilchens (Homann (1998))

Daneben bleiben andere Bereiche der Rußprimärpartikel amorph und es kommt in Folge der weiteren Abkühlung zur Kondensation einer Vielzahl höherflüchtiger Polyaromate und aromatischer Verbindungen (Dobbins *et al.* (1998)), wie dem karzinogenen Benzo[a]pyren (BaP).

Abb. 1.7 (Ishiguro (1997)) zeigt schematisch den Aufbau eines Rußprimärpartikels aus graphenähnlichen Bereichen, umgeben von unstrukturierten Bereichen und einer porösen Oberflächenstruktur. Dies stimmt ebenfalls gut mit den Ergebnissen von Popovitcheva (2000) überein, die die Oberflächen- und Partikelstruktur von Ruß aus Flugzeugstrahltriebwerken untersucht hat und neben einer porösen Oberflächenstruktur einen ähnlichen Primärpartikelbau fand (Abb. 1.8). Die Oberflächenporosität (Reinoso (1998)) ist vor allem für die katalytischen Eigenschaften der Rußpartikel verantwortlich und erklärt ihre guten Absorbereigenschaften, die durch die Industrie genutzt werden (z.B. Aktivkohle).



*Abb. 1.7 Schematisches Modell eines Rußprimärpartikels (Ishiguro (1997))*

Die Oberflächenstruktur der Rußpartikel und der Charakter der Oberflächengruppen ist verantwortlich für die chemischen Eigenschaften der Rußpartikel. So erhöhen Reaktionen mit oxidierenden Substanzen im Abgas oder mit atmosphärischen Spurengasen die Anzahl der Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen und anderer oxidischer Funktionalitäten (*Figueiredo (1999)* und *Smith und Chughtai (1995)*) an der Rußoberfläche. Dies ist vor allem wichtig für die Fähigkeit zur Wasseranlagerung an die sonst hydrophoben Rußpartikel. *Schlögl (1994)* konnte zeigen, dass der Angriff der oxidierenden Gase hauptsächlich an den Rändern der porösen Oberflächenstrukturen stattfindet.



*Abb. 1.8 TEM-Aufnahme eines Rußpartikels aus einem Flugzeug-Strahltriebwerk  
(Popovitcheva (2000))*

## 2 Problemstellung

Heterogene Reaktionen an Rußpartikeln sind von besonderem Interesse für die Chemie der Atmosphäre. Vor allem die vermutete Rolle von Rußpartikeln beim Abbau der Ozonschicht ist im Hinblick auf den zunehmenden Flugverkehr als Quelle von Rußpartikeln in der Tropopausenregion und darüber Gegenstand der Forschung. Ziel dieser Arbeit ist es, die Rolle der Rußpartikel für die heterogene Chemie der Atmosphäre von der Seite der Rußpartikel selbst sowie bezüglich der Umwandlung atmosphärisch relevanter Spurengase an den Partikeln zu untersuchen.

Anhand geeigneter Experimente an der Simulationskammer AIDA sollen die Reaktivitäten von Ozon und Stickstoffdioxid, Distickstoffpentoxid und Salpetersäure mit einem gut charakterisierten Modellruß-Aerosol (GfG-Ruß) untersucht werden. Wegen seiner Wichtigkeit für die Oxidationskapazität der Atmosphäre soll weiterhin der Verlust des HO<sub>2</sub>-Radikals an Rußpartikeln untersucht werden. Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie unter Verwendung einer White-Zelle im AIDA-Versuchsbehälter soll die Änderung der Spurengaskonzentrationen in An- und Abwesenheit von Rußaerosol detektiert werden. Die Experimente sollen unter so gearteten Bedingungen durchgeführt werden, dass eine Übertragung auf atmosphärisch relevante Zustände möglich ist.

Rußpartikel im Dieselabgas stellen bei der Verwendung von Abgaskatalysatoren bei Dieselfahrzeugen ein erhebliches Problem dar. Durch Ablagerung der Rußpartikel auf der Oberfläche von Katalysatoren werden diese deutlich in ihrer Wirkung eingeschränkt. Die Automobilindustrie ist deshalb an Wegen interessiert, Rußpartikel aus dem Abgasstrom zu entfernen. Eine Möglichkeit ist hierbei die Oxidation der Rußpartikel direkt im Abgas mit dem dort enthaltenen Oxidanz Stickstoffdioxid. Durch Experimente unter Temperaturbedingungen, wie sie im Auspuffbereich von Kraftfahrzeugen herrschen, soll herausgefunden werden, ob eine alleinige Oxidation der Rußpartikel mit Stickdioxid ohne Zusatz von Metalloxidkatalysatoren möglich ist.

Der Radikalcharakter von Rußpartikeln könnte für die karzinogenen Eigenschaften von Rußpartikeln maßgeblich sein. Ebenso ist für die Reaktion von Spurengasen an Rußpartikeln der Radikalcharakter möglicherweise von Bedeutung. Durch ESR-Spektroskopie soll versucht werden, die Natur radikalischer Stellen an Rußpartikeln aufzuklären. Ferner soll diese Methode dazu verwendet werden, einen Vergleich zwischen den Eigenschaften von echtem Verbrennungsruß (z.B. aus einem Dieselmotor) und Ruß aus einem Funkengenerator durchzuführen.

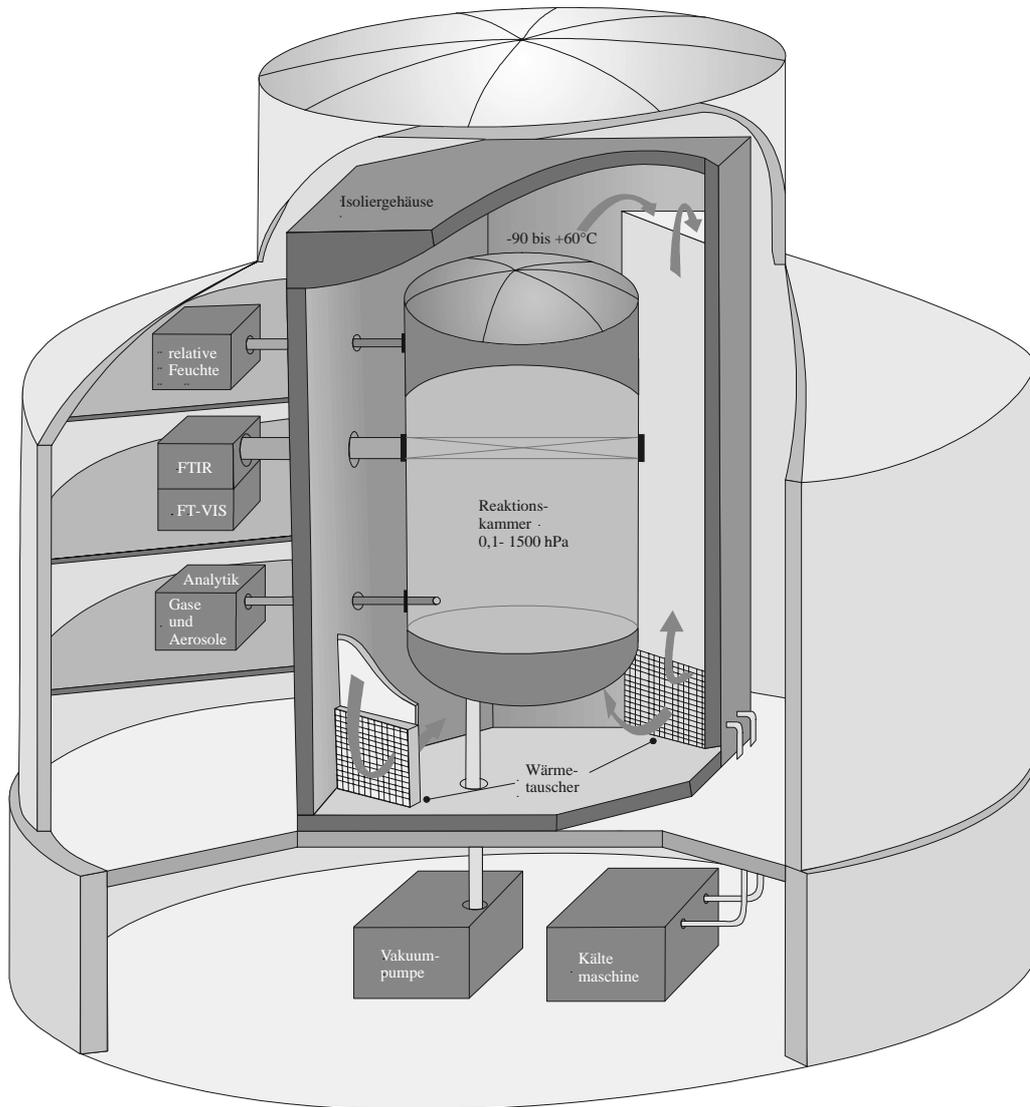
# **3 Aerosolkammeruntersuchungen zur Reaktion von reaktiven Spurengasen mit Rußaerosolen**

## **3.1 Meßmethoden und experimentelle Anordnungen an der AIDA-Aerosolkammer**

AIDA ist das Akronym für *Aerosols, Interaction and Dynamics in the Atmosphere*. Eine genaue Beschreibung der AIDA-Aerosolkammer findet sich bei *Bunz et al. (1996)* und *Kamm et al. (1999)*. Weltweit ist diese Aerosolkammer eine der größten. Abb. 3.1 zeigt einen schematischen Aufbau der AIDA-Versuchsanlage. Kernstück der Anlage ist ein 84 m<sup>3</sup> großer Aluminiumbehälter (AlMg3, Zeppelinwerke Friedrichshafen), der sich in einem thermostatisierten Gehäuse befindet. Ihr besonderes Merkmal ist, dass sie im Gegensatz zu vielen anderen Aerosolkammern in einem Druckbereich von 0,02 hPa bis 1500 hPa sowie einem Temperaturbereich von -90°C bis 60°C betrieben werden kann. Durch dieses weite Temperatur- und Druckspektrum wird es ermöglicht, Fragestellungen bezüglich der Chemie und Physik der Troposphäre wie auch der Stratosphäre abzudecken.

Die Thermostatisierung erfolgt durch Luftzirkulation im Zwischenraum des Aluminiumbehälters und des Isoliergehäuses. Bis zu einer Temperatur von -40°C erfolgt die Kühlung durch ein konventionelles Kühlaggregat. Eine Abkühlung auf eine Temperatur von bis zu -90°C wird durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff in den Wärmetauschern erreicht. Hierbei können Kühlraten von bis zu 6 K/h erreicht werden. Innerhalb des Kammervolumens wird eine Temperaturhomogenität von < 0,5 K erreicht.

Zur schnellen homogenen Durchmischung des Behälterinneren dient ein am Boden des Behälters angebrachter Ventilator.



*Abb. 3.1 Schematischer Aufbau der AIDA-Versuchsanlage im Bau 322 des Forschungszentrums Karlsruhe*

Alle Experimente wurden unter Atmosphärendruck in trockener, kohlenwasserstoffarmer synthetischer Luft durchgeführt. Diese wurde mit Hilfe eines Gaseinleitungssystems aus Gasflaschenbündeln in die AIDA eingeleitet. Vor der Durchführung eines jeden Experiments wurde mit Hilfe einer unter der Versuchsanlage angebrachten ölfreien Vakuumpumpe (EH2600, Edwards) der Versuchsbehälter bis auf 0,001 hPa evakuiert und anschließend mit synthetischer Luft gespült.

Alle zur Untersuchung und Herstellung der Aerosole und Spurengase benötigten Geräte und experimentellen Aufbauten sind auf drei Ebenen, soweit möglich außerhalb des Thermostatisiergehäuses, auf einem Gerüst um den Versuchsbehälter angeordnet.

Zur Vorbereitung von Experimenten mit instabilen chemischen Verbindungen wie z.B. Peroxisalpetersäure befindet sich an der AIDA-Versuchsanlage ein ca. 3 m<sup>3</sup> großer Teflonsack. Dieser ist in einer separaten Kühlkammer, die bis zu einer Temperatur von -15°C abgekühlt werden kann, untergebracht. Über eine Schleuse kann sein Inhalt innerhalb von 30 Sekunden in den AIDA-Versuchsbehälter eingeleitet werden. Zur Einleitung von kleinen Spurengasmengen steht ein flexibles Gasdosiersystem zur Verfügung. Die Rußerzeugung erfolgte wie in Kapitel 3.3 beschrieben.

Neben der in Kapitel 3.2 beschriebenen FTIR/VIS-Langwegabsorptionsspektroskopie, mit deren Hilfe Spurengaskonzentrationen *in situ* gemessen werden können, wurden diese zusätzlich *ex situ* gemessen. Die Ozonkonzentration in der Aerosolkammer wurde mit einem auf UV-Absorption basierenden Ozonmonitor (O341-M, ansyco) bestimmt. Die Messung der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen erfolgte mit diversen Monitoren (APNA 300E, Horiba und ML 9841A, Monitor Labs für NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> und CLD 77AM, ecophysics für NO), die auf dem Chemilumineszenz-Prinzip beruhen.

Zur Aerosolcharakterisierung steht, neben Filterprobenahmen für die anschließende Kohlenstoffmassebestimmung mit Hilfe eines Coulomaten (Coulomat 702, Ströhlein) bzw. für die elektronenmikroskopische Untersuchung (HREM) der Partikelmorphologie, ein Partikelgrößen-Spektrometer (SMPS-Meßsystem bestehend aus einem DMA 3071 und einem CNC 3010 (TSI), und mehreren Kondensationskernzählern CNC 3022A u. CNC 3010, (TSI)) zur Verfügung. Die Probenahme erfolgte wie bei der Spurengasmessung durch Probenahmelanzen, die an den Flanschen des Versuchsbehälters angebracht sind und ca. 50 cm in das Behälterinnere hineinreichen. Zur genaueren Beschreibung des SMPS und der Kondensationskernzähler sei auf die am IMK 3 angefertigte Diplomarbeit von M. Seifert (1999) verwiesen.

Alle Aerosolkammerdaten, wie Druck, Temperatur und relative Feuchte, werden im Abstand von 10 Sekunden fortlaufend aufgezeichnet (PROPAC, Weiss Anlagentechnik). Zusätzlich konnten die Partikelkonzentrationen und die von den Monitoren gemessenen Spurengaskonzentrationen aufgezeichnet werden.

## **3.2 Quantitative FTIR/VIS Langwegabsorptions- spektroskopie**

### **3.2.1 Grundlagen der FTIR-Spektroskopie**

Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurden die Infrarot-Spektren mittels eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers (FTIR-Spektrometer) aufgenommen. FTIR-Spektrometer bieten gegenüber Gitterspektrometern den Vorteil, dass komplette Spektren in sehr kurzer Zeit aufgenommen werden können und ein wesentlich besseres Signal-Rauschverhältnis erreicht wird. Die Grundlagen der FTIR-Spektroskopie sollen hier vorgestellt werden, eine ausführlichere Beschreibung findet sich in den Werken von *Griffiths und de Haseth (1986)* und *Schrader (1995)*.

Das Kernstück der gebräuchlichsten FTIR-Spektrometer sind *Michelson-Interferometer*. Abb. 3.2 zeigt schematisch das Funktionsprinzip eines Michelson-Interferometers.

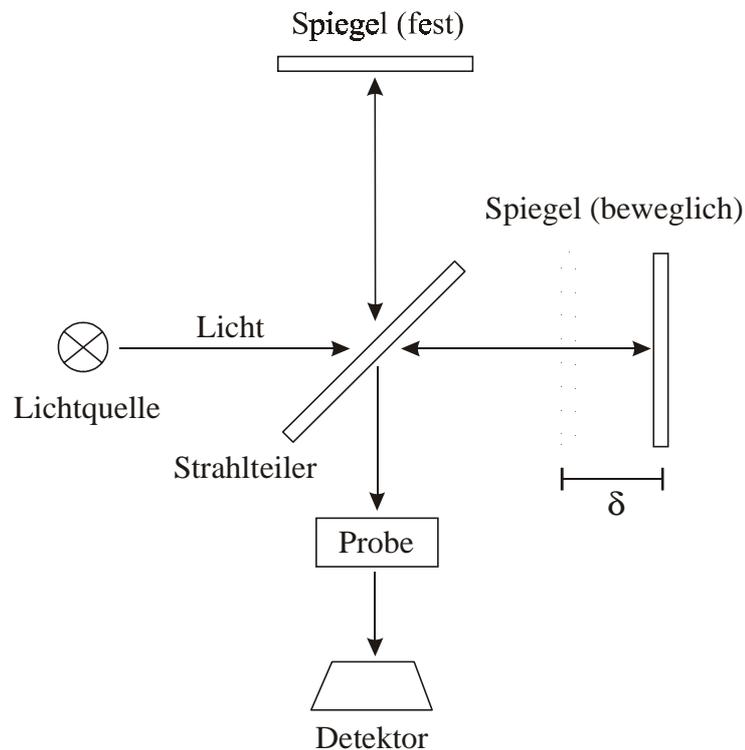


Abb. 3.2 Aufbau eines Michelson-Interferometers

Es besteht aus zwei Spiegeln, von denen einer fest steht, der andere beweglich ist, und einem Strahlteiler, der im Idealfall eine Reflektivität von 50% aufweist. Das Licht von der Strahlungsquelle trifft auf den Strahlteiler und wird hier jeweils zur Hälfte reflektiert bzw. tritt es durch ihn hindurch und trifft auf den beweglichen Spiegel. Nachdem die beiden Teilstrahlen nun von beiden Spiegeln reflektiert worden sind, treffen sie erneut auf den Strahlteiler, von dem sie wiederum zur Hälfte reflektiert werden bzw. durch ihn hindurchtreten, d.h. im Mittel erreicht die Hälfte der ursprünglichen Strahlungsintensität den Detektor. Durch Divergenz der Strahlen, Reflexionsverluste und Nichtidealität des Strahlteilers treten jedoch Verluste auf, so dass dieser Wert nur theoretisch erreichbar ist. Wenn der Abstand zwischen den beiden Spiegeln und dem Strahlteiler gleich groß und somit der Gangunterschied  $\delta$  Null ist, findet bei allen Wellenlängen nur konstruktive Interferenz zwischen den beiden wiedervereinigten Teilstrahlen statt. Die maximale Intensität erreicht dann den Detektor. Dieser Teil eines Interferogramms wird als *center burst* bezeichnet. Wird nun die Stellung des beweglichen Spiegels verändert, ändert sich der Gangunterschied

und es tritt Interferenz auf. Bei einer monochromatischen Lichtquelle erfolgt in Abhängigkeit von der Wellenlänge in einem Abstand von  $\lambda/2$  konstruktive und destruktive Interferenz bei theoretisch gleichbleibender Intensität in den Interferenzmaxima. Bei einer polychromatischen Lichtquelle wird die Anfangsintensität bei  $\delta=0$  in den sekundären Interferenzmaxima nicht mehr erreicht. Abb. 3.3 zeigt einen Ausschnitt aus einem gemessenen Interferogramm einer Infrarotquelle (Globar). Deutlich zu erkennen ist der center burst sowie die sog. *wiggles* im Zentrum des Interferogramms.

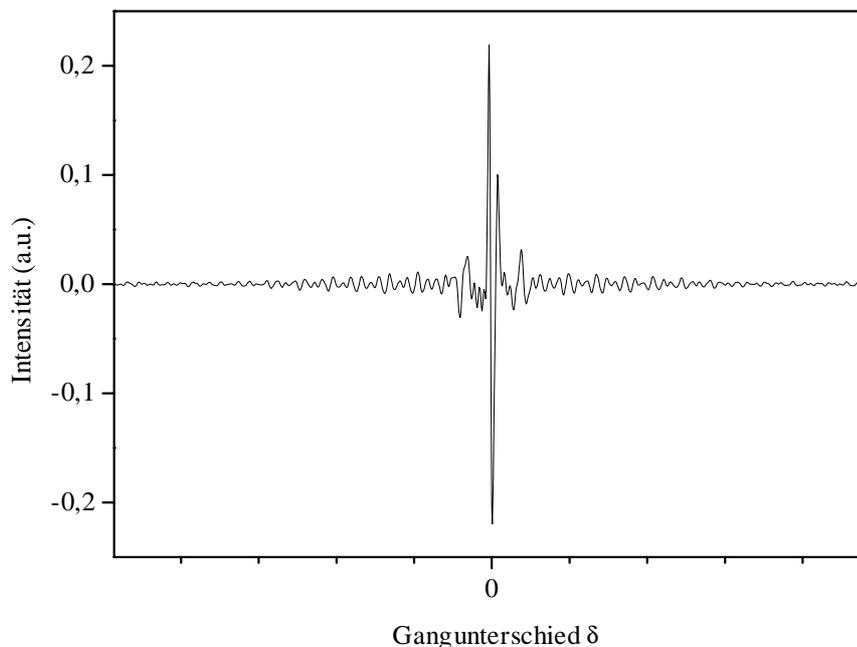


Abb. 3.3 Gemessenes Interferogramm einer Infrarotquelle

Die Qualität des Interferogramms und seine Reproduzierbarkeit ist abhängig davon, wie genau der Gangunterschied  $\delta$  bestimmt werden kann. Bei *langsam scannenden* Interferometern geschieht dies durch Schrittmotoren. Der Gangunterschied ergibt sich als Vielfaches der Schrittzahl. Im Gegensatz dazu wird bei den so genannten *schnell scannenden* Interferometern, wie dies das Bruker IFS 66v ist, der bewegliche Spiegel kontinuierlich mit hoher Geschwindigkeit bewegt. Zur Bestimmung des

Gangunterschiedes wird dabei das Interferogramm eines Helium-Neon-Lasers aufgenommen. Dessen Wellenzahl ist mit  $\tilde{\nu} = 15798,0 \text{ cm}^{-1}$  genau bekannt. Zur Aufnahme eines Messpunktes wird dann ein Triggersignal gegeben, wenn sich der Spiegelweg um  $\lambda/2$  geändert hat. Die Frequenz der Abtastung eines Interferogramms hängt von der Spiegelgeschwindigkeit ab (beim IFS 66v mit MCT-Detektor sind dies bis zu 40 kHz), die auf den verwendeten Detektor abgestimmt sein muss. Im Falle des IFS 66 mit einer maximalen Spiegelweglänge von 10 cm dauert die Aufnahme eines Interferogramms weniger als eine Sekunde. Zur Aufnahme eines Spektrums werden meistens mehrere Interferogramme addiert.

Ein Interferogramm  $I(\delta)$  enthält die Informationen über die Intensitäten  $B(\tilde{\nu})$  der im Spektrum vorhandenen Frequenzen und kann als eine Überlagerung von Cosinus-Funktionen angesehen werden. In Abhängigkeit vom Gangunterschied  $\delta$  kann dies folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\text{Gl. 3.1} \quad I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} .$$

Im Grenzfall eines unendlich langen Spiegelweges kann Gl. 3.1 Fourier-transformiert werden zu:

$$\text{Gl. 3.2} \quad B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta ,$$

dem gesuchten Spektrum.

Tatsächliche Interferogramme können natürlich nicht bis zu unendlicher Spiegelwegdifferenz registriert werden. Bedingt durch die Endlichkeit des Spiegelweges ist die Bestimmung der Intensitäten  $B(\tilde{\nu})$  zweier beliebig eng beieinanderliegender Spektrallinien nicht möglich. Zwei Linien können nur dann aufgelöst werden, wenn der Wellenzahlunterschied  $\Delta\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)$  so groß ist, dass die zwei Wellen nach dem center burst bei  $\delta=0$  auf dem Spiegelweg bei einem Gangunterschied  $\delta < \Delta_{\max}$  mindestens noch einmal konstruktiv interferieren. Es gilt demnach

$$\text{Gl. 3.3} \quad \delta = \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}}.$$

Daraus folgend entspricht die Auflösung dem reziproken Wert des maximalen Gangunterschieds  $\Delta_{\max}$  eines Spektrometers

$$\text{Gl. 3.4} \quad \Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\Delta_{\max}}.$$

Die Auflösung eines Interferogramms und somit des Spektrums hängt vom maximalen Spiegelweg ab. Beim Bruker IFS 66v sind dies 10 cm, es kann somit eine Auflösung von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  erreicht werden. Eine Erhöhung der Auflösung kann demnach durch Verlängerung des Spiegelwegs erreicht werden, was allerdings auch die Rechenzeit für die Fourier-Transformation deutlich erhöht. Weiterer gravierender Nachteil ist u.a., dass durch die Verkleinerung der Apertur starke Intensitätsverluste auftreten.

Die Begrenzung des Spiegelwegs auf eine endliche Länge führt zu künstlichen Nebenmaxima, sog. *picket fences* (dt. Gartenzäune). Durch *Apodisierung* (wörtlich: "Füße abschneiden"), einer Multiplikation des Interferogramms mit einer Gewichtungsfunktion  $D(\delta)$ , können diese Nebenmaxima reduziert bzw. ganz unterdrückt werden, was jedoch auf Kosten der Auflösung geht.

$$\text{Gl. 3.5} \quad B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta)D(\delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)d\delta$$

*Kauppinen et al. (1981)* und *Marshall et al. (1990)* haben eine Auswahl solcher *Apodisierungsfunktionen* vorgestellt. Für Spektren mit höchster Auflösung wird oft entweder eine Boxcar-Funktion oder gar keine Apodisierungsfunktion verwendet. Abb. 3.4 zeigt diese Funktion und die Auswirkung auf ein Interferogramm. Die Boxcar-Funktion hat folgende Werte:

$$\text{Gl. 3.6} \quad D(\delta) = 1 \text{ für } -\Delta \leq \delta \leq +\Delta$$

$$D(\delta) = 0 \text{ für } \delta > \pm\Delta$$

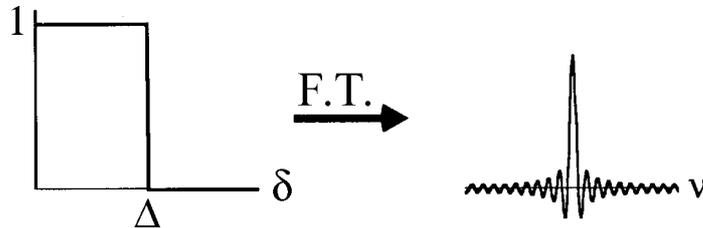


Abb. 3.4 Boxcar-Apodisierung

Ist keine höchste Auflösung erforderlich, das Untergrundrauschen soll aber gering gehalten werden, dann empfiehlt sich eine Hamming- oder Blackman-Harris 3-Terme-Funktion zur Apodisierung. Da bei unseren Experimenten die Blackman-Harris 3-Terme-Funktion Verwendung fand, ist diese in Abb. 3.5 dargestellt.

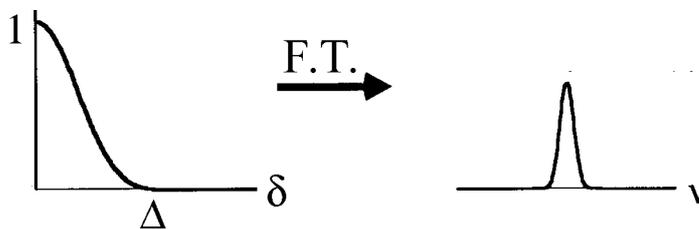


Abb. 3.5 Blackman-Harris-3 Terme Apodisierung

Der mathematische Ausdruck dazu lautet:

$$\text{Gl. 3.7} \quad D(\delta) = 0,424 + 0,497 \cos \pi \frac{\delta}{\Delta} + 0,079 \cos 2\pi \frac{\delta}{\Delta}.$$

Wegen der Nichtidealität des Strahlteilers sind im Interferogramm neben Cosinuswellen auch Sinuswellen enthalten, vgl. Abb. 3.3, wodurch das Interferogramm nicht exakt spiegelsymmetrisch zum center burst wird. Durch *Phasenkorrektur* können diese Anteile eliminiert werden. Nach der Methode von *Mertz (1967)* wird ein phasenkorrigiertes symmetrisches Interferogramm aus einem aufgenommenen Interferogramm extrahiert.

Es können mehr Punkte eines Interferogramms zur Berechnung des Spektrums herangezogen werden als Messpunkte abgefragt wurden, indem zwischen den eigentlichen Messpunkten des Interferogramms interpoliert wird und künstliche Messpunkte erzeugt werden. Dieses Vorgehen bezeichnet man als *Zero filling*. Auf diese Weise kann die digitale Auflösung des Spektrums erhöht werden, die Rechenzeit und der Speicherbedarf erhöhen sich dadurch allerdings erheblich.

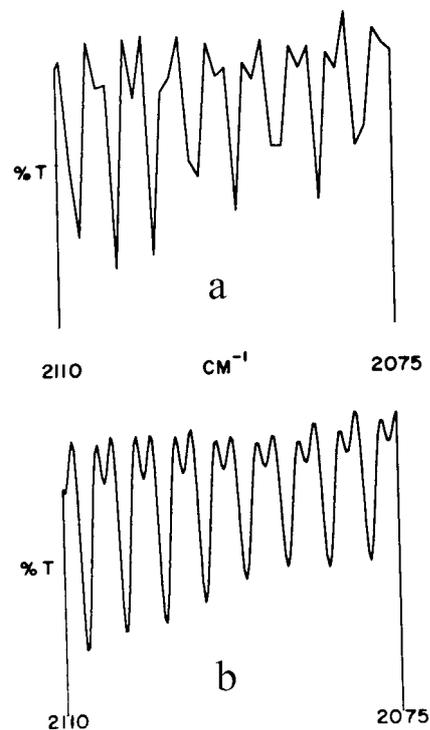


Abb. 3.6 Ergebnis des Zero-fillings gezeigt am Spektrum von Kohlenmonoxid von  $2110\text{-}2075\text{ cm}^{-1}$ . (a) ohne zero-filling, (b) mit einem zero filling Faktor von 3 (Griffiths und de Haseth (1986))

### 3.2.2 Aufbau des FTIR-Spektrometers Bruker IFS 66v

Die Aufnahme der Interferogramme erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer des Typs IFS 66v (Bruker). Abb. 3.7 zeigt den schematischen Grundriss dieses Gerätes. Durch seine Gehäusekonstruktion ist das Gerät vollständig evakuierbar, was die Qualität der aufgenommenen Spektren erhöht. Je nach Anwendungsmodus wurde das Gerät mit einem Kaliumbromid-Strahlteiler für

---

den Infrarotbereich oder einem Quarz-Strahlteiler für den sichtbaren Bereich ausgestattet. Als Lichtquellen kommen entweder ein Siliziumcarbidstift (Globar) für den IR-Bereich oder eine Wolframlampe für den sichtbaren Bereich zum Einsatz. Die Detektion erfolgte mittels eines Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektors (MCT) für den Infrarotbereich sowie einer Siliziumdiode für den sichtbaren Bereich. Zur Benutzung des MCT-Detektors muss dieser mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Zu diesem Zwecke befindet sich am Detektor ein Dewargefäß, das den Detektor bis 20 Stunden bei einer Temperatur von  $-196^{\circ}\text{C}$  hält. Die Detektoren sind entweder im dafür vorgesehenen Detektorraum oder, falls der Probestrahl extern geführt wird, in einer dafür vorgesehenen Halterung im Plexiglaskasten (siehe hierzu Kapitel 3.2.3) der Transferoptik untergebracht. Im Probenraum können Messzellen bis zu einer maximalen Länge von 22,3 cm untergebracht werden, außerdem ist eine kleine Whitezelle mit einem Volumen von ca.  $14\text{ dm}^3$  vorhanden, die von oben auf den Probenraum aufgesetzt wird. Mit ihr können Weglängen von bis zu 41,6 m erreicht werden.

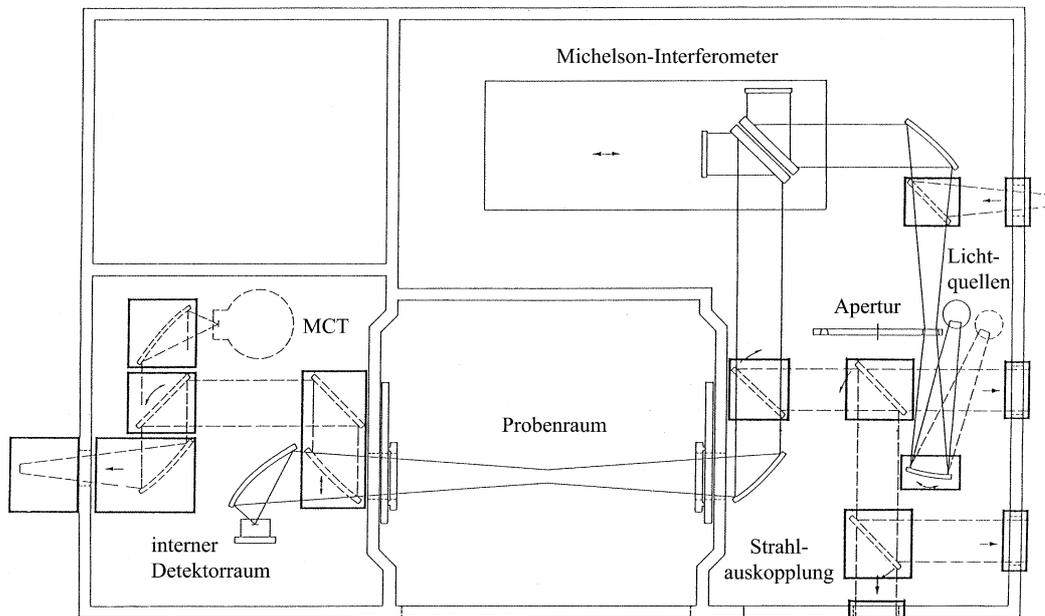


Abb. 3.7 Schematischer Grundriss des FTIR/VIS Spektrometers Bruker IFS 66v

Mit Hilfe der Spektrometersoftware (OPUS 3.0 für OS/2, Bruker) wurden die verschiedenen Detektorplätze sowie die verstellbaren Spiegel zur Auskoppelung des Strahls angesteuert.

Der bewegliche Spiegel des Michelson-Interferometers des IFS 66v ist gasgelagert. Als Auflösung des Spektrometers wurde grundsätzlich  $0,125\text{ cm}^{-1}$  gewählt. Der zugehörige Spiegelweg von 10 cm wird entsprechend einer Registrier-Frequenz von 40 KHz in ungefähr vier Sekunden durchlaufen. Die Blendeneinstellung beträgt für den Infrarotstrahl 1,0 mm und für den sichtbaren Strahl 0,25 mm. Zur Registrierung der Spektren wurden 20 Interferogramme addiert. Die Phasenkorrektur erfolgte nach dem Verfahren von *Mertz (1967)*. Zur Apodisierung wurde die Blackman-Harris 3-Terme-Funktion verwendet. Als Zero-Filling-Faktor wurde 2 gewählt. Zur Verarbeitung und Auswertung der Spektren diente ein IBM-kompatibler PC mit OS/2 als Betriebssystem und dem Software-Paket des Spektrometerherstellers (OPUS 3.0 für OS/2 mit Quant 1 und 2 sowie 3D, Bruker). Die Speicherung der Spektren und Interferogramme erfolgte kurzzeitig auf Festplatte, langfristig auf CD-ROM.

Vor jedem Experiment wurde die White-Zelle der AIDA, die Transferoptik sowie die Position des festen Spiegels des Michelson-Interferometers neu justiert. Die Referenzspektren wurden vor dem Einleiten des Rußaerosols (nach dem Befüllen der AIDA mit synthetischer Luft) und nochmals nach dem Einleiten des Rußaerosols aufgenommen. Hierbei stellte sich heraus, dass durch die Rußgeneratoren geringe Mengen an Kohlenmonoxid in die AIDA gelangten. Diese waren jedoch für die Durchführung der Experimente unerheblich.

### 3.2.3 Die Langweg-Absorptionsstrecke (White-Zelle)

Wie aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 3.8) ersichtlich, ist die Empfindlichkeit eines auf optischer Absorption beruhenden Spurengas-Analysenverfahrens vom Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\tilde{\nu})$  und vom zurückgelegten Lichtweg  $l$  im durchstrahlten Medium abhängig<sup>1</sup>.

$$\text{Gl. 3.8} \quad A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \sigma(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l$$

Die wohl gebräuchlichste Methode zur Erhöhung der Empfindlichkeit durch Verlängerung des Lichtweges  $l$  basiert auf dem von *White (1942)* vorgeschlagenen Aufbau, bei dem mit Hilfe von drei Hohlspiegeln identischer Brennweite eine Multireflexion erreicht wird. Dieser Aufbau ist in Abb. 3.8 dargestellt.

---

<sup>1</sup> Abweichend von der üblichen Praxis wird in der IR-Spektroskopie der Absorptionsquerschnitt nicht zur natürlichen Basis, sondern zur Basis 10 angegeben.

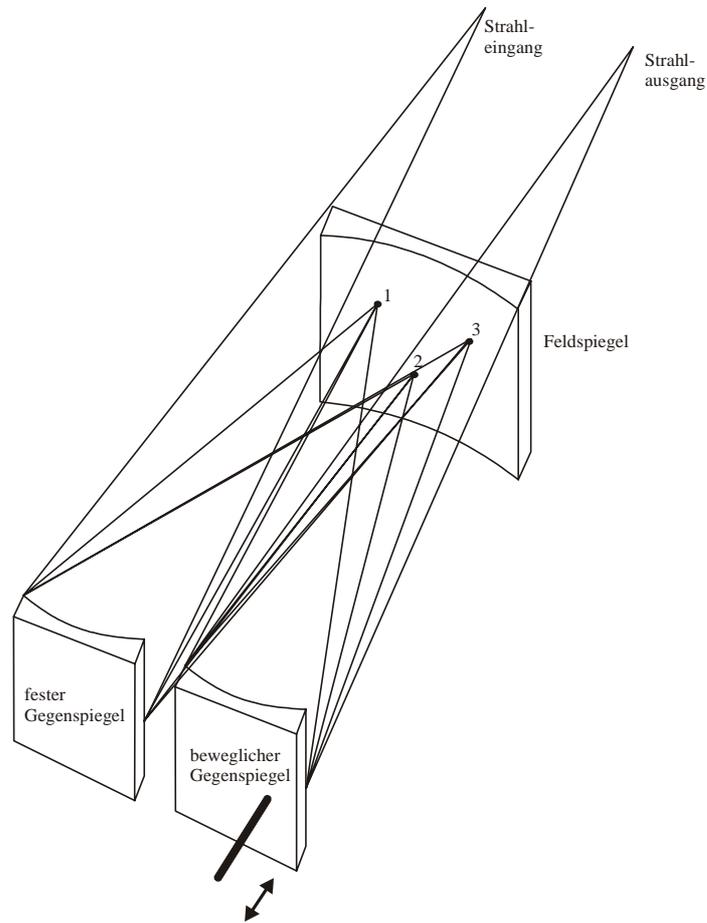


Abb. 3.8 Multireflexionsanordnung nach White (1942)

Der eintretende Strahl trifft auf einen Hohlspiegel (fester Gegenspiegel) und wird von dort aus auf den Feldspiegel fokussiert. Von diesem trifft der Strahl auf einen dritten Spiegel (beweglicher Gegenspiegel). Von hier tritt der Strahl wieder aus oder wird erneut auf den Feldspiegel fokussiert, von wo aus er wieder auf den ersten Spiegel trifft und so fort. Durch Verkippen des beweglichen Gegenspiegels aus der Spiegelebene kann die Anzahl der Durchgänge verändert werden. Die minimale Anzahl von Durchgängen ist vier. Im Prinzip wären unendlich viele Durchgänge möglich, in der Praxis ist die Anzahl der Durchgänge durch die endliche Ausdehnung der Fokussierungspunkte auf dem Feldspiegel und Reflexionsverluste der Spiegel begrenzt. Beim Durchgang durch diese Anordnung wird auf dem Feldspiegel eine ungerade Anzahl von Reflexionen abgebildet. Diese treten in Form von zwei

Punktreihen auf. Durch deren Anzahl kann mit (Gl. 3.9) die Anzahl der Durchgänge und somit bei bekanntem Spiegelabstand  $d$  die Weglänge  $l$  bestimmt werden.

$$\text{Gl. 3.9} \quad l = 4 \cdot \frac{n+1}{2} \cdot d$$

Der Spiegelabstand in der AIDA Aerosolkammer beträgt, bedingt durch den Durchmesser der Aerosolkammer, 4,00 m. Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die erreichbaren Weglängen in der AIDA-Aerosolkammer. Wegen der zunehmenden Intensitätsverluste war die maximale Zahl  $n$  der Durchgänge durch die AIDA-Kammer auf 32 beschränkt, was einer Weglänge von 128 m entspricht.

Anzahl der Durchgänge	Punkte auf dem Feldspiegel	Weglänge $l$ (AIDA)
4	1	16 m
8	3	32 m
12	5	48 m
16	7	64 m
20	9	80 m
24	11	96 m
28	13	112 m
32	15	128 m

*Tab. 3.1 Bestimmung der Lichtweglänge  $l$  in der AIDA*

Abb. 3.9 zeigt einen Querschnitt durch die Ebene 2 der AIDA-Versuchsanlage. Die Spiegel der Multireflexionszelle sind an zwei gegenüberliegenden Flanschdeckel mit einem Durchmesser von 600 mm montiert und somit fest mit dem Versuchsbehälter verbunden. Ebenfalls eingezeichnet ist der Strahlweg durch die Multireflexionszelle. Der Infrarotstrahl wird ausgehend vom Spektrometer über eine Transferoptik in die White-Zelle eingekoppelt. Zur besseren Schwingungsdämpfung befand sich das Spektrometer auf einer optischen Platte, die auf speziellen Gummikegeln gelagert wurde. Die Spiegel der Whitezelle waren mit Gold beschichtet, was eine besonders hohe Reflektivität im infraroten und in Teilen des sichtbaren Bereiches aufweist. Um die Absorption des IR-Strahles durch in der Außenluft befindliches Kohlendioxid und

Wasserdampf konstant zu halten, befand sich die Transferoptik in einem Plexiglaskasten, der permanent mit getrockneter synthetischer Luft gespült wurde. Ebenfalls im Plexiglaskasten befanden sich die Detektoren, der MCT für den Infrarotbereich bzw. die Siliciumdiode für den sichtbaren Bereich, die den aus der Whitezelle austretenden Strahl über eine weitere Transferoptik aufnahmen. Leider ließen sich trotz permanenten Spülens Schwankungen, vor allem in der Wasserabsorption, nicht ganz unterdrücken.

Der Strahlein- und -austritt erfolgte durch im Flanschdeckel der White-Zelle eingelassene BaF<sub>2</sub>-Fenster mit einem Durchmesser von 40 mm. BaF<sub>2</sub> erwies sich aufgrund seiner geringen Hygroskopizität und guten Transparenzeigenschaften im Sichtbaren und nahen Infraroten als besonders vorteilhaft für die durchgeführten Experimente.

Im Laufe der Experimente stellte sich heraus, dass vor allem bei niedrigen Temperaturen der beschriebene Aufbau Schwachstellen aufweist. So wurden z.B. die durch den Betrieb der AIDA-Kühlung auftretenden Schwingungen auf den optischen Aufbau übertragen und machten dadurch eine Justage unmöglich. Deshalb wurde nach Abschluss der hier beschriebenen Experimente die Multireflexionsanordnung in einen nach *White (1976)* abgewandelten, selbststabilisierenden Aufbau abgeändert.

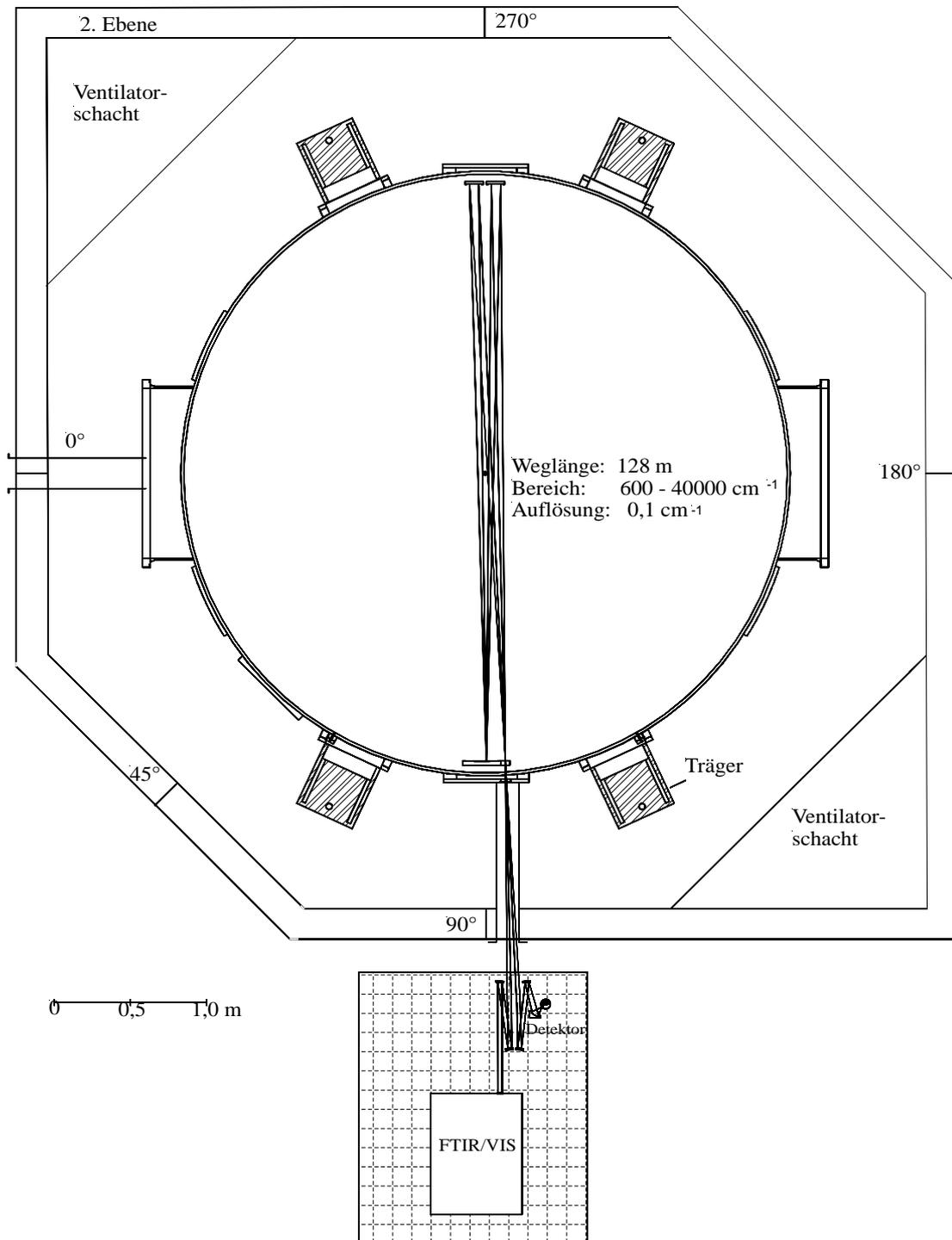


Abb. 3.9 White-Zellen-Anordnung an der AIDA - Schnitt durch Ebene 2

### 3.2.4 Quantitative IR-Spektroskopie

Grundlage der optischen Absorptionsspektroskopie und somit auch der FTIR/VIS-Spektroskopie ist das *Lambert-Beer'sche Gesetz*:

$$\text{Gl. 3.10} \quad A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \sigma(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot l$$

Der dekadische Logarithmus aus dem Quotienten aus eingestrahelter und durchdringender Strahlungsintensität wird Absorbanz (abgekürzt  $A$ ) genannt. Zur Absorption tragen alle im Strahlengang  $l$  befindlichen IR-aktiven Moleküle mit ihren wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitten  $\sigma(\tilde{\nu})$  bei. Sie ist demnach direkt von den Konzentrationen  $c$  aller absorbierenden Spurengase abhängig.

Die Rotationsstruktur optischer Absorptionsbanden ist jedoch stark temperaturabhängig. Da die Fläche unter einer Schwingungsbande (nahezu) konstant bleiben muss, wird das Lambert-Beer'sche Gesetz in seiner integralen Form mit dem integralen Absorptionskoeffizienten  $B$  verwendet:

$$\text{Gl. 3.11} \quad A = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \log_{10} \frac{I_0}{I} d\tilde{\nu} = Bcl$$

$B$  ergibt sich demnach mit dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\tilde{\nu})$  zu:

$$\text{Gl. 3.12} \quad B = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \sigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

In der Literatur sind jedoch selten  $B$ -Werte für Spektren im Infraroten zu finden. Deshalb wurden für alle zu untersuchenden Substanzen Eichspektren aufgenommen oder aus bestehenden Datenbanken übernommen. Eine solche Datenbank ist die von *Hanst et al. (1995)* veröffentlichte *GRAMS-Spektrenbibliothek*. Die integralen Absorptionskoeffizienten  $B$  ergeben sich dann aus dem Verhältnis der Bandenfläche  $F$  zum Produkt der Konzentration  $c$  und der Absorptionsweglänge  $l$ .

$$\text{Gl. 3.13} \quad B = \frac{F}{cl}$$

Zweckmäßigerweise werden die Konzentrationsangaben der einzelnen Spezies in der GRAMS-Spektrenbibliothek weglängennormiert angegeben. Sie haben deshalb die Einheit ppm·m, bezogen auf eine Temperatur von 298K und einen Druck von  $p_{\text{total}} = 1000 \text{ hPa}$ . Um auf das jeweilige Experiment angewendet werden zu können, muss der Wert durch die Weglänge dividiert sowie auf den herrschenden Totaldruck und die herrschende Temperatur umgerechnet werden.

Da die quantitative FTIR-Spektroskopie wie beschrieben auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz beruht, muss der Einfluss der Apodisierung auf die Intensität der erhaltenen Spektren beachtet werden. Die Wahl der Apodierungsfunktion hat dabei einen entscheidenden Einfluss. Die Intensitäten, die aus einem mit einer Boxcar- oder Blackman-Harris 3-Terme-Funktion apodisierten Interferogramm bestimmt werden, schwanken um ca. 1%. Die Struktur der Bande spielt hier ebenfalls eine Rolle. Bei Gasspektren mit schmalen Rotationslinien kommt dieser Effekt voll zum Tragen, während bei breiteren Absorptionen in kondensierten Phasen der Einfluss der Struktur zu vernachlässigen ist.

Die Ergebnisse der ersten Testexperimente an der AIDA ließen beim Vergleich der aus FTIR-Spektren bestimmten Spurengaskonzentrationen mit den Monitorwerten ( $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$ ) und mit der Stickstoffbilanz der Edukte und Produkte starke Zweifel an der Richtigkeit der Absorptionsquerschnitte der verwendeten Spektrenbibliothek aufkommen. Das von v. Clarmann (1994) beschriebene *Spektrens simulationsprogramm RAT* des IMK wurde deshalb benutzt, um die Absorptionsquerschnitte der GRAMS-Spektrenbibliothek zu überprüfen. Nach der Spektrens simulation mit RAT wurden die Angaben der Spektrenbibliothek entsprechend korrigiert.

RAT ist ein weitgehend automatisiertes Werkzeug zur quantitativen Analyse atmosphärischer Infrarotspektren. Ursprünglich wurde der Algorithmus entwickelt, um durch Inversion der Strahlungsübertragungsgleichung atmosphärische Zustandsgrößen wie die Mischungsverhältnisse von Spurengasen, die Temperatur oder den

Aerosolgehalt aus gemessenen Spektren zu bestimmen. Es können sowohl Absorptions- wie auch Emissionsspektren ausgewertet werden. Der Auswertung der Infrarot-Spektren mit RAT liegt die Verwendung der *HITRAN-Datenbank* (Rothman *et al.* (1992)) zugrunde. Das Programm wurde in FORTRAN 77 geschrieben und wird auf dem Großrechner des Forschungszentrums Karlsruhe betrieben. Die Rechenzeit für jeden Simulationsfall betrug jeweils ca. 15 Minuten.

Für Peroxisalpetersäure ist kein Referenzspektrum ausreichender Güte verfügbar. Hierfür wurde der Konzentrationswert eines in einer 22,3 cm langen Absorptionszelle aufgenommenen und durch Spektrensubtraktion von störenden Spektrenanteilen an Salpetersäure und Wasserstoffperoxid (siehe hierzu Kapitel 3.4.4) bereinigten Spektrums mit RAT bestimmt.

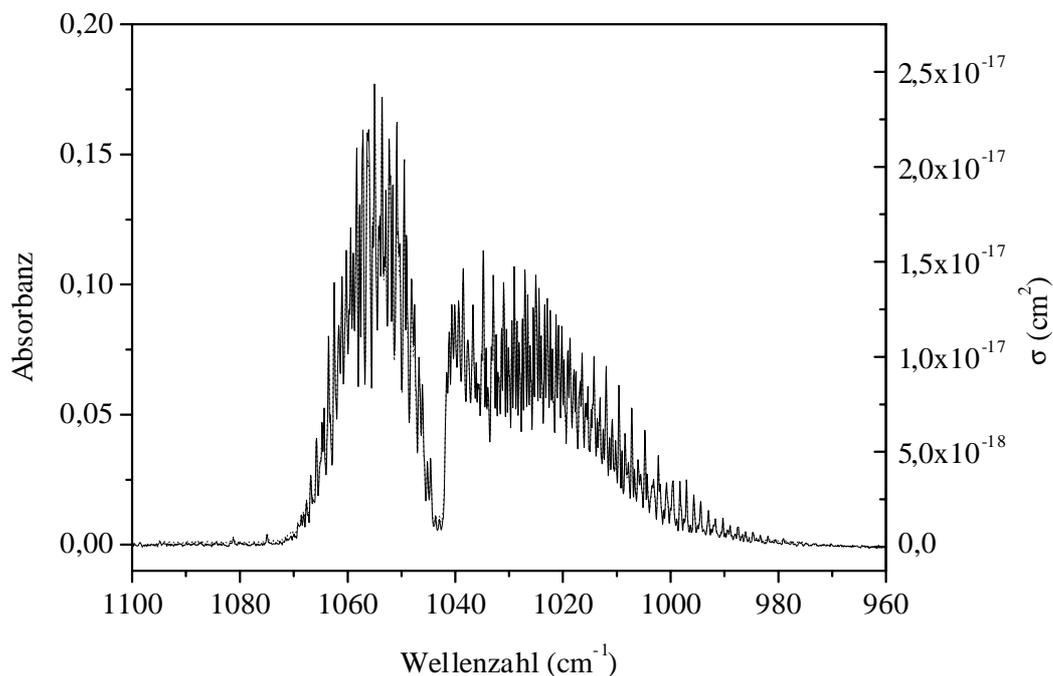


Abb. 3.10 Infrarot-Bande von Ozon bei ca.  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ..... RAT-Simulation,  
—— GRAMS-Spektrenbibliothek

Abb. 3.10 und Abb. 3.11 zeigen den Vergleich der für die Integrationsauswertung verwendeten Infrarotbanden von Ozon und Stickstoffdioxid der GRAMS-Spektrenbibliothek und der RAT-Simulation.

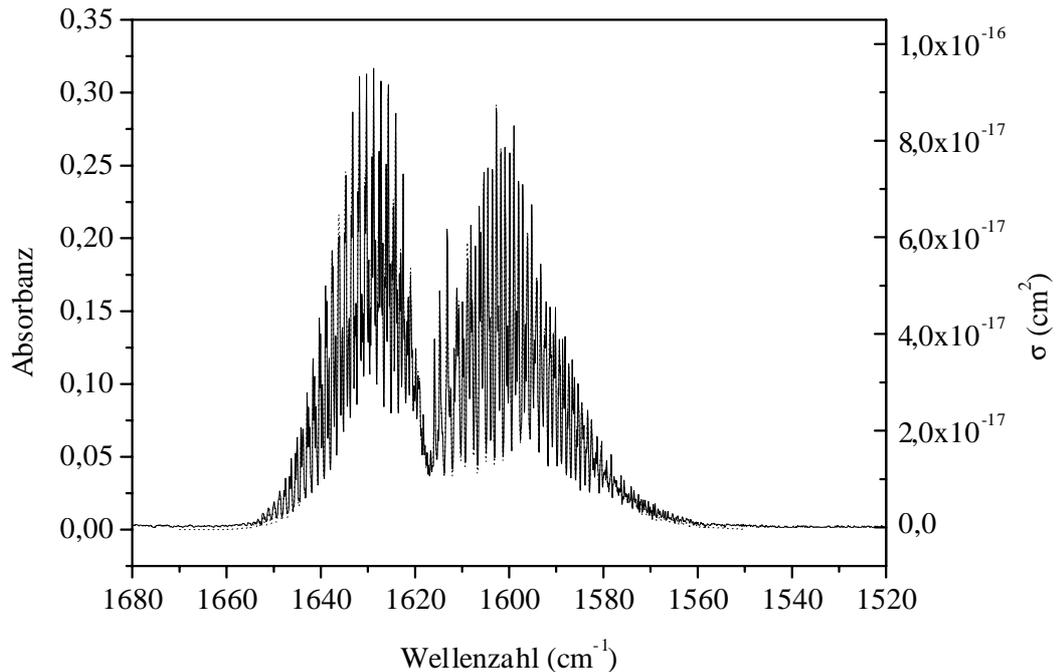


Abb. 3.11  $\nu_3$ -asymm. Streckschwingung von Stickstoffdioxid um  $1616\text{ cm}^{-1}$  ..... RAT-Simulation,  
 — GRAMS-Spektrenbibliothek

Da der Unterschied zwischen den beiden Simulationen und den gemessenen Spektren kaum zu erkennen ist, ist zur genaueren Betrachtung in Abb. 3.12 ein Ausschnitt aus dem R-Zweig der  $\nu_3$ -asymm. Streckschwingung von Stickstoffdioxid bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  (Mélen und Herman (1992); Camy-Peyret et al. (1982)) und die dazugehörige Rechnung abgebildet. Zu erkennen ist eine Reihe von Rotationslinien (R14-R25). Die RAT-Simulation wurde hier bei einer spektralen Auflösung von  $0,06\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

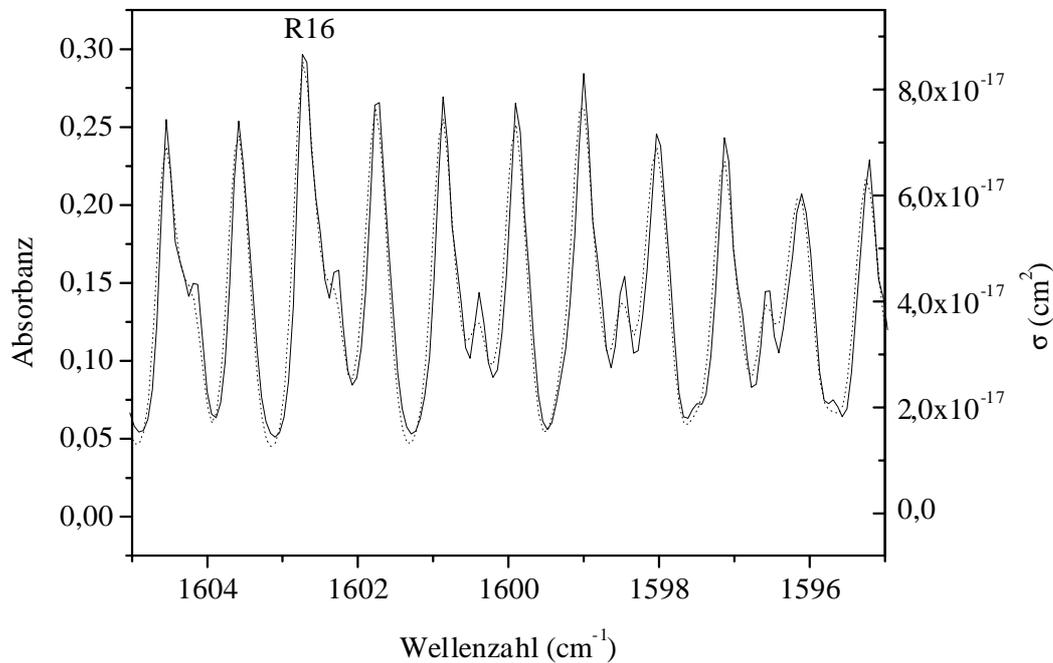


Abb. 3.12 Ausschnitt aus dem R-Zweig der  $\nu_3$ -asymm. Streckschwingung von Stickstoffdioxid bei ca.  $1616 \text{ cm}^{-1}$  ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek

Abb. 3.13 und Abb. 3.14 zeigen die RAT/GRAMS-Vergleiche der verwendeten Infrarotbanden von Distickstoffpentoxid ( $\nu_{12}$ -NO<sub>2</sub>-symm. Streckschwingung bei  $1241 \text{ cm}^{-1}$ ; Mélen und Herman (1992)) und Salpetersäure ( $\nu_3$ -NO<sub>2</sub>-symm. Streckschwingung bei  $1326 \text{ cm}^{-1}$ ; Mélen und Herman (1992)). Tab. 3.2 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Spektrenkorrektur mit Hilfe von RAT, der Ergebnisse aus den Vergleichen mit den Monitorwerten bzw. der Bestimmung der Stickstoffbilanz (exp. ermittelt) und den Angaben der GRAMS-Spektrenbibliothek bei einer Temperatur von 298K und einem Gesamtdruck von 1000 hPa.

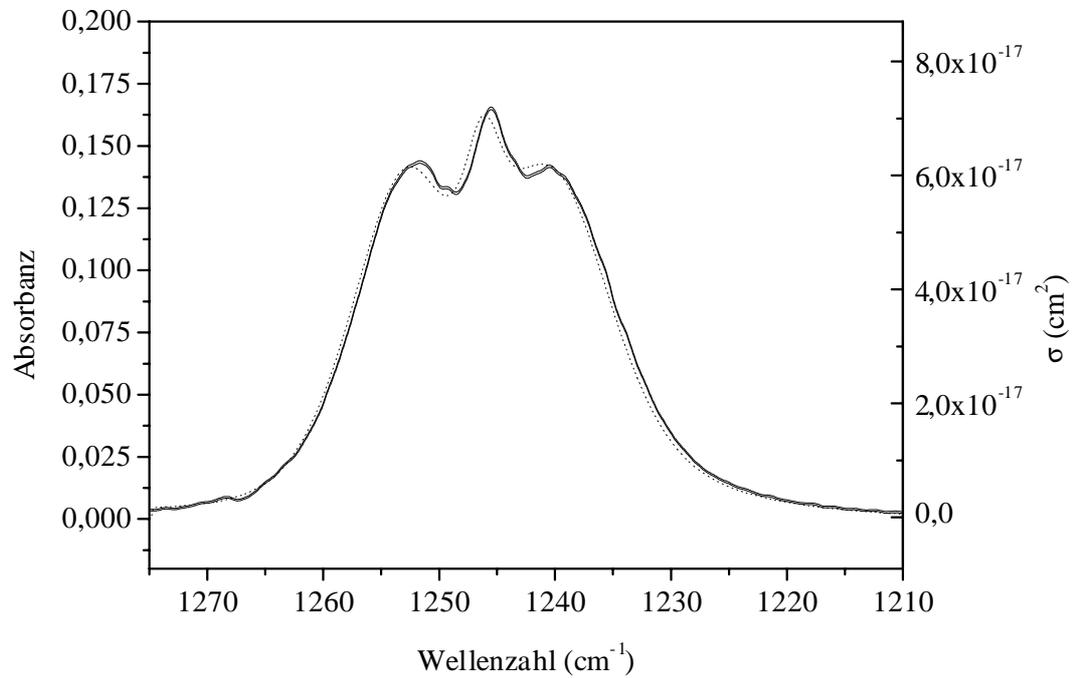


Abb. 3.13  $\nu_{12}$ -NO<sub>2</sub>-symm. Streckschwingung von Distickstoffpentoxid bei 1241 cm<sup>-1</sup> .....  
RAT-Simulation,  
—— GRAMS-Spektrenbibliothek

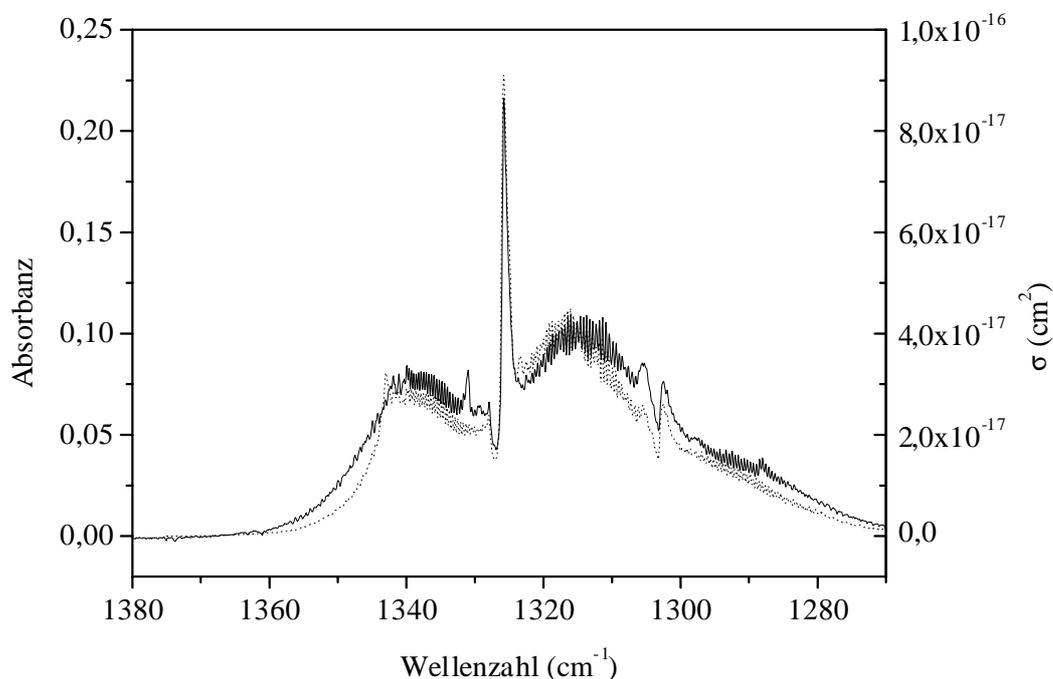


Abb. 3.14  $\nu_3$ -NO<sub>2</sub>-symm. Streckschwingung von Salpetersäure bei 1326 cm<sup>-1</sup>  
 ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek

Spezies	Int.-bereich (cm <sup>-1</sup> )	GRAMS (ppm·m)	GRAMS B (cm)	RAT B (cm)	chem. Analyse B (cm)
O <sub>3</sub>	975-1073	321±32	(4,8±0,5)·10 <sup>-16</sup>	5,9·10 <sup>-16</sup>	(6,3±0,1)·10 <sup>-16</sup>
NO <sub>2</sub>	1540-1680	125±12	(2,3±0,2)·10 <sup>-15</sup>	2,3·10 <sup>-15</sup>	(2,35±0,1)·10 <sup>-15</sup>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1210-1280	175±17	(8,1±0,8)·10 <sup>-16</sup>	1,6·10 <sup>-15</sup>	(1,6±0,1)·10 <sup>-16*</sup> )
HNO <sub>3</sub>	1250-1370	140±14	(1,2±0,1)·10 <sup>-15</sup>	1,9·10 <sup>-15</sup>	(1,8±0,1)·10 <sup>-15*</sup> )

Tab. 3.2 Vergleich der B-Werte der GRAMS-Spektrenbibliothek, RAT und der Monitorvergleichswerte zur Bestimmung der Konzentration der IR-aktiven Spezies bei einer Temperatur von 298K und einem Gesamtdruck von 1000 hPa, \*) aus der Stoffbilanz der Reaktion  $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$  ermittelt.

Zur Erstellung eines Referenzspektrums für die Experimente mit Peroxisalpetersäure wurde ein Spektrum einer frisch synthetisierten Peroxisalpetersäure in einer 22,3 cm langen und mit KRS-5 Fenstern bestückten Gasküvette aufgenommen. In der HITRAN-Datenbank ist leider nur der Q-Zweig der Peroxisalpetersäure- $\nu_6$ -NO<sub>3</sub>-

Gruppenschwingung von  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  bei  $803\text{ cm}^{-1}$  (Mélen und Herman (1992)) vorhanden. Abb. 3.15 vergleicht die gemessene Bande mit der RAT-Simulation des Q-Zweiges bei einer Temperatur von  $5^\circ\text{C}$ .

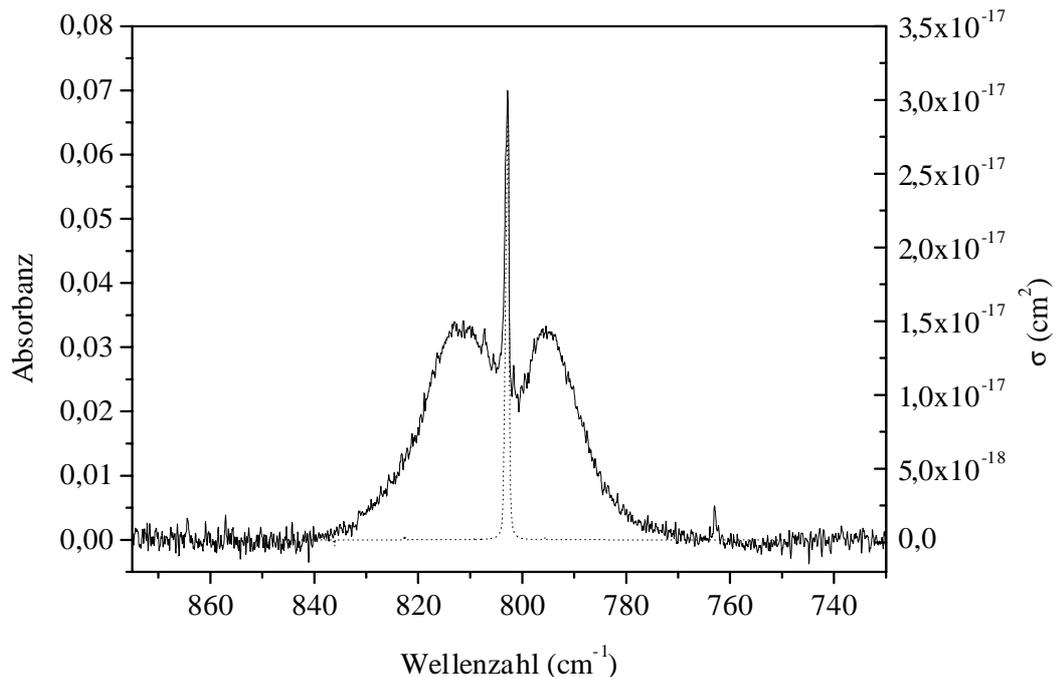


Abb. 3.15  $\nu_6\text{-NO}_3$ -Gruppenschwingung von Peroxisalpetersäure bei ca.  $803\text{ cm}^{-1}$  ..... RAT-Simulation des Q-Zweiges, — gemessenes Spektrum

Die  $\nu_6$ -Bande zeigt zwar keine Störungen durch Wasserbanden und andere Verunreinigungen, doch ist wegen der geringen Durchlässigkeit der  $\text{BaF}_2$ -Fenster in der AIDA in diesem Wellenlängenbereich eine quantitative Auswertung unpraktikabel. Deshalb wurde als Referenz für die Auswertung der Spektren in der AIDA die  $\text{NO}_3$ -Gruppenschwingung bei  $1304\text{ cm}^{-1}$  (Mélen und Herman (1992)) desselben Spektrums herangezogen. Diese Bande ist in Abb. 3.16 gezeigt.

Anders als bei den anderen, vorher beschriebenen IR-aktiven Spezies kann jedoch kein ausreichend großer Bereich der Bande gefunden werden, der nicht von Banden anderer Spezies überlagert wird. Bevor die Intensität dieser Bande bestimmt werden kann,

muss deshalb für jedes Spektrum eine Spektrensubtraktion der störenden Banden von Wasser, Wasserstoffperoxid und Salpetersäure durchgeführt werden.

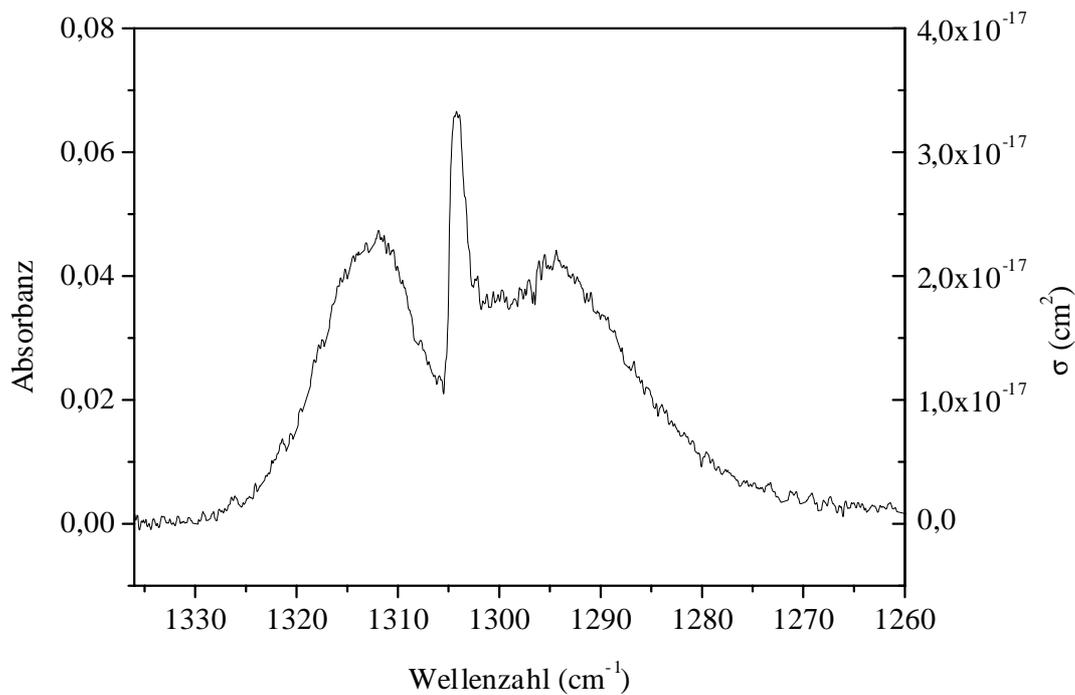


Abb. 3.16  $\text{NO}_3$ -Gruppenschwingung von Peroxisalpersäure bei  $1304 \text{ cm}^{-1}$

Für eine Temperatur von 298K (25°C) wurde der Absorptionsquerschnitt des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit  $\sigma = (9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 662 \text{ nm}$  ( $\tilde{\nu} = 15105,7 \text{ cm}^{-1}$ ) ausreichend genau bestimmt. Abb. 3.17 zeigt die von *DeMore et al. (1997)* und *Wayne et al. (1991)* gemessenen Spektren im Vergleich zu dem in der AIDA aufgenommenen VIS-Spektrum des  $\text{NO}_3$ -Radikals.

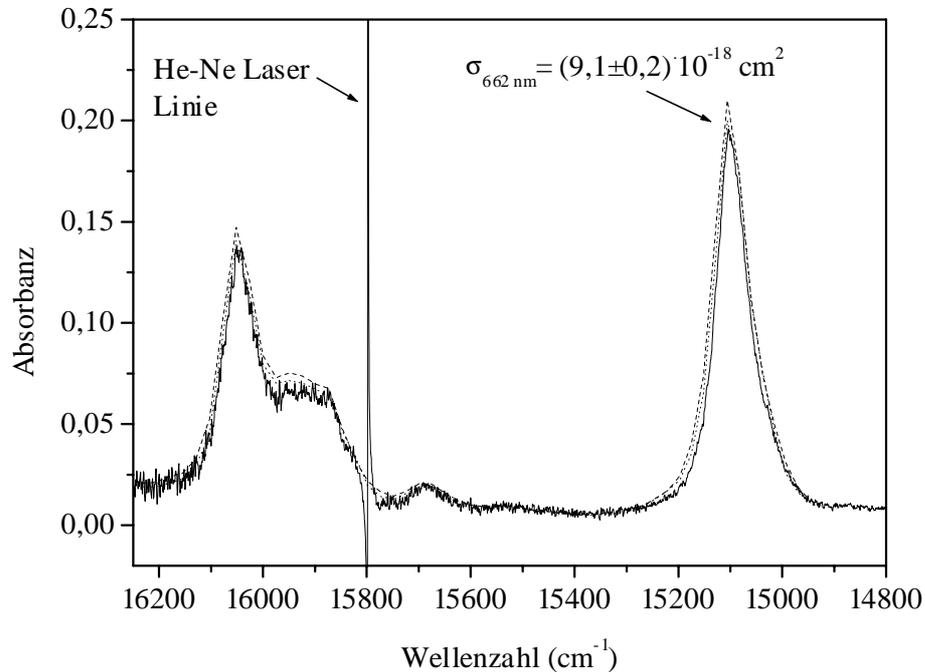


Abb. 3.17 VIS-Spektrum des NO<sub>3</sub>-Radikals in der Region um  $\lambda = 662 \text{ nm}$  ( $15105 \text{ cm}^{-1}$ )  
 ..... De More et al. (1997), - - - Wayne et al. (1991), — gemessen in AIDA

Zur Bestimmung von Konzentrations-Zeit-Profilen der Experimente in der AIDA-Aerosolkammer wurde deshalb das Spektrometer so programmiert, dass es in einem gewissen Zeitabstand 40 Interferogramme addierte. Die Zeit für die Aufnahme der Interferogramme betrug jeweils weniger als eine Minute.

Die Spektrometersoftware bietet die Möglichkeit, durch Makroprogrammierung eine Auswerterroutine zu erstellen, die Konzentrationen der relevanten Komponenten bestimmt. In unserem Fall wurde das Verfahren so gewählt, dass  $B$  durch Integration der Absorbanz in einem vorher bestimmten Bereich der Absorptionsbande der entsprechenden Spezies erhalten wird. Sofern notwendig, wurde dieser Bereich von störenden Absorptionen anderer Spezies durch manuelle Spektrensubtraktion und Basislinienkorrektur bereinigt. Durch Verhältnisbildung mit dem  $B$ -Wert des Referenzspektrums, Multiplikation mit dem Referenzwert sowie Division durch die Weglänge  $l$  wurde die Konzentration der jeweiligen Komponente bestimmt. Diese

Prozedur wird für alle Spektren eines Experimentes durchgeführt und eine ASCII-Datei erzeugt, die dann mit üblichen Tabellenkalkulationsprogrammen wie Origin oder Excel bearbeitet werden kann.

Die Konzentration des  $\text{NO}_3$ -Radikals konnte direkt durch Bestimmung der Absorbanz bei  $15105,7 \text{ cm}^{-1}$  und Division des Produkts aus Weglänge  $l$  und dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{662 \text{ nm}}$  bestimmt werden (Gl. 3.14).

$$\text{Gl. 3.14} \quad c_{\text{NO}_3} = \frac{A}{\sigma_{662 \text{ nm}} l} \quad [\text{cm}^{-3}]$$

Leider konnten die Spektren im infraroten und sichtbaren Bereich nicht simultan aufgenommen werden, da hierfür ein zweites Spektrometer fehlte. Es war deshalb notwendig, jeweils zwei Experimente unter möglichst identischen Bedingungen durchzuführen, um die Absorptionsspektren in beiden Bereichen zu detektieren. Der zeitliche Verlauf der Absorptionen von Salpetersäure, Distickstoffpentoxid und Ozon bei einem typischen  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_2$ -Experiment in der AIDA ist in Abb. 3.18 dargestellt. Aus derartigen Spektrensequenzen wurden die Konzentrations-Zeit-Profile der einzelnen Spezies ermittelt.

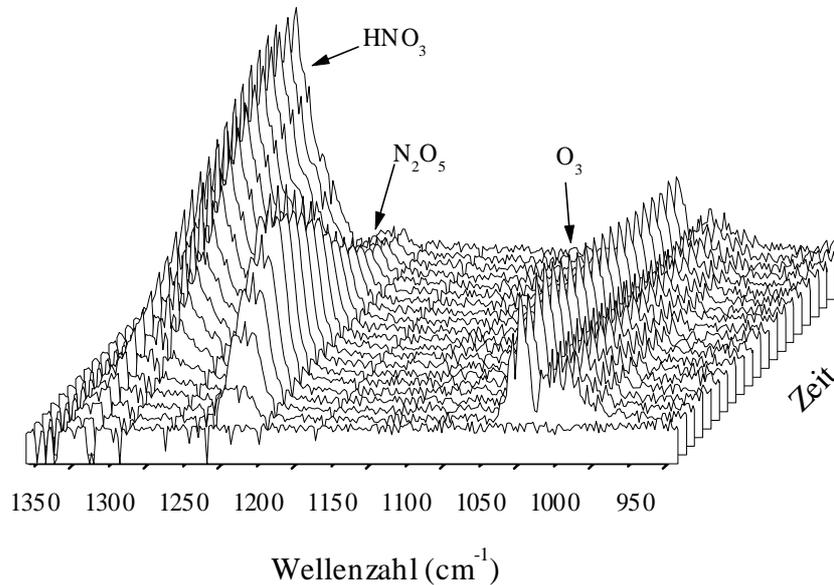


Abb. 3.18 Zeitlicher Verlauf der IR-Absorptionen von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{O}_3$  in der AIDA

### 3.3 Rußerzeugung

Für die Experimente an der AIDA-Aerosolkammer wurde ausschließlich künstlicher Graphitgeneratorruß (GfG 1000, Palas) verwendet. Er unterscheidet sich hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung und Morphologie deutlich von „realen“ Rußpartikeln aus Verbrennungsprozessen wie z.B. Dieselruß, Flugzeugruß oder Ruß aus der Biomassenverbrennung (*Hintzenberger et al. (1999); Lyyränen et al. (1999); Petzold et al. (1995,1999)*). GfG-Ruß ist allerdings gut charakterisiert (*Helsper et al. (1993); Schwyn et al. (1988)*) und wird deshalb oft als Modellruß verwendet. Dies gilt vor allem im Hinblick auf die aerosoldynamischen Eigenschaften von fraktalen Rußaerosolen. Eine Übertragung der Ergebnisse, die mit GfG-Ruß erzielt werden, auf atmosphärische Rußaerosole muss deshalb kritisch bewertet werden.

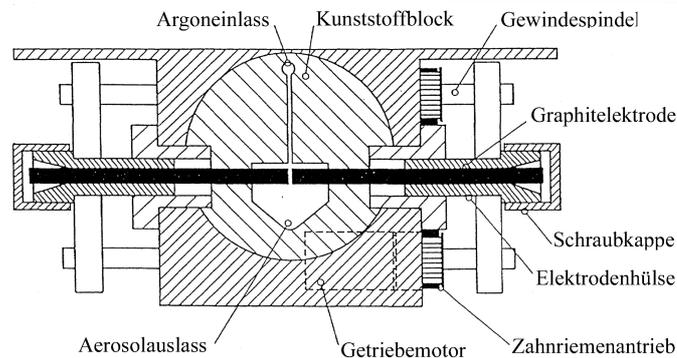


Abb. 3.19 Mechanischer Aufbau des Graphitfunkengenerators

Eine ausführliche Beschreibung des Graphitrußgenerators von Palas findet sich bei *Helsper (1993)*. Dieser Rußgenerator zeichnet sich vor allem durch seine gleichbleibende Aerosolabgabemenge aus. Der Generator produziert Rußpartikel durch eine Funkenentladung (2-300 Hz) zwischen zwei, in einem Abstand von 2 mm befindlichen, hochreinen Graphitelektroden. Abb. 3.19 zeigt den mechanischen Aufbau des Rußgenerators. Durch Spülen des Elektrodenraumes mit einem Argonstrom (Reinheit 6.0, Messer Griesheim) von 5 l/min wird gewährleistet, dass vor dem nächsten Funken alle entstandenen Ionen und primären Rußpartikel abtransportiert werden. Dies ermöglicht eine konstante Kurzschlussspannung und dadurch eine konstante Aerosolmenge während des Betriebs.

Ein Hochspannungskondensator ist mit einer der beiden Graphitelektroden verbunden. Die andere Elektrode ist geerdet. Ist die Überschlagsspannung von 2 kV in Argon-Trärgas erreicht, findet die Entladung als Funken zwischen den Elektroden statt. Durch Vergleich der Kurzschlussspannung mit einer Referenzspannung wird der Elektrodenabstand nachgeregelt. Es kann eine Funkenfrequenz zwischen 2 und 300 s<sup>-1</sup> eingestellt werden. Abb. 3.20 zeigt den Schaltkreis des Palas-Rußgenerators. Bei maximaler Einstellung (300 Hz ~Stellung 1000) kann eine maximale Abgabemenge von 7,5 mg/h erreicht werden.

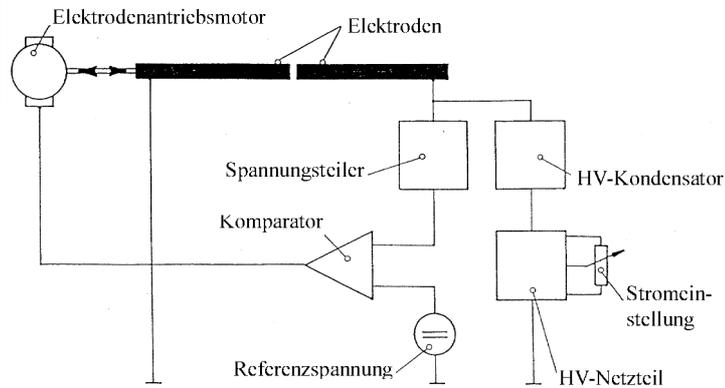


Abb. 3.20 Spannungsversorgung und Schaltkreis des Graphitfunkengenerators

Schwyn *et al.* (1988) haben den mittleren Primärpartikeldurchmesser von GfG-Ruß mit ca. 5 nm bestimmt (Abb. 3.21). Auswertungen der TEM-Aufnahmen von GfG-Rußproben, die während einer Rußmesskampagne (Saathoff *et al.* (2000)) im Oktober 1999 gesammelt und in Darmstadt von Herrn Hauke Gorzawski ausgewertet wurden, haben jedoch einen mittleren Partikeldurchmesser von  $(8 \pm 1)$  nm ergeben.

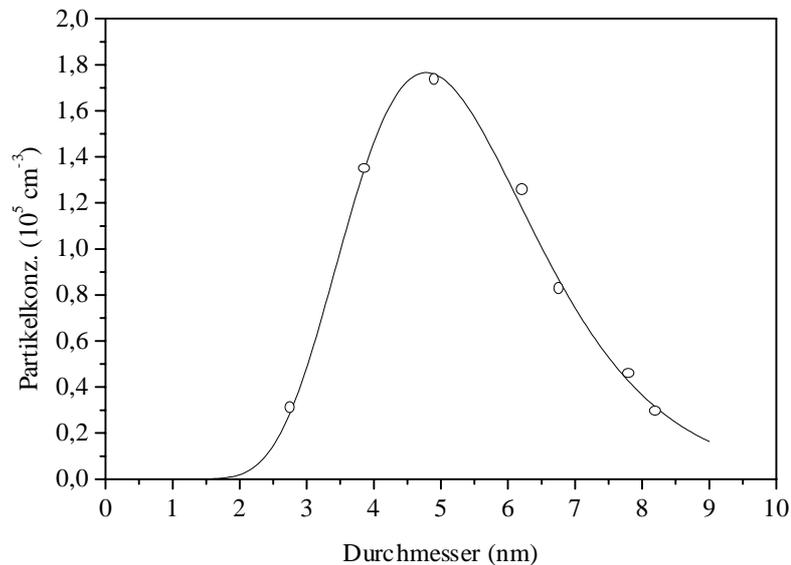


Abb. 3.21 Primärpartikelverteilung des GfG-Rußes nach Schwyn *et al.* (1988)

Abhängig von den Bedingungen variiert die Agglomeratgröße zwischen 50 und 200 nm. Abb. 3.23 zeigt eine typische Größenverteilung am Ausgang der Rußgeneratoren (Abb. 3.22).

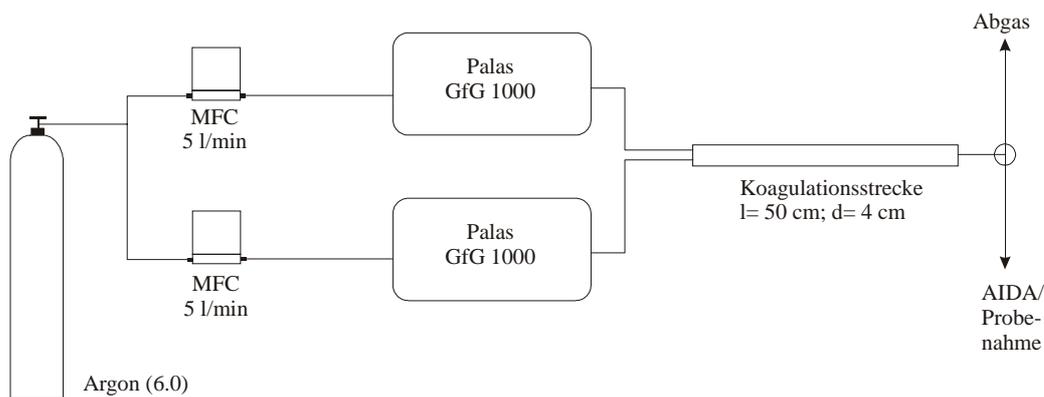


Abb. 3.22 Aufbau der Rußgeneratoren an der AIDA

Daraus ergibt sich die größte Anzahldichte bei einem Mobilitätsdurchmesser von ca. 100 nm. Abb. 3.24 zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme von GfG-Rußpartikeln mit einem Rasterelektronenmikroskop (HREM). Die Partikel werden direkt am Ausgang der Rußgeneratoren auf Quarzplättchen abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte in diesem Fall allein durch Sedimentation in einem Quarzrohr ( $d=40\text{mm}$ ). Die spezifische Oberfläche von GfG-Ruß wurde von *Popovitcheva et al. (2000)* mit  $(308\pm 30)\text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass der geometrische Durchmesser durch die fraktale Struktur der Rußpartikel erheblich vom Mobilitätsdurchmesser, der beim DMA-Verfahren gemessen wird, abweicht.

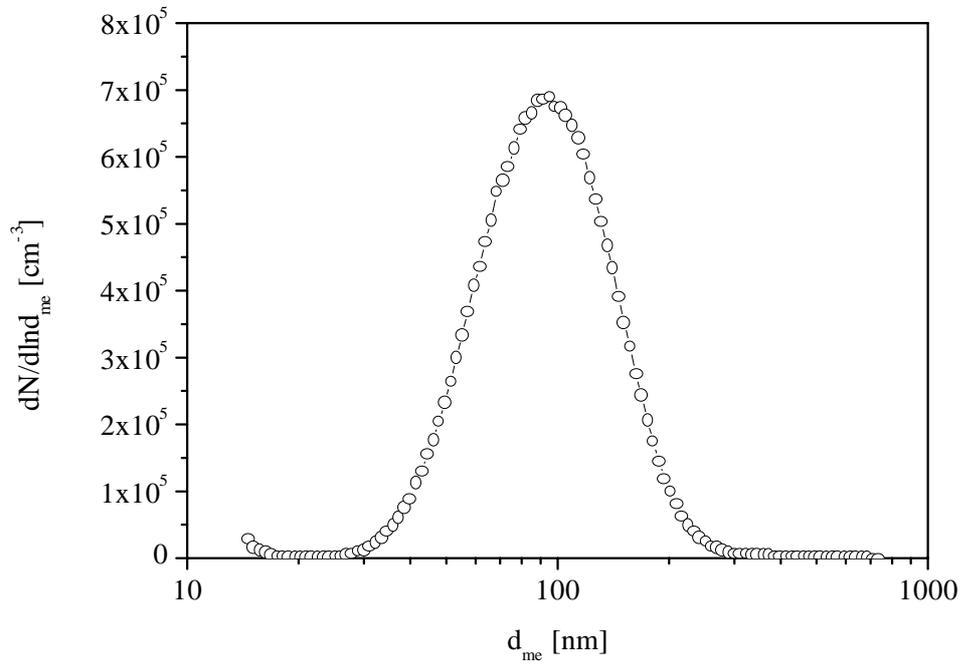
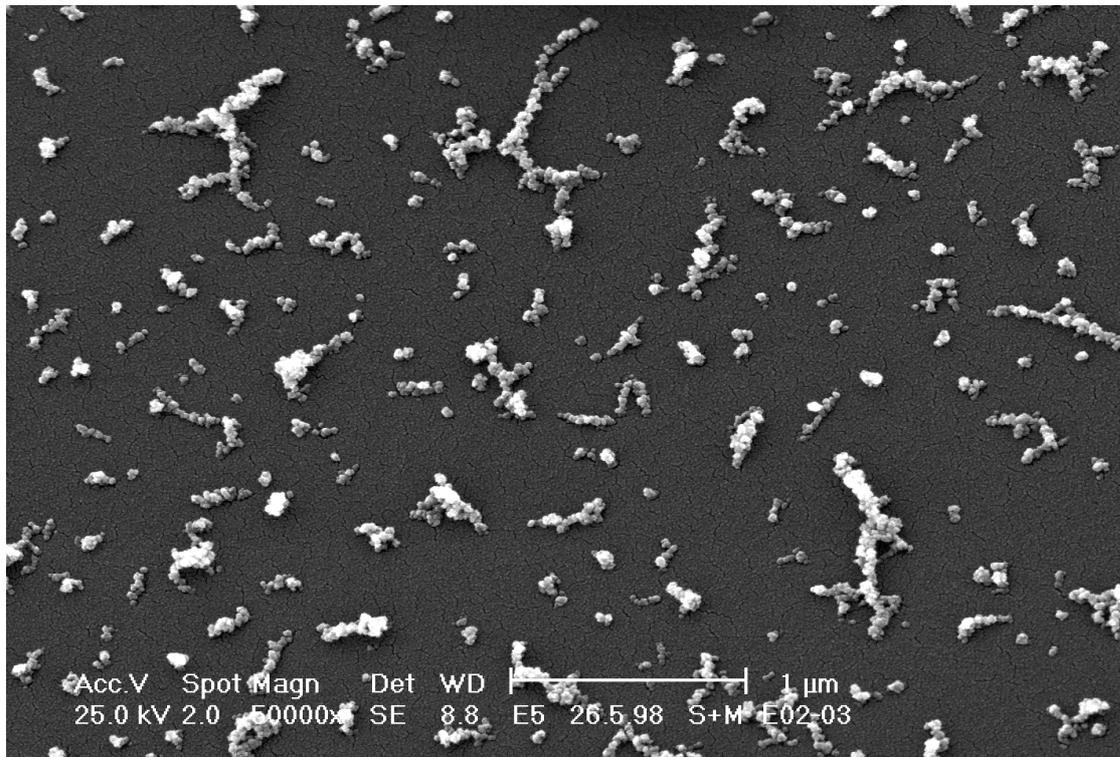


Abb. 3.23 Typische, mit einem DMA gemessene Größenverteilung der Rußagglomerate eines GfG-Rußgenerators



*Abb. 3.24 HREM-Aufnahme von GfG-Rußpartikeln direkt nach dem Generator*

## 3.4 Darstellung und Reinheit der verwendeten Chemikalien

### 3.4.1 Allgemeines

Die bei den Experimenten benötigte synthetische Luft (Reinheit 5.5, kohlenwasserstoffarm, Basi) wurde vor der Einleitung in die AIDA zusätzlich über einen Hochdruck-Absorptionstrockner (KEM 400, Huber) geleitet. Stickstoffdioxid wurde als bereits vorgemischtes Prüfgas (Reinheit 2.5, Messer Griesheim) mit einer Konzentration von 1000 ppm in synthetischer Luft verwendet. Ozon wurde mittels Hochfrequenz-Entladungsgeneratoren (GO3000, Witte; Semozon 030.2, Sorbios) in Sauerstoff (Reinheit 5.0, Messer Griesheim) erzeugt.

### 3.4.2 Darstellung von Distickstoffpentoxid

Distickstoffpentoxid wurde nach der von *Cantrell et al. (1987)* verbesserten Methode von *Davidson et al. (1978)* dargestellt. In einem Ein-Liter-Dreihalskolben wurden Stickstoffmonoxid (Reinheit 2.5, Messer Griesheim) und 5% Ozon in Sauerstoff (Reinheit 5.0, Messer Griesheim), das mittels eines Ozongenerators (Semozon 030.2, Sorbios) erzeugt wurde, zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte in einer Kühlfalle bei  $-196^{\circ}\text{C}$  aufgefangen. Anschließend wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  und Durchspülen mit Ozon in eine zweite Kühlfalle bei  $-196^{\circ}\text{C}$  umkondensiert. Hierbei wurden Reste des im ersten Schritt entstandenen Stickstoffdioxids mit Ozon zu Distickstoffpentoxid weiteroxidiert. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis nur noch das farblos kristalline  $\text{N}_2\text{O}_5$  verblieben war. Distickstoffpentoxid kann unter Argonatmosphäre mehrere Monate bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Lichtabschluss gelagert werden. Zum Einbringen in die AIDA-Aerosolkammer wurden in eine evakuierte Zehn-Liter-Prüfgasflasche durch Verdampfen bei  $-5^{\circ}\text{C}$  50 mbar  $\text{N}_2\text{O}_5$  gefüllt und auf 10 bar mit Stickstoff (Reinheit 6.0, Messer Griesheim) aufgefüllt und sofort in die AIDA eingebracht.

### 3.4.3 Darstellung von wasserfreier Salpetersäure

Wasserfreie Salpetersäure wurde wie von *Saathoff (1992)* beschrieben dargestellt. Hierzu wurde zu Schwefelsäure (Reinheit 96%, Suprapur, Merck) unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  langsam und unter Rühren Salpetersäure (60%, Suprapur, Merck) im Verhältnis 2:1 zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch langsam im Vakuum auf  $0^{\circ}\text{C}$  gebracht und die Salpetersäure in einer Kühlfalle bei  $-196^{\circ}\text{C}$  aufgefangen.

### 3.4.4 Darstellung von Peroxisalpetersäure

Um die thermisch äußerst labile Peroxisalpetersäure ( $\text{HO}_2\text{NO}_2$ ) in ausreichender Menge herzustellen, wurde deren Synthese nach *Kenley et al. (1981)* auf die Besonderheiten der AIDA abgewandelt. Hierbei wurden zuerst nach *Staedel (1902)* 10 ml Wasserstoffperoxid auf 98% aufkonzentriert. Dazu wurden 15 ml 70-prozentiges Wasserstoffperoxid (Merck) bei einer Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von 20

Torr der Destillation unterworfen. Nach ca. drei Stunden war der größte Teil des im  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltenen Wassers und eine geringe Menge des Wasserstoffperoxids abdestilliert. Bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  wurden dann insgesamt 2g des Nitroniums Salzes  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  (Aldrich) in kleinen Portionen ( $\sim 10$  mg) vorsichtig zugegeben. Im Anschluss daran wurde über einen Zeitraum von drei Stunden Argon mit 1 l/min durch die Reaktionslösung geleitet und die gasförmige Peroxisalpersäure in einem bei  $-15^\circ\text{C}$  thermostatisierten  $3\text{ m}^3$  großen Teflonsack aufgefangen.

## 3.5 Ergebnisse und Diskussion

### 3.5.1 Reaktion von Ozon mit GfG-Ruß

Die Zersetzung von Ozon an Ruß ist Gegenstand zahlreicher Laboruntersuchungen. Stellvertretend seien hier nur die Arbeiten von *Stephens et al. (1986)* genannt, die in einer Knudsenzelle den „Haftungskoeffizienten“ von Ozon an Holzkohle gemessen haben und *Il'in et al. (1991)*, die in einem mit Kerzenruß überzogenen Quarzrohr die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Zersetzung von Ozon gemessen haben.

Zur kinetischen Untersuchung der Ozonzersetzung an luftgetragenem Rußaerosol in der AIDA wird, wie unter Kapitel 3.3 beschrieben, über einen Zeitraum von drei Stunden mit zwei parallel geschalteten Funkengeneratoren (Abb. 3.22) ca.  $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  Rußaerosol in die AIDA eingebracht. Abb. 3.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rußmassenkonzentration und der Rußoberfläche in der AIDA. Abb. 3.26 zeigt den zeitlichen Verlauf der Partikelkonzentration in der AIDA. Die Modellierung der Ergebnisse wurde von Herrn Dr. K.-H. Naumann vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK3) des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Mit Hilfe des von ihm entwickelten physiko-chemischen Simulationsmodells COSIMA (*Naumann und Bunz (1992, 1994)*) können die dynamischen Prozesse fraktaler Partikel sowie die Wechselwirkung zwischen der Gasphase und der Partikeloberfläche beschrieben werden. Die Prozessmodellierung beinhaltet Diffusion, Koagulation und Sedimentation der Partikel, den Spurengastransport zur Oberfläche, die Adsorption,

heterogene Reaktionen an der Oberfläche sowie Gasphasenreaktionen. Des weiteren werden Störungen wie z.B. Probenahmeverluste quantitativ berücksichtigt.

Wie in Abb. 3.24 deutlich zu erkennen, weisen Rußpartikel ein fraktale Geometrie auf. Die zeitliche Entwicklung der Größenverteilung der Aerosole in der AIDA ist sehr von der fraktalen Dimension  $D_s$  der Partikel abhängig. Eine gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen wurde bei einem Wert von  $2,0 \pm 0,1$  erreicht, dies stimmt gut mit dem von Weingartner *et al.* (1995) angegebenen Wert von 2,1 überein.

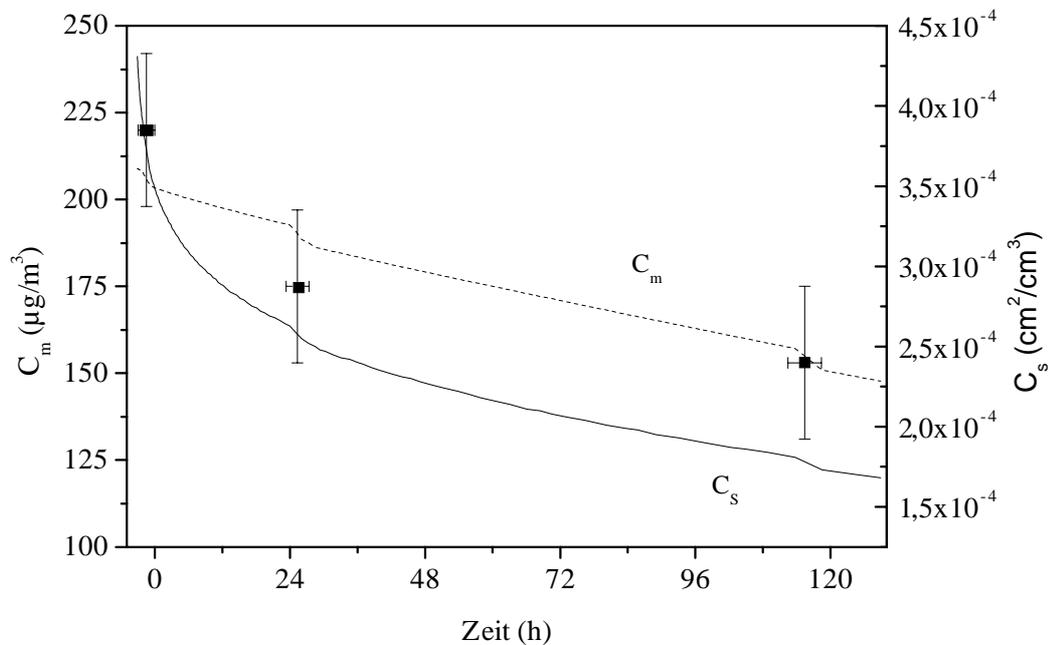


Abb. 3.25 Zeitlicher Verlauf der Rußmassenkonzentration und Rußoberfläche in der AIDA; Messpunkte: Ergebnisse der Filterprobenahmen, ..... COSIMA-Modellrechnung der Massenkonzentration  $C_m$ , ----- COSIMA-Modellrechnung der Oberflächenkonzentration  $C_s$

Die für Reaktionen zugängliche Oberfläche  $S$  ist von der Oberfläche der Monomere  $S_0$ , der Anzahl  $N$  der im Aggregat befindlichen Monomere sowie der fraktalen Dimension  $D_s$  der Partikel abhängig und kann durch folgende Gleichung (Xiong *et al.* (1992)) berechnet werden.

$$\text{Gl. 3.15} \quad S = S_0 N^{\frac{D_s}{3}} \left[ (D_s - 2) \left( \frac{2}{N} \right)^{1-\alpha} - D_s + 3 \right]$$

Für Rußpartikel wurde der Parameter  $\alpha$  von *Cai und Sorenson (1994)* zu  $0,86 \pm 0,06$  bestimmt.

Bedingt durch die hohen Partikeldichten von  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  am Ende der Einleitphase des Rußaerosols spielt die Koagulation eine wichtige Rolle zu Beginn der AIDA-Experimente. Dementsprechend nimmt, wie in Abb. 3.26 ersichtlich, die Partikelkonzentration zunächst relativ schnell ab.

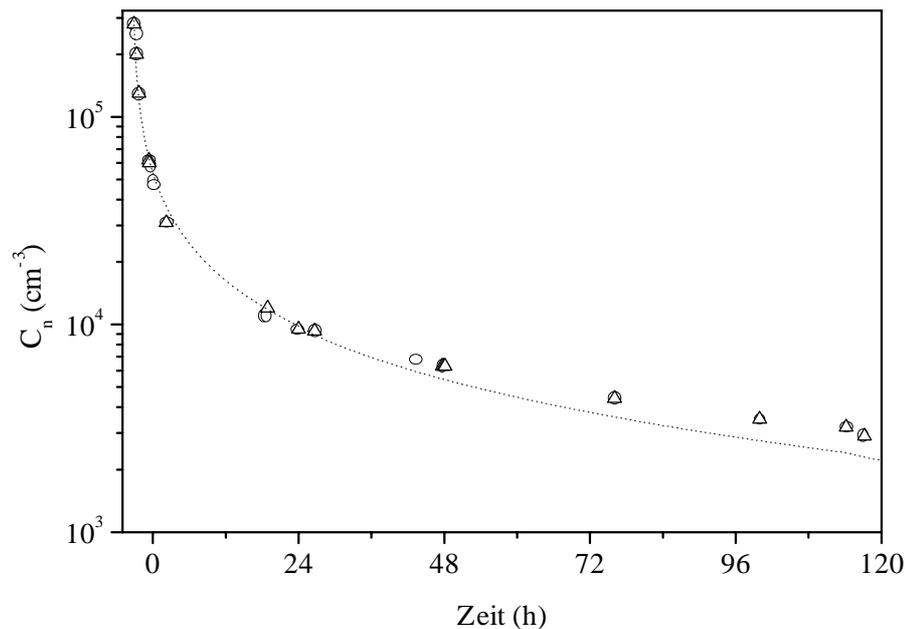


Abb. 3.26 Zeitlicher Verlauf der Partikelkonzentration in der AIDA; Dreiecke: SMPS-Meßwerte, Kreise: CNC-Meßwerte, ..... COSIMA-Modellrechnung

Um atmosphärisch relevante Bedingungen zu simulieren, wurden nach der Einleitung und Charakterisierung des Rußaerosols 100 ppb Ozon mittels eines Ozongenerators (GO3000, Witte) in die AIDA eingeleitet. Zur Bestimmung der Wandverlusten des

Ozons in der AIDA wurden vor und nach jedem Experiment mit Rußaerosol zwei weitere Experimente in Abwesenheit von Rußaerosol durchgeführt.

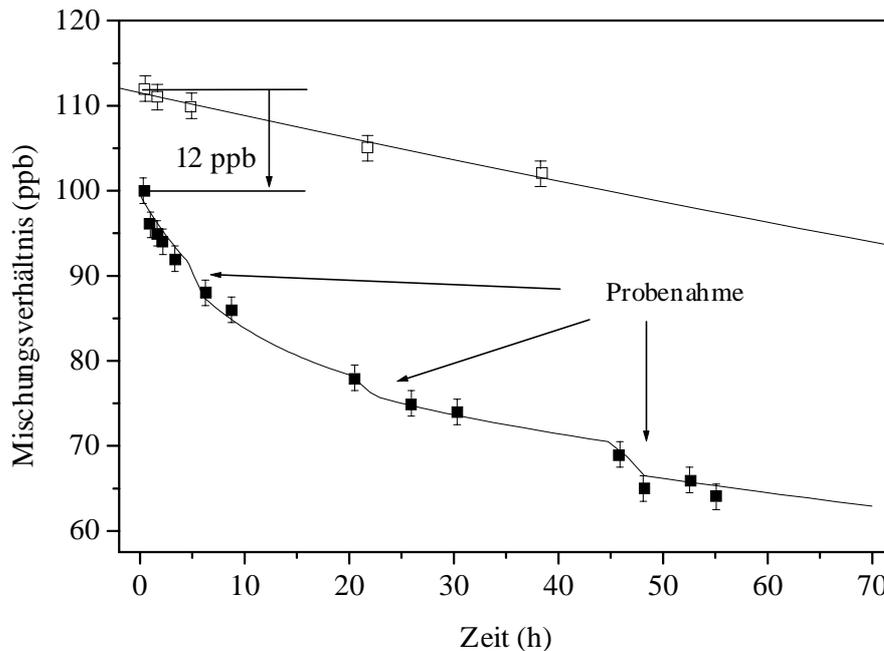


Abb. 3.27 Ozonabbau in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA

Während die durch Gl. 1.4 definierte anfängliche hohe Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma_i$  für den Ozonverlust an Ruß wegen der in der AIDA nicht hinreichend schnellen Durchmischung nicht messbar ist, kann die schnell abreagierte Ozonmenge aufgrund der Reproduzierbarkeit der Ozoneinleitung von  $\pm 2$  ppb aus dem in Abb. 3.27 ersichtlichen Offset in Gegenwart von Rußaerosol abgeschätzt werden. Der Ozonumsatz ist proportional zur spezifischen Rußoberfläche und beträgt in diesem Fall ca. 12 ppb. Dies entspricht etwa einer Monolage auf der zugänglichen Rußoberfläche. Außerdem wurde im Langzeitverhalten eine Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma$  von der Ozonkonzentration gefunden, woraus auf eine Reaktionsordnung bezüglich  $[O_3]$  zwischen 1 und 0 zu schließen ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Ozonabbaus am GfG-Rußaerosol in der AIDA ist in Abb. 3.28 und Abb. 3.29 gezeigt. Im atmosphärisch relevanten Temperaturbereich zeigte sich eine positive Temperaturabhängigkeit. Es wurde eine Passivierungsreaktion beobachtet, die keine Temperaturabhängigkeit aufzuweisen scheint.

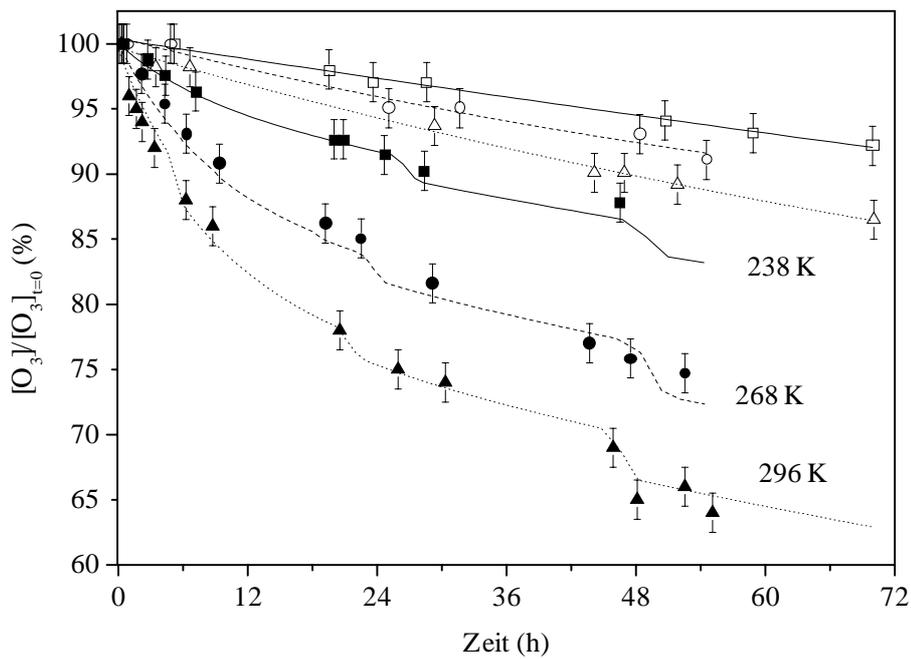


Abb. 3.28 Temperaturabhängigkeit des Ozonabbaus in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart (geschlossene Symbole) von GfG-Ruß in einem Bereich von 238-296 K

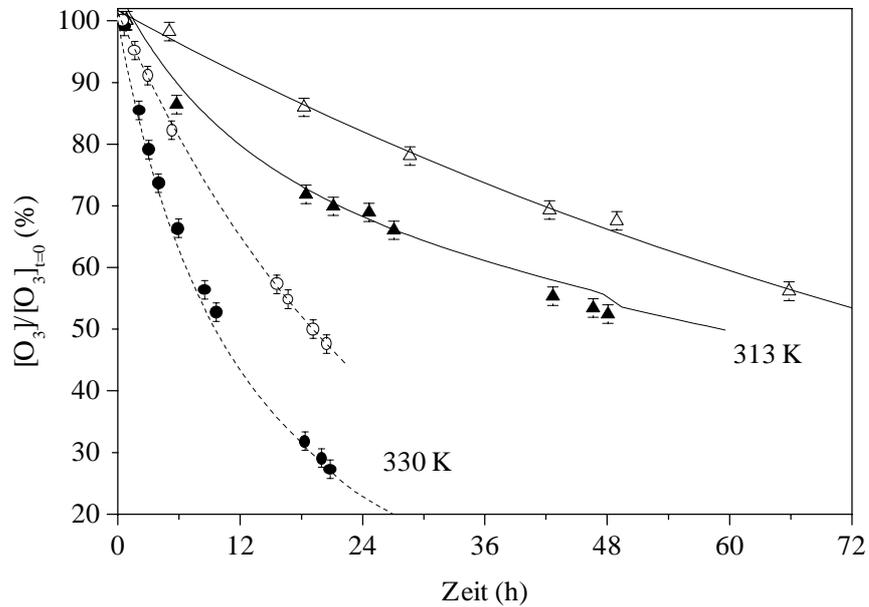


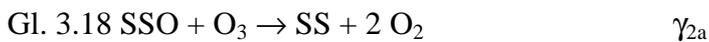
Abb. 3.29 Temperaturabhängigkeit des Ozonabbaus in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart (geschlossene Symbole) von GfG-Ruß in einem Bereich von 313-330 K

Tab. 3.3 fasst die Parameter der durchgeführten Experimente zusammen. Zur Beschreibung der schnellen Abreaktion eines Monolagen-Äquivalentes, der variablen Reaktionsordnung in  $[O_3]$  und der langsamen Passivierung ist ein Satz von sechs pseudo-elementaren Reaktionsschritten nötig (Gl. 3.17 bis Gl. 3.21). Die Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma_i$  für den ersten Reaktionsschritt, bei dem pro Ozonmolekül ein Molekül Sauerstoff gebildet wird (Gl. 3.17), wurde aus der Literatur übernommen (Fendel *et al.* (1995)). Die Reaktion ist in der AIDA nicht auflösbar. Auf der frischen Rußoberfläche wird demnach ein Äquivalent einer Monolage umgesetzt nach:

$$\text{Gl. 3.16} \quad \Delta[O_3] = SC_m 6,5 \cdot 10^{14}$$



(Gl. 3.20). Dieser Reaktionsschritt konkurriert mit einer langsamen Passivierung der Rußoberfläche (Gl. 3.21). Die Zeitkonstante für die Passivierung beträgt  $k_3 = (2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , was einer Passivierungszeit von  $\tau = 1/k_3 \approx 12 \text{ h}$  entspricht. Der Grund für diese Passivierung mag die Bildung von stabilen und unreaktiven Oberflächenfunktionalitäten sein (*Chughtai et al. (1991)*).



Da der Reaktionsschritt in Gl. 3.17 um mindestens zwei Größenordnungen schneller ist als die weiteren Reaktionsschritte, kann für das Langzeitverhalten der freien Oberflächenplätze ( $[\text{SS}] = [\text{SS}]_0 + [\text{SS}']$ ) unter Gleichgewichtsbedingungen

$$\text{Gl. 3.22} \quad \frac{d[\text{SS}]}{dt} = 0$$

folgende Beziehung (Gl. 3.23) aufgestellt werden:

$$\text{Gl. 3.23} \quad [\text{SS}] = \frac{k_{2ab}[\text{SSO}][\text{O}_3] + k_{2c}[\text{SSO}]}{k_1[\text{O}_3]}.$$

Für eine katalytische Ozonzerstörung kann folgendes geschrieben werden:

$$\text{Gl. 3.24} \quad -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = (k_1[\text{SS}] + k_{2ab}[\text{SSO}])[\text{O}_3] = \gamma_{\text{eff}} \frac{\langle c \rangle}{4} \text{SC}_m[\text{O}_3].$$

Mit Gleichung Gl. 3.23 ergibt sich daraus für den Ozonabbau

$$\text{Gl. 3.25} \quad -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = (2k_{2ab}[\text{O}_3] + k_{2c})[\text{SSO}].$$

Unter Gleichgewichtsbedingungen ist die Anzahl freier Oberflächenplätze viel kleiner als die Anzahl der durch Gl. 3.17 aktivierten Oberflächenplätze ( $[SS] \ll [SSO]$ ). Somit gilt

$$\text{Gl. 3.26} \quad [SSO] \approx [SS] + [SSO].$$

Die Anzahl der aktivierten Oberflächenplätze wird durch die Passivierung (Gl. 3.21) langsam verringert mit:

$$\text{Gl. 3.27} \quad [SSO]_t = SC_m 6,5 \cdot 10^{14} e^{-k_3 t} = [SS]_0 e^{-k_3 t}.$$

Aus der zeitlichen Abhängigkeit der Konzentration der reaktiven Oberflächenstellen ergibt sich demnach auch eine zeitliche Abhängigkeit der effektiven Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma_{\text{eff}}(t)$  für die Reaktion von Ozon mit dem Rußaerosol (Gl. 3.28):

$$\text{Gl. 3.28} \quad \gamma_{\text{eff}}(t) = \left[ 2(\gamma_{2a} + \gamma_{2b}) + \frac{2,6 \cdot 10^{15} k_{2c}}{[O_3] \langle c \rangle} \right] e^{-k_3 t}.$$

Mit der Annahme, dass die Ozonkonzentration nahezu konstant ist ( $[\bar{O}_3]$ ), lässt sich die insgesamt am Rußaerosol abgebaute Ozonmenge  $\Delta[O_3]_{\text{total}}$  zu

$$\text{Gl. 3.29} \quad \Delta[O_3]_{\text{total}} \approx \left( 1 + \frac{(2\gamma_{2ab} \frac{\langle c \rangle}{2,6 \cdot 10^{15}} [\bar{O}_3] + k_{2c})}{k_3} \right) [SS]_0$$

bestimmen.

Abb. 3.31 zeigt die als Arrhenius-Darstellung aufgetragenen Werte von  $\gamma_{2ab}$  und  $k_{2c}$  gegen  $1/T$ . Die Linien repräsentieren Linearfits, mit deren Hilfe die Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse mit  $E_A(\gamma_{2ab}) = (6,0 \pm 0,6) \text{ kJ/mol}$  und  $E_A(k_{2c}) = (46 \pm 10) \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden können. Der zweite Wert liegt nahe bei einer Aktivierungsenergie von  $(44 \pm 4,6) \text{ kJ/mol}$ , die *Stephens et al. (1989)* für die Oxidation

von Ruß zu flüchtigen Produkten (CO, CO<sub>2</sub>) gemessen haben. Auch die in Kapitel 4 beschriebenen eigenen Untersuchungen zur Verflüchtigung von Ruß durch Ozonolyse liefern eine ähnliche Temperaturabhängigkeit.

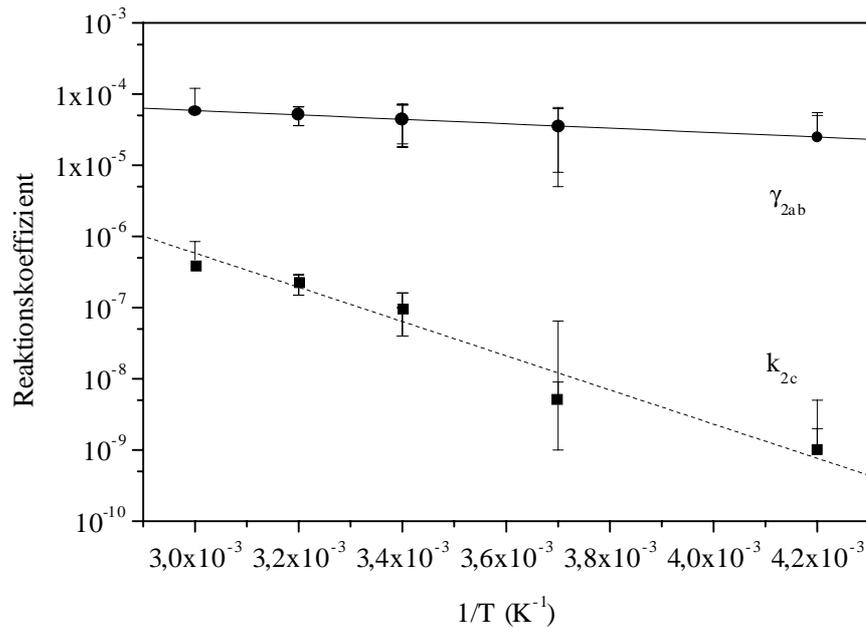


Abb. 3.31 Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten  $k_{2c}$  und  $\gamma_{2ab}$  (Arrhenius-Darstellung)

Aus den oben genannten Überlegungen kann geschlossen werden, dass im Widerspruch zu *Bekki (1997)* der alleinige Abbauprozess von Ozon an Rußaerosol für die Chemie der Atmosphäre (im besonderen für die Chemie der oberen Troposphäre und Stratosphäre) vernachlässigbar ist. Neuere Untersuchungen von *Disselkamp et al. (2000b)* sowie die Modellierungsarbeiten von Nicole Riemer (IMK) unterstützen dieses Ergebnis.

### 3.5.2 Reaktion von Stickstoffdioxid mit GfG-Ruß

Zur Durchführung der Experimente wurden über einen Zeitraum von vier Minuten acht Liter eines Prüfgasgemisches aus 995 ppm Stickstoffdioxid in synthetischer Luft (Messer Griesheim) in die AIDA eingeleitet. Rußaerosol wurde wie unter Kapitel 3.3

erzeugt und über einen Zeitraum von drei Stunden eingeleitet. Hierbei wurde eine anfängliche Aerosolkonzentration von  $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$  erreicht. Um eine schnellere Homogenisierung zu erreichen, wurde während des gesamten Experiments das Reaktionsvolumen mittels des Ventilators durchmischt.

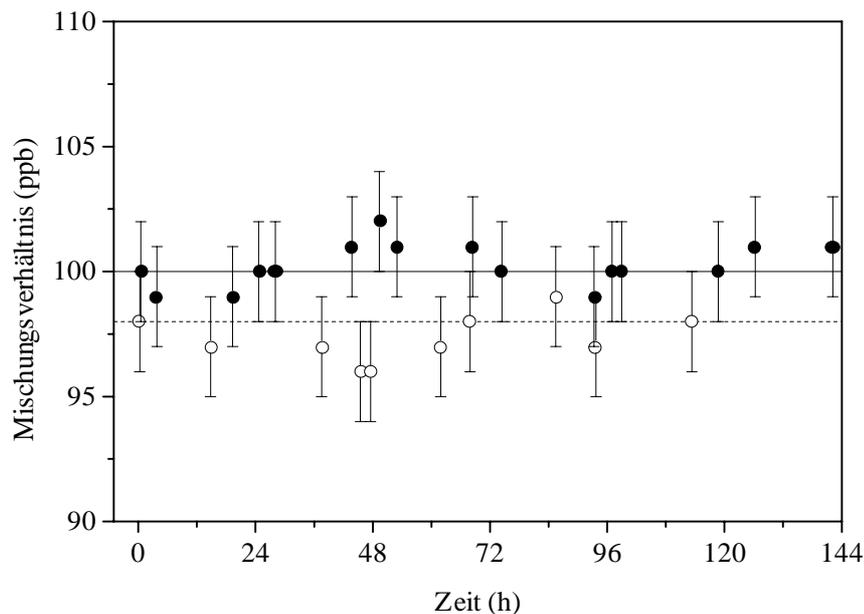


Abb. 3.32 Abbau von  $\text{NO}_2$  in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von ca.  $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA

Wie aus Abb. 3.32 ersichtlich, konnte innerhalb eines Zeitraumes von sechs Tagen und einer Messgenauigkeit des  $\text{NO}_2$ -Monitors von  $\pm 2$  ppb kein nennenswerter Abbau von  $\text{NO}_2$  und auch keine messbare Produktion von  $\text{NO}$  an GfG-Ruß beobachtet werden. Bezogen auf die Dauer des Experiments kann deshalb eine Obergrenze für die mittlere Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma < 4 \cdot 10^{-8}$  abgeschätzt werden (Kamm et al. (1998)). Dieses Ergebnis steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den von Tabor et al. (1994) ( $\gamma_0 = (6,4 \pm 2,0) \cdot 10^{-2}$ ), Kalberer et al. (1996, 1999) ( $\gamma_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ ) und Rogaski (1997) ( $\gamma_0 = (0,11 \pm 0,04)$ ) gefundenen Werten, da in den hier beschriebenen Experimenten das Langzeitverhalten untersucht wurde, wohingegen obengenannte Autoren Messungen der Anfangsreaktionswahrscheinlichkeit durchgeführt haben. Eine gute

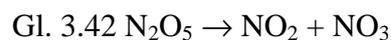
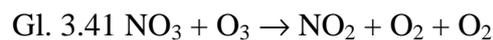
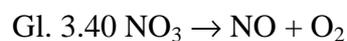
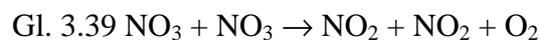
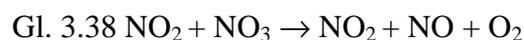
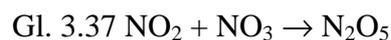
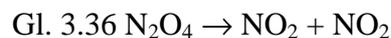
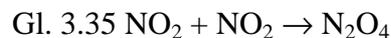
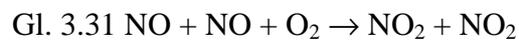
Übereinstimmung wurde mit den Werten von *Kleffmann et al. (1998)* ( $\gamma < 10^{-8}$ ) gefunden, die Untersuchungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt haben. Es ist daher anzunehmen, dass bei diesem Prozess eine schnelle Anfangspassivierung der Oberfläche eintritt. Hätte eine anfängliche Umsetzung von ca. einer Monolage stattgefunden so wäre dies in der AIDA detektierbar gewesen. Ist jedoch nur etwa 1 % der Oberflächenplätze zur Reaktion mit  $\text{NO}_2$  geeignet wie von *Ammann et al. (1996)* beschrieben, so ist dies in der AIDA wegen der bereits beschriebenen Bedingungen nicht detektierbar.

### 3.5.3 Reaktion von Distickstoffpentoxid mit GfG-Ruß

Um die Reaktion von Distickstoffpentoxid mit GfG-Ruß bei Raumtemperatur zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Experimentreihen durchgeführt. Zum einen wurde Distickstoffpentoxid *in situ* durch Reaktion von Ozon mit Stickstoffdioxid erzeugt (Gl. 3.34 und Gl. 3.38), zum anderen wurde Distickstoffpentoxid wie in Kapitel 3.4.2 synthetisiert und dann in die AIDA eingebracht. Die Anfangskonzentrationen beider Experimentreihen wurde so gewählt, dass eine in etwa gleiche Anfangskonzentration an Distickstoffpentoxid erreicht wurde. Zu diesem Zweck wurden 1 ppm Ozon und 1 ppm Stickstoffdioxid bzw. 500 ppb Distickstoffpentoxid in die Kammer eingeleitet. Die zeitliche Änderung der Konzentrationen von Salpetersäure, Distickstoffpentoxid, Stickstoffdioxid und ggf. Ozon wurde mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt. Da bis zu diesem Zeitpunkt kein weiteres Spektrometer zur simultanen Verfolgung der  $\text{NO}_3$ -Konzentration im UV/VIS zur Verfügung stand, wurden jeweils weitere Experimente unter identischen Bedingungen durchgeführt, um die zeitliche Änderung der  $\text{NO}_3$ -Konzentration zu verfolgen.

Die beiden Experimentreihen ergänzen sich insoweit, dass aus dem Vergleich der Ergebnisse eine Unterscheidung getroffen wird, in welchen Maße die Hydrolyse von Distickstoffpentoxid am Rußaerosol erfolgt (Gl. 3.52 und Gl. 3.53) und welche Bedeutung die Wechselwirkung des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit dem Rußaerosol hat (Gl. 3.54).

Zur Modellierung der Messergebnisse wurden die Gleichungen Gl. 3.30 bis Gl. 3.45 und die aus der Literatur bekannten Geschwindigkeitskonstanten (*Cantrell et al. (1987)*, *DeMore et al. (1997)*, *Wahner et al. (1998)*, *Wängberg et al. (1997)*) herangezogen. Zur Bestimmung der Wandverlustraten (Gl. 3.46 bis Gl. 3.51) in AIDA wurde in jeder Experimentreihe ein Experiment in Abwesenheit von Rußaerosol durchgeführt.



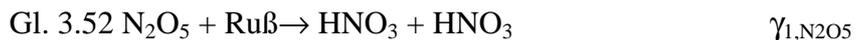
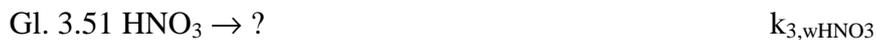
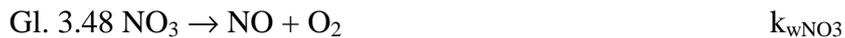


Abb. 3.33 und Abb. 3.34 zeigen den Konzentrationsverlauf der beobachteten Spezies in Abwesenheit und in Gegenwart von ca.  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  GfG-Ru\betaaerosol in AIDA bei *in situ* erzeugtem Distickstoffpentoxid. Die nicht unerhebliche Abweichung der gemessenen  $\text{NO}_3$ -Konzentrationswerte vom Modell ist möglicherweise durch nicht exakt gleiche Ausgangsbedingungen der komplementären Experimente für die Messung im infraroten und sichtbaren Spektralbereich zu erklären.

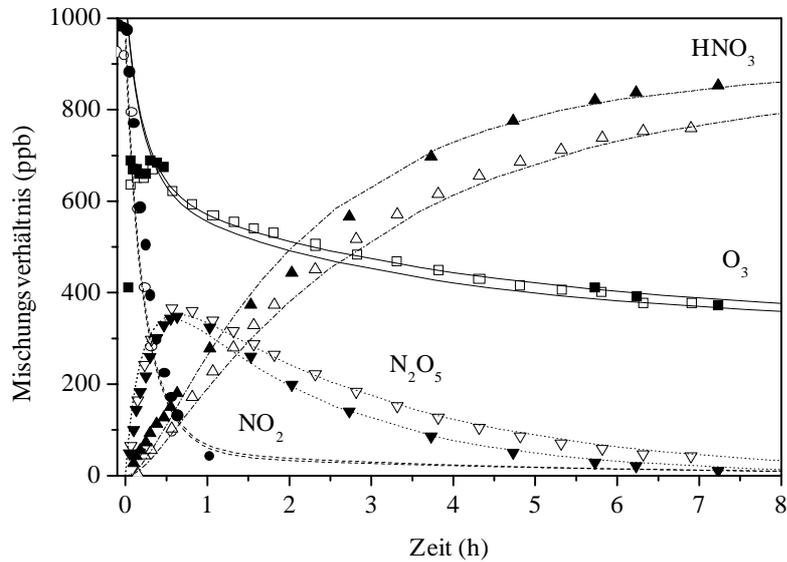


Abb. 3.33 Reaktion von Stickstoffdioxid und Ozon in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA (mit FTIR gemessene Spezies)

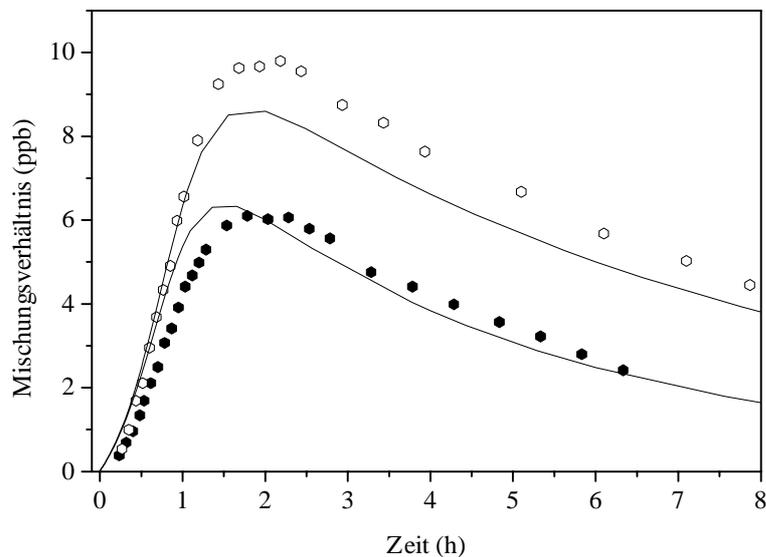


Abb. 3.34 Reaktion von Stickstoffdioxid und Ozon;  $\text{NO}_3$ -Radikalkonzentration in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA

Abb. 3.35 und Abb. 3.36 zeigen die Ergebnisse mit direktem Einleiten von Distickstoffpentoxid in AIDA bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Auch in diesem Fall wurden wieder zwei aufeinanderfolgende Experimente zur Messung im infraroten und sichtbaren Spektralbereich durchgeführt.

Für die Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\text{NO}_3$  mit GfG-Ruß kann aus den Ergebnissen der Experimentreihen eine Obergrenze von  $\gamma_{\text{NO}_3} < 3 \cdot 10^{-4}$  abgeschätzt werden. Somit beeinflusst der Verlust von  $\text{NO}_3$  an Rußoberflächen in der Atmosphäre die  $\text{NO}_x$ -Lebensdauer nicht signifikant.

Für die Hydrolyse von Distickstoffpentoxid (Gl. 3.52) kann eine Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{1,\text{N}_2\text{O}_5} = (4 \pm 2) \cdot 10^{-5}$  bei einer Feuchte von 10 ppm angegeben werden. Zur vollständigen Beschreibung der Messergebnisse ist daneben jedoch der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Gl. 3.53) an der Rußoberfläche mit  $\gamma_{2,\text{N}_2\text{O}_5} = (4 \pm 2) \cdot 10^{-6}$  notwendig. Zum Vergleich sei hier angemerkt, dass bei später durchgeführten Experimenten mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% die Reaktion in Gl. 3.53 wegen der dann sehr viel schnelleren Hydrolyse mit der Hydrolysenwahrscheinlichkeit  $\gamma_{1,\text{N}_2\text{O}_5} = (2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  nicht mehr nachgewiesen werden kann. *Brouwer et al. (1986)* geben für die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  an Ruß einen Wert für die Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$  an. Dieser Wert übersteigt den durch die AIDA-Experimente gefundenen Wert um mehr als eine Größenordnung und zeigt wiederum die Problematik der Übertragung von Anfangsreaktionswahrscheinlichkeiten auf das Langzeitverhalten.

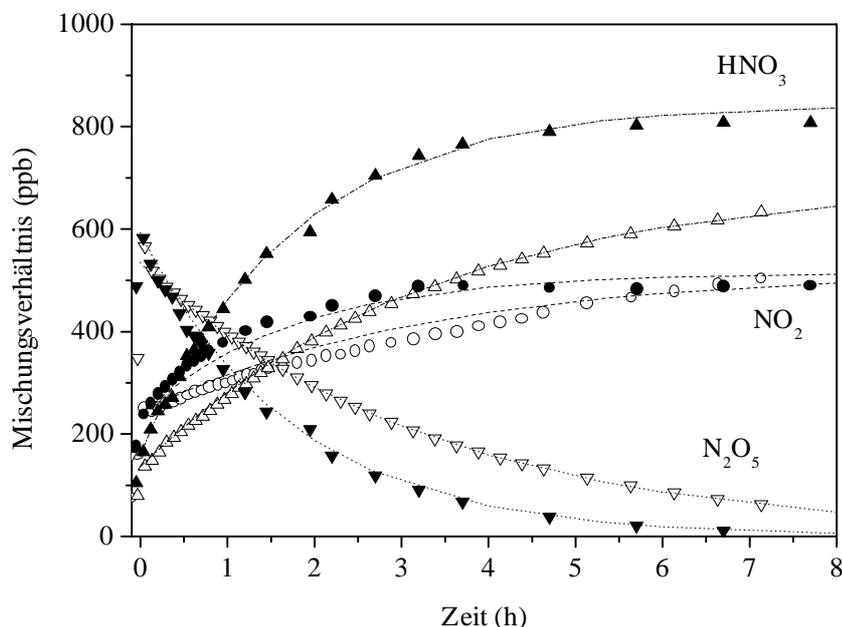


Abb. 3.35 Zerfall von Distickstoffpentoxid in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA (mit FTIR gemessene Spezies)

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist, dass, wie in Abb. 3.33 zu erkennen, die Gegenwart von Rußaerosol keinen Einfluss auf den Ozonabbau zu haben scheint. Während bei den Experimenten, bei denen ausschließlich Ozon in Gegenwart von GfG-Ruß vorhanden ist (Kapitel 3.5.1), eine Passivierung der Rußoberfläche innerhalb von 12 Stunden eingetreten ist, wird sie in Gegenwart von Distickstoffpentoxid offenbar so schnell passiviert, dass eine Zeitauflösung in AIDA nicht mehr möglich ist. Sie erscheint deshalb als instantan. Nachdem Stickstoffdioxid (Kapitel 3.5.2) keine nennenswerte Reaktivität (bei Raumtemperatur) gegenüber GfG-Rußaerosol zeigt und Salpetersäure ebenfalls keinen Einfluss auf die Passivierung der Rußoberfläche hat (Kapitel 3.5.4), kann diese schnelle Passivierung lediglich durch die in Gl. 3.54 beschriebene Reaktion hervorgerufen werden. Das  $\text{NO}_3$ -Radikal passiviert demnach die Rußoberfläche sehr schnell und reagiert danach nur langsam oder gar nicht mehr heterogen.

Durch diese überaus schnelle Passivierung wird noch weiter verdeutlicht, dass Rußaerosol keinen nennenswerten Einfluss auf den Ozonabbau in der oberen Troposphäre und Stratosphäre haben kann, wie von *Lary et al. (1997)* vermutet wurde.

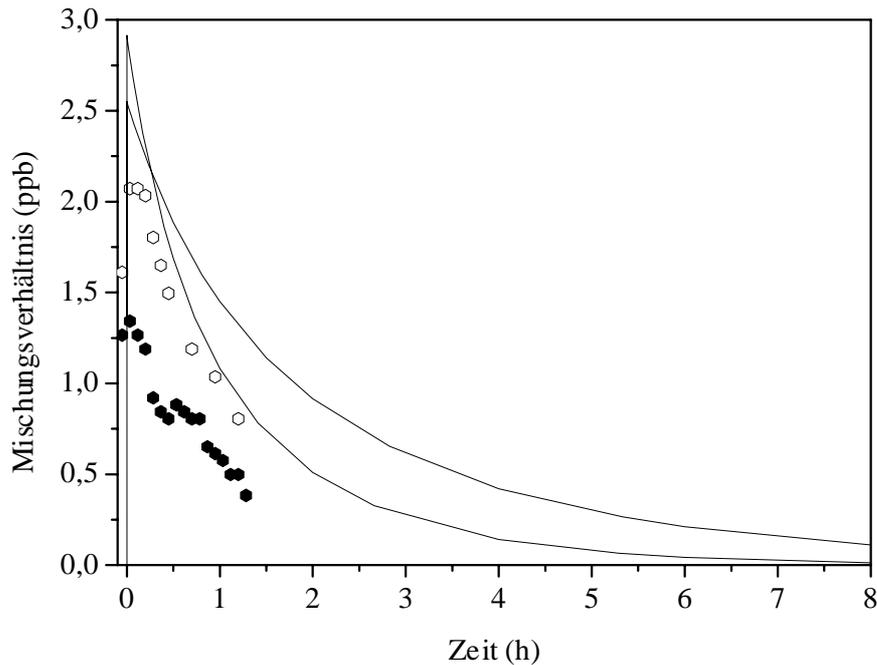


Abb. 3.36 Zerfall von Distickstoffpentoxid;  $\text{NO}_3$ -Radikalkonzentration in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA. Die Modellrechnung beschreibt die gemessenen  $\text{NO}_3$ -Profile schlecht, da die eingeleitete  $\text{N}_2\text{O}_5$ -Mengen nur näherungsweise reproduziert werden konnten.

### 3.5.4 Reaktion von Salpetersäure mit GfG-Ruß

Bei diesen Experimenten wurden nach dem Einleiten des GfG-Rußaerosols 500 ppb der nach Kapitel 3.4.3 dargestellten wasserfreien Salpetersäure aus einem 1-Liter-Glaskolben in die AIDA eingebracht. Nach einer Expositionszeit von vier Stunden wurden dann 100 ppb Ozon in die AIDA eingeleitet, um die Änderung der Reaktivität des Rußaerosols bezüglich Ozon zu untersuchen. Der Startpunkt ( $t=0$ ) des Experiments wurde auf den Zeitpunkt der Ozoneinleitung festgelegt. Zur Bestimmung der Wandverlusten wurden wiederum Experimente in Abwesenheit des Rußaerosols

durchgeführt. Abb. 3.37 zeigt den zeitlichen Verlauf der Salpetersäurekonzentration in Gegenwart und in Abwesenheit von GfG-Rußaerosol. Der anfangs steilere Verlauf der Konzentrationsabnahme ist eine Folge der Erhöhung der Oberflächenverluste durch Einbringen des Rußaerosols. Selbst nach Zugabe von Ozon ändert sich das Verhalten gegenüber dem Rußaerosol nicht. Eine Bildung von  $\text{NO}_2$  durch Reduktion von Salpetersäure an den Rußpartikeln (Nachweisgrenze in AIDA durch FTIR-Spektroskopie: 6 ppb), wie sie von *Disselkamp et al. (2000)* beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden. Dies lässt den Schluss zu, dass auf der Zeitskala des Experiments höchstens 6 ppb  $\text{NO}_2$  durch Reduktion von Salpetersäure auf Ruß entstanden ist, was auf eine Passivierung der Rußoberfläche zurückgeführt werden kann.

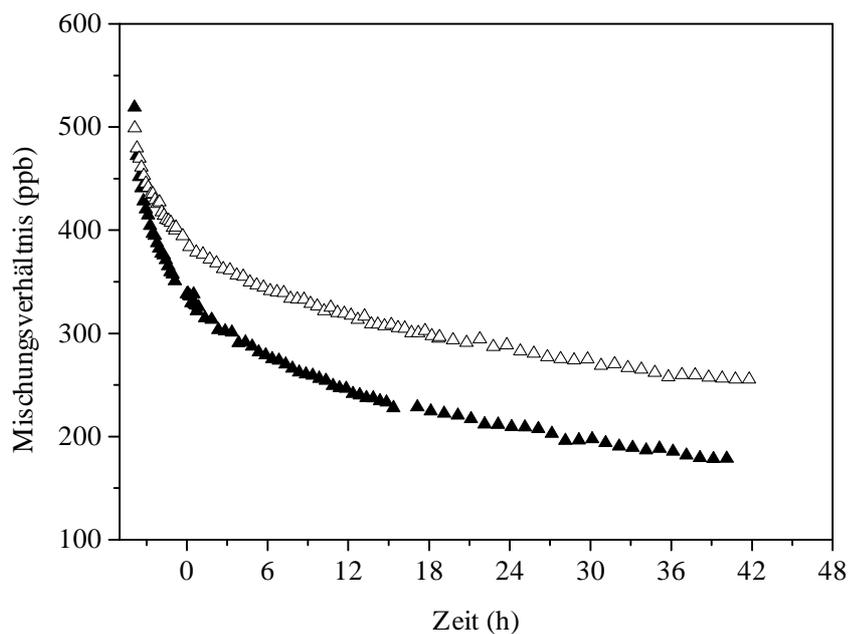


Abb. 3.37 Konzentrationsprofile von Salpetersäure in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA

Dies wäre in Übereinstimmung mit *Choi et al. (1998)*, die unter Versuchsbedingungen der oberen Troposphäre lediglich eine Physisorption von Salpetersäure auf Ruß finden

und erst bei einer Temperatur von 296 K eine Reduktion von Salpetersäure und die Bildung von oxidierten Stellen auf der Rußoberfläche feststellen konnten.

Aus der maximalen  $\text{NO}_2$ -Bildung (6 ppb) bis zur Einleitung von Ozon kann eine Obergrenze für die Reduktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{\text{HNO}_3} \leq 3 \cdot 10^{-7}$  abgeschätzt werden. Die unterschiedlichen Raten der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration sind auf verschiedene Adsorptionsraten an der Kammerwand zurückzuführen. Hohe, stark variable Wandverlustraten von  $\text{HNO}_3$  in der AIDA wurden auch bei anderen Messkampagnen festgestellt (Tiede (2000)). Rogaski et al. (1997) haben dagegen in einer Knudsenzelle  $\gamma_{\text{HNO}_3} = 3,8 \cdot 10^{-2}$  für die primäre Reaktionswahrscheinlichkeit von Salpetersäure mit Hexanruß gemessen. Dieser hohe Wert führte in der Vergangenheit zur Überschätzung der Rolle von Rußaerosolen bei der Reduktion von Salpetersäure in der Atmosphäre (Lary et al. (1997,1999)).

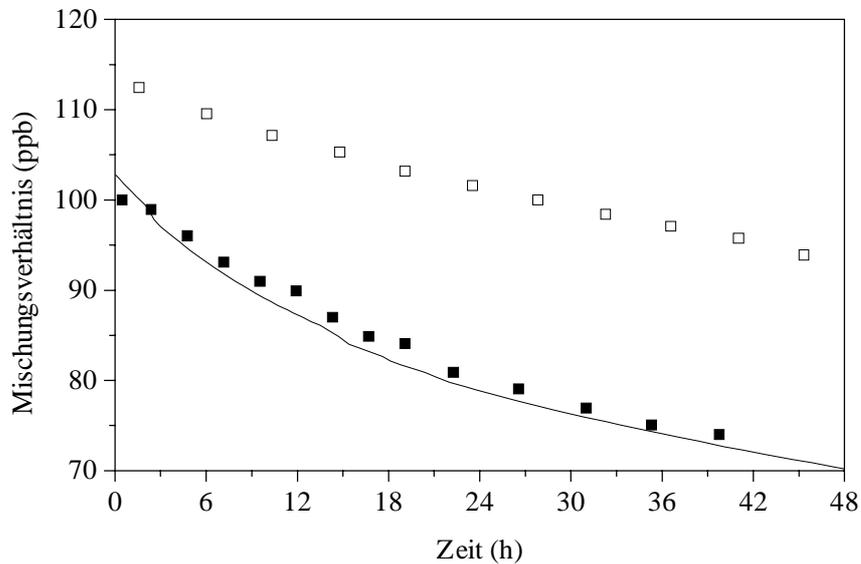
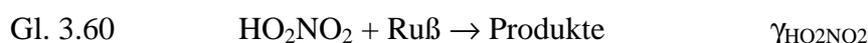
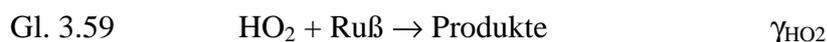
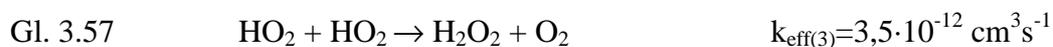


Abb. 3.38 Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration in Gegenwart von Salpetersäure in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA

Die vorherige Behandlung von Rußaerosol mit Salpetersäure hat keinen Einfluss auf dessen Reaktion mit Ozon. Dies ist aus Abb. 3.38 ersichtlich. Die COSIMA-Modellrechnung entspricht der erwarteten Verlustrate von Ozon an reinem Rußaerosol.

### 3.5.5 Reaktion von Peroxisalpetersäure mit GfG-Ruß

Hydroperoxiradikale spielen bei der Oxidation von NO und deswegen bei der Bildung von troposphärischem Ozon eine zentrale Rolle (*Seinfeld und Pandis (1998); Wayne (2000)*). Zur Untersuchung der heterogenen Verlustreaktion von HO<sub>2</sub>-Radikalen an Rußaerosolen wurde Peroxisalpetersäure als Ausgangssubstanz für HO<sub>2</sub>-Radikale wie in Kapitel 3.4.4 synthetisiert und der Inhalt des Teflonsacks in die AIDA entleert. Die Konzentration der HO<sub>2</sub>-Radikale kann mittels des Fließgleichgewichts (Gl. 3.55 bis Gl. 3.60) bestimmt werden. Die Konzentration der HO<sub>2</sub>-Radikale ist in der AIDA jedoch in jedem Fall zu klein, um spektroskopisch verfolgt werden zu können. Über die gemessenen Konzentrationen der beiden Verbindungen NO<sub>2</sub> und HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> lässt sich mit Gl. 3.61 dann die Konzentration der HO<sub>2</sub>-Radikale in der AIDA berechnen. Die Konzentrationen von Wasserstoffperoxid aus der Selbstreaktion des Hydroperoxyradikals (Gl. 3.57) und von Salpetersäure als möglichem Produkt von Nebenreaktionen blieb in allen Experimenten unterhalb der Nachweisgrenze.



$$\text{Gl. 3.61} \quad \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = k_{\text{eff}(1)}[\text{HO}_2\text{NO}_2] - k_{\text{eff}(2)}[\text{NO}_2][\text{HO}_2] - k_{\text{eff}(3)}[\text{HO}_2]^2 - k_{\text{Wand}}[\text{HO}_2\text{NO}_2]$$

Abb. 3.39 zeigt den aus FTIR-Spektren (Abb. 3.40) errechneten zeitlichen Verlauf der  $\text{HO}_2$ -Konzentration in Abwesenheit und Gegenwart von  $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$  GfG-Ruß bei einer Temperatur von  $5^\circ\text{C}$ .

Um unterscheiden zu können, ob neben dem Hydroperoxyradikal auch (oder auch bevorzugt) Peroxisalpetersäure mit Ruß direkt reagiert, wurde ein Experiment mit einem Überschuss von 1 ppm  $\text{NO}_2$  in der AIDA durchgeführt. Auf diese Weise sollte nach Gl. 3.56 die Konzentration an Hydroperoxyradikal zurückgedrängt werden, um allein den Abbau von Peroxisalpetersäure an Ruß untersuchen zu können. Leider schlugen aus technischen Gründen die Experimente hierzu fehl, wodurch nur eine Obergrenze für die Reaktionswahrscheinlichkeiten des Peroxyradikals und der Peroxisalpetersäure an GfG-Ruß angegeben werden kann. Sie beträgt für das Hydroperoxyradikal  $\gamma_{\text{HO}_2} = 10^{-2}$  und für die Peroxisalpetersäure  $\gamma_{\text{HO}_2\text{NO}_2} = 10^{-5}$ .

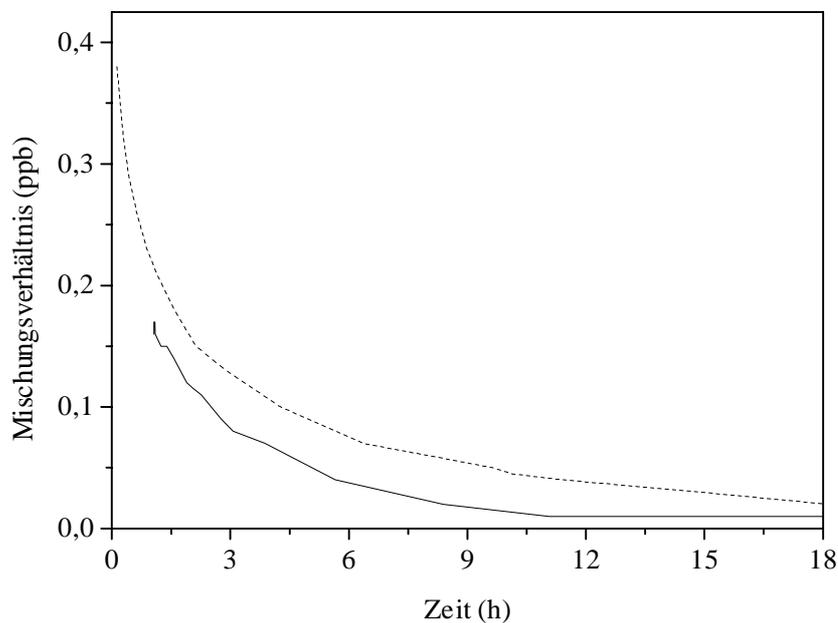


Abb. 3.39 Berechnete  $\text{HO}_2$ -Konzentration in der AIDA. - - - in Abwesenheit von Rußaerosol, — in Gegenwart von  $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Rußaerosol

Zur Verdeutlichung sind neben der Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{\text{HO}_2} = 10^{-2}$  auch die gerechneten zeitlichen Verläufe der Konzentration von Peroxisalpetersäure bei den Reaktionswahrscheinlichkeiten von  $\gamma_{\text{HO}_2} = 10^{-1}$  und  $\gamma_{\text{HO}_2} = 10^{-3}$  in Abb. 3.40 abgebildet. Hieraus ist ebenfalls zu erkennen, dass eine Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{\text{HO}_2} = 1$  (nicht gezeigt) unrealistisch zu hoch wäre, da dann der Abfall der Peroxisalpetersäurekonzentration viel stärker vonstatten gehen müsste.

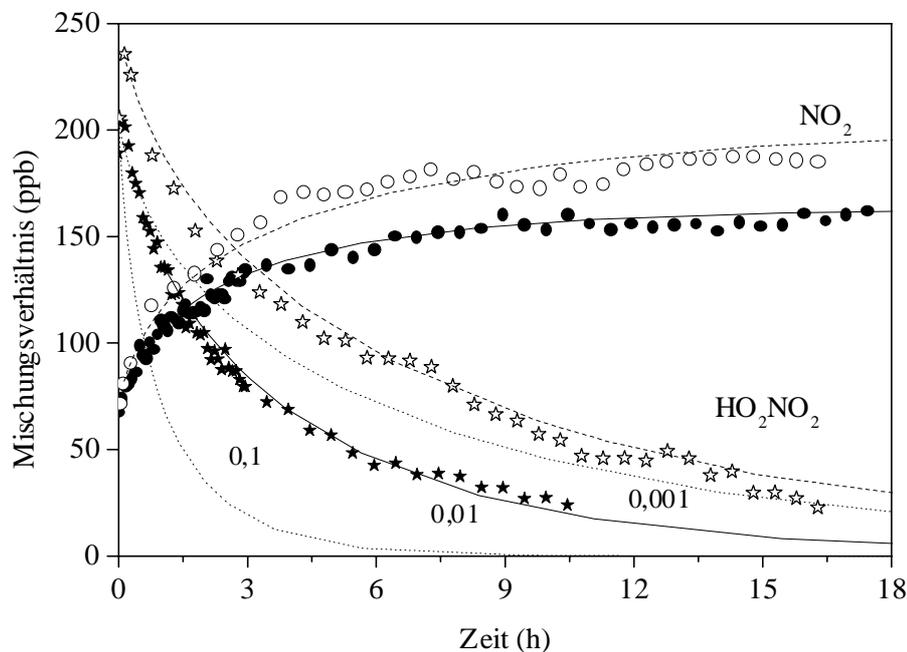


Abb. 3.40 Zerfall von Hydroperoxisalpersäure in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 278 K in der AIDA

Diese Ergebnisse stehen scheinbar im Widerspruch zu der von *Ivanov et al. (1997)* gefundenen Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{\text{HO}_2} = 1$  für den Verlust von Hydroperoxyradikalen an Ruß. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass durch den dort gewählten Aufbau lediglich die Anfangsreaktionswahrscheinlichkeit an Ruß gemessen werden kann, die in der AIDA gemessene Reaktionswahrscheinlichkeit sich jedoch auf das Langzeitverhalten bezieht. Eine anfänglich deutlich höhere Reaktionswahr-

scheinlichkeit ist deshalb durchaus denkbar, spielt jedoch für die Chemie der Atmosphäre eine geringere Rolle als das Langzeitverhalten.



## 4 Verflüchtigung von Rußpartikeln durch oxidierende Spurengase

### 4.1 Versuchsaufbau zur Oxidation von Rußpartikeln

Zur Untersuchung der Oxidation von Rußpartikeln mit den reaktiven Spurengasen Ozon und Stickstoffdioxid zu den flüchtigen Produkten CO und CO<sub>2</sub> wurde der im folgenden beschriebene Versuchsaufbau verwendet. Mit Hilfe des in Kapitel 3.3 beschriebenen Rußgenerators (GfG 1000, Palas) und eines zur Leistungssteuerung mit einer Wirbelstrombremse ausgestatteten Motorenteststandes (1,9 l TDI, VW) wurden jeweils Rußmengen von etwa 500 µg auf 200 mg schwere und auf eine Länge von ca. 25 mm verdichtete Quarzwollepfropfen (Quarz suprapur, Roth) in 40 cm lange Quarzrohre (Abb. 4.1) abgeschieden. Die Abscheidung auf Quarzwolle wurde gewählt um zu gewährleisten, dass die für die Reaktion zugängliche Oberfläche der von luftgetragem Rußaerosol entspricht, wenn das gasförmige Oxidationsmittel den Quarzwollepfropfen durchströmt.

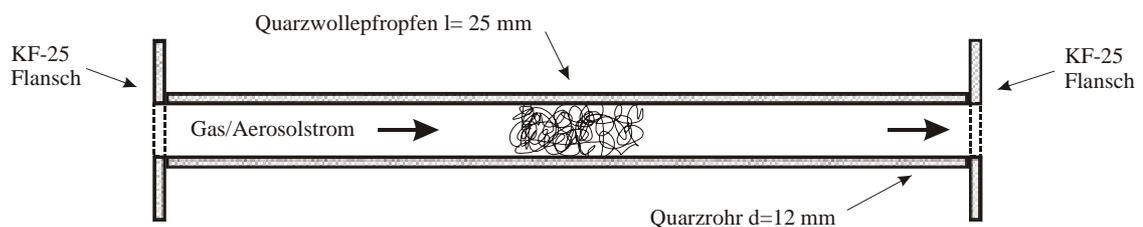


Abb. 4.1 Quarzrohr zum Abbrand von Rußpartikeln

Mit Hilfe von zwei parallel geschalteten und unter maximaler Leistung betriebenen Rußgeneratoren wurden die emittierten Rußpartikel über einen Zeitraum von fünf Minuten deponiert (Abb. 4.2). Um eine ausreichende Zahl von Messpunkten zu erhalten, wurden für jedes Experiment auf diese Weise neun Quarzwollepfropfen mit Rußpartikeln belegt.

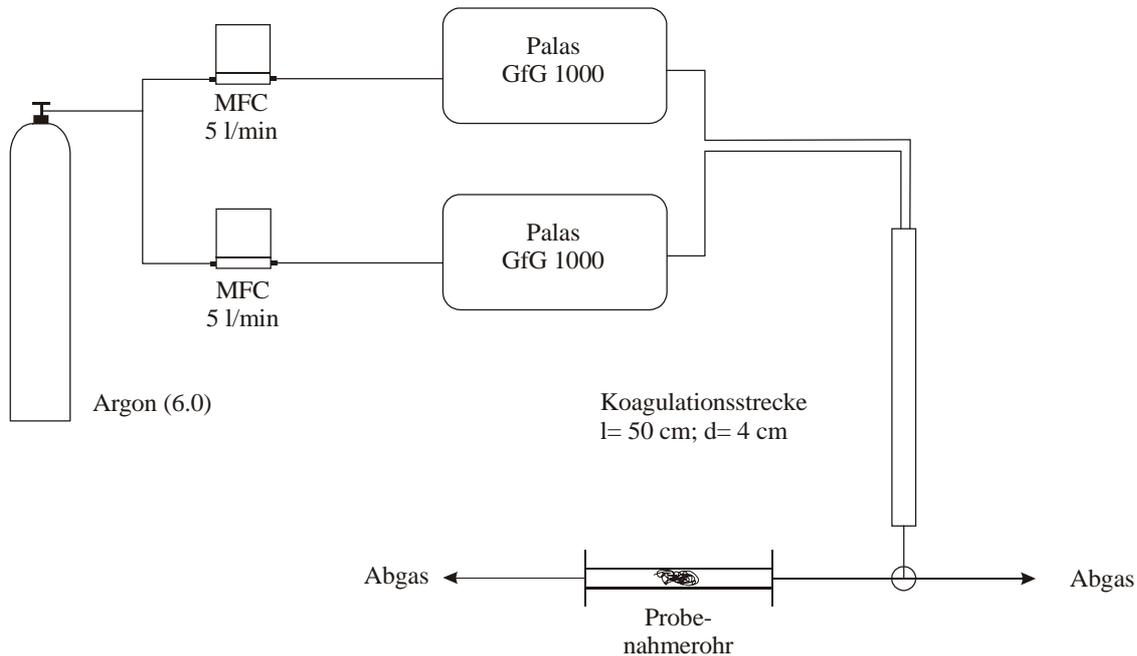


Abb. 4.2 Aufbau zur Berußung der Quarzrohre mit GfG-Ruß

Da die aus Dieselmotoren abgegebene Rußmenge über einen längeren Zeitraum nicht konstant ist, erfolgte die Entnahme der Dieselmotorsproben über ein T-Stück, zusammen mit der für die zur Bestimmung der Ausgangsmenge benötigten Referenzprobe. Hierbei wurde das Aerosol nach Verdünnung von 1:10 durch synthetische Luft aus dem Abgasstrom im Auspuffrohr entnommen. Die Probenahme erfolgte jeweils für zwei Minuten bei einem Probenahmefluss von 5 l/min. Die Leistung des Motors wurde so reguliert, dass es den Bedingungen des Straßenverkehrs im Stadtbereich entsprach (2500 U/min, 17 kW Leistung).

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Abbauprozesses wurden alle Quarzrohre in einen Ofen eingelegt, der in einem Bereich von 20 - 400°C mit einer Genauigkeit von  $\pm 1^\circ\text{C}$  thermostatisiert werden konnte. Die Rußproben wurden einem konstanten Spurengasstrom von 100 ml/min ausgesetzt. Durch parallele Anordnung von neun identisch belegten Quarzrohren konnte durch unterschiedlich lange Expositionszeiten der Rußproben die Kinetik des Abbauprozesses untersucht werden. Durch Spülen mit 1 l/min Argon hoher Reinheit (5.0) nach Beendigung der Gasexposition wurde eine gut definierte Expositionsdauer erreicht. Das Ozon wurde

mit einem Hochfrequenz-Entladungs-Generator (Semozon 030.02.1, Sorbios) erzeugt. Stickstoffdioxid wurde als bereits vorgemischtes Prüfgas von 1000 ppm  $\text{NO}_2$  in synthetischer Luft (Messer Griesheim) verwendet. Durch dosierte Zugabe von Argon (5.0) zum Reaktandengasstrom über einen Massenflußregler (FC 2900, Tylan) konnte die Spurengaskonzentration geregelt werden. Der Gasstrom konnte vor oder hinter den Quarzrohren in eine White-Zelle bzw. eine 22,3 cm lange Gasküvette umgeleitet werden, um mittels FTIR-Spektroskopie die Spurengaskonzentration unabhängig zu messen. Abb. 4.3 zeigt schematisch den verwendeten Versuchsaufbau.

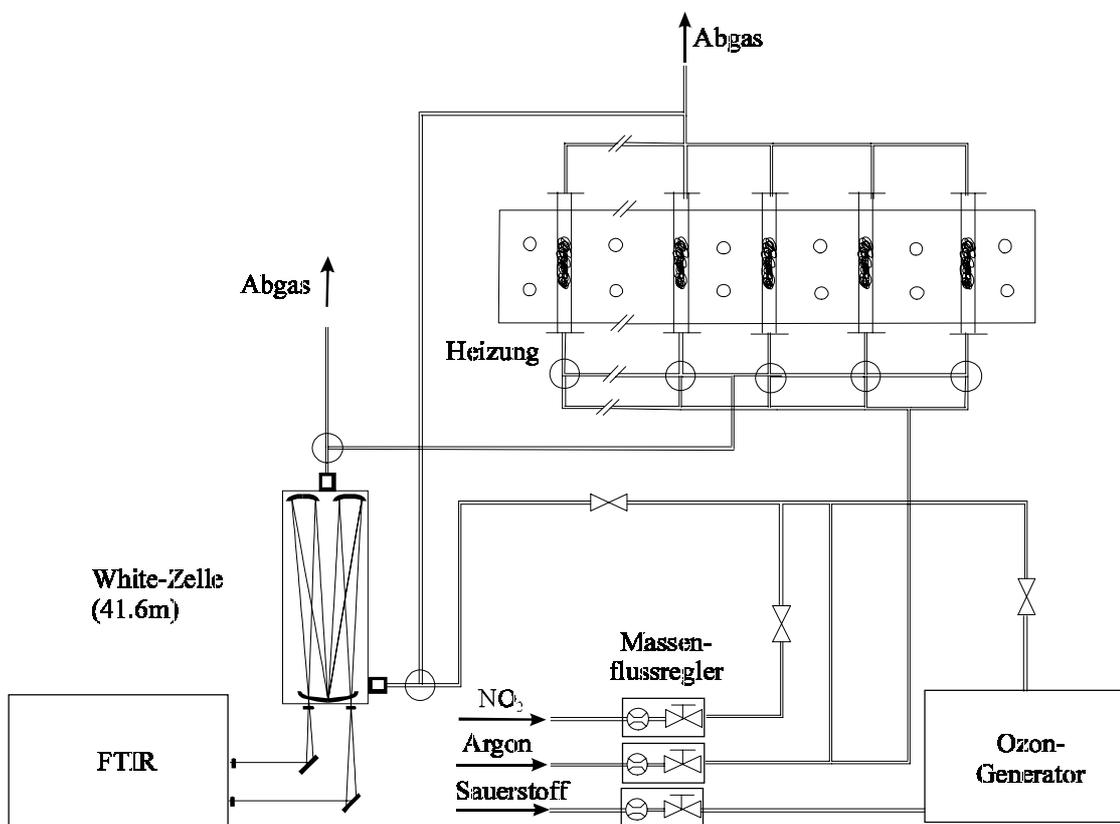


Abb. 4.3 Versuchsaufbau zum Abbrand von Rußpartikeln mit Spurengasen hoher Konzentration

Nach Beendigung eines Experiments wurden direkt im Anschluss die auf den einzelnen Quarzwollepfropfen verbliebenen Rußmengen mittels eines Coulomaten (Coulomat 702, Ströhlein) bestimmt. Das Verfahren beruht auf der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffgehalts einer Probe in einem  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  heißen

Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid, der anschließenden Lösung in einer alkalischen Bariumperoxidlösung und coulometrischer Rücktitration mit Natronlauge.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Abscheidung der Rußpartikel auf den Quarzfasern wurde der Kohlenstoffgehalt von zehn unabhängigen Proben bestimmt, die noch keinem Spurengasstrom ausgesetzt waren (Abb. 4.4). Neben den relativ geringen Blindwerten der Quarzwollepfropfen von  $(12 \pm 1) \mu\text{g}$  Kohlenstoff und der für die coulometrische Analyse bestimmten Messgenauigkeit von  $\pm 5\%$  treten noch Messfehler durch Probenahmeverluste, Variationen in der Abscheideeffizienz sowie Schwankungen bei der Partikelemission der Rußgeneratoren auf. Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse der Coulomatanalyse. Neben den Messwerten ist auch der Mittelwert der Abscheidung von  $500 \mu\text{g}$  eingezeichnet. Der gesamte Messfehler bleibt mit insgesamt  $\pm 10\%$  in einem für das Experiment tolerierbaren Rahmen.

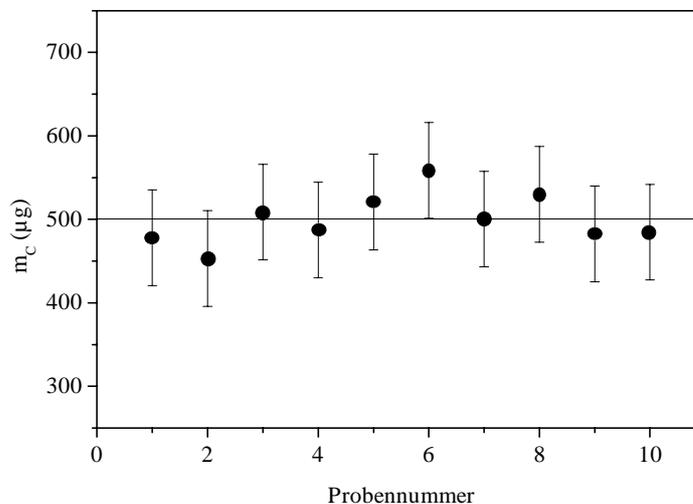


Abb. 4.4 Reproduzierbarkeit der Berußung der Quarzwollepfropfen

Zur weiteren Überprüfung der Anfangsrußmenge wurden bei jedem Experiment zwei Quarzrohre über die gesamte Experimentdauer nicht dem Spurengasstrom ausgesetzt und lediglich mit Argon gespült.

---

Proben, die einem konstanten Strom synthetischer Luft bei einer Temperatur von 350°C ausgesetzt wurden, zeigten ebenfalls keine signifikante Abnahme in ihrer Rußmenge.

Der verwendete Versuchsaufbau hat im Gegensatz zu anderen Versuchsaufbauten zur Bestimmung der Oxidation von Rußpartikeln (*Lur'e et al (1997)*; *Neeft et al. (1997)*; *Stephens et al. (1989)*) den Vorteil, dass durch die dünne und gleichmäßige Verteilung der Rußpartikel auf der Quarzwolle eine direkte Exposition mit dem Spurengasstrom gewährleistet ist. Im Gegensatz zu Experimenten, die mit dichten Rußschichten oder auf Filtern (*Kleffmann (1998)*) durchgeführten, spielen Diffusionsprozesse zu den Partikeln und Konzentrationsgradienten des Reaktandengases bei einer ausreichenden Strömungsgeschwindigkeit keine Rolle.

Bei den durchgeführten Experimenten wurden zwar die Reaktionen nicht an einem tatsächlichen Aerosol durchgeführt, doch wie in Abb. 4.5 zu erkennen, sind die Rußpartikel auf den Quarzfasern so fein verteilt, dass man von einem *quasi-Aerosol* sprechen kann. Einflüsse der Aerosoldynamik auf die heterogene Chemie wie etwa die Reduzierung der zugänglichen spezifischen Oberfläche durch Koagulation sind unter diesen Versuchsbedingungen jedoch ausgeschlossen, was die Auswertung der Experimente wesentlich vereinfacht.

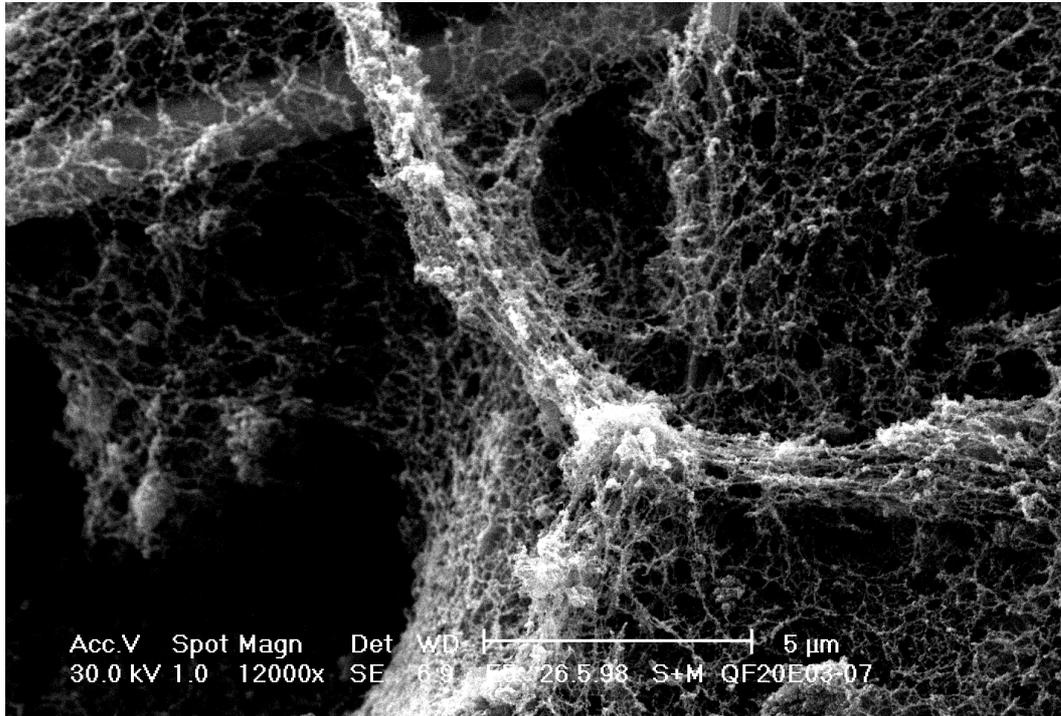


Abb. 4.5 HREM-Aufnahme auf Quarzwolle abgeschiedener GfG-Rußpartikel

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.1 Erklärungsmodell zur Oxidation von Rußpartikeln

Um den Abbauprozess von Rußpartikeln durch Oxidation mit reaktiven Spurengasen zu beschreiben, wurde ein einfaches Modell entwickelt. Es wird angenommen, dass es sich bei den Primärpartikeln des Rußes um isotrope, annähernd runde, monodisperse Partikel handelt, die isotrop vom reaktiven Spurengas attackiert werden und durch Freisetzung der flüchtigen Produkte CO und CO<sub>2</sub> abgebaut werden. Damit wird die in fraktalähnlichen Agglomeratstrukturen auftretende partielle Abschirmung von Oberflächenplätzen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell quantifiziert werden konnte, vernachlässigt.

Die zeitliche Abnahme der Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Rußpartikel kann demnach wie folgt beschrieben werden (Gl. 4.1):

$$\text{Gl. 4.1} \quad \frac{dN_C}{dt} = -\gamma_{ox} \frac{\langle c_X \rangle}{4} 4\pi r^2 [X].$$

Hierbei steht  $[X]$  für die Konzentration des Oxidationsmittels  $\text{NO}_2$  oder Ozon,  $\langle c_X \rangle$  ist dessen mittlere Molekülgeschwindigkeit bei der Temperatur des Experiments, und  $\gamma_{ox}$  bezeichnet die mittlere Wahrscheinlichkeit für die Bildung der flüchtigen Reaktionsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  bei einem Stoß des Oxidationsmittels  $X$  mit der Partikeloberfläche.  $\langle c_X \rangle$  kann wie folgt berechnet werden:

$$\text{Gl. 4.2} \quad \langle c_X \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_X}}.$$

Abb. 4.6 zeigt die Auftragung der mittleren molekularen Geschwindigkeiten der beiden Spurengase Ozon und Stickstoffdioxid im relevanten Temperaturbereich, für den die Abtragung der Rußpartikel untersucht wurde.

Bei einer Dichte von  $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$  für ein GfG-Rußpartikel (*Kinoshita (1988)*) (für ein Dieselrußpartikel wäre eine Dichte von  $1,7 \text{ g/cm}^3$  einzusetzen) kann die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Primärpartikel nach Gl. 4.3 berechnet werden.

$$\text{Gl. 4.3} \quad N_C = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho \cdot N_A}{M_C}$$

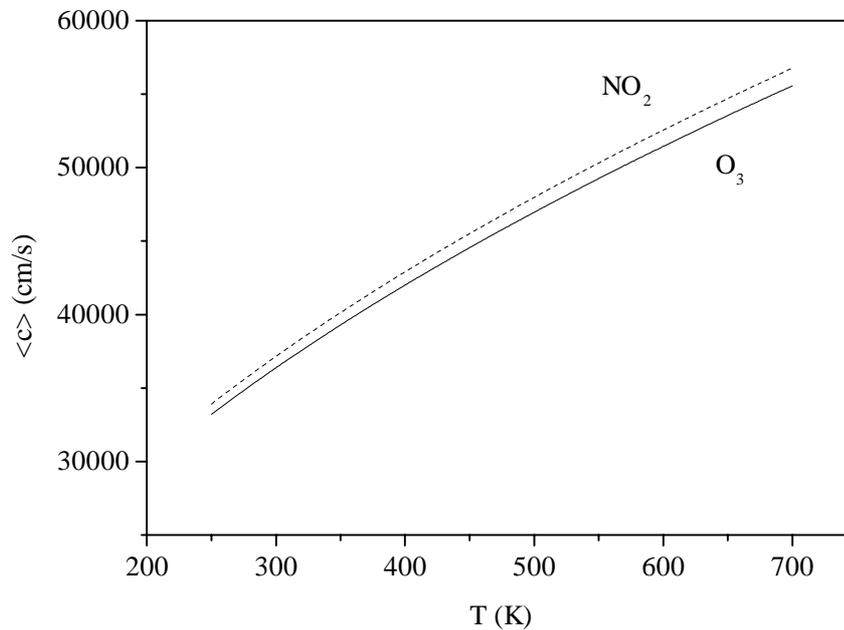


Abb. 4.6 Mittlere molekulare Geschwindigkeit von Ozon und Stickstoffdioxid im untersuchten Temperaturbereich

Die Abnahmerate des Primärpartikelradius ist demnach unter isotropen Bedingungen:

$$\text{Gl. 4.4} \quad \frac{dr}{dt} = -\gamma_{ox} \frac{M_c \langle c_X \rangle}{4 \cdot N_A \cdot \rho} [X] = -\alpha = \text{const.}$$

und damit unabhängig von der Größe der Primärpartikel.

Dies kann man durch Integration wie folgt umformen:

$$\text{Gl. 4.5} \quad r_t = r_0 - \alpha t .$$

Das Volumen der Rußpartikel zum Zeitpunkt  $t$  kann mit Gl. 4.6 errechnet werden.

$$\text{Gl. 4.6} \quad V_t = \frac{4}{3} \pi r_t^3 = \frac{4}{3} \pi (r_0 - \alpha t)^3$$

Das Verhältnis des Anfangsvolumens zum Volumen der Rußpartikel zum Zeitpunkt  $t$  errechnet sich demnach zu:

$$\text{Gl. 4.7} \quad \frac{V_t}{V_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_0 - \alpha t)^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}.$$

Da die Kohlenstoffmasse in einem Rußpartikel proportional zu seinem Volumen ist (Gl. 4.8), gilt mit Gl. 4.9:

$$\text{Gl. 4.8} \quad m_C \propto V_C$$

$$\text{Gl. 4.9} \quad \frac{m_t}{m_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_0 - \alpha t)^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} = \left(1 - \frac{\alpha t}{r_0}\right)^3.$$

Zum Zeitpunkt der vollständigen Oxidation gilt dann:

$$\text{Gl. 4.10} \quad \tau_{ox} = \frac{r_0}{\alpha}.$$

Wenn  $r_0$  und die Anfangsmasse  $m_0$  der Rußproben bekannt ist, kann aus den Messungen der Masse  $m_t$  nach verschiedenen Oxidationszeiten durch Anfitzen der Funktion (Gl. 4.11) die Lebensdauer  $\tau_{ox}$  bestimmt werden.

$$\text{Gl. 4.11} \quad \frac{m_t}{m_0} = \left(1 - \frac{t}{\tau_{ox}}\right)^3.$$

Durch Umstellen von Gl. 4.4 kann dann die Reaktionswahrscheinlichkeit  $\gamma_{ox}$  bei einer bestimmten Temperatur  $T$  über Gl. 4.12 errechnet werden:

$$\text{Gl. 4.12} \quad -\gamma_{ox}(T) = \frac{dr}{dt} \frac{4N_A\rho}{M_C \langle c_X \rangle [X]}.$$

Also

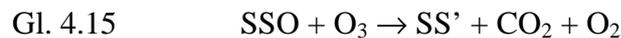
$$\text{Gl. 4.13} \quad \gamma_{ox}(T) = \frac{4\alpha N_A\rho}{M_C \langle c_X \rangle [X]}$$

und damit gilt:

$$\text{Gl. 4.14} \quad \gamma_{\text{ox}}(T) = \frac{4N_A \rho r_0}{\tau_{\text{ox}} M_C \langle c_X \rangle [X]}.$$

### 4.2.2 Oxidation von GfG-Ruß mit Ozon

In Kapitel 3 wurde unter anderem ein minimaler Satz von pseudo-elementaren Reaktionsschritten für die Reaktion von Ozon mit Rußaerosol vorgestellt. Wie bereits erwähnt, sind dort die Reaktionsritte Gl. 4.15 und Gl. 4.16 enthalten, die den Abbau der Rußoberfläche beschreiben. Diese konnten durch die Experimente an der AIDA-Aerosolkammer leider nicht eindeutig aufgeklärt werden.



Um eine messbare Abnahme der Rußmasse von GfG-Ruß unter annehmbaren Messzeiten von maximal 180 h zu erreichen, musste die Ozonkonzentration bis auf maximal 1% in synthetischer Luft gesteigert werden und die Experimente in einem Temperaturbereich von 22 - 100°C durchgeführt werden.

Abb. 4.7 zeigt die prozentuale Abnahme der Rußmasse in Abhängigkeit von der Expositionsdauer bei diesen Bedingungen.

Über das in Kapitel 4.2.1 beschriebene Modell können die Oxidationszeiten  $\tau_{\text{ox}}(T)$  und daraus die Reaktionswahrscheinlichkeiten  $\gamma_{\text{ox}}(T)$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. In Tab. 4.1 sind die Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 1% Ozon zusammengefasst.

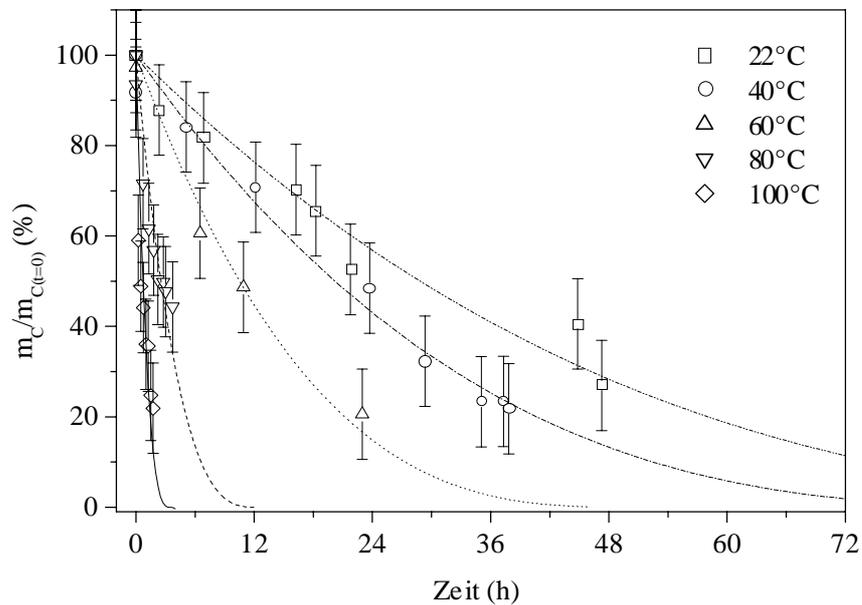


Abb. 4.7 Abbrand von GfG-Ruß durch 1% Ozon im Temperaturbereich von 22 - 100 °C. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefitet.

$\vartheta$ (°C)	T (K)	$\tau_{\text{ox}}$ (h)	$\gamma_{\text{ox}}$
22	295	(139,9±13,9)	$(2,0\pm0,2)\cdot 10^{-11}$
40	313	(97,9±9,7)	$(2,83\pm0,3)\cdot 10^{-11}$
60	333	(51,0±5,1)	$(5,3\pm0,5)\cdot 10^{-11}$
80	353	(12,3±1,2)	$(2,1\pm0,2)\cdot 10^{-10}$
100	373	(3,5±0,3)	$(7,2\pm0,7)\cdot 10^{-10}$

Tab. 4.1 Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 1% Ozon

Die Auftragung der natürlichen Logarithmen der Reaktionswahrscheinlichkeiten  $\gamma$  gegen  $1/T$  zeigt (Abb. 4.8), dass die Oxidation von Ruß durch Ozon nicht durch eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Das deutet auf einen Mechanismuswechsel im untersuchten Temperaturbereich hin. Die durch Anfiten der Geraden in Abb. 4.8 erhaltene „mittlere“ Aktivierungsenergie von 41

kJ/mol liegt nahe bei dem von *Stephens et al. (1989)* ermittelten Wert für die Verflüchtigung von auf einer Glasoberfläche abgeschiedenem Kerzenruß durch Ozonolyse. Die mittlere Aktivierungsenergie in Abb. 4.8 liefert folgende Temperaturabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit:

$$\text{Gl. 4.17} \quad \gamma_{\text{ox}}(T) = (1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{40800 \pm 6500}{RT}}.$$

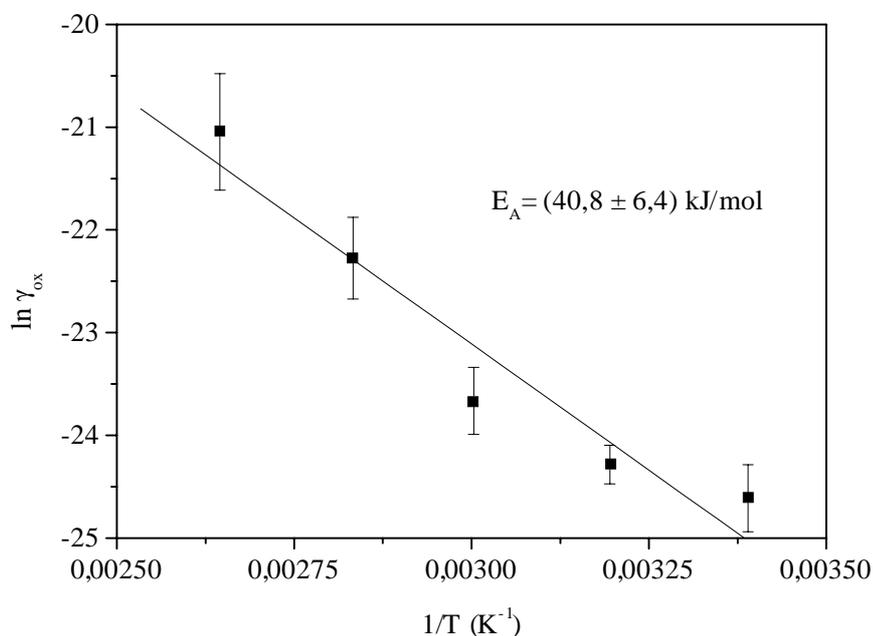


Abb. 4.8 Arrhenius-Darstellung für den Abbrand von GfG-Ruß mit Ozon

An der gemessenen Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{\text{ox}}(22^\circ\text{C}) = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-11}$  ist zu erkennen, dass der Abbauprozess von Rußaerosol durch die Reaktion mit Ozon in der Atmosphäre keine nennenswerte Rolle spielt. Unter den atmosphärisch relevanten Bedingungen bei einer Temperatur von  $22^\circ\text{C}$  (295K) und einer Ozonkonzentration von 100 ppb beträgt die Lebensdauer der Rußpartikel  $\tau_{\text{ox}} \approx 7040$  Jahre. Depositionsprozesse sind deshalb von erheblich größerer Bedeutung als der oxidative Abbau von Rußpartikeln durch Ozon.

### 4.2.3 Oxidation von GfG-Ruß mit Stickstoffdioxid

Da Ablagerungen von Rußpartikeln die Wirksamkeit von Dieslabgas-Katalysatoren mindern, ist der Abbau von Ruß durch im Abgas enthaltenes Stickstoffdioxid von technischem Interesse für die Automobilindustrie. Viel Beachtung wurde bisher dem katalytischen Abbau von Rußpartikeln durch Stickstoffdioxid in Gegenwart von Übergangsmetallen und deren Oxiden geschenkt (*Mul et al. (1998)* und *Silva et al. (1997)*), wohingegen der unkatalysierte Prozess bisher wenig Beachtung fand.

Die Experimente wurden unter Bedingungen durchgeführt, wie sie typischerweise in den Abgassystemen von Kraftfahrzeugen auftreten. Der Abbau von GfG-Ruß wurde in einem Temperaturbereich von 200 bis 350°C mit einer Spurengaskonzentration von 1000 ppm Stickstoffdioxid in synthetischer Luft durchgeführt (Abb. 4.9). Um die Experimente auf Dieselrußproben übertragen zu können, wurden Vergleichsexperimente mit Dieselruß bei einer Temperatur von 300°C durchgeführt.

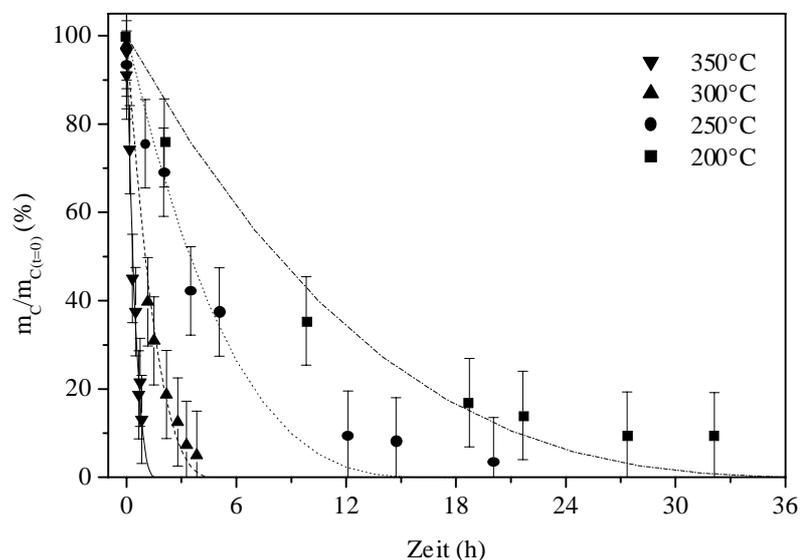


Abb. 4.9 Oxidative Abreaktion von GfG-Ruß durch 1000 ppm Stickstoffdioxid im Temperaturbereich von 200 bis 350°C. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefitet.

Mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Modell konnten wiederum wie bei der Reaktion von Ozon die Oxidationszeiten und daraus die Reaktions-

wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt werden. Auch für die in Tab. 4.2 angegebenen  $\gamma(T)$ -Werte wurde eine Arrhenius-Auftragung gewählt, (vgl. Abb. 4.10). Obwohl in diesem Falle die Größe der Messfehler Arrheniusverhalten nicht ausschließt ( $E_A = (49,8 \pm 5,0)$  kJ/mol), ist auch in diesem Fall ein Wechsel des Reaktionsmechanismus in dem untersuchten Temperaturbereich wahrscheinlich. Die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma$  wird innerhalb der Fehlergrenzen beschrieben durch

$$\text{Gl. 4.18} \quad \gamma_{ox}(T) = (1,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{49800 \pm 5000}{RT}}$$

$\vartheta$ (°C)	T (K)	$\tau_{ox}$ (h)	$\gamma_{ox}$
200	473	(39,8±3,9)	(5,6±0,6)·10 <sup>-10</sup>
250	523	(16,7±1,6)	(1,3±0,1)·10 <sup>-9</sup>
300	573	(4,95±5,0)	(4,1±0,4)·10 <sup>-9</sup>
350	623	(1,7±0,2)	(1,2±0,1)·10 <sup>-8</sup>

Tab. 4.2 Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 1000 ppm NO<sub>2</sub>

Auffällig ist, dass die Vorfaktoren  $\gamma_0$  für die Oxidation von Ruß durch Ozon, Gl. 4.17, sowie durch NO<sub>2</sub>, Gl. 4.18, praktisch gleich sind. Eine weitergehende Interpretation ist angesichts des Nicht-Arrhenius-Verhaltens zumindest bei der Ozonolyse aber nicht möglich.

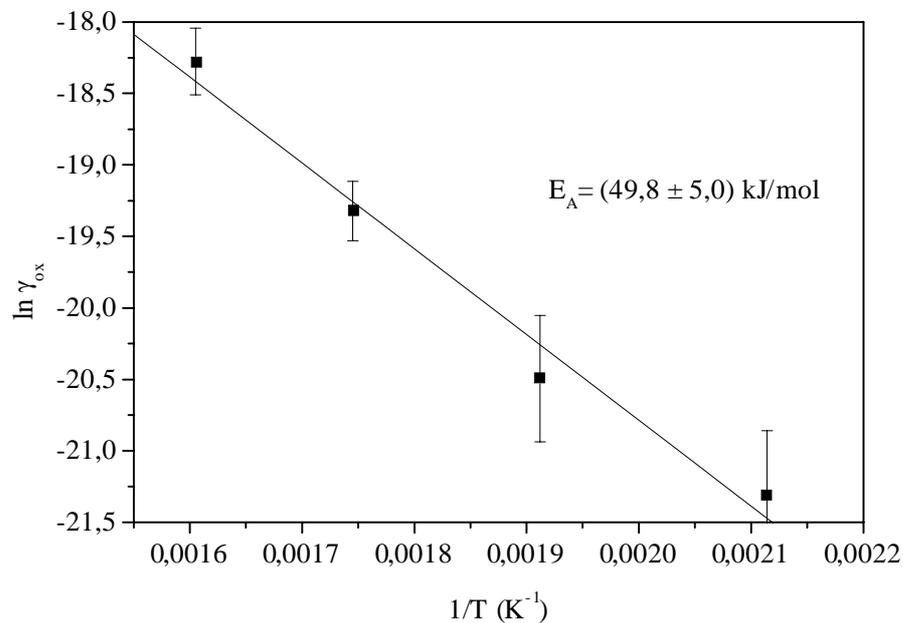


Abb. 4.10 Arrhenius-Darstellung für den Abbrand von GfG-Ruß mit Stickstoffdioxid

Eine Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol für die Bildung von CO<sub>2</sub> und (sehr wenig) CO durch Einwirkung von NO<sub>2</sub> auf Ruß wurde kürzlich von *Lur'e und Mikhno (1997)* gefunden.

Die geringe gemessene Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma_{\text{ox}}(350^\circ\text{C}) = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$  zeigt jedoch die Problematik der Rußoxidation in Abwesenheit eines Katalysators auf. Selbst unter den für Abgase drastischen Bedingungen von 350°C sind die Oxidationszeiten mit  $\tau_{\text{ox}} = 1,7 \text{ h}$  noch zu lang, um eine ausreichende Reinigung der Abgaskatalysatoroberflächen zu erzielen. Um die in unserem Modell in Gl. 4.1 angenommene Abhängigkeit erster Ordnung von der Konzentration des Oxidationsmittels  $[X]$  zu überprüfen, wurde der Abbrand von Ruß bei einer Temperatur von 350°C und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 250 bis 1000 ppm durchgeführt (Abb. 4.11). Die Daten in Tab. 4.3 zeigen, dass  $\gamma_{\text{ox}}$  in der Tat nicht von der NO<sub>2</sub>-Konzentration abhängt.

[NO <sub>2</sub> ] (ppm)	$\tau_{\text{ox}}$ (h)	$\gamma_{\text{ox}}$
250	(6,7±0,8)	(1,1±0,1)·10 <sup>-8</sup>
500	(3,3±0,4)	(1,2±0,1)·10 <sup>-8</sup>
1000	(1,7±0,2)	(1,2±0,1)·10 <sup>-8</sup>

Tab. 4.3 Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 250 bis 1000 ppm NO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 350°C

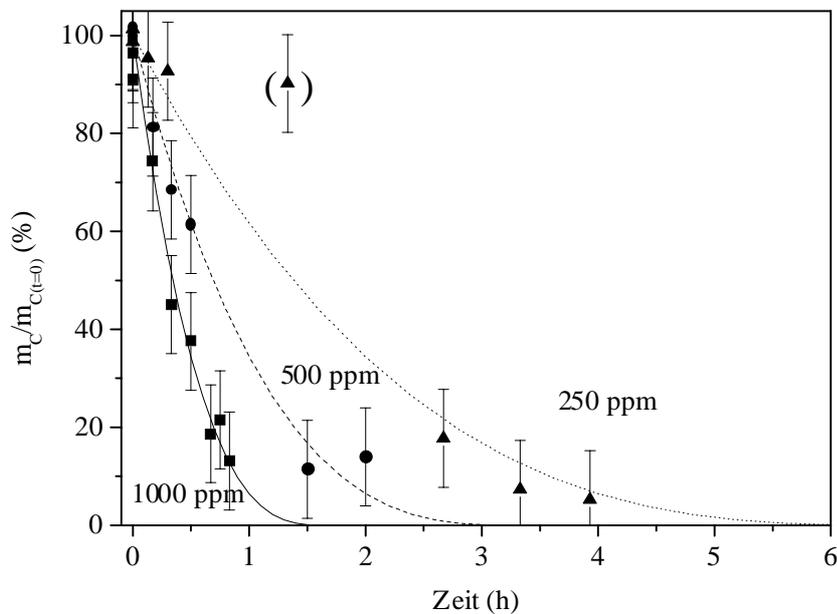


Abb. 4.11 Abbrand von GfG-Ruß bei einer Temperatur von 350°C in Abhängigkeit der Konzentration. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefitet.

Der Vergleich zwischen GfG-Ruß- und Dieselrußproben, Abb. 4.12, zeigt zweierlei:

Erstens fällt auf, dass die Oxidation von GfG-Ruß durch NO<sub>2</sub> besser durch das Schalenmodell beschrieben wird als die Oxidation von Dieselruß. Zweitens bedeutet vergleichbare Oxidationsgeschwindigkeit während der ersten beiden Stunden eine höhere Reaktivität des Dieselrußes, da dieser aus fast viermal größeren Primärpartikeln (Abb. 4.14) aufgebaut ist (vgl. Gl. 4.4).

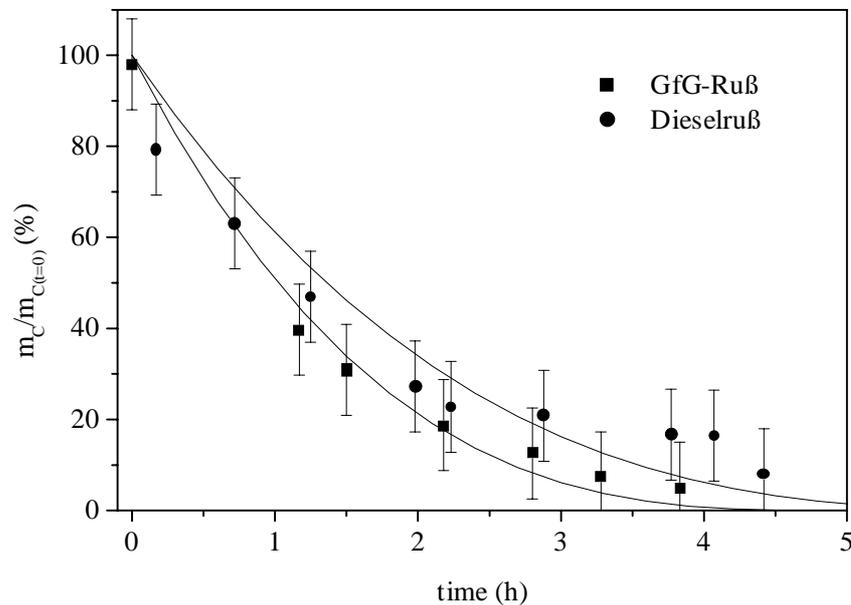


Abb. 4.12 Vergleich des Abbrands von Dieselruß und GfG-Ruß bei einer Temperatur von 300°C. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefitet.

Die Experimente zeigen eine teilweise deutliche Abweichung von den Modellfits. Gründe dafür mögen neben der Messungenauigkeit sein, dass anders als für die Modellsituation in Kapitel 4.2.1 angenommen, reale Primärpartikel keinen einheitlichen Partikelradius haben, sondern einer Primärpartikelverteilung unterliegen. Im Rahmen einer Zusammenarbeit wurden an der TH-Darmstadt mit Hilfe hochauflöser Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (HRTEM) die Verteilungen der Rußprimärpartikel von GfG- und Dieselruß bestimmt. Abb. 4.13 und Abb. 4.14 zeigen HRTEM-Aufnahmen der für die Oxidationsexperimente verwendeten GfG- und Dieselrußproben. Durch Bildanalyse wurden die Durchmesser von 690 GfG-Rußprimärpartikel bzw. 588 Dieselrußprimärpartikel bestimmt. Abb. 4.15 und Abb. 4.16 zeigen die gemessenen Verteilungen der Primärpartikel von GfG- und Dieselruß.

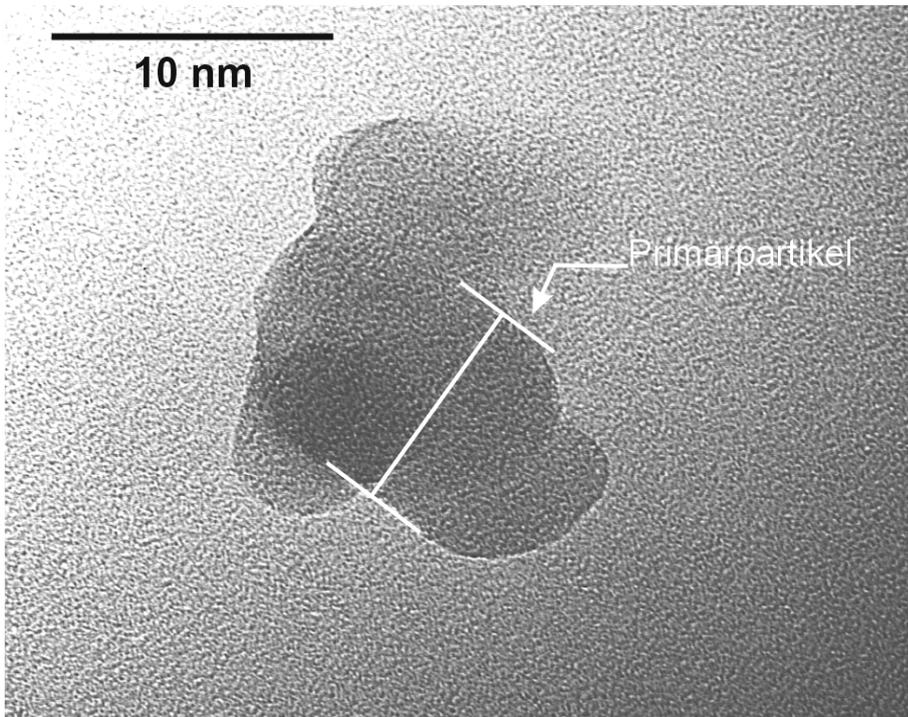


Abb. 4.13 HRTEM-Aufnahme eines GfG-Rußpartikels

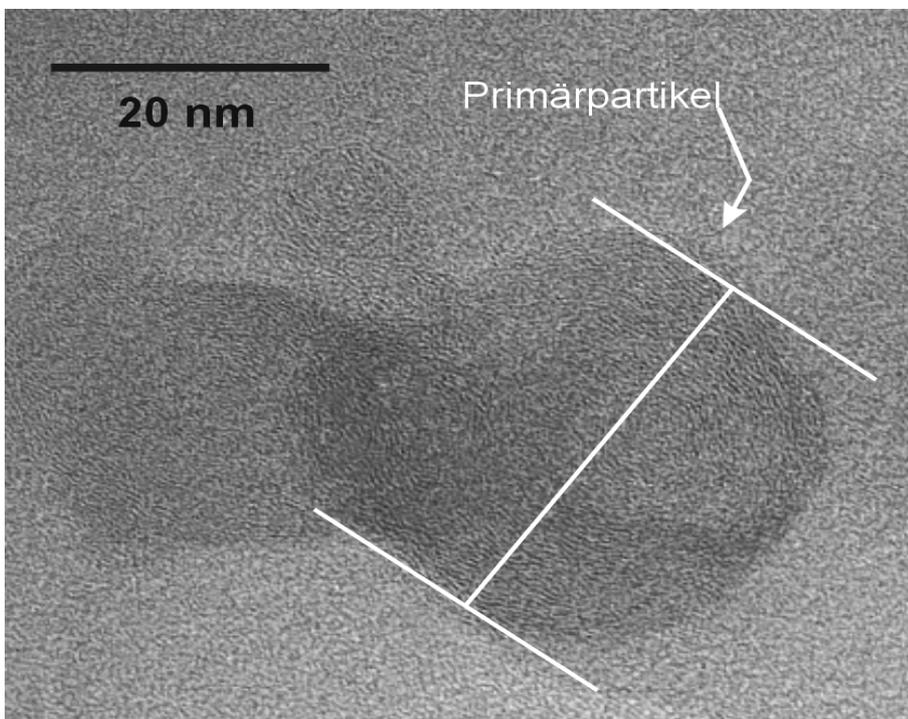


Abb. 4.14 HRTEM-Aufnahme eines Dieselfußpartikels eines VW 1,9l TDI Motors

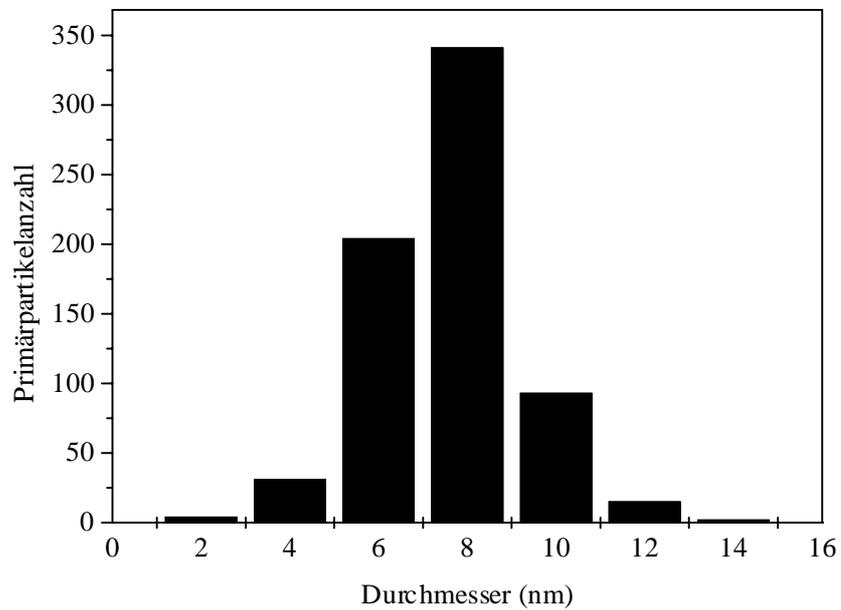


Abb. 4.15 Gemessene Primärpartikelverteilung von Rußpartikeln des GfG-Rußgenerators

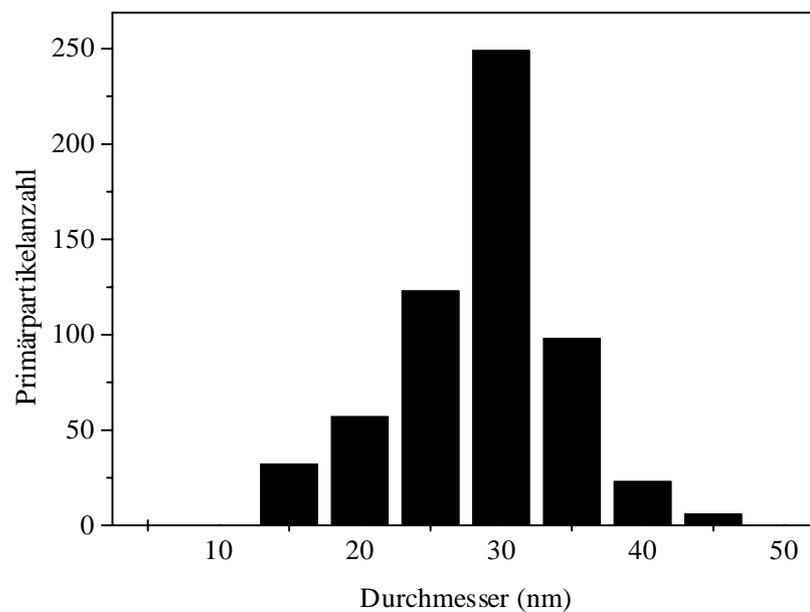


Abb. 4.16 Gemessene Primärpartikelverteilung von Dieselfußpartikeln eines 1,9l VW TDI-Motors

Ersetzt man nun den einheitlichen Primärpartikel  $r_0$  durch eine über die gemessene Primärpartikelanzahl gewichtete Radienverteilung

$$\text{Gl. 4.19} \quad \sum_i r_{0,i} \frac{N_i}{N},$$

so erhält man für den zeitlichen Verlauf der Russmasse  $m(t)$  Gl. 4.20.

$$\text{Gl. 4.20} \quad m(t) = \sum_i \rho r_{0,i}^3 N_i \frac{4}{3} \pi \left(1 - \frac{t}{\tau_{ox,i}}\right)^3$$

$\tau_{ox,i}$  ist hierbei die Zeit, bis sich eine Größenklasse vollständig verflüchtigt hat.

Bedingt durch die Partikelverteilung ist die berechnete Rußmassenabnahme zu Beginn steiler und läuft dann flacher aus als im monodispersen Fall. Es ergibt sich dadurch eine bessere Annäherung an den experimentell beobachteten Verlauf, wie dies zum Vergleich für den Abbrand bei einer Konzentration von 1000 ppm  $\text{NO}_2$  und einer Temperatur von 300°C in Abb. 4.17 gezeigt ist.

Weiterhin werden im Abbrandmodell mögliche unterschiedliche Reaktionswahrscheinlichkeiten verschiedener Domänen der Rußpartikel nicht berücksichtigt. Einen Anhaltspunkt hierfür geben die in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften von Rußpartikeln mittels ESR-Spektroskopie.

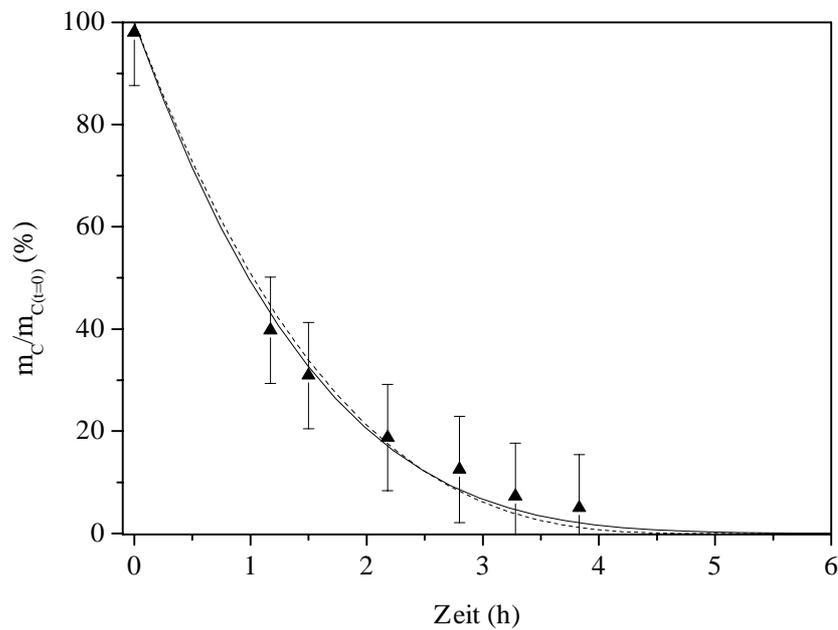


Abb. 4.17 Vergleich der Profile der Rußmassenabnahme von GfG-Ruß bei einer Temperatur von 300°C und einer  $\text{NO}_2$ -Konzentration von 1000 ppm ( $\blacktriangle$ ) mit einer Modellsituation, die mit einem einheitlichen Primärpartikelradius von  $r_0=4$  nm (-----) und einer gemessenen Primärpartikelverteilung (—) errechnet wurde.



## 5 ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln

Freie Radikale gelten in der Medizin allgemein als kanzerogene und mutagene Substanzen. Der Untersuchung ihrer Wirkmechanismen kommt deshalb besondere Bedeutung zu. Die krebserregende Eigenschaft von Rußpartikeln könnte unter anderem den Radikalstellen an Rußpartikeln zugeschrieben werden. Daneben stellen sie Reaktionszentren für den Angriff von radikalischen Spurengasen wie  $\text{NO}_2$  dar.

Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie sollten deshalb die Eigenschaften dieser radikalischen Zentren an unbehandelten sowie durch Spurengase oxidierten Rußproben untersucht werden. Ziel war es, eine Aussage über die Unterschiede der radikalischen Struktur von Rußpartikeln verschiedener Herkunft machen zu können und diese Erkenntnisse auf die heterogene Chemie der Rußpartikel anzuwenden.

Die Arbeiten zur ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln wurden unter der Leitung von Herrn Dr. D. Mihelcic am ESR-Labor des ICG-2 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

### 5.1 Grundlagen der ESR-Spektroskopie

Elektronen Spin Resonanz-Spektroskopie (ESR) ist eine physikalische Methode zur Untersuchung von Molekülen mit ungepaarten Elektronen. Im folgenden werden zunächst die Grundlagen der ESR-Spektroskopie kurz vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in den Werken von *Alger (1968)*, *Atherton (1993)*, *Ayscough (1967, 1978)*, *Orton (1968)* und *Wertz (1972)* sowie den Übersichtsartikeln zur ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln von *Singer und Lewis (1982)* und *Yordanov (1999)*.

Gegenstand ESR-spektroskopischer Untersuchungen sind Moleküle und Festkörper, die freie Elektronen enthalten. Es können dies z.B. sein:

**Freie Radikale** mit einem ungepaarten Elektron

**Biradikale** mit zwei ungepaarten Elektronen, deren Abstand voneinander so groß ist, dass sie keine Wechselwirkungen miteinander haben

**Moleküle im Triplet-Zustand**

**Moleküle mit mehreren ungepaarten Elektronen**

**Übergangsmetalle** und deren Komplexe

**Fehlstellen** in Festkörpern

**Leitungselektronen** in Halbleitern und Metallen

Moleküle mit ungepaarten Elektronen zeichnen sich durch paramagnetische Eigenschaften aus. Das magnetische Moment des Elektronenspins  $\mu_e$  kann durch Gl. 5.1 beschrieben werden. Mit dem Bohr'schen Magneton  $\beta$  (Gl. 5.2), der Spinquantenzahl  $M_S$  und dem  $g$ -Wert gilt:

$$\text{Gl. 5.1} \quad \mu_e = -g\beta M_S$$

$$\text{Gl. 5.2} \quad \beta = \frac{e\hbar}{2\pi m_e}$$

Die Orientierung der magnetischen Momente einer Ansammlung von paramagnetischen Molekülen sind im allgemeinen willkürlich über alle Raumrichtungen verteilt. Werden sie jedoch einem Magnetfeld  $H_0$  ausgesetzt, richten sie sich parallel oder antiparallel zu dessen Feldvektor aus und präzessieren um diesen mit der Larmorfrequenz  $\omega_0$  (Abb. 5.1).

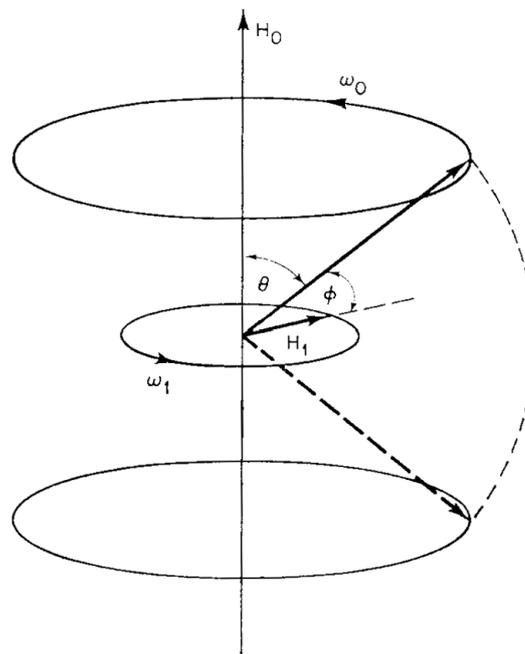


Abb. 5.1 Präzession eines Elektrons im Magnetfeld

Ein *resonanter* Übergang vom parallelen zum antiparallelen Zustand (und umgekehrt) wird durch Wechselwirkung des Elektronenspins mit einem Magnetfeldvektor  $H_1$ , z.B. einer elektromagnetischen Welle, erreicht, wenn dieser im rechten Winkel zu  $H_0$  orientiert ist und mit der Larmorfrequenz des Elektronenspins  $\omega_1 = \omega_0$  rotiert.

Die Energie, die zur Resonanz benötigt wird, ist

$$\text{Gl. 5.3} \quad E = \mu_e H = \beta M_S H .$$

$M_S$  kann die Werte  $\pm 1/2$  annehmen. Dadurch resultieren zwei verschiedene Energieniveaus mit

$$\text{Gl. 5.4} \quad E_1 = \frac{g\beta H_0}{2}$$

und

$$\text{Gl. 5.5} \quad E_1 = -\frac{g\beta H_0}{2} .$$

Die Energie, die aufgewendet werden muss, um von einem energetischen Zustand in den anderen überzugehen, ist gegeben durch

$$\text{Gl. 5.6} \quad \Delta E = h\nu = g\beta H_0.$$

Ist Gl. 5.6 erfüllt, so ist die Position der Absorptionsbande allein von der Größe des  $g$ -Wertes abhängig. Deshalb ist der  $g$ -Wert eine charakteristische Größe für jede untersuchte Substanz und hat für das freie Elektron einen Wert von  $g_e = 2,0023$ .

Abb. 5.2 zeigt den Energieunterschied der beiden Niveaus in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes, der sogenannten *Zeeman-Aufspaltung*.

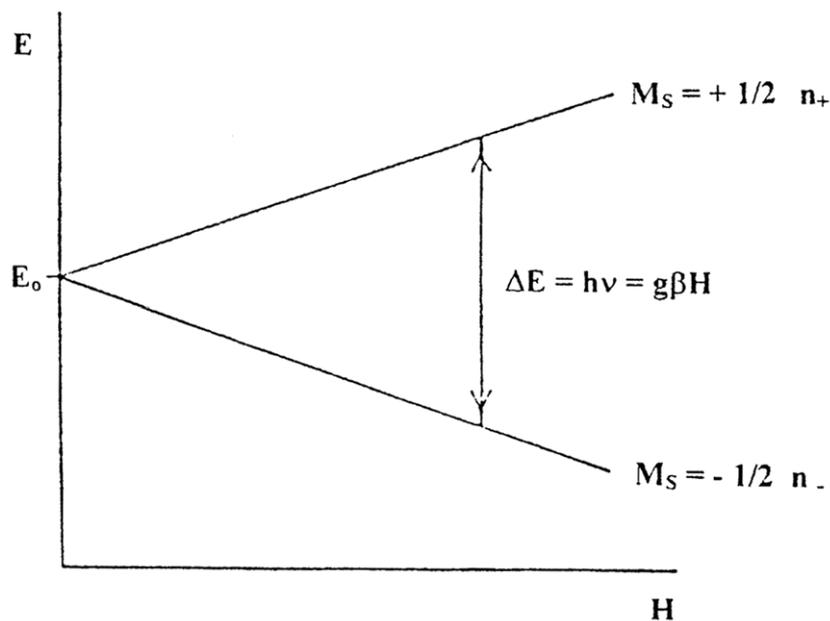


Abb. 5.2 Zeeman-Aufspaltung

Die Wechselwirkung des Elektronenspins beschränkt sich jedoch nicht nur auf die mit einem äußeren Magnetfeld  $H_0$ . Daneben kommt es zur Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Kernspins benachbarter Atomkerne, die zu einer Aufspaltung des ESR-Spektrums führen. Dies wird als *Hyperfein-Aufspaltung* bezeichnet. ESR-Spektren können durch die Hyperfein-Aufspaltung sehr komplex

werden. Als Beispiel sei hier das ESR-Spektrum des Superoxidradikals von Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO-O<sub>2</sub>) (Abb. 5.3) erwähnt, bei dem es zur Wechselwirkung mit den Kernspins der Wasserstoff- und Stickstoffkerne kommt, das durch die in Abb. 5.4 gezeigte Aufspaltung interpretiert werden kann.

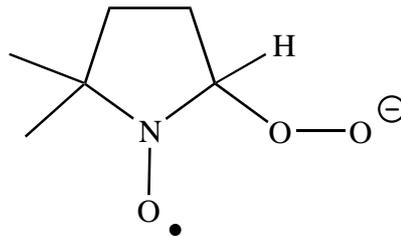


Abb. 5.3 Superoxidradikal des Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO-O<sub>2</sub>)

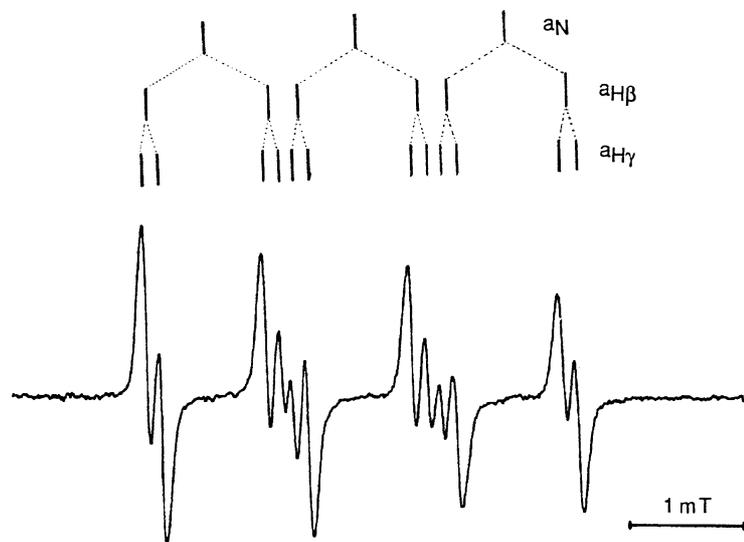


Abb. 5.4 hyperfein-aufgespaltenes ESR-Spektrum des DMPO-Superoxid-Radikals (Kamm (1997))

Abb. 5.5 zeigt den schematischen Aufbau eines ESR-Spektrometers nach Atherton (1993). Im allgemeinen wird die eingestrahelte Mikrowellenfrequenz über einen Hohlleiter abgestimmt und konstant gehalten, und über eine Modulationsspule wird die Magnetfeldstärke geändert.

Aus apparativen Gründen wird bei der ESR-Spektroskopie die erste Ableitung des Absorptionssignals aufgenommen.

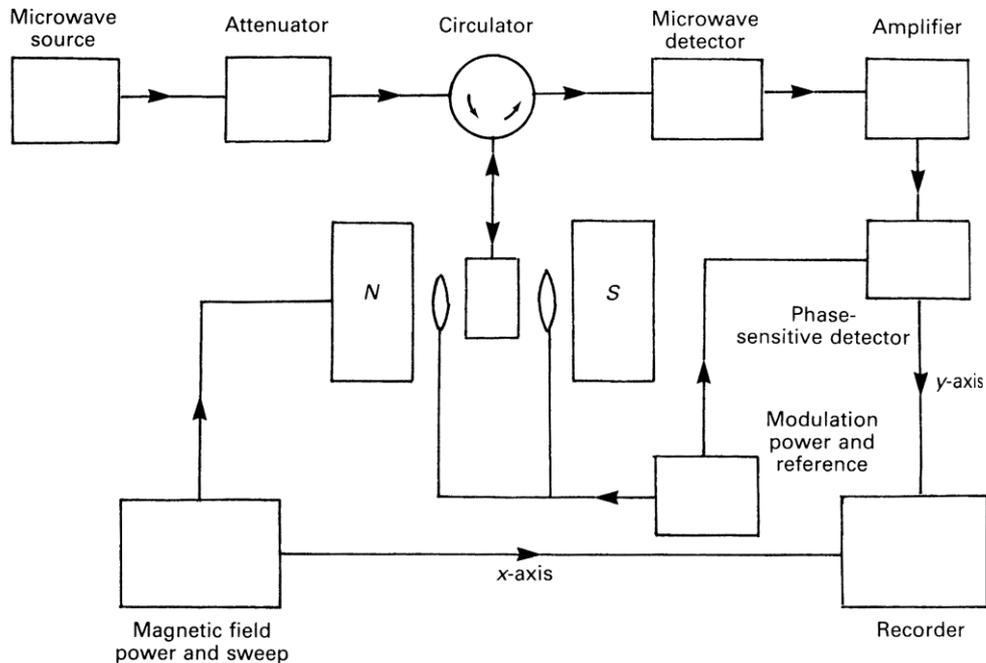


Abb. 5.5 Prinzipieller Aufbau eines ESR-Spektrometers nach Atherton (1993)

Tab. 5.1 zeigt einige Frequenzbänder, die typischerweise zur ESR-Spektroskopie benutzt werden. Bei kommerziellen ESR-Spektrometern wie dem EPR 300E von Bruker ist das X-Band das gebräuchlichste.

Band-Bezeichnung	Frequenz-Bandbreite (GHz)	typische ESR Frequenz (GHz)	typisches ESR Magnetfeld (G)
L	0,39-1,55	1,5	540
S	1,55-3,90	3,0	1100
C	3,90-6,20	6,0	2200
X	6,20-10,90	9,5	3400
K	10,90-36,00	23	8200
Q	36,00-46,00	36	13000
V	46,00-56,00	50	18000
W	56,00-100,00	95	34000
D	100,00-200,00	150	54000
G	200,00-300,00	250	90000

Tab. 5.1 Mikrowellenfrequenzbänder und Magnetfeldstärken typischer ESR-Spektren

## 5.2 ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln

Die Untersuchung von Rußpartikeln mittels ESR-Spektroskopie ist Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Als Beispiele seien hier nur die Arbeiten von *Arnold (1967)*, *Bandow (1996)*, *Cashell und McBrierty (1977)*, *Cerutti (1971)*, *Collins et al. (1959)*, *Dunne et al. (1996)*, *Habour et al (1984, 1985a,b)*, *Kawamura (1998)*, *Kosaka et al. (1994)*, *Manivannan et al. (1999)*, *McClure (1958)*, *Pastor et al (1957)*, *Roulston et al. (1990)* und *Sinder und Lewis (1964)* angeführt. Desweiteren soll der Übersichtsartikel von *Singer und Lewis (1982)* zu diesem Thema nicht unerwähnt bleiben.

Die Ursache für das ESR-Signal beim Graphit sind dessen Leitungselektronen. Für das ESR-Signal von Diamantfilmen (*Watanabe et al. (1997)*) wurden  $\sigma$ -Radikalstellen (dangling bonds) verantwortlich gemacht. Über die Natur des ESR-Signals von Ruß wurde in den letzten Jahren ausgiebig spekuliert. Bisweilen wurde es, aufgrund von Überlegungen zum Entstehungsmechanismus von Rußpartikeln, ebenfalls dangling

bonds (*Manivannan et al. (1999)*) zugeordnet. Aufgrund der hohen Reaktivität und der daher zu geringen Lebensdauer solcher Stellen sowie vor dem Hintergrund der Ergebnisse dieser Arbeit kann diese Erklärung ausgeschlossen werden. Eher zutreffend scheint die Überlegung, dass Rußpartikel schon orientierte Bereiche (*Ishiguro et al. (1997)*) aufweisen. Ähnlich dem Graphit bilden sich hier Graphenschichten. Außerdem wurden von *Singer und Lewis (1982)* Überlegungen über die Bildung von  $\pi$ -Radikalstellen während des Karbonisierungsprozesses angestellt (Abb. 5.6). Hierbei handelt es sich wohl kaum um lokalisierte freie Radikale als eher um delokalisierte Radikalelektronen oder um  $\pi$ -Elektronen.

Da Kohlenstoff zu 99% aus dem Isotop  $^{12}\text{C}$  ohne Kernspin besteht, und da ferner zu vermuten ist, dass das ESR-Signal von Rußpartikeln durch weitgehend delokalisierte Elektronen im Sinne der Abb. 5.6 hervorgerufen wird, ist das beobachtete Signal (Abb. 5.14 und Abb. 5.16) frei von Feinstruktur. Es konnte nachgewiesen werden (Abb. 5.21 und Abb. 5.22), dass das Dublett in Abb. 5.16 heterogen ist.

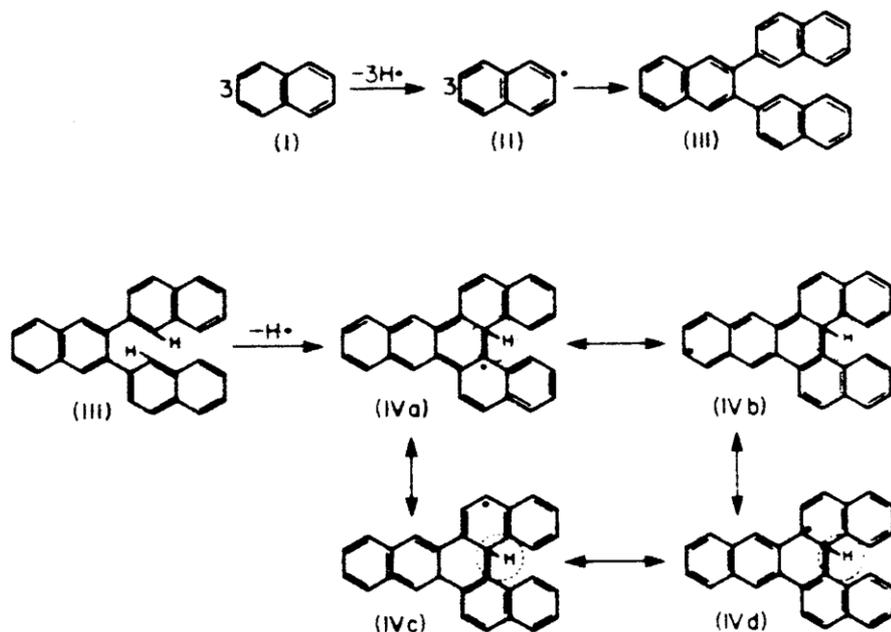


Abb. 5.6 Möglicher Bildungsmechanismus von Radikalstellen während der Rußbildung (*Singer und Lewis (1982)*)

### 5.3 Quantitative ESR-Spektroskopie

Den weitesten Anwendungsbereich hat die ESR-Spektroskopie zweifelsohne in der qualitativen Molekülspektroskopie. Hingegen wird die quantitative Anwendung der ESR-Spektroskopie dadurch erschwert, dass die aus den Spektren gewonnene quantitative Information durch verschiedene gerätespezifische Faktoren beeinflusst wird. So erschweren Inhomogenitäten im Magnetfeld, verschiedene Geräteparameter und die Abhängigkeit der Güte des Magnetfelds im Probenraum oder die Permeabilität des Probenträgers eine quantitative Auswertung der ESR-Spektren. Es ist deshalb notwendig, mit Hilfe von Gl. 5.7 die gemessenen Intensitäten in normierte Intensitäten umzurechnen.

$$\text{Gl. 5.7} \quad I_{nor} = \frac{I_{gem}}{S_l Q M_A N_{scans} \sqrt{p_{RF}}}$$

Neben dem Verstärkungsfaktor  $S_l$ , der Modulationsamplitude  $M_A$  und der Mikrowellenleistung  $p_{RF}$  gehen hier die Anzahl der Scans  $N_{scans}$  und die Güte des Spektrums  $Q$  in die Berechnung der Intensität mit ein.

Ein Maß für die Anzahl der absorbierenden Spins ist das Integral über die Intensität der gemessenen Absorptionsbande.

$$\text{Gl. 5.8} \quad S_{nor} = \int_{H_1}^{H_2} I_{nor}(H) dH$$

Um aus dem gemessenen Integral die tatsächliche Anzahl der Spins errechnen zu können, muss der Messaufbau mit Hilfe eines *Spinstandards* kalibriert werden. Spinstandards sind in den meisten Fällen stabile Radikale, mit deren Hilfe eine Relation zwischen dem gemessenen Integral und der tatsächlich gemessenen Spinanzahl sowie der Zuordnung der absoluten Lage des gemessenen Spektrums im Magnetfeld hergestellt werden kann.

Ein häufig verwendeter Spinstandard ist 1,1-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH) (Aldrich). Abb. 5.7 zeigt die Strukturformel von DPPH.

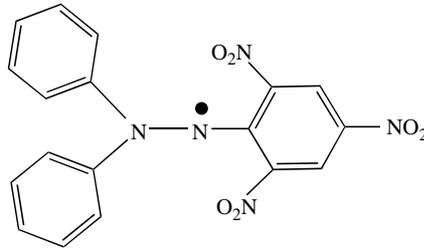


Abb. 5.7 1,1-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH);  $C_8H_{12}N_5O_6$

Nach Herstellerangaben beträgt die Reinheit des DPPH, das für diese Arbeit verwendet wurde, 95%. Abb. 5.8 zeigt die Ergebnisse der quantitativen Kalibration der ESR-Spektroskopie an Rußaerosolen (Kapitel 5.4) mit DPPH, das unter Argon-Schutzgas auf Quarzwolle aufgebracht und unter den gleichen Bedingungen wie rußbelegte Quarzwolle vermessen wurde.

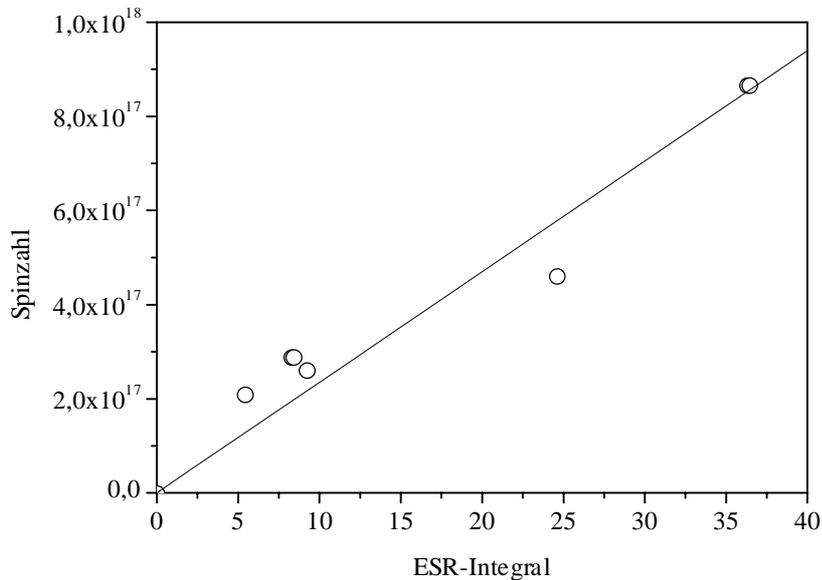


Abb. 5.8 Kalibration der ESR-Integralwerte mit DPPH

ESR-Spektren sind oft komplex, was die Zuordnung der Integral- und g-Werte zu den gemessenen Absorptionssignalen erschwert. Eine einzelne ESR-Absorptionsbande lässt sich jedoch durch eine Lorentzfunktion relativ gut beschreiben (Abb. 5.9).

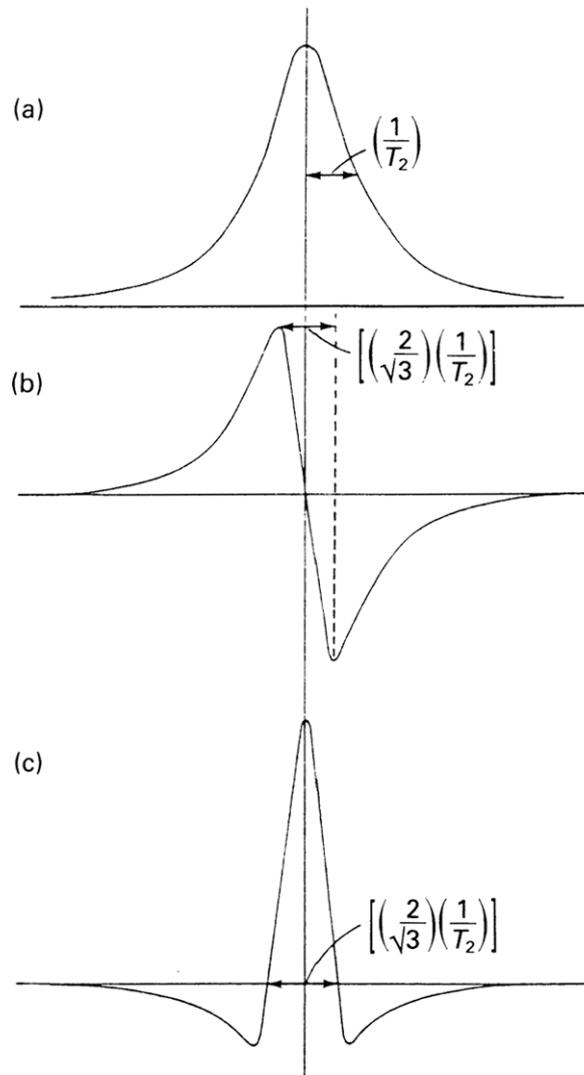


Abb. 5.9 Lorentzfunktion und ihre erste und zweite Ableitung (Atherton (1993))

Durch Anpassen mehrerer abgeleiteter Lorentz-Funktionen (Gl. 5.9) an ein komplexes ESR-Spektrum lassen sich dann die Integrale, g-Werte und die Signalbreiten  $\Delta H_{pp}$  der einzelnen Absorptionssignale bestimmen.

$$\text{Gl. 5.9} \quad f(x) = \sum_{i=1}^n -\frac{2A_i}{\pi} \frac{8w_i(x_i - x_{ic})}{(4(x_i - x_{ic})^2 + w_i^2)^2}$$

In Abb. 5.10 ist das Ergebnis einer Anfitprozedur von zwei Lorentzfunktionen an das Spektrum einer partiell oxidierten GfG-Rußprobe gezeigt.

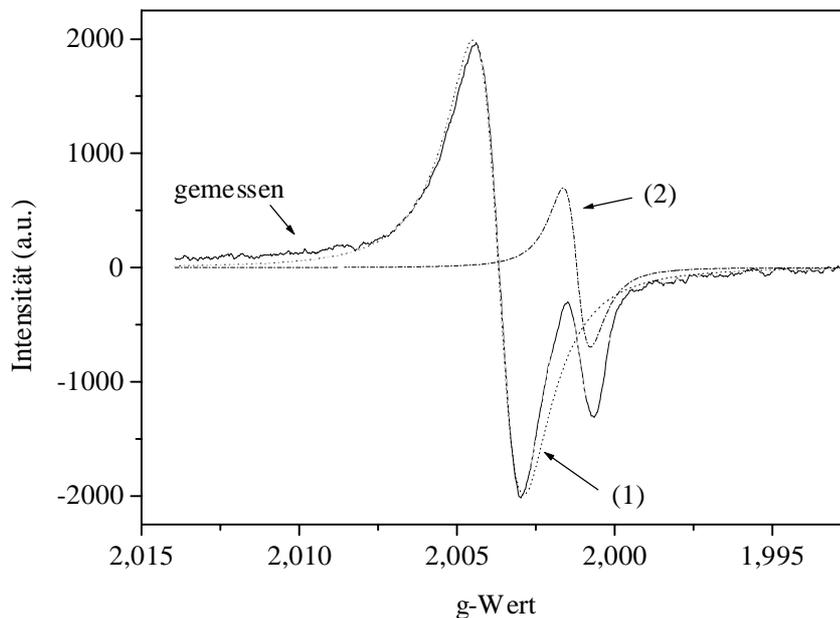
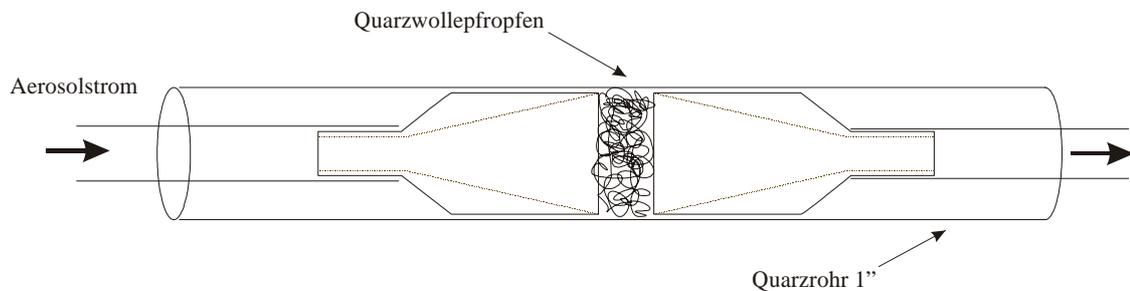


Abb. 5.10 Anfiten von zwei abgeleiteten Lorentzfunktionen an das gemessene ESR-Spektrum einer partiell oxidierten GfG-Rußprobe

## 5.4 Versuchsanordnung zur ESR-Spektroskopie an Rußpartikeln

Zur ESR-spektroskopischen Untersuchung von Rußpartikeln und vor allem um deren Reaktionen mit Spurengasen verfolgen zu können, wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der im Gegensatz zu Experimenten mit *bulk*-Proben die Untersuchung der Prozesse an einzelnen, isolierten, auf hochreiner Quarzwolle (Quarz suprapur, Roth) abgeschiedenen Rußpartikeln ermöglicht.

Zu diesem Zweck wurde in einem Quarzrohr (Jenaer Quarz) mit einem Durchmesser von 25,4 mm ein 0,15 g schwerer und auf eine Länge von 1 cm verdichteter Quarzwollepfropfen eingebracht. Um eine möglichst geringe Absorption in der ESR-cavity zu erreichen, wurde ein Quarzrohr aus hochreinem Jenaer Quarz verwendet, das sich durch seine Dünnwandigkeit und exakt rund gezogene Form auszeichnet. Der in das Quarzrohr eingebrachte Quarzwollepfropfen wurde dann durch zwei Teflontrichter, wie in Abb. 5.11 zu erkennen, berußt, ohne Rußpartikel an der Rohrwand abzuscheiden. Die Berußung erfolgte so, dass das Rußaerosol möglichst gleichmäßig fein über den gesamten Quarzwollepfropfen verteilt war.



*Abb. 5.11 Berußung eines Quarzwollepfropfens zur ESR-Spektroskopie*

Um eine Reaktion der Rußpartikel mit der Umgebungsluft zu verhindern, wurde nach der Berußung das Quarzrohr mit Argon gespült und bis zur Untersuchung im ESR luftdicht abgeschlossen.

Zur quantitativen Auswertung wurde die auf der Quarzwolle abgeschiedene Kohlenstoffmenge mit einem Coulomaten (Coulomat 702, Ströhlein) bestimmt. Abb. 5.12 zeigt schematisch den Versuchsaufbau zur ESR-spektroskopischen Untersuchung von Rußpartikeln. Um zu verhindern, dass das ESR-Signal des Rußes durch Luftsauerstoff maskiert wird, wurde die Probe über ein Zuleitungssystem permanent mit 100 ml/min Argon (6.0, Messer Griesheim) gespült. Um die Reaktion der Rußproben mit den Spurengasen Ozon und Stickstoffdioxid zu untersuchen, konnten diese über Massenflussregler kontrolliert zugegeben werden. Dabei wurde Ozon mit einem Ozongenerator (bis max. 4,7 ppm Ozon) erzeugt, NO<sub>2</sub> wurde aus einem

vorgemischten Prüfgasgemisch (1% in Helium, Messer Griesheim) zugegeben und gegebenenfalls durch Zugabe von Argon weiterverdünnt.

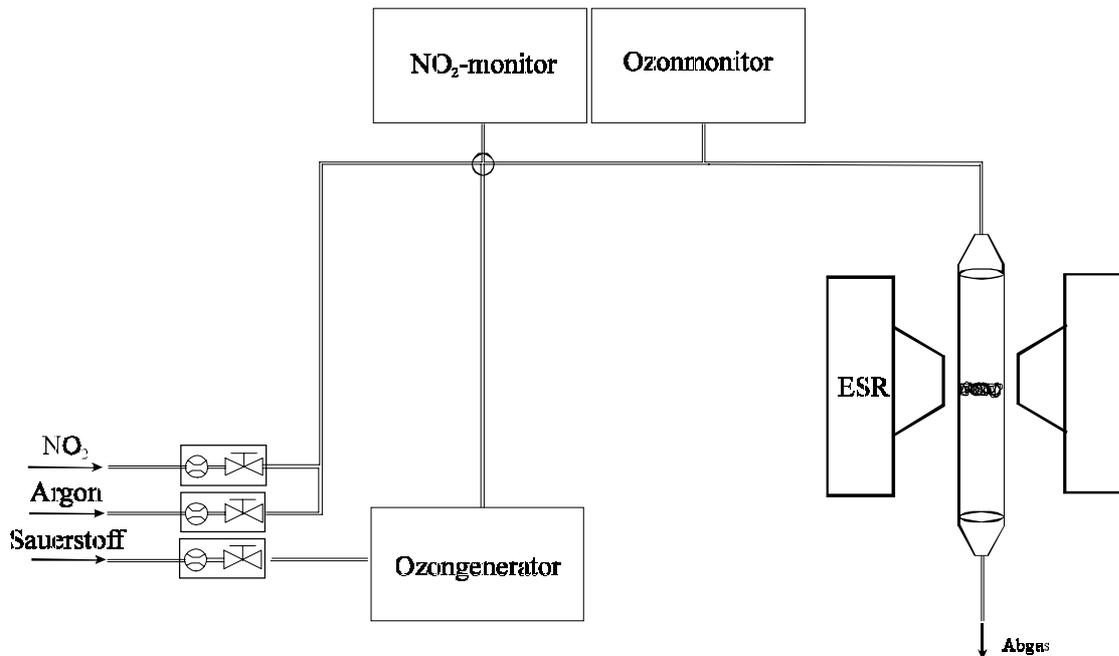


Abb. 5.12 Versuchsaufbau zur ESR-Spektroskopie von Rußaerosolen in Gegenwart von Spurengasen

Die Bestimmung der Ozon- und  $\text{NO}_2$ -Konzentration erfolgte mit Spurengasmonitoren für  $\text{NO}_2$  (APNA 300E, Horiba) und Ozon (ML 5911, Monitor Labs).

Alle ESR-Messungen wurden mit einem ESR-Spektrometer vom Typ 300E (Bruker) mit einem 12''-Elektromagnet (Varian) im X-Band durchgeführt. Das ESR-Spektrometer war mit einem externen  $^1\text{H}$ -NMR-Standard versehen. Die Auswertung der ESR-Spektren erfolgte mit dem Programm WIN-EPR (Bruker), die Fitprozedur wurde mit Hilfe des eigens dafür geschriebenen Fortran-Programmes ESR-L durchgeführt.

---

## 5.5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.5.1 Bestimmung der Spindichte von GfG- und Dieselruß

Mögliche Angriffspunkte von reaktiven Spurengasen an der Rußoberfläche sind sogenannte *aktive Oberflächenzustände*. Die Natur dieser Oberflächenzustände ist noch nicht geklärt. Mögliche Kandidaten, vor allem für die Reaktion von radikalischen und biradikalischen Reaktionspartnern, wären Radikalstellen an der Rußoberfläche. Das Vorhandensein von freien Radikalstellen ( $\sigma$ -Radikale, dangling bonds) ist wegen der hohen Reaktivität, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, eher unwahrscheinlich. Dennoch zeigen Rußpartikel ein markantes ESR-Signal, dessen Herkunft ungepaarte Spins im Partikel oder an dessen Oberfläche sind.

Ziel der Spindichtemessungen war es, ein Maß für die Anzahl der möglichen reaktiven Zentren anzugeben. Abb. 5.14 zeigt das ESR-Spektrum von unbehandeltem GfG-Ruß unter Argon-Atmosphäre. Auf den ersten Blick erscheint es als symmetrisches Signal mit einem  $g$ -Wert von  $g_{\text{GfG},1} = 2,0035 \pm 0,0004$  und einer Signalbreite  $\Delta H_{\text{GfG},pp1} = (2,4 \pm 0,4)$  G. Die Lage des Signals liegt, wie bei den meisten aus der Literatur bekannten Rußsorten (Tab. 5.2), nahe dem des freien Elektrons von  $g_e = 2,0023$ . Bei genauerer Betrachtung erkennt man eine Schulter der durch die Fitprozedur ein  $g$ -Wert von  $g_{\text{GfG},2} = 2,0015 \pm 0,0004$  mit einer Breite von  $\Delta H_{\text{GfG},pp2} = (2,0 \pm 0,4)$  G zugeordnet wird, was auf Zustände unterschiedlicher Natur hinweist.

	Spins/C-Atom	g-Wert	$\Delta H_{pp}$	Literatur
<b>Fullerene</b>	$1,38 \cdot 10^{-4}$	2,0023		<i>Dunne et al.</i> (1996)
<b>Nanotuben</b>	$1 \cdot 10^{-4}$	(2,003±0,001)	2,1 G	<i>Chen et al.</i> (1999)
<b>Diamantfilm</b>	-	(2,0030±0,0003)	-	<i>Watanabe et al.</i> (1997)
<b>Graphit</b>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2,0026	-	<i>Singer et al.</i> (1962)
<b>„Carbon black“</b>	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-	-	<i>Adriaanse et al.</i> (1997)
<b>Holzkohle</b>	-	(2,004±0,002)	14-20 G	<i>Kawamura</i> (1998)
<b>Rußaerosol</b>	-	2,0028	15 G	<i>Yordanov et al.</i> (1996)
<b>Dieseruß (VW)</b>	$(6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	(2,0039±0,0002) (2,0020±0,0002)	(2,5±0,5) G (3,5±0,5) G	<i>Diese Arbeit</i>
<b>GfG-Ruß</b>	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	(2,0035±0,0004) (2,0015±0,0004)	(2,4±0,4) G (2,0±0,4) G	<i>Diese Arbeit</i>

Tab. 5.2 Vergleich der g-Werte und Signalbreiten und Spindichten verschiedener Rußsorten sowie rußähnlicher Kohlenstoffpartikel

Abb. 5.15 zeigt die gemessenen Spinzahlen gegen die mit Hilfe eines Coulomaten bestimmte Kohlenstoffmenge verschiedener Serien von GfG-Rußproben. Ebenfalls aufgetragen sind die Ergebnisse untersuchter GfG-Rußproben, die vorher, von Herrn Ulrich Pöschl am Institut für Wasserchemie der TU-München, mit dem polyaromatischen Kohlenwasserstoff Benzo[a]pyren (BaP, Abb. 5.13) (PQ) beschichtet wurden, sowie Proben, die in Gegenwart von Methan erzeugt wurden, um mögliche verbliebene  $\sigma$ -Radikalstellen an der Oberfläche zu hydrieren (GMe). Die in Klammern angegebenen Abkürzungen dienen der Zuordnung der verschiedenen Rußproben zu den Messpunkten in Abb. 5.15.

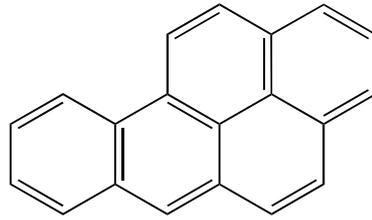


Abb. 5.13 Benzo[a]pyren (BaP)

Durch Regression lässt sich eine mittlere Spindichte von  $(3,8 \pm 1,1) \cdot 10^{19}$  Spins/g ermitteln. Umgerechnet auf die Anzahl der C-Atome in einem Rußpartikel ergeben sich  $(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$  Spins/C-Atom.

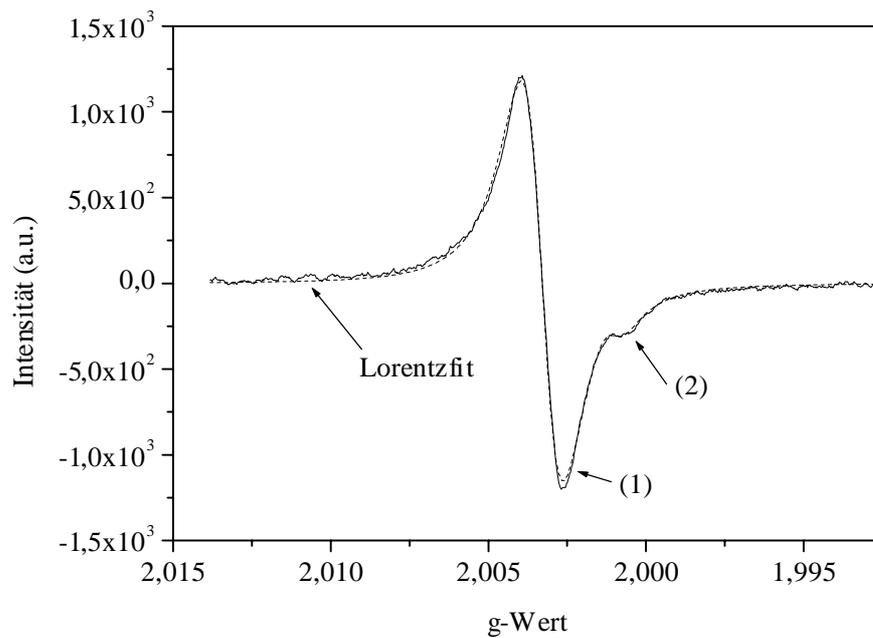


Abb. 5.14 ESR-Spektrum von unbehandeltem GfG-Ruß

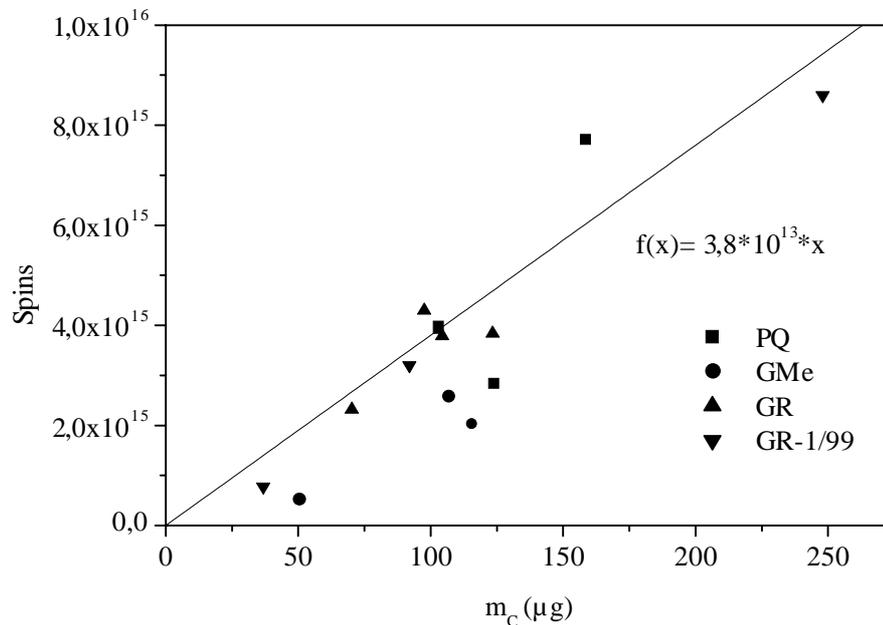


Abb. 5.15 Bestimmung der Spindichten verschiedener GfG-Rußproben (GR und GR-1/99) sowie GfG-Rußproben die vorher mit dem Polyaromaten Benzo[a]pyren beschichtet wurden (PQ), sowie GfG-Rußproben, die in Gegenwart von Methan erzeugt wurden (GMe).

Abb. 5.16 zeigt das ESR-Spektrum einer Dieselrußprobe. Unterschiedliche Lastzustände, unter denen Proben genommen wurden, zeigen keinen Einfluss auf Struktur und Lage des Spektrums. Deutlich zu erkennen sind zwei voneinander getrennte Signale bei den  $g$ -Werten von  $g_{\text{Diesel},1} = 2,0039 \pm 0,0002$  und  $g_{\text{Diesel},2} = 2,0020 \pm 0,0002$  und Signalbreiten von  $\Delta H_{\text{Diesel},1} = (2,5 \pm 0,5)$  G bzw.  $\Delta H_{\text{Diesel},2} = (3,5 \pm 0,5)$  G. In Abb. 5.19 ist die Spinzahl der gemessenen Dieselrußproben aufgetragen. Wie im Fall des GfG-Rußes ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden die Spindichte. Sie entspricht  $(6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$  Spins/C-Atom und ist somit deutlich geringer als beim GfG-Ruß.

Die Struktur des Signals scheint sich auf den ersten Blick völlig von der des GfG-Rußes zu unterscheiden. Vergleicht man jedoch die hochaufgelösten TEM-Aufnahmen von Dieselruß und GfG-Ruß miteinander (Abb. 5.17 und Abb. 5.18), so erkennt man, dass Dieselruß ausgeprägtere Graphenbereiche zeigt als GfG-Ruß. Vergleicht man dies

mit den Ergebnissen der ESR-Spektroskopie aus Kapitel 5.5.2, so kann man eine Zuordnung der beiden ESR-Signale treffen. Signal (1) kann demnach dem überwiegend „amorphen“ Kohlenstoff des GfG-Rußes zugeordnet werden, vgl. Abb. 4.7 und Abb. 5.18. Signal (2) scheint dagegen für graphitischen Kohlenstoff charakteristisch zu sein, vgl. Abb. 4.8 und Abb. 5.17.

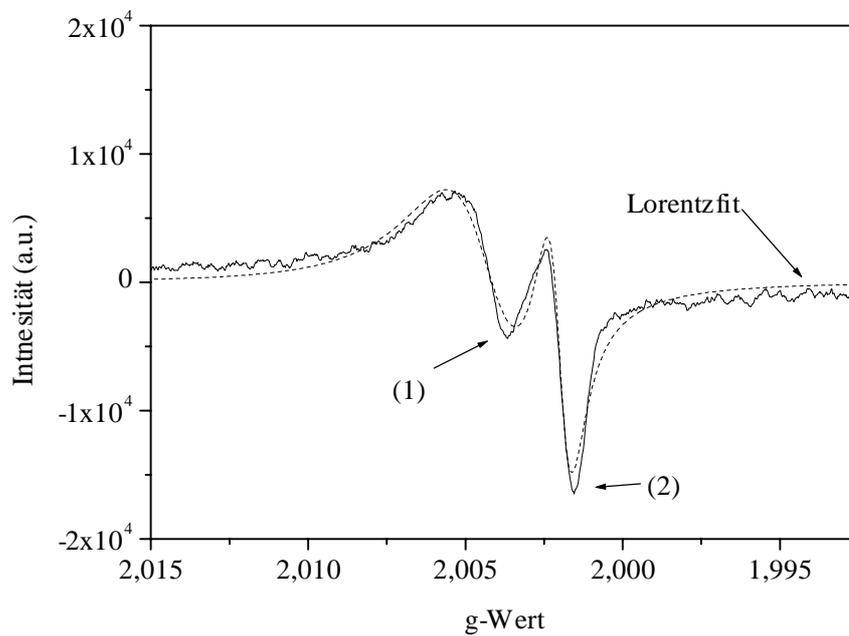
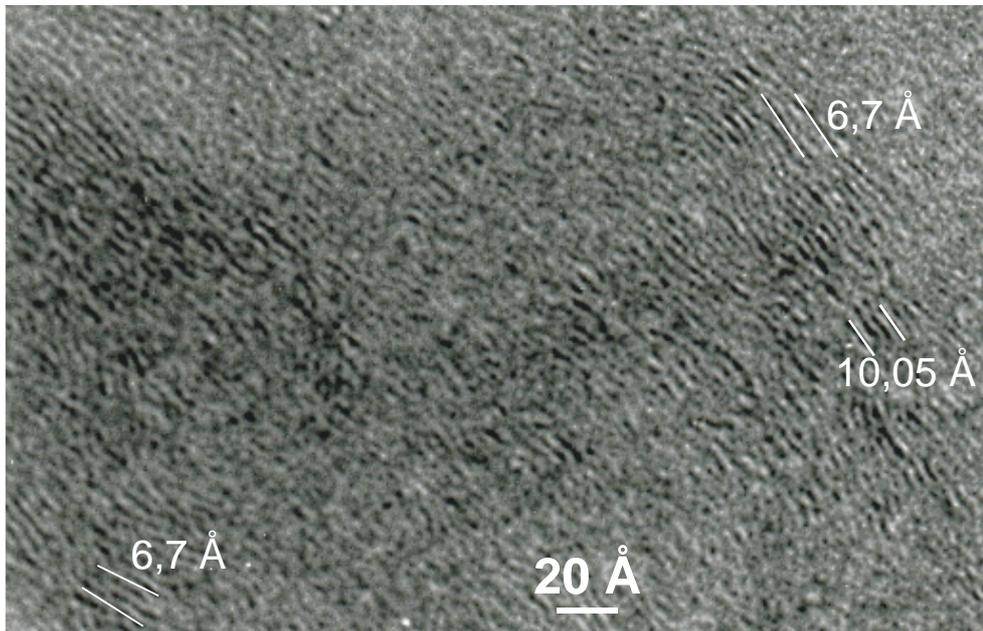
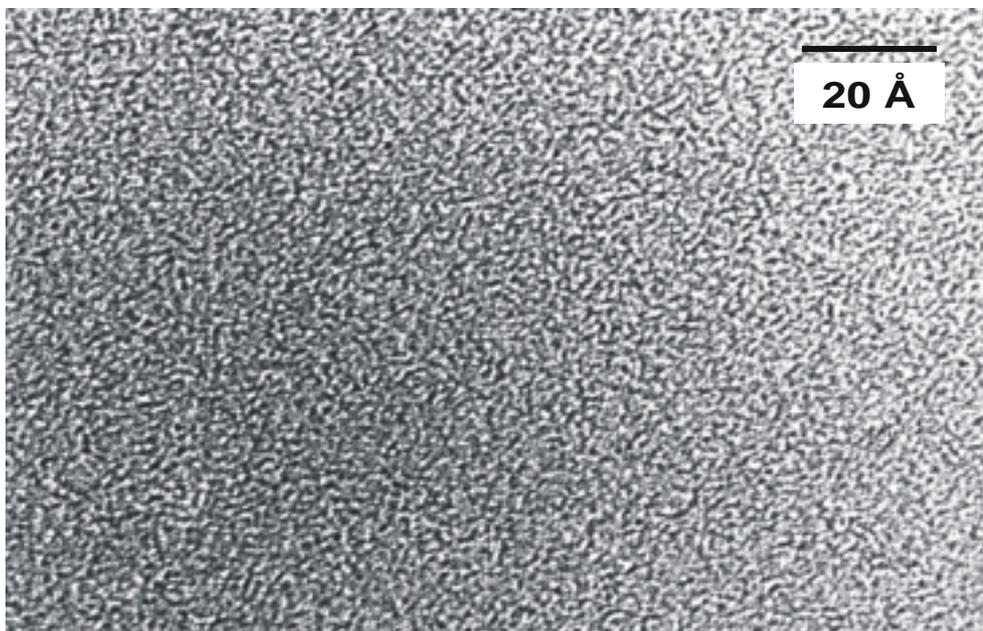


Abb. 5.16 ESR-Spektrum von Dieselruß aus einem VW 1,9l TDI Motor



*Abb. 5.17 Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines Dieselrußpartikels*



*Abb. 5.18 Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines GfG-Rußpartikels*

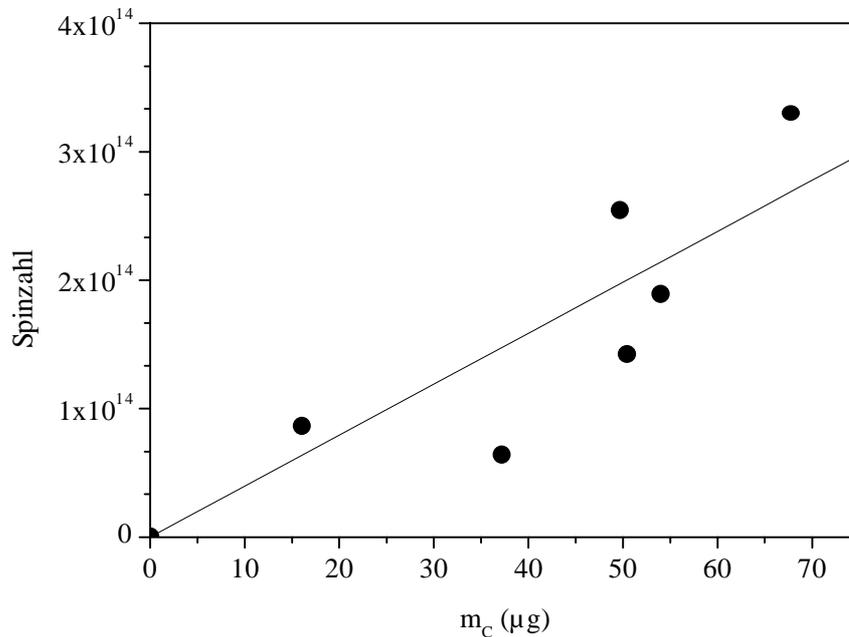


Abb. 5.19 Bestimmung der Spindichten von Dieseluß

In Tab. 5.2 sind die  $g$ -Werte, Signalbreiten und Spindichten der hier untersuchten Rußsorten zusammen mit aus der Literatur bekannten Werten für Ruß und rußähnliche Kohlenstoffe aufgetragen. In Bezug auf Lage und Breite der Signale zeigen sich keine großen Abweichungen zu anderen Rußsorten. GfG-Ruß weist aber im Vergleich zu allen anderen Rußsorten die höchste Spindichte auf.

Um zu zeigen, dass es sich bei den gemessenen ESR-Signalen um delokalisierte Elektronen handelt, die mit adsorbierten Radikalen wechselwirken können, wurde eine GfG-Rußprobe mit bis zu 1% Stickstoffdioxid in Helium begast. Bereits *Pastor et al. (1957)* und *Harker et al. (1966)* haben den Maskierungseffekt von Sauerstoff und Stickstoffmonoxid beschrieben, bei dem es zu einem charge transfer-Komplex an der Rußoberfläche mit dem Gasmolekül kommt, der das ESR-Signal löscht. Aufgrund seiner radikalischen Struktur war deshalb für die Reaktion mit Stickstoffdioxid ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Abb. 5.20 zeigt die Abnahme der Signalstärke des ESR-Signals von GfG-Ruß um bis zu 25% bei einer  $\text{NO}_2$ -Konzentration von bis zu 1%

in Helium. Nach Beendigung der Exposition und Spülen der Probe mit Argon ließ sich die ursprüngliche Signalstärke wieder vollständig herstellen.

Dies lässt im Gegensatz zu den in Kapitel 5.5.2 beschriebenen Experimenten darauf schließen, dass mit  $\text{NO}_2$  wie im übrigen auch mit Sauerstoff bei Raumtemperatur nur eine schwache Adsorption an den radikalischen Oberflächenstellen auftritt. Zwar mögen die Stellen an der Bildung von Oberflächengruppen (*Smith und Chughtai (1995)*) durch eine weitere Reaktion von  $\text{NO}_2$  beteiligt sein, doch scheinen andere reaktive Zentren für die Fixierung verantwortlich zu sein.

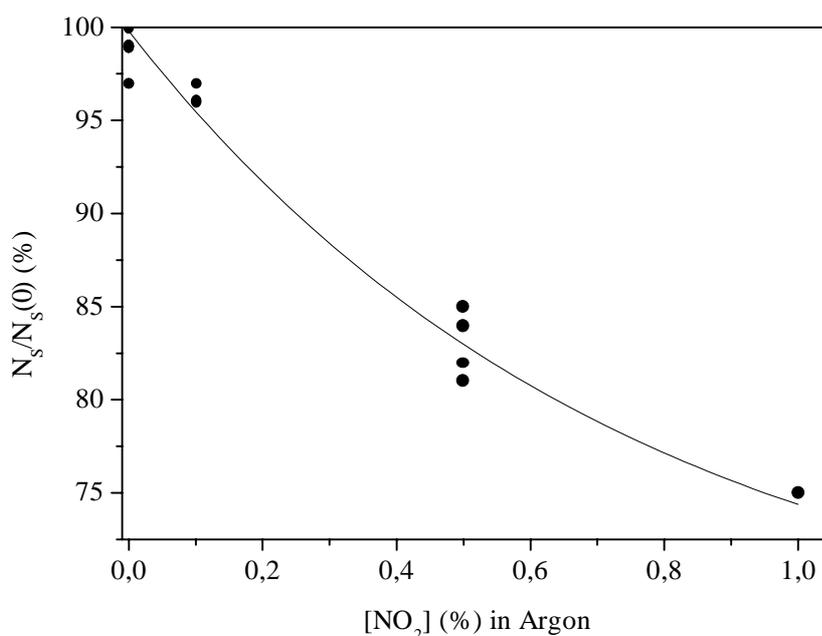


Abb. 5.20 Maskierung des ESR-Signals durch Adsorption von  $\text{NO}_2$  an der Rußoberfläche

### 5.5.2 Interpretation der ESR-Signale von GfG-Ruß nach Exposition von Ozon und Stickstoffdioxid

In Kapitel 4 wurde die Verflüchtigung von Rußpartikeln durch die Oxidation mit Ozon und Stickstoffdioxid bei hohen Konzentrationen beschrieben. Diese hat möglicherweise einen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der Rußpartikel. Bereits das unter Kapitel 5.5.1 beschriebene ESR-Spektrum von Dieselruß gibt dahingehend erste Anhaltspunkte. Abb. 5.21 und Abb. 5.22 zeigen die ESR-Spektren von GfG-Rußproben, die unter den in Kapitel 4 beschriebenen Bedingungen mit Ozon und  $\text{NO}_2$  unterschiedlich lange partiell oxidiert wurden. Prinzipiell zeigt sich kein Unterschied in der Struktur der Spektren. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Absorptionssignals bei dem höheren g-Wert.

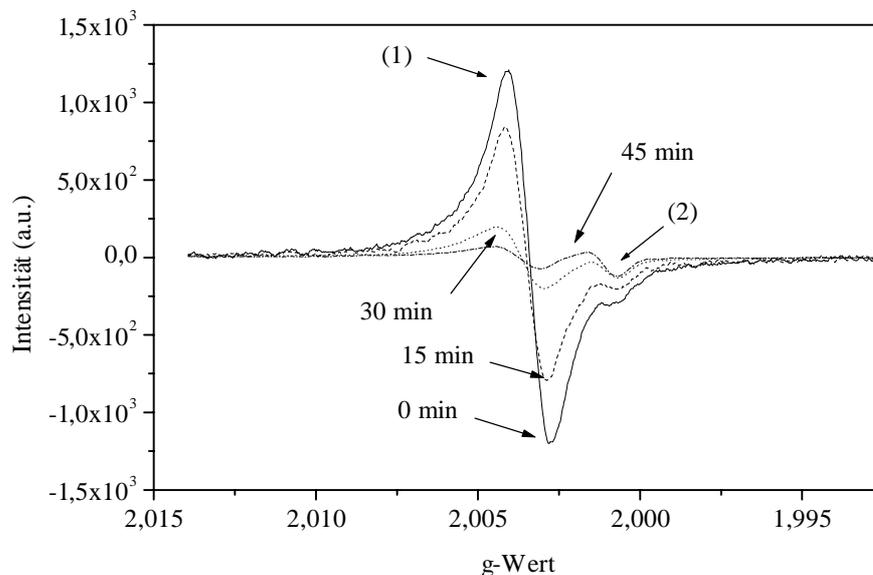


Abb. 5.21 ESR-Spektren von GfG-Rußproben, die bei einer Temperatur von 300°C mit 1000 ppm  $\text{NO}_2$  partiell oxidiert wurden. Die Zeitangaben entsprechen den Expositionszeiten der Proben.

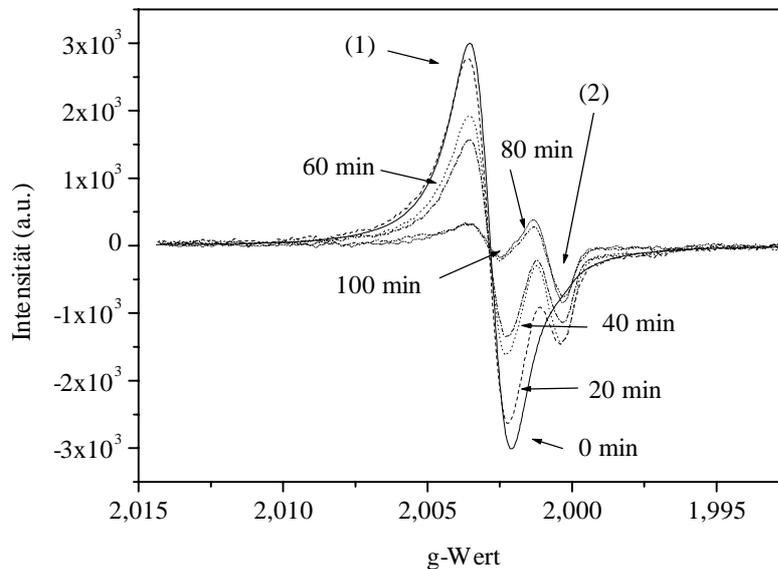


Abb. 5.22 ESR-Spektren von GfG-Rußproben, die bei einer Temperatur von 100°C mit 1% Ozon partiell oxidiert wurden. Die Zeitangaben entsprechen den Expositionszeiten der Proben.

Aus den Auftragungen in Abb. 5.23 und Abb. 5.24 ist zu erkennen, dass nur Signal (1) reduziert wird. Es muss sich also um zwei unterschiedliche Ursprünge für die beiden Signale handeln. Nach der Zuordnung, wie sie bereits in Kapitel 5.5.1 für Dieselruß getroffen wurde, kann das Signal (1) demnach dem überwiegend „amorphen“ Kohlenstoff des GfG-Rußes zugeordnet werden. Signal (2) scheint dagegen für graphitischen Kohlenstoff charakteristisch zu sein. Der Anteil von Signal (2) am Gesamtsignal beträgt vor der Behandlung mit  $\text{NO}_2$  ( $6,6 \pm 2,9$ ) %. Für Dieselruß errechnet sich ein Anteil von ( $46,5 \pm 4,8$ ) %.

Zum Vergleich sind in Abb. 5.23 und Abb. 5.24 die in Kapitel 4 ermittelten Abbrandkurven mit eingezeichnet. Man erkennt, dass das ESR-Signal etwa gleich schnell abnimmt wie die Rußmasse. Die etwas raschere Abnahme des Signals (1) ist zwar nicht signifikant, kann aber auch als Hinweis auf die Anisotropie der Rußpartikel verstanden werden.

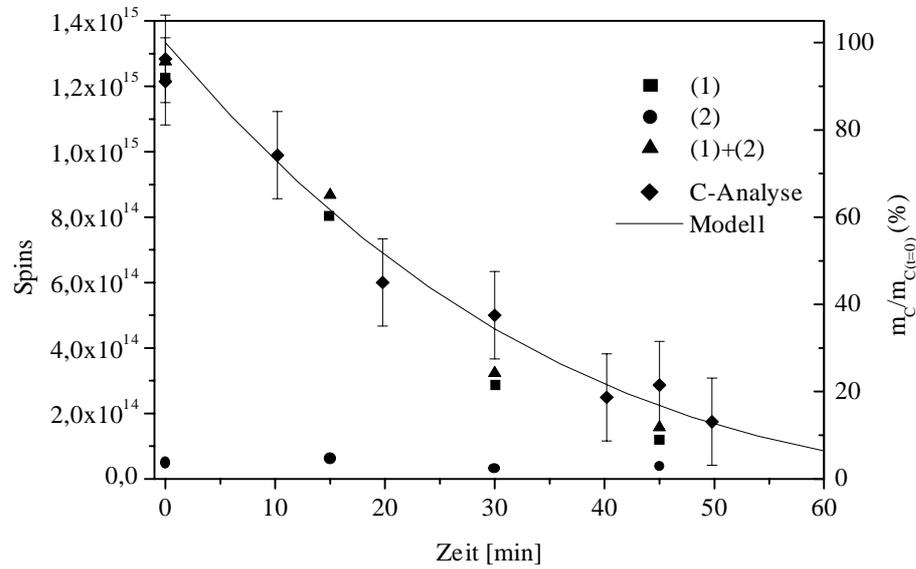


Abb. 5.23 Zeitliche Abnahme der Signalstärken nach Exposition von 1000 ppm  $\text{NO}_2$  bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den Abnahmen der Rußmasse während des Abbrandes

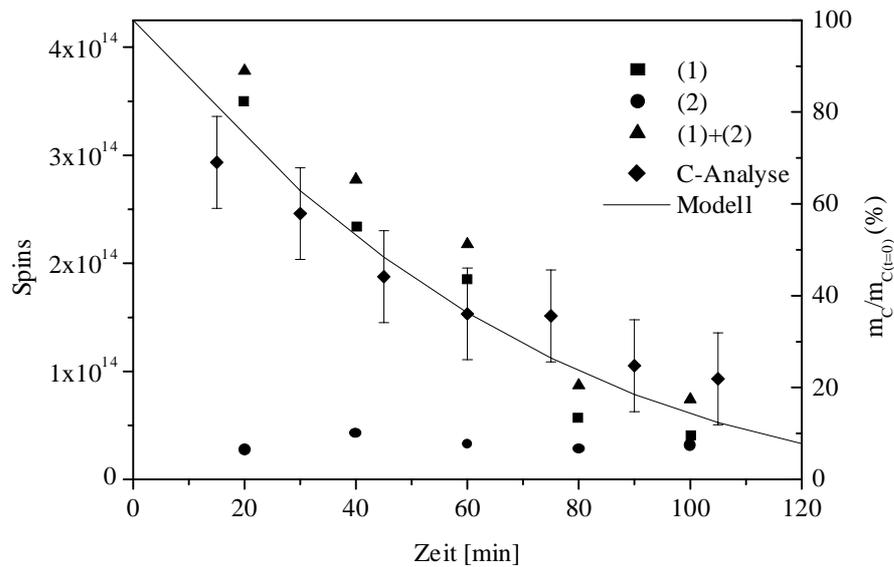


Abb. 5.24 Zeitliche Abnahme der Signalstärken nach Exposition von 1% Ozon bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  im Vergleich zu den Abnahmen der Rußmasse während des Abbrandes



## 6 Zusammenfassung

Rußpartikel sind ein Produkt der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Dieselmotoren und Flugzeugtriebwerken. Da sie direkt und indirekt den Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre und damit unser Klima beeinflussen, stellen sie einen wichtigen Bestandteil des atmosphärischen Aerosols dar. Ferner haben Modellrechnungen (Bekki, 1997; Lary et al., 1997, 1999) gezeigt, dass die Oxidationskapazität der Troposphäre sowie die Stickoxid- und Ozonchemie der Stratosphäre durch Rußaerosole signifikant beeinflusst werden, falls die im Labor gemessenen hohen Reaktionswahrscheinlichkeiten für die heterogene Zersetzung bzw. Reduktion oxidierender Spurengase wie  $O_3$ ,  $NO_2$  und  $HNO_3$  an Rußoberflächen auf das atmosphärische Rußaerosol übertragbar sind.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Zersetzung bzw. Reduktion der Spurengase  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5/NO_3$ ,  $HNO_3$  und  $HOONO_2/HO_2$  an luftgetragenen Rußpartikeln in der großen Aerosolkammer AIDA bei atmosphärisch relevanten Temperaturen und Spurengaskonzentrationen zu untersuchen. Hierzu wurden in der Kammer, in Abwesenheit bzw. in Gegenwart von etwa  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Rußaerosol, die Spurengase und ihre Produkte *in situ* mittels FTIR-Spektrometrie sowie *ex situ* mit Spurengas-Detektoren bis zu 5 Tage lang gemessen. Durch Vergleich der Konzentrations-Zeit-Profile mit Modellrechnungen wurden Reaktionswahrscheinlichkeiten  $\gamma(t,T)$  ermittelt bzw. deren Obergrenzen abgeschätzt.

Die Oxidation von Ruß durch  $O_3$  bzw.  $NO_2$  kann für die Entfernung von Rußablagerungen aus Katalysatoren ausgenutzt werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es deshalb, die Reaktionswahrscheinlichkeiten  $\gamma(T)$  für diese Prozesse zu ermitteln. Dazu wurde eine Apparatur aufgebaut, in der die Massenverlustrate der auf lockerer Quarzwolle abgeschiedenen Rußpartikel (Funkenruß und echter Dieselruß) bei Einwirkung von  $O_3$  bzw.  $NO_2$  im Temperaturbereich 300 bis 620 K gemessen wurde. Zur Interpretation der Messergebnisse wurden ESR-Spektren locker abgeschiedener Funken-

und Dieselrußpartikel herangezogen. Die Proben wurden am Institut für Chemie der Atmosphäre des Forschungszentrums Jülich vermessen.

Die Ergebnisse der Aerosolkammer-Untersuchungen zur Zersetzung von etwa 100 ppb Ozon an luftgetragenen Rußpartikeln lassen sich wie folgt zusammenfassen: Nach dem schnellen Anfangsverlust von etwa einem Monolagen-Äquivalent Ozon sinkt die Reaktionswahrscheinlichkeit auf  $\gamma \approx 10^{-6}$ . Dieser Wert liegt um mindestens 3 Größenordnungen unter den in Modellrechnungen angenommenen  $\gamma$ 's. Im weiteren Verlauf nahm  $\gamma$  mit einer Zeitkonstanten von  $1/\tau \approx 1/12 \text{ h}^{-1}$  weiter ab. Da für den Ozonverlust eine Reaktionsordnung zwischen 1 und 0 gemessen wurde, ergibt sich ein komplexer Reaktionsmechanismus, der auf folgende Parametrisierung für  $\gamma(t)$  führte,

$$\gamma(t, T) = \left( A + \frac{B}{[O_3]} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} ,$$

wobei die Temperaturabhängigkeit der Konstanten A und B im Rahmen der Messgenauigkeit durch Aktivierungsenergien von 6 bzw. 44 kJ/mol beschrieben wird. Daraus folgt, daß die Zersetzung von Ozon an Rußaerosol weder in der Troposphäre noch in der kalten Stratosphäre eine Rolle spielt.

Auch für alle übrigen in der Aerosolkammer untersuchten Spurengase X ergaben sich Reaktionswahrscheinlichkeiten  $\gamma_X$ , die um Größenordnungen unter den Schwellenwerten lagen, bei deren Überschreitung Modellrechnungen einen Einfluss der betreffenden heterogenen Reaktionen auf die Oxidationskapazität der Atmosphäre erwarten lassen. In Tabelle 1 werden die  $\gamma$ 's mit Literaturdaten verglichen, die im Gegensatz zu dieser Arbeit auf kurzen Zeitskalen und bei niedrigen Drucken in Knudsenzellen bzw. in Strömungsrohren gemessen wurden.

Der oxidative Abbau von Rußpartikeln durch 1% Ozon in Luft verläuft schon bei Zimmertemperatur mit messbarer Geschwindigkeit, jedoch folgt aus dem bei 22°C gemessenen  $\gamma = 2 \cdot 10^{-11}$  für Rußpartikel in der Atmosphäre eine Abbauzeit durch 100 ppb Ozon von >7000 Jahren.  $\gamma$  zeigt keine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit (mitt-

---

lere  $E_a$  von 22° bis 200°C  $\approx 41$  kJ/mol), was auf einen komplexen Abbaumechanismus hinweist.

Durch  $\text{NO}_2$  werden Rußpartikel noch langsamer oxidativ abgebaut.  $\gamma$  zeigt ebenfalls kein Arrhenius-Verhalten (mittlere  $E_a$  von 22° bis 200°C  $\sim 50$  kJ/mol). Daraus ergibt sich für die Oxidationsgeschwindigkeit von Ruß durch 1000 ppm  $\text{NO}_2$  bei 350° (z.B. in einem Diesel-Katalysator) eine Oxidationszeit von 1,7 Stunden.

Die ESR-Spektren von Funken- und Dieselruß unterscheiden sich in charakteristischer Weise: Während Funkenruß nur eine Linie mit  $g = 2,0035$  und einer Breite von 2,4 G aufweist, besteht das ESR-Spektrum von Dieselruß aus einem Dublett mit  $g_1 = 2,0039$  und  $g_2 = 2,0020$ , Breiten 2,5 bzw. 3,5 G. Die Spindichten wurden zu  $(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$  bzw.  $(6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$  pro C-Atom bestimmt. Das Signal wird durch das paramagnetische  $\text{NO}_2$  reversibel gequencht, was darauf schließen lässt, dass es nicht durch lokalisierte Radikale an der Rußoberfläche verursacht wird.

Durch teilweise Oxidation von Funkenruß mit  $\text{NO}_2$  oder  $\text{O}_3$  nimmt die Intensität der ESR-Linie bei  $g = 2,0035$  massenproportional ab, während sich die Intensität einer schwachen Schulter bei  $g = 2,0015$  kaum ändert. Dadurch wird das ESR-Spektrum dem von Dieselruß immer ähnlicher. Ein Vergleich mit hochaufgelösten TEM-Aufnahmen im Phasenkontrast-Modus lässt den Schluss zu, dass die beiden Signale unterschiedlichen Domänen der Rußpartikel zuzuordnen sind. Das bei frischem Funkenruß überwiegende Signal kann dem „amorphen“ Anteil des Rußes zugeordnet werden, während das hochfeldverschobene Signal, das bei Dieselruß und bei weitgehend oxidiertem Funkenruß beobachtet wird, für weniger reaktive graphitische Bereiche charakteristisch ist. Ein Literaturvergleich zeigt ähnliche  $g$ -Faktoren und Spindichten für andere Ruß- und Kohlenstoffsorten, jedoch fehlt bisher eine befriedigende theoretische Erklärung für die gemessenen Spindichten. Ein Signaldublett sowie dessen Veränderung durch partielle Oxidation der Partikel wurde erstmals in dieser Arbeit beobachtet.

Untersuchte Reaktion	Literaturwerte	Diese Arbeit
$\text{O}_3 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{Produkte}$	$\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$ (Fendel et al., 1995)	$\gamma(t,T)$ , s. Text
$\text{NO}_2 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{NO}$	$\gamma = 3 \cdot 10^{-4}$ (Kalberer et al., 1996)	$\gamma \leq 4 \cdot 10^{-8}$
$\text{HNO}_3 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{NO}, \text{NO}_2$	$\gamma = 3,8 \cdot 10^{-2}$ (Rogaski et al., 1997)	$\gamma \leq 3 \cdot 10^{-7}$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ru\ss} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$		$\gamma = (4 \pm 2) \cdot 10^{-5}$
$\text{N}_2\text{O}_5 + (\text{Ru\ss} / 50\% \text{ r.H.}) \rightarrow 2 \text{HNO}_3$		$\gamma = (2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$ (Brouwer et al., 1986)	$\gamma = (4 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
$\text{NO}_3 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$		$\gamma \leq 3 \cdot 10^{-4}$
$\text{HO}_2 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{Produkte}$	$\gamma \leq 1$ (Ivanov et al., 1997)	$\gamma(5^\circ\text{C}) \leq 10^{-2}$
$\text{HNO}_4 + \text{Ru\ss} \rightarrow \text{Produkte}$		$\gamma(5^\circ\text{C}) \leq 10^{-5}$

Tab. 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der AIDA-Aerosolkammeruntersuchungen und Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten für die Anfangsreaktionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Reaktionen

# 7 Anhang

## 7.1 Abkürzungsverzeichnis

$A$	Absorbanz
$\beta$	Bohr'sches Magneton
$B$	Absorptionskoeffizient
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Adsorptionsisotherme
$c$	Konzentration
$\langle c \rangle$	mittlere molekulare Geschwindigkeit
$C_m$	Rußmasse
$C_n$	Rußpartikelanzahl
$C_s$	Rußoberfläche
$d, \emptyset$	Durchmesser
$d$	Schichtdicke
$\delta$	Spiegelweg
$D_S$	fraktale Dimension
$\Delta$	Differenz
$\Delta_{\max}$	maximale Spiegelwegdifferenz
$E_A$	Aktivierungsenergie
$F$	Bandenfläche
FT	Fourier-Transformation
$\gamma$	Reaktionswahrscheinlichkeit
$g_e$	gyromagnetische Konstante des freien Elektrons
GfG	Graphitgenerator
h	Stunde
$h$	Plank'sches Wirkungsquantum
H	Magnetfeld

---

HREM	hochaufgelöste Raster-Elektronenmikroskopie
HRTEM	hochaufgelöste Transmissions-Elektronenmikroskopie
$I$	Intensität
IR	Infrarot
$k$	kinetische Geschwindigkeitskonstante
$l$	Weglänge
$\lambda$	Wellenlänge
$M$	Masse
$M_A$	Modulationsamplitude
$M_s$	Spinzahl des magnetischen Momentes
$\mu_e$	magnetisches Moment des Elektrons
min	Minute
$n$	Laufzahl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$N$	Teilchenzahl
$N_A$	Loschmidtsche Konstante
$N_i$	Wichtung
$p_{RF}$	Mikrowellenleistung
ppb	parts per billion ( $10^{-9}$ )
ppm	parts per million ( $10^{-6}$ )
$Q$	Güte
$r$	Radius
$R$	allgemeine Gaskonstante
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
s	Sekunde
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
$S$	Oberfläche
$S_l$	Verstärkungsfaktor
$t$	Zeit
$\tau$	Lebensdauer
T	Temperatur [K]

---

∅	Temperatur [°C]
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbar

## 7.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1 Typische Zusammensetzung eines kontinentalen Aerosols (Jacob (2000))	4
Abb. 1.2 Anthropogene Beiträge zur Änderung des Strahlungshaushalts der Erde (Houghton et al. (1996))	5
Abb. 1.3 Temperatur und Druckverlauf in der Atmosphäre	6
Abb. 1.4 Bildung von Rußpartikeln durch Kondensation niedermolekularer Kohlenwasserstoffe (Bockhorn (1994))	8
Abb. 1.5 TEM-Aufnahme eines Dieselrußagglomerates eines VW 1,9l TDI-Motors	9
Abb. 1.6 Bildung eines „jungen“ Rußteilchens (Homann (1998))	10
Abb. 1.7 Schematisches Modell eines Rußprimärpartikels (Ishiguro (1997))	11
Abb. 1.8 TEM-Aufnahme eines Rußpartikels aus einem Flugzeug-Strahltriebwerk (Popovitcheva (2000))	12
Abb. 3.1 Schematischer Aufbau der AIDA-Versuchsanlage im Bau 322 des Forschungszentrums Karlsruhe	16
Abb. 3.2 Aufbau eines Michelson-Interferometers	19
Abb. 3.3 Gemessenes Interferogramm einer Infrarotquelle	20
Abb. 3.4 Boxcar-Apodisierung	23
Abb. 3.5 Blackman-Harris-3 Terme Apodisierung	23
Abb. 3.6 Ergebnis des Zero-fillings gezeigt am Spektrum von Kohlenmonoxid von 2110-2075 $\text{cm}^{-1}$ . (a) ohne zero-filling, (b) mit einem zero filling Faktor von 3 (Griffiths und de Haseth (1986))	24
Abb. 3.7 Schematischer Grundriss des FTIR/VIS Spektrometers Bruker IFS 66v	26

Abb. 3.8 Multireflexionsanordnung nach White (1942)	28
Abb. 3.9 White-Zellen-Anordnung an der AIDA - Schnitt durch Ebene 2	31
Abb. 3.10 Infrarot-Bande von Ozon bei ca. $1040\text{ cm}^{-1}$ ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek	34
Abb. 3.11 $\nu_3$ -asymm. Streckschwingung von Stickstoffdioxid um $1616\text{ cm}^{-1}$ ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek	35
Abb. 3.12 Ausschnitt aus dem R-Zweig der $\nu_3$ -asymm. Streckschwingung von Stickstoffdioxid bei ca. $1616\text{ cm}^{-1}$ ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek	36
Abb. 3.13 $\nu_{12}$ -NO <sub>2</sub> -symm. Streckschwingung von Distickstoffpentoxid bei $1241\text{ cm}^{-1}$ ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek	37
Abb. 3.14 $\nu_3$ -NO <sub>2</sub> -symm. Streckschwingung von Salpetersäure bei $1326\text{ cm}^{-1}$ ..... RAT-Simulation, — GRAMS-Spektrenbibliothek	38
Abb. 3.15 $\nu_6$ -NO <sub>3</sub> -Gruppenschwingung von Peroxisalpetersäure bei ca. $803\text{ cm}^{-1}$ ..... RAT-Simulation des Q-Zweiges, — gemessenes Spektrum	39
Abb. 3.16 NO <sub>3</sub> -Gruppenschwingung von Peroxisalpetersäure bei $1304\text{ cm}^{-1}$	40
Abb. 3.17 VIS-Spektrum des NO <sub>3</sub> -Radikals in der Region um $\lambda = 662\text{ nm}$ ( $15105\text{ cm}^{-1}$ ) ..... De More et al. (1997), - - - Wayne et al. (1991), — gemessen in AIDA	41
Abb. 3.18 Zeitlicher Verlauf der IR-Absorptionen von HNO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und O <sub>3</sub> in der AIDA	43
Abb. 3.19 Mechanischer Aufbau des Graphitfunktengenerators	44
Abb. 3.20 Spannungsversorgung und Schaltkreis des Graphitfunktengenerators	45
Abb. 3.21 Primärpartikelverteilung des GfG-Rußes nach Schwyn et al. (1988)	45
Abb. 3.22 Aufbau der Rußgeneratoren an der AIDA	46
Abb. 3.23 Typische, mit einem DMA gemessene Größenverteilung der Rußagglomerate eines GfG-Rußgenerators	47
Abb. 3.24 HREM-Aufnahme von GfG-Rußpartikeln direkt nach dem Generator	48
Abb. 3.25 Zeitlicher Verlauf der Rußmassenkonzentration und Rußoberfläche in der AIDA; Messpunkte: Ergebnisse der Filterprobenahmen, ..... COSIMA-	

---

Modellrechnung der Massenkonzentration $C_m$ , ----- COSIMA- Modellrechnung der Oberflächenkonzentration $C_s$	51
Abb. 3.26 Zeitlicher Verlauf der Partikelkonzentration in der AIDA; Dreiecke: SMPS-Meßwerte, Kreise: CNC-Meßwerte, ..... COSIMA-Modellrechnung	52
Abb. 3.27 Ozonabbau in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA	53
Abb. 3.28 Temperaturabhängigkeit des Ozonabbaus in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart (geschlossene Symbole) von GfG-Ruß in einem Bereich von 238-296 K	54
Abb. 3.29 Temperaturabhängigkeit des Ozonabbaus in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart (geschlossene Symbole) von GfG-Ruß in einem Bereich von 313-330 K	55
Abb. 3.30 Eley-Rideal Mechanismus (Wedler (1985))	56
Abb. 3.31 Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten $k_{2c}$ und $\gamma_{2ab}$ (Arrhenius-Darstellung)	59
Abb. 3.32 Abbau von $\text{NO}_2$ in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von ca. $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA	60
Abb. 3.33 Reaktion von Stickstoffdioxid und Ozon in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA (mit FTIR gemessene Spezies)	64
Abb. 3.34 Reaktion von Stickstoffdioxid und Ozon; $\text{NO}_3$ -Radikalkonzentration in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA	64
Abb. 3.35 Zerfall von Distickstoffpentoxid in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA (mit FTIR gemessene Spezies)	66
Abb. 3.36 Zerfall von Distickstoffpentoxid; $\text{NO}_3$ -Radikalkonzentration in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA. Die Modellrechnung beschreibt die gemessenen $\text{NO}_3$ -Profile schlecht, da die eingeleitete $\text{N}_2\text{O}_5$ - Mengen nur näherungsweise reproduziert werden konnten.	67
Abb. 3.37 Konzentrationsprofile von Salpetersäure in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA	68

---

Abb. 3.38 Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration in Gegenwart von Salpetersäure in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 296 K in der AIDA	69
Abb. 3.39 Berechnete HO <sub>2</sub> -Konzentration in der AIDA. - - - - in Abwesenheit von Rußaerosol, ——— in Gegenwart von 170 µg/m <sup>3</sup> Rußaerosol	71
Abb. 3.40 Zerfall von Hydroperoxisalpetersäure in Abwesenheit (offene Symbole) und Gegenwart von Rußaerosol (geschlossene Symbole) bei 278 K in der AIDA	72
Abb. 4.1 Quarzrohr zum Abbrand von Rußpartikeln	75
Abb. 4.2 Aufbau zur Berußung der Quarzrohre mit GfG-Ruß	76
Abb. 4.3 Versuchsaufbau zum Abbrand von Rußpartikeln mit Spurengasen hoher Konzentration	77
Abb. 4.4 Reproduzierbarkeit der Berußung der Quarzwollepfropfen	78
Abb. 4.5 HREM-Aufnahme auf Quarzwolle abgeschiedener GfG-Rußpartikel	80
Abb. 4.6 Mittlere molekulare Geschwindigkeit von Ozon und Stickstoffdioxid im untersuchten Temperaturbereich	82
Abb. 4.7 Abbrand von GfG-Ruß durch 1% Ozon im Temperaturbereich von 22 - 100 °C. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefüttet.	85
Abb. 4.8 Arrhenius-Darstellung für den Abbrand von GfG-Ruß mit Ozon	86
Abb. 4.9 Oxidative Abreaktion von GfG-Ruß durch 1000 ppm Stickstoffdioxid im Temperaturbereich von 200 bis 350°C. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefüttet.	87
Abb. 4.10 Arrhenius-Darstellung für den Abbrand von GfG-Ruß mit Stickstoffdioxid	89
Abb. 4.11 Abbrand von GfG-Ruß bei einer Temperatur von 350°C in Abhängigkeit der Konzentration. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefüttet.	90
Abb. 4.12 Vergleich des Abbrands von Dieselruß und GfG-Ruß bei einer Temperatur von 300°C. Die Kurven sind nach Gl. 4.11 angefüttet.	91
Abb. 4.13 HRTEM-Aufnahme eines GfG-Rußpartikels	92
Abb. 4.14 HRTEM-Aufnahme eines Dieselrußpartikels eines VW 1,9l TDI Motors	92

---

Abb. 4.15 Gemessene Primärpartikelverteilung von Rußpartikeln des GfG-Rußgenerators	93
Abb. 4.16 Gemessene Primärpartikelverteilung von Dieselrußpartikeln eines 1,9l VW TDI-Motors	93
Abb. 4.17 Vergleich der Profile der Rußmassenabnahme von GfG-Ruß bei einer Temperatur von 300°C und einer NO <sub>2</sub> -Konzentration von 1000 ppm (▲) mit einer Modellsituation, die mit einem einheitlichen Primärpartikelradius von r <sub>0</sub> =4 nm (-----) und einer gemessenen Primärpartikelverteilung (—) errechnet wurde.	95
Abb. 5.1 Präzession eines Elektrons im Magnetfeld	99
Abb. 5.2 Zeeman-Aufspaltung	100
Abb. 5.3 Superoxidradikal des Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO-O <sub>2</sub> )	101
Abb. 5.4 hyperfein-aufgespaltenes ESR-Spektrum des DMPO-Superoxid-Radikals (Kamm (1997))	101
Abb. 5.5 Prinzipieller Aufbau eines ESR-Spektrometers nach Atherton (1993)	102
Abb. 5.6 Möglicher Bildungsmechanismus von Radikalstellen während der Rußbildung (Singer und Lewis (1982))	104
Abb. 5.7 1,1-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (DPPH); C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	106
Abb. 5.8 Kalibration der ESR-Integralwerte mit DPPH	106
Abb. 5.9 Lorentzfunktion und ihre erste und zweite Ableitung (Atherton (1993))	107
Abb. 5.10 Anfitten von zwei abgeleiteten Lorentzfunktionen an das gemessene ESR-Spektrum einer partiell oxidierten GfG-Rußprobe	108
Abb. 5.11 Berussung eines Quarzwollepfropfens zur ESR-Spektroskopie	109
Abb. 5.12 Versuchsaufbau zur ESR-Spektroskopie von Rußaerosolen in Gegenwart von Spurengasen	110
Abb. 5.13 Benzo[a]pyren (BaP)	113
Abb. 5.14 ESR-Spektrum von unbehandeltem GfG-Ruß	113
Abb. 5.15 Bestimmung der Spindichten verschiedener GfG-Rußproben (GR und GR-1/99) sowie GfG-Rußproben die vorher mit dem Polyaromaten Benzo[a]pyren beschichtet wurden (PQ), sowie GfG-Rußproben, die in Gegenwart von Methan erzeugt wurden (GMe).	114

Abb. 5.16 ESR-Spektrum von Dieselruß aus einem VW 1,9l TDI Motor	115
Abb. 5.17 Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines Dieselrußpartikels	116
Abb. 5.18 Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines GfG-Rußpartikels	116
Abb. 5.19 Bestimmung der Spindichten von Dieselruß	117
Abb. 5.20 Maskierung des ESR-Signals durch Adsorption von NO <sub>2</sub> an der Rußoberfläche	118
Abb. 5.21 ESR-Spektren von GfG-Rußproben, die bei einer Temperatur von 300°C mit 1000 ppm NO <sub>2</sub> partiell oxidiert wurden. Die Zeitangaben entsprechen den Expositionszeiten der Proben.	119
Abb. 5.22 ESR-Spektren von GfG-Rußproben, die bei einer Temperatur von 100°C mit 1% Ozon partiell oxidiert wurden. Die Zeitangaben entsprechen den Expositionszeiten der Proben.	120
Abb. 5.23 Zeitliche Abnahme der Signalstärken nach Exposition von 1000 ppm NO <sub>2</sub> bei einer Temperatur von 300°C im Vergleich zu den Abnahmen der Rußmasse während des Abbrandes	121
Abb. 5.24 Zeitliche Abnahme der Signalstärken nach Exposition von 1% Ozon bei einer Temperatur von 100°C im Vergleich zu den Abnahmen der Rußmasse während des Abbrandes	121

### 7.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1 Bestimmung der Lichtweglänge $l$ in der AIDA	29
Tab. 3.2 Vergleich der B-Werte der GRAMS-Spektrenbibliothek, RAT und der Monitorvergleichswerte zur Bestimmung der Konzentration der IR-aktiven Spezies bei einer Temperatur von 298K und einem Gesamtdruck von 1000 hPa, *) aus der Stoffbilanz der Reaktion $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5; \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ ermittelt.	38
Tab. 3.3 Zusammengefasste Experimentparameter und gefittete kinetische Parameter der Experimente von Ozon mit GfG-Ruß	56
Tab. 4.1 Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 1% Ozon	85
Tab. 4.2 Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 1000 ppm NO <sub>2</sub>	88

---

Tab. 4.3 Ergebnisse der Abbrandexperimente mit 250 bis 1000 ppm NO <sub>2</sub> bei einer Temperatur von 350°C	90
Tab. 5.1 Mikrowellenfrequenzbänder und Magnetfeldstärken typischer ESR-Spektren	103
Tab. 5.2 Vergleich der g-Werte und Signalbreiten und Spindichten verschiedener Rußsorten sowie rußähnlicher Kohlenstoffpartikel	112
Tab. 6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der AIDA-Aerosolkammeruntersuchungen und Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten für die Anfangsreaktionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Reaktionen	126



## 8 Literaturverzeichnis

- Alger R.S., *Electron paramagnetic resonance*, Wiley & Sons, New York (1968).
- Ammann M., M. Kalberer, K. Tabor, L. Tobler, C. Zellweger, E. Weingartner, S. Nyeki, Y. Parrat, F. Li, D. Piguet, E. Rössler, D.T. Jost, H.W. Gäggeler, U. Baltensperger, Heterogeneous Interaction of NO<sub>2</sub> with carbonaceous aerosols at the ppb level: Adsorption, conversion to NO, production of HONO, *7<sup>th</sup> European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: The Oxidizing Capacity of the Troposphere*, Venedig, October 2-4 (1996).
- Andriaanse L.J., H.B. Brom, Electron localization in a percolating network: An ESR study of carbon-black/polymer composites, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 9383-9386.
- Antonowicz K., Formation of spin centres in carbons by oxidation, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 2046-2053.
- Arnold G.M., A survey of ESR in heat treated carbon blacks, *Carbon* **5** (1967) 33-42.
- Atherton N.M., *Principles of electron spin resonance*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1993).
- Atkins P.W., *Physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1998).
- Ayscough P.B., *Electron spin resonance in chemistry*, Methuen & Co. Ltd., London (1967).
- Ayscough P.B., *Electron spin resonance Volume 5*, The Chemical Society, London (1978).
- Bandow S., Magnetic properties of nested carbon nanostructures studied by electron spin resonance and magnetic susceptibility measurements, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1020-1027.
- Bekki S., On the possible role of aircraft-generated soot in the middle latitude ozone depletion, *J. Geophys Res.* **102** (1997) 10751-10758.
- Bérubé K.A., T.P. Jones, B.J. Williamson, C. Winters, A.J. Morgan, R.J. Richards, Physicochemical characterisation of diesel exhaust particles: Factors for assessing biological activity, *Atmos Environ.* **33** (1999) 1599-1614.
- Bockhorn H., *Soot formation in combustion Chemical Physics 59*, Springer-Verlag, Heidelberg (1994).

- Brouwer L., M.J. Rossi, D.M. Golden, Reaction of  $N_2O_5$  with  $H_2O$  on carbonaceous surfaces, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4599-4603.
- Bunz H., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, W. Schöck, U. Schurath, The Novel Aerosol Chamber Facility AIDA: Status and First Results, *Proceedings of the EU Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Venedig, October 2-4 (1996).
- Cai J., C.M. Sorensen, Diffusion of fractal aggregates in the free molecular regime, *Phys. Rev. E* **50** (1994) 3397-3400.
- Camy-Peyret C., J.-M. Flaud, A. Perrin, Improved Line Parameters for the  $\nu_3$  and  $\nu_2+\nu_3-\nu_2$  Bands of  $^{14}N^{16}O_2$ , *J. Mol. Spectrosc.* **95** (1982) 72-79.
- Cantrell C.A., J.A. Davidson, R.E. Shetter, B.A. Anderson, J.G. Calvert, The temperature invariance of the  $NO_3$  absorption cross section in the 662 nm region, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5858-5863.
- Cantrell C.A., J.A. Davidson, R.E. Shetter, B.A. Anderson, J.G. Calvert, Reactions of  $NO_3$  and  $N_2O_5$  with molecular species of possible atmospheric interest, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6017-6021.
- Cashell E.M., V.J. McBrierty, An electron spin resonance investigation of carbon black-filled polybutadiene, *J. Mat. Sci.* **12** (1977) 2011-2020.
- Cerutti M., Resonance paramagnetique electronique des pyrocarbones, *Carbon* **9** (1971) 391-405.
- Chen Y, J. Chen, H. Hu, M.A. Hamon, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Solution-phase EPR studies of single walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999) 532-535.
- Choi K.-Y., N.W. Cant, D.L. Trimm, Gasification of carbonaceous particulates, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **71** (1998) 57-60.
- Choi W., M.-T. Leu, Nitric acid uptake and decomposition on black carbon (soot) surfaces: Its implications for the upper troposphere and lower stratosphere, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 7618-7630.
- Chughtai A.R., J.A. Jassim, J.A. Peterson, D.H. Stedman, D.M. Smith, Spectroscopic and solubility characteristics of oxidized soots, *Aerosol. Sci Techn.* **15** (1991) 112-126.
- Chughtai A.R., G.R. Williams, M.M.O. Atteya, N.J. Miller, D.M. Smith, Carbonaceous particle hydration, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2679-2687.
- Clague A.D.H., J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, A comparison of diesel soot with carbon black, *Carbon* **37** (1999) 1553-1565.

- v. Clarmann T., RAT: *A Computational Tool for Retrieval of Atmospheric Trace Gas Profiles from Infrared Spectra*, KfK Bericht 5423, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (1994).
- Collins R.L., M.D. Bell, G. Kraus, Unpaired electrons in carbon blacks, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 56-62.
- Davidson J.A., A.A. Viggiano, C.J. Howard, I. Dotan, F.C. Fehsenfeld, D.L. Albritton, E.E. Ferguson, Rate constants for the reactions of  $O_2^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $CO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , and halide ions with  $N_2O_5$  at 300 K, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2085-2087.
- DeMore W.B., S.P. Sander, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, D.M. Golden, C.E. Kolb, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, JPL Publication 97-4, 1997.
- DeSantis F., I. Allegrini, Heterogeneous reactions of  $SO_2$ , and  $NO_2$  on carbonaceous surfaces, *Atmos. Environ.* **26A** (1992) 3061-3064.
- Disselkamp R.S., M.A. Carpenter, J.P. Cowin, A chamber investigation of nitric acid-soot aerosol chemistry at 298 K, *J. Atmos. Chem.* (2000) im Druck.
- Disselkamp R.S., M.A. Carpenter, J.P. Cowin, C.M. Berkowitz, E.G. Chapman, R.A. Zaveri, N.S. Laulainen, Ozone loss in soot aerosols, *J. Geophys. Res.* **105** (2000) 9767-9771.
- Dobbins R.A., R.A. Fletcher, H.-C. Chang, The evolution of soot precursor particles in a diffusion flame, *Combustion and Flame* **115** (1998) 285-298.
- Dunne L.J., A.K. Sarkar, H.W. Kroto, J. Munn, P. Kathirgamanathan, U. Heinen, J. Fernandez, J. Hare, D.G. Reid, A.D. Clark, Electrical, magnetic and structural characterization of fullerene soot, *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 2127-2141.
- Fang T.C., C.M. Megaridis, W.A. Sowa, G.S. Samuelsen, Soot morphology in a liquid-fueled swirl-stabilized combustor, *Combustion and Flame* **112** (1998) 312-328.
- Fendel W., D. Matter, H. Burtscher, A. Schmitt-Ott, Interaction between carbon or iron aerosol particles and ozone, *Atmos. Environ.* **29** (1995) 967-973.
- Figueiredo J.L., M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389.
- Finlayson-Pitts B.J., J.N. Pitts, Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, *Science* **276** (1997) 1045-1052.

- 
- Franz B., T. Eckhardt, T. Kauffeldt, P. Roth, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Addition to diesel exhaust gas and its effect on particles, *J. Aerosol Sci.* **31** (2000) 415-426.
- Graedel T.E., P.J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1993).
- Greenwood N.N., A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim (1990).
- Griffiths P.R., J.A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1986).
- Gundel L.A., N.S. Guyot-Sionnest, T. Novakov, A study of the Interaction of NO<sub>2</sub> with carbon Particles, *Aerosol Sci. Technol.* **10** (1989) 343-351.
- Hansen A.D.A., T. Novakov, Real-time measurements of aerosol black carbon during the carbonaceous species methods comparison study, *Aerosol Sci. Technol.* **12** (1990) 194-199.
- Hanß A., S. Herzig, C. Lutz-Holzauer, Abschätzung des Krebsrisikos durch Luftverunreinigungen nach der LAI-Studie auf der Basis von flächendeckenden Messungen, *Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft* **57** (1997) 71-74.
- Hanst P.L., S.T. Hanst, G.M. Williams, *Infrared Spectra for Quantitative Analysis of Gases*, Infrared Analysis Inc., Anaheim (1995).
- Harbour J.R., M.J. Walzak, ESR detection of charge exchange in carbon black dispersions, *Carbon* **22** (1984) 191-193.
- Harbour J.R., M.J. Walzak, Localized paramagnetism in carbon blacks: Inherent vs electrochemically reduced sites, *Carbon* **23** (1985) 185-191.
- Harbour J.R., M.J. Walzak, Effect of electroreduction on the EPR spectra due to charge carriers in carbon blacks, *Carbon* **23** (1985) 687-690.
- Harker H., J.T. Gallagher, A. Parkin, Reaction of carbon with oxidizing gases: The role of unpaired electrons, *Carbon* **4** (1966) 401-409.
- Hauglustaine D.A., B.A. Ridley, S. Solomon, P.G. Hess, S. Madonich, HNO<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> Ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols?, *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996) 2609-2612.
- Helsper C., W. Mölter, F. Löffler, C. Wadenpohl, S. Kaufmann, G. Wenninger, Investigations of a new aerosol generator for the production of carbon aggregate particles, *Atmos Environ.* **27A** (1993) 1271-1275.
- Hintzenberger R., S.G. Jennings, S.M. Larson, A. Dillner, H. Cachier, Z. Galambos, A. Rouc, T.G. Spain, Intercomparison of measurement methods of black carbon aerosols, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2823-2833.

- 
- Hobbs P.V., M. P. McCormick, *Aerosols and climate*, A. Deepak Publishing, Hampton (1988).
- Homann K.-H., Fulleren- und Rußbildung - Wege zu großen Teilchen in Flammen, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2572-2590.
- Houghton J.T., L.G. Meira Filho, B.A. Callander, N. Harris, A. Kattenberg, K. Maskell, *Climate change 1995*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge (1996).
- Houzé E., M. Nechtschein, Oxygen induced ESR line broadening in conducting polymers: the effect of moisture, *Synth. Met.* **84** (1997) 947-948.
- Il'in S.D., V.V. Selikhanovich, Yu.M. Gershenzon, V.B. Rozenshtein, Study of heterogeneous ozone loss on materials typical of atmospheric aerosol species, *Sov. J. Chem. Phys.* **8** (1991) 1858-1880.
- Ishiguro T., Y. Takatori, K. Akihama, Microstructure of Diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell, *Combustion and Flame* **108** (1997) 231-234.
- Ivanov A.V., R.G. Remorov, M.Yu. Gershenzon Jr., Yu.S. Il'in, A.Yu. Zasytkin, V.M. Grigorieva, Yu.M. Gershenzon, Laboratory study of heterogeneous sinks of tropospheric HO<sub>2</sub>, *4<sup>th</sup> International Conference of Chemical Kinetics* (1997) K3.
- Jacob D.J., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.* **34** (2000) 2131-2159.
- Jing L., A.M. Forss, Ch. Bach, R. Graf, U. Eggenberger, Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselaabgasen, *Gefahrstoffe- Reinhaltung der Luft* **56** (1996) 139-145.
- Kalberer M., K. Tabor, M. Ammann, Y. Parrat, E. Weingartner, D. Piguet, E. Rössler, D.T. Jost, A. Türlér, H.W. Gäggeler, U. Baltensperger, Heterogeneous Chemical Processing of <sup>13</sup>NO<sub>2</sub> by Monodisperse Carbon Aerosols at Very Low Concentrations, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 15487-15493.
- Kalberer M., M. Ammann, H.W. Gäggeler, U. Baltensperger, Adsorption of NO<sub>2</sub> on carbon aerosol particles in the low ppb range, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2815-2822.
- Kamm S., *Immobilisierte Ionenpaar-Charge-Transfer-Komplexe von Metalldi-thiolenen*, Diplomarbeit, Erlangen (1997).
- Kamm S., D. Mihelcic, O. Möhler, and U. Schurath, Soot Surface Oxidation Reactions at High Ozone and Nitrogen Dioxide Concentrations, *Geophys. Res. Abstracts* **1(2)** (1999) 506.

- Kamm S., D. Mihelcic, O. Möhler, und U. Schurath, Volatilisation of Soot by Ozone and NO<sub>2</sub>- A Temperature Dependent Study, *3. Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject Chemical Mechanisms Development- CMD*, Aachen, September 20-22 (1999) 240-243.
- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, and U. Schurath, Heterogeneous Interaction of Ozone, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Soot Aerosol, *Proc. of Eurotrac 2 Symp.1* ( 1998) 649-655.
- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, U. Schurath, The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 4651-4661.
- Kauppinen J.K., J. D.J. Moffatt, D.G. Cameron, H.H. Mantsch, Noise in Fourier self-deconvolution, *Appl. Opt.* **20** (1981) 1866-1879.
- Kawamura K., Electron spin resonance behaviour of pitch-based carbons in the heat treatment temperature range of 1100-2000°C, *Carbon* **36** (1998) 1227-1230.
- Kelly B.T., *Physics of graphite*, Applied Science Publishers, London (1981).
- Kenley R.A., P.L. Trevor, B.Y. Lan, Preparation and thermal decomposition of pernitric acid (HOONO<sub>2</sub>) in aqueous media, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2203-2206.
- Kinoshita K., *Carbon- Electrochemical and physicochemical properties*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- Kirkevåg A., T. Iversen, A. Dahlback, On radiative effects of black carbon and sulphate aerosols, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2621-2635.
- Kleffmann J., K.-H. Becker, P. Wiesen, Heterogeneous Conversion of NO<sub>2</sub> on Carbonaceous Surfaces, *Proc. of Eurotrac 2 Symp. 1* ( 1998) 656-660.
- Kosaka M., T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, Electron spin resonance of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* **225** (1994) 161-164.
- Kroto H., Space, stars, C<sub>60</sub> and soot, *Science* **242** (1988) 1139-1145.
- Lary D.J., A.M. Lee, R. Toumi, M.J. Newchurch, M. Pirre, J.B. Renard, Carbon aerosols and atmospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.* **102** (1997) 3671-3682.
- Lary D.J., D.E. Shallcross, R. Toumi, Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 15929-15940.

- 
- Lavanchy V.M.H., H.W. Gäggeler, S. Nyeki, U. Baltensperger, Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfrauoch, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2759-2769.
- Longfellow C.A., A.R. Ravishankara, D.R. Hanson, Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 13833-13840.
- Lur'e B.A., A.V. Mikhno, Interaction of NO<sub>2</sub> with soot, *Kin. Cat.* **38** (1997) 490-497.
- Lyyränen J., J. Jokiniemi, E.I. Kauppinen, J. Joutsensaari, Aerosol characterisation in medium-speed Diesel engines operating with heavy fuel oils, *J. Aerosol Sci* **30** (1999) 771-784.
- Manivannan A., M. Chirila, N.C. Giles, M.S. Seehra, Microstructure, dangling bonds and impurities in activated carbons, *Carbon* **37** (1999) 1741-1747.
- Marshall A.G., F.R. Verdun, *Fourier Transforms in NMR, Optical and Mass Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- McClure J.W., Analysis of multicarrier galvanomagnetic data for graphite, *Phys. Rev.* **112** (1958) 715-721.
- Mélen F., M. Herman, Vibrational Bands of H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> Molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992) 831-881.
- Mertz L., Auxiliary computation for Fourier Spectrometry, *Infrared Phys.* **7** (1967) 17-23.
- Molina M.J., L.T. Molina, C.E. Kolb, Gas-phase and heterogeneous chemical kinetics of the troposphere and stratosphere, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47** (1996) 327-367.
- Molnár A., E. Mészáros, H.C. Hansson, H. Karlsson, A. Gelencsér, G.Y. Kiss, Z. Krivácsy, The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2745-2750.
- Mrozowski S., Electron spin resonance in neutron irradiated and in doped polycrystalline graphite-part I, *Carbon* **3** (1965) 305-320.
- Mrozowski S., Electron spin resonance in turbocrystalline carbons-II, *Carbon* **6** (1968) 841-856.
- Mul G., J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides, *Carbon* **36** (1998) 1269-1276.
- Naumann, K.-H., H. Bunz, Computer simulations on the dynamics of fractal aerosols, *J. Aerosol Sci.* **23** (1992) 361.

- Naumann K.-H., H. Bunz, *Eine theoretische Verbindung zwischen dem Formfaktorkonzept und der fraktalen Beschreibung irregulär strukturierter Partikel*, KfK Bericht 5275, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (1994).
- Naumann K.-H., *Herleitung einer analytischen Näherungslösung für die Geschwindigkeit des (isoliert betrachteten) Abbaus von Ozon an Rußpartikeln und der effektiven Reaktionswahrscheinlichkeit dieses Prozesses*, Persönliche Mitteilung, Karlsruhe (1998).
- Nauss K., <http://www.dieselnet.com/papers/9710nauss.html>
- Neeft J.P.A., T.X. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, Kinetics of the oxidation of diesel soot, *Fuel* **76** (1997) 1129-1136.
- OPUS/IR 3.0 Spektroskopiesoftware, Karlsruhe (1998).
- Orton J.W., *Electron paramagnetic resonance*, Clarendon Press, Oxford (1968).
- Pastor R.C., J.A. Weil, T.H. Brown, J. Turkevich, Adsorption of gases and electron-spin resonance of sugar charcoal, *Adv. Catalysis* **9** (1957) 107-113.
- Penner J.E., D.H. Lister, D.J. Griggs, D.J. Dokken, M. McFarland, *Aviation and the global atmosphere*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- Petzold A., R. Niessner, Method comparison study on soot selective techniques, *Mikrochim. Acta* **117** (1995) 215-237.
- Petzold A., J. Ström, F.P. Schröder, B. Kärcher, Carbonaceous aerosol in jet engine exhaust: emission characteristics and implications for heterogeneous chemical reactions, *Atmos Environ.* **33** (1999) 2689-2698.
- Popovitcheva O.B., *Persönliche Mitteilung*, Moskau (2000).
- Ravishankara A.R., R.L. Mauldin III, Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> cross section in the 662 nm region, *J. Geophys Res.* **91** (1986) 8709-8712.
- Ravishankara A.R., Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science* **276** (1997) 1058-1065.
- Reinoso F.R., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* **36** (1998) 159-175.
- Rogaski C.A., D.M. Golden, L.R. Williams, Reactive uptake and hydration experiments on amorphous carbon treated with NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Geophys. Res. Lett.* **24** (1997) 381-384.

- Rothman L., R.R. Gamache, R.H. Tipping, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, D.C. Benner, V. Malathy Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S.T. Massie, L.R. Brown, R.A. Toth, The HITRAN Molecular Database: Editions of 1991 and 1992, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** (1992) 469-507.
- Roulston S.A., L.J. Dunne, A.D. Clark, M.F. Chaplin, Electronic and structural properties of amorphous semiconducting carbons prepared by the thermal decomposition of sulphanilic acid in the solid state, *Phil. Mag.* **62** (1990) 243-260.
- Saathoff H., *Spektroskopie und Kinetik halogener Kohlenwasserstoffradikale*, Dissertation, Göttingen (1992).
- Saathoff H., *AIDA-Ruß-Kampagne Oktober 1999*, Karlsruhe (2000).
- Salver-Disma F., J.M. Tarascon, C. Clinard, J.-N. Rouzard, Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling, *Carbon* **37** (1999) 1941-1959.
- Schlögl R., Zum Mechanismus der Oxidation von elementarem Kohlenstoff mit Sauerstoff, *Chemie in unserer Zeit* **28** (1994) 166-179.
- Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim (1995).
- Schurath U., K.-H. Naumann, Heterogeneous processes involving atmospheric particulate matter, *Pure & Appl. Chem.* **70** (1998) 1353-1361.
- Schwyn S., E. Garwin, A. Schmidt-Ott, Aerosol generation by spark discharge, *J. Aerosol Sci.* **19** (1988) 639-642.
- Seifert M., *Messung der Größenverteilung von PSC-Partikeln in der AIDA-Aerosolkammer bei stratosphärischen Drücken und Temperaturen*, Diplomarbeit, Heidelberg (1999).
- Seinfeld J.H., S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York (1998).
- Shames A.I., E.A. Katz, S.D. Goren, D. Faiman, S. Shtutina, An EPR study of as-grown and photoinduced defects in C<sub>60</sub> thin films, *Mat. Sci. Eng.* **B45** (1997) 134-139.
- Silva I.F., D.W. McKee, L.S. Lobo, A Kinetic and in situ XRD study of carbon reactions catalysed by nickel, cobalt, molybdenum, and their mixtures, *J. Cat.* **170** (1997) 54-61.
- Singer L.S., I.C. Lewis, An electron spin resonance study of the carbonization of the aromatic hydrocarbon acenaphthylene, *Carbon* **2** (1964) 115-120.

- 
- Singer L.S., I.C. Lewis, Applications of ESR to Carbonaceous Materials, *Appl. Spectr.* **36** (1982) 52-57.
- Singer L.S., G. Wagoner, Electron spin resonance in polycrystalline graphite, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 1812-1817.
- Skillas G., S. Künzel, H. Burtscher, U. Baltensperger, K. Siegmann, High fraktal-like dimension of diesel soot agglomerates, *J. Aerosol Sci.* **29** (1998) 411-419.
- Smith D.M., W.F. Welch, J.A. Jassim, A.R. Chughtai, D.H. Stedman, Soot-ozone reaction kinetics: Spectroscopic and gravimetric studies, *Appl. Spectros.* **42** (1988) 1473-1482.
- Smith D.M., A.R. Chughtai, The surface structure and reactivity of black carbon, *Colloids and Surfaces* **105** (1995) 47-77.
- Smith D.M., A.R. Chughtai, Reaction kinetics of ozone at low concentrations with n-hexane soot, *J. Geophys. Res.* **101** (1996) 19607-19620.
- Staedel W., *Z. angew. Chem.* **15** (1902) 642.
- Stephens S., M.J. Rossi, D.M. Golden, The heterogeneous reaction of ozone on carbonaceous surfaces, *Int. J. Chem. Kin.* **18** (1986) 1133-1149.
- Stephens S.L., J.W. Birks, J.G. Calvert, Ozone as a sink for atmospheric carbon aerosols today and following nuclear war, *Aerosol Sci. Techn.* **10** (1989) 326-331.
- Tabor K., L. Gutzwiller, M.J. Rossi, Heterogeneous Chemical Kinetics of NO<sub>2</sub> on Amorphous Carbon at Ambient Temperature, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6172-6186.
- Tiede R., *Chemiiionisations-Massenspektrometrie von HNO<sub>3</sub> an der Simulationskammer für stratosphärische Aerosole*, Dissertation, Karlsruhe (2000).
- Vander Wal R.L., Soot precursor carbonization: Visualization using LIF and LII and comparison using bright and dark field TEM, *Combustion and Flame* **112** (1998) 607-612.
- Vander Wal R.L., M.Y. Choi, Pulsed laser heating of soot: Morphological changes, *Carbon* **37** (1999) 231-239.
- Vastola F.J., P.J. Hart, P.L. Walker, A Study of carbon-oxygen surface complexes using O<sup>18</sup> as a tracer, *Carbon* **2** (1964) 65-71.
- Wahner A., T.F. Mentel, M. Sohn, Gas-phase reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with water vapor: Importance of heterogeneous hydrolysis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and surface desorption of HNO<sub>3</sub> in a large teflon chamber, *Geophys. Res. Lett.* **25** (1998) 2169-2172.

- Wängberg I., T. Etzkorn, I. Barnes, U. Platt, K.H. Becker, Absolute determination of the temperature behaviour of the  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M})$  Equilibrium, *J. Phys. Chem A* **101** (1997) 9694-9698.
- Warnatz J., U. Maas, R.W. Dibble, *Combustion- Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer-Verlag, Heidelberg (1999).
- Warneck P., *Chemistry of the natural atmosphere*, International geophysics series Vol. **41**, Academic Press Inc., San Diego (1988).
- Watanabe I., K. Sasaki, T. Hamaoka, The electron-spin resonance spectrum of diamond film synthesized by chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 2303-2307.
- Wayne R.P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, Oxford 2000.
- Wayne R.P., I. Barnes, J.P. Burrows, C.E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli, H. Sidebottom, The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere, *Atmos. Environ.* **25A** (1991) 1-203.
- Wedler G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim (1987).
- Weingartner E., U. Baltensperger, H. Burtscher, Growth and structural change of combustion aerosols at high relative humidity, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 2982-2986.
- Wertz J.E., J.R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance. Elementary theory and practical applications*, McGraw-Hill, New York (1972).
- White U., Long optical paths of large aperture, *J. Opt. Soc. Am.* **32** (1942) 285-288.
- White U., Very long optical paths in air, *J. Opt. Soc. Am.* **66** (1976) 411-416.
- Xiong Y, S.E. Pratsinis, A.W. Weimer, Modeling for the formation of boron carbide particles in an aerosol flow reactor, *AIChE Journal* **38** (1992) 1685-1692.
- Yang J., G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find, Reaction of NO with carbonaceous materials- 1. Reaction and adsorption of NO on ashless carbon black, *Carbon* **38** (2000) 715-727.
- Yang J., G. Mestl, D. Herein, R. Schlögl, J. Find, Reaction of NO with carbonaceous materials- 2. Effect of oxygen on the reaction of NO with ashless carbon black, *Carbon* **38** (2000) 729-740.
- Yordanov N.D., *Introduction to the theory of electron paramagnetic resonance and its application to the study of aerosols*, in *Analytical Chemistry of Aerosols*, CRC Press LLC, Boca Raton (1999).

Yordanov N.D., B. Veleva, R. Christov, EPR study of aerosols with carbonaceous products in the urban air, *Appl. Magn. Reson.* **10** (1996) 439-445.

Zhuang Q., T. Kyotani, A. Tomita, Dynamics of surface oxygen complexes during carbon gasification with oxygen, *Energy & Fuels* **9** (1995) 630-634.

# Danksagung

Ein besonderer Dank gilt all denen, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben und somit zu deren Gelingen beigetragen haben, vor allem:

Prof. Dr. Schurath für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die zahllosen, äußerst wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen.

Prof. Dr. Wolfrum für die freundliche Übernahme der Patenschaft dieser Arbeit gegenüber der Universität Heidelberg.

Djuro Mihelcic vom ICG-2 Forschungszentrum Jülich für die äußerst gute Zusammenarbeit und Anleitung bei der Durchführung der ESR-Experimente.

Prof. Dr. Stephan Weinbruch sowie Gabriele und Hauke Gorzawski für die Aufnahme der Elektronenmikroskopaufnahmen.

Dem Ford Forschungszentrum Aachen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Elisabeth Kranz nicht nur für mehr als 500 Kohlenstoffanalysen, sondern auch dafür, daß sie für ihr „Schätzle“ immer ein offenes Herz hatte.

Rita Roselieb für ihre fürsorgliche Art, die zahllosen Plätzchen und Süßigkeiten und all die anderen ungezählten netten Dinge, die mir das Leben am Forschungszentrum erleichtert haben.

Ottmar Möhler für sein stets offenes Ohr bei allen wissenschaftlichen und privaten Fragen und Problemen.

Karl-Heinz Naumann für die vielen wissenschaftlichen Gespräche und die tatkräftige Unterstützung bei allen theoretischen Belangen.

Georg Scheurig und Rainer Buschbacher für die fachkundige Hilfe bei allen technischen Problemen.

Allen übrigen Mitarbeitern des IMK 3 für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, im einzelnen: Helmut Bunz, Meinhard Koyro, Wolfgang Lindner, Aline Nink, Volker Proksch, Harald Saathoff, Martin Schnaiter, Werner Schöck, Ralph Tiede und Niels Vollrath.

Vor allem aber danke ich meiner Freundin Nicole dafür, dass sie mich auch an den schwierigsten Tagen nicht alleine lässt, sowie meinen Eltern und meiner Familie, die mich aus der Ferne immer unterstützt haben.



## Publikationen und Tagungsbeiträge

- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, und U. Schurath, Temperature Dependence of Slow Heterogeneous Reactions on Soot Aerosol, *Proc. of the 1. Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject CMD* (1997).
- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, S. Schäfer, und U. Schurath, The Interaction of Ozone with Soot, *Proc. of the 2. Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject CMD* (1998) HEP 16.
- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, und U. Schurath, Heterogeneous Interaction of Ozone, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Soot Aerosol, *Proc. of Eurotrac 2 Symp. 1* (1998) 649-655.
- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, und U. Schurath, Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit heterogener Reaktionen von reaktiven Spurengasen an Rußaerosolen, *Bunsentagung* (1998) P23.
- Miklos A., P. Hess, A. Mohacsi, J. Sneider, S. Kamm und S. Schäfer, Improved Photoacoustic Detector for Monitoring Polar Molecules such as Ammonia with a 1.53 µm DFB Diode Laser, *10th Internat. Conf. on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Rome, I, August 23-27 1998 Sonderband AIP* (1998) 126-128.
- Miklos A., P. Hess, A. Romolini, C. Spada, A. Lancia, S. Kamm, und S. Schäfer, Measurement of the ( $\nu_2+2\nu_3$ ) Band of Methane by Photoacoustic and Long Path Absorption Spectroscopy, *10th Internat. Conf. on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Rome, I, August 23-27 1998 Sonderband AIP* (1998) 217-219 .
- Möhler O., S. Kamm, K.-H. Naumann, H. Saathoff, und U. Schurath, Heterogene Reaktionen von Ozon und Stickoxiden an luftgetragenen Rußpartikeln, *Beitrag zur DPG-Tagung* (1998).
- Saathoff H., S. Kamm, O. Möhler, K.-H. Naumann, und U. Schurath, Kinetics and Mechanism of the Heterogeneous Interaction of Ozone with Soot Aerosol, *J. Aerosol Sci.* **29 Suppl. 1** (1998) 889.
- Kamm S., D. Mihelcic, O. Möhler, und U. Schurath, Soot Surface Oxidation Reactions at High Ozone and Nitrogen Dioxide Concentrations, *Geophys. Res. Abstracts* **1(2)** (1999) 506.

- Kamm S., D. Mihelcic, O. Möhler, und U. Schurath, Volatilisation of Soot by Ozone and NO<sub>2</sub>- A Temperature Dependent Study, *3. Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject Chemical Mechanisms Development- CMD*, Aachen, September 20-22 (1999) 240-243.
- Kamm S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, und U. Schurath, The Heterogeneous Reactions of Ozone with Soot Aerosol, *Atmospheric Environment*, **33** (1999) 4651-4661.
- Naumann K.-H., S. Kamm, O. Möhler, N. Riemer, H. Saathoff, B. Vogel, H. Vogel, F. Fiedler, und U. Schurath, Aerosolkammeruntersuchungen und Modellrechnungen zum Einfluss heterogener Reaktionen von Spurengasen an Rußpartikeln auf die Chemie der Atmosphäre, *Bunsentagung* (1999).
- Saathoff H., S. Kamm, O. Möhler, K.-H. Naumann, und U. Schurath, Heterogeneous Interaction of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub> and HO<sub>2</sub> with Soot Aerosol, *Geophys. Res. Abstracts* **1(2)** (1999) 502.
- Saathoff H., S. Kamm, O. Möhler, K.-H. Naumann, A. Nink, und U. Schurath, Reactions of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub>, and HO<sub>2</sub> with Soot Aerosol, *Proc. of the 2. Workshop of the EUROTRAC-2 Subproject CMD* (1999) 215-218.
- Kamm S., M. Koyro, D. Mihelcic, O. Möhler, K.-H. Naumann, und U. Schurath, Volatilisation and surface oxidation processes with high NO<sub>2</sub> concentrations, *Proc. of Eurotrac 2 Symp.* (2000) eingereicht.