

# Mikropartikelemissionen von Verbrennungsmotoren mit Abgasreinigung – Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in der Umweltanalytik

Von Robert Schlögl\*, Gerhard Indlekofer und Peter Oelhafen

In den letzten fünfzehn Jahren wuchs die Einsicht in die Notwendigkeit eines effizienten Umweltschutzes. Konkrete Maßnahmen setzen allerdings eine umfassende Analyse der gegebenen Umweltsituation und die Abschätzung sowohl der positiven Auswirkungen als auch der Risiken einer geplanten Veränderung voraus. Dies ist nur in einer fachübergreifenden Zusammenarbeit naturwissenschaftlicher Disziplinen möglich. Beispielsweise wird zur Eindämmung der neuartigen Waldschäden die Entgiftung der Abgase von Kraftfahrzeugen als vorrangig erachtet, und die Dreiwegekatalysatortechnik wird dabei gegenwärtig als ein geeignetes Mittel angesehen. In diesem Beitrag wird über Versuche berichtet, die chemische Konstitution von Mikropartikeln, die aus Verbrennungsmotoren emittiert werden, aufzuklären und eventuelle Veränderungen dieser Emission durch den Katalysator festzustellen. Da vor allem die Oberfläche dieser Partikel, also die Grenzschicht zwischen Emissionsprodukt und Umwelt, als wirksamer Bereich interessiert, wurde eine oberflächenempfindliche Methode aus der Festkörperphysik, die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS oder ESCA), erstmals in der Umweltanalytik eingesetzt. In diesem Beitrag werden vor allem die Meß- und Interpretationsmöglichkeiten behandelt. An eine Beschreibung der Versuchsbedingungen schließt sich eine Diskussion der Ergebnisse zweier Meßreihen an Diesel- und Ottomotoren, die in ihren Abgaswegen mit Rußfiltern bzw. Dreiwegekatalysatoren ausgerüstet waren, an. Der Beitrag möchte auch dazu anregen, XPS verstärkt in der Umweltanalytik einzusetzen.

## 1. Einleitung

Die Wirkung von Katalysatoren zur Abgasreinigung bei Motoren auf die wesentlichen schädlichen Komponenten des Abgases wird schon längere Zeit ausführlich untersucht<sup>[1,2]</sup>. Nebenwirkungen des Katalysators wie die Emission von Metallmikropartikeln (kleiner etwa 50 nm) und die Veränderung der emittierten organischen Moleküle sind weniger gut bekannt. Dies wird einerseits darauf zurückgeführt, daß Untersuchungen in den USA vor etwa zehn Jahren ergaben, daß die Nebeneffekte unbedenklich seien<sup>[2]</sup>; andererseits eignen sich die bisherigen Untersuchungsmethoden hauptsächlich für die gasförmigen Abgase, und gleich empfindliche Verfahren für die Analyse von kleinen, festen Teilchen im Abgas sind weniger gut bekannt<sup>[3]</sup>.

Dieser Fortschrittsbericht zeigt erste Ergebnisse, die Röntgen-photoelektronenspektroskopisch gewonnen wurden. Die Methode ist in der Oberflächenphysik und in der Analytik seit langem bekannt<sup>[4]</sup>, wird jedoch in der Umweltforschung bisher nur in geringem Maß eingesetzt, z. B. in den USA<sup>[5]</sup>. Nach den Möglichkeiten und Grenzen von XPS in der Umweltanalytik und den experimentellen Bedingungen werden im Hauptteil die Meßergebnisse beschrieben. Sie stammen von Untersuchungen der Abgase eines mit verschiedenen Rußfiltern ausgerüsteten, stationären Dieselmotors und der Emissionen eines PKW mit Dreiwegekatalysator in einem Feldversuch und ermöglichen Aussagen über den Bindungszustand von Elementen an der Oberfläche der emittierten Teilchen. Die Ergebnisse

werden nach Elementen geordnet dargestellt, und das Hauptgewicht wird dabei auf qualitative Informationen gelegt. Zum einen weil die Quantifizierung theoretisch-methodisch schwierig ist (siehe Abschnitte 2.2 und 4), zum anderen weil andere Methoden der Oberflächenphysik (Auger-Elektronenspektroskopie oder Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) etwa) wesentlich besser quantifizierbare Resultate liefern. Da die klassische Umweltanalytik ohnehin die quantitativen Aspekte betont, ist es nützlich, diese quantitativen Resultate mit Aussagen über den chemischen Bindungszustand zu verbinden, um so feste Emissionen charakterisieren und ihre Wirkung würdigen zu können.

Dieser Beitrag will vor allem Wege zur Interpretation von Meßwerten zeigen und weniger konkrete Aussagen zum Problem der Mikropartikelemission machen, da wegen des sehr zeit- und arbeitsintensiven Verfahrens keine statistische Absicherung der Befunde möglich war. Zum Schluß wird eine mögliche Wirkung der emittierten Mikropartikel, die bisher relativ wenig Beachtung gefunden hat, kurz diskutiert.

## 2. Die Methode

### 2.1. Die Photoemission als Grundlage für XPS

Unter Photoemission versteht man das Freisetzen von Elektronen durch Wechselwirkung von Photonen mit Atomen. Je nach der Größe der Energie unterscheidet man Photoemission aus Valenzzuständen (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, UPS, typische Photonenenergie 10 bis 50 eV) und aus energetisch tiefliegenden Rumpfbitalen (core levels; Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, XPS, typische Photonenenergie 1200 bis 1500 eV). Die kinetische Energie eines freigesetzten Elektrons kann unter

\* Dr. R. Schlögl [\*], G. Indlekofer, Priv.-Doz. Dr. P. Oelhafen  
Universität Basel, Institut für Physik  
Klingelbergstraße 82, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*] Neue Adresse: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4, D-1000 Berlin 33

stark vereinfachenden Annahmen in seine Bindungsenergie umgerechnet werden: Man setzt die Summe aus kinetischer Energie und Bindungsenergie der (monochromatischen) Anregungsenergie gleich.

Diese experimentelle Bindungsenergie der Elektronen, die von der quantenmechanisch definierten Dissoziationsenergie bei Rumpfstufen um typischerweise etwa 5% abweicht, enthält Informationen über die Kernladungszahl des Atoms (Elementaranalyse) und durch Feinwechselwirkungen auch über seine chemische Umgebung (chemische Verschiebung; Elektronenspektroskopie in der chemischen Analyse, ESCA). UPS-Daten können Informationen über die Struktur der Molekülorbitale oder Elektronenbänder einer Probe geben.

Aus einem Photoelektronenspektrum ist die Anzahl von Elektronen ( $Y$ -Achse) einer bestimmten Bindungsenergie ( $X$ -Achse) abzulesen. Da das einfache Bild, nach dem ein Photon ein Elektron aus einem Orbital herausschlägt und dieses dann wechselwirkungsfrei das Atom in etwa  $10^{-15}$  s verläßt, nur sehr näherungsweise gilt, haben die Spektren wegen einer Vielzahl von Kopplungs- und Relaxationsprozessen eine komplizierte Form. Dies äußert sich außer in charakteristischer Feinstruktur häufig in einer Linienbreite von bis zu etwa fünfmal der Breite der Anregungsstrahlung (XPS, etwa 1 eV).

Abbildung 1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. Da Elektronen eine sehr geringe freie Weglänge in jeder Art von Materie haben, müssen die Experimente im Ultrahochvakuum ausgeführt werden. Dadurch werden auch Störungen durch adsorbierte Substanzen vermieden. Die Informationen in den Spektren stammen bei festen Proben wegen der geringen freien Weglänge nur aus einer Tiefe von einigen Atomlagen.

Die elektrisch leitende Probe wird im XPS-Experiment mit monochromatischen Röntgen-Strahlen einer Leistung von typischerweise 250 W bestrahlt. Die emittierten Elek-

tronen werden unter einem großen Raumwinkel auf den Eintrittsspalt des normalerweise elektrostatischen hemisphärischen Analysators abgebildet. Durch Anlegung einer kontinuierlich veränderlichen Spannung an die halbkugelförmigen Elektroden des Kondensators, den der Analysator darstellt, gelangen jeweils nur Elektronen einer Energie (die der angelegten Spannung proportional ist) auf den Detektor, der oft ein Photomultiplier ist. Analysator und Detektor werden heute von einem leistungsfähigen Kleinrechner gesteuert, der außer der Akkumulation von Spektren auch eine mathematische Aufbereitung der Daten durch Glätten, Untergrundkorrektur, Integration und Entfaltung ermöglicht.

## 2.2. Die praktische Anwendung

Mit XPS kann eine Oberfläche (bis in etwa 1–2 nm Tiefe) auf alle chemischen Elemente außer Wasserstoff qualitativ und im Prinzip auch quantitativ untersucht werden. Weiterhin werden Informationen über die chemische Umgebung eines Elements erhalten ("speciation"). Unsere Studie wurde unter Bedingungen durchgeführt, die keine Probenvorbereitung erforderten. Das Untersuchungsobjekt wurde in eine Ultrahochvakuumkammer gebracht; deshalb wurden in einer Messung bei Raumtemperatur nur die nichtflüchtigen Bestandteile der Oberfläche erfaßt. Dadurch ist die Methode komplementär zu den hergebrachten gasanalytischen Verfahren. Möchte man flüchtige Komponenten ebenfalls erfassen, so kann dies durch Kühlen der Probe auf zum Beispiel 78 K erreicht werden.

Die elementabhängige Erfassungsgrenze liegt etwa zwischen 0.1 und 1.0 % Oberflächenkonzentration. Eine Vorbedingung für die Anwendung der Methode ist eine endliche elektrische Leitfähigkeit der Probe; dies konnte bisher bei allen Proben erreicht werden.

Ein besonderer Vorteil von XPS ist die extreme Oberflächenempfindlichkeit; dadurch wird selektiv der chemische Zustand der Grenzfläche zwischen einem emittierten Feststoffpartikel und seiner Umwelt untersucht, so daß dessen katalytisches Potential beurteilt werden kann. Es ist beispielsweise bekannt<sup>[6]</sup>, daß feste Partikel Träger für toxische Substanzen sein können, d.h. eine bedenkliche Substanz gelangt angereichert an der Oberfläche eines harmlosen Feststoffs in die Umwelt. Mit anderen analytischen Methoden wie der spektroskopischen Analyse mittels Desorption oder der Elementaranalyse muß diese Substanz in hoher Verdünnung im Trägermaterial bestimmt werden<sup>[7]</sup>, während mit der hier vorgestellten Methode etwa die Bedeckung eines Trägerpartikels mit einer Monoschicht bequem nachweisbar und ihre Zusammensetzung charakterisierbar ist.

Im Gegensatz zur guten Tiefenauflösung steht die geringe Ortsauflösung in der Ebene. Die vorgestellten Messungen summieren über eine Fläche von ca.  $5 \times 10 \text{ mm}^2$ . Dadurch ergibt sich zwar eine gute statistische Mittelung über sehr viele Teilchen (typische Analyse), aber Aussagen über die Beschaffenheit einzelner Partikel sind nicht möglich.

Die XPS-Analyse des chemischen Bindungszustands eines Elements führt bei Metallen im allgemeinen zu klaren Aussagen. Dagegen kann bei organischen Substanzen nur die Verbindungsklasse (z. B. aromatisch, aliphatisch, hete-

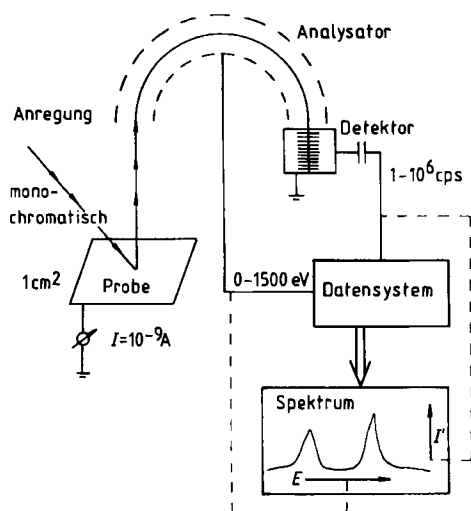


Abb. 1. Schematische Darstellung des Photoemissionsexperiments. Die Anregungsstrahlung ist meist die auch von uns verwendete charakteristische Röntgen-Strahlung eines leichten Elements (Mg oder Al). In speziellen Fällen wird die Linienbreite dieser Strahlung durch einen Kristallmonochromator auf etwa ein Drittel der natürlichen Linienbreite von 1 eV reduziert. Neuerdings wird vermehrt Synchrotronstrahlung zur Anregung von Photoemission eingesetzt. Die gestrichelten Linien geben den Zusammenhang von Abszisse und Ordinate des Spektrums mit den Hauptkomponenten der Apparatur an. Häufig wird die kinetische Energie der Elektronen auch mit einem zylindrischen Spiegelanalysator bestimmt. cps = counts per second,  $I'$  = Intensität.

rosubstituiert) bestimmt werden. Da jedoch die Gefahr einer Veränderung der Probe unter den XPS-Meßbedingungen viel geringer ist als bei der Probenaufbereitung für klassische Hochleistungstrennmethoden<sup>[5,7]</sup>, kann XPS auch hier ergänzend eingesetzt werden.

Dank der guten Tiefenauflösung der Methode werden nur die obersten Atomlagen studiert, die häufig mit keiner anderen Technik „sichtbar“ gemacht werden können. Die im Mikroskop sichtbare Oberfläche entspricht demgegenüber einer viel dickeren Schicht aus einem Festkörper, so daß sich oft Unterschiede zwischen der sichtbaren Oberfläche und der mit XPS charakterisierten Oberfläche ergeben. Beispielsweise kann ein dünner Film von aromatischen Kohlenwasserstoffen (unsichtbar) auf einem Rußpartikel durch XPS nachgewiesen werden. Durch wiederholtes Abtragen der äußeren Atomschichten, z. B. durch kontrollierten Beschuß mit Edelgas-Ionen, kann der Aufbau einer Schicht auf den Partikeln von außen nach innen verfolgt werden (Tiefenprofil)<sup>[8]</sup>. Durch den ungleichmäßigen Aufbau der Partikel sind einer quantitativen Interpretation enge Grenzen gesetzt, die allerdings durch das elektronenmikroskopische Studium der Morphologie teilweise zu überwinden sind<sup>[9]</sup>.

Problematisch ist eine absolute Quantifizierung der Resultate (z. B. als Emission in mg pro km). Sie wird in vielen Fällen durch konventionelle Analysenmethoden besser erreicht<sup>[3]</sup>, und solche Resultate können dann zusammen mit den aus XPS erhaltenen Informationen über Bindungszustand und Tiefenverteilung besser interpretiert und in ihrer Bedeutung für die Umwelt sicherer gewichtet werden<sup>[5,8]</sup>.

Wesentlich präziser sind relative quantitative Vergleiche zwischen verschiedenen Elementen auf der gleichen Probe oder derselben Elemente nach verschiedenen Behandlungen der gleichen Probe (Aufheizen, Ionenätzen). Es zeigte sich, daß sowohl die Bedeckung der Testplättchen mit emittierten Stoffen als auch der Aufbau dieser Partikel selbst heterogen ist. Damit ist es nicht sinnvoll, aus den für einige Atomlagen Tiefe ermittelbaren Zusammensetzungen auf die Gesamtheit der Emission zu schließen.

Bei der hier vorgestellten Untersuchung wurde durch die Art der Probenahme bewußt nur der mengenmäßig kleine Anteil der Mikropartikel<sup>[3b]</sup> ausgewählt. Rasterelektronenmikroskopisch wurde festgestellt, daß sich im allgemeinen (bis auf die Dieselmotorsproben) kaum Partikel größer als 50 nm auf den benutzten Testplättchen befanden. Solch kleine Partikel sind quantitativ nur bedingt charakterisierbar<sup>[3b]</sup>, was jedoch wegen des weitgehend qualitativen Charakters unserer Untersuchungsmethode nicht störte. Nur dürfte es daher schwierig sein, einen begründeten Zusammenhang zwischen den quantitativen Ergebnissen dieser Messungen und den Analysen der Gesamtfeststoffanteile anzugeben. Andererseits sind Mikropartikel wegen des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen hinsichtlich Grenzflächeneffekten wie der heterogenen Katalyse besonders interessant.

Die Experimente wurden folgendermaßen durchgeführt: Ein an der Oberfläche reinstes, leitfähiges Substrat (Testplättchen) wurde dem zu untersuchenden Abgasstrom ausgesetzt. Dabei werden die Mikropartikel teilweise auf der Oberfläche abgelagert. Nach Beendigung der Exposition wurden die Plättchen in einem XPS-Spektrometer (Leybold Heraeus LHS-10, Mg-Anregung, 240 W Anodenver-

lustleistung) analysiert. Die Energieskala wurde mit der  $Au4f_{7/2}$ -Linie bei 84.0 eV kalibriert. In allen Abbildungen ist als Energieskala die Bindungsenergie  $E_b$  in eV angegeben. Im Laufe der Untersuchungen erwiesen sich Gold-, Aluminium- und Graphit-Testplättchen in der Größe 9 mm × 13 mm × 0.5 mm als geeignet. Kontrollexperimente stellten sicher, daß nach entsprechender Reinigung nur das Element und sein Oxid nachweisbar waren. Die Plättchen wurden den Abgasströmen in einem Winkel von etwa 45° ausgesetzt. Bei den Experimenten mit dem Dieselmotor waren Testplättchen und Rußfilter etwa 1.5 m hinter dem Auspuffkrümmer angeordnet, beim PKW wurden die Plättchen etwa 10 cm vor dem Ende des Auspuffs montiert.

Die verschiedenen Partikel haften auf den verschiedenen Testplättchen unterschiedlich gut: Aluminium eignet sich besonders für die anorganischen Bestandteile; auf Graphit werden manche anorganische Partikel in viel kleinerer Konzentration als auf Aluminium gefunden, dagegen sind die Spektren der organischen Bestandteile besser differenziert, und jede Gefahr einer Nachreaktion mit dem heißen Aluminiumoxid auf dem Testplättchen ist ausgeschlossen. Gold, auf dem die zu untersuchenden Partikel deutlich schlechter haften, wurde als Vergleichsplättchen gemeinsam mit einem Testplättchen aus Aluminium exponiert und für die Aufnahme der Platinspektren, die stark von den Aluminiumspektren beeinflusst werden (siehe Abschnitt 4.6), benutzt.

Optimal ist eine Expositionszeit, die eine ausreichende Bedeckung gewährleistet, die Deposition einer zu dicken Schicht aber verhindert. Denn so wird sowohl eine ungenügende Signalintensität als auch eine elektrostatische Aufladung bei stark verminderter Emissivität verhindert. Deshalb war beispielsweise ein Langzeittest über 10000 km mit einem Ottomotor nicht mehr auswertbar.

Die Aufnahme der Spektren erfordert lange Meßzeiten. Nach Erreichen des Ultrahochvakuums (etwa  $10^{-9}$  mbar) am Probenort wurden 20 h für die Aufnahme eines Übersichtsspektrums (alle Elemente, geringe Auflösung) und bis zu 100 h für Detailmessungen (ein Element, hohe Auflösung) aufgewendet. Die Spektren wurden akkumuliert. Durch Vergleich der zwischengespeicherten Daten wurden gelegentliche Zersetzungen der Proben erkannt und eliminiert. Der Rechner wurde auch zum Glätten, zur Integration und zur Untergrundsubtraktion verwendet. Da die Linienform der Spektren wesentliche Informationen enthält, wurden die Daten so wenig wie möglich manipuliert, und die Darstellung möglichst unveränderter Rohspektren wurde vorgezogen (nur eine lineare Untergrundkorrektur wurde vorgenommen). Bei einigen Spektren wurden von den Rohdaten die Satellitenanregungen der Mg-Röntgenquelle subtrahiert (Abb. 3, 15–17).

### 3. Die Probenquellen

#### 3.1. Dieselmotor mit verschiedenen Rußfiltern

Ein stationärer Vorkammerdieselmotor wurde mit verschiedenen Rußfiltern ausgerüstet. Dabei handelte es sich entweder um einen Keramikkörper ( $Al_2O_3$ – $MgO$ – $SiO_2$ ) mit aktivierenden Metallzusätzen oder um einen edelme-

tallimprägnierten Monolithen. Diese Filter (Corning) halten nicht nur die Rußpartikel zurück, sondern verbrennen sie auch zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die dazu benötigte Aktivierungsenergie liefern katalytische Prozesse wie die Dehydrogenierung von Kohlenwasserstoffen (Rußfilter als Katalysator). Es wurden Proben des Rußniederschlags auf den Wänden der Auspuffanlage vor und nach dem Rußfilter untersucht. Weiterhin wurden Testplättchen aus reinstem Kohlenstoff (HOPG-Graphit) jeweils unmittelbar vor und nach dem Filter sowie am Ende der Auspuffanlage in den Gasweg gebracht und typischerweise 16 h dem Abgas exponiert.

### 3.2. Ottomotor mit Dreiwegekatalysator (TWC)

Eine ausführliche Meßreihe wurde an einem Serien-PKW mit Dreiwegekatalysator durchgeführt. Die Funktionsfähigkeit des Katalysators wurde während der ca. 7000 gefahrenen km anhand des  $\text{CO}$ -Emissionswerts kontrolliert. Während verschiedener Belastungsphasen (Kaltstart, Stadtfahrten, Bergfahrt, Autobahnfahrt) wurden Testplättchen aus Aluminium oder aus Aluminium und aus Graphit am Luftfilteransaugstutzen und am Auspuffende montiert. Messungen an den Auspufftestplättchen ergaben Temperaturen bis zu  $620^\circ\text{C}$  auf der Oberfläche. Eine Übersicht über die Versuchsbedingungen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Herkunft der im folgenden beschriebenen Proben.

Probe	Ort der Probenahme	Material des Testplättchens [a]	Motor	Betrieb
1	Filterhalterung	Indium	Diesel	500 h
2	vor Filter 1 [b]	Graphit	Diesel	16 h Last
3	nach Filter 1 [b]	Graphit	Diesel	16 h Last
4	vor Filter 2 [c]	Graphit	Diesel	16 h Last
5	nach Filter 2 [c]	Graphit	Diesel	16 h Last
6	Auspuff	Aluminium	Otto	Autobahn + Stadt, 200 km
7	Auspuff	Aluminium	Otto	Kaltstart + Warmlauf
8	Ansaugstutzen	Aluminium	Otto	Autobahn, 550 km
9	Auspuff	Aluminium	Otto	Autobahn, 550 km
10	Auspuff	Graphit	Otto	Autobahn, 550 km
11	Auspuff	Aluminium	Otto	Stadtfahrt, 80 km
12	Auspuff	Aluminium	Otto	Autobahn + Stadt, 100 km
13	Auspuff	Aluminium	Otto	Bergfahrt, 200 km

[a] Der Ottomotor war mit einem Dreiwegekatalysator ausgerüstet. [b] Ohne Edelmetallbeschichtung. [c] Mit Edelmetallbeschichtung.

## 4. Ergebnisse

Die Ergebnisse für beide Abgasreinigungssysteme werden nach Elementen geordnet verglichen, nachdem qualitative Übersichtsspektren und die Quantifizierbarkeit der Resultate besprochen sind. Diese Gliederung wurde gewählt, da sie der Reihenfolge entspricht, in der die Ergebnisse während einer Analyse erhalten werden.

### 4.1. Die Übersichtsspektren

Zur qualitativen Analyse wurden Übersichtsspektren aufgenommen. Abbildung 2 zeigt Ausschnitte für ein Testplättchen nach dem beschichteten Dieseldieselrußfilter (Probe 5) und für Ruß von der Metallwandung der Filterhalterung (Probe 1). In Tabelle 2 sind die gefundenen Elemente zusammengefaßt. Die Mengen werden bewußt nur halbquan-

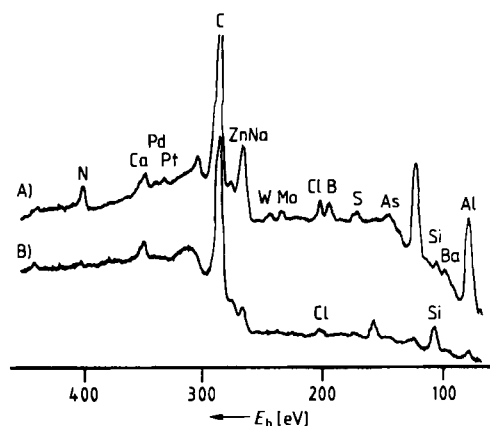


Abb. 2. Übersichtsspektrum von Dieseldieselruß. A) Testplättchen, das dem Abgas ausgesetzt war (Probe 5). B) Probe des Rußniederschlags im Auspuff (Probe 1).

Tabelle 2. Elemente auf dem Testplättchen mit Probe 5.

Element	nachgewiesene core levels [a]	Oberflächenkonzentration [b]
O	1s	c
C	1s	c
Al	2s, 2p	c
Ca	2s, 2p	b
N	1s	b
Zn	2p, Auger	b
S	2s, 2p	b
Pd	3d	a
Pt	4p, 4d	a
W	3d, 4d	a
Mo	3d, 4p	a
Cl	2p, 2s	a
B	1s	a
Si	2s, 2p	a
Ba	3d, 4d	a
As	3p, Auger	a
Se	3p, 3d	a

[a] Die nachgewiesenen core levels entsprechen nicht notwendigerweise den ideal zum Nachweis geeigneten Linien, wohl aber denen, die unzweideutig zugeordnet werden konnten. [b] Konzentrationen: a = zwischen der Nachweisgrenze und 5%; b = zwischen 5% und 20%; c = Hauptbestandteil.

tativ angegeben, da der genauen Berechnung einige physikalische Annahmen über die Photoemission zugrunde gelegt werden müßten, die in einem so komplexen System nicht von vorne herein gerechtfertigt sind (siehe Erläuterungen zu Tabelle 3). Im einzelnen fallen folgende Punkte auf:

- Probe 5 enthält viele Elemente in einer höheren Oberflächenkonzentration als der Ruß (Probe 1). Dies ist trotz der unterschiedlichen Schichtdicke der beiden Präparate signifikant, da die Emissivität beider Proben, gemessen am inelastischen Streuuntergrund, etwa gleich war. Die auf den Kohlenstoffpeak bezogenen Peakflächen weisen darauf hin, daß der Ruß hauptsächlich mit Calciumsilicat verunreinigt ist. Insbesondere sind kaum Schwermetalle enthalten, und auch der Stickstoffgehalt ist auffallend gering.
- Auf dem Testplättchen findet sich als hauptsächliche anorganische Komponente Aluminium in Form von Aluminiumoxid. Bei den Nichtmetallen verwundern die hohen Konzentrationen an Stickstoff und Schwefel, die nicht durch gasförmige Bestandteile der Proben wie  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NO}_x$  erklärt werden können, denn weder das

Evakuieren auf  $10^{-9}$  mbar noch ein nachfolgender kurzer Beschuß mit  $\text{Ar}^{\oplus}$ -Ionen veränderte die zugehörigen Peaks.

- c) An Edelmetallen lassen sich Pd und Pt nachweisen. Die intensivsten Linien von Pt (4f) und Pd (3d) werden von den Linien anderer Elemente verdeckt.
- d) Die Elemente Zn, Ce (Signal hier von Al-Signal überlagert), W, Mo und As wurden auch in Teilspektren außerhalb des Energiebereichs von Abbildung 2 nachgewiesen.

Abbildung 3 ist ein Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum des Testplättchens mit Probe 6 (Ottomotor). Diese Probe ist typisch für alle untersuchten Proben und wird daher im folgenden ausführlich diskutiert. Das hochaufgelöste Spektrum belegt die Anwesenheit vieler Elemente. Die meisten dieser Elemente treten weitgehend unabhängig von der Anwesenheit des Abgasreinigungssystems auf und sind auch in Emissionen aus einem herkömmlichen PKW nachweisbar. Dies zeigte sich unter anderem beim Vergleich der Übersichtsspektren von Testplättchen, die jeweils zur gleichen Zeit im Ansaugweg des Luftfilters und im Auspuff des Katalysator-PKW installiert waren. Deutlich sichtbar ist nach Satellitensubtraktion die  $\text{Pt}4f_{7/2}$ -Linie bei ca. 70 eV, die eindeutig auf den Dreiwegekatalysator zurückzuführen ist: In keiner Probe der für den Motor angesaugten Luft wurde Platin nachgewiesen. Auffällig ist bei diesen Analysen der intensive  $\text{Pb}4f$ -Doppelpeak, der ca. 20% der Gesamtintensität des Spektrums ausmacht.

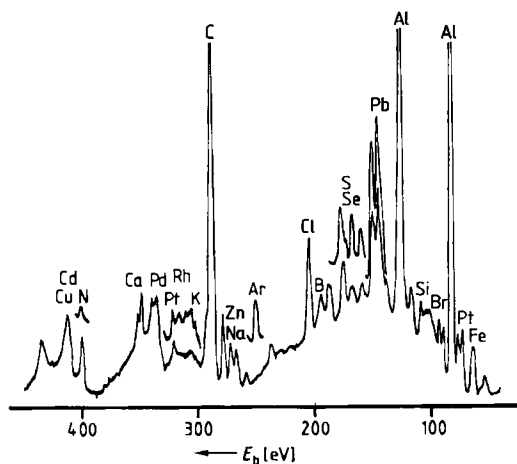


Abb. 3. Übersichtsspektren des Testplättchens mit Probe 6. Zur vollständigen Zuordnung der Signale siehe Tabelle 3. Die ausschnittsweise abgebildete obere Kurve zeigt die Veränderung der Oberflächenbelegung nach Beschuß mit  $\text{Ar}^{\oplus}$ -Ionen.

Tabelle 3 zeigt die Auswertung des Spektrums. Da ein Aluminium-Testplättchen verwendet wurde, kann die Aluminiumkonzentration in dieser Probe nicht quantitativ bestimmt werden (qualitativ wurde Aluminium mit einem parallel exponierten Graphitplättchen nachgewiesen). Die Konzentrationsangaben für die Edelmetalle stammen aus Kurvenzerlegungen der mit anderen Linien überlagerten Edelmetall-3d- und -4f-Teilspektren. Diese Mengenbestimmung ist mit einem Fehler von etwa 25% behaftet, der hauptsächlich auf die Unsicherheit bei der Kurvenzerlegung zurückzuführen ist. Zur Berechnung der Elementkonzentrationen mußten gleiche Austrittstiefen für alle Ele-

mente und das Fehlen eines Einflusses der rauen und unregelmäßigen Plättchenoberfläche auf die beobachteten Intensitäten angenommen werden.

Tabelle 3. Zusammensetzung der äußeren Oberfläche des Plättchens mit Probe 6.

Bindungsenergie [eV] [a]	core level	relative Konzentration [Atom-%] [b]
1024	Zn 2p	0.2
937	Cu 2p	1.2
784	Co 2p	0.2
712	Fe 2p	1.0
644	Mn 2p	0.2
532	O 1s	10.2
439	Ca 2s	—
415	Cu, Auger	—
408	Cd 3d	0.7
400	N 1s	3.9
353, 349	Ca 2p	3.1
342, 337	Pd 3d	0.4
335, 317	Pt 4d	—
312, 307	Rh 3d	0.8
286	C 1s	25.6
271	Cl 2s	Spuren
265	Zn, Auger	Spuren
257	Ba 4s	Spuren
235	Mo 3d	2.4
227	S 2s	Spuren
201	Cl 2p	8.1
191	B 1s	1.3
182	Ba 4p, Zr 3d	Spuren
164, 171	S 2p	7.5
155	Si 2s	Spuren
145, 140	Pb 4f	1.9
132	P 2p	Spuren
104	Si 2p	5.9
103, 99	Hg 4f	0.5
94	Fe 3s	Spuren
71	Pt 4f	0.4
57	Fe 3p, Hg 5p	Spuren
48	Rh 4p	Spuren

[a] Schwache Auger-Linien und überlappende Peaks wurden bei der Auswertung möglichst nicht berücksichtigt. Daher sind nicht alle Bindungsenergien aufgelistet, die gemessen wurden. [b] Die Differenz zu 100% ist Aluminium ( $\text{Al}2p$ , ca. 74 eV) zuzuordnen.

In Abbildung 3 sind auch diejenigen Bereiche des Spektrums gezeigt, die sich nach Ätzen mit  $\text{Ar}^{\oplus}$ -Ionen (5 min, 5 kV, 10 mA,  $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) deutlich verändert hatten. Von einer einheitlichen und glatten Oberfläche wären durch das Ätzen etwa 6 nm abgetragen worden. Deutlich zurück gingen die Konzentrationen an Kohlenstoff und an Stickstoff (als organische Verbindungen angereichert an der äußeren Oberfläche gemäß ihrer Flüchtigkeit). Der deutliche  $\text{Ar}2p$ -Peak deutet auf die Anwesenheit von weichem, graphitischem Kohlenstoff hin, da dieser implantiertes Argon besonders gut bindet. Schließlich kommen Schwefel, Selen, Brom (an Signal außerhalb des Bereichs von Abb. 3 untersucht) und Blei nach dem Ionenätzen in veränderter Form (andere chemische Verschiebung) und mit einem höheren Anteil vor. Wegen der bekannten Empfindlichkeit vieler Verbindungen dieser Elemente auf Ionenätzen werden diese Veränderungen nicht weiter diskutiert.

Tabelle 4 zeigt, welche Elemente von uns und welche nach Standardverfahren unter vergleichbaren Emissionsbedingungen in katalysatorgereinigten PKW-Abgasen nachgewiesen wurden<sup>[9]</sup>. Generell ist die Übereinstimmung gut. Allerdings konnten die core levels der Alkalimetalle nicht für eine quantitative Bestimmung genutzt werden

Tabelle 4. Vergleich der Partikelanalysen mit konventionellen Methoden (Tabelle G2 in [9]) und XP-spektroskopisch [a].

Element	Nachweis	
	konventionell	XPS
Cr	—	—
Pb	+	+
Mn	—	+
As	—	—
Hg	—	+
Br	+	+
P	+	+
Si	+	+
Cd	—	+ [b]
Al	+	+
S	+	+
Na	+	—
F	—	—
Mg	+	+
K	+	—
Cl	+	+
Pt	—	+
Zn	+	+
Cu	+	+
Ni	—	—

[a] Vergleichsbasis: Probe 6. [b] Eventuell aus Reifenabrieb, tritt daher bei einem Rollenprüfstandversuch nicht auf.

(qualitativ wurden Kalium und Natrium gefunden). Die konventionellen Verfahren zeigten dagegen keine Edelmetalle an. Wir vermuten, daß Ursache dafür die unterschiedlich großen Partikel in den Untersuchungen und unterschiedliche Empfindlichkeiten der Methoden sind. Ein genauer quantitativer Vergleich sollte nicht gezogen werden, da die Emissionsquellen (US-PKW/europäischer PKW), die Schmier- und Kraftstoffe sowie die Lastbedingungen unterschiedlich sind.

#### 4.2. Die Kohlenstoffspektren

Abbildung 4 zeigt die C1s-Spektren des Testplättchens mit Probe 5 und von Probe 1 (nach dem edelmetallimprägnierten Rußfilter) sowie das C1s-Spektrum eines Testplättchens nach Exposition hinter einem unbeschichteten Dieselrußfilter (Probe 3). Die Spektren der Proben 3 und 5 stammen nicht vom Graphitplättchen, zu dem ein Signal bei 283.8 eV mit der ca. 100fachen Intensität der übrigen

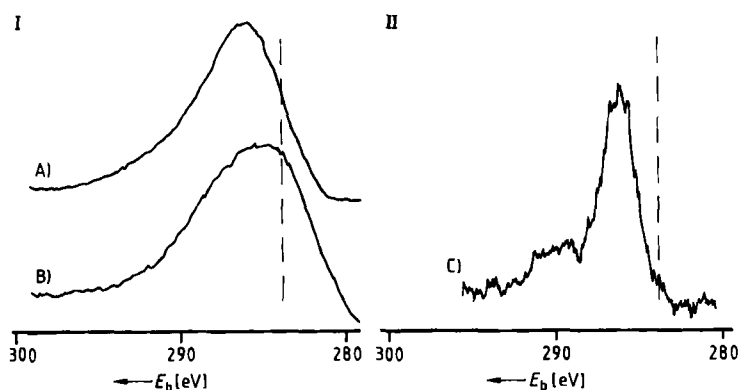


Abb. 4. C1s-Spektren von Testplättchen, die dem Dieselabgas hinter verschiedenen Rußfiltern (I mit, II ohne Edelmetallimprägnierung) ausgesetzt waren. A) Probe 5. B) Probe 1. C) Probe 3. Der Einfluß der Edelmetallimprägnierung ist deutlich zu erkennen (gemessen mit pass energy 100 eV). Die gestrichelte Linie markiert die C1s-Bindungsenergie von Graphit.

Linien gehört (Referenzlinie in Abb. 4). Rasterelektronenmikroskopisch wurde eine dichte Bedeckung der Oberfläche der Testplättchen mit Probenpartikeln festgestellt. (Die Emissionen aus dem Ottomotor dagegen waren wegen der mittleren Teilchengröße von unter 100 nm kaum auf den Testplättchen zu erkennen.)

Die Spektren in Abbildung 4 lassen sich folgendermaßen interpretieren: Der Ruß enthält wesentliche Anteile nicht-graphitischer Kohlenstoffverbindungen (Signal-schwerpunkt bei Bindungsenergien, die größer sind als die Graphitbindungsenergie). Vergleicht man die breite, asymmetrische Linienform der Spektren (Halbwertsbreite 4.2 eV) mit der von Spektren einiger aromatischer Modellkohlenwasserstoffe (Abb. 5), so läßt sich folgern, daß zumindest zum Teil aromatische Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche vorhanden sind. Die komplexe Linienform, die als „Fingerabdruck“ für die Substanzklasse der Arene interpretiert wird, ist in den intensiven, charakteristischen Energieverlusten („shake up“ und „shake off“) dieser Substanzklasse begründet<sup>[10]</sup>. Ein Arengemisch führt durch Überlagerung der charakteristischen Strukturen zu der beobachteten breiten und asymmetrischen Bande, in der das Teilspektrum von rußartigem Kohlenstoff (Abb. 4 II) untergeht.

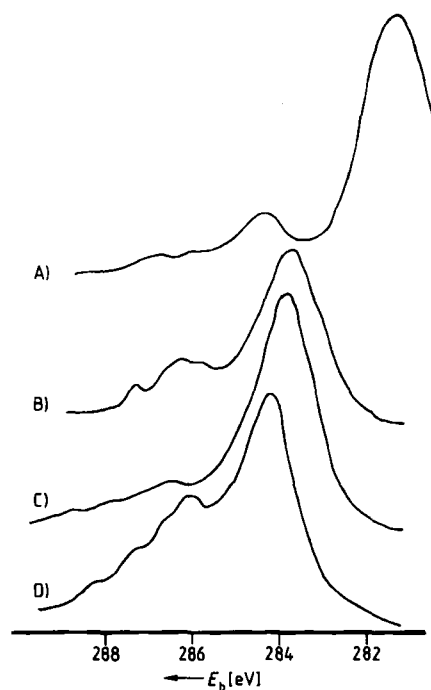


Abb. 5. C1s-Spektren einiger aromatischer Verbindungen, die als Filme auf Silberplättchen sublimiert wurden (pass energy 50 eV). A) Coronen. B) Perylen. C) Tetracen. D) Naphthalin.

Bei der Analyse der Linienform sind darüber hinaus Kohlenstoff-Heteroatom-Strukturen (C–N, C–O, C–S, C–Cl) zu berücksichtigen, die laut Heteroatomteilspektren (siehe Abschnitte 4.3–4.5) anwesend sind. Doch erklärt dies die Linienform nicht vollständig, da die chemischen Verschiebungen der C1s-Signale solcher Strukturen kleiner als die beobachtete Linienbreite sind. Zudem sind die Intensitäten der Linien in den Heteroatomteilspektren so gering, daß nur ein kleiner Teil der Gesamtintensität des C1s-Spektrums auf diese Strukturen zurückgeführt werden kann.

Da es sich bei dem Kohlenstoff auf den Testplättchen nicht um wohlgeordneten Graphit handelt (auch Röntgendiffraktometrisch belegt), existieren viele terminale Kohlenstoffatome entweder von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder auch von deren Polymerisationsprodukt – Ruß –, die im allgemeinen mit Wasserstoff oder Sauerstoff abgesättigt sind. Somit wird ein wesentlicher Teil der C1s-Signalintensität bei hoher Bindungsenergie durch Hydroxy- und Carbonylgruppen erklärbar<sup>[11]</sup>.

Der Vergleich von Abbildung 4 mit früher von uns aufgenommenen Spektren<sup>[12]</sup> und den O1s-Teilspektren (Abschnitt 4.3, Abb. 10) ergibt, daß der an den Wänden der Auspuffanlage des Dieselmotors niedergeschlagene Ruß an seiner äußeren Oberfläche mehr aromatische Kohlenwasserstoffe enthält als die Oberfläche der Testplättchen, bei denen wegen eines höheren Sauerstoffgehalts die C1s-Bindungsenergie größer ist. Auf dem Testplättchen, das sich hinter dem nicht imprägnierten Rußfilter befand, findet man praktisch keine aromatischen Kohlenwasserstoffe (schmales Signal). Klar erkennbar ist eine Schulter bei höheren Bindungsenergien, die typisch für C-O-Bindungen bei Ruß oder Graphit ist<sup>[12]</sup>.

In Abbildung 6 ist der Einfluß des edelmetallimprägnierten Rußfilters auf die Zusammensetzung der Kohlenstoffemission gezeigt. Dazu wurden die C1s-Spektren der Proben 4 und 5 mit hoher Auflösung registriert. Die beiden Testplättchen wurden zur gleichen Zeit dem gleichen Abgasstrom bei etwa gleicher Temperatur ausgesetzt. Die instrumentelle Linienverbreiterung (Analysatorfunktion und Dublett der anregenden MgK $\alpha$ -Strahlung) wurde durch Entfaltung weitgehend korrigiert. Die Halbhöhenbreiten der Linien sind mit 2.2 eV immer noch größer als in reinem

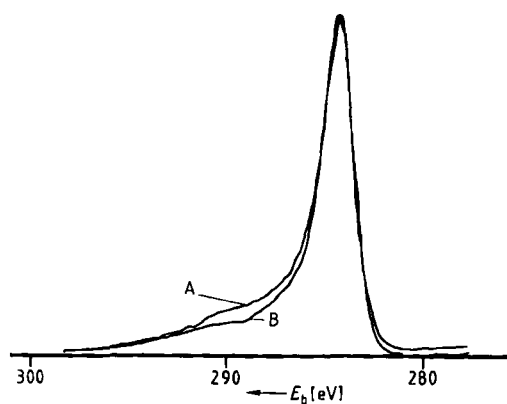


Abb. 6. Einfluß der Edelmetallbeschichtung des Dieselfußfilters auf die Struktur der emittierten Kohlenstoffverbindungen. A) Probe 5 (nach dem Filter). B) Probe 4 (vor dem Filter) (gemessen mit pass energy 25 eV).

Kohlenstoff<sup>[12]</sup>. Deutlich zu sehen ist der durch den Katalysator erhöhte Aren- und Heteroarenanteil. Die Differenz der Peakflächen zwischen 286 und 289 eV muß nicht proportional zur Menge an aromatischen Kohlenwasserstoffen sein, da gemäß Abbildung 5 die Intensität in diesem Energiebereich stark von der Struktur des Arens abhängt. Der Spektrenvergleich zeigt jedoch, daß das Gemisch der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch den Rußfilter verändert wird. Diese Veränderung war bei dem nicht imprägnierten Rußfilter nicht nachweisbar. Daraus wird geschlossen, daß die dehydrogenierende Wirkung der Edel-

metallzusätze zum vermehrten Aufbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und zum Einbau von Heteroatomen in die Moleküle führt.

Abbildung 7 zeigt das hochauflöste C1s-Spektrum des den Ottomotorabgasen ausgesetzten Testplättchens (Probe 6). Man erkennt wieder die Linienverbreiterung (Halbhöhenbreite 2.7 eV) durch Arene und Heteroarene. Durch Ionenätzen (gleiche Bedingungen wie für Abb. 3) verändert sich die Linienform, und die Menge der C-O-Strukturen nimmt ab. Dies deutet auf einen reineren Ruß mit höherem Kohlenstoffgehalt im Innern der Partikel hin.

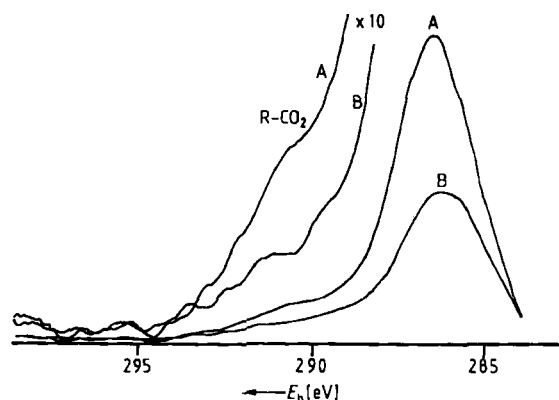


Abb. 7. C1s-Spektren von Probe 6. A) Vor, B) nach dem Ionenätzen. In der (normierten) Vergrößerung sind Strukturen durch an Heteroatome gebundene Kohlenstoffatome zu erkennen. Durch Ionenätzen werden diese Strukturen abgebaut (wie alle folgenden Spektren mit pass energy 50 eV gemessen).

Der heterogene Aufbau der Partikel aus dem Ottomotor zumindest in der Kaltstartphase läßt sich aus den Spektren der Abbildung 8 ableiten (Probe 7). Die äußere Oberfläche enthält einen hohen Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Diese lassen sich durch kurzes Ionenätzen weitgehend entfernen, während die graphitisch-aromatischen Bestandteile (rechts der Hauptlinie) und die in dieser Probe reichlich vorhandenen Oxo- und Chlorkohlenwasserstoffe (links der Hauptlinie und C12s-Peak) kaum beeinflusst werden.

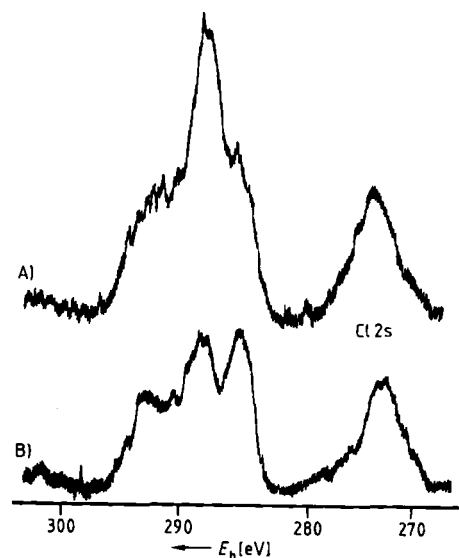


Abb. 8. C1s-Spektren von Probe 7. A) Beim Kaltstart des Ottomotors werden Partikel mit einem hohen Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffen emittiert. B) Durch kurzes Ionenätzen können diese Oberflächenbestandteile leicht entfernt werden.

Einen quantitativen Vergleich der Kohlenstoffemission des Ottomotors unter verschiedenen Lastbedingungen zeigt Abbildung 9. Dazu wurden die Intensitäten der Signale auf die Intensität des Al2p-Signals normiert, und es wurde eine gleichartige Bedeckung vorausgesetzt. Auffallend (Spektrum B) ist der hohe Ausstoß von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ruß bei gemischtem Stadt- und Autobahnverkehr. Etwa gleich langes Fahren auf der Autobahn (Tempo 120 km/h, Spektrum A) führt zu einem Spektrum mit weniger intensiven Signalen und einem sichtbar größeren Verhältnis von Heteroarenen zu aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es zeigt sich der Einfluß der höheren Temperatur von Katalysator und Testplättchen bei starker Belastung: Die nachweisbare Menge an Kohlenstoff nimmt ab. Nicht entschieden werden kann durch diese Messungen, ob die Emission real geringer geworden ist oder ob die höhere Temperatur des Testplättchens zum Verlust von Kohlenstoff geführt hat (Verbrennung auf dem Plättchen).

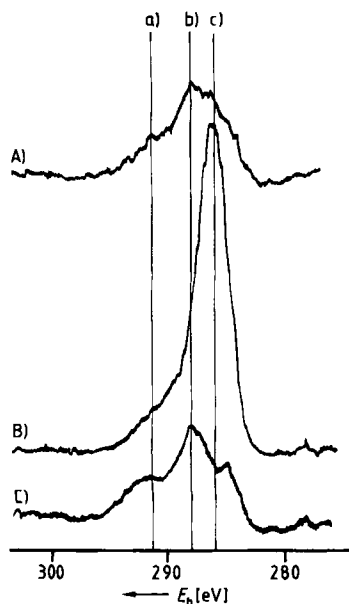


Abb. 9. Vergleich der Oberflächen von Rußpartikeln aus dem Ottomotor unter verschiedenen Lastbedingungen. A) Probe 9. B) Probe 11. C) Probe 7 (identisch mit Abb. 8 A). Die Spektren sind auf das Al2p-Signal normiert. Die Referenzlinien entsprechen a) Oxo- und Halogenkohlenwasserstoffen, b) aliphatischen Kohlenwasserstoffen und c) Ruß und Graphit.

#### 4.3. Die Sauerstoffspektren

Die von uns erhaltenen O1s-Spektren sind nur wenig informativ<sup>[5,8]</sup>, da die O1s-Bindungsenergie für Oxid-Sauerstoff ( $O^{2-}$ ) relativ wenig von der chemischen Umgebung abhängt und die Vielzahl an Sauerstoffverbindungen in der Probe mögliche Strukturen des Spektrums ausmittelt. Ein charakteristisches Spektrum von Dieselabgasen ist in Abbildung 10 A gezeigt. Mit allen Dieselrußproben (z.B. Probe 1) wurde jedoch ein anderes Spektrum (Abb. 10 B) erhalten. Die geringere Intensität des zweiten Spektrums entspricht der vermuteten Anreicherung aromatischer Kohlenwasserstoffe (siehe Abschnitt 4.2). Die Verschiebung des O1s-Signals könnte darauf hindeuten, daß auf den Rußen saure Hydroxygruppen und Wasser, auf den

Testplättchen basische Hydroxygruppen und Oxide dominieren.

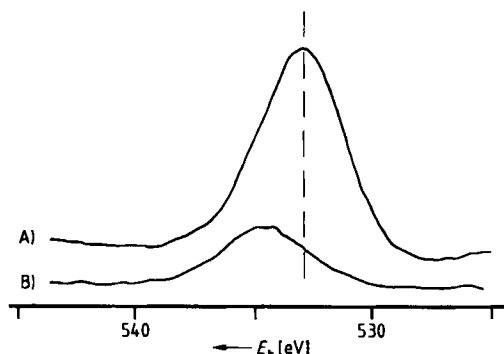


Abb. 10. O1s-Spektren der Rußpartikel des Dieselmotors. A) Probe 3. B) Probe 1 (siehe Abb. 4 B). Die Referenzlinie gibt den Mittelwert für Metalloxide an.

#### 4.4. Die Stickstoffspektren

Die N1s-Spektren von Rußoberflächen wurden mit den katalogisierten N1s-Spektren von *N*-Heteroarenen bereits früher verglichen<sup>[13]</sup>. Wir stellten nun bei den Dieselproben fest, daß Stickstoff hauptsächlich auf den Testplättchen und kaum auf dem massiven Ruß nahe am Rußfilter nachweisbar ist. Ein typisches Spektrum (Probe 3) zeigt Abbildung 11; in Abbildung 12 ist zum Vergleich das N1s-Spektrum eines aktivierten Rußkatalysators (Corax 3, nicht für Motoren, mit HCN-Gas bei 900°C behandelt) dargestellt.

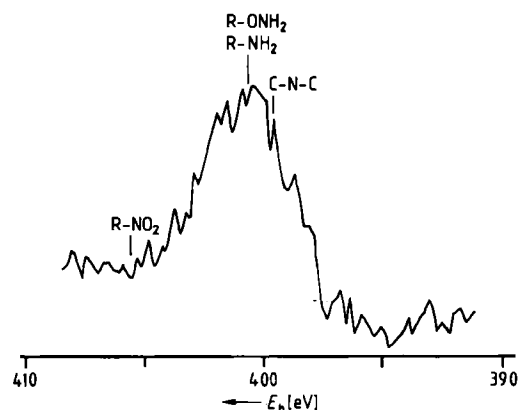


Abb. 11. N1s-Spektrum eines Testplättchens hinter dem nicht imprägnierten Dieselrußfilter (Probe 3). Die Lage des N1s-Signals ist deutlich strukturabhängig.

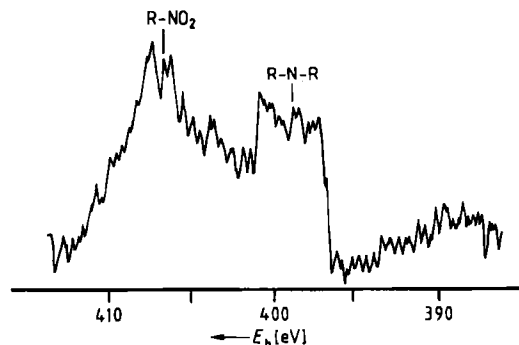


Abb. 12. N1s-Spektrum einer Vergleichsprobe von mit HCN-Gas nitrierter Aktivkohle. Man beachte die relativ hohe Nachweisempfindlichkeit.



Die Bindungsenergien des Stickstoffs im Dieselruß sowie die niederenergetische Schulter im Vergleichsspektrum sind typisch für Stickstoffheterocyclen und für Amino-gruppen. Eventuell vorhandene Nitrogruppen (aus  $\text{NO}_x$ ) würden zu einem Peak wie im Vergleichsspektrum<sup>[12]</sup> bei ca. 407.0 eV führen. Solche Nitrogruppen wurden in keiner Probe der Meßreihe mit dem Dieselmotor beobachtet, was auf die relativ hohe Wärmeempfindlichkeit dieser funktionellen Gruppe zurückgeführt wird.

Der Einfluß des Edelmetallkatalysators auf die qualitative Zusammensetzung der emittierten organischen Verbindungen ist in Abbildung 13 A (Probe 5) dargestellt. Die N1s-Bindungsenergie ist deutlich niedriger als in Abbildung 11. Dies wird dadurch erklärt, daß nun aromatische Amine (Struktur des Signals bei hoher Bindungsenergie) und Heterocyclen (Hauptkomponente) vorliegen. Diese organischen Verbindungen werden ohne den Katalysator nicht emittiert (Abb. 13 B).

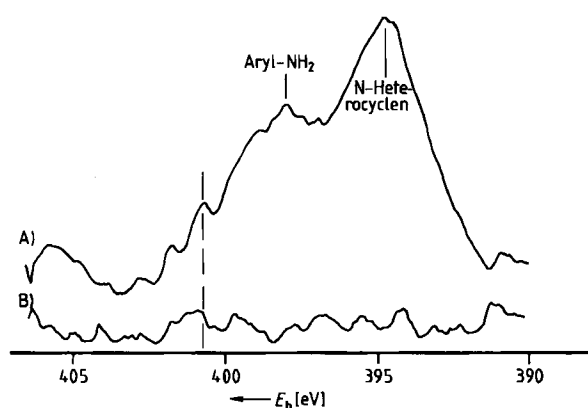


Abb. 13. Einfluß des edelmetallimprägnierten Dieselrußfilters auf die Bildung von Organostickstoffverbindungen. A) Probe 5. B) Probe 4. Die gestrichelte Linie deutet den Schwerpunkt der N1s-Linie der Probe 3 an (siehe Abb. 11).

Ähnliche N1s-Spektren wurden auch von den Emissionen des Ottomotors erhalten. Auffallend ist das Spektrum des Testplättchens der Autobahnfahrt (Probe 10, Abb.

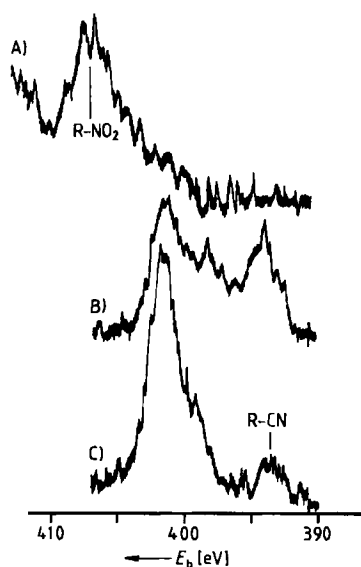


Abb. 14. N1s-Spektren der Emissionen des Ottomotors. A) Probe 12. B) Probe 9 nach dem Ionenätzen. C) Probe 9 vor dem Ionenätzen. Bemerkenswert ist die Anwesenheit von Cyanverbindungen bei B und C. Nur in Probe 12 wurden nennenswerte Mengen Nitroverbindungen gefunden (siehe Text).

14C); in dieser Probe finden sich neben Aminen und Stickstoffheteroarenen auch Cyanverbindungen analog zu mit KCN behandeltem Ruß. Das Ionenätzexperiment weist deren vermehrte Anwesenheit im Innern der Teilchen nach (Abb. 14 B). Die Parallelität zur Veränderung des C1s-Spektrums (vgl. Abb. 8) weist auf aromatische Cyanverbindungen hin.

Während einer innerstädtischen Fahrt wurden einmalig Chlorverbindungen in der Luft durch einen intensiven Cl2p-Peak im XP-Spektrum des Testplättchens im Ansaugstutzen festgestellt. Nur in diesem Fall wurden im Stickstoffspektrum Nitrogruppen gefunden (Abb. 14 A). Die Nitroverbindungen waren gleichmäßig in der ganzen Probe verteilt, wie durch mehrmaliges Ionenätzen festgestellt wurde.

#### 4.5. Die Schwefelspektren

Schwefel wurde in Umweltemissionen von Verbrennungsanlagen in den USA schon sehr früh XP-spektroskopisch untersucht<sup>[14]</sup>. Die Proben aus dem Dieselmotorabgas enthalten Schwefel mit einer S2p-Bindungsenergie von ca. 168.5 eV. Ein Vergleich mit Literaturwerten<sup>[15]</sup> ergibt, daß es sich weder um Sulfat (Bindungsenergie ca. 170 eV) noch um elementaren Schwefel oder gar Sulfid (Bindungsenergie ca. 160–162 eV) handelt. In diesen Formen entsteht Schwefel in Verbrennungsanlagen<sup>[14]</sup>. Vielmehr liegt der Schwefel hier in Form organischer C–S- oder C–O–S-Gruppen vor. Diese scheinen wiederum durch den Einfluß des Katalysators zu entstehen, da ohne Edelmetallkatalysator das Abgas den Schwefel als Sulfat oder Sulfit enthält.

In den Spektren der Ottomotor-Testreihe wurde nach starken Belastungen (Autobahn, Bergfahrt) eine deutlich nachweisbare Menge Schwefel sowohl als Sulfat als auch als Sulfid gefunden (siehe Schulter in der S2p-Linie von Abb. 3, oberes Spektrum). Da Schwefel Gift für den Dreiwegekatalysator ist, wird angenommen, daß diese Emission einen Selbstreinigungseffekt des Katalysators anzeigt: Der bei normalen Betriebsbedingungen in kleinen Mengen auf der Katalysatoroberfläche abgeschiedene Schwefel wird bei hohen Temperaturen konzentriert wieder abgegeben.

#### 4.6. Die Platinspektren

Abbildung 15 zeigt das Pt4f-Spektrum von Probe 5 (Dieselabgas). Jedes chemisch anders gebundene Platinatom erzeugt zwei Peaks ( $4f_{5/2}$  und  $4f_{7/2}$ ). Die Referenzlinien geben die Signallagen einiger Vergleichsverbindungen an<sup>[4]</sup>. Offenbar liegt die Hauptmenge des Edelmetalls in der formalen Oxidationsstufe Null vor, und seine chemische Umgebung ähnelt der von Platin in einem industriellen Synthesekatalysator. (Platinmohr ist sehr feinteiliges Metall, das eine unbestimmte, von Null verschiedene Oxidationsstufe aufweist und als wirksamer Hydrierkatalysator in der Organischen Chemie eingesetzt wird.) Ein kleinerer Teil des Platins liegt in vierwertiger Form, wahrscheinlich oxidisch, vor. Seine Bindungsenergie fällt in das Tal zwischen den 5/2- und 7/2-Komponenten des Hauptanteils, so daß der Eindruck eines schlecht aufgelösten Spektrums entsteht.

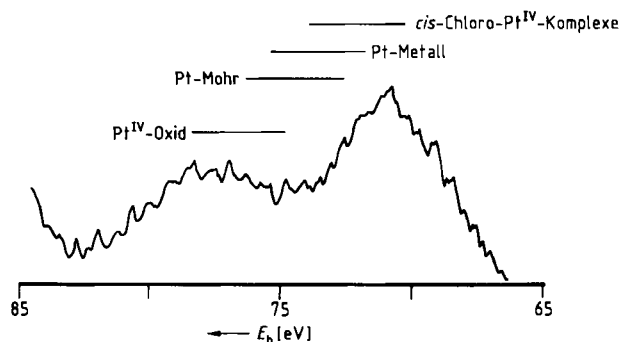


Abb. 15. Pt 4f-Spektrum der Emission aus dem edelmetallbeschichteten Dieselfilter (Probe 5). Die Balken geben die mittleren Lagen der  $4f_{7/2}$ -Linien einiger Vergleichsverbindungen wieder. Die absoluten Linienlagen sind wegen der Unsicherheit in der Energieeichung bei nichtmetallischen Testplättchen mit Fehlern (Länge der Balken) behaftet.

Abbildung 16 A zeigt die Pt 4f-Region des Spektrums von Probe 6 (Ottomotorabgase) nach Satellitenextraktion und Entfaltung. Zum Vergleich ist das Spektrum einer chemisch oxidierten Pt-Folie dargestellt (Abb. 16 B). Man erkennt, wie der  $Pt 4f_{5/2}$ -Peak von der intensiven Al 2p-Linie überdeckt wird und daß die Detektion von Platin in den Oxidationsstufen zwei und vier in solchen Spektren nicht möglich ist. Eine quantitative Bestimmung des Gesamtplattingehalts ist daher in den Abgasproben nicht möglich. Aus den Spektren läßt sich ableiten, daß Platin in der Emission als oberflächlich oxidierte Metallpartikel vorliegen dürfte, die wie im Katalysator auf einem Oxidpartikel verankert sind (Schema 1).

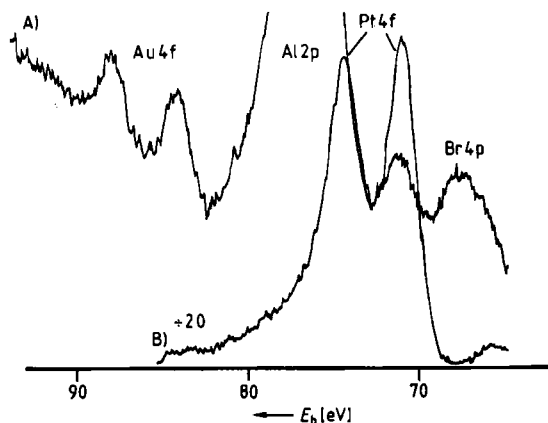


Abb. 16. Vergleich der Pt 4f-Spektren von A) Probe 6 und B) einer oxidierten Platinfolie.  $\div 20$  bedeutet eine Signalabschwächung auf ein Fünftel.



Schema 1. Schematische Darstellung der möglichen Anordnung von Edelmetallpartikeln auf größeren emittierten Trägerpartikeln.

Die Platinemissionen aus dem Dreiwegekatalysator unter verschiedenen Bedingungen werden in Abbildung 17 verglichen. Für diesen Vergleich gelten die gleichen Einschränkungen wie für den Vergleich der Cls-Spektren in Abschnitt 4.2. Mögliche Ursachen für die Verschiebung der  $Pt 4f_{7/2}$ -Linien der Autoemissionen gegenüber denen der Platinfolie sind die geringere Teilchengröße<sup>[16]</sup> und der Einbau von Sauerstoff in das Metallgitter (ohne formale

Oxidation)<sup>[17]</sup>. Es sei angemerkt, daß die detaillierte Interpretation chemischer Verschiebungen heterogener Systeme kritisch ist, da die Definition einer gemeinsamen Skala für die Bindungsenergie aller Teilchen einer makroskopischen Probe problematisch ist und da in Edelmetall-Trägeroxidsystemen das Konzept formaler Oxidationsstufen des Metalls nur näherungsweise gilt.

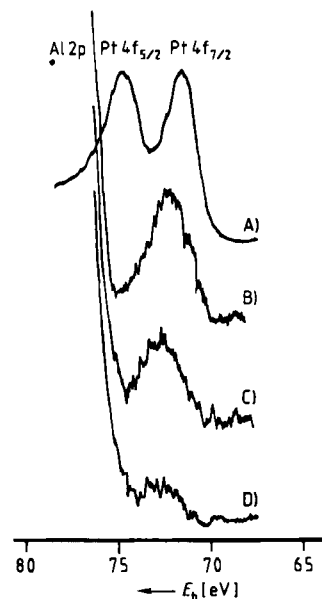


Abb. 17. Platinemissionen unter verschiedenen Betriebsbedingungen des Dreiwegekatalysators im Vergleich mit dem Spektrum einer Platinfolie (A). Nur nach Subtraktion der Satelliten des intensiven Al 2p-Spektrums werden die  $Pt 4f_{7/2}$ -Linien in voller Auflösung sichtbar. B) Probe 9. C) Probe 11. D) Probe 7.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die ersten Ergebnisse der Röntgen-photoelektronenspektroskopischen Analyse des Diesellabgases haben gezeigt, daß in dem im Ultrahochvakuum nicht flüchtigen Anteil eine Vielzahl chemischer Elemente, insbesondere auch Schwermetalle, nachweisbar sind. Der sich im Auspuffsystem des Dieselmotors niederschlagende grobteilige Ruß scheint demgegenüber außer Eisenoxiden und mit Arenen bedeckten Kohlenstoffteilchen nur wenige andere Elemente zu enthalten. Bemerkenswert sind deutliche Mengen Selen im Niederschlag des Abgases an einer Stelle nahe dem freien Ende der Auspuffanlage, die auf geringe Anteile von Selenverbindungen (wahrscheinlich Analoga der schon lange als Dieselbestandteile bekannten Schwefelverbindungen) im verwendeten Dieselöl zurückgeführt werden.

Der Edelmetallkatalysator scheint bei beiden Motortypen den Aufbau von Kohlenstoff-Heteroatomverbindungen im Abgas zu fördern. Aus der Analyse der Linienformen der Cls-Peaks und dem Vergleich mit den Konzentrationen der Heteroelemente läßt sich ferner folgern, daß auch vermehrt aromatische Kohlenwasserstoffe an der Kohlenstoffoberfläche gebildet werden.

Der abgeschiedene Ruß besteht zum überwiegenden Teil nicht aus Graphit, sondern aus parakristallinem Kohlenstoff<sup>[18]</sup>, der ähnlich wie Aktivkohlen wirken kann; d.h. er vermag nicht nur eine Vielzahl chemischer Verbindungen, z. B. Wasser und hydrophile Verbindungen (Säuren),

zu binden, sondern auch selbst katalytisch aktiv zu sein. Den stickstoffhaltigen Rußteilchen könnte aus chemischer Sicht eine besondere Bedeutung zukommen, da solche Systeme effiziente Katalysatoren für die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  sind<sup>[13]</sup>.

Die Platinemission des Dreiwegekatalysators war wesentlich schwieriger zu untersuchen, da in allen Fällen, auch mit Kohlenstoff- und Edelmetalltestplättchen, die Pt4f-Linie für hohe Pt-Oxidationsstufen mit der Al2p-Linie überlappte (Aluminium aus dem Katalysatorträger und als allgemeine, nicht katalysatorspezifische Emission). Die Pt-Bindungsenergie der emittierten Partikel ist sehr ähnlich derjenigen einer im Sauerstoffstrom oxidierten Oberfläche von reinem Platin. Bekanntlich<sup>[16]</sup> werden Pt-Oberflächen und kleine Pt-Partikel von Luftsauerstoff schon bei Raumtemperatur oxidiert, so daß biologisch aktives Platin(IV) entsteht<sup>[19]</sup>.

Diese Ergebnisse schließen einen bisher nur sehr schematisch<sup>[20, 21]</sup> diskutierten Effekt von Partikelemissionen auf die Umwelt zumindest nicht aus. Zur weiteren Abklärung ist aber beispielsweise der Nachweis der emittierten Partikel auf der Oberfläche lebender Materie erforderlich. Dieser Nachweis ist mit XPS gelungen<sup>[22]</sup>. Die emittierten Feinstaubpartikel können sich in der Natur verbreiten<sup>[23]</sup> und beispielsweise auf Pflanzen sammeln (Haftung an mikroskopischen Unebenheiten). Durch katalytisch aktive anorganische Verbindungen können aus gasförmigen Schadstoffen in der Luft lokal begrenzt Schadstoffe wie Schwefelsäure entstehen oder schädigende Prozesse wie Halogenieren oder Oxidieren der Pflanze begünstigt werden. Diese lokal gebildeten Schadstoffe wirkten dann gezielt auf die äußere Oberfläche der Pflanze in einer Stärke, wie sie aus den globalen Schadstoffanalysen der Luft nicht zu erwarten wäre. Auch die hohe Anreicherung von Schadstoffen in Regenwasser, das von Bäumen abläuft<sup>[20]</sup>, wäre so teilweise zu erklären. Nur sehr genaue Spurenelementanalysen der Pflanzenteile<sup>[24]</sup> würden diese Kontamination der Oberfläche zeigen. Mit der in diesem Beitrag vorgestellten Methode der Oberflächenanalytik konnte in einigen Vorversuchen tatsächlich eine Belegung von Nadel- und Blattoberflächen mit einem anorganischen Substanzgemisch nachgewiesen werden<sup>[22]</sup>. Aus diesen Überlegungen ergäbe sich eine für die Beurteilung von Immissionsmessungen wichtige Schlußfolgerung: Die Schadstoffe, die durch heterogen-katalytische Reaktionen gebildet werden, entstünden nicht im gesamten Luftvolumen oder am Emissionsort (Rauchgasfahne), sondern erst am Wirkungsort. Verdünnungseffekte wären dann weitgehend unwirksam.

Solche Metalloxidpartikel sind natürlich nicht nur in Emissionen aus Fahrzeugabgasen, sondern in allen Feinstaubquellen denkbar. Da die wirksamsten Katalysatoren die kleinsten (und leichtesten) Teilchen sind, ist die Aussa-

ge, daß die Gesamtmenge aller in die Umwelt emittierten Feststoffe in den letzten 20 Jahren stark abgenommen hat, nur von begrenztem Wert, wenn man den Einfluß der Feststoffemission auf die Umwelt abschätzen will.

Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß die hier vorgestellte Methode komplementär zu den gasanalytischen Untersuchungen ist und einen Anteil der Gesamtemissionen erfaßt, der anders nur schwer zugänglich ist. Von Vorteil sind die Empfindlichkeit für alle umweltrelevanten Elemente und, daß die Emissionen so, wie sie anfallen, untersucht werden können, was für die Bestimmung der chemischen Umgebung der Elemente wichtig ist. Als Nachteile sind eine vergleichsweise geringe Selektivität für organische Verbindungen und die komplizierte Quantifizierung der Resultate zu nennen.

*Wir danken dem Ökozentrum Langenbruck (Schweiz) für die Bereitstellung der Proben der Dieselmotor-Testreihe. Für die kritische Durchsicht des Manuskripts danken wir Prof. Dr. H.-J. Güntherodt, Dr. K. Noack und Dr. W. Vetter. Einer der Autoren (R. S.) wurde während der Durchführung der Messungen vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziell unterstützt.*

Eingegangen am 9. Mai,  
veränderte Fassung am 17. September 1986 [A 616]

- [1] F. C. Taylor in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.): *Catalysis, Science and Technology*. Vol. 5, Springer, Berlin 1984, S. 119.
- [2] E. Koberstein, *Chem. Unserer Zeit* 18 (1984) 37.
- [3] a) G. Rosner, R. F. Hertel, *Staub* 46 (1986) 281; b) C. H. Murphy: *Handbook of Particle Sampling and Analysis Methods*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [4] D. Briggs, M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, Wiley, New York 1983.
- [5] T. Jack, C. J. Powell, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 58; G. E. Canbani, R. W. Linton, *ibid.* 18 (1984) 271.
- [6] A. Bijorsetel, G. Lunde, A. Lindshog, *Atmos. Environ.* 13 (1979) 45.
- [7] R. C. Greaves, R. M. Barkley, R. E. Sievers, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2807.
- [8] M. E. Farmer, R. W. Linton, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) B 19.
- [9] C. Urban, *US Environ. Prot. Agency, Rep. EPA 1980*, 19-460/38-80-004.
- [10] J. Riga, J. J. Pireaux, J. P. Boutique, R. Candano, J. J. Verbist, Y. Gobillon, *Synth. Met.* 4 (1981) 99.
- [11] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angew. Chem.* 76 (1964) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 669.
- [12] R. Schlögl, H.-P. Boehm, *Carbon* 21 (1983) 345.
- [13] B. Teretzi, *Dissertation*, Universität München 1979.
- [14] L. D. Hulet, T. A. Carlson, B. R. Fish, J. L. Durham, *Proc. Symp. Air Quality* (Los Angeles 1971) S. 765.
- [15] B. J. Lindberg, *Int. J. Sulfur Chem. Part C* 7 (1972) 33.
- [16] M. Peuckert, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* 145 (1984) 239.
- [17] T. Wang, L. D. Schmidt, *J. Catal.* 71 (1981) 411.
- [18] B. E. Warren, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 551.
- [19] D. Henschler (Hrsg.): *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- [20] O. Schwarz (Hrsg.): *Säurehaltige Niederschläge, VDI Report*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1983, S. 72 ff.
- [21] S. Jordan, R. Dlugi, *VDI Nachr.* 1980, 74.
- [22] R. Schlögl et al., unveröffentlicht.
- [23] K. T. Whitby, *Atmos. Environ.* 12 (1978) 135.
- [24] F. H. Evers, *Allg. Forstz.* 51 (1986) 6.