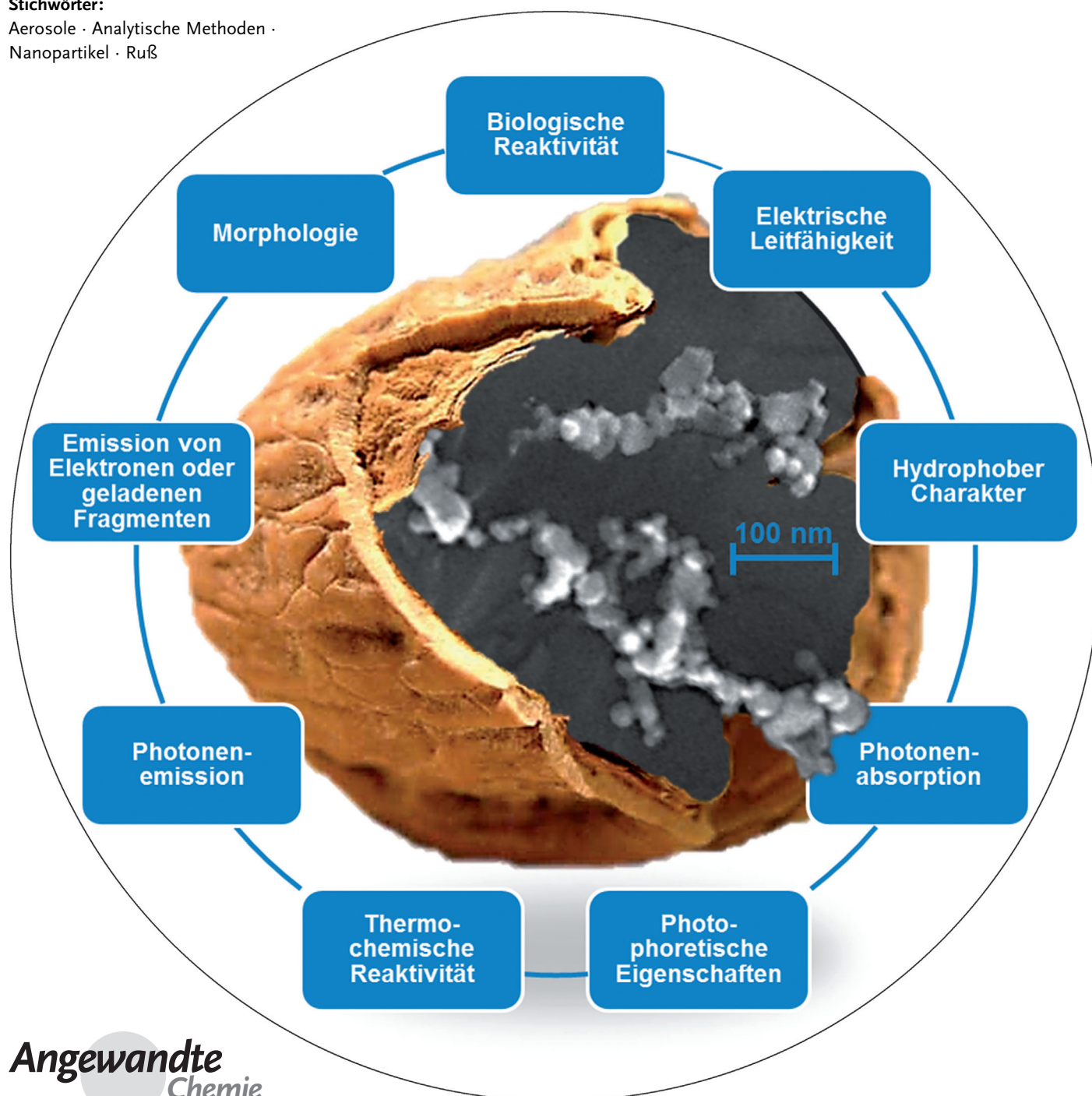


Die vielen Gesichter von Ruß: Charakterisierung verbrennungsmotorischer Ruß-Nanopartikel

Reinhard Niessner*

Stichwörter:

Aerosole · Analytische Methoden ·
Nanopartikel · Ruß



Ruß-Nanopartikel (NP) aus verbrennungsmotorischen Prozessen stellen eine Bedrohung für die menschliche Gesundheit dar. Für den analytischen Chemiker ist Ruß eine harte Nuss, denn die emittierten Ruß-Partikel unterliegen raschen Veränderungen bezüglich ihrer Größe, Form und Anzahlkonzentration. Um die immer strenger werdenden Emissionsgrenzwerte einhalten zu können, ist eine umfassende Charakterisierung des emittierten Rußes notwendig. Neben der Messung der Lichtextinktion verwendet man zu diesem Zweck auch eine Reihe weniger bekannter Effekte wie das Kondensationsverhalten von flüchtigen Substanzen auf der Partikeloberfläche, Immunantworten von Wirbeltieren auf Exposition gegenüber diesen Partikeln oder den Einfluss der Nanopartikel auf die kardiovaskuläre Funktion eines schlagenden Herzens. Des Weiteren lassen die Lichtemission und insbesondere die Raman-Spektroskopie Rückschlüsse über die Nanokristallinität der Ruß-Partikel zu. Die Emission von thermischen Elektronen ermöglicht außerdem die elektrische Partikelzählung im Aerosol. Sogar die Verbrennung der Ruß-NP birgt Potential für die Charakterisierung dieser Partikel.

1. Einleitung

Ruß-Nanopartikel(NP)-Systeme, die von Verbrennungsmotoren emittiert werden, üben einen erheblichen Einfluss auf unseren Alltag aus. Dies geht einher mit einer steigenden Zahl an verbrennungsmotorisch angetriebenen Fahrzeugen, die das wachsende Bedürfnis an Mobilität, Flexibilität und schneller Logistik befriedigen. So verlangt die heutige Gesellschaft nach unbegrenzter Mobilität, welche jedoch nur auf Kosten eines erhöhten Gesundheitsrisikos erzielt werden kann.^[1,2] Neben der steten Steigerung des Landverkehrs ist außerdem ein Wachstum des Luft- und Seeverkehrs zu verzeichnen.

Trotz allem wird der Verbrennungsmotor in Fahrzeugen nicht vollständig innerhalb der kommenden Jahrzehnte ersetzt werden können. Er ist die Basis des schnellen, fristgerechten und flexiblen Gütertransports und wird dies vorerst bleiben. Daher ist seit über 100 Jahren eine stete Weiterentwicklung von sowohl Diesel- als auch Otto-Motoren zu beobachten. Außerdem ist trotz der gewaltigen Bemühungen in der Entwicklung elektrischer Mobilität nicht davon auszugehen, dass der Verbrennungsmotor in den nächsten 50 Jahren vom Elektromotor verdrängt wird. Dies wird besonders auf den aktuellen Tagungen der Automobil-Ingenieure deutlich: Die stark begrenzte elektrische Ladekapazität (erlaubt eine Fahrweite < 250 km), die mit sinkenden Temperaturen unter anderem durch das Beheizen des Fahrgastraums stark abnimmt, stellt die momentan maßgebliche Limitierung elektrischer Mobilität dar. Demgegenüber weisen moderne Dieselmotoren eine deutlich bessere Energiebilanz auf. Sie werden lediglich durch Gasmotoren übertriften.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	12571
2. Morphologische Charakterisierung von Ruß-NP mittels HRTEM (Größe und Form)	12573
3. Biologische Reaktivität von Ruß-NP	12573
4. Untersuchung des hydrophoben Charakters von Kohlenstoff-NP	12575
5. Ruß-Charakterisierung durch Leitfähigkeitsmessung	12576
6. Ruß-Charakterisierung mittels Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung: Photonenabsorption	12577
7. Charakterisierung von Ruß-NP mittels Photophorese	12578
8. Charakterisierung der Ruß-Reaktivität mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO)	12579
9. Charakterisierung von Ruß-NP mittels Photonenemission	12581
10. Charakterisierung der Ruß-NP mittels Elektronenemission oder Aufladung durch Fragmentierung	12582
11. Zusammenfassung und Fazit	12583

Der Nachteil von Verbrennungsmotoren ist allerdings der Ausstoß ultrafeiner Partikel, die insbesondere durch eine unvollständige Kraftstoffverbrennung entstehen. So wird der Dieselmotorkraftstoff als fein verteilte Tropfen in die Verbrennungskammer eingeführt. Die unvollständige Verbrennung findet dann insbesondere in den sauerstoffarmen Regionen des Tropfeninneren und in der unmittelbaren Umgebung des Tropfens statt. Die Ruß-Partikel entstehen durch die Prozesse der Bildung von Vorläufermolekülen wie Acetylen, Nukleation, Partikelwachstum durch Reaktion mit gasförmigen Komponenten, Koagulation, Karbonisierung und (partieller) Oxidation.^[3-5] Trotz der steten Optimierung des Verbrennungsprozesses wird es wohl nie möglich sein, die unvollständige Verbrennung in sämtlichen Bereichen der Verbren-

[*] Prof. Dr. R. Niessner
Institut für Wasserchemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie
Technische Universität München (Deutschland)
E-Mail: reinhard.niessner@ch.tum.de

nungskammer vollständig zu vermeiden. So sorgen die Kraftstoffeinspritzung unter Hochdruck und ähnliche Maßnahmen zwar für die Bildung ultrafeiner Kraftstofftropfen und fördern so die Vollständigkeit der Verbrennung, in der Nähe der Zylinderwand wird die Verbrennung dennoch unterdrückt und liefert Ruß-Partikel und/oder nichtverbrennbare Verunreinigungen (z. B. Metalloxyde). Somit ist die Zusammensetzung der partikulären Emissionen von Verbrennungsmotoren stark von den Verbrennungsbedingungen, aber auch von der Zusammensetzung des verwendeten Kraftstoffs und des Schmieröls (Verunreinigungen, Additive) abhängig und daher sehr komplex: Ruß-Partikel können intern oder extern mit Mineralien vermischt und mit adsorbierten, schwerflüchtigen Abgasbestandteilen oder Schwefelsäure beschichtet sein.^[6,7] Ein typisches Beispiel für verbrennungsmotorische NP ist in Abbildung 1 dargestellt.^[8]

Vor wenigen Jahrzehnten war Dieselaabgas noch deutlich sichtbar und an seinem Geruch erkennbar. Dies ist heutzutage nicht mehr der Fall, da die Einführung von Abgasnormen (innerhalb Europas beispielsweise die EU-Richtlinien und -Verordnungen) die Entwicklung der Motoren und der Abgasnachbehandlung stark vorangetrieben und zur Emission eines vergleichsweise sauberen Abgases geführt haben. So ist die Luftbelastung, die durch moderne Pkws und die neuesten Lkws verursacht wird, akzeptabel. Wieso jedoch werden verbrennungsmotorische Ruß-NP immer noch thematisiert?

Die Vision der Automobil-Ingenieure sind Verbrennungsmotoren ohne Schadstoffausstoß (mit Ausnahme der CO₂-Emission).^[9] Die Entwicklung eines solchen „Zero-emission“-Fahrzeuges scheint sogar möglich, wenn nicht nur der Verbrennungsprozess optimiert wird, sondern auch ein so genanntes Abgasnachbehandlungssystem, das unter anderem die Abgaspartikel aus dem Abgas entfernt, angewendet wird.^[10–12] Ein solches Abgasnachbehandlungssystem enthält für gewöhnlich einen Dieseloxydationskatalysator (DOC), der gasförmige Abgasbestandteile wie Kohlenwasserstoffe (HC), CO und NO_x zu CO₂ und NO₂ oxidiert und gegebenenfalls Ruß partiell oxidiert. Anschließend werden die partikulären Bestandteile des Abgases im Dieselpartikelfilter (DPF) abgeschieden. Der DPF muss entweder aktiv (periodisch) oder passiv (kontinuierlich) regeneriert werden, indem der darin abgeschiedene Ruß mithilfe von O₂ und NO₂ oxidiert wird. Für die Regeneration werden verschiedene Strategien verfolgt, um die Ruß-Oxydationsreaktivität zu er-

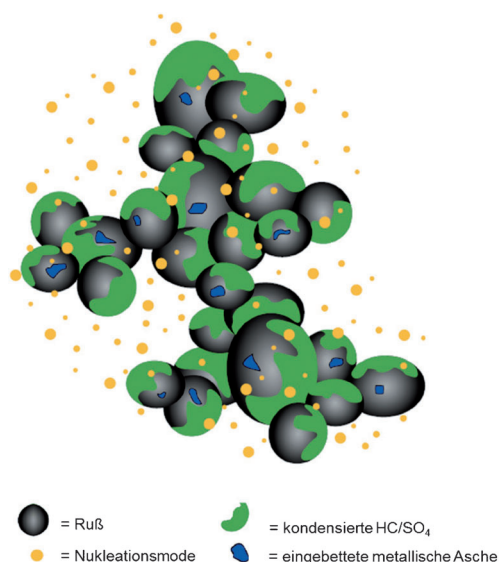


Abbildung 1. Dieselaabgas-Partikel aus der Sicht eines Künstlers. Nach Lit. [8]. Copyright 2007 Elsevier.

höhen (z. B. durch katalytische Additive im Kraftstoff oder Katalysatorbeschichtungen auf dem DPF-Substrat) und somit die Effizienz des DPFs zu verbessern. Nachdem das Abgas den DPF passiert hat, werden NO_x-Abgase in einem NO_x-Speicherkatalysator oder durch selektive katalytische Reduktion (SCR) aus dem Abgasstrom entfernt. Die neueste Gesetzgebung (Euro 5b/V und Euro 6/VI) setzt den Grenzwert an emittierten NP auf $< 6 \times 10^{11}$ Partikel pro Kilometer.^[13–17] In Bezug auf die Massenkonzentration darf für Pkws ein Grenzwert von 5 mg km⁻¹ und für Lkws ein Grenzwert von 10 mg kWh⁻¹ nicht überschritten werden. Die gasförmigen Abgasbestandteile werden bereits effizient unter anderem durch die genannten Katalysatortechnologien im Abgasnachbehandlungssystem entfernt.

Aufgrund des bekannten klimatischen Einflusses von Nanopartikeln, die durch den Flugverkehr direkt in die Stratosphäre emittiert werden, sind in diesem Transportbereich ebenfalls vermehrt Bestrebungen zu verminderten Partikelemissionen zu beobachten.^[18] Auch der Schiffsverkehr steht stark in der Kritik: Riesige Motoren, die mit Schweröl betrieben werden, erzeugen äußerst komplexe Ruß-NP mit hohen Anteilen an Schwermetallen und anderen Rückständen des Raffinerieprozesses.^[19,20]

Die folgende Zusammenstellung konzentriert sich auf kohlenstoffhaltige Partikel, die in Verbrennungsmotoren von Pkws, Lkws und Schiffen erzeugt werden. Aber auch NP, die unter ähnlichen Bedingungen (z. B. in einer Flamme oder durch Plasmafunken) erzeugt werden, werden betrachtet. Beginnend mit der Beschreibung des momentanen Verständnisses über die Wirkung solcher Partikel auf die menschliche Gesundheit wird die derzeitige Problematik der Ruß-Charakterisierung diskutiert.

Ruß besteht aus einem Konglomerat kohlenstoffhaltiger Verbindungen in Form agglomerierter NP. Im Laufe des vergangenen Jahrhunderts wurde über zahlreiche Versuche, seine wichtigsten Eigenschaften zu verstehen, berichtet.



Reinhard Niessner studierte Chemie in Freiburg, promovierte 1981 in Dortmund und habilitierte sich 1985. Von 1986 an war er C2-Professor für Anorganische & Analytische Chemie in Dortmund, bis er 1989 den Ruf auf die heutige Position als C4-Professor für Analytische Chemie an der TU München erhielt. Er ist zugleich Vorstand des Instituts für Wasserchemie & Chemische Balneologie. Er erhielt den Heinrich-Emanuel-Merck-Preis (1990), den Smoluchowski-Preis der Gesellschaft für Aerosolforschung (1991), die Fritz-Pregl-Medaille der Österreichischen Gesellschaft für Analytische Chemie (1996) und den Fresenius-Preis der GDCh (2000).

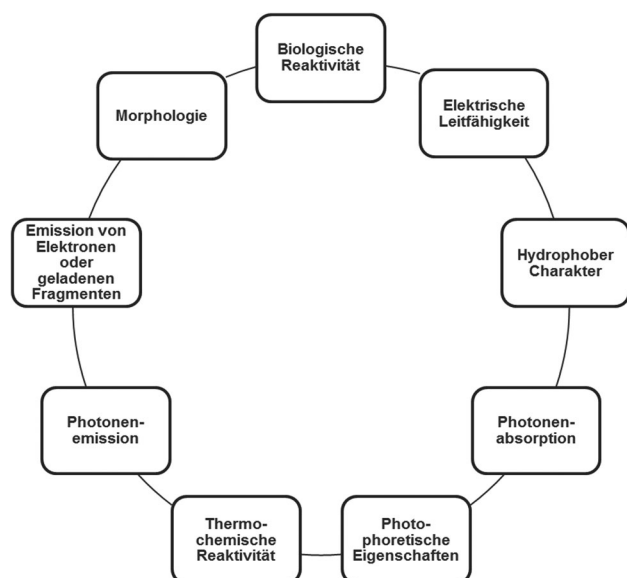


Abbildung 2. „Ruß“-Charakterisierung: In welchem Zusammenhang? Eine Übersicht.

Jedoch ist Ruß immer noch eine harte Nuss für den analytischen Chemiker.

Um eine umfassende Beschreibung zu geben, werden wir uns der außergewöhnlichen Wechselwirkung zwischen Ruß-NP und lebenden Organismen, umgebenden Medien (Gase und Flüssigkeiten) und elektromagnetischer Strahlung sowie der optischen Betrachtung der Ruß-Morphologie widmen (siehe Abbildung 2 und Tabelle 1).

2. Morphologische Charakterisierung von Ruß-NP mittels HRTEM (Größe und Form)

Zahlreiche Publikationen berichten über die morphologischen Eigenschaften von verbrennungsmotorischen Ruß-

Partikeln.^[21–23] Da die gesammelten Ruß-Partikel in Abhängigkeit der Motorbetriebsparameter während der Proben-vorbereitung physikalisch-chemischen Veränderungen unterliegen können, muss von einer gewissen, jedoch unbekannten Änderung der Partikelform und -größe ausgegangen werden. Von der chemischen Analyse ist wohl bekannt, dass in Abhängigkeit der Zusammensetzung von Kraftstoff und Schmieröl bis zu 1/3 der Aerosolmasse während des Abpumpens eines TEM-Gerätes vor der Analyse verdampft.^[24] Trotzdem liefert die HRTEM-Analyse zuverlässige Informationen über die Größe und Form von Ruß-Partikeln. Wie in Abbildung 1 ersichtlich, besteht Ruß aus vielen agglomerierten Nanopartikeln mit Primärpartikelgrößen von 5 bis 30 nm. Ein einzelnes Agglomerat hat üblicherweise eine Größe bis in den μm -Bereich.

Des Weiteren gibt die HRTEM-Analyse einen Einblick in die Nanostruktur von Ruß-Partikeln. Abbildung 3 zeigt einen typischen Ruß, der bezüglich seiner Struktur zwischen die Eckpfeiler nanokristalliner Ordnung von Kohlenstoff einzuordnen ist: die graphitische Ordnung und die vollständig ungeordnete Struktur der Graphenschichten in Funkenruß-Partikeln.^[25] Letzterer ist von besonderem Interesse: Er weist aufgrund seiner stark ungeordneten Struktur eine sehr hohe Oxidationsreaktivität auf.

Verbrennungsmotorischer Ruß hat eine nanokristalline Ordnung, welche das gesamte Spektrum zwischen graphitischer Struktur und ungeordneten Graphenschichten erfassen kann. Diese ausgeprägten Unterschiede zwischen unterschiedlichen Ruß-Arten bergen drastische Konsequenzen für die chemische Reaktivität der Ruß-NP und bestimmen die Abgasnachbehandlungs-Technologie maßgeblich, da nur solche Ruße, die bei geringen Temperaturen verbrannt werden können, erwünscht sind.^[26–28] So ist eine hohe Ruß-Reaktivität von besonderer Bedeutung, unter anderem auch um den für die DPF-Regeneration nötigen Kraftstoffverbrauch zu minimieren. Daher ist die Kenntnis der strukturellen und chemischen Eigenschaften von Ruß-NP für die Optimierung der DPF-Regeneration entscheidend.

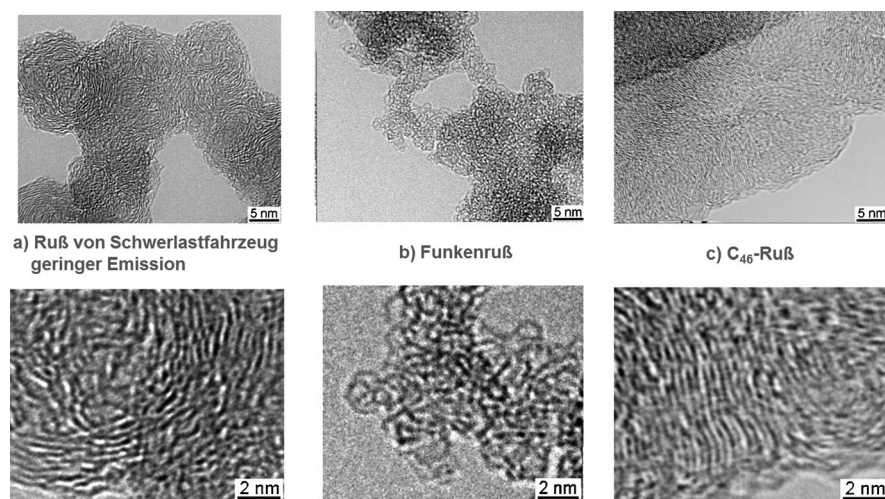


Abbildung 3. HRTEM-Aufnahmen eines EURO-IV-Rußes von einem gering emittierenden Motor (a), Funkenruß (b) und Hexabenzocoronene als Modellverbindung für Graphit (c). Nach Lit. [25]. Copyright 2004 Elsevier.

3. Biologische Reaktivität von Ruß-NP

Bereits 1775 beschrieb Percival Pott die gesundheitsschädliche und insbesondere die krebserzeugende Wirkung von Ruß.^[29] Neben der bekannten mutagenen und kanzerogenen Wirkung von auf der Ruß-Oberfläche adsorbierten Substanzen, können auch Ruß-NP oder sogar reine Kohlenstoff-NP gesundheitsschädliche Wirkungen aufweisen.^[30] Seit Ende des letzten Jahrhunderts wissen wir zudem mehr über die Fähigkeit von Ruß, Immunantworten hervorzurufen. So konnte in einem Immunisierungsexperiment demonstriert werden, dass Hasen auf Ruß-NP in ähnlicher Weise

Tabelle 1: Die umfassende Charakterisierung von Ruß.

Information	Methode	Eigenschaften
<i>Morphologie</i> (Größe, Form) und <i>Nanostruktur</i>	HRTEM	offline; Morphologie und Nanostruktur bestimmen Ruß-Oxidationsreaktivität ^[25]
<i>biologische Reaktivität</i>	Langendorff-Herz	injizierte NP bewirken erhöhte Herzfrequenz und Arrhythmien aufgrund des Ausstoßes von Stresshormonen ^[1]
<i>hydrophober Charakter</i> von Kohlenstoff-NP	Übersättigung im Mehrstufenkondensationskernzähler	oberflächenempfindliche Methode zur Charakterisierung von in Gas suspendierten NP; Nukleationseigenschaften beobachtbar, wenn NP in kondensierendes System eingeleitet werden ^[33–35]
<i>elektrische Leitfähigkeit</i>	Sensorchip mit interdigitaler Elektrodenstruktur	elektrische Leitfähigkeit kann in Abhängigkeit der Ruß-Bildungsbedingungen innerhalb von vier Größenordnungen variieren; in Entwicklung für die On-Board-Diagnose der Funktionalität des Abgasnachbehandlungssystems ^[36, 39–41]
<i>Lichtabsorption</i>		
Lichtextinktion, Volumenanteil des Rußes	Intrakavitäts-Laserlicht-Absorption	In-situ-Messung der Lichtextinktion; abhängig von Größe, Form und Brechungsindex des Partikels ^[46–48]
Partikelanzahlkonzentration, Photonenabsorption (ohne Streuung)	Photoakustische Spektroskopie	schnelle In-situ-Detektion, Daten nützlich für Motorenentwicklung und Klimaforschung ^[49–55]
Radikalzentren der Ruß-Partikel	Elektronenspinresonanz (ESR)	offline; Beobachtung der direkten oxidativen Wechselwirkung von Ruß-NP mit anderen abgasrelevanten (Bi)Radikalen (z. B. NO ₂ oder O ₂) ^[56–58]
<i>Photophorese</i>		
photophoretische Geschwindigkeit	Photophorese	In-situ-Beschreibung lichtabsorbierender Eigenschaften in Abhängigkeit der Größe, der Form, des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten der Partikel ^[61, 62]
<i>Ruß-Oxidationsreaktivität</i>	Temperaturprogrammierte Oxidation (TPO)	TPO simuliert das Abgasnachbehandlungssystem, die Ruß-Oxidationsreaktivität ist entscheidend für die Regeneration von Dieselpartikelfiltern und ist abhängig von der Mikrostruktur des Rußes sowie der Anwesenheit vermischter mineralischer Asche; offline ^[67–69]
<i>Photonenemission</i>		
Partikelmassenkonzentration	Laserinduzierte Inkandescenz	hohe Zeitauflösung ^[71–74]
Ruß-Partikelmassenkonzentration	„Single-particle soot photometer“ (SP2)	für Charakterisierung von Verbrennungsaerosolen und für Klimaforschung ^[75]
Defekte in Ruß-Mikrostruktur	Raman-Spektroskopie	Ruß-Mikrostruktur kann mit Ruß-Oxidationsreaktivität korreliert werden, der dispersive Charakter der Raman-D-Bande von Ruß kann genutzt werden ^[68, 76–79]
<i>Elektronenemission oder Aufladung durch Fragmentierung</i>		
Zusammensetzung elementarer Spezies	Photoelektronenspektroskopie (PES)	oberflächenempfindliche Analyse von Ruß-Partikeln im Verbund ^[23, 80, 81]
Partikelanzahlkonzentration	Aufladung der NP durch Anregung von Thermo- oder Photoelektronen	online; PAH-Moleküle auf der Partikeloberfläche erhöhen Empfindlichkeit ^[82–86]
Partikelanzahlkonzentration	Aufladung der NP durch Emission von Thermo- oder Photoelektronen infolge Multiphotonenabsorption von Licht im sichtbaren Spektralbereich	Möglichkeit zur Online-Zählung von Ruß-Partikeln im Abgas ^[87]
Zusammensetzung der Ruß-Partikel	Aerosol-Massenspektrometrie oder ICP-MS	Online-Analyse von Einzelpartikeln möglich

reagieren wie auf proteingebundene PAKs (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe).^[31] Normalerweise ist ein PAK-Molekül (als kleines Antigen) nicht in der Lage, die Bildung hochaffiner IgG-Antikörper zu bewirken. Da jedoch die Ruß-NP, die im beschriebenen Experiment Verwendung fanden, durch Zersetzung von Acetylen in einem Laserplasma erzeugt wurden, können nur graphitische Bestandteile der erzeugten NP als Mimet der PAK-Strukturen dienen und die IgG-Antikörper in Wirbeltieren erkennen. Es wäre daher interessant zu untersuchen, ob die Immunisierung durch andere Kohlenstoff-NP die Bildung anderer selektiver Antikörper bewirken würde.

Ein sogar noch vielversprechenderer Ansatz, die gesundheitsschädliche Wirkung von Ruß-NP zu untersuchen, besteht nicht in der Durchführung von einzelnen Tests mit unterschiedlichen Endpunkten, sondern in der Verwendung eines intakten Herzens.

Ein solches Experiment wurde von Stampfl et al. an einem operativ entfernten Meerschweinchenherz^[1] (das sogenannte Langendorff-Herz; Abbildung 4) durchgeführt. Die Autoren brachten Dispersionen von NP in das Blutsystem des noch schlagenden Herzens ein und beobachteten dessen Antwort elektrokardiographisch. Neben SiO₂- und TiO₂-NP wurden hierfür auch Kohlenstoff-NP verwendet. Bei An-

wendung unterschiedlich erzeugter Kohlenstoff-NP wurden jeweils erhöhte Herzfrequenzen (Abbildung 5) und Herzrhythmusstörungen beobachtet.

Als deren Ursache wird die Freisetzung von Katecholaminen, die im zirkulierenden Blutserum mittels separater LC/MS-Analyse identifiziert wurden, genannt. Die zusätzliche Zugabe eines β -Blockers unterdrückte den beschriebenen Effekt sofort. Außerdem bestätigten unveröffentlichte Arbeiten mit dem Langendorff-Herz beträchtliche Unterschiede in der Wirkung von z.B. einwandigen und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren.

Soweit bekannt, wechselwirken Kohlenstoff-NP mit den inneren Zellwänden, lösen infolge dessen Immunantworten aus und beeinflussen das Herz-Kreislauf-System. Diese Prozesse können maßgeblich durch den hydrophoben Charakter und die Form der einzelnen NP beeinflusst werden. Jedoch gibt es zum jetzigen Zeitpunkt noch keine systematische Studie mit definierten Kohlenstoff-Partikel-Systemen.

Eine weitere Studie zur Zytotoxizität und zum Entzündungspotenzial von Ruß-Partikeln zeigt auf, dass Ruß-Partikel, die von einem Lkw-Motor geringer Emission nach Euro-

IV-Standard ausgestoßen werden, deutlich toxischer sind und ein höheres Entzündungspotenzial aufweisen als Ruß-Partikel, die von einem alten Motor unter Ausstoßung schwarzen Rauches erzeugt wurden.^[32] Die Autoren der Studie vermuten die Ursache in einer erhöhten strukturellen Unordnung der Nanostruktur des Euro-IV-Rußes gegenüber dem Ruß des alten Motors.

4. Untersuchung des hydrophoben Charakters von Kohlenstoff-NP

Wie bereits erwähnt, ist die Beschreibung der Hydrophobie/Hydrophilie von Ruß- oder Kohlenstoff-NP von essenzieller Bedeutung. Dennoch ist die Bestimmung dieser Eigenschaft nicht trivial, da entsprechende Experimente in situ durchgeführt werden müssen. Denn nur im dispergierten Zustand des Aerosols ist es möglich, das Verhalten eines einzelnen Partikels unverfälscht zu untersuchen. Erfreulicherweise bietet die Aerosolwissenschaft für diese Aufgabenstellung einige nützliche Methoden, die auch insbesondere für Ruß-Aerosole anwendbar sind. Die Kondensation von Wasser auf einem Partikel wird durch dessen Größe, Oberflächenzusammensetzung und die lokale Übersättigung des umgebenden Wasserdampfes bestimmt. Aus diesem Grund muss die Kondensation des Wasserdampfes auf einem monodispersen Ruß-Aerosol initiiert werden. Denn nur für den Fall, dass alle Partikel gleich groß sind, bestimmt ausschließlich die Tropfenbildung des kondensierenden Wassers (wenn es bei Übersättigung des Wasserdampfes die Partikeloberfläche trifft) die Benetzbarkeit der Partikel. Somit spiegelt die Übersättigung des Wasserdampfes unter diesen Bedingungen wider. Abbildung 6 stellt den experimentellen Aufbau des entsprechenden Experimentes dar.^[33–35]

Für dieses Experiment wird monodisperses Ruß-Aerosol, das durch einen Differenzial-Mobilitäts-Analysator größenklassifiziert wurde, in die Kondensationskammer eines Kondensationskernzählers eingeleitet. Die Wände der Kammer werden permanent mit Wasser befeuchtet und die Temperatur konstant reguliert, wodurch eine Atmosphäre mit 100 % relativer Luftfeuchte erzeugt wird. Nach einer kurzen Wartezeit von wenigen Sekunden, in der sich ein Gleichgewicht einstellen kann, wird partikelfreies Gas in die Kondensationskammer mit der Aerosolprobe eingeführt. Anschließend wird der Innendruck bis zu einem definierten Überdruck computergesteuert erhöht. Nach einer weiteren kurzen Wartezeit von wenigen Sekunden, in der sich erneut ein Gleichgewicht einstellen kann, werden zwei Magnetventile in-

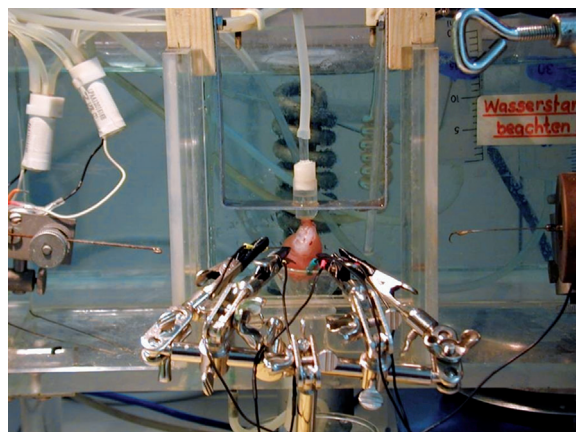


Abbildung 4. Langendorff-Herz-Apparatur als Testmodell für die biologische Reaktion auf „Ruß“. Nach Lit. [1]. Copyright 2011 American Chemical Society.

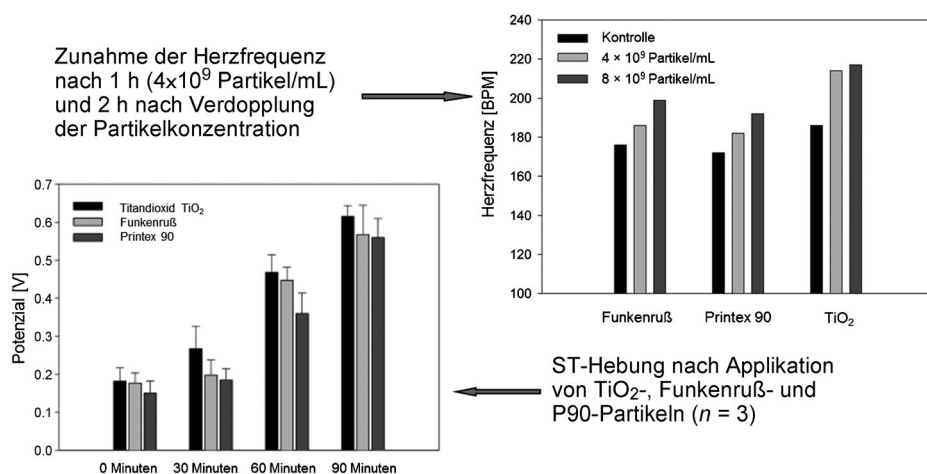


Abbildung 5. Kardiovaskulärer Effekt nach Injektion von „Ruß“, TiO₂ oder Printex 90; Messung mittels EKG. Nach Lit. [1]. Copyright 2011 American Chemical Society.

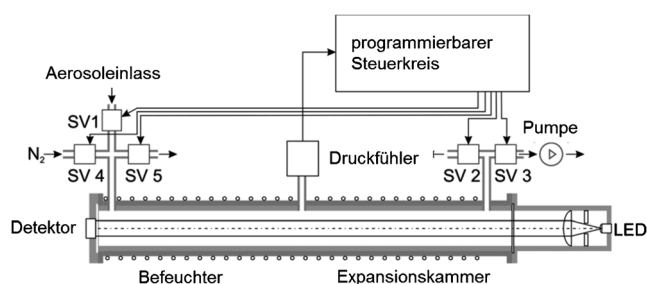


Abbildung 6. Kondensationskernzähler mit variabler Wasserdampf-übersättigung. Nach Lit. [35]. Copyright 2010 Springer.

nerhalb von 15 ms geöffnet. Dies führt zu einer adiabatischen Übersättigung des Wasserdampfes bis zu einigen hundert Prozent. Diese Übersättigung kann mittels Lichtextinktion an sich bildenden Tropfen bestimmt werden und ist abhängig von der Größe und der Benetzbarkeit der Partikel (dargestellt durch den Kontaktwinkel, der für die Bildung von Wassertropfen auf der Ruß-Partikeloberfläche maßgeblich ist).

Abbildung 7 zeigt die Kondensationseigenschaften verschiedener Ruß-NP-Systeme. Anhand der Abbildung wird ersichtlich, dass Funkenruß, der zusätzlich oberflächlich mit

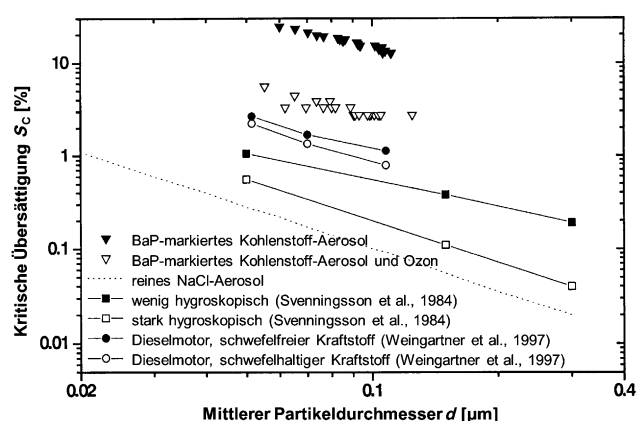


Abbildung 7. Kritische Übersättigung für Funkenruß-Aerosol und reale Aerosole als Funktion des Partikeldurchmessers gemäß anderen Autoren. Nach Lit. [34]. Copyright 1999 Pergamon.

BaP versehen ist, im Vergleich zu NaCl- und H₂SO₄-kontaminierten Aerosolen sehr hydrophob ist. Im Fall von verbrennungsmotorischen Aerosolen kann die Verwendung von schwefelhaltigem Kraftstoff dazu führen, dass sich kleine Inseln von H₂SO₄ auf der Ruß-Partikeloberfläche befinden und diese die für die Kondensation nötige Übersättigung des Wasserdampfes herabsetzen. In gleicher Weise können Gas-Partikel-Reaktionen, z.B. zwischen Partikeln und Ozon, die Eigenschaften der Partikeloberfläche beeinflussen. So führt die Bildung von Hydroxygruppen auf der NP-Oberfläche (diese können mittels NIR-Re-

flexionsspektroskopie nachgewiesen werden) zu einer hohen Hydrophilie dieser NP. Dies konnte anhand einer Mehrstufenkondensation nachgewiesen werden: Nach der Reaktion von Ruß-NP mit 1 ppmv Ozon in Luft und Abbruch der Reaktion nach 120 s wurde eine Verringerung der für die Kondensation nötigen Übersättigung um 20 % beobachtet.

Folglich kann die heterogene Wassernukleation als oberflächenempfindliche Methode zur Charakterisierung von in Gas suspendierten NP dienen. Die Methode liefert zwar keine direkten chemischen Informationen, spiegelt aber den Mechanismus wider, der zugrunde liegt, wenn NP in kondensierende Systeme eingeführt werden (z.B. während der Wolken- und Nebelbildung).

5. Ruß-Charakterisierung durch Leitfähigkeitsmessung

Ruß-Partikel, die überwiegend aus Kohlenstoff bestehen, verfügen über eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit. Dies ist für Graphitpartikel wohl bekannt. Für typische, im Abgas enthaltene Partikelagglomerate verhält sich die elektrische Leitfähigkeit jedoch anders als beim Graphit. Dies ist unter anderem dadurch bedingt, dass verbrennungsmotorischer Ruß je nach Kraftstoff- und Schmierölzusammensetzung (Verunreinigungen und Additive) bis zu 20 Gew.-% anorganische Verbindungen enthält. Die Leitfähigkeitsmessung dieser Aerosole kann mithilfe von Sensorchips mit interdigitaler Elektrodenstruktur erfolgen.^[36] Als effizienteste Probensammlungsmethode erwies sich die Verwendung eines thermophoretischen NP-Abscheiders, welcher die Ruß-NP größenunabhängig und homogen auf dem Sensor abscheidet. Ein solcher Abscheider ist in Abbildung 8 dargestellt. Er besteht aus zwei parallel angeordneten Platten in einem Abstand von 450 µm. Eine der Platten wird beheizt, während die andere Platte gekühlt wird. Aufgrund des Temperaturgradienten von bis zu 140 K erfahren die NP eine Nettokraft, die aus den Kollisionen der NP mit den Gasmolekülen resultiert und die NP größenunabhängig^[37] in Richtung der kalten Platte drängt. In diese kalte Platte ist der Leitfähigkeitssensor eingebettet.

Der Gleichstromwiderstand von pulverförmigen Rußen (Abbildung 9) wurde mittels eines Van-der-Pauw-Aufbaus

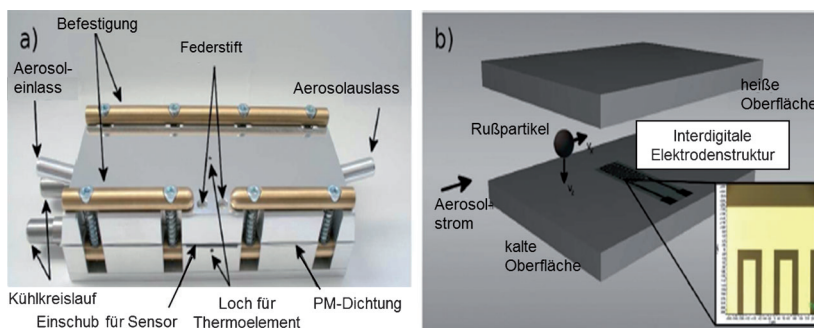


Abbildung 8. Thermophoretischer Abscheider mit einer kalten und einer heißen Platte (a) sowie die Aussparung für den konduktometrischen Rußsensor mit interdigitalen Elektroden (b). Nach Lit. [36]. Copyright 2012 American Chemical Society.

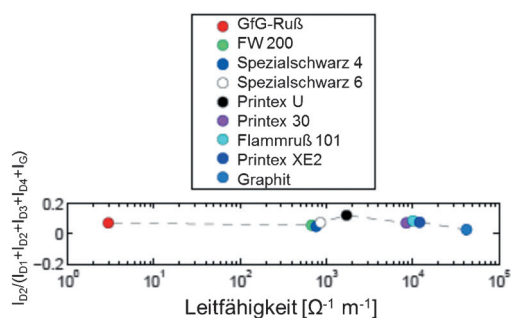


Abbildung 9. Gleichstrom-Leitfähigkeit von „Ruß“-Pulver, ermittelt mit einem Van-der-Pauw-Aufbau. Experimentelle Bedingungen sind in Lit. [36] beschrieben.

ermittelt.^[38] Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass sich die Leitfähigkeit verschiedener Ruße unter gleichen Bedingungen (p , T) um bis zu vier Größenordnungen unterscheidet. Dies zeigt wiederum, dass die Nanokristallinität die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich bestimmt: Nur im Fall hochgeordneter, symmetrischer Elementarzellen, wie es für Graphit zutrifft, kann eine hohe Leitfähigkeit festgestellt werden. Im Fall von deformierten Strukturen, wie sie im Funkenruß vorhanden sind, besteht hingegen keine Leitfähigkeit. Außerdem erlischt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Gehalt an nichtleitenden Materialien, welche in die Ruß-Agglomerate eingebaut sind.

Das beschriebene Verhalten hat praktische Konsequenzen: Momentan wird die On-Board-Diagnose (OBD, Fahrzeugdiagnose an Bord) für kleine und größere Kraftfahrzeuge eingeführt. Auf diese Weise soll in Zukunft die Funktionalität des Abgasnachbehandlungssystems permanent überprüft werden. Erste Prototypen, die auf den oben genannten Leitfähigkeitssensoren basieren, werden zurzeit für diesen Zweck entwickelt.^[39–41] Auf den interdigitalen Sensoren werden die Aerosolpartikel nach Passieren des DPFs abgeschieden und deren Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen. Je mehr Ruß auf dem Sensor abgeschieden wird, umso schlechter funktioniert das Abgasnachbehandlungssystem. Jedoch zeigten Studien, dass die Leitfähigkeit auch durch chemische Veränderungen des Rußes, z. B. durch die Reaktion mit NO_2 bei Temperaturen um 700 K, verändert wird.

Somit verspricht die Messung der Leitfähigkeit von abgeschiedenen NP ein geeigneter Ersatz für aufwendige und teure quantitative Analysemethoden zu sein.

6. Ruß-Charakterisierung mittels Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung: Photonenabsorption

Ruß-NP bestehen zu einem überwiegenden Teil aus Kohlenstoff in unterschiedlichsten Modifikationen (wie Graphit, Fullerene usw.). Häufig enthalten Ruß-NP zusätzliche Kontaminationen.^[42,43] So sind unter anderem Metalloxide in den einzelnen Ruß-Partikeln enthalten. Entsprechende Aerosolpartikel werden daher auch als intern gemischt bezeichnet. Die Verteilung der anorganischen Kontaminationen in und auf dem Partikel beeinflusst dessen elek-

tromagnetisches Verhalten beträchtlich. So kann ein Ruß-Partikel im Verbund mit einem transparenten anorganischen Partikel vorliegen oder der Kohlenstoff ein Eisenoxidpartikel umhüllen. In Abhängigkeit der entsprechenden Kohlenstoffmodifikation (z. B. Fullerene) kann selbst der Kohlenstoff an sich in Nuancen zwischen Schwarz („black carbon“) und Braun („brown carbon“) erscheinen.^[44]

Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung unterliegen Verbrennungsaerosole schneller Agglomeration. Um diese instabilen NP-Systeme mit Partikelgrößen im unteren nm-Bereich untersuchen zu können, sind daher In-situ-Techniken unerlässlich.

Da Ruß Licht effizient absorbiert, liegt die Lichttransmissionsmessung für die In-situ-Charakterisierung von Ruß nahe. Daher wird die Lichtabsorption, überwiegend als extinktionsbasierte Technik, häufig für die Aerosoldetektion angewendet.^[45] Die Intrakavitäts-Laserlicht-Absorption durch Aerosolpartikel führt beispielsweise zu einer drastischen Reduktion des vom entsprechendem Laser emittierten Lichts und kann daher prinzipiell für die In-situ-Extinktionsmessung von Aerosolen angewendet werden.^[46] Bis heute ist eine solche Anwendung jedoch nur für redispersiertes Graphenoxid-Aerosol bekannt. Nichtsdestotrotz sind alle extinktionsbasierten Messtechniken (z. B. Lichtabsorption) von der Größe, der Form und dem Brechungsindex der Partikel abhängig.^[47,48] Daher werden heutzutage solche Methoden, die Informationen über die eigentlichen Absorptionseigenschaften liefern, bevorzugt.

Die klassische Methode zur Beobachtung dieser Absorptionseigenschaften ist die photoakustische Spektroskopie, bei der die elektromagnetische Energie von einem Analytpartikel absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Infolge der lokalen Erwärmung des lichtabsorbierenden Partikels erwärmt sich auch das umgebende Gas und expandiert. Diese Expansion kann auf verschiedene Weisen detektiert werden. Am häufigsten wird hierfür ein offener akustischer Resonator verwendet, der kontinuierlich mit dem Aerosol gefüllt und mit einem gepulsten Laserstrahl beleuchtet wird.^[49–54] In Abhängigkeit von der Geometrie und der Resonanzfrequenz des Resonators entstehen infolge der Energieabsorption durch die Partikel verschiedene Druckwellen, die von kleinen Elektret-Mikrophonen im Bereich des lokalen Druckmaximums detektiert werden. Aber nicht nur die Energie der einstrahlenden Lichtquelle (zusammen mit den Lichtabsorptionseigenschaften der dispersierten NP) bestimmt die Nachweisgrenze der Methode, sondern auch die Geometrie des akustischen Resonators nimmt erheblichen Einfluss auf die Amplitude der erzeugten Druckwelle. Da die Laserenergie und die Resonatorgeometrie konstante Parameter sind, ist das gemessene Drucksignal direkt proportional zur bestrahlten Masse der Kohlenstoffpartikel.

Abbildung 10 zeigt die neueste Bauweise eines laserbasierten Aerosol-Absorptionsspektrometers.^[55] Kernstück dieses Aufbaus ist ein OPO-Laser-System, das einen Wellenlängenbereich von 410–2500 nm erfasst. Der gepulste Laserstrahl passiert mehrere in Reihe angeordnete photoakustische Zellen. Um die Lichtabsorption der Partikel separat ohne den Absorptionsanteil des Trägergases untersuchen zu können, werden die nichtgefilterte und die gefilterte Aero-

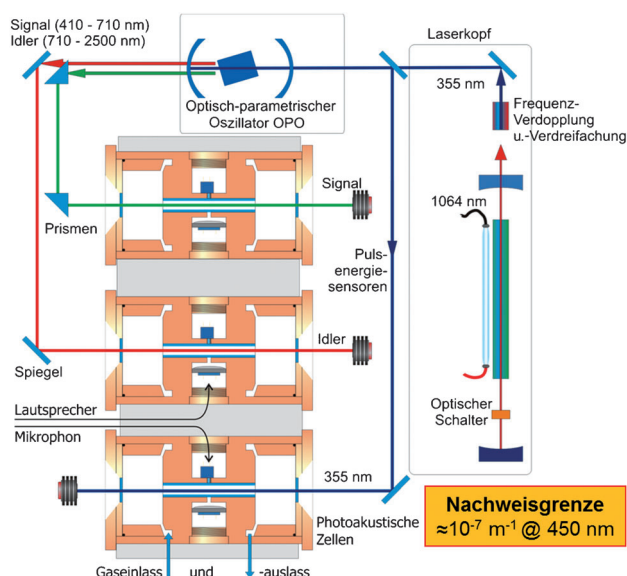


Abbildung 10. Aufbau eines modulierten photoakustischen Absorptionsspektrometers. Das Spektrometer erfasst einen spektralen Bereich von 410 bis 2500 nm und hat eine Empfindlichkeit von $2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ bei 550 nm. Nach Lit. [55]. Copyright 2012 American Chemical Society.

solprobe getrennt analysiert. Abbildung 11 zeigt die Absorptionseigenschaften unterschiedlich alter Ruß-Aerosole.

Wie ersichtlich, bewirkt allein die Agglomeration der Partikel eine Erhöhung der Absorption im energiereichen Bereich des dargestellten Spektrums. Spezifische Signale sind nicht vorhanden. So kann mittels photoakustischer Spektroskopie der wahre Absorptionskoeffizient ermittelt werden. Die Daten photoakustischer Messungen sind nicht nur für Automobil-Ingenieure bei der Überprüfung eines laufenden Motors entscheidend, sondern werden auch in der Klimaforschung zur Berechnung des Strahlungshaushalts für Sonnenlicht, das in die globale Atmosphäre eintritt, verwendet. Der dabei häufig angewendete Ångström-Koeffizient drückt die

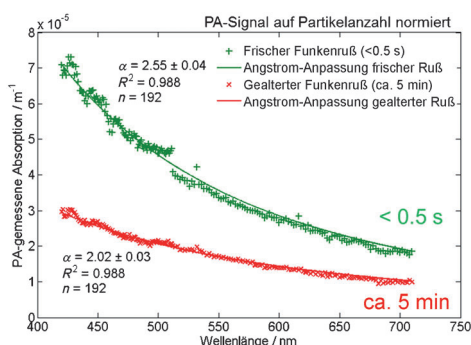


Abbildung 11. Absorptionsspektren von frischem und gealtertem Funkenruß, gemessen mit einem photoakustischen Absorptionsspektrometer. Die zugehörigen Absorptionskurven für den Spektralbereich von 410 bis 710 nm sind gezeigt. Die angegebenen Ångström-Koeffizienten wurden anhand einer Anpassungsprozedur, die auf dem Wellenlängenbereich von 410 bis 700 nm und einer Schrittweite von 2 nm beruht, berechnet. Nach Lit. [55]. Copyright 2012 American Chemical Society.

spektrale Abhängigkeit der optischen Dicke eines Ruß-Aerosols aus.

Es besteht hingegen auch die Möglichkeit, Ruß-NP mittels energiearmer elektromagnetischer Strahlung, nämlich bei Frequenzen im 10-GHz-Bereich, zu charakterisieren. Da Ruß eine erhebliche Anzahl ungepaarter Elektronen aufweist, ist die Anwendung der Elektronenspinresonanz (ESR) sehr vielversprechend.^[56–58] Die ungepaarten Elektronen rühren aus der Unvollständigkeit der C-C-Bindungsbildung während des Ruß-Bildungsprozesses. So hat Funkenruß die höchsten Elektronenspindichten mit bis zu 10^{-5} pro Kohlenstoffatom. Dies ist auf den extremen Temperaturgradienten zwischen den beiden funkenden Graphitelektroden während der Ruß-Bildung zurückzuführen. Typischer Dieselfuß weist etwa zehnfach geringere Elektronendichten auf. Mittels ESR kann die direkte oxidative Wechselwirkung zwischen Ruß-Partikeln und anderen (Bi)Radikalen (z. B. NO_2 oder O_2) untersucht werden und somit ein entscheidender Beitrag zur Entwicklung der Abgasnachbehandlungsstrategie geleistet werden.

Jedoch ist die sehr vielversprechende ESR-Analyse nicht im Durchfluss möglich, weshalb die vorherige Sammlung der Aerosolpartikel im mg-Bereich erforderlich ist.

7. Charakterisierung von Ruß-NP mittels Photophorese

Wie bereits beschrieben, kann die Wechselwirkung von Ruß-Partikeln mit Photonen zur Erwärmung dieser Partikel führen, und die dadurch bedingte Expansion des umgebenden Gases kann Rückschlüsse über die Absorptionseigenschaften des Partikels liefern. Photonen sind allerdings nicht nur in der Lage, Energie auf das absorbierende Partikel zu übertragen, sondern auch das Partikel durch inhomogenes Aufheizen desselben zu bewegen. Der als Photophorese bezeichnete Effekt wurde erstmals von Ehrenhaft im Jahr 1917 entdeckt.^[59] So haben Physiker die Bewegung kleiner dispergierter Aerosolpartikel beobachtet, wenn diese dem Photonenfluss einer starken Lichtquelle exponiert wurden. Dabei zeigten die Partikel unregelmäßige Flugbahnen, die sich in ihrer Bewegungsrichtung und -geschwindigkeit unterschieden.^[60] Heutzutage kann das photophoretische Verhalten mithilfe von Lasern und Partikelverfolgung zur Klassifizierung von NP-Systemen genutzt werden.

Partikel, die der Photophorese unterliegen (das Prinzip ist in Abbildung 12 demonstriert), können dies auf unterschiedliche Weise tun. Die photophoretische Geschwindigkeit ist abhängig von den optischen Eigenschaften der Partikel (die durchaus komplex sein können), der Partikelgröße und den Eigenschaften des Gases.

Im Falle partiell inhomogener Absorption des Lichtes durch das Partikel bestimmen die intrinsischen Absorptionseigenschaften des Partikels dessen photophoretische Bewegungsrichtung. Wird das Licht an der beleuchteten Seite des Partikels absorbiert, entsteht eine Nettokraft, die das Partikel von der Lichtquelle wegstößt. Diese Nettokraft entsteht durch die Gasmoleküle, die um das Partikel fließen. Wenn das Partikel hingegen halbtransparent ist, erwärmt sich dieses auf

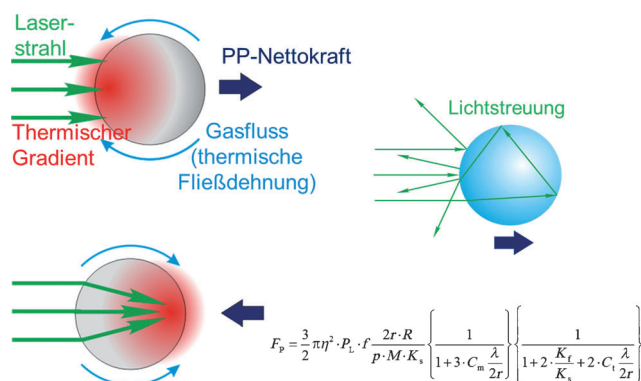


Abbildung 12. Aerosol-Photophorese unterschiedlich absorbierender Nanopartikel. Positive und negative Photophorese werden durch die inhomogene Photonenabsorption bedingt. Eine thermophoretische Kraft entsteht, wenn das Partikel ungleichmäßig erhitzt wird und infolge dessen ein Temperaturgradient innerhalb des umgebenden Gases entsteht. Moleküle des erhitzten Gases, die sich in unmittelbarer Umgebung des Partikels befinden und eine hohe kinetische Energie aufweisen, stoßen das Partikel stärker als Gasmoleküle in der Umgebung der kalten Seite des Partikels, die eine geringere kinetische Energie aufweisen. Es resultiert eine Gesamtkraft auf das Partikel, welche dem Temperaturgradienten entgegen gerichtet ist.

der lichtabgewandten Seite und bewegt sich folglich zur Lichtquelle hin. So ist jedes Partikel durch seine spezifische, intrinsische photophoretische Geschwindigkeit gekennzeichnet.

Abbildung 13 zeigt einen typischen Aufbau zur Beobachtung der Photophorese.^[61] Darin wird eine optisch zugängliche Aerosolkammer kontinuierlich mit dem zu untersuchenden Aerosol geflutet und mit einem intensiven, kontinuierlichen NIR-Laserstrahl (cw, 1 W, 806 nm) beleuchtet. Ein weiterer, grüner Laser ermöglicht die Visualisierung der Partikel durch Lichtstreuung. Mittels einer CCD-Kamera mit Makroobjektiv werden die einzelnen Partikel und deren Trajektorien beobachtet, womit schließlich deren Geschwindigkeit berechnet werden kann.

Erste Experimente an verschiedenen Aerosolen wie z.B. Ruß-Aerosolen zeigten interessante Ergebnisse (Abbildung 14): Die Partikelgeschwindigkeiten und -richtungen in vernebelten Aerosolen konnten im stationären Zustand in Abhängigkeit ihrer optischen Eigenschaften ermittelt

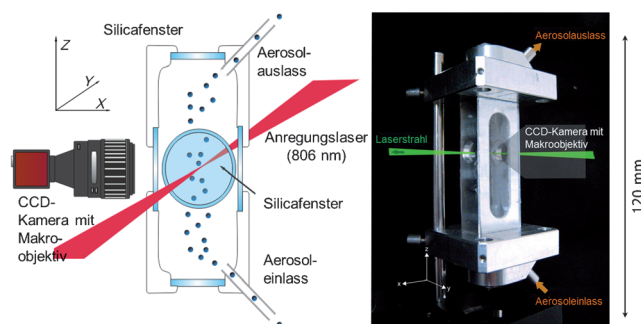


Abbildung 13. Experimentalaufbau zur Bestimmung der photophoretischen Partikelgeschwindigkeit (schematische Zeichnung und Photographie). Nach Lit. [61]. Copyright 2008 American Chemical Society.

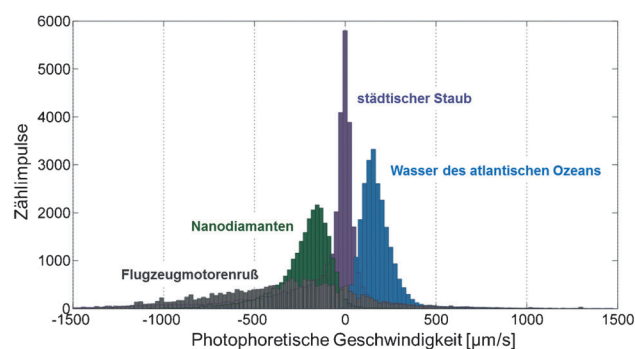


Abbildung 14. Photophoretische Geschwindigkeit von Ruß und Nanodiamanten im Vergleich zu resuspendiertem städtischen Staub und Meeresspray. Nach Lit. [62]. Copyright 2010 IOP Publishing.

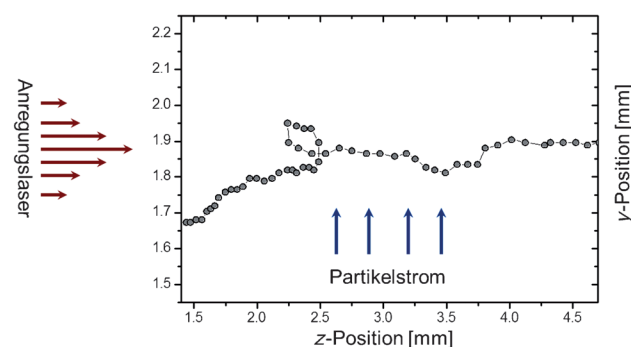


Abbildung 15. Das ungewöhnliche photophoretische Verhalten von Ruß-Agglomeraten. Gezeigt ist die Trajektorie eines Funkenruß-Partikels ($d_p \approx 200$ nm).

werden.^[62] Demnach wanderten tiefgefärbte NP mit hoher Geschwindigkeit ($\mu\text{m s}^{-1}$) auf die Laserquelle zu. Hingegen entfernten sich Nanodiamanten und vernebeltes Meerwasser von der Laserquelle. Abbildung 15 demonstriert das ungewöhnliche (und bisher theoretisch nicht nachvollzogene) Verhalten von agglomerierten, frisch erzeugten Funkenruß-Partikeln.

Die Funkenruß-Partikel zeigten nicht nur die höchste Geschwindigkeit, sondern vollzogen zudem unregelmäßige Flugbahnen mit sogar wechselnden Richtungen und Loops, sobald sie in den Laserstrahl eintraten. Es ist zu vermuten, dass diese unregelmäßigen Bewegungen entstehen, wenn nur Teile des Partikelagglomerates erhitzt werden.

Momentan gibt es, unabhängig davon, ob die lichtabsorbierenden NP einzeln dispergiert oder in agglomerierter Form vorliegen, keine andere Methode für eine solche In-situ-Charakterisierung lichtabsorbierender NP. Das dargestellte Verhalten könnte beispielsweise für eine kontinuierliche und optische Partikeltrennung dienen. Über erste Ansätze für ein solches Verfahren wurde berichtet.

8. Charakterisierung der Ruß-Reaktivität mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO)

Um die Vision eines partikelfreien Dieselmotorabgases mittels Abgasnachbehandlung zu verwirklichen, muss be-

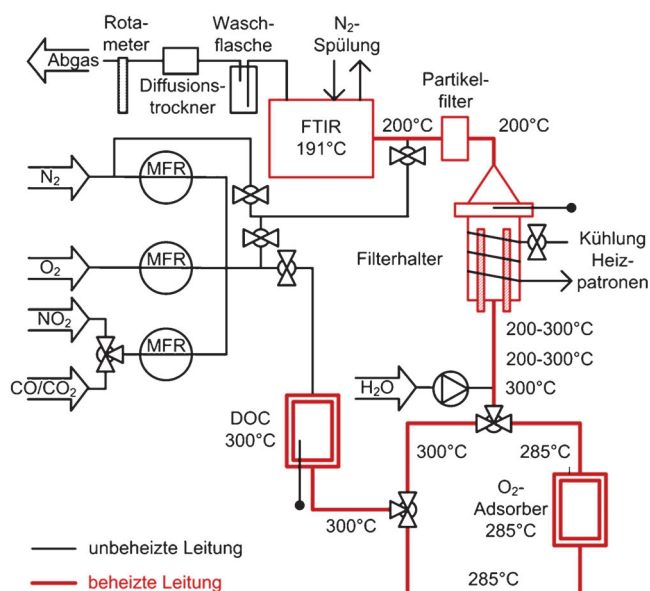


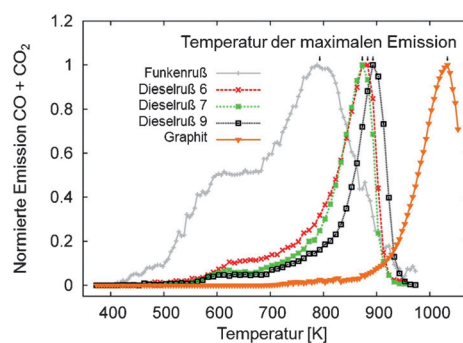
Abbildung 16. Temperaturprogrammierte Oxidation unter simulierten Abgasbedingungen.

achtet werden, dass diese Technologie auf der kontinuierlichen Partikelfiltration beruht.^[63] Hierbei sind zwei häufig angewendete Methoden zu unterscheiden: Die erste Variante nutzt eine „Dead-end“-Filtration mittels einer wechselseitig verschlossenen, keramischen Wabenstruktur, die regelmäßig vom darin abgeschiedenen Ruß freigebrannt werden muss. Die zweite Variante verwendet halboffene Filtereinheiten, in der ein Großteil der Partikel abgeschieden wird. Bei beiden Varianten wird der darin abgeschiedene Ruß durch Oxidation mit O_2 und NO_2 (die Konzentration von NO_2 wird zuvor künstlich im DOC erhöht) entfernt.^[64-66] Dabei muss berücksichtigt werden, dass nicht nur der erhöhte Rückdruck eines verstopften Filters zu erhöhtem Kraftstoffverbrauch führt, sondern auch eine zu häufige DPF-Regeneration aufgrund des wiederum hierfür verbrauchten Kraftstoffs vermieden werden soll.

Um eine möglichst einfache (im Sinne von energiearme) DPF-Regeneration zu gewährleisten, müssen die vom Motor erzeugten Ruß-NP bezüglich ihrer thermochemischen Reaktivität mittels temperaturprogrammierter Oxidation untersucht werden. Für eine solche Thermoanalyse werden die Ruß-NP zunächst auf einem Metallfaserfilter abgeschieden. Der rußbeladene Filter wird innerhalb eines programmierbaren, heizbaren Filterhalter-Elements aufgeheizt und die Emissionen während des Ruß-Abbrands analysiert (Abbildung 16). Auf diese Weise wird der Ruß-Abbrand in einem Abgasnachbehandlungssystem unter abgasrelevanten Bedingungen (5 Vol.-% O₂, 95 Vol.-% N₂ in einem Temperaturbereich von 300–1100 K nachgeahmt.^[67]

Unter den beschriebenen Bedingungen wird der Ruß zu CO_2 und CO verbrannt. Abbildung 17 zeigt das Ergebnis einer solchen Analyse einer 10-mg-Ruß-Probe.^[68]

Es zeigt sich, dass „Ruß“ nicht gleich „Ruß“ ist: Graphit ist bei weitem die inerteste und stabilste Kohlenstoffmodifikation (bis 1100 K), während Funkenruß aufgrund seiner



$$\text{Reaktivitätsindex (RI)} \\ \text{RI}_{Ru\beta} = 100 \left(\frac{T_{Ru\beta} - T_{\text{Graphit}}}{T_{\text{GfC}} - T_{\text{Graphit}}} \right)$$

Reaktivitätsgrenzen:
 Funkenruß = 100%;
 Graphit = 0%

Abbildung 17. Oxidationsverhalten von Ruß mit steigender Temperatur beschrieben durch a) die Emission der Oxidationsprodukte und b) die Massenkonversion von drei Dieseluß-Proben und den Referenzen (Funkenruß und Graphit). Nach Lit. [68]. Copyright 2011 American Chemical Society.

vollständig unregelmäßigen Nanokristallstruktur bereits bei 500 K partiell oxidiert wird. Typische Dieseluß-NP zeigen Oxidationsreaktivitäten innerhalb dieser von Graphit und Funkenruß gesetzten Reaktivitätsgrenzen. Das Bestreben der Automobil-Ingenieure zielt auf Dieseluße ab, welche dem Funkenruß ähnliche Reaktivitäten mit sehr niedrigen Abbrandtemperaturen aufweisen. Wie beschrieben, würde dies zu einer erheblichen Kostenersparnis führen.

Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurden viele Versuche unternommen, die Oxidationsreaktivität mittels Beimengungen von Additiven wie CeO_2 , Eisenverbindungen und ähnlichem zu erhöhen. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse einer kürzlich veröffentlichten Studie, in der eisenhaltiger Ruß mittels Dotierung einer sauerstoffarm betriebenen Propanflamme mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erzeugt wurde.^[69]

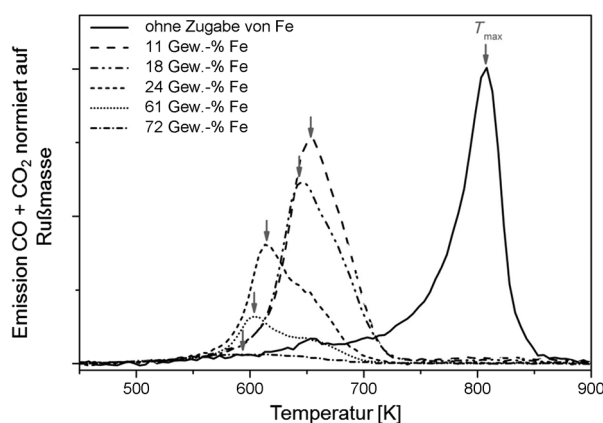


Abbildung 18. TPO-Analyse von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -dotiertem Flammenruß. Die TPO-Profile für sechs Rußtypen mit unterschiedlichem Eisengehalt normiert auf die untersuchte Ruß-Masse. Die Pfeile zeigen die Temperaturen der maximalen Emission, T_{max} , an. Nach Lit. [69]. Copyright 2012 Taylor and Francis.

Anhand der TPO-Ergebnisse konnte deutlich gezeigt werden, dass die Temperatur, bei der die Ruß-Verbrennung einsetzt, mit steigendem Eisengehalt drastisch sinkt.

In einer weiteren Studie konnten wir zudem zeigen, dass auch Alkalisalz- oder Erdalkalisalz-Additive einen vergleichbaren Effekt zeigen. Für die eisenhaltigen Ruße kann die Erhöhung der Ruß-Reaktivität zumindest teilweise anhand der sauerstoffdonierenden Eigenschaft der im Ruß eingelagerten Eisenoxide erklärt werden. Im Falle der nicht-oxidischen Salze können diese gegebenenfalls in die Graphenschichten eingeschlossen oder interkaliert sein, wodurch die Symmetrie dieser Graphenschichten gestört wird und ein oxidativer Angriff durch gasförmige Oxidantien erleichtert wird.

Automobilhersteller sind stark an einer Online-Variante der TPO interessiert, da die beschriebene Durchführung nur einen geringen Durchsatz (1 Probe in 2 Stunden) ermöglicht.

9. Charakterisierung von Ruß-NP mittels Photonenemission

Die Photonenemission ist ein Eckpfeiler der analytischen Chemie. Die Frage ist, ob Ruß-Partikel zum Leuchten gebracht werden können. Das Vorhandensein von Doppelbindungen und anderen Struktureinheiten, getreu den Prinzipien der organischen Chemie, sowie die spezifischen Auswahlregeln sind ausschlaggebend dafür, ob ein Partikel selektiv zum Leuchten angeregt werden kann.

Seit bereits 20 Jahren ist bekannt, dass die Anwendung von Laserfluoreszenz als In-situ-Technik für oberflächenangereicherte Ruß-NP nicht zu überzeugenden Ergebnissen führt. So zeigen selbst stark absorbierende PAKs keine Fluoreszenz, wenn diese als Submonolagen auf der Oberfläche von Ruß-NP adsorbiert sind.^[70] Demnach beeinflusst entweder die starke Adsorption die strukturelle Geometrie des angelagerten PAK-Moleküls, oder es erfolgt ein strahlungsfreier Energieübertrag vom PAK-Molekül auf den Kern des Ruß-Partikels.

Da Ruß-Partikel Licht stark absorbieren, wurden bereits nach Einführung der Lasertechnik in den 1970er Jahren Experimente mit gepulsten Laserquellen an Aerosolen durchgeführt. So werden Ruß-NP bei Bestrahlung mit Laserlicht im Nanosekundenbereich durch Mehrphotonenabsorption auf bis zu 4000 K erhitzt. Diese erhitzten Ruß-Partikel geben zumindest einen Teilbetrag ihrer gespeicherten Energie durch Schwarzkörperstrahlung ab: Sie glühen. Anhand ihrer Glühemission können sie detektiert werden, und die quantitative Massenkonzentration des Ruß-Aerosols kann mittels Integration der Lichtemission nach Bestrahlung mit einem anregenden Laserpuls bestimmt werden.^[71–74] Der Vorteil dieser In-situ-Methode ist die hohe Zeitauflösung, die ausschließlich durch die Pulsrate des verwendeten Lasers bestimmt wird. So wurden Empfindlichkeiten bis in den Bereich von wenigen ng cm^{-3} berichtet. Zudem besteht das Bestreben, anhand des zeitlichen Abfalls der Inkandeszenz einzelner NP deren Partikelgröße zu bestimmen.

Ein ähnlicher Ansatz der Ruß-NP-Charakterisierung wird mit dem Einzelpartikel-Ruß-Photometer („single-particle

soot photometer“, SP2) verfolgt. Die neueste Variante dieser Technik verwendet einen Nd-YAG-Laser (1064 nm) und zwei Lawinenphotodetektoren, um die inelastische Streuung von NP innerhalb einer Laserkavität unter definierten Beobachtungswinkeln zu bestimmen. Aufgrund des hohen Photonenflusses erfahren die Ruß-NP im oberen nm-Bereich dabei Lichtstreuung und Inkandeszenz gleichzeitig.^[75]

Im Hinblick auf die Spezifität ergibt sich eine völlig andere Situation, wenn Laserlicht Raman-Streuung anregt. Bereits in den 1970er Jahren wurde die ausgeprägte G-Banden- und D-Banden-Emission, welche die nanokristalline Ordnung von Ruß-NP widerspiegelt, entdeckt.^[76] Diese besonderen Raman-Banden des Rußes sind in Abbildung 19 dargestellt.

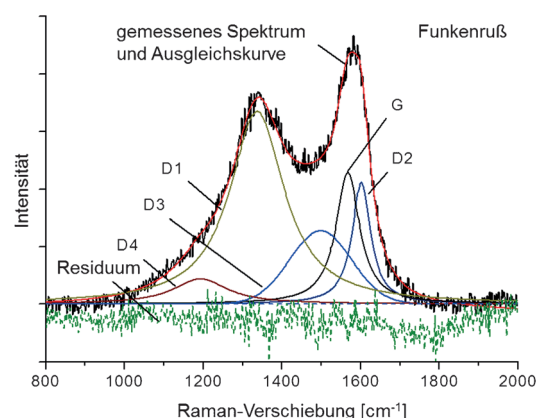


Abbildung 19. Raman-Mikrospektroskopie von Funkenruß: Die Anwesenheit von graphitischen kristallinen Domänen und amorphen Domänen ist erkennbar. Die Partikelgrößen betragen 10–30 nm ($\lambda_0 = 514 \text{ nm}$).

So zeigt hoch geordneter Graphit (der lediglich aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff aufgebaut ist und somit eine perfekte nanokristalline Struktur aufweist) einen vergleichsweise schmalen Peak, den sogenannten G-Peak (Graphitpeak).^[77] Sobald jedoch die Bildung dieser perfekt kristallinen Struktur durch Verbrennung oder andere nicht optimale Ruß-Bildungsbedingungen gestört wird, erscheint ein zweiter Peak, der so genannte D-Peak (von „distorted“: ungeordnet). Außerdem besteht die klassische Regel der Unabhängigkeit des Raman-Signals von der Wellenlänge des anregenden Lichts für Ruß-NP aufgrund der aufgehobenen Symmetrie eines Doppelphononeneffekts nicht.^[68] Nur bei perfekter Symmetrie (Nanokristallinität) innerhalb eines hochgeordneten pyrolytischen Graphits (HOPG) ist die klassische Regel der Unabhängigkeit der Absorptionswellenlänge von der Wellenlänge des anregenden Lasers erfüllt (Abbildung 20). Bei typischen Ruß-NP oder Funkenruß-NP führen die strukturellen Defekte jedoch in Abhängigkeit der Wellenlänge des anregenden Lasers zu erheblichen Veränderungen der D-Bande. Diese Veränderung der D-Bande in Abhängigkeit der Ruß-Struktur korreliert zudem mit den entsprechenden Ergebnissen der TPO-Analyse (Abbildung 21).

Heutzutage wenden wir die Raman-Spektroskopie entweder bei einer einzelnen Laserwellenlänge an und nutzen

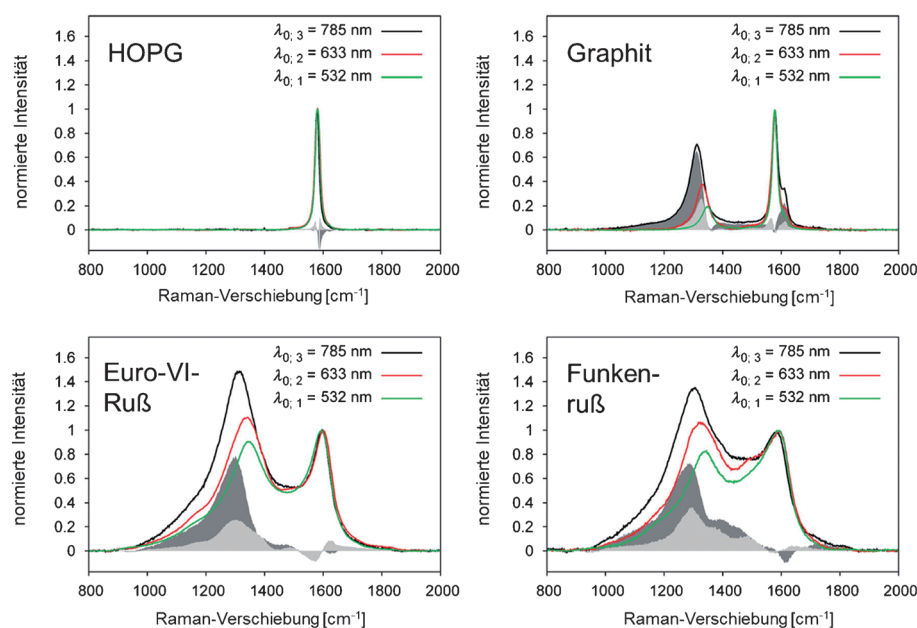


Abbildung 20. Raman-Spektren von a) HOPG, b) Graphitpulver, c) Dieselruß 12 (EURO VI) und d) Funkenruß (in der Reihenfolge abnehmender struktureller Ordnung), gemessen bei unterschiedlichen Laser-Anregungswellenlängen ($\lambda_{0,1}$ = 532 nm, $\lambda_{0,2}$ = 633 nm, $\lambda_{0,3}$ = 785 nm). Der dunkelgraue Bereich ist das Ergebnis der Subtraktion des $\lambda_{0,1}$ -Spektrums vom $\lambda_{0,3}$ -Spektrum, und der hellgraue Bereich ist das Ergebnis der Subtraktion des $\lambda_{0,1}$ -Spektrums vom $\lambda_{0,2}$ -Spektrum. Nach Lit. [68]. Copyright 2011 American Chemical Society.

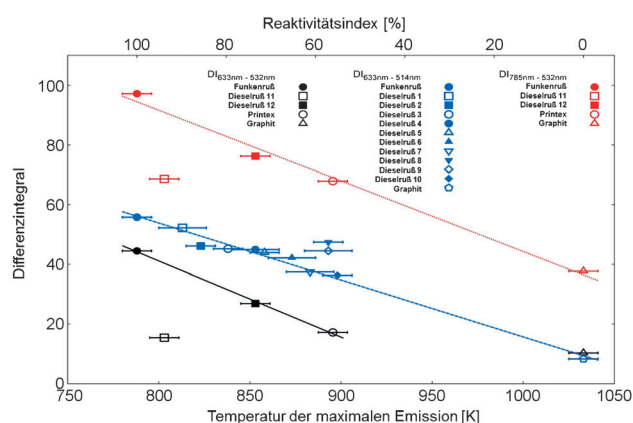


Abbildung 21. Korrelation der TPO-Ergebnisse (Temperatur der maximalen Emission T_{\max}) mit den Differenzintegralen der Raman-Signale bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Der Reaktivitätsindex reicht von Funkenruß bis Graphit. Nach Lit. [68]. Copyright 2011 American Chemical Society.

das Intensitätsverhältnis der G- und D-Bande als Kriterium, die Ruß-NP strukturell zu beschreiben, oder wir analysieren den Ruß bei unterschiedlichen Wellenlängen und nutzen das Differenzintegral zweier Raman-Spektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, um die Ruß-Oxidationsreaktivität zu beschreiben. So ist es möglich, die Ruß-Reaktivität vorherzusagen, sofern keine anderen die Ruß-Reaktivität fördernden Substanzen, z.B. Metallsalz- oder Metalloxyd-additive, im Ruß enthalten sind.^[78,79]

10. Charakterisierung der Ruß-NP mittels Elektronenemission oder Aufladung durch Fragmentierung

Die Emission von Elektronen aus Ruß-NP kann auf verschiedene Weisen bewirkt werden. Klassischerweise wird für diesen Zweck die Photoelektronenspektroskopie (PES) angewendet.^[23,80] So kann bei Verwendung einer monochromatischen Röntgenquelle (üblicherweise $Mg_{K\alpha}$ oder $Al_{K\alpha}$) die kinetische Energie emittierter Elektronen gemessen und folglich die Bindungsenergie dieser Elektronen errechnet werden. Diese Herangehensweise ist wohl bekannt und vielfach eingesetzt in der Oberflächenwissenschaft. Sie ist jedoch auf die Analyse von Aerosolpartikeln in größeren Mengen im Verbund beschränkt. Zudem liefern nur jene Elemente mit einer großen chemischen Verschiebung, die von der elektronischen Umgebung des je-

weiligen Elements in der Molekülstruktur abhängt, Informationen über ihre chemische Struktur und ihren Oxidationszustand. Bedauerlicherweise weist Kohlenstoff nur eine geringe chemische Verschiebung auf, weshalb Modifikationen und chemische Strukturen von Ruß-NP nicht auflösbar sind. Die Analyse beschränkt sich außerdem ausschließlich auf die Oberfläche der Probe, da aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Methode die Photoelektronen nur aus den äußersten Schichten emittiert werden. Zur Untersuchung der Oberflächenchemie beispielsweise unter thermischen Stress während eines TPO-Experiments ist die PES jedoch sehr gut geeignet, und dabei bietet sie eine hohe Empfindlichkeit.^[81] Abbildung 22 zeigt exemplarisch die Veränderung der Reaktivität eines typischen Dieselrußes gegenüber Sauerstoff. Wie anhand der Analyse mittels PES und HRTEM ersichtlich, führt die thermische Behandlung des Rußes zur Bildung neuer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und zum Verlust von CO_2/CO . Dieses Ergebnis wurde durch TPO-Experimente bestätigt.

Eine andere Möglichkeit der Charakterisierung von Ruß-NP besteht in der Anregung von Thermo- oder Photoelektronen und der anschließenden Analyse der übrigbleibenden, positiv geladenen Ruß-NP. Dieses Verfahren zur Aufladung suspendierter Ruß-NP ist bereits seit etwa 100 Jahren bekannt.^[82] Bereits Millikan wendete dieses Prinzip in seinem berühmten Experiment an. Es dauerte dennoch etwa 70 Jahre, bis UV-Licht für die Online-Detektion von Ruß-Aerosol, insbesondere von Ruß-Aerosol aus der dieselmotorischen Verbrennung, eingesetzt wurde.^[83–85] Weitere Experimente zeigten, dass großen PAK-Molekülen bei der laserangeregten Photoelektronen-Emission eine besondere

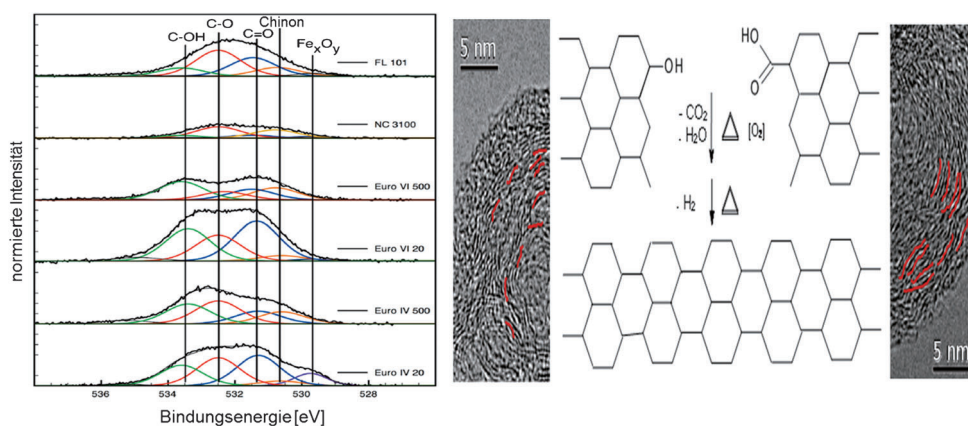


Abbildung 22. O 1s-Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, angewendet bei verschiedenen Rußtypen (Flammruß 101, 3100, Funkenruß, Euro-IV- und Euro-VI-Dieselfuß) unter oxidativer Temperaturbelastung. Auf der rechten Seite ist die Neuordnung nach der Dehydrierung schematisch dargestellt, welche durch die TEM-Aufnahmen bestätigt wird. Nach Lit. [81]. Copyright 2011 American Chemical Society.

Aufgabe als „Antennen“ zukommt: Je größer die auf die Ruß-Partikeloberfläche adsorbierten PAK-Moleküle sind, umso tiefer liegt der Schwellenwert der anregenden Energie, um Photoelektronen aus den Ruß-NP freizusetzen. Das Verhältnis freigesetzter Elektronen zu angewandter Laserenergie bei definierter Wellenlänge bestätigt, dass es sich bei dieser Anregung zur Photoemission um einen Ein-Photonen-Prozess handelt.^[86]

Wenn sichtbares Licht, das deutlich unterhalb des energetischen Grenzwertes für die Emission von Photoelektronen liegt, angewendet wird, wurde bei erhöhten Laserleistungen (bis 50 mJ cm^{-2}) eine Multi-Photonen-Absorption und die Emission von Photoelektronen beobachtet.^[87] Dieses Phänomen kann für die Online-Zählung von Ruß-Partikeln angewendet werden, wobei die in-situ-geladenen NP kontinuierlich durch Filtration in einem Faraday-Detektor gezählt werden. Diese Vorgehensweise wird inzwischen erneut verfolgt, da die neue PMP-Richtlinie nach einer Methode zur Messung der Partikelanzahlkonzentration statt der Partikelmassenkonzentration verlangt.

Außerdem finden die Laserverdampfung von Ruß-Partikeln innerhalb einer Ionisationskammer eines Massenspektrometers und die Detektion der dabei erzeugten Kohlenstoffionen Anwendung.^[88] Auch die Online-Analyse einzelner Kohlenstoffpartikel mithilfe eines induktiv gekoppelten Plasmamassenspektrometers (ICP-MS) erscheint möglich.^[89]

11. Zusammenfassung und Fazit

Ruß, der durch verschiedenste Verbrennungsprozesse oder in Plasmen entsteht, weist ein stark diverses Verhalten auf, wenn er in Wechselwirkung mit lebender Materie oder elektromagnetischer Strahlung tritt. Daher ist es nicht trivial, Ruß-NP zu charakterisieren. Wie alle Partikelsysteme können Ruß-NP eine nahezu unendliche Komplexität aufweisen. Lediglich technisch erzeugte Ruß-Aerosole können eine reduzierte Variabilität bezüglich ihrer internen Struktur,

äußeren Oberfläche, aber auch ihrer Größe und ihres Ladungszustands aufweisen. Daher kann nur eine Kombination aus analytischen Methoden umfassende Informationen über die Partikeleigenschaften liefern. Im Fall verbrennungsmotorischer Ruße liefert die Kombination aus Raman-Spektroskopie und temperaturprogrammierter Oxidation momentan die aufschlussreichsten Informationen. Andere Anwendungen von Kohlenstoff-NP, wie beispielsweise als Farbpigmente, bedürfen einer spektralen Charakterisierung. Hier scheint die photoakustische Spektroskopie die Me-

thode der Wahl zu sein, da sie im Gegensatz zu der hier nicht diskutierten Reflektometrie nicht von der Partikelgröße und -form beeinflusst wird.

Ungeklärt bleibt jedoch die schnelle Beschreibung der Kontakteigenschaften von Oberflächen einzelner, suspendierter Kohlenstoff-NP. Daher besteht auf diesem Gebiet noch Bedarf an der Entwicklung geeigneter Geräte, mit denen beispielsweise die initiale Kontakt zwischen einer Zelloberfläche und dem NP untersucht werden kann.

Von sehr großer Bedeutung werden zukünftig jene Methoden sein, mit denen NP in situ und online beobachtet werden können. Ruß besteht aus labilen Primärpartikel-Agglomeraten, die letztlich die optischen Eigenschaften und die Aufenthaltsdauer der Partikel in der Atmosphäre bestimmen. Zudem können sich zusätzlich alle einzelnen Ruß-NP eines Ruß-Aerosols in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Aus diesem Grund wird die Beobachtung einzelner Partikel stark angestrebt. Des Weiteren unterliegen die vom Verbrennungsmotor als chemischen Reaktor emittierten NP infolge der sich schnell ändernden Kraftstoff- und Ölzusammensetzung innerhalb der kommenden Jahre (steigender Biodieselanteil im Kraftstoff und neue Additive) einem ständigen Wandel. In diesem Zusammenhang sind chemische 3D-Analysen mittels Synchrotron-Röntgenabsorptionsexperimenten in der Entwicklung. Diese Analysen sind jedoch noch sehr zeitaufwendig und werden auch zukünftig nur vereinzelt eingesetzt werden.

Wie zu Beginn beschrieben: Ruß hat viele Gesichter und bleibt eine harte Nuss.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft, der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. und der Bayerischen Forschungsförderung. Besonderer Dank gilt den vielen exzellenten Studenten, die mich auf diesem Forschungsgebiet unterstützen. Ebenso ist herzlich Frau Dr. Henrike Bladt zu danken für

die tatkräftige Mithilfe, nicht nur bei diesem Manuskript, sondern auch bei der Erarbeitung zahlreicher Reaktivitätsprofile von Ruß.

Eingegangen am 26. Februar 2014

Online veröffentlicht am 3. September 2014

- [1] A. Stampfl, M. Maier, R. Radykewicz, P. Reitmeir, M. Göttlicher, R. Niessner, *ACS Nano* **2011**, 5, 5345–5353.
- [2] B. Frank, M. Schuster, R. Schlögl, D. Su, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2736–2741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2673–2677.
- [3] B. Stanmore, J. Brilliac, P. Gilot, *Carbon* **2001**, 39, 2247–2268.
- [4] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2028–2037.
- [5] J. Xi, B.-J. Zhong, *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 29, 665–673.
- [6] H. Sakurai, H. Tobias, K. Park, D. Zarling, K. Docherty, D. Kittelson, P. McMurry, P. Ziemann, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 1199–1210.
- [7] J. Moldanová, E. Fridell, H. Winnes, S. Holmin-Fridell, J. Boman, A. Jedynska, V. Tishkova, B. Demirdjian, S. Joulie, H. Bladt, N. Ivleva, R. Niessner, *Atmos. Meas. Tech.* **2013**, 6, 3577–3596.
- [8] M. Maricq, *J. Aerosol Sci.* **2007**, 38, 1079–1118.
- [9] Y. Wang, C. Zhang, J. Zhang, *Adv. Mater. Res.* **2012**, 354–355, 429–432.
- [10] J. Neeft, M. Makkee, J. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 47, 1–69.
- [11] T. Johnson, *Int. J. Engine Res.* **2009**, 10, 275–285.
- [12] A. Russell, W. Epling, *Catal. Rev.* **2011**, 53, 337–423.
- [13] European Parliament, Regulation (EC) No. 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20th June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information. *Official Journal of the European Union*, **2007**.
- [14] Umweltbundesamt, Abgasgrenzwerte für Lkw und Busse (Fahrzeuge ab 2610 kg), Grenzwerte für die Typ- und Serienprüfungen, **2012**.
- [15] European Parliament, Regulation No. 83 of the Economic Commission for Europe of the United Nations (UN/ECE)-Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to the emission of pollutants according to engine fuel requirements (Revision 3). *Official Journal of the European Union*, **2006**.
- [16] European Parliament, Regulation No. 49 of the European Commission for Europe of the United Nations (UN/ECE)-Uniform provisions concerning the measures to be taken against the emission of gaseous and particulate pollutants from compression ignition engines for use in vehicles, and the emission of gaseous pollutants from positive-ignition fuelled with natural gas or liquefied petroleum gas for use in vehicles. *Official Journal of the European Union*, **2011**.
- [17] B. Giechaskiel, A. Mamakos, J. Andersson, P. Dilaro, G. Martini, W. Schindler, A. Bergmann, *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, 46, 719–749.
- [18] U. Schumann, H. Schlager, F. Arnold, J. Ovarlez, H. Kelder, O. Hov, G. Hayman, J. Isaksen, J. Staehelin, P. Whitefield, *J. Geophys. Res.* **2000**, 105, 3605–3631.
- [19] J.-M. Diesch, F. Drewnick, T. Klimach, S. Borrmann, *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, 13, 3603–3618.
- [20] O. Popovicheva, E. Kireeva, N. Persiantseva, M. Timofeev, H. Bladt, N. Ivleva, R. Niessner, J. Moldanová, *J. Environ. Monit.* **2012**, 14, 3101–3110.
- [21] R. Vander Wal, A. Yezerets, N. Currier, D. Kim, C. Wang, *Carbon* **2007**, 45, 70–77.
- [22] M. Wentzel, H. Gorzawski, K.-H. Naumann, H. Saathoff, S. Weinbruch, *J. Aerosol Sci.* **2003**, 34, 1347–1370.
- [23] J.-O. Müller, D. Su, U. Wild, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 4018–4025.
- [24] U. Mathis, R. Kaegli, M. Mohr, R. Zenobi, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 4347–4355.
- [25] D. Su, R. Jentoft, J.-O. Müller, D. Rothe, E. Jacob, K. Müllen, A. Messerer, U. Pöschl, R. Niessner, R. Schlögl, *Catal. Today* **2004**, 90, 127–132.
- [26] D. Fino, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 93–100.
- [27] J. Adler, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2005**, 2, 429–439.
- [28] J. Yang, M. Stewart, G. Maupin, D. Herling, A. Zelenyuk, *Chem. Eng. Sci.* **2009**, 64, 1625–1634.
- [29] E. Hall, *Health Phys.* **1998**, 75, 357–366.
- [30] M. Ema, M. Naya, M. Horimoto, H. Kato, *Reprod. Toxicol.* **2013**, 42, 1–17.
- [31] D. Matschulat, H. Prestel, F. Haider, R. Niessner, D. Knopp, *J. Immunol. Methods* **2006**, 310, 159–170.
- [32] D. Su, A. Serafino, J.-O. Müller, R. Jentoft, R. Schlögl, S. Fiorito, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1761–1765.
- [33] R. Niessner, C. Helsper, *J. Aerosol Sci.* **1985**, 16, 201–209.
- [34] R. Kotzick, R. Niessner, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 2669–2677.
- [35] R. Niessner in *Nanoparticles in the Water Cycle* (Hrsg.: F. H. Frimmel, R. Niessner), Springer, Heidelberg, **2010**, S. 13–21.
- [36] B. Grob, J. Schmid, N. Ivleva, R. Niessner, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 3586–3592.
- [37] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *J. Aerosol Sci.* **2003**, 34, 1009–1021.
- [38] L. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1–9.
- [39] A. Kondo, S. Yokoi, T. Sakurai, S. Nishikawa, T. Egami, M. Tokuda, T. Sakuma, *SAE Int. [Spec. Publ.]* **2011**, 2318, 55–63.
- [40] N. Li, D. Tang, C. Li, L. Chen, *Appl. Mech. Mater.* **2013**, 336–338, 196–199.
- [41] T. Ochs, H. Schittenhelm, A. Genssle, B. Kamp, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* **2010**, 3, 61–69.
- [42] N. Nejar, J. Garcia-Cortés, C. Salinas-Martinez de Lecea, M. Illán-Gómez, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 263–267.
- [43] R. Caprotti, I. Field, J. Michelin, S. Schuerholz, F. Terres, *Soc. Automot. Eng. [Spec. Publ.] SP* **2003**, 1802, 105–132.
- [44] G. Wolff, R. Klimisch, *Particulate Carbon Atmospheric Life Cycle*, Plenum, New York, **1982**.
- [45] I. Ng, H. Ma, D. Kittelson, A. Miller, *SAE Int. [Spec. Publ.]* **2007**, 2089, 287–294.
- [46] G. Mehdi, A. Muravjov, H. Saxena, C. Fredricksen, T. Bruntsova, R. Peale, O. Edwards, *Proc. SPIE* **2011**, 8032, 80320E/1–80320E/7.
- [47] A. Petzold, C. Kopp, R. Niessner, *Atmos. Environ.* **1997**, 31, 661–672.
- [48] A. Petzold, R. Niessner, *Mikrochim. Acta* **1995**, 117, 215–237.
- [49] A. Petzold, R. Niessner, *Sens. Actuators B* **1993**, 14, 640–641.
- [50] A. Petzold, R. Niessner, *Appl. Phys. B* **1996**, 63, 191–197.
- [51] L. Krämer, Z. Bozoki, R. Niessner, *Anal. Sci.* **2001**, 17, 563–566.
- [52] H. Beck, R. Niessner, C. Haisch, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 375, 1124–1129.
- [53] W. Schindler, C. Haisch, H. Beck, R. Niessner, E. Jacob, D. Rothe, *Soc. Automot. Eng. [Spec. Publ.] SP* **2004**, 1862, 151–158.
- [54] C. Haisch, R. Niessner, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 7292–7296.
- [55] C. Haisch, P. Menzenbach, H. Bladt, R. Niessner, *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8941–8945.
- [56] C. Yamanaka, T. Matsuda, M. Ikeya, *Appl. Radiat. Isot.* **2005**, 62, 307–311.
- [57] S. Kamm, *Wiss. Ber.-Forschungszentrum Karlsruhe* **2000**, (FZKA6499), i–vi, 148.
- [58] A. Chughtai, M. Atteya, J. Kim, B. Konowalchuk, D. Smith, *Carbon* **1998**, 36, 1573–1589.
- [59] F. Ehrenhaft, *Phys. Z.* **1917**, 18, 352–368.
- [60] O. Preining in *Aerosol Science* (Hrsg.: C. N. Davies), Academic Press, London **1966**, S. 111–135.

- [61] C. Haisch, C. Kykal, R. Niessner, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1546–1551.
- [62] C. Haisch, L. Opilik, M. Hays, R. Niessner, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *214*, 012011.
- [63] W. Maus, R. Brück, F. Kaiser, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 12* **2002**, *490*, 175–195.
- [64] A. Messerer, D. Rothe, U. Pöschl, R. Niessner, *Top. Catal.* **2004**, *30/31*, 247–250.
- [65] A. Messerer, H.-J. Schmid, C. Knab, U. Pöschl, R. Niessner, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 1092–1096.
- [66] A. Messerer, D. Rothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 881–886.
- [67] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2006**, *44*, 307–324.
- [68] J. Schmid, B. Grob, R. Niessner, N. Ivleva, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1173–1179.
- [69] H. Bladt, J. Schmid, E. Kireeva, N. Persiantseva, K. Heister, M. Timofeev, J. Uihlein, O. Popovicheva, N. Ivleva, R. Niessner, *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, *46*, 1337–1348.
- [70] F. Lewitzka, R. Niessner, *Aerosol Sci. Technol.* **1995**, *23*, 454–464.
- [71] C. Dasch, *Appl. Opt.* **1984**, *23*, 2209–2215.
- [72] A. Eckbreth, *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 4473–4479.
- [73] R. L. VanderWal, *Appl. Opt.* **1996**, *35*, 6548–6559.
- [74] M. Stephens, N. Turner, J. Sandberg, *Appl. Opt.* **2003**, *42*, 3726–3736.
- [75] R. Gao, J. Schwarz, K. Kelly, D. Fahey, L. Watts, T. Thompson, J. Spackman, J. Slowik, E. Cross, J.-H. Han, P. Davidovits, T. Onasch, D. Worsnop, *Aerosol Sci. Technol.* **2007**, *41*, 125–135.
- [76] H. Rosen, T. Novakov, *Nature* **1977**, *266*, 708–710.
- [77] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- [78] N. Ivleva, A. Messerer, X. Yang, R. Niessner, U. Pöschl, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3702–3707.
- [79] M. Knauer, M. Carrara, D. Rothe, R. Niessner, N. Ivleva, *Aerosol Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1–8.
- [80] R. Toossi, *Combust. Flame* **1992**, *90*, 1–10.
- [81] M. Schuster, M. Hävecker, R. Arrigo, R. Blume, M. Knauer, N. Ivleva, D. Su, R. Niessner, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2568–2580.
- [82] A. Joffe, *Sitzungsber. K. Bayerischen Akad. Wiss.* **1913**, 19–37.
- [83] H. Burtscher, L. Scherrer, H. Siegmann, A. Schmidt-Ott, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 3787–3791.
- [84] R. Niessner, *J. Aerosol Sci.* **1986**, *17*, 705–714.
- [85] R. Niessner, B. Hemmerich, P. Wilbring, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2071–2074.
- [86] R. Niessner, H. Schröder, W. Robers, K. Kompa, *J. Aerosol Sci.* **1988**, *19*, 491–500.
- [87] W. Robers, H. Schröder, K. Kompa, R. Niessner, *Z. Phys. Chem.* **1988**, *159*, 129–148.
- [88] J. Onasch, A. Trimborn, E. Fortner, J. Jayne, G. Kok, L. Williams, P. Davidovits, D. Worsnop, *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, *46*, 804–817.
- [89] R. Reed, D. Goodwin, K. Marsh, S. Capracotta, C. Higgins, D. Fairbrother, J. Ranville, *Environ. Sci. Proc. Impacts* **2013**, *15*, 204–213.