

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

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

Abstract

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

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

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

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