

团簇状碳黑颗粒在丙烯臭氧氧化和光氧化体系中的重构*

吕子峰 郝吉明† 李俊华 武 山

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

(2008 年 4 月 1 日收到, 2008 年 6 月 4 日收到修改稿)

大气中的碳黑颗粒具有不规则的分形团簇结构. 以电火花放电产生的团簇碳黑颗粒为研究对象, 发现颗粒的团簇结构在丙烯臭氧氧化和光氧化体系中均发生重构, 形成更为紧实的结构. 研究表明这种重构是由丙烯氧化产生的过氧自由基和羟基自由基引起的. 研究结果有助于对大气中团簇状碳黑颗粒老化过程的进一步了解. 由于重构直接改变了颗粒的粒径分布, 这一过程可能导致碳黑颗粒在大气中物理化学特性的重大改变.

关键词: 团簇碳黑颗粒, 重构, 丙烯, 烟雾箱

PACC: 8270R, 6146, 9260M, 9410F

1. 引 言

大气中的碳黑颗粒(soot)主要来自生物质和化石燃料的不完全燃烧^[1], 是大气中细粒子 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒)的重要组成部分^[2]. 与其他 $PM_{2.5}$ 成分相比, 除了降低能见度、影响人体健康外, 碳黑颗粒有其独特的环境影响. 例如碳黑颗粒对太阳光有很强的吸收作用, 能对大气产生正的辐射强迫, 从而影响气候变化^[3]. 一般来说, 排放源排放的碳黑颗粒由大量近似球体的基元碳粒子组成, 呈现不规则的分枝状团簇结构^[4-8]. 与其他颗粒相比, 这种松散的结构为大气中一些通过吸附、催化而发生的异相反应提供了更大的表面积. 有研究表明, 碳黑粒子的比表面积是盐类粒子的 30—100 倍^[8,9]. 近些年来, 有学者在对碳黑粒子吸湿特性的研究中发现, 在高相对湿度 ($RH > 90\%$) 的条件下, 团簇状的碳黑颗粒发生重构, 被“压缩”成较为密实的结构^[10]. 类似的现象在 α -蒎烯臭氧氧化生成二次有机气溶胶 (secondary organic aerosol, SOA) 的体系中也发现^[8,11]. 这些研究认为团簇状碳黑颗粒结构的崩塌是由吸附在颗粒表面的水或者有机物的毛细作用引起的^[8,10,11]. 这些物质填充在

松散结构的孔穴中, 通过毛细力将团簇结构破坏. 进一步研究发现, 重构过程大大降低了碳黑颗粒的比表面积, 颗粒的光学特性、吸湿特性也随之发生了显著的变化^[8-10].

本研究利用室内温控烟雾箱, 考察了碳黑颗粒在丙烯臭氧氧化和光氧化体系中的变化. 碳黑颗粒由石墨电极电火花放电生成. 通过这种方式产生的碳黑颗粒结构上同不完全燃烧产生的碳黑颗粒非常类似, 在相关研究中被广泛用作真实碳黑颗粒的替代物^[8-10,12]. 研究结果表明, 碳黑颗粒发生了重构, 形成更为紧实的结构. 需要特别指出的是, 反应进行在 RH 为 60% 的条件下, 并且丙烯光氧化和臭氧氧化过程中并不产生 SOA ^[13]. 这说明除了水和有机物的毛细作用外, 可能还存在别的物质导致碳黑颗粒的重构.

2. 实验方法

丙烯光氧化和臭氧氧化实验是在室内温控烟雾箱中进行的, 实验系统详细介绍参见文献 [14, 15], 简述如下. 烟雾箱反应器由 $50 \mu\text{m}$ 厚的 FEP-Teflon 膜 (Toray International Inc.) 围成, 体积为 2m^3 , 表面积体积比为 5m^{-1} . 反应器放置在可精确控温的温

* 日本丰田汽车公司资助国际合作项目和国家自然科学基金 (批准号 20637001) 资助的课题.

† E-mail: hjm-den@tsinghua.edu.cn

控箱(Escpec , SEWT-Z-120)中,温控范围为 10—60℃,波动 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。温控箱内以 40 盏紫外灯(GE , F40T12/BLB 峰值强度 365 nm)作为光反应的光源,并铺有不锈钢板增大温控箱内光强。经表征,烟雾箱内 NO_2 的光解速率常数为 0.21 min^{-1} 。

系统配备数台分析仪器,能实现对反应体系中相关物质的在线测量。丙烯通过气相色谱(GC-FID ,北京分析仪器厂 ,SP-3420)进行测量,采样间隔为 15 min。 NO_x 分析仪(Thermo Environmental Instruments , Model 42C)和 O_3 分析仪(Thermo Environmental Instruments , Model 49C)分别用于测量 NO_x 和 O_3 的浓度,采样间隔 1 min。颗粒物的粒数浓度和粒径分布通过扫描迁移率粒子测定仪(Scanning Mobility Particle Sizer , SMPS , TSI 3936)进行测量。该仪器由微分迁移率分析仪(Differential Mobility Analyzer , DMA , TSI 3081)、颗粒物计数器(Condensation Particle Counter , CPC , TSI 3010-S)和电中和器(Neutralizer , TSI Model 3077)组成,可以测量电迁移率直径为 17—1000 nm 的粒子,采样周期为 6 min,其中上行扫描 4 min,下行扫描 2 min。基于颗粒的几何球形假设,得到的粒数浓度和粒径分布可以进一步转化为电迁移率表面积浓度和体积浓度。除了 SMPS 和温湿度传感器(Vaisala , HMT333),所有的测量仪器都安置在温控箱外。

实验前,烟雾箱首先以 15 L/min 的清洁空气冲洗 40 h,其中在紫外灯照射下至少 20 h。冲洗后,烟雾箱内残留的碳氢化合物, O_3 , NO_x , CO 和颗粒物浓度均低于仪器检测限。实验所需要的相对湿度是在清洗过程的最后几个小时,通过加湿器向反应器内加湿实现的。碳黑颗粒由碳黑气溶胶发生器(Palas , CFG-1000)产生。该发生器通过在石墨电极间的火花放电,产生粒径范围为 20—100 nm 的碳黑粒子,粒数浓度大于 10^7 个/cm^3 。丙烯、NO 和 NO_2 来自以 N_2 为载气的高浓度混合气体(北京氮普北分有限公司)根据实验需要注入烟雾箱。对于光氧化反应,开启紫外灯以引发反应;对于臭氧氧化反应,向烟雾箱中注入 O_3 (来自臭氧发生器,中奥环保,FSY-01)以引发反应。

3. 团簇状碳黑颗粒的微观结构及描述

3.1. 团簇状碳黑颗粒的微观结构

真实大气中的碳黑颗粒是元素碳、有机碳和氧、

氮、氢等微量元素组成的复杂混合物,其微观结构示意图如图 1。研究表明,碳黑颗粒是由大量近似球形的基元碳粒子组成的^[4-7]。这些基元碳粒子具有大致一样的尺寸,比如柴油发动机排放的碳黑颗粒的基元碳粒子直径约为 20—30 nm^[7,8]。每个基元碳粒子又是由大量尺度为 2—3 nm 的石墨层状晶片组成^[7]。基元碳粒子之间通过石墨晶片间电子的相互作用彼此结合,形成分枝状的尺度在几百纳米以下的碳颗粒集合体(aggregate),进一步发展成为亚微米,甚至几百微米的团簇状结构(agglomerate)。

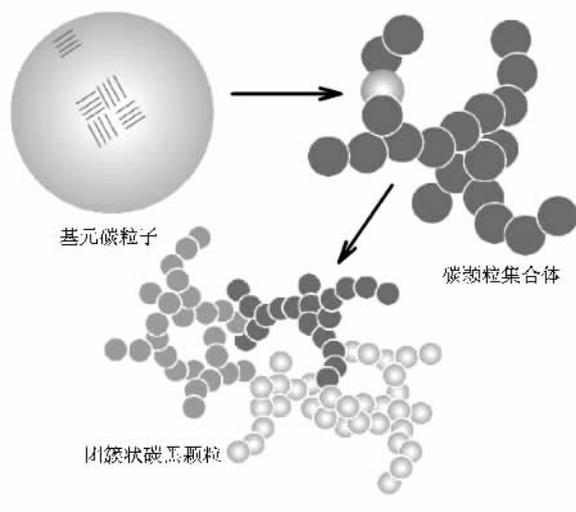


图 1 团簇状碳黑颗粒的微观结构示意图

3.2. 团簇状碳黑颗粒的描述

由于团簇状碳黑颗粒几何形状的复杂性,其表面积、体积、质量等几何性能的计算不能基于理想化的球形假设。近些年来,用分形理论来描述碳黑颗粒这种具有自相似性的粒子取得了很大的成功^[4-6,16]。与传统几何学不同,具有自相似结构的分形集内部不存在特征长度,具有无标度性,只能使用描述空间的一个重要参数——分形维数(d_f)来表示。本研究中采用 COSIMA 模型对碳黑颗粒的几何性能进行表征。COSIMA 模型是一个基于分形理论描述团簇状颗粒物的结构、动力学、光学甚至异相反应过程的模型^[16]。在这个模型中,单个团簇碳黑颗粒的质量(m)可以表示为

$$m = \frac{4\pi\rho}{3f} \cdot R_0^3 \times \left[\frac{R_{me}}{(-0.06483d_f^2 + 0.6353d_f - 0.4898)R_0} \right]^{d_f}, \quad (1)$$

其中 R_0 为基元碳粒子的半径, R_{me} 为电迁移率等效

半径(即 SMPS 测得的颗粒半径), f 为体积填充因子, ρ 为基元碳粒子的密度. 对于本研究中使用的碳黑颗粒, 文献 [7, 8, 16] 测量得到的 d_f , R_0 , f 和 ρ 分别为 2.00, 3.65 nm, 1.43 和 2.0 g/cm³. 在 COSIMA 模型中, 单个团簇状碳黑颗粒的活性表面积 (S_{acc}) 可表示为

$$S_{acc} = 4\pi R_0^2 N^{0.86} \approx 4\pi R_{me}^2 = S_{me}, \quad (2)$$

其中 N 为该颗粒包含的基元碳粒子的个数. 由上式可见碳黑颗粒的活性表面积恰恰近似等于用 SMPS 测得的电迁移率表面积 (S_{me}). 利用 (1) 式和 (2) 式, 仪器测得的颗粒物电迁移率数据和碳黑颗粒的实际几何特征就能关联起来.

4. 实验结果及讨论

丙烯臭氧氧化和光氧化实验的初始条件见表 1. 两个实验均在温度为 30℃、相对湿度为 60% 的条件下进行. 通常只有 6 个碳以上的挥发性有机物 (volatile organic compound, VOCs) 氧化才能形成 SOA^[13]. 由于丙烯分子只含有 3 个碳原子, 其臭氧氧化和光氧化的产物挥发度都非常高, 不可能分配到颗粒相形成 SOA. 因此在实验中测量到的颗粒物的变化就是团簇状碳黑颗粒本身特征的变化. 丙烯臭氧氧化和光氧化实验中各反应物及颗粒物相关参数随时间的变化如图 2. 团簇状碳黑颗粒的粒径分布变化、电迁移率表面积浓度变化和分形维数的变化都表明碳黑颗粒被“压缩”, 形成更为密实的结构.

表 1 丙烯光氧化和臭氧氧化反应的实验条件(30℃, 60% RH)

	臭氧氧化反应	光氧化反应
[C ₃ H ₆]/ppm	3.23	1.18
[NO]/ppb	—	244
[NO ₂]/ppb	—	249
[PM] _{MA D} / (μm ³ /cm ³)	99	107
[O ₃] _{注入} / ppm	2.15	—
反应开始时间/h	1	0

a) 电迁移率初始颗粒物体积浓度 (SMPS 测量数据).

4.1. 丙烯臭氧氧化体系中碳黑颗粒的重构

如图 2(a)–(c), 在丙烯臭氧氧化实验中, 混合均匀的丙烯和碳黑颗粒在烟雾箱内先静置 1 h. 在这段时间内, 由于颗粒之间的凝并, 粒数减小、粒径增大. 如图 2(a) 和 2(c) 所示, 粒径分布向大粒子方

向偏移, 电迁移率粒数中位径 (count median diameter, CMD) 从 118 nm 逐渐增大到 140 nm. 通常颗粒的体积浓度并不会因为凝并而有所改变, 反而会由于颗粒在烟雾箱内的沉积而逐渐下降. 然而图 2(b) 显示, 基于颗粒球形假设的电迁移率体积浓度在这段时间没有下降, 反而有所上升. 这是因为基于球形假设的单颗粒电迁移率体积与电迁移率半径 R_{me} 的立方成正比, 而实际颗粒的体积根据 (1) 式和 R_{me} 的平方成正比 ($d_f = 2.00$), 因此通过 SMPS 得到的电迁移率体积浓度并没有实际的物理意义. 这进一步说明对于碳黑粒子这种具有分形结构的粒子来说, 传统几何的处理方式是不合适的.

实验 1 h 后, 通过向烟雾箱内注入 2.15 ppm 的臭氧以引发臭氧氧化反应. 如图 2(a)–(c), 当臭氧注入后, 几乎所有的颗粒物相关参数都发生了显著的变化: 碳黑颗粒的电迁移率表面积浓度迅速减小 (图 2(a)), 电迁移率体积浓度迅速减少 (图 2(b)), 颗粒粒径分布变窄并向小粒子方向偏移 (几何标准差 σ 从 1.46 减小到 1.40, CMD 从 140 nm 减小 120 nm, 图 2(c)). 由于注入的臭氧总体积小于 10 L, 因此碳黑颗粒急剧的物理特性变化不可能是稀释效应引起的. 图 2(a) 显示了丙烯臭氧氧化实验中碳黑颗粒粒径分布的变化. 作为对比, 图 2(c) 显示了典型的碳黑颗粒沉积实验中粒径分布的变化. 可见, 在臭氧注入后的 0.5 h 内, 粒径分布“异常”的往小粒子的方向偏移, 大粒子迅速“消失”. 这个现象与国外相关学者在研究团簇碳黑颗粒水解^[10]和 α -蒎烯臭氧氧化^[8, 11]过程中观察到的碳黑颗粒重构现象一致, 表明在丙烯臭氧氧化体系中, 碳黑颗粒被“压缩”为更紧密的结构.

(2) 式表明 SMPS 测得的电迁移率表面积浓度具有实际的物理意义, 即可以近似表示碳黑颗粒的活性表面积大小, 且与颗粒的分形维数无关. 如图 2(a) 所示, 臭氧注入后, 电迁移率表面积浓度的迅速下降直接表明了颗粒活性表面积的减少. 由于碳黑颗粒的基本单元是具有层状结构的石墨晶片, 在常温常压的环境大气中极为稳定, 甚至被用作示踪物质评估 SOA 的生成^[17], 所以活性表面的减小不可能是碳颗粒参与大气化学反应消耗造成的, 只能是疏松的团簇结构被压实而造成的.

碳黑颗粒的重构还可以从分形维数的变化进行定量描述. 假设团簇状碳黑颗粒的结构不发生变化

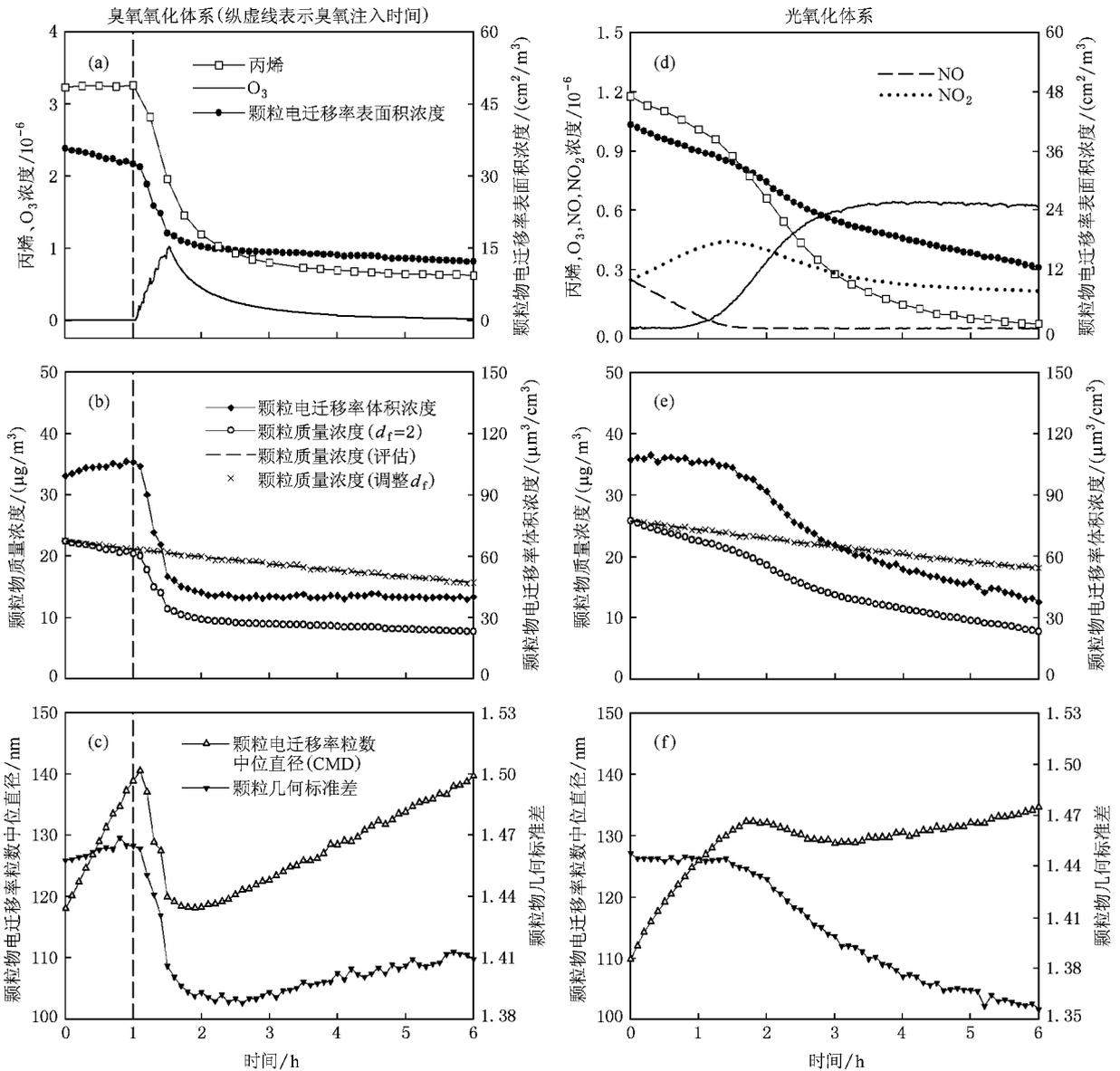


图2 丙烯臭氧氧化(a)–(c)和光氧化(d)–(f)实验中各反应物及颗粒物相关参数随时间的变化曲线

(分形维数不变, $d_f = 2.00$) 根据(1)式, 颗粒的质量浓度可以从电迁移率粒径数据计算得到。如图 2(b) 所示, 用固定 d_f 转化得到的质量浓度在臭氧注入后发生迅速的下降。炭黑颗粒在烟雾箱内除了沉积, 不可能有别的去除路径, 因此这个颗粒质量浓度的下降说明 d_f 在臭氧注入后发生了变化。颗粒质量浓度的计算需要进行相应的调整。颗粒在烟雾箱内的沉积可以近似看成是一个一级衰减过程, 一级衰减速率常数可以由固定 d_f 质量浓度曲线 0—1 h 及 3—6 h (即颗粒稳定衰减段) 获得, 约为 0.06 h^{-1} 。根据这一衰减速率常数预测的炭黑颗粒质量浓度变化如图 2(b) 中虚线所示。为了使得用(1)式转化得到

的质量浓度落在这条预测的衰减曲线上, 颗粒的分形维数 d_f 在臭氧注入后需要由 2.00 调整到 2.30。 d_f 的增大, 表明颗粒的结构更加紧密^[16], 同时这个增量也恰好等于文献[8]报道的在 α -蒎烯臭氧氧化体系中 d_f 的增量。

4.2. 丙烯光氧化体系中炭黑颗粒的重构

丙烯光氧化体系中反应物和颗粒物相关参数随时间的变化见图 2(d)–(f)。与丙烯臭氧氧化体系类似, 在丙烯光氧化实验进行到 1.5 h 后, 颗粒物相关参数也发生了急剧的变化: 炭黑颗粒平均粒径变小, 粒径分布变窄 (如图 2(f), CMD 和 σ 减小), 表征

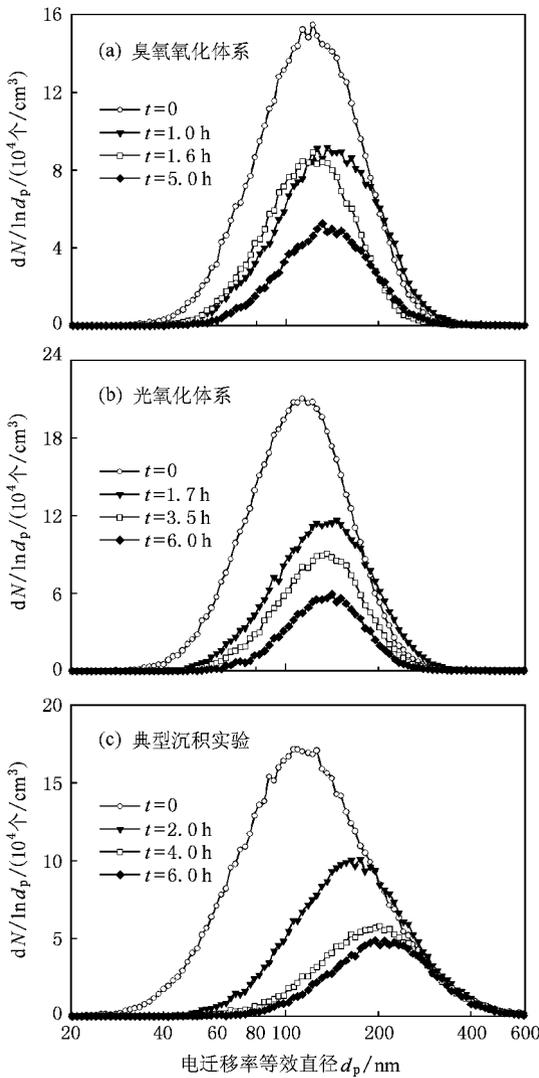


图3 丙烯臭氧氧化(a)、光氧化(b)和典型沉积(c)实验中碳黑颗粒粒径分布随时间的变化

碳颗粒活性表面的电迁移率表面积浓度减少(图2(d)).从粒径分布看(图3),虽然光氧化体系中粒径分布往小粒子偏移的程度没有臭氧氧化体系中大,但是与典型沉积实验相比(图3(c)),大粒子在实验过程中明显“消失”(图3(b)).用与臭氧氧化实验相同的方法(图3(e))对碳黑颗粒分形维数的变化进行了评估,评估结果 d_f 从 2.00 增大到 2.36. 这些实验现象都表明碳黑颗粒在丙烯光氧化体系中同样发生了“压缩”重构.与臭氧氧化实验不同的是,光氧化体系中的重构并不是在光氧化反应开始后立即发生,而是在反应进行到一定阶段后(1.5 h 后)才明显表现出来,且过程相对于臭氧氧化体系较为平缓,并一直持续到 6 h 实验结束.

4.3. 对团簇状碳黑颗粒重构原因的初步分析

已有的研究认为,团簇碳黑颗粒的“压缩”重构是由覆盖在颗粒表面的水层或者有机层的毛细作用引起的^[8,10,11].本研究的两个实验是在 60% RH 的条件下进行,碳黑颗粒表面不会像在 RH > 90% 的条件下那样产生水膜.另一方面,丙烯不是 SOA 的前体物^[13],臭氧氧化和光氧化过程均不会产生有机物.因此,在本研究中所发现的“压缩”重构现象是无法用水或有机物的毛细作用解释的.在臭氧氧化实验的前 1 h,丙烯与碳黑颗粒共存,重构现象没有发生,在大量的碳黑颗粒吸附臭氧的异相反应研究中,碳黑粒子的重构现象也未有报道^[8,10,12],这些都说明丙烯臭氧氧化和光氧化过程中发生的碳颗粒重构并不是由单独的丙烯或者臭氧引起的,而是丙烯氧化过程中生成的某类气相产物引起的.

丙烯臭氧氧化和光氧化反应的大致过程目前已经有了较为统一的认识,但是由于大气自由基化学极为复杂,中间产物浓度极低无法用现有分析方法检测,因此一些具体反应路径还不十分清楚^[18].一般认为丙烯氧化过程中产生的中间产物包括羰基化合物、有机过氧化氢物、醇类、有机过氧自由基(XO_2)、过氧氢自由基(HO_2)、羟基自由基(OH)和 CO、 CH_4 等其他 3 碳以下的小分子物种^[18].为了初步指认造成碳黑颗粒重构的气相物种,本文采用 CB-IV_99 大气化学反应机理对丙烯的臭氧氧化和光氧化过程进行模拟. CB-IV_99 是一种根据碳键将有机分子分类的集总结构机理,它包括 36 个物种和 94 个反应,自上世纪 80 年代开始,广泛用于各种空气质量模型中^[19].本研究模拟所涉及的烟雾箱表征参数见文献[15].

在臭氧氧化体系中,碳黑颗粒的重构只发生在臭氧氧化反应开始的时候.这表明引起重构的产物不是积累的,而是在反应一开始便大量产生,并随着反应的进行浓度逐渐降低.如图 4(a)所示,通过对臭氧氧化体系各物种的模拟,只有过氧自由基(XO_2 、 HO_2 、过氧酰基自由基 C_2O_3)和羟基自由基(OH)符合这一特征.这 4 种自由基在光氧化体系中浓度的变化情况见图 4(b).模拟结果显示除了 C_2O_3 以外,其余 3 种物种都是在实验进行到约 1.5 h 后才大量产生,并在 1.5 h 后一直维持在相对高的浓度水平.这一点与实验中观察到的重构现象是一致的,即重构是在反应进行到 1.5 h 后才明显表现

出来,并一直持续到 6 h 实验结束。 C_2O_3 自由基是在实验进行到约 4 h 之后才开始生成,因此无法判断它是否是引发重构的潜在物种,可能它在实验的后期,对碳黑颗粒的进一步压缩有一定的贡献。另一方面,在光氧化体系中,各自由基的变化较为平

缓,且浓度较臭氧氧化体系低约 1 个数量级,这与实验观察到在臭氧氧化体系中碳黑颗粒的重构更为明显也是一致的。目前这些物种引起碳黑颗粒重构的具体物理化学机理还不十分清楚,需要今后进一步深入的研究。

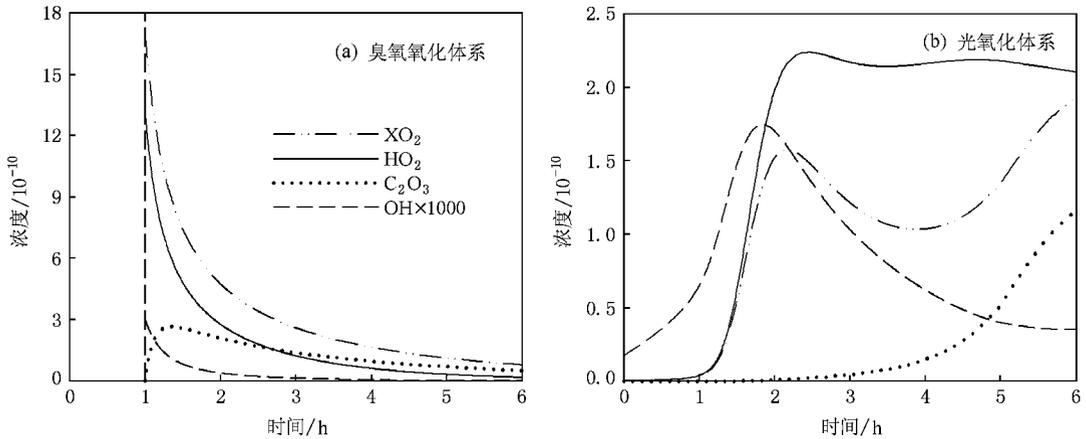


图4 CB-IV 机理对丙烯臭氧氧化(a)和光氧化(b)实验中过氧自由基和 OH 自由基的模拟

5. 结论及对大气环境的意义

本文利用室内温控烟雾箱,在丙烯臭氧氧化和光氧化体系中考察了团簇状碳黑颗粒的变化。结果表明,在非高湿和非 SOA 生成体系,团簇状碳黑颗粒也能发生“压缩”重构现象。本研究有助于我们更好的了解大气中团簇碳黑颗粒的老化过程及相关的大气物理化学行为。对大气颗粒物来说,粒径是最基本的特征,颗粒物的粒径分布几乎决定了颗粒物

的所有性质。碳黑颗粒在大气物理化学过程中可能发生重构将直接改变碳黑颗粒的粒径分布,进而可能影响其在大气中的滞留时间、健康效应、光学特性、辐射强迫特性等等。另一方面,由于过氧自由基和羟基自由基是大气物理化学过程中的核心物种,本研究结果表明它们与碳黑颗粒的重构有着紧密的关系,重构过程很可能是大气中这两种自由基的汇,因此重构现象可能对整个大气环境有着潜在的影响,具有十分重要的研究价值和意义。

- [1] Cooke W F, Liousse C, Cachier H, Feichter J 1999 *J. Geophys. Res.-Atmos.* **104** 22137
- [2] Sturm P J, Baltensperger U, Bacher M, Lechner B, Hausberger S, Heiden B, Imhof D, Weingartner E, Prevot A S H, Kurtenbach R, Wiesen P 2003 *Atmos. Environ.* **37** 5273
- [3] Jacobson M Z 2001 *Nature* **409** 695
- [4] Huang C J, Liu Y F, Wu Z S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4068 (in Chinese) [黄朝军、刘亚锋、吴振森 2007 物理学报 **56** 4068]
- [5] Qiao L F, Zhang Y M, Me Q Y, Fang J, Wang J J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6736 (in Chinese) [乔利锋、张永明、谢启源、方俊、王进军 2007 物理学报 **56** 6736]
- [6] Shu X M, Fang J, Shen S F, Lu Y J, Yuan H Y, Fan W C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4466 (in Chinese) [疏学明、方俊、申世飞、刘勇进、袁宏永、范维澄 2006 物理学报 **55** 4466]
- [7] Wentzel M, Gorzawski H, Naumann K H, Saathoff H, Weinbruch S 2003 *J. Aerosol Sci.* **34** 1347
- [8] Saathoff H, Naumann K H, Schnaiter M, Schock W, Mohler O, Schurath U, Weingartner E, Gysel M, Baltensperger U 2003 *J. Aerosol Sci.* **34** 1297
- [9] Kuznetsov B V, Rakhmanova T A, Popovicheva O B, Shonija N K 2003 *J. Aerosol Sci.* **34** 1465
- [10] Weingartner E, Burtscher H, Baltensperger U 1997 *Atmos. Environ.* **31** 2311
- [11] Schnaiter M, Linke C, Mohler O, Naumann K H, Saathoff H, Wagner R, Schurath U, Wehner B 2005 *J. Geophys. Res.-Atmos.* **110** doi 10.1029/2005JD006046
- [12] Kamm S, Mohler O, Naumann K H, Saathoff H, Schurath U 1999 *Atmos. Environ.* **33** 4651

- [13] Odum J R , Hoffmann T , Bowman F , Collins D , Flagan R C , Seinfeld J H 1996 *Environ. Sci. Technol.* **30** 2580
- [14] Lu Z F , Hao J M , Li J H , Wu S 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 419 (in Chinese) [吕子峰、郝吉明、李俊华、武 山 2008 化学学报 **66** 419]
- [15] Wu S , Lu Z F , Hao J M , Zhao Z , Li J H , Takekawa H , Minoura H , Yasuda A 2007 *Adv. Atmos. Sci.* **24** 250
- [16] Naumann K H 2003 *J. Aerosol Sci.* **34** 1371
- [17] Turpin B J , Huntzicker J J 1995 *Atmos. Environ.* **29** 3527
- [18] Calvert J G , Atkinson R , Kerr J A , Madronich S , Moortgat G K , Wallington T J , Yarwood G 2000 *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes* (New York : Oxford University Press)
- [19] Gery M W , Whitten G Z , Killus J P , Dodge M C 1989 *J. Geophys. Res. -Atmos.* **94** 12925

The reconstructing of soot agglomerates in propene ozonolysis and photooxidation systems^{*}

Lu Zi-Feng Hao Ji-Ming[†] Li Jun-Hua Wu Shan

(Department of Environmental Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 1 April 2008 ; revised manuscript received 4 June 2008)

Abstract

The soot in the atmosphere exhibits irregular fractal agglomerate structure. In this study , the reconstruction of agglomerate structure is observed for soot generated by spark discharge in both propene ozonolysis and photooxidation systems. This process makes the agglomerate soot more compact , and is possibly caused by the peroxy radicals and hydroxyl radicals generated from propene oxidation. The result furthers our understanding of the atmospheric aging process of soot agglomerate. Since the reconstruction directly changes the size distribution of soot , it may induce important changes to the soot 's physical and chemical properties in the atmosphere .

Keywords : soot agglomerate , reconstructing , propene , smog chamber

PACC : 8270R , 6146 , 9260M , 9410F

^{*} Project supported by the Toyota Motor Corporation and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20637001).

[†] Corresponding author. E-mail : hjm-den@tsinghua.edu.cn