

Liquid-liquid phase separation and efflorescence in mixed organic/inorganic aerosol particles

Doctoral Thesis

Author(s):

Ciobanu, Viorela-Gabriela

Publication date:

2010

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006080736>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 18749

Liquid-liquid phase separation and efflorescence in mixed organic/inorganic aerosol particles

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
VIORELA-GABRIELA CIOBANU
Dipl. Phys.
born 2. January 1981
citizen of Romania

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Thomas Peter, examiner
Dr. Claudia Marcolli, co-examiner
Prof. Dr. Yinon Rudich, co-examiner

2009

Abstract

The physical state of aerosol particles plays an important role for the aerosol radiative properties, the cloud formation, the multiphase and heterogeneous chemistry in and on aerosol particles as well for the gas/particle partitioning of semi-volatile compounds. The physical state of an aerosol particle is determined by its chemical composition and its ability to supersaturate with respect to phase transitions, both in turn depending on chemical constituents, on relative humidity (RH) and on temperature. Regarding the chemical composition, a number of single particle measurements showed that inorganic and organic compounds are internally mixed within aerosol particles. Whereas the inorganic fraction consists of a relatively small number of inorganic salts, such as ammonium sulfate (AS), ammonium nitrate, sodium chloride, the organic fraction comprises hundreds of compounds, that can represent $\sim 20\text{-}90\%$ of the total aerosol mass, depending on location. Up to now, only a minor part of the organic mass has been resolved into specific molecular compounds. Because of the still unclear chemical composition of the organic fraction and of its properties with respect to mixing with the inorganic fraction, the physical state of mixed organic/inorganic aerosol particles is, currently, not well characterized.

In this study, in order to obtain insight in the possible phases and phase transitions of mixed organic/inorganic aerosol particles, we investigated the ternary poly(ethylene glycol)-400 (PEG-400)/AS/H₂O system as a representative model system with partially immiscible constituents. For this purpose, we used optical microscopy and micro-Raman spectroscopy on micrometer-sized particles deposited on a hydrophobically coated substrate.

Hygroscopicity cycles were performed on PEG-400/AS particles and the re-

sults were compared with the existing bulk data. The particles show liquid-liquid phase separations both upon decreasing ($\sim 90\text{-}85\%$) and increasing (during AS deliquescence) relative humidities. In dependence upon the organic-to-inorganic ratio, OIR (i.e., PEG-400 to AS dry mass), phase separation is observed to occur by fundamentally different mechanisms, namely, nucleation-and-growth (OIR = 8:1 to 2:1), spinodal decomposition (OIR = 1.5:1 to 1:1.5) and growth of a second phase at the surface of the particle (OIR = 1:2 to 1:8). For each of these mechanisms, after completion of the phase separation, the resulting morphology of the particles is an aqueous AS inner phase surrounded by a mainly PEG-400 containing outer phase. We depict the various physical states of the ternary system in the relative humidity/composition phase diagram, constructed from bulk data and single particle measurements.

Given the complex chemical composition of the organic fraction in tropospheric aerosols, it is expected that repulsive forces between the organic and inorganic aerosol constituents exist and that liquid-liquid phase separations commonly occur. The presence of liquid-liquid phase separations may change the partitioning of semivolatile species between the gas and the condensed phase, whereas the predominantly organic shell is likely to influence heterogeneous chemical reactions, such as N_2O_5 hydrolysis.

In addition, we used high-speed photography to investigate the efflorescence process of AS in supersaturated AS and PEG-400/AS particles. High-speed photography of the efflorescence process allowed to monitor the proceeding of the AS crystallization front within the particles with millisecond time resolution. Statistical analysis of 31 and 19 efflorescence events for pure AS and PEG-400/AS particles, respectively, identified the air/droplet/substrate contact line and the air/droplet interface as preferred nucleation locations in the case of pure AS particles, whereas for PEG-400/AS particles preferential AS nucleation in the PEG phase and at the PEG/AS/substrate contact line can be excluded. Pure AS particles effloresced in the RH range from 36.3 to 43.7 %RH. In 1:1 PEG-400/AS particles with AS phase diameters from 7.2 - 19.2 μm AS efflorescence occurred between 26.8 - 33.9 %RH and in 1:8 PEG-400/AS particles with AS phase diameters from 1.8 - 7.3 μm between 24.3 -

29.3 % RH. Comparison with literature data reveals that such low values for AS ERH have not been reached before. We show that inhibition of water evaporation through the PEG coating, the presence of low amounts of PEG-400 in the AS phase and different timescales between experimental techniques can not explain the low AS efflorescence relative humidity (ERH) in PEG-400/AS particles in our setup. Based on the AS ERH values of pure AS and PEG-400/AS particles together with the statistical analysis of efflorescence events recorded with the high-speed video camera showing the nucleation locations, we suggest that in pure AS particles nucleation starts at the surface of the particles and attribute the lower ERH values, observed for AS in PEG-400/AS particles, to a volume-based nucleation process. These results indicate that surface nucleation may occur in the atmosphere, during AS efflorescence.

We have also monitored the time evolution of phase changes of PEG-400/AS particles with OIR = 1.5:1 to 1:1.5 exposed to relative humidity conditions near the one phase/two liquid phase boundary. We observed reversible phase changes over longtime scales while the RH was slowly increased or decreased with a rate of 0.1 - 3 % RH/h across the two-liquid-phase/one-liquid-phase boundary. We did not measure any significant temperature or relative humidity fluctuations that could have driven such phase changes. The Gibbs free energy between the two-liquid phase and one-liquid-phase system was evaluated with the AIOMFAC model. We found that the interfacial energy between the two liquid phases is large enough to compensate the lower Gibbs energy of the two-liquid-phases state when the system is close to the critical point.

Résumé

L'état physique des particules d'aérosol joue un rôle important sur les propriétés radiatives, la formation des nuages, la chimie hétérogène et multiphasique se déroulant dans et sur les particules d'aérosol, ainsi que sur la répartition gaz/particule des composés semi-volatils. L'état physique d'une particule d'aérosol est déterminé par sa composition chimique et sa capacité à sursaturer par rapport aux transitions de phases, tout deux dépendant des composants chimiques, de l'humidité relative (HR) et de la température. Concernant la composition chimique, un nombre de mesures sur des particules individuelles ont montré que les composés inorganiques et organiques étaient mélangés à l'intérieur des particules d'aérosol. Alors que la fraction inorganique est constituée par un nombre relativement faible de sels inorganiques, comme le sulfate d'ammonium (SA), nitrate d'ammonium, chlorure de sodium, la fraction organique comprend des centaines de composés pouvant représenter 20 à 90% de la masse totale d'aérosol selon la localisation. Seule une partie mineure de la masse organique a été classifiée en composés moléculaires spécifiques jusqu'à nos jours. Du au fait que la composition chimique de la fraction organique soit encore mal définie ainsi que ses propriétés par rapport au mélange avec la fraction inorganique, l'état physique des particules d'aérosol comprenant un mélange organique/inorganique est à ce jour mal caractérisé.

Dans cette étude, afin d'obtenir un aperçu sur les phases possibles et les transitions de phases des particules d'aérosol comprenant un mélange organique/inorganique, nous avons étudié le système ternaire de poly(éthylenglycol)-400 (PEG-400)/SA/eau, comme étant un système modèle représentatif avec des composants partiellement immiscibles. Dans ce but, nous avons utilisé la microscopie optique et la spectroscopie micro-

Raman sur des particules de taille microscopique déposées sur un substrat recouvert hydrophobiquement.

Des cycles hygroscopiques ont été conduits sur des particules au mélange PEG-400/SA, et les résultats ont été comparés avec les données existantes. Les particules montrent une séparation de phase liquide-liquide et ce dès lors que l'on réduit (90-85%) ou que l'on augmente (pendant la deliquescence du SA) les humidités relatives. Dépendant du rapport organique sur inorganique (ROI) (c'est-à-dire PEG-400 sur la masse sèche de SA), les observations montrent que la séparation de phase s'effectue par deux mécanismes fondamentaux différents, à savoir, la nucléation et croissance (OIR = 8:1 à 2:1), la décomposition spinodale (ROI = 1.5:1 à 1:1.5) et la croissance d'une seconde phase à la surface de la particule (ROI = 1:2 à 1:8). Pour chacun de ces mécanismes, après achèvement de la séparation de phase, la morphologie résultante des particules est une phase intérieure aqueuse de SA entourée par une phase extérieure contenant principalement du PEG-400. Nous représentons les différents états physiques du système ternaire sur le diagramme de phase humidité relative/composition construit à partir des données sur le volume ainsi que des mesures de particules individuelles.

Etant donné la complexité de la composition chimique de la fraction organique présente dans les aérosols troposphériques, il est attendu que des forces répulsives entre les composants organiques et inorganiques de l'aérosol existent, et que des séparations de phases liquide-liquide se déroulent communément. La présence de séparations de phases liquide-liquide peut changer la répartition des espèces semi-volatiles entre gaz et phase condensée, alors que le recouvrement principalement organique est susceptible d'influencer les réactions chimiques hétérogènes, telle que l'hydrolyse de N_2O_5 .

De plus, la photographie à haute vitesse est utilisée pour étudier le processus d'efflorescence du SA dans des particules de SA sursaturées et des particules au mélange de PEG-400/SA. La photographie à haute vitesse du processus d'efflorescence permet à suivre l'évolution du front de cristallisation du SA dans les particules avec une résolution de temps de l'ordre du millième de seconde. Des analyses statistiques de 31 et 19 événements d'efflorescence, respectivement, sur des particule de SA pur et des particules de PEG-400/SA ont

permis d'identifier la ligne de contact air/gouttelette/substrat et l'interface air/gouttelette comme des endroits préférentiels pour la nucléation pour les particules de SA pur, alors que pour les particules de PEG-400/SA, la nucléation préférentielle du SA dans la phase de PEG et sur la ligne de contact PEG/AS/substrat peuvent être exclus. Les particules de SA pur efflorescent dans une gamme d'humidité relative allant de 36.3% à 43.7% d'HR. Dans les particules 1:1 de PEG-400/SA avec une phase de SA de diamètres variant de 7.2 à 19.2 μm , l'efflorescence du SA se déroule à une HR entre 26.8 et 33.9% et pour un mélange de PEG-400/SA de 8 :1 avec une phase de SA de diamètres variant de 1.8 à 7.3 μm , à une HR entre 24.3 et 29.3%. Des comparaisons avec des données de la littérature révèlent que des valeurs aussi faibles de l'HR d'efflorescence du SA n'ont jamais été atteintes auparavant. Nous avons montré que l'inhibition de l'évaporation d'eau à travers le recouvrement de PEG, la présence de faible quantité de PEG-400 dans la phase de SA et les différentes résolutions temporelles entre les techniques expérimentales ne peuvent pas expliquer la faible valeur d'HR d'efflorescence du SA des particules de PEG400/AS dans notre setup. En se basant sur les valeurs d'ERH du SA des particules de SA pur et PEG400/AS regroupées avec des analyses statistiques d'évènements d'efflorescence enregistrés par une caméra vidéo à haute-vitesse nous permettant de voir les endroits de départs des nucléations, nous suggérons que dans les particules de SA pur, la nucléation démarre à la surface des particules et nous attribuons les valeurs faibles d'ERH observées pour les particules de PEG400/AS, à un processus de nucléation basé sur le volume. Ces résultats montrent que la nucléation en surface peut se dérouler dans l'atmosphère lors de l'efflorescence du SA.

Nous avons aussi surveillé l'évolution temporelle des changements de phases des particules de PEG-400/SA avec un ROI = 1.5:1 à 1:1.5 exposées à des conditions d'humidité relative proche de la frontière une phase/deux phases liquides. Nous avons observé des changements de phases réversibles sur de longues échelles de temps lorsque l'HR fut lentement augmenté ou diminué avec un taux de 0.1-3% d'HR à travers la frontière une phase/deux phases liquides. Nous n'avons pas mesuré aucunes fluctuations significantes de la température ou de l'humidité relative pouvant régir de tels changements de phases. L'énergie libre de Gibbs entre le système deux phases liquides/une

phase liquide a été évalué par le modèle AIOMFAC. Nous avons trouvé que l'énergie interfaciale entre les deux phases liquides est assez grande pour compenser la plus faible énergie libre de Gibbs de l'état de deux phases liquide, lorsque le système est proche du point critique.