

Diss. ETH No.21031

**Phase transitions and morphologies of mixed
organics/ammonium sulfate aerosol particles**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
MIJUNG SONG

Msc Korea Univ. in Earth and Environmental Sciences
born 03 January 1981
citizen of South Korea

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

2013

Abstract

Physical state and morphology of aerosol particles are topics in atmospheric research that carry large uncertainties, but attain growing interest because of their potential importance for aerosol radiative properties, gas-to-particle partitioning, and chemistry in and on aerosol particles. The physical state of an aerosol particle depends on its chemical composition, relative humidity (RH) and temperature. In the atmosphere, the inorganic aerosol fraction consists of a relatively small number of constituents while the organic components are a highly complex mixture with a large fraction of species still unidentified. Due to the compositional complexity of the organic fraction, organic aerosols are expected to be present in a liquid state or as amorphous solid state even at dry conditions. Field measurements have shown that the organic and inorganic compounds are internally mixed within single particles. Phase transitions such as liquid-liquid phase separation (LLPS), deliquescence and efflorescence may occur in internally mixed organic/inorganic/H₂O particles when exposed to varying RH in the atmosphere. These phase transitions in mixed aerosol particles may lead to different morphological configurations such as core-shell or partially engulfed structures. However, these properties of aerosol particles are still poorly understood.

Since the physical state and morphology of ambient aerosol particles are difficult to derive from field measurements, laboratory experiments are needed to gain insight into the possible phase transitions and morphologies of internally mixed organic/inorganic/H₂O aerosol particles of atmospheric relevance. Therefore, we have investigated different model systems with ammonium sulfate (AS) as the inorganic component and various organic compounds in order to determine the phases, phase transitions and morphologies for mixtures with different organic-to-inorganic dry mass ratios (OIR) during humidity cycles at 293 K. Micrometer-sized particles consisting of organics/AS/H₂O were deposited on a hydrophobically coated substrate, and the phases and morphologies of the single particles were evaluated using optical microscopy and micro-Raman spectroscopy.

First, we carried out humidity cycles with complex mixtures of dicarboxylic acids containing 5, 6, and 7 carbon atoms (termed C5, C6 and C7) having oxygen-to-carbon atomic ratios (O:C) of 0.80, 0.67, and 0.57, respectively, mixed with AS for various OIR. While the C5/AS/H₂O particles with OIR = 2:1, 1:1 and 1:4 showed no LLPS upon drying to 20 % RH, the C6/AS/H₂O and C7/AS/H₂O particles exhibited LLPS upon drying in RH 50 % - 85 % and ~90 %, respectively. Depending on the OIR, the phase transitions proceeded via spinodal decomposition, growth of a second phase from the particle surface or nucleation-and-growth mechanisms. This suggests that LLPS commonly occurs within the range of O:C < 0.7 in tropospheric organic/inorganic mixed aerosols. Most C6/AS/H₂O and C7/AS/H₂O particles showed a core-shell morphology consisting of an AS-rich core surrounded by an organic-rich phase. Partially engulfed morphology was observed in C6/AS/H₂O droplets with OIR = 1:1 and 1:2, and C7/AS/H₂O droplets with OIR = 2:1.

Second, we investigated how the properties of different functional groups and the compositional complexity of the organic aerosol fraction influence the occurrence of LLPS, exploring the dependence on the organic O:C ratio. Mixtures of up to 10 organic compounds, representing various types of organic functional groups were studied to determine the presence of LLPS in relation to the organic O:C ratios at three different OIR, namely OIR = 2:1, 1:2, and 1:6. A combined evaluation of all experimental results from this study and from the literature showed that LLPS in mixed organic/AS/H₂O aerosols always occurred for O:C < 0.56, never occurred for O:C > 0.80, and depended on the specific types and composition of organic functional groups in the intermediate regime 0.56 < O:C < 0.80. In the intermediate regime, mixtures with a high share of aliphatic compounds shift the limit of occurrence of LLPS to higher O:C ratios and those with a high share of aromatic compounds to lower O:C. The number of mixture components and the spread of the O:C range covered by the organic components did not notably influence the conditions for LLPS to occur. Since in ambient aerosols O:C and OIR range typically between 0.2 and 1.0, and between 4:1 and 1:5, respectively, LLPS is expected to be a common feature of tropospheric aerosols.

Finally, we have elucidated how the deliquescence and efflorescence of AS in mixed organic/AS/H₂O particles is influenced by LLPS and the resulting morphologies of the aerosol particles. Thirty three organic/AS/H₂O systems from this study and literature covering O:C ratios between 0.29 and 1.33 and consisting of different functionalities were investigated. Thirteen out of these 33 systems did not show LLPS for all studied OIR, sixteen showed core-shell morphology when present in a phase-separated state and four showed both core-shell and partially engulfed configurations depending on the OIR and RH. AS in mixed organic/AS/H₂O particles deliquesced between 70 and 84 % RH and effloresced below 58 % RH or remained in a one-liquid-phase state when all mixtures are considered. AS in droplets with LLPS always showed efflorescence with ERH between 30 and 50 % RH. Interestingly, these results clearly show that the presence or absence of LLPS influences AS efflorescence. Moreover, spreading coefficients of the organic-rich phase on the AS-rich phase for PEG-400/AS/H₂O and C6+C7/AS/H₂O and the high resolution elastic Mie resonance spectra of single levitated droplets consisting of PEG-400/AS/H₂O and C6/AS/H₂O proved to be in agreement with the optically observed morphologies of droplets on hydrophobic substrate. Therefore, we expect core-shell morphology as the prevalent configuration of tropospheric organic/AS/H₂O particles consisting of two liquid phases.

Zusammenfassung

Der physikalische Zustand und die Morphologie von Aerosolpartikeln sind offene Fragen der Atmosphärenforschung. Ihnen gilt zunehmendes Interesse aufgrund ihres grossen Einflusses sowohl auf die optischen Eigenschaften der Aerosole, die Gas/Partikel-Partitionierung wie auch auf chemische Prozesse in und auf Aerosolpartikeln. Der physikalische Zustand eines Aerosolpartikels hängt ab von seiner chemischen Zusammensetzung, der relativen Luftfeuchtigkeit (RH) und der Umgebungstemperatur. Die anorganische Fraktion der atmosphärischen Aerosole besteht aus einer relativ kleinen Anzahl Komponenten, wogegen die organischen aus hoch komplexen Mischungen bestehen können, wovon ein grosser Teil noch unbekannt ist. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung organischer Aerosole ist zu erwarten, dass sich diese selbst unter trockenen Bedingungen im flüssigen oder einem amorph-festen Zustand befinden. Feldmessungen haben gezeigt, dass organische und anorganische Bestandteile intern gemischt in einzelnen Partikeln vorkommen. Phasenübergänge wie zum Beispiel flüssig/flüssig-Phasentrennung (LLPS), Deliquescenz und Effloreszenz können in intern gemischten organisch/anorganisch/H₂O Partikeln auftreten, wenn diese in der Atmosphäre unterschiedlichen RH ausgesetzt sind. Diese Phasenübergänge in gemischten Aerosolpartikeln können zu verschiedenen Partikelkonfigurationen wie zum Beispiel einer Kern-Schale-Anordnung oder nur teilweise umhüllten Strukturen führen. Allerdings werden der physikalische Zustand und die Morphologie dieser Aerosolpartikel noch ungenügend verstanden.

Da es schwierig ist, den physikalischen Zustand und die Morphologie von natürlichen Aerosolen in der Umgebungsluft aus Feldmessungen zu bestimmen, braucht es Laborexperimente, um Einblick in die möglichen Phasenübergänge und die Morphologie von atmosphärisch relevanten, intern gemischten organisch/anorganisch/H₂O Aerosolpartikeln zu gewinnen. Deshalb untersuchten wir verschiedene Modellsysteme, bestehend aus Ammoniumsulfat (AS) als anorganischem Bestandteil in Kombination mit

mancherlei organischen Verbindungen, um die Phasen, die Phasenübergänge und die Morphologien von Mischungen mit unterschiedlichen organisch-zu-anorganisch Massenverhältnissen (OIR) während Feuchtigkeitszyklen bei 293 K zu bestimmen. Mikrometer kleine organisch/AS/H₂O Partikel wurden auf ein hydrophob beschichtetes Substrat aufgebracht. Die Phasen und Morphologien der einzelnen Partikel wurden mittels optischer Mikroskopie und Mikro-Raman Spektroskopie analysiert.

Als Erstes führten wir Feuchtigkeitszyklen durch mit komplexen Mischungen aus Dicarbonsäuren, welche 5, 6 und 7 Kohlenstoffatome (C₅, C₆ und C₇) enthielten und ein Sauerstoff-zu-Kohlenstoff (O:C) Verhältnis von 0.80, 0.67 und 0.57 aufwiesen, und AS in verschiedenen OIR. Während bei C₅/AS/H₂O Partikeln keine LLPS bei OIR von 2:1, 1:1, 1:4 und 20% RH beobachtet wurde, zeigten dagegen 85% der C₆/AS/H₂O und ~90% der C₇/AS/H₂O Partikel LLPS bei 50% RH, via spinodiale Entmischung, Wachstum einer sekundären Phase von der Partikeloberfläche oder Nukleation-und-Wachstums Mechanismen je nach OIR. Dies lässt den Schluss zu, dass LLPS in troposphärischen, organisch/anorganisch gemischten Aerosolen häufig in solchen mit einem Verhältnis von O:C < 0.7 stattfindet. Die meisten C₆/AS/H₂O und C₇/AS/H₂O Partikel zeigten eine Kern-Schale Morphologie mit einem AS-reichen Kern, umgeben von einer organisch angereicherten Phase. Nur teilweise eingeschlossene Strukturen wurden bei C₆/AS/H₂O Tröpfchen mit OIR = 1:1 oder 1:2 und bei C₇/AS/H₂O Tröpfchen mit OIR = 2:1 beobachtet.

Als Zweites untersuchten wir, wie die Eigenschaften von verschiedenen funktionellen Gruppen und die Komplexität der Mischung der organischen Aerosolfraktion das Auftreten von LLPS beeinflussen und analysierten den Zusammenhang zum O:C Verhältnis. Mischungen aus bis zu 10 organischen Komponenten, bestimmte Typen von Modellmischungen repräsentierend, wurden verwendet um das Auftreten von LLPS in Relation zu den organischen O:C Verhältnissen bei drei verschiedenen OIR, nämlich OIR = 2:1, 1:2 und 1:6, zu untersuchen. Eine kombinierte Evaluation aller experimentellen Resultate dieser Studie und aus der Literatur zeigte, dass LLPS in gemischten organisch/AS/H₂O Aerosolen immer für O:C < 0.56

auftrat, nie bei $O:C > 0.80$ und abhängig von spezifischen Typen und Komposition der organischen funktionellen Gruppen im Zwischenbereich $0.56 < O:C < 0.80$. Im Zwischenbereich verschieben Gemische mit einem hohen Anteil aliphatischer Komponenten das Limit, wo LLPS auftritt, in Richtung höherer O:C Verhältnisse, wogegen jene mit einem hohen Anteil aromatischer Komponenten das Limit in Richtung tieferer O:C Verhältnisse verschieben. Die Anzahl Komponenten in einer Mischung und die Verteilung des O:C Verhältnisses der einzelnen organischen Komponenten hatten keinen feststellbaren Einfluss auf die Bedingungen, unter welchen LLPS auftrat. Da für natürliche Aerosole in der Umgebungsluft O:C Verhältnis und OIR Bereich typischerweise zwischen 0.2 und 1.0 beziehungsweise 4:1 und 1:5 liegen, kann erwartet werden, dass LLPS eine gängige Eigenschaft troposphärischer Aerosole ist.

Als Letztes haben wir untersucht, wie LLPS die Deliqueszenz und Effloreszenz von AS in gemischten organisch/AS/H₂O Partikeln beeinflusst und welche Aerosol Partikel Morphologien daraus resultieren. 33 organisch/AS/H₂O Systeme dieser Studie und Literaturwerte im Bereich $0.29 < O:C < 1.33$ und unterschiedlicher Funktionalitäten wurden untersucht. 13 aus diesen 33 Systemen zeigten keine LLPS für alle untersuchten OIR, 16 wiesen eine Kern-Schale Morphologie auf, wenn sie sich im zwei-flüssig-Phasen Zustand befanden, und vier zeigten sowohl Kern-Schale als auch partiell umschlossene Konfigurationen, abhängig von OIR und RH. AS in gemischt organisch/AS/H₂O Partikeln deliqueszierte zwischen 70 und 84% RH und effloreszierte bei unter 58% RH oder verblieb in einem ein-flüssig-Phase Zustand, wenn alle Mischungen berücksichtigt wurden. AS in Tropfen mit LLPS zeigte immer Effloreszenz zwischen 30 und 50% RH. Diese Resultate zeigen deutlich, dass ob LLPS stattfindet oder nicht, die Effloreszenz von AS beeinflusst wird. Zusätzlich ist der Ausbreitungsfaktor der organischen Phase über der AS-reichen Phase für PEG-400/AS/H₂O und C₆+C₇/AS/H₂O und das hochaufgelöste Spektrum der elastischen Mie-Resonanz von einzelnen schwebenden PEG-400/AS/H₂O und C₆/AS/H₂O Tropfen in Übereinstimmung mit den optisch beobachteten Morphologien von Tropfen auf einem hydrophoben Substrat. Daher erwarten wir, dass die Kern-Schale Morphologie die häufigste Konfiguration von troposphärischen organisch/AS/H₂O Partikeln ist, welche aus zwei Flüssigphasen bestehen.