

**Max-Buchner-Forschungstiftung
Förderperiode 2004 bis 2006**

**Kinetik der Adsorption von NO₂ und SO₂ auf Rußoberflächen
Kennziffer 2542**

Abschlussbericht: August 2006

**Prof. Dr. Reinhard Zellner
Dipl. Chem. Aneta Pashkova
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Duisburg-Essen
45117 Essen
reinhard.zellner@uni-due.de**

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kinetik der Aufnahme von NO₂ und SO₂ auf Rußoberflächen im Bereich von 200 K bis 700 K untersucht. SO₂ adsorbiert unter diesen Bedingungen reversibel auf den Rußoberflächen. NO₂ dagegen wird an Rußoberflächen bei Temperaturen > 300 K irreversibel unter Bildung von HONO und NO aufgenommen. Bei höheren Temperaturen wird ebenfalls die Bildung von CO₂ beobachtet. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus beinhaltet die Adsorption von NO₂, gefolgt von einer Reduktion zu auf der Oberfläche. Der oxidierte Oberflächenplatz wird bei höheren Temperaturen thermisch zu CO₂ zersetzt, der Rußpartikel also abgebaut. Kinetische Daten für die Adsorption des NO₂ und Zersetzung des Oberflächenproduktes sind bestimmt worden.

Motivation und Zielsetzung

Die Auswirkungen von Rußemissionen auf die Gesundheit und die Umwelt spielen trotz beträchtlicher Erfolge bei den Minderungsmaßnahmen immer noch eine bedeutende Rolle. In der unteren Troposphäre ist der Automobilverkehr die Hauptquelle für Rußpartikel [1]. Die dabei emittierten Rußpartikel wirken hier als primäre Kondensationskeime für organische oder wässrige Aerosole. Ein aktuelles Forschungsthema ist die Verminderung von Rußemissionen aus Kraftfahrzeugen durch eine direkte Oxidation der Partikel im Abgasstrom. Diese Oxidation soll im Idealfall durch im Abgas vorhandene Komponenten wie z.B. NO₂ stattfinden [4]. Unabdingbar für die Entwicklung solcher Prozesse sind jedoch Kenntnisse über die Reaktivität von Ruß gegenüber diesen Gasen bei Temperaturen bis zu 900 K. Die Reaktivität von Ruß gegenüber NO₂ und SO₂ ist schon in mehreren Arbeiten bei Zimmertemperatur untersucht worden [5-13], wobei Aufnahmekoeffizienten von $6 \cdot 10^{-2} < \gamma <$

$4 \cdot 10^{-8}$ gefunden wurden. Als gasförmige Produkte konnten HONO und NO identifiziert werden [5-7; 9; 14], während die Bildung von ONO, NO₂ und SO₂-Gruppen auf den Rußoberflächen auch bei höheren Reaktionstemperaturen beobachtet wurde [11; 15; 16]. Übereinstimmend wird für die heterogene Reaktion von NO₂ auf Rußoberflächen ein komplexer Mechanismus postuliert, der unterschiedliche reaktive Zentren und adsorbierte Übergangszustände beinhaltet.

Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung der Temperaturabhängigkeiten der Aufnahmekoeffizienten von NO₂ und SO₂ auf Rußoberflächen.

Methodischer Teil

Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen wurden in einer Knudsen-Zelle [16] durchgeführt. Diese Zelle ist als ein Strömungsreaktor ausgelegt, der im molekularen Flussbereich arbeitet. Das zu untersuchende Gas strömt durch eine Kapillare in die Zelle ein und verlässt diese wieder durch eine verstellbare Blende. Der Durchmesser der Blende bestimmt die Konzentration und Aufenthaltszeit des Gases in der Zelle. Es ist ein Konzentrationsbereich von 10^9 bis 10^{13} cm⁻³ und Aufenthaltszeiten in der Zelle von 0.5 bis 5.0 s zugänglich. Das aus der Zelle austretende Gas wird mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers analysiert, wobei durch Lock-in-Verstärkung ein Detektionslimit von etwa 10^9 cm⁻³ erreicht wird.

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem temperierbaren Probenhalter ($150 \text{ K} < 700 \text{ K}$), welcher durch einen beweglichen Stempel vom Reaktorvolumen getrennt werden kann. Unter stationären Bedingungen ergibt sich aus der Änderung des Massenspektrometersignals beim Öffnen (S_i) und Schließen (S_f) des Stempels für den sog. Aufnahmekoeffizienten γ :

$$\gamma = k_{\text{uni}} / \omega = k_{\text{esc}} / \omega (S_i / S_f - 1)$$

mit: ω = Stoßfrequenz des Gases mit der Oberfläche, k_{esc} = Effusionsgeschwindigkeitskonstante, k_{uni} = gesuchte Geschwindigkeitskonstante.

Für Systeme, die eine schnelle Sättigung der Oberfläche zeigen, muss die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption bei möglichst geringen Oberflächenbedeckungen erfolgen. Hierzu steht ein alternatives Einlasssystem zur Verfügung, über das ein Puls von 10^{14} bis 10^{15} Molekülen innerhalb von 3ms in die Zelle gegeben werden kann. Aus dem Vergleich der daraus resultierenden Konzentrations-Zeit-Profile mit und ohne Oberfläche kann die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_{uni} bestimmt werden.

Stempel geschlossen: $\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = -k_{\text{esc}} [\text{Gas}]$

Stempel offen:
$$\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = - (k_{\text{esc}} + k_{\text{uni}}) [\text{Gas}]$$

Neben den kinetischen Daten können aus den Experimenten quantitative Daten über die Menge an adsorbiertem Gas und gebildeten gasförmigen Produkten erhalten werden.

Rußproben

Die durchgeführten Untersuchungen zur Aufnahme von NO₂ und SO₂ auf Rußoberflächen wurden zwei verschiedene Rußproben verwendet.

In einem einfachen Spiritusbrenner mit Docht wurde Kerosin vom Flughafen Essen/Mülheim verbrannt und der gebildete Ruß auf einer Glasplatte gesammelt. Des Weiteren stand für die Herstellung der Rußproben ein Kapillar-Röhrchenbrenner mit vorgemischter Flamme zur Verfügung [17], mit dem Ruß unter definierten Sauerstoff/Brennstoffverhältnis hergestellt werden kann. Als Brennstoff wurde hierbei C₂H₄ verwendet.

Tabelle 1: Verwendete Rußproben

	Ruß I	Ruß II
Brennstoff	Kerosin	Ethylen
Brenner	Kerosinlampe	Kapillar-Röhrchenbrenner
Luft/Brennstoff-Verhältnis	-	8,4/1
Flammentemperatur [K]	1050 - 1100	1700 - 1750
BET Oberfläche [m² g⁻¹]	64,8	11,1
Porenvolumen [ml g⁻¹]	0,14	0,02
Elementaranalyse [Gew.%]		
Kohlenstoff	94,6	96,3
Wasserstoff	0,5	1,0
Stickstoff	≤ 0,3	≤ 0,3
Schwefel	≤ 0,3	≤ 0,3

Die Rußproben wurden mittels Elementaranalyse und Thermogravimetrie/Infrarotspektroskopie charakterisiert. Verbrennungsbedingungen und Ergebnisse der Charakterisierung für die beiden Rußproben sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Aus der thermogravimetrischen Analyse wurde ein Massenverlust von etwa 30 % bei 1273 K bestimmt. Eine nachgeschaltete infrarotspektroskopische Analytik zeigt dabei die Bildung von Wasser und CO₂.

Die Rußproben wurden vor den Aufnahmeexperimenten bei 650 K getrocknet. Dabei wurde die Desorption von Wasser und CO₂ beobachtet. Nach der Reaktion wurden die Rußproben in leicht alkalischem Wasser suspendiert für 30 min im Ultraschallbad gehalten. Die wässrige Lösung wurde im Anschluss ionenchromatographisch untersucht.

Ergebnisse

Aufnahme von SO_2 :

Die Aufnahme von SO_2 auf Ruß wurde in einem Temperaturbereich von $180 \text{ K} < T < 550 \text{ K}$ und SO_2 -Gasphasenkonzentrationen von $3 \cdot 10^{11}$ bis $2 \cdot 10^{12}$ Moleküle cm^{-3} untersucht. Oberhalb von einer Temperatur von 225 K konnte weder auf Kerosin- noch auf Ethylenruß eine Aufnahme von SO_2 beobachtet werden. Daher wird in diesem Temperaturbereich ein oberer Grenzwert für den Aufnahmekoeffizienten von SO_2 von $\gamma \leq 2 \cdot 10^{-4}$ angegeben.

Bei Temperaturen unterhalb von 225 K konnte dagegen eine Aufnahme von SO_2 auf Ethylenruß beobachtet werden. Die Initialphase ist gefolgt von einer vollständigen Sättigung innerhalb von 1 Minute. Nach dem Aufnahmeexperiment wurde die Desorption von SO_2 von der Rußoberfläche beobachtet. Die Anzahl an desorbierten SO_2 -Molekülen nimmt wie erwartet mit der Temperatur zu, wobei bei 183 K eine Ausbeute von 50% und bei 203 K eine Ausbeute von 20% gefunden wurde in Bezug zu der Anzahl an adsorbierten SO_2 .

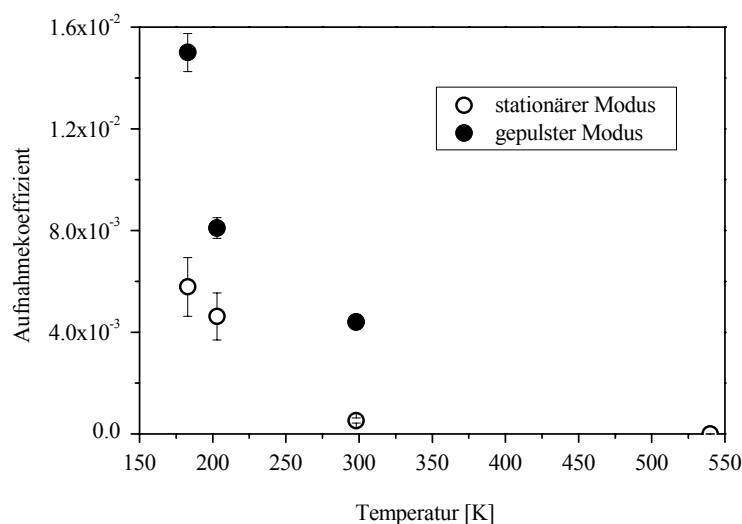


Abb. 1: Aufnahmekoeffizienten von SO_2 auf Ethylenruß als Funktion der Rußtemperatur. Gezeigt sind Werte für γ aus stationären Experimenten und Werte aus gepulsten Experimenten.

Diese Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur [15], dass die Aufnahme von SO_2 auf Ruß reversibel ist und dass die Aufnahme von SO_2 auf Rußoberflächen nach einem einfachen Adsorption/Desorptionsmechanismus verläuft. Sowohl in den stationären wie auch gepulsten Messung ist eine negative Temperaturabhängigkeit des Aufnahmekoeffizient γ_{min} beobachtet worden (Abbildung 1). Dies zeigt, dass unter den experimentellen Bedingungen die Einstellung des Adsorptions/Desorptionsgleichgewichtes schnell ist. Mit sinkender Temperatur verlangsamt sich die Desorption, und führt zu einer Zunahme des experimentell

bestimmten Aufnahmekoeffizienten γ . Dieser Wert beinhaltet damit sowohl die Adsorptions- als auch die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante.

Aufnahme von NO_2

Die Aufnahme von NO_2 auf Ruß wurde in einem Temperaturbereich von $300 \text{ K} < T < 670 \text{ K}$ und NO_2 -Gasphasenkonzentrationen von $2 \cdot 10^{11}$ bis $1 \cdot 10^{12}$ Moleküle cm^{-3} untersucht. Wie im Falle von SO_2 konnte bei 300 K auf Kerosinruß keine Aufnahme von NO_2 beobachtet werden, woraus ein oberer Grenzwert für den Aufnahmekoeffizienten von $\gamma \leq 2 \cdot 10^{-4}$ abgeleitet wird.

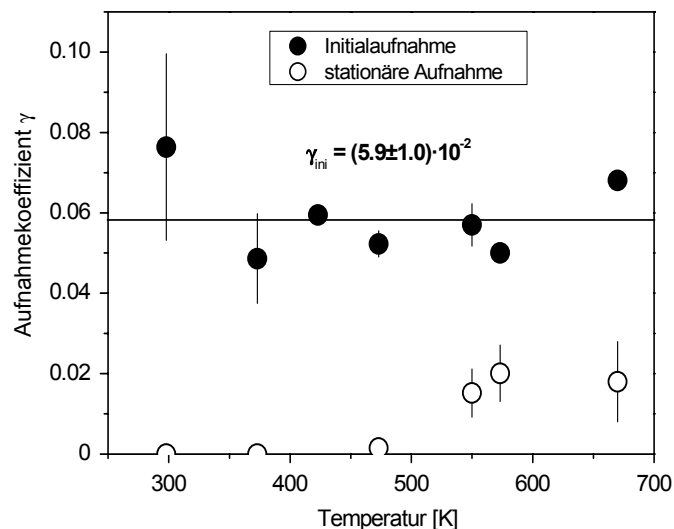


Abb. 2: Aufnahmekoeffizienten von NO_2 auf Ethylenruß als Funktion der Temperatur

Dagegen wurde mit Ethylenruß im untersuchten Temperaturbereich eine Aufnahme von NO_2 beobachtet. Die Aufnahme von NO_2 ist zeitabhängig, während bei Temperaturen unterhalb von 500 K innerhalb von etwa 20 min eine vollständige Sättigung der Oberfläche beobachtet wird, sinkt bei Temperaturen oberhalb von 550 K der Aufnahmekoeffizient auf einen stationären Wert, der etwa einen Faktor 3 kleiner ist als der zu Beginn der Reaktion (initialer Aufnahmekoeffizient). Die initialen Aufnahmekoeffizienten sind unabhängig von der Temperatur (siehe Abbildung 2), NO_2 Gasphasenkonzentration und der Rußmenge. Gleichzeitig mit der Aufnahme von NO_2 kann die Bildung HONO, NO und CO_2 in der Gasphase beobachtet werden. Dieser Befund zeigt eindeutig, dass NO_2 nicht nur auf der Oberfläche adsorbiert, sondern auch mit der Rußoberfläche reagiert. Damit in Einklang ist auch das Ergebnis aus Desorptionsexperimenten, dass nur etwa 5 % der Anzahl an adsorbierten NO_2 Molekülen wieder von der Oberfläche desorbieren.

Die relativen Ausbeuten der gasförmigen Produkte sind in Abbildung 3 als Funktion der Temperatur gezeigt. Während die Ausbeute an HONO mit der Temperatur sinkt, steigt die von NO bis auf einen Wert von 60 % an. Bei einer Temperatur oberhalb von 470 K ist die Bildung von CO_2 zu beobachten.

Durch die Herstellung der Rußproben mit synthetischer Luft waren bereits in den unreaktierten Proben signifikante Mengen an Nitrit und Nitrat zu finden ($2,7 \cdot 10^{18} \text{ g}^{-1}$ Nitrit and $1,3 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$ Nitrat). Die Menge an gebildetem Nitrit und Nitrat durch die Reaktion mit NO_2 war daher nicht fehlerfrei quantifizierbar.

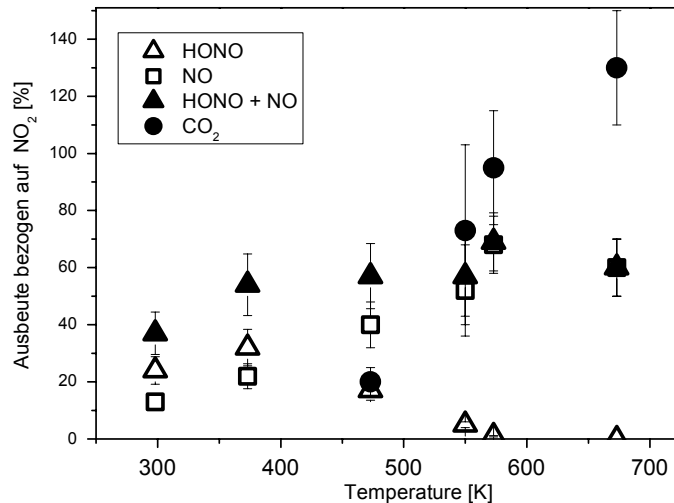
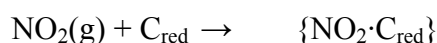


Abb. 3: Relative Ausbeuten von NO, HONO und CO₂ als Funktion der Rußtemperatur

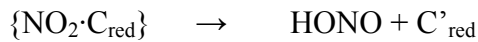
Diskussion und Zusammenfassung

Die bisher durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass SO_2 nicht in der Lage ist, Rußpartikel zu oxidieren. NO_2 dagegen wird auf Rußoberflächen reduziert, was eine Oxidation des Rußes impliziert. Die durchgeführten temperaturabhängigen Messungen zeigen, dass diese Reaktion über den untersuchten Temperaturbereich von 300 K bis 670 K stattfindet. Für die Reaktion von NO_2 mit Ruß wird folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:

Beim Ausheizen der Proben konnte die Desorption von CO_2 beobachtet werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass funktionelle Gruppen auf der Rußoberfläche wie Carbonsäuren und Lactone thermisch labil sind und bereits bei Temperaturen unterhalb von 500 K zu CO_2 zersetzt werden [14]. Allen diesen Gruppen ist gemein, dass sie ein Kohlenstoffatom mit der Oxidationsstufe +III besitzen. Funktionelle Gruppen, die ein Kohlenstoffatom mit einer Oxidationszahl $< \text{III}$ besitzen, sind dagegen bis Temperaturen oberhalb 700 K stabil [14]. Werden jetzt die Gruppen der Oxidationsstufe +III als oxidierte Oberflächenplätze C_{ox} definiert und diejenigen mit einer Oxidationsstufe $< +\text{III}$ als C_{red} bezeichnet, kann davon ausgegangen werden, dass auf den ausgeheizten Rußproben C_{ox} nicht mehr vorhanden sind. NO_2 wird also an einem reduzierten Oberflächenplatz angreifen:

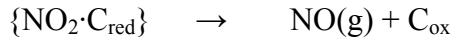


Adsorbiertes NO_2 kann nun in einer Oberflächenreaktion zu HONO weiterreagieren:



Auf der Oberfläche bleibt ein reduzierter Oberflächenplatz zurück, der aber gegenüber NO_2 nicht mehr reaktiv ist. Die Aufnahme von NO_2 ist damit irreversibel und beendet, wenn C_{red} vollständig verbraucht ist.

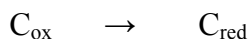
Ein zweiter Reaktionskanal führt zu einer Reduktion von NO_2 zu NO :



Bei dieser Reaktion wird der Oberflächenplatz oxidiert. Das Verzweigungsverhältnis dieser beiden Reaktionen hängt von der Art des Oberflächenplatzes und von der Temperatur ab. Mit steigender Temperatur ist der NO -Kanal begünstigt.

In IR-spektroskopischen Arbeiten wurde die Bildung von ONO - und NO_2 -Gruppen auf der Rußoberfläche während der Exposition zu NO_2 auch bei höheren Temperaturen beobachtet [11; 15; 16]. Je nach Art des Oberflächenplatzes sind diese gebildeten Nitro- und Nitroso-Gruppen unterschiedlich thermisch stabil, so dass ein Teil des adsorbierten NO_2 auch auf der Oberfläche verbleibt und somit die Ausbeute kleiner 1 erklärt.

Oberhalb von 470 K wurde eine konstante Aufnahmegeschwindigkeit für NO_2 beobachtet (siehe Abb. 2), eine Sättigung der Oberfläche findet bei höheren Temperaturen also nicht mehr statt. Gleichzeitig wurde auch die Bildung von CO_2 beobachtet. Unter der Annahme, dass bei der Reduktion von NO ein oxidiertes Oberflächenplatz mit der Oxidationsstufe +III entsteht, wird dieser sich bei höherer Temperatur thermisch unter CO_2 Bildung zersetzen. Wird hierbei wieder ein reduzierter Oberflächenplatz gebildet kann die Reaktion mit NO_2 unvermindert weiterlaufen.



Der zeitunabhängige, stationäre Aufnahmekoeffizient repräsentiert damit die Geschwindigkeit der Oxidation der Rußoberfläche.

Literatur

1. LUA NRW - Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, *Umwelt NRW - Daten und Fakten*, Essen, 2000.
2. van Setten, B. A., Dissertation, Universität Delft (NL), 2001.
3. Tabor, K., Gutzwiller, L. und Rossi, M. J., *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 6172-6186, 1994.
4. Kalberer, M., Tabor, K., Ammann, M., Parrat, Y., Weingartner, E., Piguet, D., Rössler, E., Jost, D. T., Turler, A., Gaggeler, H. W. und Baltensperger, U., *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 15487-15493, 1996.
5. Kleffmann, J., Becker, K. H., Lackhoff, M. und Wiesen, P., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 5443-5450, 1999.
6. Gerecke, A., Thielmann, A., Gutzwiller, L. und Rossi, M. J., *Geophysical Research Letters*, **25**, 2453-2456, 1998.
7. Al-Abadleh, H. A. und Grassian, V. H., *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 11926-11933, 2000.
8. Lure, B. A. und Mikhno, A. V., *Kinetics and Catalysis*, **38**, 490-497, 1997.
9. Kirchner, U., Scheer, V. und Vogt, R., *Journal of Physical Chemistry A*, **104**, 8908-8915, 2000.

10. Saathoff, H. , Naumann, K. H., Riemer, N., Kamm, S., Möhler, O., Schurath, U., Vogel, H. und Vogel, B., *Geophysical Research Letters*, **28**, 1957-1960, 2001.
11. Gerecke, A., Thielmann, A., Gutzwiller, L. und Rossi, M. J., *Geophysical Research Letters*, **25**, 2453-2456, 1998.
12. Smith, D. M. , Akhter, M. S., Jassim, J. A., Sergides, C. A., Welch, W. F. und Chughtai, A. R., *Aerosol Science and Technology*, **10**, 311-325, 1989.
13. Chughtai, A. R., Atteya, M. M. O., Kim, J., Konowalchuk, B. K. und Smith, D. M., *Carbon*, **36**, 1573-1589, 1998.
14. Muckenhuber, H., Grothe, H., *Carbon*, **44**, 546-559, 2006.
16. Caloz, F., Fenter, F. F., Tabor, K. D. und Rossi, M. J., *Review of Scientific Instruments*, **68**, 3172-3179, 1997.
17. Jander, H., Petereit, N. und Razus, D.M., *Zeitschrift Phys. Chem.*, **188**, 159-175, 1995.
18. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition*, CRC Press, Boca Raton, 1994.