



您现在的位置: 首页 > 科研进展

贺泓院士团队在硫酸盐非均相形成机制方面取得重要进展

2021-09-06 | 【大小】【打印】【关闭】

中国科学院生态环境研究中心贺泓院士团队与宾夕法尼亚大学Joseph S. Francisco教授团队、内布拉斯加大学林肯分校曾晓成教授团队合作，在大气颗粒物硫酸盐非均相形成机制方面取得重要进展（图1）。研究成果以“Mechanistic Study of the Aqueous Reaction of Organic Peroxides with HSO_3^- on the Surface of a Water Droplet”为题，发表于*Angew. Chem. Int. Ed.*（2021, 133, 20362）上。

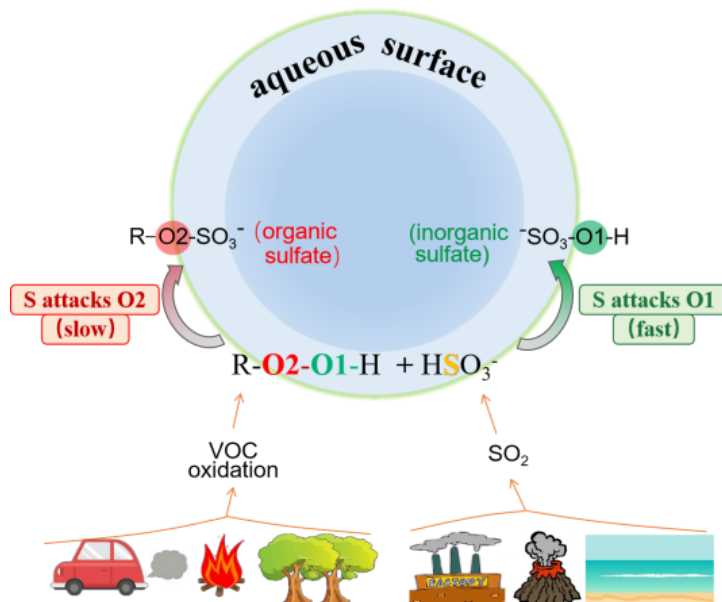


图1. 有机过氧化物与硫酸氢根(HSO_3^-)的反应示意图

本团队前期研究表明，硫酸盐和二次有机气溶胶是大气细颗粒物PM2.5的主要成分。重污染期间大气中高浓度硫酸盐和高浓度二次有机气溶胶往往同时发生，说明这两种重要组分可能存在重要相互作用。因此揭示大气二次颗粒物形成中污染前体物二氧化硫和有机物的氧化机制及耦合关系对阐明灰霾成因至关重要。

鉴于此，科学家对二氧化硫和有机过氧化物的液相反应开展了系列实验模拟研究，发现反应主要产物为硫酸盐和有机硫酸酯。然而，由于实验条件的限制，除硫酸盐和有机硫酸酯的相对含量高低存在争议外，反应的场所（在溶液内部还是在非均相界面上）和微观反应机理未知，限制了对大气二次颗粒物形成的准确预测。

研究团队采用经典分子动力学模拟和量子化学计算相结合的手段，发现有机过氧化物和亚硫酸氢根离子（ HSO_3^- ：二氧化硫在液相中的主要存在形式）均具有很强的气液界面倾向性，这说明反应倾向于在非均相界面上进行。此外，还发现硫酸盐和有机硫酸酯的形成是由于 HSO_3^- 的S原子对过氧基团（-O(O2)O(O1)H）上不同O原子的进攻，即：当硫原子进攻O1原子时，过氧基团上的O-O键断裂，S和O1成键形成硫酸盐（图2（1），以异戊二烯过氧化物为例）；而当硫原子进攻O2原子时，S和O2成键形成有机硫酸酯（图2（2））。动力学计算发现，对于不同的有机过氧化物，硫酸盐的形成速率都高于有机硫酸酯，表明硫酸盐的相对产率要高于有机硫酸酯。

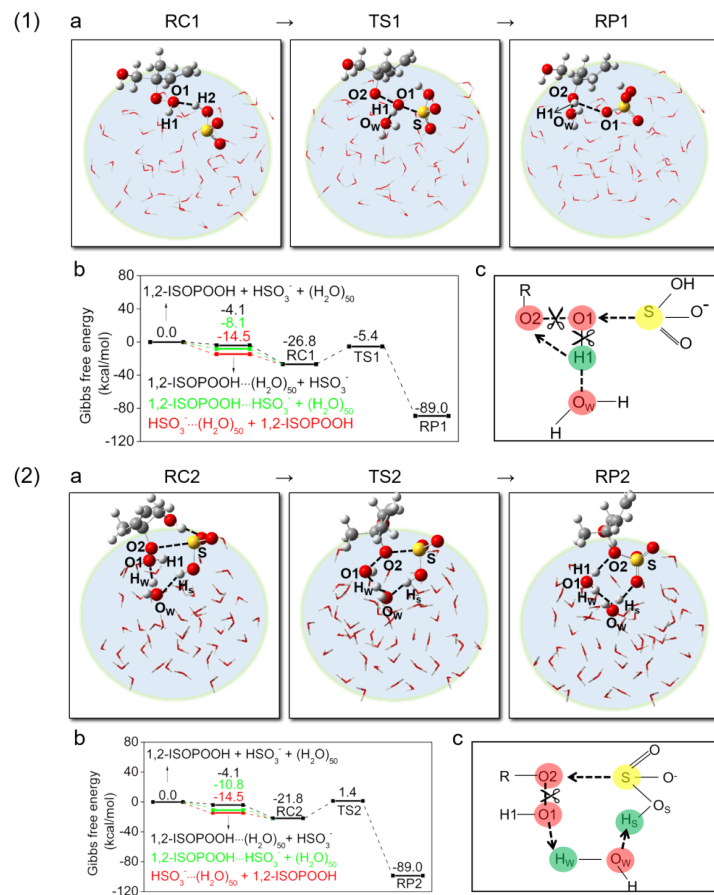


图2. 异戊二烯过氧化物与 HSO_3^- 的反应机理: (1) 产物为硫酸盐: a 反应物(RC1)、过渡态(TS1)、反应产物(RP1); b 反应势能面; c 关键反应位点示意图; (2) 产物为有机硫酸酯: a 反应物(RC2)、过渡态(TS2)、反应产物(RP2); b 反应势能面; c 关键反应位点示意图。

该研究成果不仅为揭示硫酸盐和二次有机气溶胶的形成机制及其耦合作用提供了理论支撑, 还为深入理解气液非均相界面上的微观物理化学过程提供了重要思路, 对进一步改善大气二次颗粒物模拟及丰富和发展霾化学理论体系具有重要意义。

以上研究成果得到了国家自然科学基金、中国科学院特别研究助理、博士后基金等项目的资助。

论文链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ange.202105416>

大气环境与污染控制实验室

2021年9月6日