

УДК 057+54-168+666.3-127.7

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ZnO И ГОРЮЧИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ РЕАКЦИЯХ ЦИНКА С H<sub>2</sub>O И CO<sub>2</sub> В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишгин, М.Я. Сокол

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 31.10.2007 г.

При исследовании окисления твердого и жидкого цинка ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> суб- и сверхкритической водой, сверхкритическим  $CO_2$  и смесью  $H_2O/CO_2$  обнаружен синтез наночастиц ( $ZnO$ )<sub>n</sub>. Этот процесс назван нами химической переконденсацией (ХП). Исследования показали, что в зависимости от условий реализации процесса ХП синтезируются наночастицы размером 2–100 нм, наноиглы диаметром 25–100 нм, наностержни диаметром 10–100 нм и длиной до 50  $\mu m$ , механически прочная наноструктурированная керамика. Предложен кластерный механизм инициирования ХП. Установлены кинетические параметры процесса ХП ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> в  $H_2O$ . Более высокая скорость ХП в  $H_2O$  по сравнению с  $CO_2$ , по-видимому, обусловлена ориентацией дипольных молекул  $H_2O$  в поле контактной разности потенциалов на границе ( $Zn$ )<sub>S,L</sub>/ $(ZnO)$ <sub>n</sub> и увеличением времени жизни молекул в адсорбированном состоянии. При ХП цинка в  $CO_2$  кроме CO образуется углерод, а в смесях  $H_2O/CO_2$  вместе с  $H_2$  и CO синтезируются предельные и ароматические углеводороды, спирты и формальдегид.

Ключевые слова: наночастицы  $ZnO$ , синтез, органические вещества, синтезгаз, сверхкритические флюиды  $H_2O$  и  $CO_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

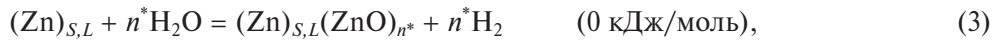
Широкое использование наночастиц  $ZnO$  [1] стимулирует поиски новых методов синтеза [2–9] и исследования их свойств [10–14]. В данной работе показано, что массивные образцы твердого ( $Zn$ )<sub>S</sub> и жидкого ( $Zn$ )<sub>L</sub> цинка реагируют с водой и диоксидом углерода в суб- и сверхкритическом состояниях с образованием наночастиц (размером от 2 нм), кристаллитов (размером до 100 нм), наноигл и наностержней (поперечным размером от 5 нм) так, что массив ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> частично или полностью переходит в наночастицы ( $ZnO$ )<sub>n</sub>. Взаимодействие ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> с молекулами  $H_2O$  сопровождается образованием  $H_2$ , с молекулами  $CO_2$  — CO и углерода, а при взаимодействии со смесью  $H_2O/CO_2$  дополнительно образуются низшие предельные и ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения (формальдегид, метанол, этанол).

Переход ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> в ( $ZnO$ )<sub>n</sub> в суб- и сверхкритической воде назван нами химической переконденсацией (ХП) [15, 16]. Поскольку реакции парного взаимодействия атомов цинка с молекулами  $H_2O$  и  $CO_2$  в газовой фазе



являются эндотермическими (при расчете результирующей энергии (1) и (2) использованы справочные данные об энергиях разрыва связей [17, 18]), то пред-

полагается следующий механизм ХП. При достаточно высокой плотности реагентов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) реализуются условия образования зародышей ХП без затрат энергии при многочастичном взаимодействии



Реализация реакций (3), (4) возможна, так как согласно термодинамическим расчетам интегральные реакции перехода  $(Zn)_S$  в  $(ZnO)_S$  в газах  $(H_2O)_G$ ,  $(CO_2)_G$  и жидкостях  $(H_2O)_L$ ,  $(CO_2)_L$  являются экзотермическими:

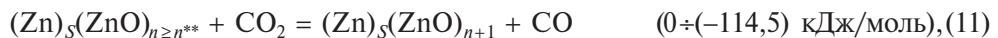
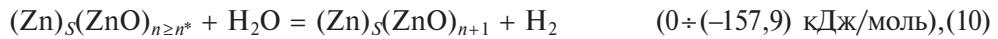


Размер зародышей  $n^*$ ,  $n^{**}$  можно оценить из условия равенства нулю результирующей энергии реакций (3) и (4), используя справочные данные [17, 18] об энергиях связи  $E_D$  атомов в молекулах реагентов и размерную зависимость энергии отрыва молекулы  $ZnO$  от кластера  $E_C(n)$ . При  $n \leq 8$  согласно, например, [19] для оценок  $n^*$  и  $n^{**}$  можно положить  $E_C(n) = 0,1E_S(ZnO)n$ , где  $E_S(ZnO)$  — энергия сублимации оксида цинка. Заметим, что при  $n = 20 \div 30$  величина  $E_C(n)$  практически достигает предельного значения — энергии  $E_S(ZnO) = -496 \text{ кДж/моль}$  [17]. Тогда для определения  $n^*$  и  $n^{**}$  получаем:

$$n^* = \frac{E_S(Zn) + E_D(H_2 - O) - E_D(Zn - O) - (n^*)^{-1}E_S((Zn)_S - (ZnO)_{n^*})}{0,1E_S(ZnO)}. \quad (9)$$

Для определения  $n^{**}$  необходимо подставить в (9) вместо  $E_D(H_2 - O) = -482,5 \text{ кДж/моль}$  энергию  $E_D(CO - O) = 525,9 \text{ кДж/моль}$ , а также  $E_D(Zn - O) = -275 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_S(Zn) = 130,7 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_S((Zn)_S - (ZnO)_{n^*}) = E_S(Zn)$ . В результате вычислений получено  $n^* \approx 4$  и  $n^{**} \approx 5$ . Размер зародышей ХП  $(Zn)_L$  такой же, как и для ХП  $(Zn)_S$ , из-за малой величины энергии плавления цинка ( $7,2 \text{ кДж/моль}$ ) по сравнению с энергией  $E_S(Zn)$ . Поскольку энергии испарения  $E_{ev}(H_2O) = -44,17 \text{ кДж/моль}$ , а  $E_{ev}(CO_2) = 5,27 \text{ кДж/моль}$  (при  $T = 293 \text{ К}$ ) малы и уменьшаются при увеличении  $T$ , то, используя (9), можно получить, что размер зародышей ХП цинка в  $(H_2O)_L$  увеличится не более, чем на одну молекулу, а в  $(CO_2)_L$  не изменится.

Таким образом, при предполагаемом механизме ХП лимитирующей стадией является образование зародышей при многочастичном взаимодействии реагентов, так как дальнейший рост  $(ZnO)_n$  происходит при экзотермических реакциях



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования ХП цинка проведены на экспериментальном стенде (рис. 1) с трубчатыми реакторами проточно-периодического типа [20, 21], созданном для исследования физико-химических процессов в воде при параметрах выше критических ( $T_{kp} = 647,096$  К,  $P_{kp} = 22,064$  МПа,  $\rho_{kp} = 322$  кг/м<sup>3</sup> [22]). В экспериментах измеряли давление  $P_R$ , температуру  $T_R$ , а также состав реагентов и параметры синтезируемых образцов ( $ZnO$ ) <sub>$n$</sub> . Давление измеряли мембранными тензодатчиками и записывали в цифровом виде, температуру — хромель-алюмелевыми термопарами. Нагрев реактора, перегревателей и емкости с  $CO_2$  осуществляли внешними омическими нагревателями в режиме программирования температуры. Образцы цинка изготавливали из расплава цинка марки «ч» и перед загрузкой в реактор механически очищали от оксидной пленки, наличие которой препятствовало процессу ХП.

При ХП цинка в  $H_2O$ ,  $CO_2$  и в смеси  $H_2O/CO_2$  продукты соответственно содержали  $H_2$ ,  $CO$ , органические вещества и синтез-газ. Количественный анализ летучих продуктов осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС-7303 с использованием криогенной системы сепарирования продуктов. После полного сброса реагентов из реактора в коллектор последний охлаждали до температуры жидкого азота. При этом низколетучие вещества, включая  $H_2O$  и  $CO_2$ , полностью конденсировались на стенах коллектора. При ХП цинка в  $H_2O$  или в  $CO_2$  количество образовавшегося  $ZnO$  предварительно определяли по остаточному давлению  $H_2$  и  $CO$  в коллекторе и уточняли при масс-спектрометрическом анализе, который осуществлялся в процессе многократного напуска газа (вплоть до полного размораживания коллектора) в форкамеру известного объема, откуда

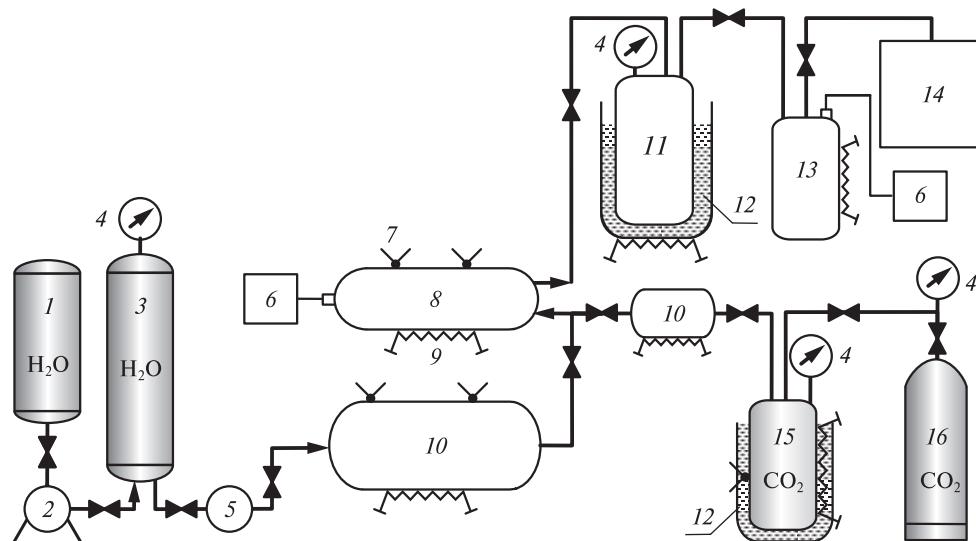


Рис. 1. Схема экспериментального стенда:

1 — емкость с дистиллированной водой; 2 — плунжерный насос; 3 — демпфирующая емкость; 4 — манометры; 5 — расходомер; 6 — мембранные тензодатчики с блоком цифровой регистрации; 7 — термопары; 8 — реактор; 9 — омические нагреватели; 10 — перегреватели; 11 — коллектор сбора продуктов; 12 — емкость для жидкого азота; 13 — форкамера; 14 — высоковакуумная камера с масс-спектрометром МС-7303; 15 — емкость высокого давления; 16 — баллон с  $CO_2$

газ истекал в вакуумную камеру (рис. 1). Методика количественного масс-спектрометрического анализа описана в [23, 24]. При ХП цинка в смеси  $H_2O/CO_2$  количество  $ZnO$  определяли, используя результаты масс-спектрометрического анализа состава продуктов, из баланса элементов С, Н, О. Кроме этого, для определения количества  $ZnO$  использовали результаты весовых измерений массы ячейки с цинком до и после эксперимента. При сравнении результатов определения количества  $ZnO$  различными методами оказалось, что при высоких температурах реактора весовые измерения давали меньший прирост массы  $ZnO$ , чем было получено из масс-спектрометрического анализа. Проведенные оценки показали, что это объясняется конденсацией пара цинка в магистралях при сбросе реагентов из реактора.

Анализ структуры и элементного состава синтезируемых образцов ( $ZnO$ )<sub>n</sub> осуществляли с помощью просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения JEOL-4000EX и JEM-2010, оборудованного рентгеноспектральной системой атомного анализа EDAX с разрешением по энергии не ниже 130 эВ, и сканирующих электронных микроскопов LEO-420 и JSM-6700F с использованием методики омегнения частиц.

### Эксперименты в $H_2O$

В таблице 1 приведены условия и результаты экспериментов в  $H_2O$ : начальное давление  $P_{R,0}$ ; температура  $T_R$ ; плотность воды в начале  $\rho_{W,0}$  и в конце эксперимента  $\rho_{W,f}$ ; геометрическая поверхность  $S_{Zn}$  и масса  $m_{Zn}$  образца Zn; мольное отношение синтезированного  $ZnO$  к загруженному в реактор цинку  $[ZnO]/[Zn]_0$ ; время реакции  $\tau$  (метод определения описан ниже) и время эксперимента  $t_f$  (интервал времени между напуском и сбросом реагентов); средняя скорость образования  $ZnO$  за время эксперимента  $v_{ZnO} = m_{ZnO}/S_{Zn} \cdot t_f$ .

Эксперименты 1—7 проведены следующим образом. В реактор объемом  $V_R = 18,9 \text{ см}^3$  загружали образец цинка в ячейке, изготовленной из трубы (нержавеющая сталь), разрезанной вдоль. В экспериментах 1—4 использовали образцы цинка в виде пластин толщиной ~2 мм, которые в экспериментах 5—7 плавились, и площадь их контакта  $S_{Zn}$  с молекулами  $H_2O$  определялась поверхностью расплава в ячейке. После загрузки образца Zn реактор вакуумировали, нагревали до заданной температуры  $T_R$  и заполняли паром воды, нагретой до  $T_R$ . Пар подавали из перегревателя объемом  $V \approx 15 V_R$ . После выравнивания давления напускной клапан закрывали. Дальнейшее увеличение давления в реакторе  $P_R$  (текущее давление) определялось скоростью ХП, т.е. производством  $H_2$  и  $ZnO$ .

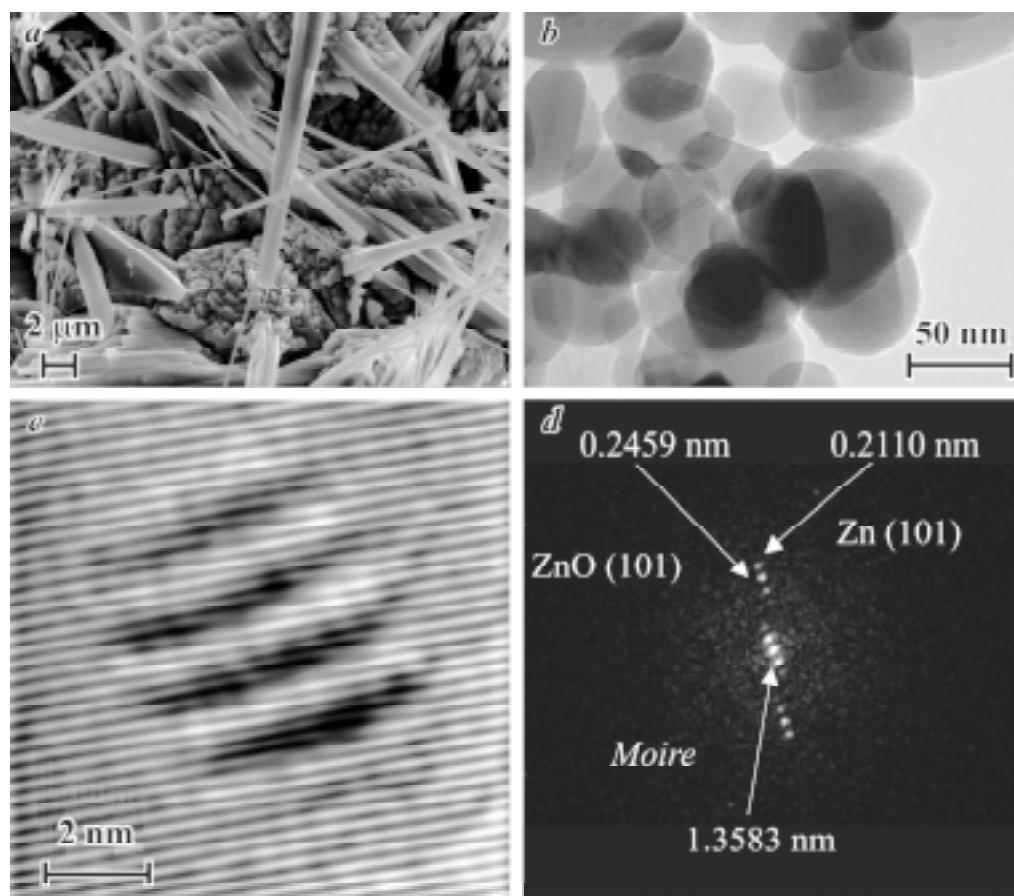
### Эксперименты в $CO_2$

В таблице 2 приведены условия и результаты исследований ХП ( $Zn$ )<sub>L</sub> в  $CO_2$  ( $T_{kp} = 304,16 \text{ К}$ ,  $P_{kp} = 7,36 \text{ МПа}$ ,  $\rho_{kp} = 468 \text{ кг}/\text{м}^3$  [25]). В таблице 2 кроме параметров, указанных в таблице 1, приведены величины давления пара цинка  $P_{Zn}$ , соответствующие температуре  $T_R$  [26].

Для создания рабочего давления  $CO_2$  в реакторе газ из стандартного баллона намораживали в охлаждаемой жидким азотом емкости известного объема (рис. 1), которую затем нагревали для поддержания необходимого давления, потом  $CO_2$  через перегреватель подавали в реактор. В эксперименте 8 (табл. 2) использовали реактор объемом  $27,6 \text{ см}^3$  и произвели однократный напуск  $CO_2$  при  $T = T_R$ , а в экспериментах 9 и 10 использовали реактор объемом  $390 \text{ см}^3$  и произвели соответственно 2 и 5 раз сброс и заполнение реактора  $CO_2$  (последовательность за-







**Рис. 2.** Изображения образцов ZnO, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-420 (*a*) и просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (*b–d*): *a* — микро- и наностержни ZnO, синтезированные при окислении  $(Zn)_S$  субкритической водой; *b* — наночастицы ZnO, синтезированные при окислении  $(Zn)_L$  сверхкритической водой; *c* — кластер Zn в наночастице ZnO; *d* — расшифровка эффекта муара

ящего микроскопа JEM-2010. Из анализа большого количества таких снимков сделаны следующие выводы. При ХП  $(Zn)_S$  в субкритической воде преимущественно образуются наноиглы и наностержни диаметром от 10 до 100 нм и длиной до 50  $\mu\text{m}$  (рис. 1 *a*). При этом рост кристаллов ZnO происходит в направлении [001]. Это соответствует выводам [27], где показано, что скорость роста кристалла в направлении [001] максимальна, так как на грань (001) выходят вершины координационных полиздротов. При окислении  $(Zn)_S$  в сверхкритической воде синтезируются преимущественно равносочные (20–100 нм) и дендритовидные (среднее сечение 100 нм, длина до 2  $\mu\text{m}$ ) структуры, которые соединены плоскими дефектами по кристаллографическим плоскостям (001) и (100).

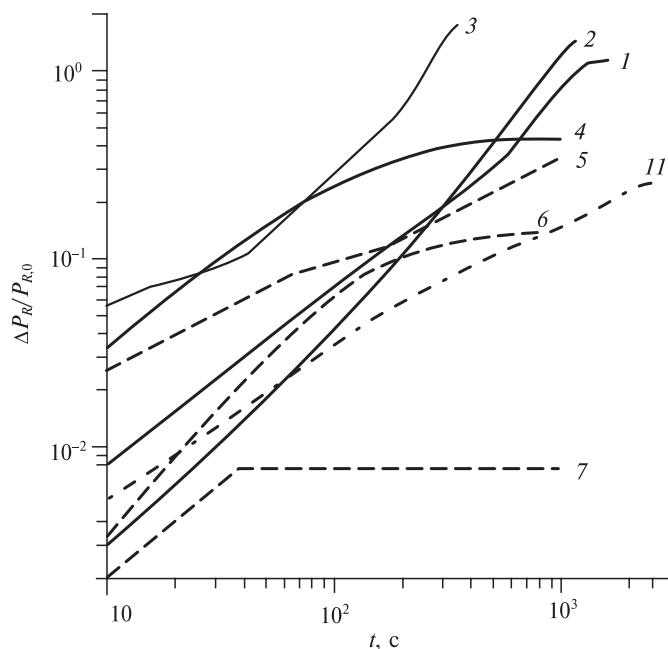
На наночастицах  $(ZnO)_n$ , полученных в процессе ХП  $(Zn)_S$  и  $(Zn)_L$  при  $T_R > T_{kp}(H_2O)$ , часто наблюдается (рис. 2 *c, d*) эффект муара (Moire), вызванный интерференцией структур с близкими периодами решеток [28]. Измерения межплоскостного расстояния, выполненные с использованием двумерного Фурье-преобразования, показали, что эффект муара обусловлен наличием в ZnO кластеров  $(Zn)_n$  размером менее 2,5 нм.

В процессе ХП  $(\text{Zn})_L$  ( $T_R > 693$  К) синтезировались только наночастицы, параметры которых не зависели от  $T_R$ . Характерный снимок таких частиц показан на рис. 2 б. Функция распределения частиц по размерам широкая: 1,5–150 нм, средний размер ~60 нм. На снимках отчетливо прослеживается ступенчатый рост кристаллов.

Из электронно-микроскопических исследований образцов ZnO следует, что реакция (10) является основной в процессе ХП  $(\text{Zn})_S$ . При этом росту наноигл и наностержней, по-видимому, способствует близость кристаллографических параметров Zn и ZnO, а также наличие контактной разности потенциалов (~1,5 В) на границе  $(\text{Zn})_S/(\text{ZnO})_n$  [29]. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , обладая большим дипольным моментом ( $\mu = 1,85$  Д), ориентируются в поле контактной разности потенциалов атомом кислорода к цинку, а атомами водорода — к ZnO. При этом очевидно, что чем больше образуется зародышей  $(\text{ZnO})_{n^*}$ , тем протяженнее граница контакта и больше ожидаемая скорость ХП. Поскольку в  $(\text{Zn})_S$  наночастицы неподвижны, то при их росте из  $(\text{Zn})_S$  сохраняется доступ молекул  $\text{H}_2\text{O}$  к цинку. При реализации ХП в насыщенном паре или при протеке воды, т.е. при сохранении достаточной плотности молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в реакторе, достигалась полная переконденсация массивных образцов цинка в  $(\text{ZnO})_n$ .

В расплаве цинка, по-видимому, из-за хаотичной подвижности атомов Zn и кластеров  $(\text{ZnO})_{n \geq n^*}$ , а также роста давления паров цинка с ростом  $T_R$ , увеличивается вероятность синтеза равноосных частиц  $(\text{ZnO})_n$ , часть из которых коагулирует с образованием поликристаллов.

В процессе ХП из-за сильной неидеальности смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  [30] происходил рост давления в реакторе. Частично рост  $P_R$  обусловлен также тем, что мольный объем  $(\text{ZnO})_S$  больше, чем  $(\text{Zn})_{S,L}$ . В целом, зависимости  $P_R(t)$  позволяют определить время  $\tau$  процесса ХП, т.е. время, в течение которого сохраняется доступ  $\text{H}_2\text{O}$  к цинку. На рис. 3 показаны временные зависимости величин относительного роста давления  $\Delta P_R/P_{R,0}$  при ХП  $(\text{Zn})_S$  (кривые 1–4) и  $(\text{Zn})_L$  (кривые 5–7) в экспериментах 1–7 (табл. 1). Вид зависимости  $\Delta P_R/P_{R,0}(t)$ , соответствующей ХП  $(\text{Zn})_S$  при  $T_R$  близкой к температуре плавления Zn (кривая 4), качественно ближе



**Рис. 3.** Временные зависимости относительного роста давления  $\Delta P_R/P_{R,0}$  при ХП  $(\text{Zn})_S$  (кривые 1–4),  $(\text{Zn})_L$  (кривые 5–7) в суб- и сверхкритической воде и  $(\text{Zn})_L$  (кривая 11) в смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  (номера кривых соответствуют номерам экспериментов в таблицах 1 и 3)

к виду кривых 6 и 7, которые получены при близких значениях плотности воды. Синтезированные в эксперименте 4 образцы (ZnO)<sub>n</sub> также оказались подобны образцам, полученным при ХП (Zn)<sub>L</sub>. Это можно объяснить тем, что из-за малости теплоты плавления и достаточно высокого значения энергии, выделяющейся при окислении Zn в воде (реакция 10), происходит локальное плавление цинка. Действительно, эффект резкого увеличения  $T_R$  был зарегистрирован нами при прокачке сверхкритической воды через (Zn)<sub>L</sub> при  $P_R \approx 30$  МПа и  $T_R = T_{\text{пл}}(\text{Zn})$ . Необходимо отметить, что при высоких значениях  $T_R$  и  $\rho_{W,0}$  наблюдалось более быстрое прекращение ХП из-за блокирования частицами ZnO доступа молекул H<sub>2</sub>O к цинку (кривая 7 на рис. 3). При высокой плотности H<sub>2</sub>O образование ZnO в основном завершается на стадии зародышеобразования: образуется большое количество зародышей ZnO, после незначительного роста и коагуляции которых происходит уплотнение слоя ZnO и, как следствие, блокируется дальнейший доступ H<sub>2</sub>O к цинку. Образцы ZnO, которые при этом получались, оказались механически более прочными, чем синтезированные при более низких значениях  $T_R$ . Такой же эффект наблюдался при ХП цинка в CO<sub>2</sub> и в смеси H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> (см. ниже).

Количество молей ZnO, образующихся при ХП, равно количеству молей воды, прореагировавших с выделением водорода. Скорость убыли молекул H<sub>2</sub>O и, соответственно, образования эквивалентного количества молекул H<sub>2</sub> при этом, очевидно, пропорциональна потоку молекул H<sub>2</sub>O из объема реактора к цинку, т.е. при заданной величине  $T_R$  пропорциональна произведению  $\rho_W v_W S_{\text{Zn}}$ ; здесь  $\rho_W$  — текущая плотность H<sub>2</sub>O в объеме реактора  $V_{R,W}$ , занятом водой,  $v_W$  — тепловая скорость молекул воды в реакторе (определяется из уравнения  $m_W v_W^2 = k_B T_B$ , где  $m_W$  — масса молекулы воды,  $k_B$  — константа Больцмана),  $S_{\text{Zn}}$  — геометрическая площадь поверхности образца (Zn)<sub>S</sub> или контактирующей с H<sub>2</sub>O поверхности (Zn)<sub>L</sub>. Изменение количества молей воды при ХП можно описать следующим кинетическим уравнением:

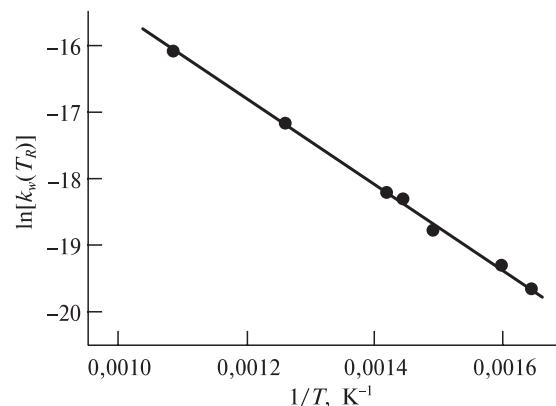
$$-V_{R,W} d\rho_W = k_W(T_R) \rho_W v_W S_{\text{Zn}} dt. \quad (13)$$

После интегрирования (13) получим:

$$k_W(T_R) = \frac{V_{R,W}}{S_{\text{Zn}} v_W \tau} \ln \frac{\rho_{W,0}}{\rho_{W,\tau}}, \quad (14)$$

где  $\tau$  — время ХП; оно соответствует моменту начала асимптотического приближения  $dP_R/dt$  к нулю и определяется с помощью зависимости давления в реакторе от времени (рис. 3). Конечную плотность воды в реакторе  $\rho_{W,\tau}$  рассчитывали по количеству образовавшегося ZnO.

Вычисленные по формуле (14) величины  $k_W$  для различных значений  $T_R$  представлены на рис. 4 в координатах уравнения Аррениуса:



**Рис. 4.** Температурная зависимость скорости ХП цинка в суб- и сверхкритической воде

$$k_W(T_R) = k_{W,0} \exp(-E_a/RT). \quad (15)$$

Экспериментальные точки хорошо (коэффициент линейной корреляции 0,998) описываются уравнением (15) при  $k_{W,0} = (1,09 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$  и эффективной энергии активации  $E_a = 53,23 \pm 1,05$  кДж/моль. Подставляя (15) в (14), получим следующее выражение для определения конечной плотности воды в реакторе:

$$\rho_{W,\tau} = \rho_{W,0} \exp \left[ -1,09 \cdot 10^{-4} \frac{S_{Zn} v_W \tau}{V_{R,W}} \exp \left( -\frac{6403}{T} \right) \right]. \quad (16)$$

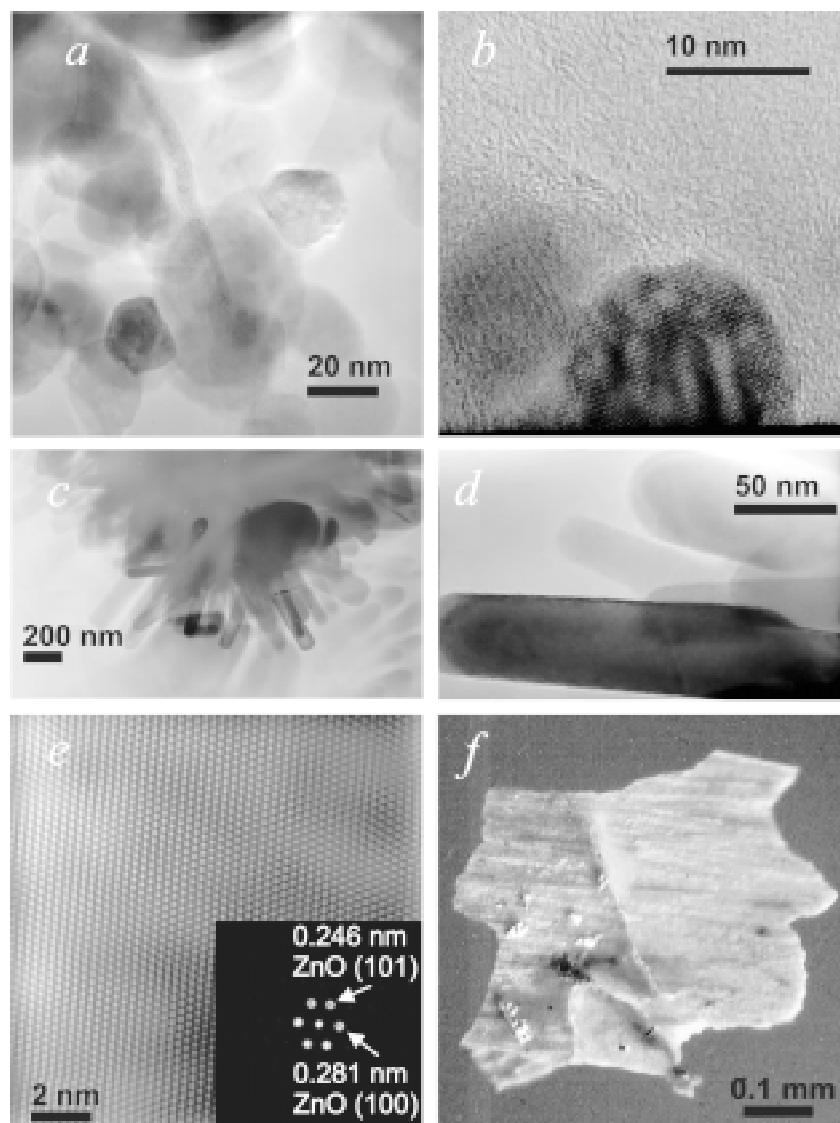
Используя (16), можно определить производство  $(ZnO)_n$  и  $H_2$  при ХП цинка в суб- и сверхкритической воде в исследованном диапазоне параметров  $P_R$  и  $T_R$ .

### ХП в $CO_2$

Образцы  $ZnO$ , синтезированные в  $CO_2$ , оказались аналогичны полученным в  $H_2O$ . Отличие состояло в том, что в  $H_2O$  наноиглы и наностержни синтезировались из  $(Zn)_S$ , а в  $CO_2$  — из  $(Zn)_L$ . Это можно объяснить более низкой плотностью  $CO_2$  в сравнении с  $H_2O$  (табл. 1, 2) и тем, что  $n^{**} > n^*$ . При этом реализуется более низкая скорость образования зародышей  $(ZnO)_{n^{**}}$  в  $CO_2$ , а их рост обеспечивается, в основном, за счет взаимодействия молекул  $CO_2$  с атомами цинка из паровой фазы на поверхности частиц  $ZnO$ . Это приводит к быстрому блокированию поверхности  $(Zn)_L$  частицами  $ZnO$ . Действительно, после ХП  $(Zn)_L$  в  $CO_2$  при высокой температуре так же, как и при ХП  $(Zn)_L$  в  $H_2O$  (эксперимент 7), поверхность цинка была покрыта плотным слоем (коркой)  $ZnO$ . В этих условиях отношение  $[ZnO]/[Zn]_0$  оказалось минимальным (табл. 2).

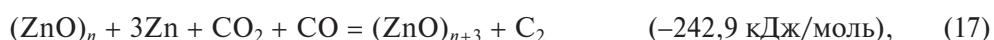
На рис. 5 *a* — *e* показаны снимки поперечного среза образцов  $ZnO$ , полученные с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEOL-4000EX. Видно, что  $ZnO$  состоит из наночастиц диаметром  $5 \div 50$  нм (рис. 5 *a*, *b*) и наноигл (диаметр  $25 \div 100$  нм, длина до  $50 \mu m$ ) (рис. 5 *c*, *d*). На рис. 5*a* видны нитевидные структуры (ширина  $\sim 5$  нм, длина  $\sim 70$  нм), идентифицированные как  $ZnO$ . Такие структуры не были зарегистрированы при ХП цинка в  $H_2O$ . На увеличенном изображении наночастицы приведена также дифракционная картина (рис. 5*e*) с указанием межплоскостных расстояний, полученных с помощью двумерного Фурье-преобразования. Эти расстояния соответствуют гексагональной кристаллической решетке  $ZnO$ . На рис. 5*f* приведен снимок поверхности образца, полученный оптическим микроскопом. Видны белые островки цинка. Это может быть цинк из сконденсированного при охлаждении реактора пара, а также цинк из расплава, вытекшего на поверхность разрыхленного наноструктурированного  $ZnO$  при сбросе давления реагентов.

Из таблицы 2 видно, что после сброса реагентов и повторного напуска  $CO_2$  средняя скорость образования  $ZnO$   $v_{ZnO}$  за время  $t_f$  увеличивалась. Из сравнения величин  $v_{ZnO}$  и  $t_f$  в таблице 2 следует, что этот эффект нельзя объяснить увеличением времени  $t_f$  (времени пребывания  $CO_2$  в реакторе). По-видимому, этот эффект обусловлен тем, что при сбросе давления могла разрыхляться структура  $ZnO$ : на поверхность  $ZnO$  под давлением пара вытекал расплав цинка (рис. 5*f*), в котором уже были центры конденсации  $(ZnO)_n$ , образовавшиеся при первичном напуске  $CO_2$ . Кроме этого, при сбросе реагентов из реактора поверхность  $ZnO$  может освобождаться от молекул  $CO$  и углерода, блокирующих доступ  $CO_2$  к цинку. При замещении молекул  $CO_2$  на  $CO$  в области контакта  $(Zn)_L/(ZnO)_n$  из-



**Рис. 5.** Полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL-4000EX (*a–e*) и оптического микроскопа (*f*) снимки образцов ZnO, синтезированных при окислении  $(Zn)_L CO_2$

за контактной разности потенциалов и наличия дипольного момента ( $\mu = 0,1 \text{ Д}$ ) молекулы CO могут накапливаться и блокировать доступ  $CO_2$  к цинку. Налет углерода на поверхности ZnO наблюдался каждый раз после вскрытия реактора. Причиной появления налета углерода могли быть реакции с участием атомов цинка из паровой и жидкой фазы:



где  $n > n^{**}$  ( $E_D(C—O—O) = 1599,1 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_D(C—O) = 1073,2 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_D(C—C) = 598,2 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_{ev}(Zn) = 123,5 \text{ кДж/моль}$  [18]). Образованию угле-

рода, по-видимому, способствовала также высокая температура  $T_R$  в экспериментах с  $\text{CO}_2$  (табл. 2). При этих температурах эндотермичность реакции (18) может быть преодолена при участии молекул  $\text{CO}_2^*$  в основных колебательно-возбужденных состояниях ( $E_1 = 1388 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_2 = 667 \text{ см}^{-1}$  и  $E_3 = 2349 \text{ см}^{-1}$  [26]).

Из сравнения данных таблиц 1 и 2 видно, что скорость ХП ( $\text{Zn})_L$  в  $\text{CO}_2$  существенно меньше, чем в  $\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку при замещении молекулы  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO}$   $P_R$  не изменяется, то время  $\tau$  процесса ХП нельзя определить так, как это было сделано выше в экспериментах с  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому для оценки константы  $k(\text{CO}_2)$  по формуле (14) используем данные эксперимента 9(2), в котором при минимальном времени эксперимента  $t_f$  получено максимальное количество  $\text{ZnO}$ , т.е. положим в (14)  $\tau = 420 \text{ с}$  (в действительности время  $\tau$  может быть существенно меньше). В результате имеем  $k(\text{CO}_2) = 1,6 \cdot 10^{-9}$ , а соответствующая этой температуре величина  $k_W = 7,0 \cdot 10^{-8}$ . То, что  $k(\text{CO}_2) < k_W$ , может быть не только следствием ошибки в определении величины  $\tau$ , но и следствием того, что размер зародышей  $n^{**} > n^*$  и тепловой эффект реакции (11) меньше, чем реакции (10).

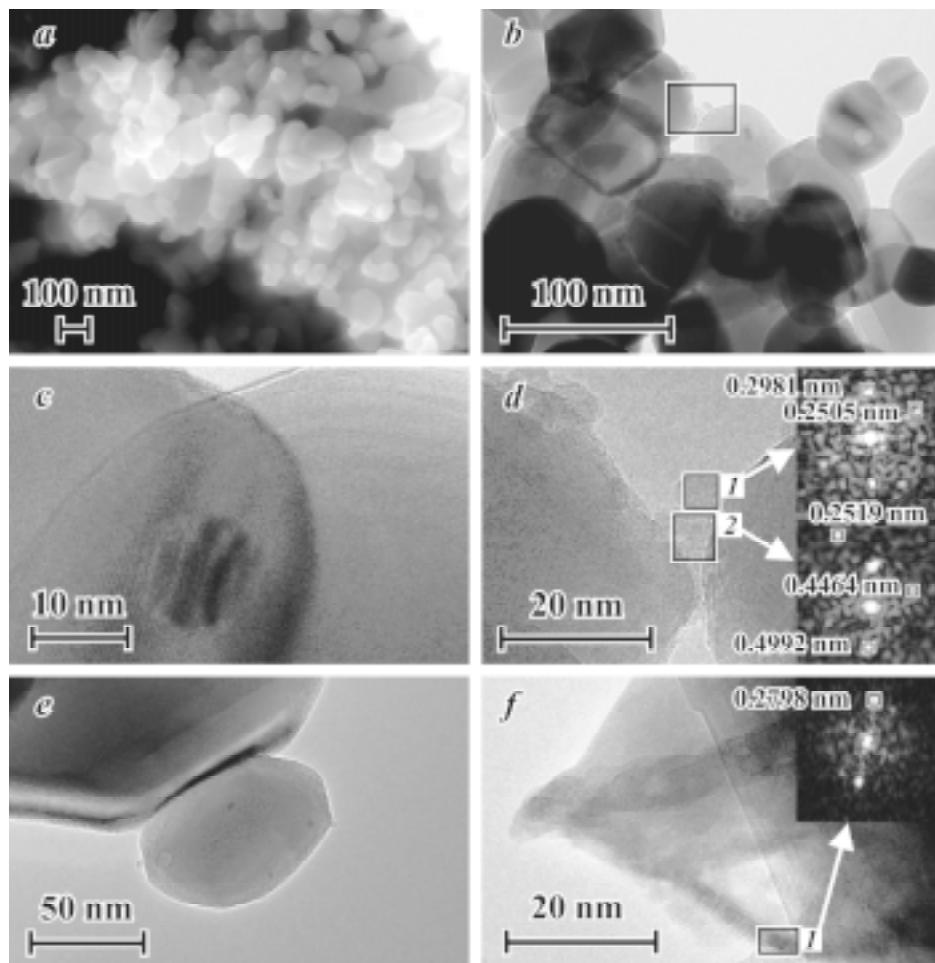
### **ХП в смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$**

Прежде всего отметим, что при всех условиях ХП цинка в смесях  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  (табл. 3) наблюдалось образование кластеров  $(\text{ZnO})_n$ , а в газовой фазе присутствовали  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , углеводороды и кислородсодержащие органические соединения.

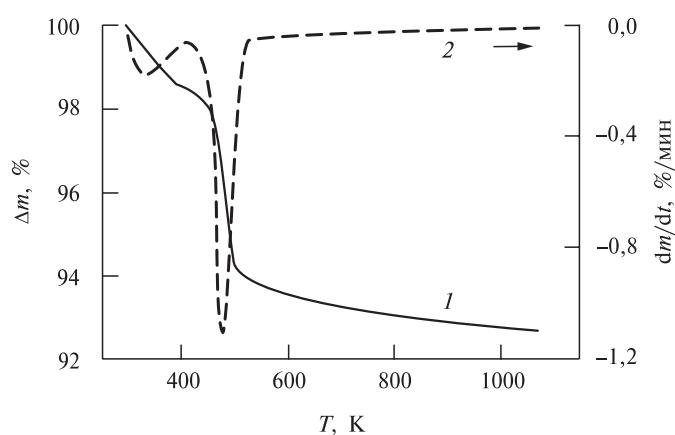
На рис. 6 приведены снимки, полученные с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов, образцов  $(\text{ZnO})_n$ , синтезированных в экспериментах 11 и 12 (табл. 3). Здесь отчетливо видны те же особенности, что и на рис. 2 b, c для образцов, синтезированных из  $(\text{Zn})_L$  в сверхкритической воде. В частности, получены близкие распределения частиц по размерам и зарегистрирован эффект муара (рис. 6 c и рис. 2 c, d). В смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  так же, как и при ХП в  $\text{CO}_2$  (рис. 5 a), образуются тонкие (~3 нм) нитевидные структуры  $\text{ZnO}$  (рис. 6 f). Кроме этого, обнаружены структуры (отмечены цифрой 2 на рис. 6 d) неидентифицированных веществ. Возможно, это основные карбонаты цинка или цинк-органические соединения, образовавшиеся при охлаждении реактора из-за неполного сброса реагентов. На возможное присутствие в образце  $\text{ZnO}$  этих веществ указывают также результаты термогравиметрии (рис. 7) и масс-спектрометрических измерений состава продуктов дегазации при нагревании до 523 К проб  $\text{ZnO}$ , полученных в экспериментах 11 и 12. В составе летучих продуктов обнаружены только  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в мольном отношении  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2] = 0,85$  в интервале температур  $323 \div 413 \text{ K}$ , 1,61 ( $413 \div 453 \text{ K}$ ) и 1,06 ( $453 \div 523 \text{ K}$ ).

Из данных рис. 7 получено, что потеря массы образцами  $\text{ZnO}$  в интервале  $295 \div 1073 \text{ K}$  составила 7,25 %. При этом температура начала основной потери массы оказалась равной 453 К, что на  $30 \div 40 \text{ K}$  выше температуры разложения как  $\text{ZnCO}_3$  ( $T_d \approx 423 \text{ K}$ ), так и  $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$  ( $T_d \approx 413 \text{ K}$ ) [31]. Уменьшение массы образцов при  $T > 690 \text{ K}$  может быть вызвано разложением цинкорганических соединений, а также испарением цинка, сконденсировавшегося в  $\text{ZnO}$  при сбросе реагентов из реактора.

Из таблицы 3 видно, что средняя скорость образования  $\text{ZnO}$   $v_{\text{ZnO}}$  за время эксперимента  $t_f$ , как и следовало ожидать из результатов ХП цинка в  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. 1) и в  $\text{CO}_2$  (табл. 2), оказалась меньше в эксперименте 13 при преобладании  $\text{CO}_2$  в смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ . Наибольшее значение средней скорости  $v_{\text{ZnO}}$  получено в сверхкритическом флюиде  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  при преобладании воды (эксперимент 11).



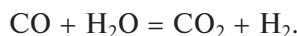
**Рис. 6.** Изображения образцов ZnO, полученные с помощью эмиссионного сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (a) и просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (b–f): наночастицы ZnO, синтезированные при ХП цинка смеси  $H_2O/CO_2$  в экспериментах 11 (b, d, e, f) и 12 (a, c); d – увеличенная область, выделенная на рис. b, с результатами двумерного Фурье-преобразования



**Рис. 7.** Температурные зависимости потери массы (1) и скорости потери массы (2) образцами ZnO, синтезированными при ХП цинка в смеси  $H_2O/CO_2$



си, что соответствует более высокой скорости ХП в H<sub>2</sub>O, чем в CO<sub>2</sub>, и протеканию реакции водяного газа



Во всех экспериментах отношение [C]/[O] > 1, что может быть следствием протекания реакций типа (12) и образования элементного углерода в высокотемпературном эксперименте 13.

Отметим, что качественный состав летучих продуктов ХП вполне предсказуем, поскольку, например, все промышленные методы синтеза метанола базируются на реакциях CO + 2H<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>OH (−90,84 кДж/моль) и CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O (−49,57 кДж/моль) с использованием катализаторов, содержащих ZnO [32]. Однако при ХП каталитический эффект, по нашему мнению, усиливается из-за ориентации молекул в поле контактной разности потенциалов на границе (Zn)<sub>S,L</sub>/(ZnO)<sub>n</sub> и увеличения времени жизни молекул в адсорбированном состоянии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе на примере цинка показана возможность реализации кластерного механизма окисления металлов (неметаллов) в реакциях с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Очевидно, что вероятность реализации кластерного механизма тем больше, чем меньше размер зародышей (MeO)<sub>n\*</sub>, обеспечивающих преодоление активационного барьера процесса окисления, названного нами химической переконденсацией (ХП). Возможность преодоления активационного барьера процесса ХП связана с резкой размерной зависимостью удельной энергии связи молекулы в кластерах. Для инициирования ХП необходимо реализовать условия многочастичного взаимодействия молекул окислителя с атомами металла, приводящего к образованию достаточного для дальнейшего роста числа зародышей (MeO)<sub>n\*</sub>. Наши оценки показали, что для ХП цинка размер зародышей составляет  $n^* \leq 5$ . Очевидно, что вероятность образования зародышей ХП с точностью до некоторой константы  $\theta$  определяется равенством  $\beta = 0,25\theta\rho v S_{n^*} \tau_b / n^*$ , где 1/4 часть произведения плотности молекул  $\rho$  на их скорость  $v$  и поверхность  $S_n$ , занимаемую  $n^*$  атомами металла, определяет частоту столкновений, а  $\tau_b = \omega^{-1} \exp(\epsilon_b/T)$  — время жизни молекулы на поверхности после столкновения [33]. Здесь  $\omega$  — частота колебаний адсорбированной молекулы, а  $\epsilon_b$  — энергия адсорбции, выраженная в кельвинах. Поскольку  $\omega$  и  $v \sim T^{1/2}$ , качественно имеем  $\beta \sim r\exp(\epsilon_b/T)$ . При сверхкритических параметрах H<sub>2</sub>O или CO<sub>2</sub> (при  $T \rightarrow T_{kp}$ ) можно реализовать максимальные плотности при экспериментально приемлемой величине давления, т.е. обеспечить наиболее благоприятные условия для синтеза зародышей ХП. Действительно, оценки показывают, что, например, при  $T = 650$  К и  $P = 30$  МПа частота столкновений молекул H<sub>2</sub>O с поверхностью  $S_{n^*=4} \approx 5,5 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup> составляет  $2,2 \cdot 10^{12}$  молекул/с. Заметим, что порядок величины этой частоты соответствует частоте колебаний атомов в кристаллической решетке. Резонансный характер столкновений может деструктурировать поверхность. При  $\epsilon_b = 10^4$  К и  $\omega = 2 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> время жизни  $\tau_b \approx 2,4 \cdot 10^{-4}$  с [34], т.е. частота десорбции молекул  $1/\tau_b \ll 0,25\rho v S_{n^*=4}$  — частоты столкновений. Следовательно, при этих параметрах на поверхности Zn существует стационарный слой молекул H<sub>2</sub>O. В результате имеем  $\beta = 1,32 \cdot 10^8 \theta$ . Если константу  $\theta$  принять равной константе  $k_W$  процесса ХП при  $T = 650$  К, т.е. согласно (14) положить  $\theta = 5,79 \cdot 10^{-9}$ , то получим вероятность образования кластера (ZnO)<sub>4</sub>  $\beta = 0,76$ . Эта величина оказалась близкой к единице, следовательно, проведенные

оценки достаточно корректны и могут быть использованы при выборе граничных параметров реализации процесса химической переконденсации.

Полученные в данной работе результаты обеспечивают развитие новых методов синтеза наночастиц иnanoструктурированной керамики на основе  $(\text{ZnO})_n$ . Существующий широкий спектр практического использования оксида цинка может быть расширен. Например, в среде продуктов сгорания ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) органических топлив можно создавать самовосстанавливающиеся керамические покрытия для защиты стенок реактивных двигателей от прогорания. Наряду с плазменными методами напыления керамики, можно использовать высокоэнталпийные сверхзвуковые струи  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ , при торможении которых на поверхности, покрытой цинком, синтезируется в процессе ХП nanoструктурированный керамический слой чистого или допированного другими элементами  $\text{ZnO}$ .

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторы благодарят В. И. Зайковского, А. К. Гутаковского, В. С. Даниловича за проведение электронно-микроскопического анализа образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-17982) и Президиума РАН (грант 8.10).

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Nanocrystalline Materials. Their Synthesis, Structure, Property, Relationships and Applications / Ed. by S.C. Tjong. Amsterdam: Elsevier, 2006. P. 169.
2. Epifani M., Arbiol J., Diaz R., Peralvarez M.J., Sicilliano P., Morante J.R. Chem. Mater. 2005. Vol. 17. No. 25. P. 6468.
3. Li Q.C., Kumar V., Li Y., Zhang H.T., Marks T.J., Chang R.P.H. Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 1001.
4. Hung C.H., Whang W.T. J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 268. P. 242.
5. Ohara S., Mousavand T., Umetsu M., Takami S., Adschari T., Kuroki Y., Takata M. Solid State Ionics. 2004. Vol. 172. P. 261.
6. Liu B., Zeng H.C. J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. No. 15. P. 4430.
7. Sue K., Kimura K., Yamamoto M., Arai K. Mater. Letters. 2004. Vol. 58. P. 3350.
8. Yu H., Zhang Z., Han M., Hao X., Zhu F. J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 125. No. 8. P. 2378.
9. Wang Z.L. J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. R829.
10. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutanin V., Cho S.-J., Morkos H. J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041301.
11. Polartz S., Neues F., van den Berg M.W.E., Crunert W., Khodeir L. J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 12028.
12. Laysseres L., Keis K., Hagfeldt A., Lindquist S.E. Chem. Mater. 2001. Vol. 13. P. 4386.
13. Huang M.N., Mao S., Feick H., Yan H., Wu Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. Science. 2001. Vol. 292. P. 1897.
14. Johnson J.S., Yan H., Schaller R., Haber L.H., Saykally R.J., Yang P. J. Phys. Chem. 2001. Vol. 105. P. 11387.
15. Востриков А.А., Шишкин А.В., Тимошенко Н.И. Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 1. С. 60.
16. Востриков А.А., Шишкин А.В., Тимошенко Н.И. Известия АН. Сер. «Химия». 2006. № 12. С. 2205.
17. Макаров А.В., Збежнева Н.Г., Коваленко В.В., Румянцева М.Н. Неорган. матер. 2003. Т. 39. № 6. С. 705.
18. Гуревич Л.В., Карабенцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
19. Востриков А.А., Дубов Д.Ю. ЖЭТФ. 2004. Т. 98. № 2. С. 222.
20. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Известия АН. Сер. «Химия». 2001. № 8. С. 1409.

21. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Федяева О.Н., Сокол М.Я. Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 29.
  22. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 168 с.
  23. Vostrikov A.A., Mironov S.G., Semyachkin B.E. Fluid Mechanic. Sov. Res. 1982. Vol. 11. P. 98.
  24. Галичин В.А., Дроздов С.В., Дубов Д.Ю., Михайлин Б.Б., Псаров С.А., Востриков А.А. Сб. тр. V междунар. конф. молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики». Новосибирск, 1998. С. 268.
  25. Варгафтник Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
  26. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
  27. Li W.-J., Shi E.-W., Zhong W.-Z., Yin Z.-W. J. Crystal Growth. 1999. Vol. 203. No. 1—2. P. 186.
  28. Пинскер З.Г. Эффекты муара и их использование / Проблемы кристаллографии: к столетию со дня рождения академика А.В. Шубникова. М.: Наука, 1987. С. 90.
  29. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов: Справочник. 4-е изд. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
  30. Seward T.M., Franck E.U. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. Vol. 85. P. 2.
  31. Химическая энциклопедия. М.: Научн. изд-во Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 378.
  32. Тимофеев В.С., Серапимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высш. шк., 2003. 536 с.
  33. Vostrikov A.A., Kusner Yu.S., Semyachkin B.E. Fluid Mechanic. Sov. Res. 1977. Vol. 6. P. 146.
  34. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 

## **FORMATION OF NANOSTRUCTURED ZnO AND COMBUSTIBLE COMPOUNDS AT REACTIONS OF ZINC WITH H<sub>2</sub>O AND CO<sub>2</sub> UNDER SUB- AND SUPERCRITICAL CONDITIONS**

**A.A. Vostrikov, O.N. Fedyeva, A.V. Shishkin, M.Ya. Sokol**

*Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, Russia*

When studying oxidation of solid and liquid zinc ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> by sub- and supercritical water, supercritical  $CO_2$  and mixture of  $H_2O/CO_2$ , formation of ( $ZnO$ )<sub>n</sub> nanoparticles was found out. We have called this process chemical re-condensation (ChR). According to our investigations, nanoparticles of 2÷100 nm, nanoneedles and nanorods with 10÷100-nm diameter and up to 50-μm length, and mechanically strong nanostructured ceramics are formed, depending on the conditions of ChR. The cluster mechanism of ChR triggering was suggested. Kinetic parameters of ChR of ( $Zn$ )<sub>S,L</sub> in  $H_2O$  were determined. The higher rate of ChR in  $H_2O$  in comparison with  $CO_2$  is probably caused by orientation of dipole molecules of  $H_2O$  in the field of contact voltage at ( $Zn$ )<sub>S,L</sub>/ $(ZnO)$ <sub>n</sub> boundary and prolongation of the molecule life time at the absorbed state. At ChR of zinc in  $CO_2$  carbon is formed together with CO, and in  $H_2O/CO_2$  mixtures paraffin and aromatic hydrocarbons, alcohols and formaldehyde are formed together with  $H_2$  and CO.

**Key words:** ZnO nanoparticles, synthesis, organic compounds, syngas,  $H_2O$  and  $CO_2$  supercritical fluids.

---