

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.11.127 + 541.459 + 541.49

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ZnO НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ЕГО ХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А. А. БЕГЛАРЯН, Г. Р. ОГАННИСЯН и Г. Л. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

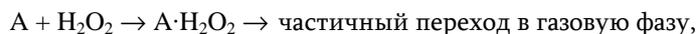
Поступило 12 II 2007

Изучен процесс химического переноса пероксидом водорода оксида цинка, находящегося в различных состояниях. Показано, что скорость переноса ZnO увеличивается в ряду монокристаллическая пленка < порошок с наночастицами < оксидный покров на металлическом цинке. Независимо от состояния ZnO эффективный перенос происходит при комнатной температуре, коротких временах контакта ( $< 3 \cdot 10^{-2}$  с) и малых отношениях поверхности к объему ( $S/V < 1 \text{ см}^{-1}$ ).

Рис. 3, библиографических ссылок 13.

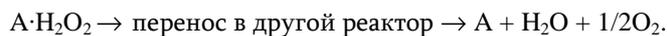
Процессы химического переноса пероксидом водорода солей и оксидов открыты недавно. Исследованы кинетические закономерности образования и распада молекулярных соединений и свободных радикалов, получена важная информация об их механизме [1-9].

Процесс в целом можно разделить на два этапа. Первый из них включает цикл элементарных актов на поверхности твердого тела с участием  $\text{H}_2\text{O}_2$ , приводящий к образованию и выходу в газовую фазу промежуточного соединения (ПС) – транспортера вещества. В общей форме это можно представить следующим образом:



где А – молекула твердого соединения;  $\text{A} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  – пероксосольват, выступающий в роли ПС.

Второй этап процесса включает перенос ПС потоком газа и его разложение в другом реакторе с выделением исходного соединения:



Как показали исследования [1-4], гомогенное разложение ПС протекает выше 673К, а его гетерогенное разложение – при более низких температурах, в некоторых случаях начиная от 273К. Эти реакции по всем характеристикам являются химическими транспортными реакциями и имеют ряд преимуществ перед существующими [10]. Они протекают при низких температурах, просты, экологически чисты и менее энергоемки. В связи с возможностью применения этих процессов в прикладных целях [3,11] важное значение приобретает поиск путей увеличения скорости переноса вещества.

Эффективность переноса в значительной мере зависит от состояния поверхности, где протекают основные элементарные реакции, определяющие общую скорость процесса. В наших предыдущих исследованиях в основном изучен химический перенос соединений, находящихся в поликристаллическом состоянии. В настоящей работе изучены закономерности переноса оксида цинка, находящегося в различных состояниях, а именно, в момент его образования на поверхности металлического цинка, в виде монокристаллической пленки и порошка с наноразмерными частицами.

### Экспериментальная часть

Методика исследований аналогична описанной в работах [6,7].

В реактор, объем которого составлял  $\sim 1 \text{ см}^3$ , в одном случае помещали пластинку цинка (99,9% чистоты, фирма “Aldrich”) с площадью  $S=1 \text{ см}^2$ , а в другом – пластинку с площадью  $S=15 \text{ см}^2$ , свернутую в спираль.

В работе [6] было показано, что химический перенос  $\text{ZnO}$  с большой эффективностью осуществляется при соотношениях  $\alpha=\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=2,5\times 5$ . В наших экспериментах использовали 85% водный раствор пероксида водорода марки “ос.ч”. Температура ампулы с жидким пероксидом в ходе эксперимента поддерживалась при 273К, что обеспечивало стабильное соотношение паров воды и пероксида ( $\alpha=3\pm 0,1$ ) в газовом потоке. Эксперименты проводились в температурном интервале  $293\pm 473\text{К}$ , при общем давлении реакционной смеси 53 Па и времени контакта  $\sim 3\cdot 10^{-2} \text{ с}$ .

Образец с наноразмерными частицами был приготовлен по методике, описанной в работе [12]. Металлический цинк опускали в 40% водный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  и при комнатной температуре держали до тех пор, пока цинк полностью не реагировал с пероксидом. В ходе реакции  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  образуется суспензия  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , которую наносили на поверхность стеклянного реактора и нагревали до 423К. По реакции  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$  гидроксид цинка разлагается, образуя наночастицы  $\text{ZnO}$  с размерами  $10\text{ч}20 \text{ нм}$ . В данном случае использовали реактор, конструкция (описана в работе [6]) которого позволяла проводить исследования также при температурах ниже комнатной (начиная с 273К). Остальные условия проведения реакции такие, какие были в случае металлической пластинки. Количество переносимого в результате

химической реакции цинксодержащего соединения определяли по методике, описанной в работе [7].

## Результаты и их обсуждение

Известно, что поверхность металлического цинка в воздухе покрывается тонким слоем оксида [13]. Предварительные исследования показали, что подобное явление происходит и в атмосфере паров пероксида водорода. Для того, чтобы выяснить, в каком состоянии находится этот оксид и можно ли его использовать в качестве стабильного образца в процессе химического переноса, были осуществлены следующие опыты.

Пластинку металлического цинка помещали в реактор, через который при комнатной температуре пропускали пары пероксида водорода. После 1 ч накопления газового потока при 77К в конденсате было обнаружено достаточное количество ZnO, т.е. имел место химический перенос.

В другой серии экспериментов поверхность пластинки цинка подвергали микроструктурному анализу до реакции и после нахождения ее в потоке паров пероксида в течение 5 ч при температуре 293К. Как видно из представленных на рис. 1 снимков микроструктур образцов, полученных с помощью электронного микроскопа "BS300" при 5000-кратном увеличении, под влиянием паров пероксида водорода в некоторых точках пластинки образовались поры. Вся поверхность пластинки была покрыта неравномерно распределенными такими порами (рис.1б), размеры которых находятся в пределах 150(600 нм. По-видимому, это активные центры поверхности, где атомы цинка вступали в реакцию с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с большой скоростью, образуя ZnO, который и подвергался химическому переносу, став причиной образования пор.

Процесс образования ПС на поверхности и переход его в объем газа можно представить следующими реакциями:

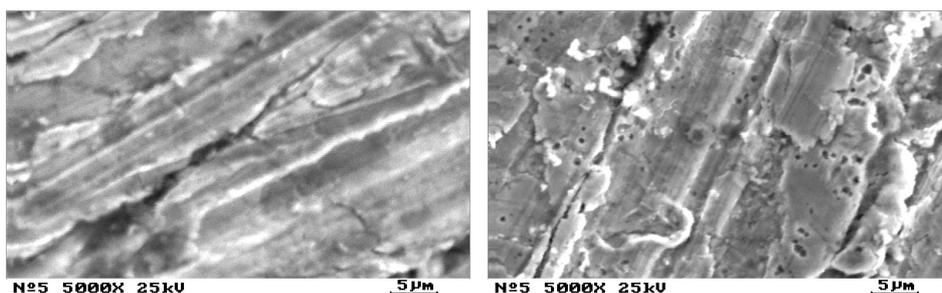
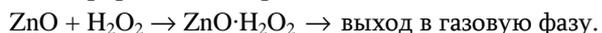
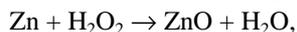


Рис. 1. Микроструктура поверхности пластинки цинка до (а) и после (б) реакции.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в обоих случаях на поверхности пластинки оксид цинка в кристаллическом состоянии не обнаружен. Регистрировалась только дифрактограмма металлического цинка. Можно полагать, что количество оксида цинка, образовавшегося под воздействием пероксида водорода, настолько мало, что оно на поверхности не образует кристаллическую фазу, или, если образует, то это количество не достаточно для регистрации. Как бы то ни было, в этих условиях, согласно полученным результатам, наблюдается химический перенос цинксодержащего соединения, причем с достаточной эффективностью. Были исследованы закономерности химического переноса соединений с такого образца.

На рис. 2 представлена зависимость скорости переноса ZnO от температуры для образцов в форме спирали и пластинки. В обоих случаях скорость переноса ZnO при повышении температуры уменьшается, причем скорость при комнатной температуре выше.

При использовании металлического цинка воспроизводимость экспериментальных данных лучше, чем в случае готового поликристаллического оксида цинка. Это, по-видимому, связано с устойчивым равновесием образования и дальнейшего расходования ZnO на поверхности металлического цинка.

Данные рис. 2 показывают, что эффективность переноса ZnO с пластинки больше, чем со спирали. Так, в случае пластинки (кр. 1) скорость переноса, рассчитанная на единицу геометрической поверхности образца, при 293К составляет примерно  $8,9 \cdot 10^{11} \text{ част.} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , а для спирали (кр. 2) –  $8,8 \cdot 10^{10} \text{ част.} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , т.е. с пластинки она примерно на порядок больше, чем со спирали. С повышением температуры это соотношение увеличивается и при 500К достигает значения  $\sim 30$ .

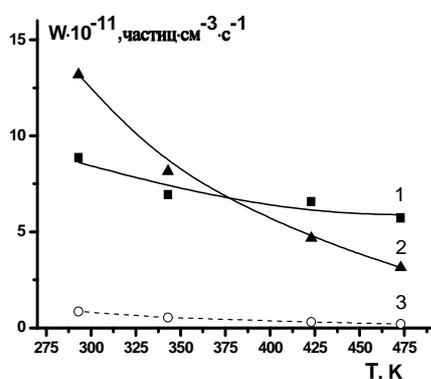


Рис. 2. Зависимость скорости переноса ZnO от температуры: 1 – пластинка ( $S=1 \text{ см}^2$ ), 2 – спираль ( $S=15 \text{ см}^2$ ), 3 – данные кривой 2, пересчитанные на единицу площади.

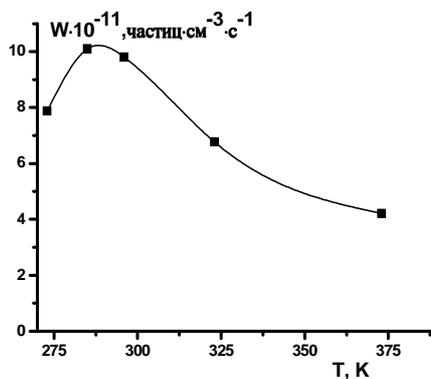
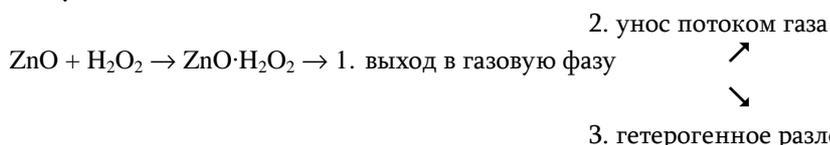


Рис. 3. Температурная зависимость скорости переноса оксида цинка с наноразмерных частиц.

В другой серии экспериментов в качестве образца была использована тонкая пленка монокристаллического оксида цинка ( $S=1 \text{ см}^2$ ), нанесенная на поверхность сапфира. Применяемая методика и условия экспериментов такие, какие были для пластинки металлического цинка. Согласно полученным результатам, скорость переноса ZnO в этом случае имеет наименьшее значение.

Исследованы закономерности химического переноса ZnO с поверхности наноразмерных частиц. В этом случае конструкция реактора позволяла изучать процесс также при температурах ниже комнатной. Как видно из представленных на рис. 3 данных, кривая зависимости скорости переноса ZnO от температуры проходит через максимум. Сравнение результатов рис. 2 и 3 показывает, что закономерности изменения скорости от температуры в области 293(473K для образцов металлического цинка и наноразмерных частиц оксида цинка одинаковы. По-видимому, температурная зависимость переноса ZnO для обоих образцов имеет одинаковый характер и при температурах ниже комнатной.

Полученные здесь данные находятся в хорошем соответствии с результатами наших предыдущих исследований по переносу ZnO парами пероксида водорода. Процесс переноса в общих чертах можно представить следующими стадиями:



Согласно схеме, в стационарном режиме процесса величина скорости переноса вещества ( $W_2$ ) определяется разностью скоростей выхода в газовую фазу ПС ( $W_1$ ) и дальнейшего его гетерогенного разложения на поверхности образца ( $W_3$ ).

$$W_2 = W_1 - W_3 \quad (1)$$

Согласно результатам работ [6,7], для  $W_1$  и  $W_3$  можно написать:

$$W_1 = A[\text{H}_2\text{O}_2], \quad W_3 = B[\text{ПС}]. \quad (2)$$

Следовательно, выражение (1) преобразуется в

$$W_2 = A[\text{H}_2\text{O}_2] - B[\text{ПС}]. \quad (3)$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  прямо пропорциональны величине отношения  $S/V$ , где  $S$  – геометрическая поверхность образца, а  $V$  – свободный объем реактора (для пластинки  $S/V \approx 1 \text{ см}^1$ , а для спирали  $\sim 15 \text{ см}^1$ ). Имея в виду тот факт, что пероксид в наших условиях разлагается гетерогенно, то текущая концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в отличие от  $A$  и  $B$ , наоборот, будет находиться в обратной зависимости от величины  $S/V$ .

С учетом вышесказанного второй член выражения (3) зависит от величины  $S/V$ , а первый – нет. В результате скорость переноса вещества ( $W_2$ ), рассчитанная

на единицу площади образца, с увеличением значения  $S/V$  будет уменьшаться, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2).

Согласно полученным экспериментальным данным, при низких температурах (ниже комнатной) доминирующим является процесс выхода ПС в газовую фазу (стадия 1). Увеличение скорости переноса при этих температурах в основном определяется температурной зависимостью скорости стадии 1. С дальнейшим повышением температуры скорость гетерогенного разложения ПС увеличивается, и после некоторой температуры (в нашем случае  $\sim 293\text{K}$ ) определяющей становится только стадия 3.

Таким образом, из полученных данных следует, что перенос оксида, образующегося на поверхности металлического цинка, более эффективен. Для различных состояний оксида цинка скорость переноса увеличивается в ряду монокристаллическая пленка < порошок с наночастицами < оксидный покров на металлическом цинке. По-видимому, на металлическом цинке свежеобразовавшийся оксид находится в более активной форме, чем в остальных состояниях. Во всех указанных случаях максимальная скорость переноса наблюдается при температурах ниже комнатной и при малых значениях  $S/V$ . Эти данные важны при изучении кинетики и механизма реакций химического переноса веществ парами пероксида водорода, а также при решении прикладных задач.

**ZnO-ի ԵԼԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՄԵՆ ԴԵՐՕՔՍԻՂԻ  
ՄԻՋՈՑՈՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅԱՆ  
ՕՐԻՆԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ, Գ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է ջրածնի պերօքսիդի միջոցով տարբեր էլային վիճակներում գտնվող ցինկի օքսիդի քիմիական տեղափոխությունը: Ցույց է տրվել, որ ZnO-ի տեղափոխության արագությունը մեծանում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ մոնոքրյուրեղային թաղանթ < նանոասնիկներից կազմված փոշի < մետաղական ցինկի վրայի օքսիդային ծածկույթ: Անկախ ZnO-ի վիճակից արդյունավետ տեղափոխություն տեղի է ունենում սենյակային ջերմաստիճանում, կոնտակտի կարճ ժամանակի ( $< 3 \cdot 10^{-2}$ վ) և մակերես/ծավալ փոքր արժեքների ( $S/V < 1 \text{ սմ}^{-1}$ ) դեպքում:

## INFLUENCE OF ZnO INITIAL STATE ON REGULARITIES ITS CHEMICAL TRANSPORT BY HYDROGEN PEROXIDE

H. A. BEGLARYAN, G. R. HOVHANNISYAN and G. L. GRIGORYAN

Reactions of hydrogen peroxide vapors with salts and oxides are chemical transport reactions and possess a series of advantages over the existing ones. In connection with the possibility of using these processes in applied purposes the search of ways for increasing the rate of material transport takes on important significance. Transport efficiency to a great extent depends on surface state where the main elementary reactions proceed, which determine the general process rate. Therefore regularities of zinc oxide transport at the moment of its formation on the surface of metallic zinc, in the form of monocrystalline film and nanoparticle powder have been studied in the present work.

Experiments were carried out at temperature range of 293-473K, in  $\alpha = \text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2.5 \div 5$  ratios, at general pressure of reaction mixture 53 Pa and at  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  s contact time. It has been shown, that the rate of ZnO transportation is raising in the following sequence: monocrystalline film < nanoparticle powder < oxide covering on zinc metal. Irrespective of ZnO state effective transportation occurs at room temperature, short contact time ( $< 3 \cdot 10^{-2}$  s) and small surface/volume ratios ( $S/V < 1 \text{ cm}^{-1}$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [2] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // ЖФХ, 1990, т.64. с.2548.
- [3] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1992, т.33, № 5-6, с.1205.
- [4] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С.* // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №3-4, с.240.
- [5] *Бегларян А.А.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №1, с.149.
- [6] *Grigoryan G.L., Tadevosyan L.G., Gukasyan P.S.* // Russian Journal of Physical Chemistry, 2006, v.80, № 12, p.1999.
- [7] *Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л.* // Информационные технологии и управление, 2006, №1, с.152.
- [8] *Grigoryan G.L., Kamalyan T.O., Kamalyan O.A., Gukasyan P.S.* // Russian Journal of Physical Chemistry, 2005, v.79, № 10, p.1695.
- [9] *Тадевосян Л.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №1, с.63.
- [10] *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 189 с.
- [11] *Григорян Г.Л., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.Г.* // Сб. материалов годичной научной конференции ГИУА, Ереван, 2002, т.1, с.51.
- [12] *Zhengu Ji, Shichao Zhao, Chao Wang, Kun Liu* // Materials Science and Engineering, 2005, В 117, p.63.
- [13] *Кузмина И.П., Никитенко В.А.* Окись цинка. М., Наука, 1987, 167 с.