

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.11.127 + 541.459 + 541.49

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С
ПОМОЩЬЮ ПАРОВ ВОДЫ

Г. Л. ГРИГОРЯН и А. А. БЕГЛАРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: garnikg@ysu.am

Поступило 5 II 2008

Впервые показано, что с помощью паров воды происходит низкотемпературный химический перенос соединений ZnO и ZnS. Процесс изучен в потоке инертного газа при атмосферном давлении. Показано, что перенос наблюдается начиная с комнатной температуры. Кривая температурной зависимости скорости переноса для обоих соединений проходит через максимум. Точка максимума наблюдается при температуре ~340К. Увеличение парциального давления паров воды в интервале от 27 до 600 Па приводит к увеличению скорости переноса, а выше этого давления изменение скорости не наблюдается. Предполагается, что в роли переносчика соединений выступает гидрат соответствующего соединения.

Рис. 4, библиографических ссылок 23.

Химические транспортные реакции широко используются в различных областях науки и техники [1-7]. В предыдущих наших исследованиях было показано [8-13], что в присутствии паров пероксида водорода имеет место химический перенос ряда оксидов и солей. Эти процессы по всем характеристикам являются химическими транспортными реакциями с некоторыми преимуществами перед существующими аналогичными процессами [1-7,14]. В частности, они протекают при низких температурах, просты и легко поддаются регулированию. Изучение кинетических закономерностей образования и разложения промежуточного соединения (ПС)-транспортера вещества, показало, что в случае оксидов ПС является пероксо-сольватом соответствующего оксида. На основании экспериментальных и литературных данных предложен вероятный механизм процесса [12].

В работе [12] показано, что в роли транспортера вещества, кроме пероксида водорода, могут выступать также другие соединения, которые в состоянии образовать координационную связь с молекулами оксидов. В частности, таким соединением является вода. В работах

по переносу соединений цинка парами H_2O_2 было обнаружено, что при прочих одинаковых условиях эксперимента присутствие паров воды в реакционной смеси оказывает двойное влияние на процесс [15]. Малые количества ускоряют процесс, а большие, наоборот, замедляют его. Причина такого влияния воды связана с образованием на твердой поверхности нанопленки [16], способствующей отрыву молекулы твердого вещества от кристаллической решетки. На основании свойств структуризированной пленки воды было дано объяснение обнаруженному явлению.

Из этих данных невозможно однозначно определить, ограничивается роль воды только образованием пленки с особыми свойствами, или вода в качестве реагента принимает непосредственное участие в процессе переноса вещества. С целью получения ответа на этот вопрос в специальной серии экспериментов в качестве транспортера вещества брали только пары воды. Оказалось, что и в этом случае имеет место химический перенос соединений, правда, со значительно меньшими скоростями, чем в случае пероксида водорода. Малые скорости переноса вещества в случае воды создавали некоторые трудности в определении концентрации ПС. Наряду с этим изучение процесса в широком диапазоне параметров в условиях низких давлений паров воды привел к дополнительным трудностям получения воспроизводимых данных, которые удалось в некоторой степени свести к минимуму при изучении реакции с использованием инертного газа-носителя при атмосферном давлении.

В данной работе в качестве твердых соединений выбрали ZnO и ZnS . Выбор этих соединений обусловлен не только их ценными оптико-электрическими свойствами [17-23], но и тем, что перенос этих соединений парами пероксида водорода изучен достаточно хорошо, и легко провести сравнительный анализ данных по пероксиду и воде.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на стеклянной проточной установке (рис. 1). Источником паров H_2O служила дистиллированная вода в ампуле 1, которая в ходе эксперимента термостатировалась при определенной температуре. В качестве инертного газа-носителя использовали азот, скорость потока которого составляла $\sim 1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Порошки ZnO и ZnS марки «х.ч.» спрессовывались в таблетки ($0,9 \times 2,7 \times 0,1 \text{ см}^3$) и помещались в реактор 2. Свободный объем реактора в случае целостной таблетки составлял $\sim 2,7 \text{ см}^3$, а для той же таблетки, но измельченной на 10 кусков, – примерно $0,25 \text{ см}^3$. Время контакта (t_k) для целостной таблетки составляло примерно $2,7 \text{ с}$, а для измельченного образца – $\sim 0,25 \text{ с}$.

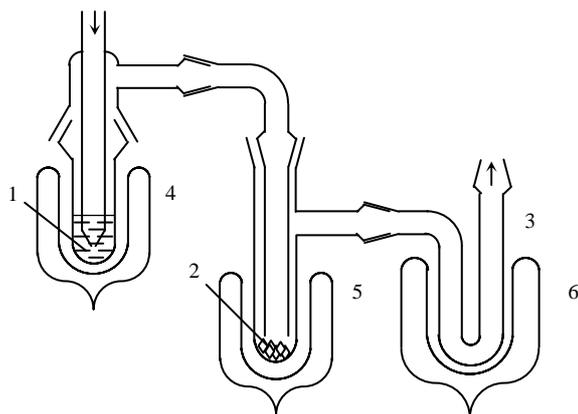


Рис. 1. Схема установки. 1 – ампула с водой, 2 – образец, 3 – U-образный накопитель, 4-6 – сосуды Дьюара.

Необходимость использования измельченной таблетки связана с тем, что в таком состоянии рабочий объем реактора получается меньше и становится возможным изучение процесса при малых значениях времени контакта, обеспечение которого с увеличением скорости потока газа-носителя связано с трудностями.

Проходя через реактор 2, пары H_2O взаимодействуют с ZnO или ZnS и потоком азота направляются в U-образный накопитель 3, помещенный в жидкий азот. После 3-часового накопления накопитель отделяется от системы и производится анализ перенесенного соединения. С помощью атомно-абсорбционного спектрометра “AAS30” определяли количество цинка в полученном растворе, а следовательно, и количество перенесенного в ходе эксперимента вещества. После этого, зная скорость и давление реакционного потока, рассчитывали концентрацию ПС в газовой фазе. Методика анализа цинксодержащих соединений подробно описана в работе [10].

Обсуждение полученных результатов

Изучена зависимость скорости переноса ZnO от парциального давления паров воды при 330 К. Как видно из данных рис. 2, увеличение давления паров H_2O приводит к увеличению скорости переноса только при малых давлениях. Выше 600 Па увеличение давления паров воды не приводит к увеличению скорости.

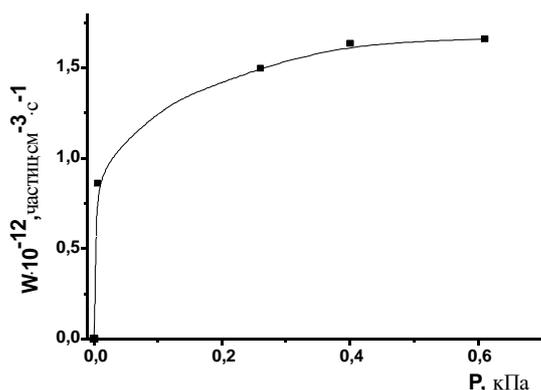


Рис. 2. Зависимость скорости переноса ZnO от давления паров воды при 330 К для измельченного образца ($t_k = 0,25$ с).

Изучена также температурная зависимость скорости переноса при давлении паров воды 600 Па. Как видно из данных рис. 3, кривая температурной зависимости скорости переноса для обоих соединений проходит через максимум, причем скорость переноса ZnO превосходит скорость ZnS. Для обоих соединений скорость переноса больше в случае измельченного образца, т.е. при малых значениях времени контакта. Это связано с конкуренцией процессов генерации и дальнейшего гетерогенного разложения ПС. Скорость переноса соединений можно представить следующим образом:

$$W_{\text{п}} = W_{\text{ген}} - W_{\text{разл}},$$

где $W_{\text{п}}$ – скорость переноса; $W_{\text{ген}}$ и $W_{\text{разл}}$ – скорости генерации и гетерогенного разложения ПС, соответственно.

При малых временах контакта, когда концентрация ПС в газе мала, скорость гетерогенного разложения ($W_{\text{разл}}$) значительно ниже скорости генерации ($W_{\text{ген}}$), в результате скорость переноса соединений ($W_{\text{п}}$) получается больше. По этой причине скорость переноса в случае измельченных образцов получается большой (рис. 3).

Уменьшение скорости переноса после достижения максимального значения наблюдалось также в процессе переноса этих же соединений парами пероксида водорода [11,13]. Правда, в случае пероксида уменьшение скорости после максимума не было таким резким, как это имеет место в случае воды.

Отрицательную температурную зависимость скорости переноса после максимума можно связать с уменьшением активности поверхности, причем дезактивация поверхности необратима. После проведения реакции при температурах выше максимума образец становится не пригодным для повторного использования. Поэтому после проведения реакции при высоких температурах приходилось заменять использованный образец новым. Указанные изменения активности поверхности образца больше в случае ZnS.

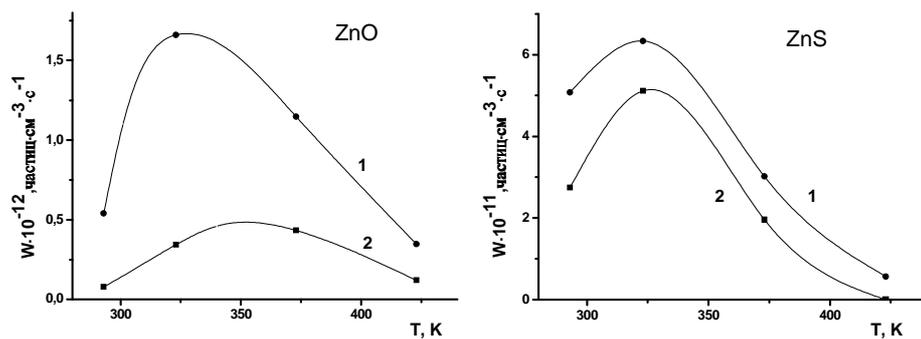


Рис. 3. Температурная зависимость скорости переноса ZnO и ZnS: 1 – измельченный образец ($t_k = 0,25$ с), 2 – целостный образец ($t_k = 2,7$ с).

Как показали исследования микроструктуры поверхности ZnS, в ходе процесса происходят также структурные изменения поверхностного слоя таблетки. На рис.4 представлены изображения микроструктуры поверхности спрессованной таблетки ZnS до и после 15-часового воздействия парами воды. Легко заметить, что поверхность таблетки до реакции шероховата, а после реакции имеет как бы сглаженный вид с разрезанными мелкими ($1,4 \mu$) зернышками.

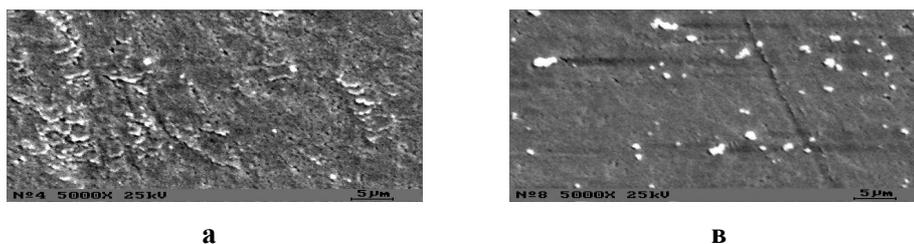


Рис. 4. Микроструктура поверхности таблетки ZnS до (а) и после реакции (в). Время экспозиции таблетки в атмосфере паров воды – 15 ч.

На основании результатов кинетических и термодинамических исследований процесса химического переноса ZnO парами пероксида водорода в работе [12] предложен механизм реакции, где роль ПС приписывается пероксисольватам оксида и пероксида цинка. Анализируя возможные реакционные схемы образования ПС и его природу, предполагаем, что в роли переносчика соединений может выступать также гидрат соответствующего соединения. Результаты настоящего исследования свидетельствуют в пользу такого предположения.

Таким образом, нами впервые показано, что низкотемпературный химический перенос соединений цинка можно осуществлять парами воды. Для выяснения природы ПС и предложения конкретного механизма процесса необходимы дальнейшие исследования.

**ՑԻՆԿԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՑԱԾՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԻ ԳՈԼՈՐՇՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ**

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ

Առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ ջրի գոլորշու միջոցով տեղի է ունենում ZnO-ի և ZnS-ի ցածրջերմաստիճանային քիմիական տեղափոխություն: Պրոցեսն ուսումնասիրվել է մթնոլորտային ճնշման պայմաններում՝ իներտ գազի միջավայրում: Ցույց է տրվել, որ տեղափոխություն տեղի է ունենում սկսած սենյակային ջերմաստիճանից: Երկու միացությունների դեպքում էլ նյութի տեղափոխության արագության ջերմաստիճանային կախման կորն անցնում է մաքսիմումով: Մաքսիմումի կետը համապատասխանում է ~340Կ ջերմաստիճանին: Ջրի պարզիակ ճնշման մեծացումը 27-ից մինչև 600 Պա բերում է տեղափոխման արագության մեծացմանը, իսկ դրանից մեծ ճնշումների դեպքում արագության փոփոխություն չի նկատվում:

**LOW TEMPERATURE CHEMICAL TRANSPORTATION
OF ZINC COMPOUNDS BY MEANS OF WATER VAPORS**

G. L. GRIGORYAN and H. A. BEGLARYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan str., Yerevan, 0049, Armenia
E – mail: garnikg@ysu.am

For the first time it was shown that with the help of water vapors a low-temperature chemical transportation of ZnO and ZnS compounds takes place. The process was investigated at atmospheric pressure in an inert gas. It is shown, that transportation is observed starting from the room temperature. The temperature dependence curve of transportation rate for both compounds passes through the maximum. The maximum point is reached at temperature ~340K. Increase in partial pressure of water in the interval of 27 to 600 Pa results in the increase of transportation rate, and if above that pressure - no changes in the rate are observed.

Analyzing the possible schemes of intermediate compound (IC) formation – material carrier, it is assumed, that as an IC a hydrate of the corresponding compound can be used. In case the transportation of these compounds is carried out by hydrogen peroxide vapors, the IC is the peroxyolate of zinc oxide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ntep J.M., Hassani S.S., Lusson A., Carli A.T., Ballutard D., Didier G., Triboulet R.* // J. Crystal Growth, 1999, v. 207, issues 1-2, p. 30.
- [2] *Mikami M., Sato T., Wang J., Masa Y., Isshiki M.* // J. of Crystal Growth, 2006, v. 286, p. 213.
- [3] *Mikami M., Eto T., Wang J., Masa Y., Isshiki M.* // J. of Crystal Growth, 2005, v. 276, p. 389.
- [4] *Mikami M., Hong S.H., Sato T., Abe S., Wang J., Masumoto K., Masa Y., Isshiki M.* // J. of Crystal Growth, 2007, v. 304, p. 37.
- [5] *Pfisterer D., Hofmann D.M., Sann J., Meyer B.K., Tena-Zaera R., Munoz-Sanjose V., Frank Th., Pensl G.* // Physica B: Condensed Matter, 2006, v. 376-377, p. 767.
- [6]

- [7] *Sebastian P.J., Narvaez J., Sanchez A. // J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, 29, p. 1356
- [8] *Jiang J., Ozaki T., Machida K., Adachi G. // J. Alloys and Compounds*, 1998, v. 264, №1, p. 157.
- [9] *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР*, 1986, т.289, №4, с.896.
- [10] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении*, 1998, т.51, № 3-4, с.240.
- [11] *Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. // Информационные технологии и управление*, 2006, № 1, с.152.
- [12] *Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л. // Хим.ж.Армении*, 2007, т.60, № 3, с.375.
- [13] *Григорян Г.Л., Гукасян П.С., Мартирян А.И., Бегларян А.А., Григорян Г.С. // ЖФХ*, 2007, № 8, с.1379. [Grigoryan G.L., Gukasyan P.S., Martiryanyan A.I., Beglaryan A.A. and Grigoryan G.S. // *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2007, v. 81, No. 8, p. 1212.]
- [14] *Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении*, 2007, т.60, № 4, с.636.
- [15] *Шеффер Г. Химические транспортные реакции*. М., Мир, 1964, 189 с.
- [16] *Григорян Г.Л., Тадевосян Л.Г., Гукасян П.С. // ЖФХ*, 2006, № 8, с.2241. [Grigoryan G.L., Tadevosyan L.G. and Gukasyan P.S. // *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, v. 80, No. 12, p. 1999.]
- [17] *Бадалян Г.Г., Григорян Г.Л. // Химическая физика*, 2006, т.25, с.27.
- [18] *Hong S.S., Joo T.H., Park H.W., Jun Y.H., Yi G.C. // Appl. Phys.Lett.*, 2003, v. 83, p. 4157.
- [19] *Thareja R.K., Mitra A. // Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2000, v. 71, p. 181.
- [20] *Monticone S., Tufeu R., Kanaev A.V. // J. Phys. Chem.*, 1998, v. B 102, p. 2854.
- [21] *Dong L.F., Cui Z.L., Zhang Z.K. // Nanostruct. Mater.*, 1997, v. 8, p. 815.
- [22] *Park S., Lee J.C., Lee D.W., Lee J.H. // J. Mater. Sci.*, 2003, v. 38, p. 4493.
- [23] *Boyle D.S., Govender K., O'Brien P. // Thin Solid Films*, 2003, v. 431, p. 483.
- [24] *Peng W.Q., Qu S.C., Cong G.W., Zhang X.Q., Wang Z.G. // J. of Crystal Growth*, 2005, v. 282, №1-2, p. 179.