

03;05

## Синтез наночастиц $ZrO_2$ при окислении циркония сверхкритической водой

© А.А. Востриков, О.Н. Федяева, А.В. Шишкин, М.Я. Сокол

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск  
E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2010 г.

Обнаружено, что массивные образцы твердого циркония ( $Zr$ )<sub>s</sub> полностью окисляются сверхкритической водой (СКВ:  $T > 647$  К,  $P > 22.1$  МПа) с образованием наночастиц ( $ZrO_2$ )<sub>n</sub>. Распределение частиц по размерам, их морфология и особенности наноструктурирования зависят от условий реализации процесса. Методом впрыска СКВ в реактор с ( $Zr$ )<sub>s</sub> при различных температурах получены временные зависимости производства  $H_2$  и описана кинетика окисления. Получена зависимость времени индукции окисления от параметров СКВ.

Оксид циркония обладает рядом привлекательных свойств [1], определяющих его широкое применение в оптике [2], микроэлектронике [3], топливных элементах [4], а также в качестве катализатора и носителя катализаторов [5]. Наночастицы  $ZrO_2$  получают, например, золь-гель методом [6], гидротермальным синтезом [7–9], в котором прекурсорами являются различные соли циркония.

В данной работе обнаружено, что массивные образцы твердого циркония ( $Zr$ )<sub>s</sub> окисляются сверхкритической водой при  $T > 647$  К с образованием наночастиц  $ZrO_2$  и водорода. Исследования проведены с использованием трубчатого реактора проточно-периодического типа объемом  $\sim 20$  см<sup>3</sup>, изготовленного из нержавеющей стали и оборудованного автоматической системой регулируемого нагрева, мембранным тензодатчиком давления, системой измерения количества и состава

газовых реактантов [10]. Образцы  $(Zr)_s$  марки „ч“ в виде пластинок толщиной 0.1 mm перед загрузкой в реактор механически очищали от оксидной пленки в атмосфере азота и размещали в кювете на дне реактора, который продувался азотом вплоть до герметизации.

В работе реализованы два режима окисления — изотермический (эксперименты 1–6) и неизотермический (эксперимент 7). При изотермическом режиме в предварительно нагретый до рабочей температуры  $T$  реактор с образцом  $(Zr)_s$  впрыскивали СКВ из пререактора при заданном давлении и температуре, превышающей температуру реактора на 20–30 К. Объем пререактора приблизительно в 20 раз превышал объем реактора. Впрыск СКВ осуществляли с помощью перепускного клапана в течение нескольких секунд. При неизотермическом режиме в реактор с образцом  $(Zr)_s$  устанавливали кювету с дистиллированной водой и равномерно нагревали реактор со скоростью 2 K/min.

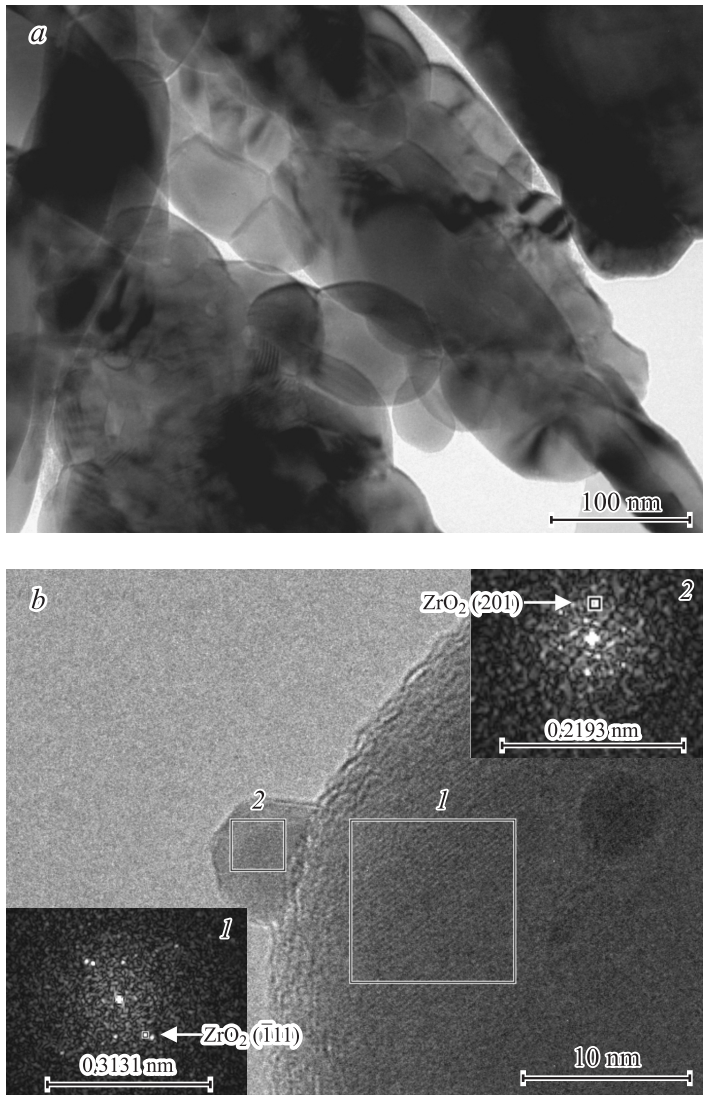
Время начала  $t = t^*$  и скорость окисления определяли по увеличению давления  $P$  в реакторе, которое обусловлено выделением  $H_2$  и сильной неидеальной смеси  $H_2O/H_2$ . Зависимость  $P(t)$  записывали в цифровом виде. Опыт завершали сбросом смеси  $H_2O/H_2/N_2$  из горячего реактора в предварительно вакуумированный коллектор известного объема, который охлаждали жидким азотом. Количество образовавшегося  $H_2$  определяли из весовых измерений прироста массы образцов вследствие окисления и с помощью квадрупольного масс-спектрометра MS-7303 [10].

Основные параметры экспериментов приведены в таблице. Здесь  $m_{Zr}$  — начальная масса образцов циркония;  $S$  — геометрическая площадь образцов;  $V$  — объем реактора, занимаемый СКВ;  $T^*$ ,  $P^*$  и  $\rho_w^*$  — температура, давление и плотность СКВ в момент начала  $t^*$  реакции;  $\Delta m$  — прирост массы образца за время реакции  $t_r$  в результате окисления (масса кислорода в  $ZrO_2$ );  $\delta_{Zr}$  — доля окисленного циркония;  $v_{H_2} = \Delta m / 16St_r$  — средняя удельная скорость производства  $H_2$  при окислении. Из таблицы видно, что скорость окисления  $v_{H_2}$  увеличивается с повышением температуры, и за короткое время образцы  $(Zr)_s$  практически полностью (эксперименты 5, 6) переходят в  $ZrO_2$ .

На рис. 1 приведены снимки наночастиц  $ZrO_2$ , полученных в изотермическом 6 (a) и неизотермическом 7 (b) экспериментах, а также результаты измерения межплоскостных расстояний в выделенных на снимке (b) областях. Элементный и дифракционный анализ образцов  $ZrO_2$  проведен с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Условия и результаты экспериментов по окислению циркония сверхкритической водой

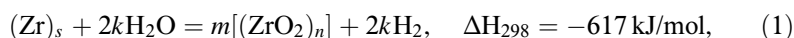
$N^{\circ}$	$T^*$ , K	$m_{Zr}$ , g	$\Delta m$ , g	$S$ , $cm^2$	$V$ , $cm^3$	$P^*$ , MPa	$\rho_w^* \cdot 10^3$ , $mol/cm^3$	$t_r$ , min	$t^*$ , min	$\delta_{Zr}$ , %	$v_{H_2} \cdot 10^6$ , $mol/(cm^2 \cdot min)$
1	771	0.7020	0.0839	21.600	18.38	30.06	6.463	122.0	35.0	34.07	1.99
2	803	0.5068	0.1147	15.603	18.41	36.86	7.649	135.3	18.7	64.51	3.39
3	822	0.5997	0.1678	18.458	18.40	33.15	6.267	135.2	14.8	79.76	4.20
4	832	0.4950	0.1387	15.241	18.42	31.29	5.617	106.3	16.7	79.87	5.35
5	920	0.5006	0.1754	15.413	18.41	31.29	4.653	47.6	6.4	99.88	14.94
6	987	0.6128	0.2093	18.860	18.40	29.81	3.943	28.5	3.5	97.36	24.34
7	465–1015	0.6428	0.1636	19.748	16.95	–	–	143.0	–	72.55	3.62



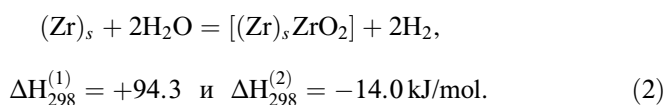
**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки образцов окисленного сверхкритической водой циркония.

высокого разрешения JEM-2010, оборудованного рентгеноспектральной системой атомного анализа EDX. Из анализа большого количества снимков следует, что при впрыске СКВ в реактор (эксперименты 1–6) с ростом температуры средний размер частиц  $ZrO_2$  уменьшается, а количество сросшихся частиц и дефектов кристаллической решетки увеличивается. Наиболее интересным оказался образец, синтезированный при 987 К (рис. 1, *a*). Он состоял из сросшихся нанокристаллов размером до 90 нм и обладал высокой пористостью (размер пор  $\sim 5$  нм). При этом в пределах одной частицы присутствовали области с моноклинной и тетрагональной кристаллической решеткой. Размер области с одинаковым направлением роста составлял  $\sim 1.5$  нм. Образец, полученный в неизотермическом эксперименте 7 (рис. 1, *b*), состоял из частиц только моноклинного  $ZrO_2$ , характеризующихся бимодальным распределением по размерам с максимумами при 4 и 50 нм.

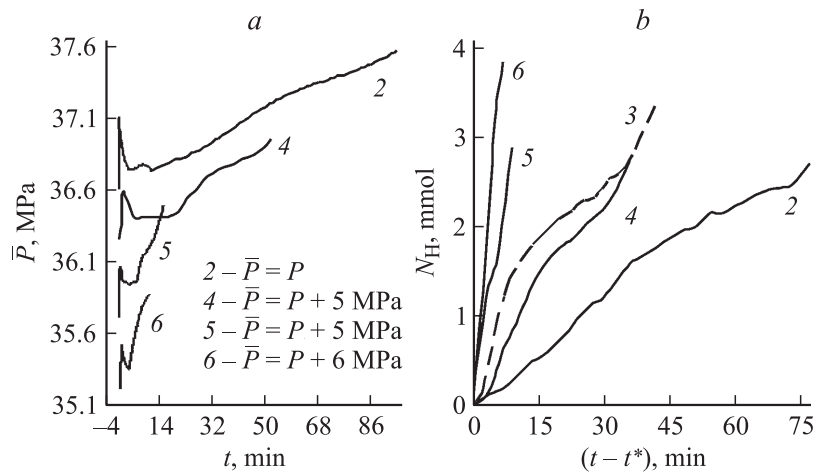
Механизм наноструктурирования при окислении  $(Zr)_s$ , по-видимому, определяется следующей брутто-реакцией:



где  $k = mn$ . Тепловой эффект  $\Delta H_{298}$  экзотермической реакции (1) рассчитан с помощью справочных данных [11] и соответствует образованию наночастиц  $(ZrO_2)_n$  размером  $n > 30$ . При  $n < 30$  удельная энтальпия образования частиц быстро уменьшается при уменьшении  $n$  [12]. При  $n = 1$  имеем:



Величины  $\Delta H_{298}^{(1)}$  и  $\Delta H_{298}^{(2)}$  в (2) получены из [11] в предположении, что энергия разрыва связи  $(Zr)_s - ZrO_2$  равна удельной энергии сублимации соответственно  $(Zr)_s - 603.0 \text{ kJ/mol}$  и  $(ZrO_2)_s - 711.3 \text{ kJ/mol}$ . Из (2) следует, что наноструктурирование  $ZrO_2$  при окислении является следствием коллективного взаимодействия молекул  $H_2O$  с атомами циркония в твердой фазе. По-видимому, при контакте  $(Zr)_s$  с СКВ в течение некоторого времени  $t^*$  на поверхности циркония формируются активные комплексы  $[(H_2O)_i(Zr)_j]^*$ , которые спонтанно переходят в зародыши новой фазы  $(ZrO_2)_{n^*}$ . При этом на границе  $(ZrO_2)_{n^*}/(Zr)_s$  возникает контактная разность электрического потенциала, обусловленная



**Рис. 2.** Временные зависимости изменения давления  $\bar{P}$  (a) и количества водорода  $N_H$  в реакторе (b) при окислении  $(Zr)_s$  сверхкритической водой. Номера на кривых соответствуют номеру эксперимента в таблице.

различной работой выхода электрона из металла (3.9 eV) и из оксида металла (4.2 eV) [13]. В этом поле полярные молекулы  $H_2O$  (дипольный момент 1.85 D) ориентируются кислородом к металлу. После такой деструкции поверхности  $(Zr)_s$  окисление быстро распространяется в глубь металла вследствие энергетически выгодного увеличения границы раздела  $ZrO_2/Zr$ .

На рис. 2 приведены начальные участки временных зависимостей давления  $P(t)$ , полученные в экспериментах 2, 4–6 при впрыске СКВ в реактор. Видно, что при увеличении  $t$  на кривых  $P(t)$  наблюдаются скачок, стабилизация и непрерывный рост давления. Скачок давления в момент впрыска СКВ ( $t \approx 0$ ) обусловлен инерционным движением мембраны тензодатчика давления и охлаждением СКВ до температуры реактора. Протяженность стабильного уровня давления определяется индукционным периодом  $t^*$  реакции образования некоторой поверхностной концентрации  $\theta^*$  зародышей новой фазы  $(ZrO_2)_{n^*}$  на  $(Zr)_s$ .

Из данных, приведенных на рис. 2 и в таблице, следует, что время  $t^*$  уменьшается при повышении  $T$  и плотности  $\rho_w$  молекул  $H_2O$  в реакторе. Полагая, что поверхностная концентрация  $\theta$  зародышей

дышей  $(ZrO_2)_{n^*}$  увеличивается пропорционально плотности потока молекул  $H_2O$  на поверхность  $(Zr)_s$ , времени жизни молекул на поверхности  $\tau = \tau_0 \exp(E_{ad}/RT)$  и константе скорости  $k = k_0^* \exp(-E_a/RT)$  образования зародышей  $(ZrO_2)_{n^*}$ , имеем:

$$d\theta = A\rho_w^*v_T^* \exp[(E_{ad} - E_a)/RT] dt. \quad (3)$$

Здесь  $A = \tau_0 k_0^*$  — константа,  $v_T^*$  — средняя тепловая скорость молекул  $H_2O$ ,  $E_{ad}$  — энергия адсорбции молекул  $H_2O$  на  $(Zr)_s$ ,  $E_a$  — энергия активации. Проинтегрировав (3), получим

$$t^* = B(\rho_w^*v_T^*)^{-1} \exp[(E_a - E_{ad})/RT], \quad (4)$$

где  $B = \theta^*/A$ . В результате аппроксимации экспериментальных значений  $t^*$  (см. таблицу) уравнением (4) получено  $B = 6.4 \pm 1.3 \text{ mol/m}^2$ ,  $E_a - E_{ad} = 78.0 \pm 2.4 \text{ kJ/mol}$  (коэффициент линейной корреляции  $r^2 = 0.99$ ). Отметим, что энергия адсорбции молекул  $H_2O$  на  $(Zr)_s$  неизвестна, а на ряде других металлов составляет  $40 \pm 10 \text{ kJ/mol}$  [14]. Уравнение (4) позволяет определять время задержки начала наноструктурирования (выделения  $H_2$ ) при взаимодействии  $(Zr)_s$  с молекулами воды.

Используя экспериментальные зависимости  $P(t)$ , справочные  $P-v-T$  данные для воды и уравнение состояния Редлиха–Квонга так, как это описано в [15], были получены (рис. 2) временные зависимости количества молей  $H_2$   $N_H(t)$ . Кинетика изменения  $N_H(t)$  описана следующим уравнением:

$$dN_H/dt = \rho_w v_T S K_0 \exp[-E/RT], \quad (5)$$

где  $\rho_w(t) = \rho_w^* - N_H(t)/V$  — текущая плотность воды и  $\rho_w^*$  — плотность воды в момент начала окисления при  $t = t^*$ . Уравнение (5) соответствует кинетике первого порядка по плотности воды и аррениусовой зависимости константы скорости производства  $H_2$  от температуры;  $E$  — энергия активации;  $K_0$  — безразмерная константа. При записи (5) считалось, что  $dN_H/dt \sim S$  и скорость диффузионного перемешивания молекул  $H_2O$  и  $H_2$  в реакторе превышает скорость производства  $H_2$ . Оказалось, что экспериментальные значения  $K = (dN_H/dt)/\rho_w v_T S$  хорошо ( $r^2 = 0.99$ ) описываются уравнением (5) при  $K_0 = (1.52 \pm 0.37) \cdot 10^{-2}$  и  $E = 130.6 \pm 7.2 \text{ kJ/mol}$  вплоть до момента времени  $t$ , соответствующего окислению 30% массы  $(Zr)_s$ .

Обнаружено, что сверхкритическая вода окисляет твердые массивные образцы циркония с образованием  $H_2$  и наноразмерных кристаллов  $ZrO_2$ . При этом распределение частиц по размерам, степень их срастания и особенности кристаллической структуры зависят от условий реализации процесса. Установлено, что скорость окисления увеличивается, а время задержки начала окисления уменьшается с ростом температуры и плотности воды. Получены кинетические уравнения, описывающие синтез наночастиц  $ZrO_2$ .

Авторы выражают благодарность В.И. Зайковскому (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) за проведение электронно-микроскопического анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-00206) и Программы фундаментальных исследований президиума РАН 13.8.

## Список литературы

- [1] *Steele B.C.H., Heinzl A.* // Nature. 2001. V. 414. P. 345–352.
- [2] *Zhang Q., Shen J., Wu G., Chen L.* // Int. J. Inorg. Mater. 2000. V. 2. P. 319–323.
- [3] *Koch T., Ziemann P.* // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 99. P. 51–57.
- [4] *Xianshuang X., She L., Qingshan Z.* et al. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1627–1630.
- [5] *Yan B., Wu J., Xie C.* et al. // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 50. P. 155–161.
- [6] *Caracoché M.C., Martínez J.A., Rivas P.C.* et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 167. P. 012041.
- [7] *Kumari L., Li W., Wang D.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 195602.
- [8] *Zhu H., Yang D., Xi Z., Zhu L.* // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 1334–1338.
- [9] *Becker J., Hald P., Brembolm M.* et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. P. 1058–1068.
- [10] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Y.* // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 48. P. 154–160.
- [11] *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.
- [12] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 98. № 2. С. 222–232.
- [13] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981.
- [14] *Hodgson A., Haq S.* // Surface Sci. Res. 2009. V. 64. N 9. P. 381–451.
- [15] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 12–25.