

08.1

Синтез наночастиц сульфида цинка при окислении цинка сверхкритическими флюидами H_2S и $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$

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

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

Поступило в Редакцию 21 июля 2014 г.

Обнаружено образование наночастиц сульфида цинка при взаимодействии массивных образцов цинка с сероводородом при сверхкритических параметрах. Синтез протекает с выделением H_2 по механизму реакции $n\text{Zn} + n\text{H}_2\text{S} = (\text{ZnS})_n + n\text{H}_2$. С помощью методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и масс-спектрометрии установлено, что добавление воды инициирует сопряженные реакции синтеза наночастиц $n\text{Zn} + n\text{H}_2\text{O} = (\text{ZnO})_n + n\text{H}_2$ и $(\text{ZnO})_n + n\text{H}_2\text{S} = (\text{ZnS})_n + n\text{H}_2\text{O}$, приводит к увеличению скорости синтеза наночастиц $(\text{ZnS})_n$ и изменению их морфологии.

Широкое использование наночастиц сульфида цинка (например, в качестве люминофоров, эмиттеров, катализаторов и газовых сенсоров) стимулирует исследование их синтеза и свойств [1,2]. В данной работе впервые обнаружено образование наночастиц $(\text{ZnS})_n$ при взаимодействии массивных образцов цинка с сероводородом при сверхкритических параметрах ($T_{\text{cr}} = 373.1 \text{ K}$, $P_{\text{cr}} = 9.0 \text{ MPa}$ [3]) и установлено, что добавление воды приводит к увеличению скорости синтеза наночастиц $(\text{ZnS})_n$ и изменению их морфологии.

Эксперименты проводили на установке, описанной в [4]. Использовали трубчатый реактор объемом 57.0 cm^3 , стенки которого предварительно сульфидировали. Давление реактантов в реакторе измеряли мембранными тензодатчиками, а температуру — хромель-алюмелевыми термопарами. Образцы цинка представляли собой пластины, изготовленные из расплава цинка марки „ч“. Перед загрузкой в реактор пластины механически очищали от оксидной пленки в атмосфере азота; их загрузку в реактор осуществляли в потоке азота. Перед подачей H_2S и H_2O в реактор все объемы вакуумировали. Количе-

Условия и результаты опытов

№	m , g	S , cm ²	Δm , g	t , min	$[\text{H}_2\text{S}]_0$, mmol	$[\text{H}_2\text{S}]$, mmol	$[\text{H}_2]_w$, mmol	$[\text{H}_2]_s$, mmol	$\omega_{\text{H}_2} \cdot 10^8$, mol/cm ² · min
1	18.5043	55.48	0.0080*	100	144.7	—	—	0.25	4.5
2	53.9450	61.74	5.9668	340	135.0	7.68	117.30	122.23	582
3	50.2987	60.64	3.2818	125	104.0	66.08	139.61		1842

* Рассчитано по количеству $[\text{H}_2]_s$.

ство окисленного цинка определяли по приросту массы образца Δm (таблица) и количеству выделившегося H_2 . Количество H_2 определяли с помощью уравнения состояния идеального газа и результатов масс-спектрометрических измерений [4] относительного состава реактантов. Образцы окисленного цинка анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance с линейным полупроводниковым детектором LYNXEYE ($\text{CuK}\alpha = 0.15418 \text{ nm}$) и сканирующего электронного микроскопа (SEM) Hitachi S-3400N. Сероводород (99%) из стандартного баллона переконденсировали в предварительно вакуумированную емкость, охлаждаемую жидким азотом. После размораживания при комнатной температуре давление H_2S в емкости составляло $\approx 35 \text{ MPa}$, что обеспечило создание заданного давления в реакторе. В данной работе представлены результаты трех опытов (см. таблицу).

В опыте 1 сероводород напустили в вакуумированный нагретый до 673 K реактор с образцом цинка массой m и площадью S (таблица). После напуска H_2S давление в реакторе составило 14.20 MPa , что, согласно $P-v-T$ данным [3], соответствует при свободном для газа объеме реактора 54.4 cm^3 количеству сероводорода $[\text{H}_2\text{S}]_0 = 144.7 \text{ mmol}$ (см. таблицу). После выдержки цинка в среде H_2S в течение времени t реактанты сбросили через криогенную ловушку в коллектор объемом 3.2 dm^3 и провели их масс-спектрометрический анализ. Количество водорода $[\text{H}_2]_s$, образовавшегося при реакции



приведено в таблице. Тепловой эффект реакции ΔH_{298} здесь и далее рассчитан с помощью справочных данных [5]. Удельная скорость производства водорода (сульфидирования), рассчитанная по

формуле $\omega_{\text{H}_2} = [\text{H}_2]_{\text{S}}/S \cdot t$, за время опыта 1 составила $\omega_{\text{H}_2} = 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{min}$.

Опыт 2 включал два этапа. На первом этапе реактор с пластиной цинка и известным количеством воды (4 г) нагрели со скоростью 10 K/min до 673 K и выдержали при этой температуре в течение 18 min (конечное давление реактантов в реакторе составило 21.63 МПа). Затем реактанты сбросили из реактора в коллектор, и реактор вакуумировали. Количество водорода $[\text{H}_2]_{\text{w}}$, образовавшегося при реакции



приведено в таблице. Синтез наночастиц оксида цинка по механизму реакции (2) нами исследован ранее [4,6]. Исходя из количества $[\text{H}_2]_{\text{w}}$, следует, что на первом этапе окислилось 14.2% исходной массы цинка. По нашей оценке, удельная скорость образования H_2 при реакции (2) составила $8.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$.

На втором этапе опыта 2 в реактор напустили H_2S до давления 15.16 МПа и, выдержав в течение 340 min, при $P = 16.64 \text{ МПа}$ реактанты сбросили в вакуумированный коллектор. Суммарное количество молей $[\text{H}_2]_{\text{S}}$ и $[\text{H}_2\text{S}]$ оказалось на 3.8% меньше исходного количества $[\text{H}_2\text{S}]_0$ в реакторе из-за наличия паразитного объема (0.4 cm^3 , мембранный тензодатчик давления и капилляры соединительных магистралей). Из сравнения величин $[\text{H}_2\text{S}]_0$ и $[\text{H}_2\text{S}]$ следует, что за время второго этапа опыта 2 практически весь H_2S прореагировал, и удельная скорость w_{H_2} образования $[\text{H}_2]_{\text{S}}$ оказалась в ≈ 130 раз больше, чем в опыте 1. Это, а также небольшое количество воды (4.1 mmol), обнаруженной в составе реактантов, указывают на протекание реакции



Очевидно, что молекулы H_2O , образующиеся при реакции (3), вновь реагировали с цинком при реакции (2). Стоку воды, образующейся при реакции (3), по порам наноструктурированного сульфида и оксида цинка в объем реактора препятствовала внешняя среда.

В опыте 3 в нагретый до 673 K реактор с пластиной цинка за время $\approx 25 \text{ min}$ напустили H_2S до давления 11.79 МПа и выдержали при этой температуре в течение 135 min (рис. 1). Затем в реактор из перегревателя впрыснули сверхкритическую воду (673 K), и суммарное давление

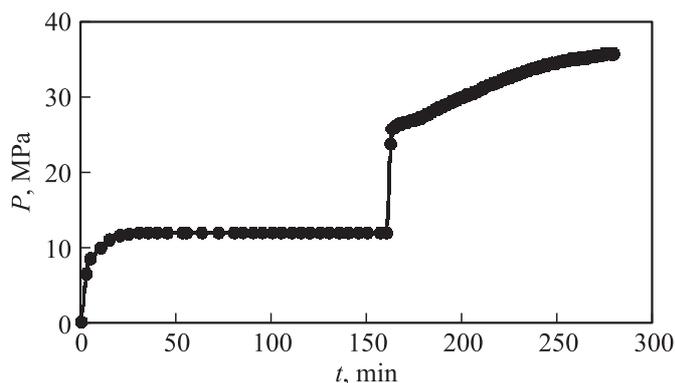


Рис. 1. Временная зависимость изменения давления реактантов в реакторе (опыт 3).

смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ составило 25.65 МПа. После 125 min выдержки из-за выделения H_2 и сильной неидеальности смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ [7] давление увеличилось до 35.72 МПа (рис. 1). Уменьшение скорости изменения давления (dP/dt) при $t > 178$ min в определенной мере характеризует уменьшение скорости образования H_2 из-за увеличения толщины наноструктурированного слоя ZnS/ZnO и уменьшения количества реагентов. Количество H_2 , образовавшегося в опыте 3, является следствием протекания реакций (2), (3) и в меньшей степени реакции (1) из-за ее низкой скорости. Используя данные опыта 1, получено, что за 135 min могло образоваться ≈ 0.30 mmol H_2 , что составляет 0.2% от количества H_2 , образовавшегося в опыте 3. Из разности $[\text{H}_2\text{S}]_0 - [\text{H}_2\text{S}]$ и количества H_2 следует, что источником 27.1% водорода стали молекулы H_2S при протекании сопряженных реакций (3) и (2), а источником остальной части — молекулы H_2O . Удельная скорость производства H_2 в смеси $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ за время 125 min (с момента впрыска H_2O) оказалась выше в ≈ 3.2 раза, чем в опыте 2.

SEM-изображения поверхности окисленного цинка приведены на рис. 2. Видно, что морфология синтезированных наночастиц отличается. В опыте 1 образовались наноиголки $(\text{ZnS})_n$ с поперечным размером до 100 nm и длиной до 3 μm (рис. 2, а), а в опытах 2 и 3 — близкие к равноосным наночастицы $(\text{ZnS})_n$ и $(\text{ZnO})_n$ размером

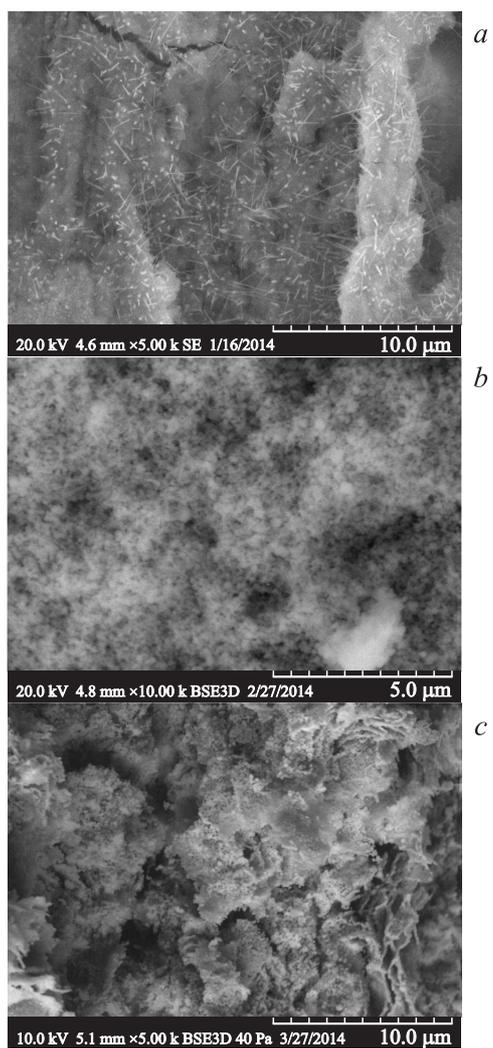


Рис. 2. SEM-изображения поверхности окисленного цинка, полученного в опытах 1 (a), 2 (b) и 3 (c).

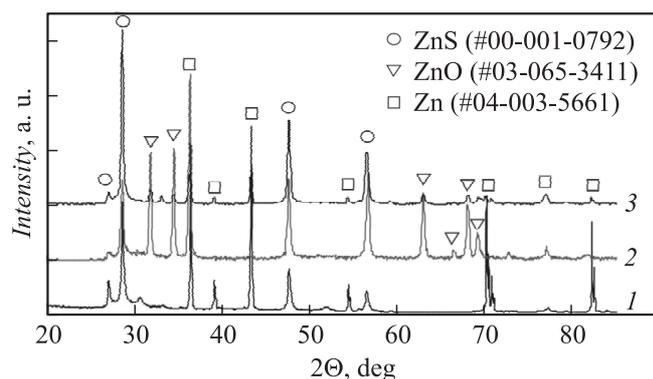


Рис. 3. Дифрактограмма образцов окисленного цинка. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице.

до 200 nm (рис. 2, *b* и *c*). Результаты сканирующей электронной микроскопии поперечных шлифов пластины цинка, окисленного в опытах 2 и 3, показали, что внутренние области пластины обогащены $(\text{ZnO})_n$, а внешние — $(\text{ZnS})_n$. Это согласуется с полученными здесь данными о скорости окисления цинка молекулами H_2S (опыт 1) и H_2O (опыт 2). Из данных рентгенодифракционного анализа (рис. 3) следует, что при окислении цинка сверхкритическими флюидами H_2S и $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ образуются гексагональный ZnS (вюрцит) и гексагональный ZnO (цинкит).

В работе установлено, что массивные образцы цинка окисляются сверхкритическим H_2S с образованием наночастиц $(\text{ZnS})_n$ по механизму реакции (1). Этот процесс существенно медленнее, чем окисление цинка сверхкритической водой при реакции (2). Предварительное окисление части образца цинка водой (опыт 2) приводит к увеличению скорости производства H_2 из-за протекания сопряженных реакций (3) и (2). Образующиеся при реакции (3) молекулы H_2O вновь реагируют с цинком при реакции (2), т.е. вода является катализатором производства H_2 и наночастиц $(\text{ZnS})_n$. Морфология синтезируемых при реакции (3) наночастиц $(\text{ZnS})_n$ отличается от синтезируемых при реакции (1). Предварительное окисление цинка H_2S (опыт 3) не препятствует увеличению скорости окисления при добавлении к H_2S сверхкритической воды из-за высокой скорости диффузии молекул H_2O

через слой наноструктурированного $(\text{ZnS})_n$ и протекания сопряженных реакций (3) и (2).

Модель формирования и роста наночастиц $(\text{ZnS})_n$ при окислении цинка сверхкритическим H_2S , по-видимому, подобна предложенной нами ранее при исследовании окисления металлов сверхкритической водой [4,8,9]. Согласно этой модели, синтез наночастиц протекает в результате непрерывного спонтанного образования зародышей новой фазы и дальнейшего необратимого роста тех из них, увеличение размера которых становится термодинамически выгодным [10]. При окислении металлов процесс развивается вглубь образца со скоростью, соответствующей скорости диффузии окислителя к металлу через образующийся наноструктурированный слой окисленного металла, и замедляется по мере увеличения толщины и плотности слоя. Уплотнению слоя может способствовать увеличение мольного объема v оксида и сульфида металла относительно мольного объема металла. Например, отношение мольных объемов $v_{\text{ZnO}}/v_{\text{Zn}} = 1.6$ и $v_{\text{ZnS}}/v_{\text{Zn}} = 2.6$ [6]. Возможно поэтому скорость синтеза наночастиц $(\text{ZnS})_n$ оказалась меньше, чем $(\text{ZnO})_n$, несмотря на больший тепловой эффект реакции (1), чем реакции (2).

Авторы благодарят Д.А. Яценко и Е.А. Максимовского за рентгенодифракционный и электронно-микроскопический анализ образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-08-00033) и программы президиума РАН (проект № 3.15).

Список литературы

- [1] *Tjong S C.* Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006.
- [2] *Fang X., Zhai T., Gautam U.K., Li L., Wu L., Bando Y., Golberg D.* // Progress Materials Science. 2011. V. 56. P. 175–287.
- [3] *Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G.* Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69. Eds P.J. Linstrom and W.G. Mallard. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [4] *Vostrikov A.A., Fedyeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 154–160.
- [5] *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.

- [6] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 161–166.
- [7] *Seward T.M., Frank E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2–7.
- [8] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 17. С. 1–8.
- [9] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Зайковский В.А.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 20. С. 88–94.
- [10] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. В. 2. С. 222–232.