

УДК 550.4:550.426

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НАНОЧАСТИЦ МИНЕРАЛОВ

© 2010 г. Г. О. Пилюян, академик Н. С. Бортников

Поступило 23.12.2009 г.

Поверхностная энергия наночастиц минералов является важнейшим фактором, влияющим на термодинамические и кинетические параметры реакции с их участием. Она играет важную роль в низкотемпературных и низкобарических процессах, протекающих в зоне гипергенеза или в близповерхностных условиях, так как с ростом температуры влияние поверхностной энергии на свойства минералов и кинетику реакций постепенно уменьшается. Эта проблема мало исследована из-за сложности синтеза или подбора наночастиц минералов заданного размера и отсутствия базы данных поверхностных свойств, в том числе и значений поверхностной энергии. Предлагаемое сообщение является попыткой ликвидировать существующий пробел и показать влияние поверхностной энергии на кинетические параметры химических реакций наночастиц минералов.

Вслед за Д. Гиббсом будем характеризовать энергетические свойства поверхности поверхностной энтальпией H_F , поверхностной энтропией S_F , поверхностной энергией σ :

$$\sigma = H_F - TS_F. \quad (1)$$

Для индивидуальных веществ $H_F > 0$, $S_F > 0$. В первом приближении H_F и S_F не зависят от температуры [1].

Факт влияния дисперсности твердого тела на скорость химической реакции давно привлекал внимание исследователей ввиду его большого научного и практического значения. Для разных типов гетерогенных химических реакций предложены различные кинетические модели, учитывающие дисперсность вещества [2]. Однако во всех моделях допускается, что изменение дисперсности изменяет только площадь реакционной поверхности твердого тела. Было показано, что с ростом дисперсности вещества режим реакции смещается из диффузионно-кинетической области в кинетическую [3]. Лимитирующей стадией кинетики становятся процессы, идущие на границе

раздела фаз. В этом случае скорость реакции зависит от величины поверхности вещества и ее можно представить уравнением [2]

$$\frac{dV_t}{dt} = kF_t, \quad (2)$$

где V_t , F_t – соответственно объем и поверхность частицы, не прореагировавших к моменту t , k – константа скорости реакции.

Если ввести понятие “глубины превращения” $\alpha = \frac{V_0 - V_t}{V_0}$, $0 \leq \alpha \leq 1$, то уравнение (2) можно представить в форме

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k}{r_0}(1 - \alpha)^n, \quad (3)$$

где n – порядок реакции (для частиц сферической формы $n = \frac{2}{3}$, для плоских $n = \frac{1}{2}$ и т.д.), r_0 – размер частицы.

При переходе к наночастицам начинают наблюдаться размерные эффекты. В работе [4] установлено, что тепловой эффект реакции Q_r для наночастиц зависит от поверхностной энергии σ . Например, для системы твердое тело–газ можно записать

$$Q_r = Q_\infty + \sum_{i=k+1}^n \sigma_i F_i - \sum_{j=1}^k \sigma_j F_j, \quad (4)$$

где Q_∞ – тепловой эффект для макрокристаллов, k – число твердых фаз в исходной системе, фазы от $k+1$ до n – число твердых фаз в продуктах реакции, F – удельная молярная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{моль}$), $F = \frac{\Gamma}{\rho r}$, Γ – коэффициент формы (для сферических частиц $\Gamma = 3$, пластин $\Gamma = 2$ и т.д.), ρ – молярная плотность вещества.

Тепловой эффект тесно связан с энергией активации реакции. Известно, что тепловой эффект элементарной реакции равен разности между энергиями активациями прямой и обратной реакций:

$$Q = E_1 - E_2. \quad (5)$$

Таблица 1. Влияние размера частиц r на температуру пика термического эффекта на кривой ДСК бёмита (по данным [6])

r , нм	1.13	1.56	2.04	2.42	6.9	14.2	26.3
T_m , К	653	676	686	701	744	781	801
$r_{расч}$, нм	1.15	1.56	1.87	2.53	6.94	15.71	24.1

Подстановка (4) в (5) с использованием процедуры расщепления дает

$$E_{r1} = E_{\infty 1} - \sum_{i=1}^k \sigma_i F_i, \quad E_{r2} = E_{\infty 2} - \sum_{i=k+1}^n \sigma_i F_i, \quad (6)$$

где индексы 1 и 2 относятся к прямой и обратной реакциям.

Уравнения (6) показывают, что энергии активации химических реакций должны уменьшаться с ростом дисперсности. Конечно, рассмотрен идеализированный случай, без учета дефектов и степени покрытия активных центров на реакционной поверхности вещества. Более общий случай на примере гетерогенных каталитических реакций рассмотрен в работе [5]. Показано, что с ростом дисперсности при стационарной степени заполнения активных центров катализатора $\theta > 1$ энергия активации должна уменьшаться, а при $\theta > 1$ расти.

Константа скорости реакции k обычно представляется уравнением Аррениуса

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

где E – эффективная (кажущаяся) энергия активации, A – предэкспоненциальный член, R – газовая постоянная, T – температура кельвинах.

Подстановка в (7) формул (6) и (1) дает

$$k = A \exp\left(-\frac{E - \sigma F}{RT}\right) = A_1 \exp\left(-\frac{E - H_F \Gamma}{\rho r R T}\right), \quad (8)$$

где $A_1 = A \exp\left(\frac{S_F \Gamma}{R}\right)$.

С ростом дисперсности знак показателя экспоненты в (8) может измениться. При некоторой величине $r < r_0 = \frac{\Gamma H_F}{\rho E}$ константа скорости начнет уменьшаться с ростом температуры. Подобный редкий случай возможен при малых энергиях активации и больших величинах поверхностной энергии. Рассмотрим на экспериментальных примерах (дегидратация наночастиц бёмита и окисления наночастиц магнетита), насколько хорошо полученные уравнения описывают экспериментальные данные.

Дегидратация бёмита. Дегидратация бёмита, как и реакции дегидратации большин-

ства гидроокислов и водных силикатов, относится к классу топохимических реакций, т.е. лимитирующей стадией реакции становятся процессы, идущие на границе раздела фаз. Скорость реакции подчиняется уравнению (3). В работе [6] синтезированы наночастицы бёмита в интервале размеров от 1 до 26 нм и записаны их термические кривые на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК).

При записи кривой ДСК реакция проводится в неизотермическом режиме. Согласно теории термического анализа [7] температура пика термического эффекта в первом приближении равна температуре, при которой скорость реакции достигает максимальной скорости,

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} = 0. \quad (9)$$

Подстановка в (9) формул (1), (3) и (8) (с учетом допущений, принятых в теории термического анализа) приводит к основной формуле

$$\ln r = A - \frac{E}{RT_m} + \frac{2H_F}{\rho r RT_m} - \frac{2S_F}{\rho r R}, \quad (10)$$

где r – размер частицы (м), A – постоянная, объединяющая постоянные члены формул (3), (6), (8), E – эффективная энергия активации (Дж/моль), R – газовая постоянная, T_m – температура пика термического эффекта (К), H_F – поверхностная энтальпия (Дж/м²), ρ – молярная плотность вещества, S_F – поверхностная энтропия (Дж/(м² К)).

По данным табл. 1 рассчитано уравнение множественной регрессии:

$$\ln r = 18.6751 - 12366.1 \frac{1}{T_m} + 3.3773 \frac{1}{r T_m} - 0.004944 \frac{1}{r}. \quad (11)$$

Коэффициент детерминации $R^2 = 99.68\%$.

В табл. 1 представлены значения r , рассчитанные по уравнению (11). Расхождения между экспериментальными и расчетными данными не превышают 10%.

Используя коэффициенты уравнения (10), получим: энергия активации реакции дегидратации бёмита $E = 102.76$ кДж/моль, поверхностная энтальпия $H_F = 0.72$ Дж/м², поверхностная энтропия $S_F = 0.00105$ Дж/(м² К). По уравнению (1) рассчитаем поверхностную энергию при 298 К: $\sigma = 0.406$ Дж/м². В литературе имеются данные по поверхностной энтальпии бёмита, определенной методом высокотемпературной калориметрии [8]: $H_F = 0.52$ Дж/м². Совпадение наших данных и литературных вполне удовлетворительное. Небольшое расхождение между значениями, вероятно, можно объяснить двумя причинами – разными методами измерения удельной площади

поверхности и разными средами, в которых проводились опыты.

Окисление магнетита. В работе [9] синтезированы наночастицы магнетита в интервале характеристических размеров от 9.5 до 95 нм и записаны их термические кривые с помощью ДСК. В таблице 2 приведены экспериментальные данные из этой работы.

В литературе описан ряд кинетических моделей реакции окисления для многих классов твердых веществ [10, 11].

Однако все они описывают процессы для макрокристаллических веществ. При переходе к наночастицам картина изменяется. Лимитирующей стадией реакции, как и в случае с бёмитом, становятся процессы, идущие на границе раздела фаз, скорость реакции начинает подчиняться уравнению (3). Используя ту же процедуру расчета, как и в примере с бёмитом, получим следующее уравнение множественной регрессии:

$$\ln r = 9.39271 - 1937.36 \frac{1}{T_m} + 29.7373 \frac{1}{r T_m} - 0.091178 \cdot \frac{1}{r} \quad (12)$$

Коэффициент детерминации $R^2 = 99.53\%$.

В таблице 2 в 3-й строке представлены значения r , рассчитанные по (12). Расхождения между экспериментальными и расчетными данными не превышают 10%.

Используя коэффициенты уравнения (12), получим: энергия активации реакции окисления магнетита $E = 16.1$ кДж/моль, поверхностная энтальпия магнетита $H_F = 1.85$ Дж/м², поверхностная энтропия $S_F = 0.00567$ Дж/(м² К). По уравнению (3) рассчитаем поверхностную энергию магнетита при 298 К: $\sigma = 0.16$ Дж/м².

В литературе отсутствуют данные по поверхностным свойствам магнетита. Для теоретической оценки величины поверхностной энтальпии воспользуемся модифицированным вариантом известной формулы Орована [12], которая позволяет рассчитывать в первом приближении поверхностную энтальпию металлов и некоторых окислов,

$$H_F = 0.01 E_y a_0, \quad (13)$$

где E_y – модуль Юнга, a_0 – параметр решетки. Используя справочные данные $E_y = 231.3$ ГПа [13], $a_0 = 0.8394$ нм [14], получим $H_F = 1.941$ Дж/м². Наблюдается вполне удовлетворительное совпадение с нашим результатом.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают достоверность выбранной модели. Формула (10) может стать основной для принципиально

Таблица 2. Влияние размера частиц r на температуру пика термического эффекта на кривой ДСК магнетита (по данным [9])

r , нм	9.5	16	30	44	48	60	80	95
T_m , К	358	378	388	398	418	433	433	438
$r_{\text{расч}}$, нм	9.71	14.94	30.89	43.67	50.55	64.61	77.94	88.17

нового метода определения поверхностных термодинамических свойств наночастиц вообще и наноминералов в частности.

В заключение отметим, что сделан первый шаг на пути построения реалистической модели образования наноминералов. Следует помнить, что термодинамические модели определяют только виртуальную реальность, тогда как кинетические модели показывают действительную картину развития процесса. В дальнейшем авторы намерены рассмотреть более сложные термодинамические и кинетические модели двухфазной системы твердое тело–раствор с учетом сил механического напряжения и нескомпенсированных электрических зарядов на поверхности наноминералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
4. Пилюян Г.О., Бортников Н.С. // ДАН. 2007. Т. 416. № 2. С. 247–249.
5. Пармон В.Н. // ДАН. 2007. Т. 413. № 1. С. 53–59.
6. Bokhimi X., Toledo-Antonio J.A., Guzman-Castillo M.L. et al. // J. Solid State Chem. 2001. V. 161. P. 319–326.
7. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.
8. Majlan J., Navrotsky A., Casey W.H. // Clays and Clay Minerals. 2000. V. 48. № 6. P. 699–707.
9. Sarda C., Mathieu F., Vajpei A., Rousset A. // J. Therm. Anal. 1987. V. 32. № 3. P. 865–873.
10. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 320 с.
11. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 240 с.
12. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
13. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. Киев: Наук. думка, 1982. 286 с.
14. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка. М.: Мир, 1969. 544 с.