

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 54.057+66.091.3+66.093+54-162

**Синтез наночастиц  $\text{MoO}_2$  при окислении массивных образцов молибдена сверхкритической водой\***

**А.В. Шишкин, М.Я. Сокол, А.А. Востриков**

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

E-mail: [vostrikov@itp.nsc.ru](mailto:vostrikov@itp.nsc.ru)

Обнаружено, что массивные образцы молибдена  $\langle\text{Mo}\rangle$  окисляются сверхкритической водой с образованием наночастиц моноклинного  $\text{MoO}_2$ . Средний размер наночастиц, полученных при равномерном нагревании  $\langle\text{Mo}\rangle$  со сверхкритической водой, составил около 27 нм, а размер агломератов наночастиц  $\leq 1$  мкм. По зависимости от времени количества образующегося  $\text{H}_2$   $n_{\text{H}_2}(t)$  определены кинетические параметры процесса перехода  $\langle\text{Mo}\rangle$  в частицы  $\text{MoO}_2$ . Зависимость  $dn_{\text{H}_2}/dt$  характеризуется наличием двух выраженных максимумов. Это объясняется изменением взаимной диффузии молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по мере роста толщины слоя наночастиц  $\text{MoO}_2$ .

**Ключевые слова:** окисление, наночастицы, диоксид молибдена, сверхкритическая вода.

Наночастицы  $\text{MoO}_2$  являются перспективным материалом, например, для газовых сенсоров [1], анодов литиевых батареек [2], электрохимических конденсаторов [3], катализаторов риформинга углеводородов [4]. Преимущественно наночастицы  $\text{MoO}_2$  получают при различной обработке молибдатов (например, при гидротермальной обработке [1, 2], термическим разложением [3], электрохимическим осаждением из водного раствора [5]) и восстановлением  $\text{MoO}_3$  до  $\text{MoO}_2$  в гидротермальных условиях [4] или водородом [6].

В настоящей работе исследовано окисление массивных образцов молибдена  $\langle\text{Mo}\rangle$  сверхкритической водой — СКВ ( $T > 647$  К,  $P > 22,1$  МПа). Порядок проведения опытов был следующий. Образец  $\langle\text{Mo}\rangle$  изготавливали из пластин молибдена марки МЧ толщиной 0,2 мм, механически очищенных от слоя оксида непосредственно перед экспериментом. Пластины закрепляли крестообразно таким образом, чтобы все плоскости были одинаково доступны СКВ. Общая площадь образца  $\langle\text{Mo}\rangle$  составила  $S_{\text{Mo}} = 175,5$  см<sup>2</sup>. Необходимое количество дистиллированной воды заливали в ячейку с диаметром отверстия 2 мм для того, чтобы жидкая вода не касалась образца. Реактор и ячейка для воды были изготовлены из коррозионностойкой стали и предварительно окислены. Образец и ячейку с водой загружали в реактор, оборудованный мембранным преобразователем давления. Затем реактор продували азотом и откачивали до давления насыщенных паров воды при комнатной температуре. Нагрев реактора осуществляли в электропечи сопротивления. Температуру измеряли хромель-алюмелевыми термопарами и регулировали терморегулятором «Термодат». Значения температуры и давления непрерывно записывали с помощью АЦП. Описание экспериментального стенда приведено в работе [7].

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-05-01071-а и 11-03-12036-офи-м).

Таблица

## Условия и результаты экспериментов

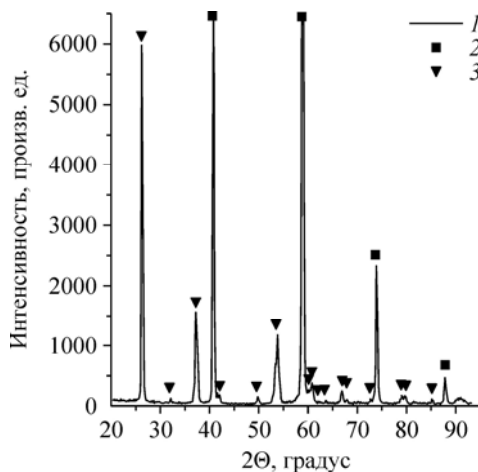
№	$m_{\text{Mo}}, \text{Г}$	$\rho_0,$ моль/л	$P_0(673 \text{ К}),$ МПа	$V_{\text{rf}}(673 \text{ К}),$ $\text{см}^3$	$\Delta m,$ мг	$h,$ мкм	$n_{\text{H}_2},$ ммоль
1	16,3722	4,89	18,4	44,46	35,0	0,59	2,19
2	14,7016	3,93	16,1	44,62	29,3	0,49	1,83

Реактор нагревали со скоростью  $\geq 10$  К/мин до  $T_0 = 673$  К и выдерживали при этой температуре тридцать минут. Затем нагрев реактора до  $T_f = 978$  К осуществляли с постоянной скоростью  $q = 2$  и  $1,5$  К/мин в опытах 1 и 2 (см. таблицу) соответственно. В конце каждого опыта реактор охлаждали со средней скоростью  $15$  К/мин. До и после каждого опыта образцы взвешивали на электронных весах GH 202 с точностью  $0,1$  мг. Фазовый состав окисленных образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «ThermoARL». Размеры и морфологию образовавшихся частиц исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ) «JEM 2200FS» и сканирующего электронного микроскопа (SEM) «Hitachi S-3400N»<sup>1</sup>.

В таблице представлены: начальная масса образца  $m_{\text{Mo}}$ , начальная плотность воды  $\rho_0$ , давление воды  $P_0(T_0)$ , объем реактора, свободный для СКВ  $V_{\text{rf}}(T_0)$ , прирост массы образца в результате окисления  $\Delta m$ ; толщина прореагировавшего слоя молибдена  $h$ , рассчитанная из  $\Delta m$ ; количество образовавшегося водорода  $n_{\text{H}_2}$ , рассчитанное из  $\Delta m$ .

Из данных рентгенодифракционного анализа образца после взаимодействия с СКВ (рис. 1) следует, что в опытах получен моноклинный  $\text{MoO}_2$ . На SEM-изображении поверхности окисленного образца (рис. 2, а) видно, что сверху расположены более крупные кристаллы. Возможно, что частицы  $\text{MoO}_2$  в оксидном слое уменьшаются по направлению к металлу. На ТЕМ-изображении (рис. 2, б) видно, что образуются как наночастицы (размером от  $3$  до  $100$  нм, средний размер около  $27$  нм по совокупности ТЕМ-изображений), так и агломераты сросшихся наночастиц ( $0,3$ – $1$  мкм).

С использованием экспериментальных зависимостей  $P(t)$ , справочных  $P$ - $\rho$ - $T$  данных для воды, уравнения Редлиха–Квонга и описанной в работе [7] методики расчета вычислены временные зависимости количества образовавшегося водорода  $n_{\text{H}_2}(t)$  для опытов 1 и 2 (кривые 1, рис. 3). Видно, что скорость образования водорода  $dn_{\text{H}_2}/dt$ , а следовательно, и роста оксидного слоя изменяется во времени циклически. Падение  $dn_{\text{H}_2}/dt$  можно объяснить снижением



встречного потока молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по мере увеличения толщины слоя оксида. Этому способствует срастание наночастиц с образованием плотных агломератов (рис. 2). С увеличением температуры из-за различия в коэффициентах термического расширения оксидного слоя, образованного при более низких температурах, и  $\text{Mo}$  в оксидном слое могут появиться термомеханические повреждения, открывающие

Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного в опыте 2 (табл.).

1 — эксперимент, 2 —  $\text{Mo}$  (ICSD 01-089-4896), 3 —  $\text{MoO}_2$  (ICSD 01-072-4534);  $\ominus$  — угол рассеяния.

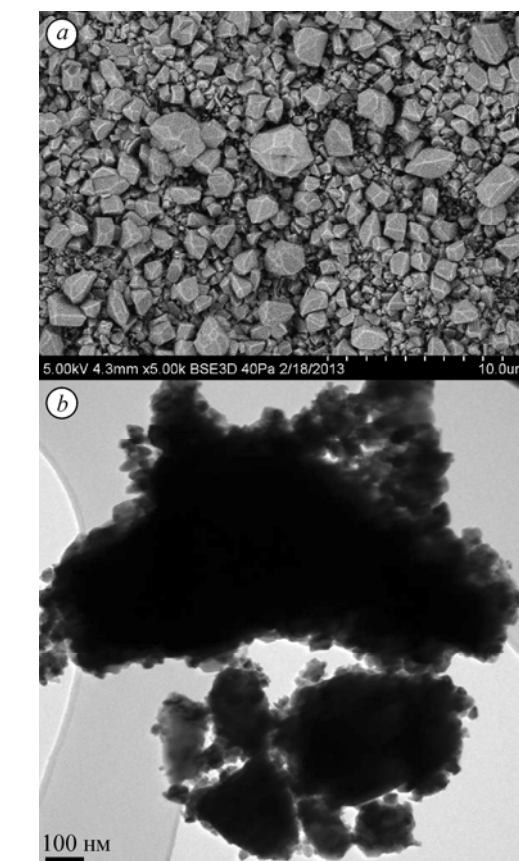
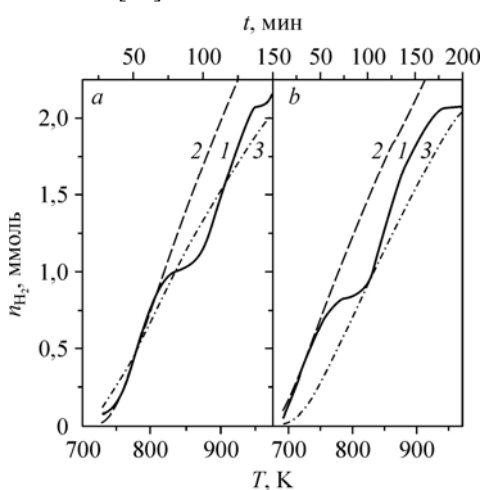
<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность С.В. Цыбуле и Д.А. Яценко за рентгеноструктурный, а А.Г. Черкову и Е.А. Максимовскому за электронно-микроскопический анализ образцов.

Рис. 2. Микрофотографии образца, полученного в опыте 2 (табл.).

*a* — SEM-изображение, *b* — ТЕМ-изображение.

доступ молекулам  $H_2O$  к поверхности  $Mo$ . Это может быть одной из причин, объясняющей наблюдаемую цикличность процесса. На рис. 3 (кривые 1) видно, что нагревание с меньшей скоростью приводит к увеличению слоя оксида при начальных температурах. Первый минимум скорости роста  $n_{H_2}$  наблюдается через  $\Delta T = 110 \pm 5$  К после начала окисления, а второй — через  $\Delta T = 245 \pm 5$  К после первого минимума. Увеличение  $\Delta T$  можно объяснить ускорением процесса релаксации термических напряжений на межфазной границе с ростом  $T$ .

Для описания кинетики окисления металлов с автоторможением процесса чаще всего используют теоретические модели степенной (параболической или кубической) и логарифмической зависимости роста оксида [8]. В нашем случае ближе всего к линейной зависимости оказывается построение экспериментальных данных в координатах  $\ln[(dn_{H_2}/dt)\exp(-E/RT(t))]$  —  $n_{H_2}$ , где  $E$  — энергия активации (рассчитывается по данным в начале процесса, когда скорость реакции описывается кинетическим уравнением нулевого порядка по  $n_{H_2}$ ),  $R$  — универсальная газовая постоянная. Это соответствует предложенной в работе [9] модели логарифмического роста, учитывающей образование несовершенств в оксидном слое. Действительно, ранее уже отмечалось [8], что при окислении ряда металлов водяным паром наблюдаемая скорость окисления описывается лучше всего логарифмическим законом. Причем присутствие водяного пара в атмосфере, содержащей кислород, часто приводит к появлению пор и пустот в оксидном слое [10].



Обработку экспериментальных зависимостей  $n_{H_2}(t)$  в рамках логарифмической модели [9] проводили с помощью уравнения

$$dn_{H_2}/dt = k_0 \exp(-E/RT(t)) \exp(-k_1 n_{H_2}) \rho_0 v_T S_{Mo}, \quad (1)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции,  $k_1$  — постоянная автоторможения,

Рис. 3. Зависимость количества  $H_2$  от температуры и времени: *a* — опыт 1, *b* — опыт 2 (табл.).

1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению (1) с параметрами, полученными при описании начального этапа окисления, 3 — совместное описание уравнением (1) опытов 1 и 2.

$v_T = (8k_B T(t)/\pi m)^{1/2}$  — средняя скорость теплового движения молекул  $H_2O$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса молекулы  $H_2O$ . Начальный этап роста кривых  $I$  (рис. 3) обработан в соответствии с уравнением (1) методом наименьших квадратов. Для опыта 1 получено:  $\ln k_0 = 41,3$ ,  $E = 417$  кДж/моль,  $k_1 = 5,91$  ммоль<sup>-1</sup>; для опыта 2 получено:  $\ln k_0 = 21,8$ ,  $E = 275$  кДж/моль,  $k_1 = 5,45$  ммоль<sup>-1</sup>. Рассчитанные по этим параметрам зависимости  $n_{H_2}(t)$  представлены кривыми 2 (рис. 3). Видно, что на кривых  $I$  можно выделить участки практически параллельные друг другу. Поскольку термомеханические повреждения оксидного слоя зависят от его толщины, структуры, обработки поверхности  $\langle Mo \rangle$ ,  $\Delta T$  и собственно температуры, то предсказать их появление затруднительно. Следовательно, с практической точки зрения более значимы усредненные результаты совместной обработки обоих опытов, представленные кривыми 3 (рис. 3):  $\ln k_0 = 14,3 \pm 1,4$ ,  $E = 246 \pm 10$  кДж/моль,  $k_1 = 5,3 \pm 3,4$  ммоль<sup>-1</sup>.

Механизм образования наночастиц оксидов при окислении массивных металлических образцов СКВ предложен нами ранее [7, 11]. В случае окисления молибдена он может быть представлен в виде схемы:  $\langle Mo \rangle + 2nH_2O \rightarrow \langle Mo \rangle(MoO_2)_n + 2nH_2$  и связан с формированием переходных комплексов типа  $[(H_2O)_i Mo]$  на поверхности  $\langle Mo \rangle$ . Росту образовавшихся наночастиц  $(MoO_2)_n$  и образованию новых наночастиц способствует ориентация полярных молекул  $H_2O$  в поле разницы электрических потенциалов на границе контакта  $(MoO_2)_n / \langle Mo \rangle$  из-за различной работы выхода электрона для этих фаз [7].

Проведенное исследование показало следующее. Окисление массивных образцов молибдена в СКВ приводит к образованию наночастиц  $MoO_2$ . Вследствие срастания наночастиц в крупные агломераты и формирования на их основе плотного оксидного слоя существенно замедляется скорость окисления. Рассчитаны кинетические параметры процесса и предложен механизм синтеза наночастиц  $MoO_2$ . Полученные результаты могут быть полезны при разработке легированных молибденом коррозионностойких сталей [12], используемых в тепловых и атомных электростанциях [13].

### Список литературы

1. Yunusi T., Yang C., Cai W. et al. Synthesis of  $MoO_3$  submicron belts and  $MoO_2$  submicron spheres via polyethylene glycol-assisted hydrothermal method and their gas sensing properties // *Ceram. Intern.* 2013. Vol. 39. P. 3435–3439.
2. Bhaskar A., Deera M., Rao T.N., Varadaraju U.V. Enhanced nanoscale conduction capability of a  $MoO_2$ /Graphene composite for high performance anodes in lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 216. P. 169–178.
3. Rajeswari J., Kishore P.S., Viswanathan B., Varadarajan T.K. One-dimensional  $MoO_2$  nanorods for supercapacitor applications // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 572–575.
4. Marin-Flores O., Turba T., Ellefson C. et al. Nanoparticle molybdenum dioxide: A highly active catalyst for partial oxidation of aviation fuels // *Appl. Catal. B.* 2010. Vol. 98. P. 186–192.
5. Wang F., Lu B. Well-aligned  $MoO_2$  nanowires arrays: synthesis and field emission properties // *Physica B.* 2009. Vol. 404. P. 1901–1904.
6. Hu B., Mai L., Chen W., Yang F. From  $MoO_3$  Nanobelts to  $MoO_2$  nanorods: structure transformation and electrical transport // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3. No. 2. P. 478–482.
7. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N. Mechanism and kinetics of  $Al_2O_3$  nanoparticles formation by reaction of bulk Al with  $H_2O$  and  $CO_2$  at sub- and supercritical conditions // *J. Supercrit. Fluids.* 2010. Vol. 55. P. 307–315.
8. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1965. 428 с.
9. Evans U.R. The mechanism of oxidation and tarnishing // *Trans. Electrochem. Soc.* 1947. Vol. 91. P. 547–572.
10. Saunders S.R.J., Monteiro M., Rizzo F. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review // *Progr. Mater. Sci.* 2008. Vol. 53. P. 775–837.
11. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Зайковский А.В. Синтез наночастиц  $Fe_xO_y$  при окислении железа сверхкритической водой // Письмо в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 20. С. 88–94.
12. Hashimoto K., Asami K., Kawashima A. et al. The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity // *Corros. Sci.* 2007. Vol. 49. P. 42–52.
13. Габараев Б.А., Смолин В.Н., Соловьев С.Л. Перспективное направление развития водоохлаждаемых реакторов АЭС в XXI в. — использование сверхкритических параметров теплоносителя // *Теплоэнергетика.* 2006. № 9. С. 33–40.

Статья поступила в редакцию 30 мая 2013 г.