

**В. Я. Забуга¹, Г. Г. Цапюк^{1,*}, Т. О. Куриляк²,
О. О. Бочечка^{2,**}**

¹Національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

**tsapyuk@ukr.net*

***bochekha@ism.kiev.ua*

Кінетика окиснення нанопорошку алмазу, модифікованого вольфрамом методом хімічної адсорбції з розчину

Досліджено кінетику окиснення нанопорошку алмазу статичного синтезу АСМ5 0,1/0 в присутності вольфраму в кількостях 1 і 5 % (за масою), що вводили в зразок змочуванням його водним розчином $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Встановлено, що при хімічній модифікації нанопорошку алмазу вольфрамом методом адсорбції з розчину проявляється інгібуюча дія вольфраму на процес окиснення алмазу. Це узгоджується з запропонованою кінетичною схемою реакції, яка містить стадію взаємодії алмазу з газоподібним оксидом вольфраму.

***Ключові слова:** кінетика окиснення, алмаз, оксид вольфраму, нанопорошок.*

ВСТУП

В попередніх роботах [1–3] досліджено кінетику окиснення зразків, одержаних механічним змішуванням порошоків алмазу і WO_3 . Встановлено ефект інгібування вольфрамом реакції окиснення алмазу і наведено обґрунтування можливого механізму цього процесу. Зокрема було висловлено припущення, що механізм інгібування включає стадії хімічного реагування вуглецю алмазу з газоподібним оксидом вольфраму, оскільки безпосередні контакти між твердими частинками мало ефективні, а розрахунки показали [2], що реакція WO_3 з алмазом термодинамічно можлива при дуже малих концентраціях WO_3 , значно менших, ніж при тиску його насиченої пари. Якщо це припущення справедливе, то спосіб введення вольфраму в зразок не повинен істотно впливати на його інгібуючу ефективність.

Методика дослідження кінетики окиснення

В роботі вивчали кінетику окиснення алмазу в присутності вольфраму, введеного змочуванням порошку алмазу водним розчином $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ з наступним висушуванням при температурі 383 К. Оскільки відомо, що вода має каталітичний вплив на окиснення вуглецевих матеріалів, було досліджено також зразки сумішей, промиті етанолом і висушені при температурі 383 К, а також порошки алмазу, змочені водою.

Експеримент виконували гравіметричним методом в інтервалі температур 825–905 К з використанням зразка “вугілля в стаканчику” [4–6]. Константу

швидкості реакції алмазу з киснем повітря k визначали з експериментальної залежності маси зразка g від часу t за рівнянням

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{kC_{O_2}} \ln \frac{\operatorname{sh} h_1}{\operatorname{sh} h}, \quad (1)$$

де

$$h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}, \quad (2)$$

t_1 і g_1 – момент часу і маса зразка в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої; G , A і A^* – незалежні від властивостей реагентів параметри; g_0 і g – вихідна і поточна маси зразка; C – вагова частка мінеральної домішки в зразку.

Для приготування зразків використовували нанопорошок алмазу статичного синтезу АСМ5 0,1/0, основну фракцію його складають частинки розміром менше 0,1 мкм з питомою поверхнею – 81,95 м²/г, вміст негорючих домішок – 4,29 % (за масою). Досліджено кінетику окиснення чотирьох зразків, їх склад і умови приготування наведено в табл. 1. Зразок 1 був приготовлений змочуванням порошку алмазу такою кількістю розчину (NH₄)₂WO₄, щоб після висушування при температурі 383 К вміст вольфраму становив 1 % (за масою) в розрахунку на метал. Зразок 2 відрізнявся від зразка 1 тим, що перед висушуванням його промивали етанолом для видалення слідів води; зразок 3 відрізнявся від зразка 1 лише вмістом вольфраму, який становив 5 % (за масою); зразок 4 – це вихідний нанопорошок алмазу, змочений водою і висушений при 383 К.

Таблиця 1. Склад та умови приготування сумішей алмазного нанопорошку АСМ5 0,1/0 з вольфрамвмісними речовинами

Зразок	Вміст в суміші в розрахунку на метал, % (за масою)		Умови приготування суміші
	(NH ₄) ₂ WO ₄	WO ₃	
1	1	–	Змочування нанопорошку алмазу АСМ5 0,1/0 розчином (NH ₄) ₂ WO ₄ і висушування упродовж 12 год при температурі 383 К
2	1	–	Такі само як зразка 1, але перед висушуванням промивали етанолом для видалення слідів води
3	5	–	Такі само як зразка 1
4	–	–	Вихідний АСМ5 0,1/0, змочений водою і висушений упродовж 12 год при 383 К
5	–	–	Вихідний АСМ5 0,1/0
6	–	1	Механічне змішування АСМ5 0,1/0 і WO ₃ з наступним відновленням суміші воднем
7	–	1	Такі само як зразка 6, але без відновлення суміші воднем
8	–	5	Такі само як зразка 6
9	–	5	Такі само як зразка 7

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано характерний вигляд кінетичних кривих окиснення алмазного нанопорошку без добавок і з добавками вольфраму.

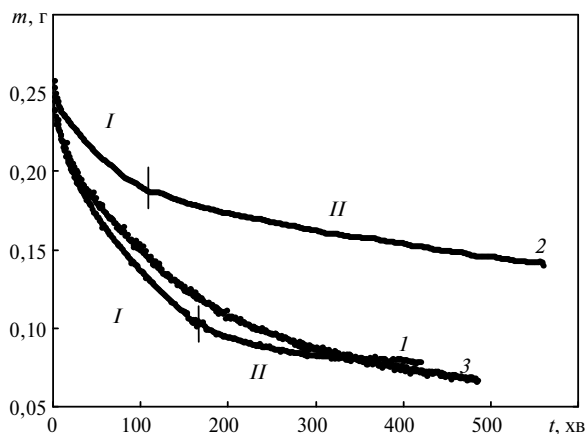


Рис. 1. Кінетичні криві окиснення зразків 1 (I) і 3 (2) при температурі 630 К і зразка 4 (3) при температурі 825 К; перші (I) та другі (II) ділянки кінетичних кривих.

Кінетичні криві окиснення алмазного нанопорошку без добавок плавні, у зразків, що містять вольфрам, – дводілянкові: перші ділянки відповідають окисненню переважно немодифікованих частинок алмазу, другі – модифікованих вольфрамом [3]. Макрокінетичні оцінки процесів окиснення зразків показали, що вплив зовнішньодифузійного гальмування був незначним, режим всередині зразків – перехідний між кінетичним і внутрішньо дифузійним, коефіцієнти використання внутрішньої поверхні в більшості випадків близькі до 90 %.

Залежність констант швидкості від температури T описується рівнянням Арреніуса $k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$, де k_0 – константа (передекспоненційний множник); E – енергія активації; R – універсальна газова стала. В табл. 2 наведено параметри рівняння Арреніуса для констант швидкості на перших ділянках кінетичних кривих, для порівняння наведено також одержані в [3] параметри для чистого алмазу і для зразків, приготовлених механічним змішуванням порошків алмазу і WO_3 .

Таблиця 2. Параметри рівняння Арреніуса для констант швидкості на перших ділянках кінетичних кривих

Вміст W, % (за масою)	Зразок (див. табл. 1)	$k_0 \cdot 10^{-8}$, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
0	4	8,89	90,7
	5	23,2	98,0
1	1	0,0816	61,3
	2	0,601	77,3
	7	0,0186	52,1
	6	0,0123	48,1
5	3	0,00487	45,0
	8	0,0349	62,3

Дані табл. 2 показують, що змочування алмазу водою з наступним його висушуванням не впливає істотно на параметри Арреніуса. Це можна розглядати як свідчення того, що вода, через слабку адсорбцію на поверхні алмазу, майже повністю видаляється при висушуванні (зразок 4). Присутність в зразках гідрофільного оксиду вольфраму затруднює висушування, тому промивка етанолом зразка 1 приводить до деякого збільшення енергії активації і передекспоненційного множника. Наявність вольфраму в зразках приводить до істотного зменшення параметрів Арреніуса. Як було показано в [3], малі значення передекспоненційного множника і уявної енергії активації на перших ділянках кінетичних кривих, що значно менші, ніж у чистого алмазу, можна пояснити зменшенням з температурою частки немодифікованих вольфрамом активних центрів.

Точність визначення констант швидкості реакцій вища, ніж параметрів Арреніуса, тому вони краще характеризують вплив вольфраму на швидкість окиснення алмазу. На рис. 2 показано залежність логарифмів констант швидкості окиснення зразків від температури на перших ділянках кінетичних кривих. Як видно, в інтервалі температур, спільному для всіх досліджених зразків, швидкість окиснення вихідного алмазу і попередньо змоченого водою практично однакова. Імовірно це пояснюється легкістю десорбції води з поверхні алмазу при нагріванні. Швидкість окиснення зразків, що містять вольфрам, значно менша і залежить від вмісту вольфраму в зразках. При однаковому вмісті вольфраму (зразки 1 і 2) попередня обробка етанолом приводить до зменшення швидкості окиснення. Це може бути пояснено тим, що оксид вольфраму, будучи, на відміну від алмазу, сполукою з полярними хімічними зв'язками, міцніше тримає адсорбовану воду і застосований режим висушування не забезпечує цілковитого її видалення, а при попередньому промиванні етанолом вміст води в зразках зменшується. Таким чином, одержані результати засвідчують про те, що, по-перше, вода має каталітичну дію на процес окиснення алмазу і, по-друге, що інгібуюча дія вольфраму на вказаний процес значно більша, ніж це спостерігалось в експериментах з окиснення зразків, висушених в температурному режимі, який не забезпечує повного видалення слідів води.

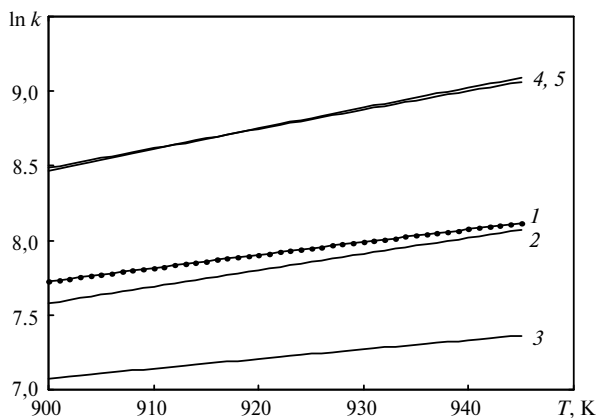


Рис. 2. Залежність логарифмів констант швидкості окиснення зразків 1–5 (1–5) від температури на перших ділянках кінетичних кривих.

На других ділянках кінетичних кривих, які відповідають окисненню головним чином модифікованих вольфрамом активних центрів, параметри Арреніуса значно більші (табл. 3).

Таблиця 3. Параметри рівняння Арреніуса для констант швидкості окиснення зразків на других ділянках кінетичних кривих

Вміст W, % (за масою)	Зразок (див. табл. 1)	$k_0 \cdot 10^{-8}, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	$E, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
0	4	8,89	90,7
1	1	91,3	126
	2	0,0100	57,2
	7	0,0713	72,7
	6	0,365	84,3
5	3	0,00856	200
	9	0,311	174
	8	0,218	170

Якщо вважати, що другі ділянки відповідають окисненню головним чином модифікованих вольфрамом частинок алмазу, то константи швидкості і, відповідно, параметри Арреніуса для всіх зразків повинні бути однаковими. На жаль, точність визначення кінетичних параметрів на других ділянках значно менша, ніж на перших, тому за даними табл. 3 не можна встановити якихось закономірностей щодо залежності параметрів Арреніуса від вмісту вольфраму в зразках чи від їх промивки етанолом.

До того ж в гетерогенних реакціях на параметри Арреніуса можуть впливати зміни з температурою кількості активних центрів на реагуючій поверхні, тому за їх значеннями важко судити про вплив вольфраму на швидкість окиснення алмазу.

Як видно на рис. 3, через істотні відмінності в температурних залежностях констант співвідношення між їх значеннями змінюються з температурою, що дозволяє вважати їх співставними, і тому будь-яких висновків щодо залежності інгібуючої активності вольфраму від способу його введення в зразок за параметрами процесу на других ділянках кінетичних кривих робити не можна.

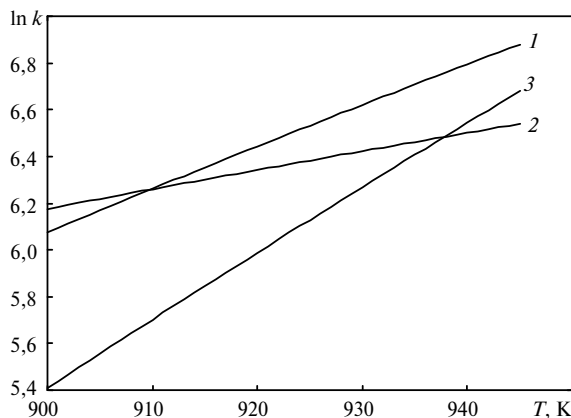


Рис. 3. Залежність логарифмів констант швидкості окиснення зразків 1–3 (1–3) від температури на других ділянках кінетичних кривих.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В [2, 3] запропоновано схему окиснення алмазу в присутності вольфраму, згідно з якою частина центрів зазнає хімічної модифікації з утворенням менш

активних центрів, що приводить до зменшення швидкості окиснення зразка в цілому. Перші ділянки кінетичних кривих відповідають окисненню переважно немодифікованих активних центрів на поверхні алмазу. Модифікування відбувається молекулами газоподібного WO_3 . При цьому враховували, що оксид WO_3 характеризується помітною леткістю і що реакція його з алмазом, як показали розрахунки [2], при температурах проведення кінетичних експериментів термодинамічно можлива за парціальних тисків WO_3 , значно менших за рівноважні. Враховували також ту обставину, що контакт газоподібного оксиду з активними центрами алмазу повинен бути більш ефективним, ніж твердих частинок оксиду. Тому введення вольфраму з розчину, що забезпечує тісніший контакт інгібітора з поверхнею алмазу, повинно було б привести до меншої швидкості реакції, ніж механічне змішування частинок алмазу і WO_3 . Наведені на рис. 4 співставлення констант швидкості, отриманих в даній роботі, а також взятих з попередньої роботи авторів [3], в якій зразки з однаковим (1 або 5 % (за масою)) вмістом вольфраму готували механічним змішуванням порошків алмазу і WO_3 , цього не підтверджують. Отже, незалежність інгібуючої дії вольфраму від способу його введення в зразок можна розглядати як факт, що узгоджується з гіпотезою про модифікування активних центрів молекулами газоподібного WO_3 .

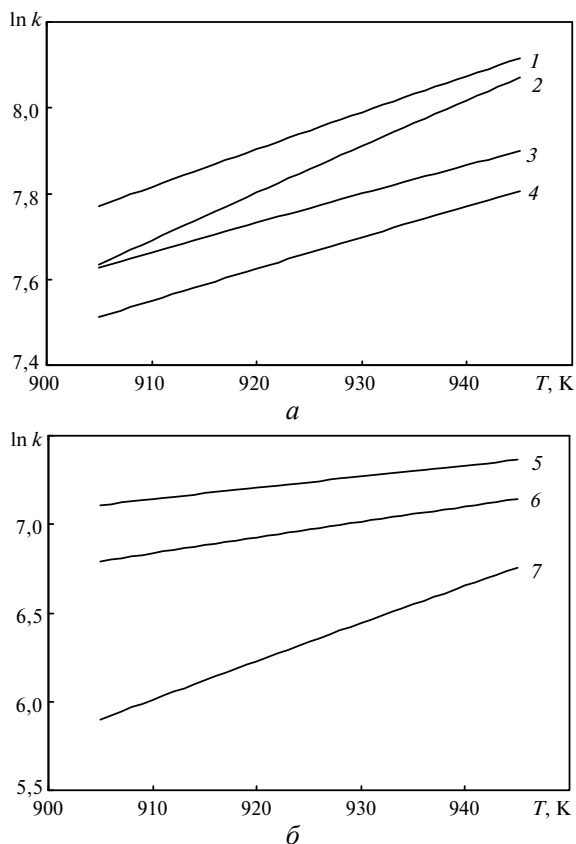


Рис. 4. Температурна залежність логарифмів констант швидкості окиснення зразків 1 (1), 2 (2), 6 (3), 7 (4), 3 (5), 8 (6), 9 (7) з вмістом вольфраму 1 (а) і 5 (б) % (за масою), введеного різними способами, на перших ділянках кінетичних кривих.

Дещо більші значення констант швидкості окиснення зразків 1 та 3, які готували змочуванням порошку алмазу водним розчином вольфрамату амо-

нію, порівняно зі зразками, приготовленими механічним змішуванням порошків алмазу і WO_3 , слід розглядати як прояв каталітичної дії слідів води, яка може залишатися в зразках за прийнятого в роботі режиму висушування. Це підтверджується також зменшенням швидкості окиснення зразка в результаті промивання його етанолом перед висушуванням (зразок 2).

ВИСНОВКИ

Незалежність інгібуючої дії вольфраму на процес окиснення алмазу від способу введення WO_3 в зразок узгоджується з запропонованим в [2, 3] механізмом процесу, згідно з яким активні центри поверхні алмазу реагують з молекулами газоподібного оксиду WO_3 .

Більші швидкості окиснення зразків, одержаних змочуванням порошку алмазу водним розчином вольфрамату амонію, порівняно з одержаними механічним змішуванням порошків алмазу і WO_3 , зумовлено слідами води, що залишається в зразку після його висушування і спричиняє каталітичну дію на окиснення алмазу. Це підтверджується також зменшенням швидкості окиснення зразка після промивання його етанолом.

Исследована кинетика окисления нанопорошка алмаза статического синтеза АСМ5 0,1/0 в присутствии вольфрама в количествах 1 и 5 % (по массе), введенного в образец смачиванием его водным раствором $(NH_4)_2WO_4$. Установлено, что при химической модификации нанопорошка алмаза вольфрамом методом адсорбции из раствора также проявляется ингибирующее действие вольфрама на кинетику окисления алмаза. Это согласуется с предложенной кинетической схемой реакции, которая содержит стадию взаимодействия алмаза с газообразным оксидом вольфрама.

Ключевые слова: кинетика окисления, алмаз, оксид вольфрама, нанопорошок.

The oxidation kinetics of the АСМ5 0.1/0 statically synthesized diamond nanopowder in the presence of tungsten in the amounts of 1 and 5 %, introduced into the sample by wetting it with the $(NH_4)_2WO_4$ water solution was investigated. It is established that at the chemical modification of a diamond nanopowder with tungsten by adsorption from a solution the inhibitory action of tungsten on the kinetics of the diamond oxidation also shows. This agrees with the suggested kinetic scheme of the reaction, which contains the stage of the diamond interaction with the gaseous tungsten oxide

Keywords: oxidation kinetics, diamond, tungsten oxide, nanopowder.

1. Шпадіквіська Т. О., Назарчук С. М., Бочечка О. О., Цапюк Г. Г., Забуга В. Я. Вплив добавки наночастинок вольфраму на окиснення нанопорошку алмазу в атмосфері повітря // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 14. – С. 332–336.
2. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Шпадіквіська Т. О., Бочечка О. О. Термодинамічний аспект механізму окиснення алмазу в присутності вольфраму // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 4. – С. 3–11.
3. Забуга В. Я., Бочечка О. О., Цапюк Г. Г., Куриляк Т. О., Федорчук О. С. Вплив вольфраму на кінетику окиснення алмазного нанопорошку // Там же. – 2016. – № 1. – С. 12–23.
4. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л. П. Кинетика низкотемпературного окисления угля для модели “уголь в стаканчике” // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 48–51.
5. Забуга В. Я., Даценко Д. Ф., Цапюк Г. Г., Долинская Л. П., Вязьмитина О. М. Гравиметрический метод исследования окисления угля // Там же. – 1983. – № 5. – С. 41–44.
6. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Бударин В. Л., Яцимирський В. К. Макрокінетика окиснення сажі // Укр. хім. журн. – 2003. – 69, № 9. – С. 22–26.

Надійшла 03.02.17