

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ

В.В. Левданский¹, И. Смолик², В. Здimal², П. Моравец²

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

²Институт химических процессов АН Чехии, г. Прага, Чехия

Процессы, связанные с химическими реакциями в системах с наночастицами, представляют интерес, в частности, для современной химической технологии, микроэлектроники и бионанотехнологии. Обычно рассматривают химические реакции, реализующиеся на поверхности частиц, а увеличение скорости реакции в системе с наночастицами связывают с большим отношением площади поверхности частиц к занимаемому ими объему. Представляет интерес также проблема влияния размера наночастиц на протекание химической реакции внутри самих частиц. Известно, что физико-химические явления в системах с наноразмерными объектами и в самих нанобъектах в ряде случаев характеризуются специфическими особенностями [1, 2]. Некоторые вопросы, связанные с влиянием размерного эффекта на критический диаметр аэрозольных частиц и на скорость гомогенной нуклеации, рассмотрены в [2]. Различие в характере протекания ряда процессов в наночастицах и в объемной фазе может быть обусловлено уменьшением энергии когезии со снижением размера частиц [1]. Ниже теоретически исследуется влияние размера наночастицы на протекающую в ней химическую реакцию.

Скорость химической реакции внутри наноразмерных частиц может быть выше, чем в массивном материале. Это связано с размерной зависимостью энергии активации диффузии реагирующих атомов (молекул) в наночастицах и энергии активации собственно химической реакции. Геометрическая схема задачи приведена на рис. 1.

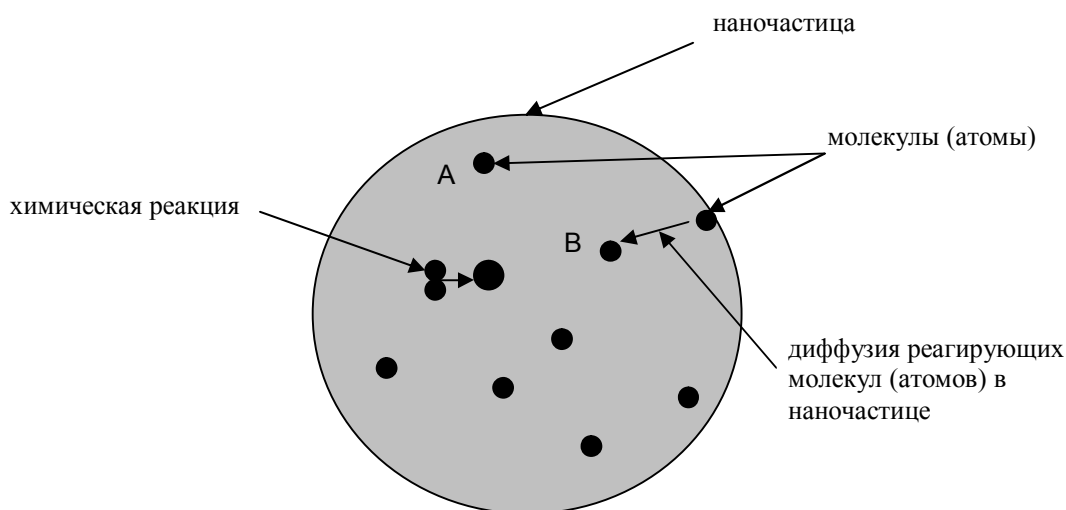


Рис. 1. Геометрическая схема задачи

Скорость бимолекулярной химической реакции компонентов А и В дается выражением [3]

$$j_r = k_{\text{eff}} n_A n_B, \quad (1)$$

где n_A и n_B – числовые плотности реагирующих компонентов А и В, а эффективная константа скорости химической реакции k_{eff} с учетом диффузии реагирующих компонентов имеет вид

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r}, \quad (2)$$

где $k_d = 4\pi DR_0$, $D = D_A + D_B$, D_A и D_B – коэффициенты диффузии соответственно для компонентов А и В, R_0 – эффективный радиус, при котором может реализоваться химическая реакция между молекулами (атомами) реагирующих компонентов, k_r – константа скорости собственно химической реакции. Значения величин D_A , D_B и k_r в случае, когда химическая реакция происходит в наночастице (D_{Ap} , D_{Bp} и k_{rp}), определяются как

$$D_{Ap} = D_{A0} \exp\left(-\frac{E_{dAp}}{kT}\right), \quad (3)$$

$$D_{Bp} = D_{B0} \exp\left(-\frac{E_{dBp}}{kT}\right), \quad (4)$$

$$k_{rp} = k_{r0} \exp\left(-\frac{E_{rp}}{kT}\right), \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, E_{dAp} и E_{dBp} – соответственно энергии активации для диффузии компонентов А и В в наночастице, E_{rp} – энергия активации собственно химической реакции в наночастице (далее индекс “р” относится к значениям параметров для наночастицы), предэкспоненциальные множители в (3)–(5) для простоты полагаем величинами постоянными и равными их значениям для объемной фазы.

Согласно [1] можно записать следующее выражение, связывающее энергию когезии E_{cp} , энергию активации для диффузии атомов E_{dp} , энергию активации образования вакансий E_{vp} и температуру плавления T_{mp} для наночастицы с аналогичными величинами для объемной фазы (E_c , E_d , E_v , T_m):

$$\frac{E_{cp}}{E_c} = \frac{E_{dp}}{E_d} = \frac{E_{vp}}{E_v} = \frac{T_{mp}}{T_m}. \quad (6)$$

Влияние размерного эффекта на величину k_d для наночастицы k_{dp} ($k_{dp} = 4\pi D_p R_0$) связано с уменьшением энергии активации для диффузии реагирующего вещества со снижением размера наночастицы, что ведет к увеличению значения $D_p = D_{Ap} + D_{Bp}$. Кроме того, уменьшение энергии когезии с уменьшением размера наночастицы ведет к увеличению значения k_{rp} вследствие возрастания нестабильности системы со снижением энергии когезии [4]. Далее полагаем, что энергия активации собственно химической реакции в наночастице E_{rp} связана с соответствующей величиной для объемной фазы (E_r) подобно соотношению (6)

$$\frac{E_{rp}}{E_r} = \frac{T_{mp}}{T_m}. \quad (7)$$

Известно, что температура плавления как металлических, так и органических наночастиц уменьшается со снижением их размера [5]. Как отмечается в [5], к настоящему

времени имеется достаточно много работ, в которых дается интерпретация уменьшения температуры плавления наночастиц со снижением их размера. Далее воспользуемся выражением, связывающим температуру плавления наночастицы T_{mp} и объемного материала T_m , приведенным в [6]

$$T_{mp} = T_m \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + d}\right), \quad (8)$$

где d – диаметр наночастицы, δ – длина Толмена [7].

С учетом (6)–(8) значения E_{dAp} , E_{dBp} , E_{rp} для наночастиц можно связать с соответствующими значениями для объемной фазы (E_{dA} , E_{dB} , E_r) следующим образом: $E_{dAp} = \beta E_{dA}$, $E_{dBp} = \beta E_{dB}$, $E_{rp} = \beta E_r$, где $\beta = \exp[-4\delta/(\delta + d)]$.

На основании вышеизложенного для эффективной константы скорости химической реакции в наночастице получаем

$$k_{eff} = \frac{4\pi R_0 \left[D_{A0} \exp\left(-\frac{\beta E_{dA}}{kT}\right) + D_{B0} \exp\left(-\frac{\beta E_{dB}}{kT}\right) \right]}{1 + \frac{1}{k_{r0}} \exp\left(\frac{\beta E_r}{kT}\right) 4\pi R_0 \left[D_{A0} \exp\left(-\frac{\beta E_{dA}}{kT}\right) + D_{B0} \exp\left(-\frac{\beta E_{dB}}{kT}\right) \right]}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что в случае, когда второе слагаемое в знаменателе (9) много меньше единицы, реализуется диффузионно-контролируемый режим протекания химической реакции. В противоположном случае имеет место кинетически-контролируемый режим реакции. При этом размерная зависимость энергии активации для диффузии компонентов в наночастице и энергии активации собственно химической реакции ведет к увеличению k_{eff} в обоих отмеченных выше случаях.

Рассмотрим влияние размерного эффекта на уменьшение концентрации реагирующего вещества в наночастице. Для простоты далее полагаем, что реагирующие компоненты распределены равномерно в частице, причем D_{Ap} много больше D_{Bp} , а числовая плотность компонента А в наночастице n_{Ap} много больше числовой плотности компонента В в частице n_{Bp} . С учетом последнего из приведенных предположений можно считать, что значение n_{Bp} не зависит от времени t , т.е. $n_{Bp} = n_{Bp}(t = 0) = n_{Bp0}$ [8]. При этом зависимость n_{Ap} от времени t в случае диффузионно-контролируемой химической реакции описывается уравнением

$$\frac{dn_{Ap}}{dt} = -4\pi D_{Ap} R_0 n_{Ap} n_{Bp0}. \quad (10)$$

С учетом размерной зависимости энергии активации для диффузии компонента А в наночастице безразмерная константа скорости диффузионно-контролируемой химической реакции $k^* = k_{dp}/k_d$ и безразмерная числовая плотность компонента А в частице $n^* = n_{Ap}/n_{Ap0}$, где $n_{Ap0} = n_{Ap}(t = 0)$, при оговоренных предположениях определяются как

$$k^* = \exp\left[\frac{E_{dA}}{kT} \left(1 - \exp\left(-\frac{4}{1 + d^*}\right)\right)\right], \quad (11)$$

$$n^* = \exp \left\{ -t^* \exp \left[\frac{E_{dA}}{kT} \left(1 - \exp \left(-\frac{4}{1+d^*} \right) \right) \right] \right\}, \quad (12)$$

где $t^* = 4\pi R_0 n_{\text{Вр}0} D_A t$, D_A и E_{dA} – соответственно коэффициент диффузии и энергия активации процесса диффузии для компонента А без учета размерного эффекта, $d^* = d / \delta$.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости $n^*(t^*)$ и $k^*(d^*)$. Из рисунков следует, что величина безразмерной концентрации для компонента А в наночастице n^* в меньшей частице снижается до определенного значения за меньшее время, а безразмерная константа скорости химической реакции k^* увеличивается с уменьшением размера наночастицы и увеличением значения E_{dA}/kT .

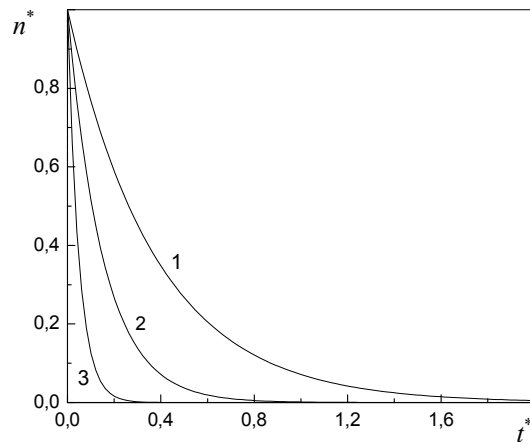


Рис. 1. Зависимость n^* от t^* при $E_{dA}/kT = 25$: 1 – $d^* = 100$, 2 – $d^* = 50$, 3 – $d^* = 30$

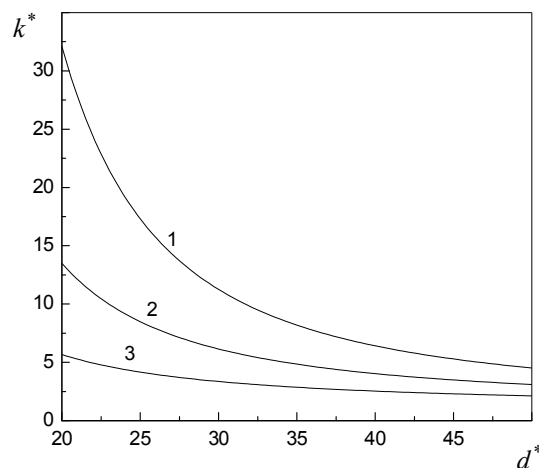


Рис. 2. Зависимость k^* от d^* : 1 – $E_{dA}/kT = 20$, 2 – $E_{dA}/kT = 15$, 3 – $E_{dA}/kT = 10$

Заметим, что в случае, когда атомы (молекулы) реагирующего вещества попадают в наночастицу из газовой фазы, для расчета количества вещества, прореагировавшего в частице, необходимо совместное описание процессов переноса в газовой фазе и наночастице с учетом химической реакции как на поверхности частицы, так и внутри нее. При этом

возникает также проблема граничных условий для совместного описания процессов переноса в газовой и конденсированной (наночастица) фазах. Размерные эффекты для процессов переноса в газовой фазе обычно связывают с числом Кнудсена, определяемым отношением длины свободного пробега молекул (атомов) газа к радиусу частицы. Как отмечено выше, влияние размерных эффектов на физико-химические процессы в самой наночастице могут быть связаны с зависимостью энергии когезии от размера наночастицы.

Работа частично поддержана GAAVCR, проект IAA200760905; GACR, проект 101/09/1633 и МРО–ТИР, проект FR–TI1/548.

Литература

1. Vanithakumari S.C. and Nanda K.K. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles // *Phys. Lett. A*. 2008. Vol. 372, No. 46. P. 6930–6934.
2. Levdansky V.V., Smolik J. and Moravec P. Size effects in physicochemical transformations in aerosol systems with nanoparticles // *Int. Commun. Heat Mass Transfer*. 2010. Vol. 37, No. 1. P. 593–595.
3. Keizer J. Diffusion effects on rapid bimolecular chemical reactions // *Chem. Rev.* 1987. Vol. 87, No. 1. P. 167–180.
4. Yaghmaee M.S., Shokri, B. and Rahimipour M.R. Size dependence surface activity of metallic nanoparticles // *Plasma Process. Polym.* 2009. Vol. 6. P. 876–882.
5. Qi W.H. and Wang M.P. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 82. P. 280–284.
6. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // *Письма в ЖТФ*. 2006. Т. 32, вып. 10. С. 50–55.
7. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // *J. Chem. Phys.* 1949. Vol. 17, No. 3. P. 333–337.
8. Connors K.A. *Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution*, New York: VCH Publishers, Inc., 1990.