

УДК 541.128.34 + 661.491

А. А. БЕГЛАРЯН

### ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕАКЦИИ ХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ZnO ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Методом ЭПР изучен процесс химического переноса оксида цинка пероксидом водорода. Показано, что этот процесс наблюдается начиная с 273 K, при этом образуются промежуточное молекулярное соединение и свободные гидропероксидные радикалы.

Реакция химического переноса ZnO с помощью пероксида водорода в основном изучалась на уровне кинетических закономерностей образования молекулярных соединений [1, 2]. В настоящей работе была поставлена задача методом ЭПР изучить возможность образования свободных радикалов в данном процессе.

**Методика эксперимента и обсуждение результатов.** Исследования проводились в проточных условиях с помощью стеклянной вакуумной установки, описанной в работе [1]. Реактор, узлы вымораживания радикалов и молекулярных продуктов схематически представлены на рис. 1.

Источником паров  $H_2O_2$  служил ~90%-й водный раствор пероксида марки ос.ч., который в ходе эксперимента термостатировался при температуре 273 K, что обеспечивало стабильную подачу паров пероксида водорода в реактор. В качестве объекта исследования был выбран 99,999%-й оксид цинка (производства компании «Aldrich»), который наносился на помещенную в реактор трубку площадью ~12,5 см<sup>2</sup>. Объем реактора ~1 см<sup>3</sup>, давление паров  $H_2O_2 + H_2O$  в реакторе примерно 13,3 Па.

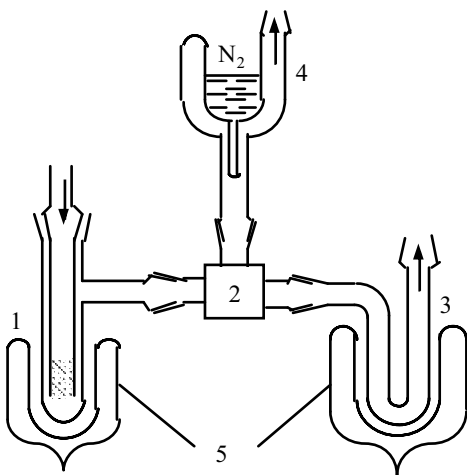
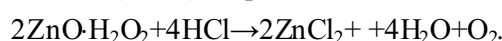


Рис. 1. 1 – Реактор с образцом ZnO; 2 – узел разделения потока; 3 – накопитель молекулярных продуктов реакции; 4 – узел вымораживания радикалов; 5 – сосуды Дьюара.

Пары  $\text{H}_2\text{O}_2$  взаимодействуют с  $\text{ZnO}$  в реакторе 1, откуда через узел 2 газовый поток направляется либо в U-образную трубку 3, либо в узел 4, предназначенные для накопления молекулярных продуктов и радикалов соответственно (рис. 1). Узлы 3 и 4 находятся при температуре  $77\text{ K}$ .

Наши предыдущие исследования показали, что химический перенос оксида цинка осуществляется посредством промежуточного соединения, являющегося пероксосолюватом оксида цинка ( $\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ ). Концентрацию пероксосолювата в газовой фазе определяли косвенно следующим образом: накопившийся в узле 3 пероксосолюват с помощью соляной кислоты превращали в растворимую в воде соль ( $\text{ZnCl}_2$ ) по реакции



Затем с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ААС30 (предел обнаружения цинка  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  моль/л) определяли количество цинка в полученном растворе, следовательно, и количество перенесенного в ходе эксперимента вещества. После этого, зная скорость и давление реакционного потока, рассчитывали концентрацию пероксосолювата в газовой фазе. В наших условиях она составляла примерно  $2 \cdot 10^{10}$  частиц/см<sup>3</sup>.

Такая процедура определения концентрации позволила изучить закономерности накопления пероксосолювата в газовой фазе над поверхностью  $\text{ZnO}$ . Обнаружено, что процесс переноса  $\text{ZnO}$  в условиях нашего эксперимента происходит начиная с  $273\text{ K}$ . Максимальная скорость переноса наблюдается при температуре  $283\text{ K}$  и времени контакта  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  с.

С целью изучения процесса на радикальном уровне в описанных выше условиях был применен кинетический метод вымораживания и накопления

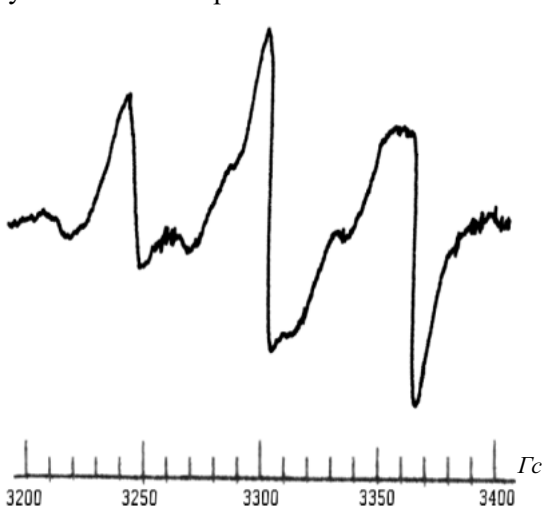


Рис. 2. Спектр ЭПР вымороженных радикалов, образующихся при взаимодействии  $\text{ZnO}$  с пероксидом водорода.

радикалов [3]. Был использован съемный вариант узла накопления радикалов [4], который позволял вести накопление вне спектрометра ЭПР.

В ходе эксперимента газовый поток после реактора 1 с помощью узла 2 направляли на пальцеобразный отросток сосуда Дьюара 4, заполненный жидким азотом. После прекращения опыта узел вымораживания отделяли от системы, устанавливали в резонатор радиоспектрометра ЭПР (фирмы «Radiopan» (Польша) с частотой  $9,4\text{ ГГц}$  и высокочастотной модуляцией  $100\text{ кГц}$ ) и производили измерение. За двадцать минут конденсации газового потока в этих условиях накапливалось достаточное для анализа количество радикалов.

Сигнал ЭПР вымороженных парамагнитных частиц представлен на

Сигнал ЭПР вымороженных парамагнитных частиц представлен на

рис. 2. Такой сложный сигнал в реакциях химического переноса соединений получен впервые. Центральная часть спектра соответствует сигналу ЭПР свободных радикалов  $\text{HO}_2$ , находящихся в полярной матрице [5]. А что из себя представляют боковые расщепления спектра – ответить на этот вопрос по полученным данным трудно. Не исключена возможность образования радикальных ассоциатов с молекулярными соединениями (вода, пероксид водорода, пероксосолеват). Такая возможность на примере радикалов  $\text{HO}_2$  и воды показана в работах [6, 7].

С помощью ЭПР-сигнала эталонного вещества определяли количество вымороженных радикалов  $\text{HO}_2$ , а затем и их концентрацию в газовой фазе. Она получается примерно  $1 \cdot 10^{10}$  частиц/ $\text{см}^3$ .

Была исследована также химическая активность конденсата при различных температурах. В первой серии опытов после регистрации сигнала ЭПР температуру конденсата поднимали до 100 K и затем, через ~3 минуты, понижая температуру до прежнего значения (77 K), снова производили измерение. После такой процедуры никакой сигнал ЭПР не был записан, т.е. зарегистрированные при 77 K парамагнитные частицы обладают определенной лабильностью и уже при 100 K рекомбинируют полностью. Что касается промежуточного соединения (пероксосолевата), то оно сохраняет свою индивидуальность не только при 100 K, но и при гораздо более высоких (до 300 K) температурах.

Таким образом, в процессе химического переноса  $\text{ZnO}$  образуются свободные радикалы, спектр ЭПР которых, кроме сигнала свободных радикалов  $\text{HO}_2$  (центральная часть спектра), имеет еще два дополнительных сигнала, которые можно приписать радикальным ассоциатам. Для выяснения этого вопроса требуются дальнейшие исследования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-629).*

*Кафедра химической физики  
06.06.2006*

*Поступило*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. – Информ. технологии и управление, 2006, № 1, с. 152.
2. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. – ЖФХ, 1990, т. 64, с. 2548.
3. Налбандян А.Б., Мангашян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ер.: Изд-во АН Арм. ССР, 1975.
4. Grigoryan G.L. – React. Kinet. Catal. Lett., 1984, v. 24, № 3–4, p. 301.
5. Варгикян Л.А., Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л. – Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 6, с. 1385.
6. Aloisio S., Francisco J.S. – J. Phys. Chem., 1998, A 102, p. 1899.
7. Belair S.D., Kais S., Francisco J.S. – Molecular Physics, 2002, v. 100, p. 247.

Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ

ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋՈՑՈՎ ZnO-ի ՔԻՄԻԱԿԱՆ  
ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա ն փ ո փ ու մ

ԷՊՌ մեթոդով ուսումնասիրվել է ZnO-ի քիմիական տեղափոխությունը ջրածնի պերօքսիդի միջոցով: Ցույց է տրվել, որ սկսած 273 K դիտվում է ցինկի օքսիդի տեղափոխություն: Այդ պրոցեսում առաջանում են միջանկյալ մոլեկուլային միացություն և ազատ հիդրոպերօքսիդային ռադիկալներ:

H. A. BEGLARYAN

INVESTIGATION OF ZnO CHEMICAL TRANSPORTATION REACTION  
WITH HYDROGEN PEROXIDE BY ESR METHOD

Summary

Process of ZnO chemical transportation with hydrogen peroxide has been studied by ESR method. It has been shown, that beginning from 273 K the process of zinc oxide transportation is observed. At the same time formation of intermediate molecular compound and free hydroperoxide radicals takes place.