

УДК 66.093-(034.5+032.2)+66-977+66-986+54-162

## Формирование ZnO при окислении цинка около- и сверхкритической водой в условиях действия постоянного электрического поля\*

А.В. Шишкин, М.Я. Сокол, А.В. Шатрова, О.Н. Федяева, А.А. Востриков

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

E-mail: andrshi@itp.nsc.ru

Обнаружено влияние постоянного электрического поля (до  $E = 300$  кВ/м) на структуру нанокристаллического слоя оксида цинка, формирующегося на поверхности плоского цинкового анода, находящегося в воде при сверхкритических (673 К и 23 МПа) и околокритических (673 К и 17,5 МПа) условиях. Эффект увеличения скорости окисления цинка с ростом  $E$  наблюдается при сверхкритических и отсутствует при околокритических условиях. Повышение напряженности поля приводит к формированию более рыхлой структуры во внутренней части слоя оксида цинка.

**Ключевые слова:** окисление, наночастицы, оксид цинка, сверхкритическая вода, электрическое поле.

Нанокристаллический оксид цинка ZnO находит применение в микро- и оптоэлектронике, в эффективных сенсорах газов и паров, в качестве катализатора, но свойства нанокристаллов сильно зависят от методов синтеза [1]. На форму роста и свойства наночастиц ZnO при гидротермальном синтезе можно влиять постоянным электрическим полем ( $E = 100$  В/м), направленным параллельно плоскости подложки [2]. Условия окисления массивных образцов цинка <Zn> сверхкритической водой (СКВ:  $T > 647,1$  К и  $P > 22,1$  МПа) также влияют на морфологию нанокристаллов [3, 4]. Цель настоящей работы — исследовать влияние СКВ и околокритической воды (ОКВ:  $T > 647,1$  К и  $P$  несколько ниже критического значения [5]) при температуре 673 К и постоянного электрического поля (до  $E = 300$  кВ/м), приложенного перпендикулярно плоскости образца <Zn>, на скорость окисления <Zn> и морфологию образующихся нанокристаллов ZnO.

Эксперименты проводились на стенде для исследования физико-химических процессов в СКВ-флюидах [6, 7]. Порядок проведения экспериментов подробно описан в работе [4]. Цинковый (> 99,975 % Zn) анод (образец) и медный (> 99,9 % Cu) катод изготавливались в виде пластин ( $49 \times 10 \times 2$  мм<sup>3</sup>). Непосредственно перед загрузкой в реактор образец механически очищался от оксидного слоя, взвешивался на электронных весах, измерялись его размеры. Электроды помещались в кварцевую ячейку, которая

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-08-00119-а) и программы ОЭММПУ (проект 4.2) в части исследования влияния электрического поля на кинетику окисления Zn, а также Российского научного фонда (грант № 14-19-00801) в части исследования структурных изменений в растущем слое ZnO под воздействием электрического поля.

электрически изолировала их от реактора и друг от друга. Величина  $E$  зависела от расстояния между электродами и подаваемого напряжения  $U$ . Впрыск водного флюида (СКВ или ОКВ) в электрически изолированный реактор осуществлялся из подогревателя, объем которого был в 6,5 раз больше объема реактора  $V_{\text{fr}}$ , свободного для газа и воды.

После установления заданной температуры  $T$  в реакторе и подогревателе на электроды подавалось напряжение  $U \approx 600$  В, а затем проводился впрыск водного флюида (ВФ) в реактор. Значения параметров  $P$  и  $T$  в реакторе и подогревателе непрерывно регистрировались. После впрыска ВФ в реактор процесс продолжался в течение времени  $t_e$ , которое ограничивалось необходимостью сохранения электрического контакта между образцом и запрессованным внутрь него токоподводом, а также формой образца. Окисление электрического контакта было возможным при толщине слоя  $\text{ZnO} > 0,5$  мм. Затем продукты и реагенты сбрасывались из реактора в охлаждаемый коллектор с известным объемом — реакция в реакторе прекращалась. Окисленный образец взвешивался и измерялось давление газов в коллекторе.

Пространственное распределение  $E$  при реальных конфигурации и размерах экспериментальной ячейки, образца и реактора моделировалось в программном комплексе ANSYS. Расчеты показали, что  $E$  равномерно распределена в пространстве между электродами. Лишь на острых краях в полосе шириной около 0,50–0,75 мм напряженность увеличивается в  $\sim 2$  раза. На обратной стороне электрода значение  $E$  на порядок ниже.

Условия и результаты экспериментов представлены в таблице:  $E$  — напряженность постоянного электрического поля между электродами,  $P_{\text{wf}}$  — давление ВФ при  $t = 51$  с — времени, начиная с которого рост давления близок к линейному,  $t_e$  — время эксперимента,  $K_w$  — ионное произведение воды ( $\text{p}K_w = -\lg K_w$ ),  $d_{\text{wf}}$  — плотность ВФ, соответствующая 673 К и  $P_{\text{wf}}$ ,  $V_{\text{fr}}$  — объем реактора, свободный для газа и воды,  $m_0$  — начальная масса цинкового электрода,  $\Delta m$  — изменение массы образца в результате окисления,  $n_{\text{H}_2}$  — количество  $\text{H}_2$ , рассчитанное из  $\Delta m$ ,  $k$  — константа скорости реакции. Анализ токов утечки 0,1–2 мА показывает, что влиянием электролиза можно пренебречь [4]. Во всех опытах цинковый электрод после взаимодействия с СКВ сохранял свою форму. Данные опытов 1–3 [4] приведены для сравнения и совместной обработки.

Зависимость количества образовавшегося  $\text{H}_2$  от времени  $n_{\text{H}_2}(t)$  определялась по кривым  $P(t)$  (см. рис. 1) с учетом неидеальности взаимодействия в системе  $\text{H}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  аналогично [6]. Константа скорости реакции  $k$  (см. табл.) рассчитывалась по уравнению нулевого порядка  $dn_{\text{H}_2}(t)/dt = kS_0$ , где  $S_0$  — начальная геометрическая площадь цинкового электрода.

В экспериментах с СКВ четко прослеживается линейная зависимость —  $k$  (моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ )) =  $3,846 \cdot 10^{-5} \cdot E$  (кВ/м) +  $3,700 \cdot 10^{-2}$ , т.е.  $E$  увеличивает скорость окисления цинка СКВ на  $\sim 0,1$  %/(кВ/м), поскольку влияет на ионный перенос, связанный с  $K_w$  (экспоненциально

Таблица

Условия и результаты экспериментов

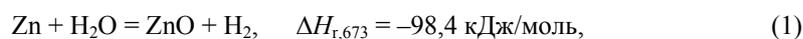
№ эксперимента	$E$ , кВ/м	$P_{\text{wf}}$ МПа	$d_{\text{wf}}$ г/см <sup>3</sup>	$t_e$ , с	$\text{p}K_w$	$V_{\text{fr}}$ , см <sup>3</sup>	$m_0$ , г	$\Delta m$ , г	$n_{\text{H}_2}$ , ммоль	$k \pm \Delta k$ , моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ )
1	0	23,24	0,1373	858	20,6	57,48	6,7150	0,5249	32,81	0,037±0,003
2	146	23,13	0,1358	1043	20,7	57,52	6,4502	0,7736	48,35	0,043±0,003
3	286	22,92	0,1329	663	20,8	56,76	6,5155	0,4411	27,57	0,048±0,007
4	0	17,58	0,0809	1432	23,8	57,48	6,7269	1,3186	82,42	0,047±0,007
5	114	17,73	0,0820	874	23,7	56,74	6,6478	0,7109	44,43	0,053±0,008
6	140	17,79	0,0824	855	23,7	57,51	6,5189	0,5274	32,96	0,040±0,007
7	300	17,87	0,0830	796	23,7	56,77	6,4623	0,4713	29,46	0,048±0,009

\* — расчет до  $t = 700$  с, где произошло резкое изменение  $dP/dt$  (см. рис. 1).

Рис. 1. Зависимость давления в реакторе от времени (номера кривых соответствуют номерам экспериментов в табл.).

зависит от  $P_{wf}$  при  $T = \text{const}$ ). В экспериментах с ОКВ зависимость  $k(E)$  не проявляется из-за пониженного ионного переноса и повышенной погрешности определения  $\Delta k$  (см. табл.). Рост  $\Delta k$  в серии экспериментов 4–7 связан с усилением волнообразного хода кривых  $P(t)$  (рис. 1),  $n_{H_2}(t)$  и соответственно  $dn_{H_2}(t)/dt$ .

Исследование фазового состава окисленных образцов с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с линейным детектором LYNXEYE показало образование ZnO (ICSD 065119). Анализ структуры ZnO, а также размеров и морфологии образовавшихся частиц проведен по всей совокупности изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N. На рис. 2а приведен пример структуры ZnO/Zn. Хорошо видно растрескивание слоя ZnO, которое связано, в частности, с механическими напряжениями, возникающими в нем из-за разности плотностей ZnO ( $5,6 \text{ г/см}^3$ ) и Zn ( $7,1 \text{ г/см}^3$ ) [8]. Росту трещин также способствует локальный разогрев на границе ZnO/Zn из-за высокой энтальпии ( $\Delta H_r$ ) реакции



что приводит к термомеханическим напряжениям (расчет  $\Delta H_r$  для 673 К проведен по данным [9]). Так в эксперименте 4 (табл. 1) при общем сохранении формы образца из-за большого  $t_c$  сформировался толстый слой ZnO, который привел к снижению теплового потока от границы ZnO/<Zn> и расплавлению оставшегося Zn внутри формы из ZnO. Образование  $\text{H}_2$  по реакции (1) из-за сильной неидеальности в системе  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  приводит к значительной величине избыточного давления, что также способствует росту механических напряжений в слое. Формирование трещин в слое ZnO может приводить к колебаниям скорости окисления из-за изменения условий доступа ВФ к границе раздела

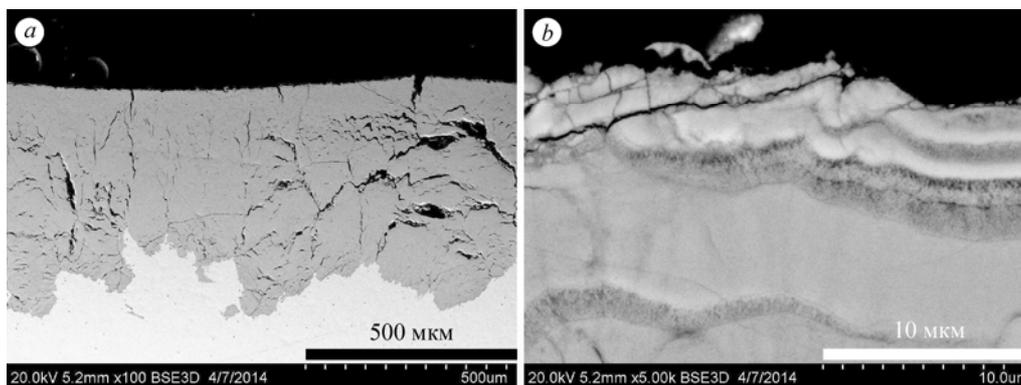
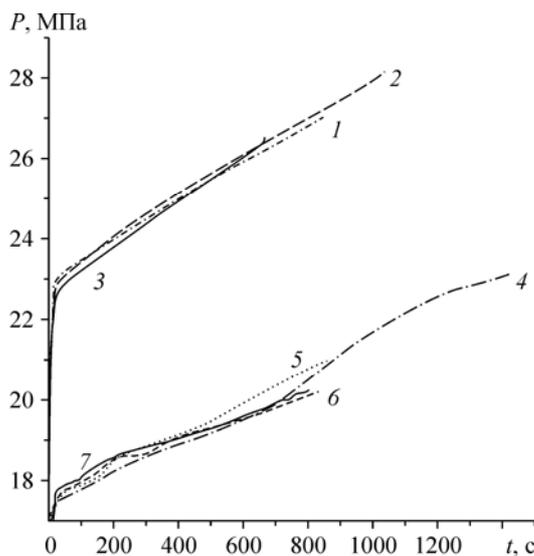


Рис. 2. Изображения части поперечного среза окисленного в эксперименте 7 (табл.) образца, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

a: светлая область — Zn, серая — ZnO; b: верхняя часть слоя ZnO.

фаз ZnO/< Zn>. На рис. 2*b* показано образование слоистой структуры оксидного слоя (чередование плотных и рыхлых областей) при  $E = 300$  кВ/м. Подобная структура не наблюдается при  $E = 0$ .

На рис. 3 представлены примеры изображений внешней поверхности и внутренней части слоя ZnO. Изображения внутренней части ZnO получены в результате скола (отщепления)

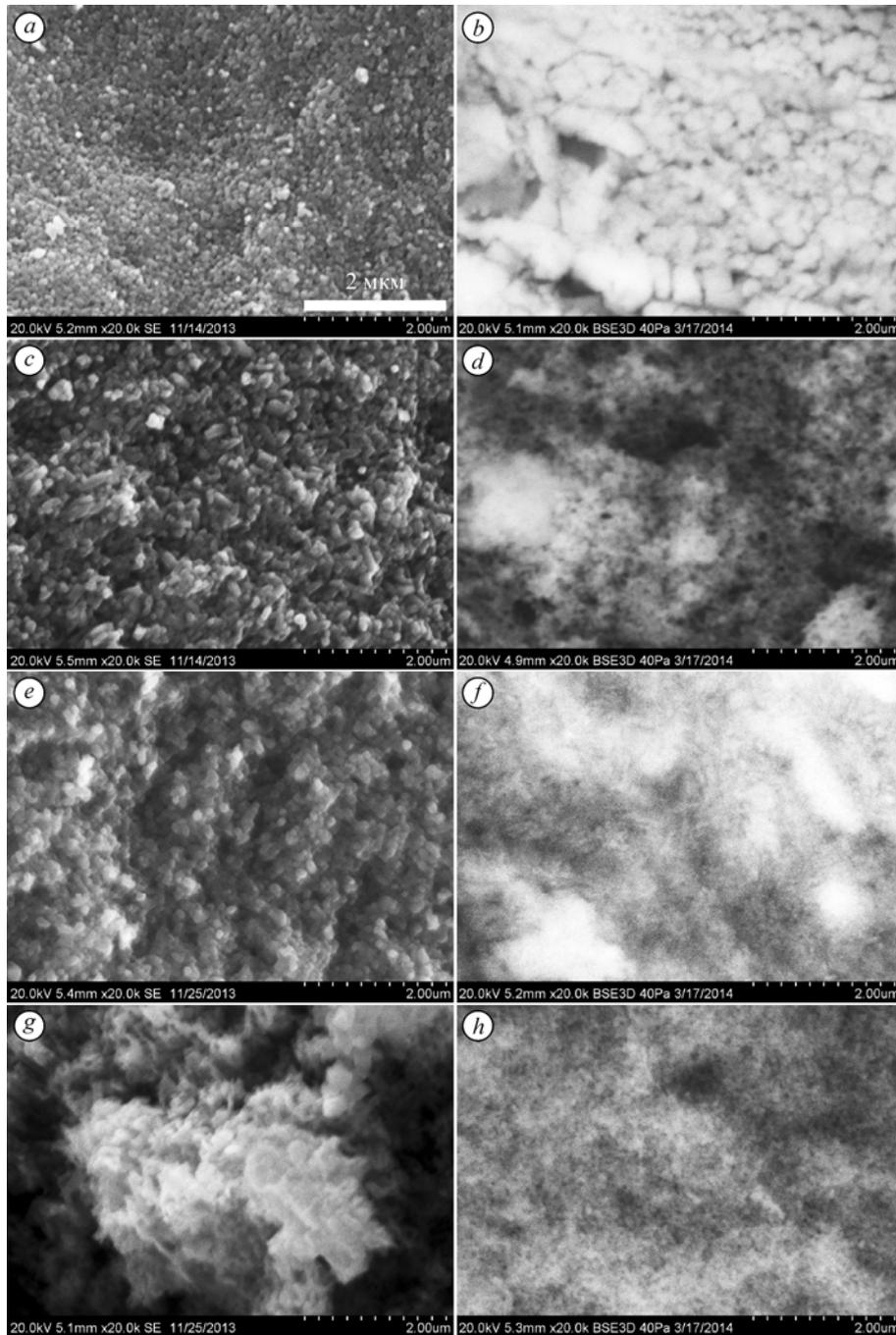


Рис. 3. Изображения слоя ZnO, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Фрагменты рисунка соответствуют номеру эксперимента из таблицы следующим образом. При  $E = 0$  кВ/м: *a* (1), *b* (4), — поверхность, *c* (1 [4]), *d* (4) — внутренняя часть; при  $E \approx 300$  кВ/м: *e* (3), *f* (7) — поверхность, *g* (3 [4]), *h* (7) — внутренняя часть. Размер “2 мкм” относится ко всему рисунку.

верхней части слоя ZnO. Отщепление верхней части слоя от структур, полученных при  $E \neq 0$ , проходило по рыхлым областям (рис. 2b). Отличие структуры внешней поверхности слоя ZnO (всегда более плотной) от внутренних частей в том, что внешняя часть (начальная поверхность  $\langle \text{Zn} \rangle$ ) окисляется в момент впрыска ВФ, а внутренняя — после образования внешней части слоя ZnO. В эксперименте 1 (см. табл.) внешняя поверхность ZnO (рис. 3a) сформирована равноосными наночастицами со средним размером  $D_m = 50\text{--}100$  нм, а в эксперименте 4 (рис. 3b)  $D_m \approx 100$  нм, но поверхность нарушена порами и трещинами. Внутренняя часть слоя ZnO в эксперименте 1 (рис. 3c [4]) состоит из наночастиц в виде коротких столбиков с соотношением осей  $\sim 1/2$  и средним размером короткой оси  $\sim 100$  нм. Аналогичная часть слоя в эксперименте 4 (рис. 3d) — очень рыхлая и сформирована равноосными наночастицами с  $D_m = 50\text{--}100$  нм. Уменьшение плотности ВФ в условиях, когда  $E = 0$ , привело, в основном, к формированию более рыхлой структуры слоя ZnO при сохранении образующимся слоем формы образца. В работе [3] при окислении  $\langle \text{Zn} \rangle$  в СКВ (671 К, 31,22 МПа, 0,4239 г/см<sup>3</sup>,  $pK_w = 13,8$ ) наблюдалось образование порошка наночастиц ZnO с  $D_m \approx 60$  нм — образец терял свою форму.

При наложении электрического поля наблюдаются различия в структуре слоя ZnO и морфологии образующих его наночастиц. При сравнении изображений на рис. 3a и 3e, 3c и 3g видно, что при  $E = 286$  кВ/м образуется более и рыхлый слой ZnO, сформированный равноосными наночастицами с  $D_m \approx 100$  нм. Внутренние рыхлые части слоя образуют каналы с ажурными стенками, направленные в глубину слоя ZnO. Образование таких структур можно объяснить результатами, полученными в работе [10] при изучении влияния электрического поля на рост снежинок. Обнаружено, что при  $U \geq 600$  В возникает электрически усиленная диффузия полярных молекул воды вблизи острых углов кристаллов, приводящая к капиллярной неустойчивости роста и изменению морфологии растущего кристалла. Так, сравнение изображений на рис. 3b и 3f, 3d и 3h показывает, что при  $E = 300$  кВ/м (эксперимент 7) поверхность слоя ZnO сформирована удлиненными кристалликами со средним размером в поперечном сечении  $\sim 50$  нм и длиной до 4 мкм. Однако и плотные, и рыхлые внутренние части слоя ZnO (см. также рис. 2b) образованы равноосными наночастицами с  $D_m \approx 50$  нм.

Установлено, что при взаимодействии  $\langle \text{Zn} \rangle$  с водным флюидом (673 К, 23 и 17,5 МПа) образуется относительно прочный наноструктурированный слой ZnO, сохраняющий форму исходного образца. Постоянное электрическое поле оказывает влияние на скорость окисления Zn при взаимодействии со сверхкритической водой. В околокритических условиях резкое уменьшение ионного произведения воды при понижении плотности водного флюида уменьшает влияние электрического поля на скорость окисления. Однако в каждом случае при действии постоянного электрического поля изменяются и структура слоя ZnO, и форма образующих его наночастиц.

Авторы выражают благодарность Р.А. Бикееву за расчеты в программном комплексе ANSYS, Е.А. Максимовскому за электронно-микроскопический и Д.А. Яценко за рентгеноструктурный анализы образцов.

### Список литературы

1. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. R829–R858.
2. Wang D., Meng X.Q., Chen Z.Q., Fu Q. Effect of electric field and postgrowth annealing on the morphology and crystallinity of hydrothermally grown ZnO nanostructures // Physica E. 2008. Vol. 40, No. 4. P. 852–858.
3. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. ZnO nanoparticles formation by reactions of bulk Zn with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> at sub- and supercritical conditions: II. Morphology and properties of nanoparticles // J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 48, No. 2. P. 161–166.

4. **Шишкин А.В., Сокол М.Я.** Влияние постоянного электрического поля на скорость окисления массивного образца цинка сверхкритической водой и формирование нанокристаллов ZnO // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, вып. 12. С. 44–51.
5. **Watanabe M., Sato T., Inomata H., Smith Yr.R.L., Arai K., Kruse A., Dinjus E.** Chemical reactions of C<sub>1</sub> compounds in near-critical and supercritical water // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. С. 5803–5821.
6. **Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N.** Mechanism and kinetics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles formation by reaction of bulk Al with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> at sub- and supercritical conditions // J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 55. P. 307–315.
7. **Vostrikov A.A., Dubov D.Yu., Sokol M.Ya.** Special features of the tungsten wire heat transfer and the WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesis in supercritical water // J. Engin. Thermophys. 2013. Vol. 22, No. 3. P. 236–240.
8. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition) / Ed. Lide D.R. Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2007. <http://www.hbcnetbase.com>.
9. **Кубашевский О., Олкокк С.Б.** *Металлургическая термодимия*. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
10. **Libbrecht K.G., Tanusheva V.M.** Electrically induced morphological instabilities in free dendrite growth // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 81, No. 1. P. 176–179.

*Статья поступила в редакцию 11 апреля 2014 г.,  
после доработки — 2 июля 2014 г.*