

06:08

Влияние постоянного электрического поля на скорость окисления массивного образца цинка сверхкритической водой и формирование нанокристаллов ZnO

© А.В. Шишкин, М.Я. Сокол

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
E-mail: andrshi@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2014 г.

Обнаружено увеличение скорости окисления массивного плоского образца Zn сверхкритической водой (СКВ) при 673 К и 23 МПа и изменение морфологии образующихся нанокристаллов ZnO с ростом напряженности E постоянного электрического поля от 0 до 286 кВ/м, приложенного перпендикулярно основной плоскости пластины Zn. Показано, что уменьшение плотности СКВ при той же температуре приводит к формированию более плотного наноструктурированного слоя ZnO, а увеличение E — к разрыхлению структуры внутренней части слоя ZnO.

Наноструктурированный ZnO обладает комплексом свойств, обеспечивающих возможности его широкого применения в микро- и оптоэлектронике, эффективных сенсорах газов и паров, в качестве высокочувствительного элемента в ультразвуковых генераторах и катализатора [1]. Свойства наноструктурированных оксидов металлов существенно зависят от способа и условий образования, что стимулирует поиск новых методов их управляемого синтеза. Широко известны электромеханические методы получения наноструктур ZnO [2]. Возможность управления формой роста нанокристаллов ZnO в гидротермальных условиях с использованием постоянного электрического поля ($E = 100$ В/м), направленного параллельно плоскости подложки показана в [3]. Ранее [4,5] нами обнаружено, что в зависимости от условий окисления наноструктуры ZnO различной морфологии могут быть получены при обработке массивных образцов $\langle \text{Zn} \rangle$ сверхкритической водой (СКВ). В данной работе исследовано влияние постоянного

электрического поля на кинетику окисления плоского образца $\langle \text{Zn} \rangle$ СКВ при 673 К и 23 МПа и морфологию образующихся нанокристаллов ZnO.

Окисление $\langle \text{Zn} \rangle$ проводилось в трубчатом реакторе периодического действия на стенде, созданном для исследования физико-химических процессов в сверхкритических флюидах [6,7]. Внутренний объем пустого реактора составляет 61.5 cm^3 . Конструкция уплотнения и электроизоляции электрических выводов из реактора позволяет подавать напряжение до 1000 V при давлении в реакторе до 60 МПа и температуре до 873 К. В реактор помещали кварцевую ячейку с электродами в виде пластин ($49 \times 10 \times 2 \text{ mm}$): медным (–) и цинковым (+). Напряженность постоянного электрического поля E между плоскими электродами регулировалась как расстоянием между ними, так и величиной подаваемого напряжения U . Впрыск СКВ в реактор осуществляли из трубчатого подогревателя с внутренним объемом 354.5 cm^3 . От электрических печей сопротивления реактор и подогреватель изолировали с помощью полуцилиндров из кварцевого стекла. Температуру контролировали хромель-алюмелевыми термопарами, заглубленными в стенку реактора (подогревателя) и электрически изолированными от него. Управление температурой осуществляли с помощью программируемого терморегулятора. Давление P измеряли с помощью мембранных электрических преобразователей давления. Цинковый электрод (99.975% Zn) изготавливали в виде пластины, в которую запрессовывали медный проводник так, чтобы исключить полное окисление контакта за время эксперимента. Непосредственно перед загрузкой в реактор образец механически очищали от оксидного слоя и взвешивали на электронных весах. После загрузки образца реактор продували азотом, а затем вместе с подогревателем и коллектором для сбора газовых продуктов вакуумировали. Далее подогреватель при комнатной температуре заполняли необходимым для эксперимента количеством дистиллированной воды.

Подогреватель, реактор и соединительный капилляр нагревали до заданной температуры T и поддерживали ее в течение всего времени эксперимента. После установления T на электроды подавали электрическое напряжение от источника, а затем проводили впрыск СКВ в реактор. Значения P и T в реакторе и подогревателе через АЦП непрерывно записывали в цифровом виде. Напряжение и электрический ток I контролировали по вольтметрам с использованием шунтирующего сопротивления, которое выбирали таким образом, чтобы при макси-

Условия и результаты опытов

№	E , kV/m	P_{scw} , MPa	t_e , s	d_{scw} , mmol/cm ³	m_0 , g	$n_{Zn,ox}$, mmol	V_{rf} , cm ³	Q , C	$n_{Zn,e}$, mmol	$k \cdot 10^9$
1	0	23.24	858	7.986	6.7150	32.8	57.5	0	0	6 ± 1
2	146	23.13	1046	7.782	6.4502	48.3	57.5	0.96	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7 ± 1
3	286	22.92	663	7.611	6.5155	30.8	56.8	1.26	$6.5 \cdot 10^{-3}$	8 ± 1

мальном U в случае пробоя не был превышен рабочий ток источника. После впрыска СКВ в реактор процесс продолжали в течение заданного времени t_e , необходимого для получения количества образца, достаточного для анализа. При этом t_e ограничивалось необходимостью сохранения хорошего электрического контакта между цинковым электродом и запрессованным внутри него медным проводом и формы образца. По окончании t_e продукты и реагенты сбрасывали из реактора в охлаждаемый коллектор с известным объемом (P и количество воды в котором после охлаждения измеряли). В результате реакция в реакторе прекращалась. После охлаждения реактора окисленный образец взвешивался.

С целью определения пространственного распределения E при выбранной конфигурации и размерах экспериментальной ячейки и образца было проведено моделирование в программном комплексе ANSYS. Показано, что E равномерно распределена в пространстве между электродами за исключением острых краев. Область увеличения E представляет полосу шириной около 0.5–0.75 mm вдоль краев образца.

Для выбора режимов работы (во избежание сильного влияния электролиза) исследовано удельное электросопротивление СКВ ρ_{scw} в интервале $T = 673–773$ K, $P = 20.22–34.17$ MPa при различных значениях U на электродах. В экспериментах была использована дистиллированная вода, которая в подогревателе подвергалась вторичной дистилляции. Получена экспоненциальная зависимость ρ_{scw} (k $\Omega \cdot$ m) от удельного объема СКВ v_{scw} (cm³/g), которая слабо зависит от T и U . При $T = 673$ K и $U = 50$ V: $\ln \rho_{scw} = (0.79 \pm 0.03)v_{scw} - (2.7 \pm 0.2)$. С учетом этих данных эксперименты с Zn были проведены при 673 K и начальном давлении СКВ $P_0 \approx 23$ MPa.

Условия и результаты опытов представлены в таблице: напряженности постоянного электрического поля E между электродами; давление P_{scw} при $t = 51$ s — времени, начиная с которого рост

давления близок к линейному; время опыта t_e ; начальная молярная плотность СКВ $d_{scw,0}$; начальная масса цинкового электрода m_0 ; $n_{Zn,ox}$ – количество Zn, окисленного в опыте, по результатам взвешивания образца и измерения количества образовавшегося H_2 ; объем реактора, свободный для газа и воды V_{ri} ; количество электричества перенесенного за время опыта $Q = \int_0^{t_e} I(t)dt$; количество Zn, окисленного по реакции $Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$ в результате электролиза $n_{Zn,e} = Q/2F$, где F – постоянная Фарадея; константа скорости реакции k . Сравнение $n_{Zn,ox}$ и $n_{Zn,e}$ показывает, что влиянием электролиза можно пренебречь. Во всех опытах цинковый электрод после взаимодействия с СКВ сохранял свою форму. Исследование его поверхностного слоя с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с линейным детектором LYNXEYE показало образование ZnO (ICSD 065119).

Временную зависимость количества образовавшегося водорода $n_{H_2}(t)$ рассчитывали из данных $P(t)$ (рис. 1) по неидеальности взаимодействия в системе H_2-H_2O , справочных данных $P-V-T$ для воды и уравнения Редлиха–Квонга для бинарной газовой смеси аналогично [8]. Константу скорости реакции рассчитывали по уравнению

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = kv_m d_{scw}(t) S_{Zn}(t), \quad (1)$$

где v_m – средняя тепловая скорость молекул H_2O ; $d_{scw}(t)$ – молярная плотность СКВ в каждый момент времени, вычисляемая из данных по $n_{H_2}(t)$ и $d_{scw,0}$; $S_{Zn}(t)$ – геометрическая площадь цинкового электрода в каждый момент времени, вычисляемая также из данных по $n_{H_2}(t)$ с учетом реакции $Zn + H_2O = ZnO + H_2$ и в предположении равностороннего окисления, поскольку образец сохранял свою форму до конца эксперимента. При 673 К (см. таблицу) $k = (5.99 \pm 0.02) \cdot 10^{-9} + (6.99 \pm 0.08) \cdot 10^{-12}E$ (kV/m), т. е. постоянное электрическое поле увеличивает скорость окисления цинка СКВ на $\sim 0.1\%/(\text{kV/m})$.

Структуру образовавшегося оксида исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (рис. 2). Ранее [4,5] при окислении $\langle Zn \rangle$ в СКВ (671 К, 31.22 МПа, 23.48 mol/cm³) мы наблюдали образование порошка наночастиц ZnO со средним размером D_m около 60 nm. В опыте 1 (см. таблицу) при более низком давлении СКВ был получен плотный прочный слой наночастиц (рис. 2, a, b). Внешняя

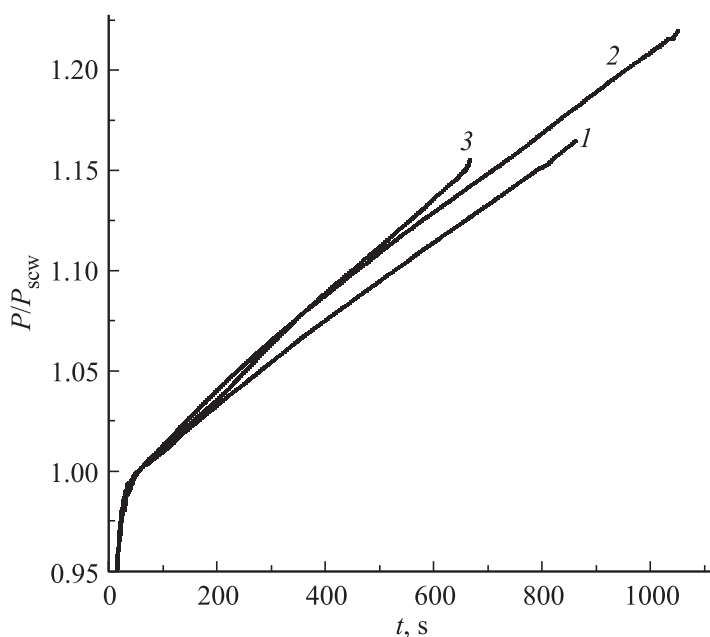


Рис. 1. Временные зависимости относительного давления (номера кривых соответствуют номеру опыта в таблице).

поверхность окисленного образца была светло-серого цвета в отличие от белых внутренних частей, поэтому их можно было легко различить при исследовании. Поверхностный слой ZnO (рис. 2, *a*) более плотный и сформирован равноосными наночастицами с $D_m = 50-100$ nm. На электронно-микроскопическом изображении внутренней части слоя ZnO (внутренняя часть скола образца, рис. 2, *b*) видно, что она более рыхлая, состоящая из наночастиц в виде коротких столбиков с соотношением осей $\approx 1/2$ и средним размером короткой оси ~ 100 nm. Отличие структуры поверхности и внутренних слоев, скорее всего, связано с тем, что образование ZnO на поверхности чистого металла происходило в условиях кинетического режима окисления, а внутренних слоев — в условиях диффузионного режима окисления. В [4,6] показано, что скорость образования ZnO пропорциональна плотности СКВ d_{scw} . Это может быть, в частности, связано с сильной зависимостью ионного произведения

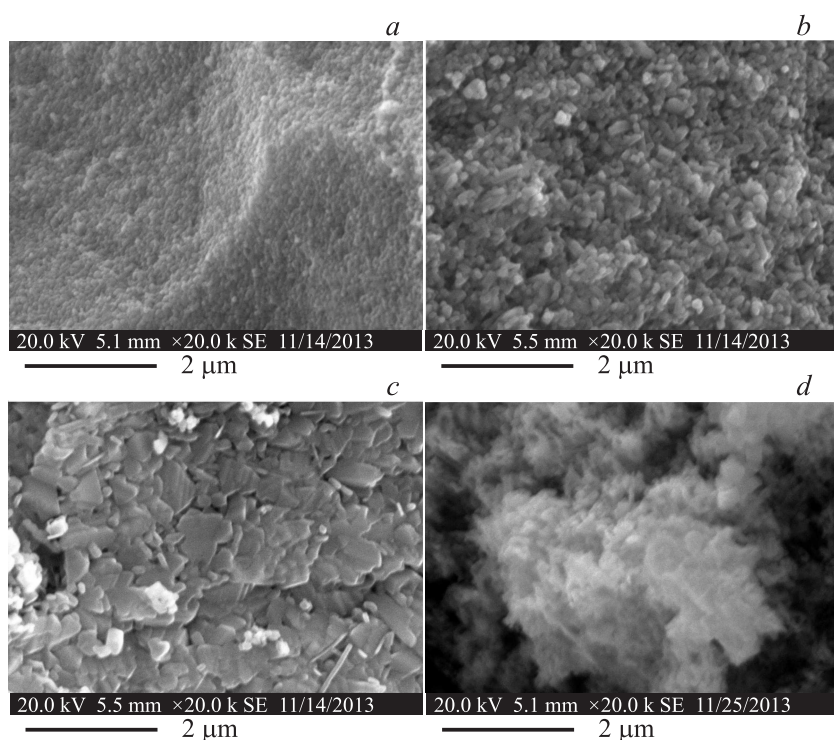


Рис. 2. Изображения ZnO, полученные на сканирующем электронном микроскопе: *a* — опыт 1 (см. таблицу), структура поверхности образца; *b* — опыт 1, структура внутренней части образца, обращенной к отрицательному электроду; *c* — опыт 2, *d* — опыт 3. Масштаб, указанный на фрагменте *a*, является общим для всех фрагментов.

воды K_w от плотности СКВ [9]. Так, $pK_w(671 \text{ К}, 31.22 \text{ МПа}) = -13.8$, что соответствует $pK_w(304 \text{ К}, p_s)$ для жидкой воды, где p_s — давление насыщения, а для опыта 1 $pK_w(673 \text{ К}, 23.22 \text{ МПа}) = -20.6$. Поскольку окисление Zn в 3 раза более плотной СКВ приводит к большему диффузионному потоку молекул H_2O к поверхности Zn, к значительно большей ионной растворимости и ионному переносу, то возрастает скорость зародышеобразования и формируется оксид с более рыхлой структурой, вплоть до образования нанопорошка.

Структура внутренней части слоя ZnO со стороны, обращенной к катоду, в опыте 2 (см. таблицу) показана на рис. 2, *с*. Морфология кристаллов ZnO в опыте 2 ($E = 146 \text{ kV/m} = 598 \text{ V/4 mm}$) отличается от их морфологии в опыте 1. Получены наночастицы пластинчатой формы с толщиной около 50 nm и средним размером по плоскости около 300 nm. Причем наибольшей плоскостью пластины расположены поперек направления электрического поля.

Структура поверхностного слоя ZnO в опытах 2, 3 (см. таблицу) отличается от опыта 1 большим D_m равноосных наночастиц ($\sim 100 \text{ nm}$) и рыхлостью (рис. 2, *б*). Как уже было отмечено выше, увеличение диффузии молекул H_2O и ионного переноса с ростом d_{scw} приводит к разрыхлению слоя ZnO. В условиях постоянного электрического поля электродиффузия усиливает ионный перенос и соответственно ведет к разрыхлению структуры ZnO.

Дальнейшее увеличение $E = 286 \text{ kV/m} = 572 \text{ V/2 mm}$ (опыт 3) приводит к особенно сильному разрыхлению структуры внутренней части слоя ZnO (рис. 2, *д*), обращенной к катоду. Кристаллы ZnO в этом случае представляют собой равноосные наночастицы с $D_m \approx 100 \text{ nm}$. Видно, что каналы (пустоты) направлены в глубину слоя ZnO. Пространственное распределение наночастиц в стенках каналов напоминает дендритные структуры. Это может быть связано с тем, что в вершинах нанокристаллического многогранника E много выше, что приводит к увеличению скорости зародышеобразования в таких местах и образованию в конечном итоге ажурных пространственных структур. Подобное явление при росте снежинок в сильных электрических полях при $U \geq 600 \text{ V}$ было обнаружено в [10]. С обратной стороны образца (опыты 2, 3) структура внутренней части ZnO подобна той, что получена в опыте 1 (рис. 2, *б*). Это согласуется с пространственным распределением E , рассчитанным с помощью программного комплекса ANSYS.

Установлено, что окисление массивного образца Zn сверхкритической водой при 673 K и 23 MPa в постоянном электрическом поле и без него приводит к образованию наноструктурированного керамического слоя ZnO с сохранением формы образца. Рост напряженности электрического поля способствует разрыхлению этого слоя и изменению морфологии наночастиц. Определена зависимость константы скорости окисления от напряженности поля. Получена экспоненциальная зависимость удельного электросопротивления СКВ от удельного объема.

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

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-08-00119) и программы ОЭММПУ (проект 4.2).

Список литературы

- [1] *Wang Z.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. R829.
- [2] *Dai S., Li Y., Du Z., Carter K.R.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. N 4. P. D156.
- [3] *Wang D., Meng X.Q., Chen Z.Q., Fu Q.* // Physica. E. 2008. V. 40. N 4. P. 852.
- [4] *Востриков А.А., Шишкин А.В., Тимошенко Н.И.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 1. С. 60.
- [5] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 48. P. 161.
- [6] *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 48. P. 154.
- [7] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Сокол М.Я.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 7. С. 16.
- [8] *Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я.* // Сверхкрит. флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
- [9] *Marshall W.L., Franck E.U.* // J. Phys.Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 295.
- [10] *Libbrecht K.G., Tanusheva V.M.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. N 1. P. 176.