

05

Синтез наноструктур окиси цинка при окислении Zn суб- и сверхкритической водой

© А.А. Востриков, А.В. Шишкин, Н.И. Тимошенко

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

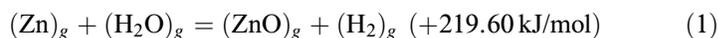
Поступило в Редакцию 4 июля 2006 г.

Обнаружено, что твердый $(Zn)_S$ и жидкий $(Zn)_L$ окисляются водой с образованием наноструктур ZnO и водорода. Наибольшая скорость химической переконденсации водой (ХПВ) цинка реализуется при стремлении слева и справа к температуре плавления Zn с увеличением плотности сверхкритической воды. Процесс ХПВ начинается с образования кластеров $(ZnO)_n$: $(Zn)_{S,L} + nH_2O = [(Zn)_{S,L} \cdot (ZnO)_n] + nH_2$ и последующего их роста при $n > 7$ в экзотермическом процессе эпитаксии на $(Zn)_S$ и коагуляции $(ZnO)_n$ в $(Zn)_L$. При ХПВ $(Zn)_S$ преимущественно образуются нанонити и наностержни, а $(Zn)_L$ — наночастицы. Обнаружен эффект увеличения скорости окисления $(Zn)_S$ при увеличении толщины слоя цинка, перешедшего в ZnO. Это объясняется саморазогревом и локальным плавлением $(Zn)_S$ в процессе ХПВ. При полной переконденсации пластин и цилиндров $(Zn)_S$ формируется высокопористая наноструктурированная керамика.

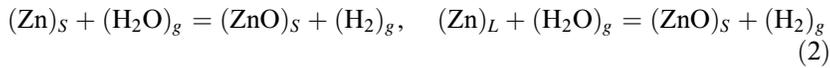
PACS: 81.07.Bc, 61.46.-w, 81.05.Dz, 86.30.D

Развитие методов и исследование механизмов управляемого синтеза наноструктур окиси цинка активно стимулируется перспективой их использования в электронной [1,2] и лазерной технике [3,4]. Для получения наноструктур ZnO используются различные газо- и жидкофазные методы [4–6].

В данной работе обнаружен и исследован синтез наноструктурированного ZnO в процессе окисления твердого $(Zn)_S$ и жидкого $(Zn)_L$ цинка суб- и сверхкритической водой. Предпосылкой для постановки этих исследований явилось то, что в газовой фазе реакция

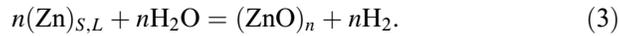


является эндотермической, а в конденсированной фазе интегральные реакции



протекают с выделением соответственно 145.7 и 152.9 kJ/mol. Это следует из справочных термодимических данных об энергетических параметрах реакций (1) и (2), которые включают следующие энергии: диссоциации $E_D(H_2-O) = 494.6$ kJ/mol, $E_D(Zn-O) = 275$ kJ/mol, сублимации $E_s(Zn) = 130.7$ kJ/mol, $E_s(ZnO) = 496$ kJ/mol [7], плавления $E_m(Zn) = 7.2$ kJ/mol.

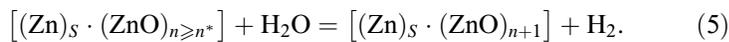
Большая величина теплового эффекта реакций (2), связанная с высокой энергией конденсации ZnO, обеспечивает возможность формирования кластеров $(ZnO)_n$ при коллективном взаимодействии ограниченного числа атомов Zn и молекул H_2O :



Критический размер кластера $n = n^*$, начиная с которого реакция (3) становится экзотермической, легко оценить, используя известные [8] размерные зависимости удельной энергии сублимации (образования) кластеров $E_s(n)$. Общим для $E_s(n)$ является резкий рост E_s с увеличением n и выходом при $n = 20-30$ на предельное значение для массива вещества. Полагая, что при $2 \leq n \leq 8$ $E_s((ZnO)_n) = 0.1E_s(ZnO) \cdot n$, для реакции (3) можно записать

$$n^* = \frac{E_s(Zn) + E_D(H_2 - O) - E_D(Zn - O) - (n^*)^{-1}E_s((Zn)_S - (ZnO)_{n^*})}{0.1E_s(ZnO)}. \quad (4)$$

Полагая (из-за отсутствия данных) энергию связи $(ZnO)_{n^*}$ с $(Zn)_S$ равной нулю, получим $n^* \approx 7$. В действительности эта энергия может быть сравнима с величиной $E_s(Zn)$. Для $(n^*)^{-1}E_s((Zn)_{S,L} - (ZnO)_{n^*}) = E_s(Zn)$ из (4) имеем $n^* \approx 4$. Кластеры столь малого размера будут обладать высокой подвижностью в $(Zn)_L$, что инициирует их коагуляцию в наночастицы. В $(Zn)_S$ основным механизмом роста наноструктур может быть эпитаксия:



Процесс образования и роста $(ZnO)_n$ в конденсированном цинке, по-видимому, можно рассматривать в рамках классической модели

конденсации, учитывая при этом размерные свойства кластеров (см., например, [9]). Поскольку в процессе, определяемом реакциями (3), (5), пересыщение возникает и поддерживается в результате окисления цинка водой, мы назвали этот процесс химической перекоденсацией водой (ХПВ).

В данной работе предложено несколько способов получения наноструктур ZnO в процессе ХПВ твердого и жидкого цинка. Первый способ — это перекоденсация цинка в насыщенном паре воды при фиксированных давлении воды P_w (плотности n_w) и температуре реактора T_R . Образец твердого цинка размещали в трубчатом реакторе, выполненном из нержавеющей стали. Затем в реактор подавалась вода в количестве, обеспечивающем насыщение воды в процессе ХПВ. После заправки цинком и водой реактор быстро нагревали до заданной величины T_R , которую поддерживали в течение времени t .

Второй способ отличается от первого тем, что окислитель — пар ($T_R < T_w^* = 647 \text{ K}$ — критическая температура воды) или флюид ($T_R \geq T_w^*$) воды впрыскивался из форкамеры в предварительно нагретый реактор с образцом цинка. Объем форкамеры существенно превышал свободный объем реактора. При впрыске избыточного количества пара воды он частично конденсировался в реакторе ($T_R < T_w^*$). В этих случаях, после закрытия напускного клапана между форкамерой и реактором, в реакторе устанавливалось давление насыщения. Однако в процессе ХПВ в некоторый момент времени t жидкая вода могла быть израсходована. Далее процесс ХПВ протекает уже при непрерывном уменьшении n_w . Аналогичная ситуация возникала сразу при $T_R \geq T_w^*$.

Третий способ — это непрерывная прокачка пара или флюида воды через слой частиц или расплав цинка в реакторе. Использование проточного реактора обеспечивает постоянство n_w и массы Zn в реакторе, а образующийся в реакциях (3), (5) водород непрерывно выводится из реактора вместе с непрореагировавшей водой.

Принципиальная схема экспериментальных стендов с реакторами проточного и периодического действия описана в работах по взрывному окислению и конверсии углеводородов в сверхкритической воде [10,11]. Основными параметрами процесса ХПВ цинка, которые измерялись в данной работе, являются давление, температура, масса M_{Zn} и M_{ZnO} , а также параметры получаемых наноструктур ZnO. Давление измерялось мембранными тензодатчиками, температура — хромель-алюмелевыми термопарами с помощью компьютера. Нагрев реактора осуществлялся

Эксперимент №	T_R , К	$P_{w,0}$, МПа	$n_{w,0}$, g/cm ³	$n_{w,f}$, g/cm ³	M_{Zn} , г	ΔM_{Zn} , г	$q_{H_2} \cdot 10^2$, mol	t , s	$V \cdot 10^4$, g/s
Твердый цинк									
1*	546	5.76	0.0295	0.0295	2.1693	0.1177	0.180	3420	0.43
2*	576	8.96	0.0485	0.0485	2.5262	1.0423	1.594	14580	0.90
3*	599	12.21	0.0717	0.0717	2.1693	0.7193	1.101	2700	3.31
4	608	13.71	0.0844	0.0844	16.6876	3.2636	4.991	1250	32.5
5	626	15.13	0.0861	0.0342	16.4720	3.0203	4.619	1140	32.9
6	671	31.22	0.4227	0.3107	12.7077	4.6839	7.163	347	167.8
Жидкий цинк									
7**	705	12.36	0.0448	0.0226	12.9163	0.9187	1.405	1000	11.5
8**	744	25.79	0.1039	0.0805	12.3059	0.9741	1.489	806	15.1
9**	709	29.53	0.1612	0.1407	12.0615	0.8560	1.309	630	17.0
10	921	30.85	0.0823	0.0445	12.5946	1.5582	2.383	1026	18.9
11	840	28.42	0.0882	0.0363	13.7235	2.0944	3.230	1014	26.0
12	793	28.36	0.0997	0.0220	12.3907	3.2263	4.934	925	43.4
13	694	21.51	0.0999	0.0152	12.7389	3.5095	5.367	985	44.4

внешним омическим подогревателем с использованием термопрограмматора. Производство водорода измерялось с помощью квадрупольного масс-спектрометра так, как это описано в [10].

Образцы цинка специальной формы (пластинки, цилиндры) изготовлялись из расплава цинка марки „Ч“. После механического удаления оксидной пленки (в ряде отмеченных ниже случаев без удаления) измеряли их геометрические размеры. Масса Zn, перешедшего в ZnO, определялась по результатам взвешивания образцов до и после эксперимента. Анализ структуры, элементного состава образцов ZnO и функции распределения наночастиц $(ZnO)_n$ по размерам осуществлялся с помощью электронного просвечивающего микроскопа (ТЕМ) высокого разрешения JEM-2010, оборудованного рентгеноспектральной системой атомного анализа, и сканирующего электронного микроскопа (SEM) LEO 420, с использованием методики омеднения наночастиц для усиления контрастности.

В таблице приведены параметры, характеризующие условия и конечные результаты процесса ХПВ твердого (эксперименты 1–6) и жидкого (эксперименты 7–13) цинка. Эксперименты 1–3 проведены

с образцами цилиндрической формы (диаметр 6 mm, геометрическая площадь $S_{1,3} = 3.31$ и $S_2 = 3.11 \text{ cm}^2$) при предварительной заливке воды в реактор. Эксперименты 4–6 проведены с образцами в виде пластинок (толщиной 2 mm и площадью соответственно 28.48, 25.50 и 19.05 cm^2) при впрыске пара (эксперименты 4, 5) и флюида (6) воды в предварительно нагретый реактор. Эксперименты 7–13 соответствуют окислению жидкого цинка (площадь поверхности расплава в кювете $S_{7-13} = 8.19 \text{ cm}^2$) при впрыске флюида воды в предварительно нагретый реактор. При этом эксперименты 7–9 проведены с образцами цинка, которые после отливки не очищались от оксидной пленки. В таблице приведены также начальная $n_{w,0}$ и конечная $n_{w,f}$ плотность пара (флюида) воды в реакторе при температуре T_R , масса цинка ΔM_{Zn} , перешедшего в ZnO, количество образовавшихся при ХПВ цинка молей водорода q_{H_2} , продолжительность процесса окисления t при T_R и скорость производства ZnO $V_{ZnO} = M_{ZnO}/t$.

На рис. 1 показаны снимки нескольких образцов наноструктур ZnO, полученных в разных условиях. Из анализа этих, а также полного набора снимков сделаны следующие выводы. В процессе ХПВ $(Zn)_S$, особенно при низких значениях T_R , преимущественно образуются нанонити и наностержни длиной до $50 \mu\text{m}$. Это иллюстрирует верхний левый снимок образца ZnO, полученного в эксперименте 1. При этом рост нанокристаллов ZnO происходит в направлении $[001]$. Это соответствует выводам [12], где показано, что скорость роста кристалла ZnO в направлении $[001]$ максимальная, т.к. на грань (001) выходят вершины координационных полиэдров. В условиях эксперимента 3 (см. таблицу) из цилиндра Zn был получен керамический цилиндр ZnO, составленный из равноосных кристаллов (100–800 nm) со сходной огранкой и характеризующийся наличием нано- и микропор. При окислении $(Zn)_S$ сверхкритической водой (эксперимент 6) синтезированы равноосные (20–100 nm) и дендритовидные (среднее сечение 100 nm, длина до 2000 nm) наноструктуры, которые образованы плоскими дефектами по кристаллографическим плоскостям (001) и (100) . Эту структуру можно представить в виде параллельной упаковки плоских микроблоков, контактирующих по указанным плоскостям.

На наночастицах ZnO, полученных в процессе ХПВ $(Zn)_S$ и $(Zn)_L$ при $T_R > T_w^*$, часто наблюдается эффект Муара (Moire) (см. рис. 1). Измерения межплоскостного расстояния, выполненные с использованием двумерного Фурье-преобразования, показали наличие в ZnO кластеров $(Zn)_n$ размером менее 2.5 nm.

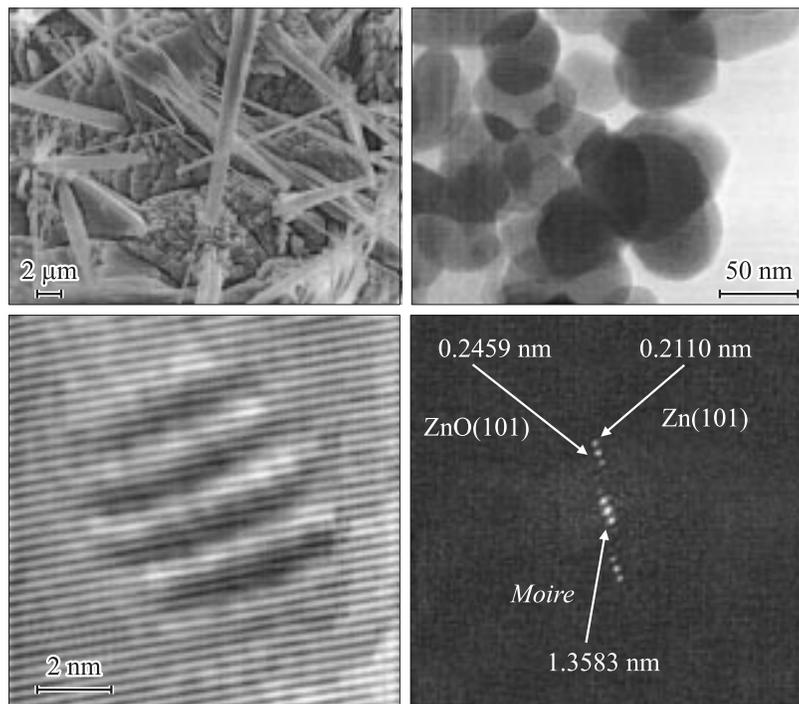


Рис. 1. Изображения структур ZnO, полученные на электронном микроскопе. Вверху: микро- и наностержни ZnO, синтезированные при окислении $(Zn)_S$ субкритической водой; наночастицы ZnO, синтезированные при окислении $(Zn)_L$ сверхкритической водой. Внизу: кластер Zn в наночастице ZnO и расшифровка эффекта Муара (Moire).

В процессе ХПВ $(Zn)_L$ синтезировались только наночастицы, параметры которых не зависели от величины T_R . Характерный снимок таких частиц показан на рис. 1 (вверху справа). Функция распределения наночастиц по размерам широкая: 1.5–150 nm, средний размер ~ 60 nm. На снимках отчетливо прослеживается ступенчатый рост нанокристаллов.

Из электронно-микроскопических исследований образцов ZnO следует, что реакция (5) является основной в процессе ХПВ $(Zn)_S$. При этом эпитаксиальному росту нанонитей и наностержней способствует

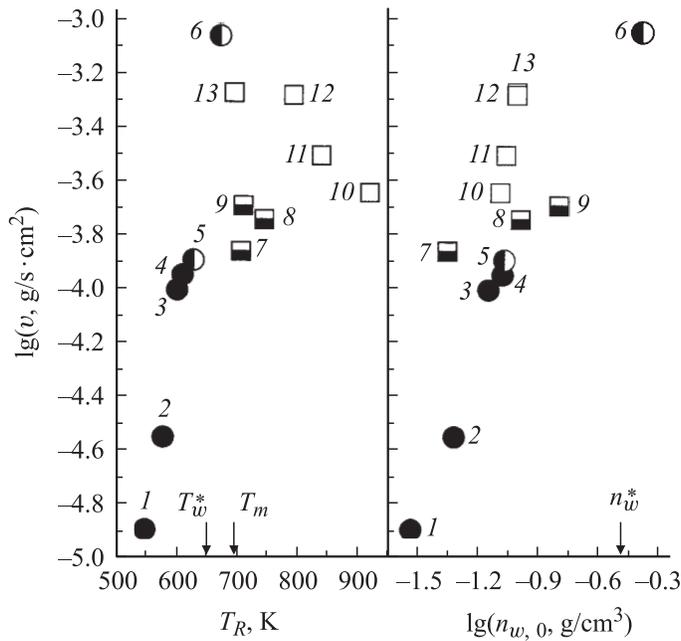


Рис. 2. Зависимость средней удельной скорости образования ZnO от температуры реактора и плотности водяного пара (флюида). Номера точек соответствуют номеру эксперимента в таблице.

близость кристаллографических параметров Zn и ZnO. При локальном плавлении $(Zn)_S$ (см. ниже) и в расплаве цинка доминирует коагуляция зародышей $(ZnO)_{n^*}$ и конденсация их на растущих кристаллах, что приводит к образованию равноосных кристаллических наночастиц ZnO. Эти механизмы хорошо объясняют полученные зависимости удельной скорости образования ZnO $v_{ZnO} = V_{ZnO}/S$ от T_R и n_w .

На рис. 2 показаны зависимости v_{ZnO} от T_R и стартовой плотности воды $n_{w,0}$. Видно, что в экспериментах 10–13 с очищенным расплавом Zn наблюдается резкий рост v_{ZnO} с увеличением $n_{w,0}$ несмотря на сильное уменьшение n_w в процессе ХПВ (см. таблицу). При этом влияние T_R незначительно. Это указывает на то, что синтез наночастиц ZnO определяется многочастичной реакцией (3). При этом с увеличе-

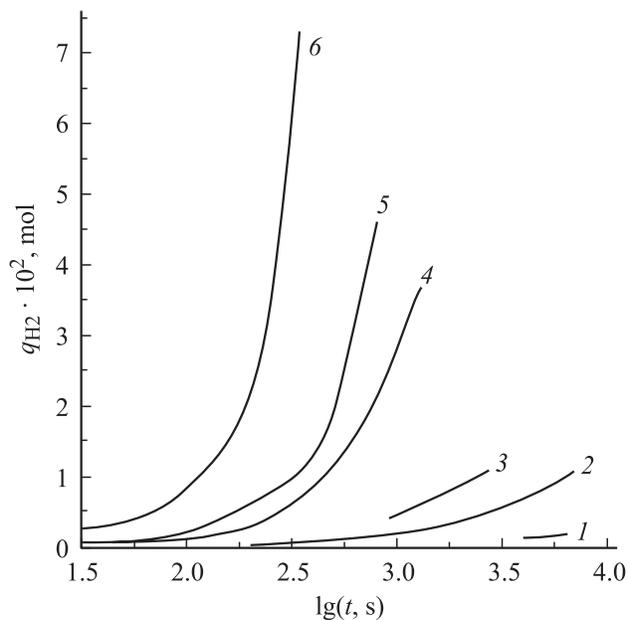


Рис. 3. Зависимость производства водорода при окислении твердого цинка от времени. Номера кривых соответствуют номеру эксперимента в таблице.

нием T_R скорость образования зародышей $(ZnO)_{n^*}$ может падать [8], но, очевидно, увеличивается их подвижность. Зависимость $v_{ZnO}(n_{w,0}, T_R)$ для неочищенного $(Zn)_L$ (точки 7–9) отличается от предыдущих экспериментов. По-видимому, дальнейшее окисление неочищенного от окисла Zn в этих условиях определяется параметрами затравки.

На рис. 1 видно, что скорость процесса ХПВ $(Zn)_S$ увеличивается с ростом T_R и $n_{w,0}$ (см. точки 1–6 на рис. 2). При этом в экспериментах 5, 6 n_w непрерывно уменьшалась (см. таблицу), но, несмотря на это, скорость окисления непрерывно увеличивалась. Этот эффект хорошо виден на рис. 3, где показаны зависимости количества водорода $q_{H_2}(t)$, образовавшегося в процессе ХПВ $(Zn)_S$. Эти зависимости получены с использованием результатов данной работы и $P-V-T$ измерений в системе H_2O-H_2 [13]. Увеличение v_{ZnO} с ростом T_R и t видно на рис. 3. Это удивительно, поскольку с ростом t сильно увеличивается

h — толщина слоя ZnO и, как следствие, должна сильно уменьшаться S^* — площадь Zn, доступная для молекул воды. Мы предполагаем, что причиной повышения $v_{\text{ZnO}}(t, T_R)$ с ростом t и T_R является увеличение удельного объема при переходе от $(\text{Zn})_S$ к $(\text{Zn})_L$ и ZnO. При низких температурах наноструктуры ZnO, возможно, разрывают поверхность Zn с образованием большого количества микротрещин. При $T_R \rightarrow T_m$ возникает эффект локального плавления и вытеснения жидкого Zn на поверхность ZnO. Этому способствуют очень низкая $E_m(\text{Zn})$, сильное уменьшение S^* и высокий тепловой эффект реакции (5) и коагуляции $(\text{ZnO})_n$. Например, при $v_{\text{ZnO}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ тепловыделение составляет $w = 1.11 \text{ W/cm}^2$, а время перехода монослоя $(\text{Zn})_S$ в ZnO не превышает 1 ms. В этих условиях процесс горения цинка в воде инициирует саморазогрев (автоускорение процесса ХПВ). Действительно, скачки T_R нами регистрировались при прокачке сверхкритической воды через $(\text{Zn})_L$ при $P_w \approx 30 \text{ МПа}$ и $T_R = T_m$.

Используя данные о dq_{H_2}/dt при равных значениях h и уравнение Аррениуса, были получены значения энергии активации E_A процесса ХПВ $(\text{Zn})_S$. Оказалось, что с ростом h от 40 до 170 μm значения E_A увеличиваются от 131 до 195 kJ/mol.

Таким образом, процесс ХПВ Zn обеспечивает возможность управляемого синтеза наноструктур из ZnO. Возможно формирование керамического теплозащитного покрытия из ZnO непосредственно при сжигании углеводородных топлив в различного типа двигателях. Важным направлением может стать производство водорода в процессе ХПВ цинка и других веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-17982) и президиума РАН (грант 8.10).

Список литературы

- [1] Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E. et al. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. N 10. P. 2586–2590.
- [2] Zhang G., Zhang Q., Pei Y., Chen L. // Vacuum. 2004. V. 77. N 1. P. 53–56.
- [3] Okada T., Kawakami M., Hartanto A.B., Nakata Y. // Proc. SPIE. 2003. V. 4977. P. 362–368.
- [4] Wang Z.L. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. R829–R858.
- [5] Zhang X.N., Li C.R., Zhang Z. // Appl. Phys. A. Mat. Sci. Process. 2006. V. 82. N 1. P. 33–37.

- [6] *Shang Y.Z., Liu H.L., Hu Y.* // J. Disper. Sci. Tech. 2006. V. 27. N 1. P. 1–3.
- [7] *Макаров А.В., Збежнева Н.Г., Коваленко В.В., Румянцева М.Н.* // Неорган. матер. 2003. Т. 39. № 6. С. 705–709.
- [8] *Vostrikov A.A., Drozdov S.V., Rudnev V.S., Kurkina L.I.* // Comp. Mat. Sci. 2006. V. 35. P. 254–260.
- [9] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 98. № 2. С. 222–232.
- [10] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А.* // Известия АН. Сер. хим. 2001. № 8. С. 1406–1408.
- [11] *Востриков А.А., Псаров С.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 3. С. 24–30.
- [12] *Li W.-J., Shi E.-W., Zhong W.-Z., Yin Z.-W.* // J. Crystal Growth. 1999. V. 203. Is. 1–2. P. 186–196.
- [13] *Seward T.M., Franck E.U.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2–7.