УДК 661.847.92+542.468+544.77.023.523

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДА ЦИНКА В ДО-И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

©2018 г. Ю.Д. Ивакин*, М.Н. Данчевская, Г.П. Муравьева

Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*Ivakin@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 31.07.2018 г.

Методом электронной микроскопии исследовано формирование дисперсного состава мелкокристаллического порошка в ходе рекристаллизации оксида цинка в водной среде при 100—400 °C. Установлено, что в конденсированной воде процесс рекристаллизации затруднен, но протекает в среде воды в состоянии пара или сверхкритического флюида в присутствии активатора (хлорида аммония). При температурах до 300 °C рекристаллизация происходит под действием внесенного активатора, а при 300—400 °C. — благодаря совместному действию активатора и термоактивации поверхностного слоя кристаллов. В процессе рекристаллизации монодисперсный порошок ZnO со средним размером кристаллов 0,184 мкм превращается в полидисперсный с несколькими компонентами распределения и средними размерами от 0,08 до нескольких микрон.

Ключевые слова: оксид цинка, рекристаллизация, мелкокристаллический оксид цинка, до- и сверхкритическая водная среда, твердофазная подвижность в водной среде, распределение по размерам.

введение

Ранее методом анализа изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), были изучены особенности распределения микрокристаллов по размерам при индуцированном зародышеобразовании, росте кристаллов корунда и перераспределении их массы в среде сверхкритического (СК) водного флюида [1, 2]. Поиск элементарных составляющих, названных компонентами распределения, и исследование зависимости параметров распределения компонентов от условий синтеза были выполнены методом деконволюции в построенном экспериментальном распределении по размерам частиц с помощью логнормальной функции.

В настоящей работе исследован механизм изменения дисперсности (рекристаллизации) оксида цинка в среде водного флюида при 100—400°С в присутствии добавки хлорида аммония. Рекристаллизация оксида цинка при термопаровой обработке (обработке в среде низкой плотности — водяном паре, ТПО) была обнаружена ранее [3, 4] и представляет собой пример твердофазного превращения в среде до- и сверхкритического водного флюида [5]. В работах [1, 6—9] возникновение твердофазной подвижности структуры оксидов металлов в водной среде при повышенных температурах объясняется большим числом актов гидроксилирования — дегидроксилирования с разрывом и восстановлением связей Ме—OH в условиях установившегося квазиравновесия. Такая подвижность аналогична [6] подвижности структуры оксида на воздухе или в вакууме в температурной области выше температуры Таммана ($T_{\rm T}$) [10], в которой за счет обратимого разрыва—образования связей Ме—О ускоряются процессы диффузии на поверхности и в объеме кристаллов. Квазиравновесное состояние структуры оксида в водной среде сопровождается образованием и разрывом более слабых связей Ме—OH, благодаря чему, температурная область появления твердофазной подвижности оксида значительно понижается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы оксид цинка, марки «х. ч. для люминофоров» производства завода «Красный Химик» СПБ, хлорид аммония марки «ч. д. а.», а также кристаллический иод.

Обработку оксида цинка проводили в автоклаве (высота 15 см, объем 17 см³) при 100—400 °С. Контейнер с крышкой на свободной посадке располагался в автоклаве на подставке. При температурах 100—300 °С использовали контейнер из тефлона, а при 300—400 °С — из нержавеющей стали. Тефлоновые контейнеры предварительно промывали разбавленной соляной кислотой, затем подвергали троекратному кипячению в дистиллированной воде и высушивали на воздухе при 100—120 °С. Автоклавы и контейнеры из нержавеющей стали очищали механически, тщательно промывали и прогревали на воздухе до 400 °С.

Обработку оксида цинка проводили при до- и сверхкритическом состоянии водной среды с коэффициентами заполнения свободного пространства автоклавов 0,07 или 0,2. При ТПО или обработке в сверхкритическом водном флюиде вода или водный раствор (аммиака или другого растворенного соединения) заливали на дно автоклава ниже контейнера на подставке. При увеличении залито-го объема воды с нагревом автоклава полностью исключена возможность переливания ее внутрь контейнера. При коэффициентах заполнения автоклава 0,07 и 0,2 вся вода переходит в паровую фазу при температурах 324 и 370 °C соответственно, а давление пара воды изменяется от 0,1 МПа при 100 °C, соответственно, до 16,4 и 26,8 МПа при 400 °C [11].

Обработку оксида цинка в гидротермальных условиях (ГТУ) проводили при температурах ниже 370 °С. В контейнер (объемом 5 см³) помещали 1 г оксида цинка и 1 мл дистиллированной воды или водного раствора, после перемешивания которых образовывалась и сохранялась без расслоения густая суспензия. Вне контейнера на дно автоклава заливалась вода до суммарного коэффициента заполнения свободного объема 0,2. В ходе обработки при таком заполнении автоклава обеспечивалось сохранение конденсированной воды во вкладыше. Автоклав нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 6 ч. После завершения нагрева автоклав охлаждали благодаря погружению нижней части в воду на глубину 2 см. Пар воды конденсировался на дне автоклава и продукт обработки оставался во вкладыше сухим. Полученный образец высыпали из вкладыша и исследовали физико-химическими методами.

При исследовании активирующего действия хлорида аммония основные эксперименты были выполнены при содержании в реакционной среде 0,46 мольн. % NH₄Cl (0,3 мас. %) от массы оксида. Оксид цинка пропитывали в стакане из полипропилена водой или водным раствором NH₄Cl при отношении масс раствора и оксида цинка 1:1,5. Образовавшуюся суспензию перемешивали при обработке в ультразвуковой ванне (AOYUE 9080, мощность 600 Вт, частота 50—60 Гц) в течение 30 мин. Затем суспензию сушили на воздухе при температуре ≤70 °C. Высохшую массу измельчали в агатовой ступке и просеивали через капроновое сито с размером ячеек 300 мкм.

При обработке в водяном паре в присутствии иода крупинку I_2 , составляющую 0,36 мол. % от ZnO, помещали вместе с водой на дно автоклава вне контейнера.

Фазовый состав и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли с помощью дифрактометра STOE IP с СиКα-излучением. Размеры OKP (*D*_{ОКР}, нм) рассчитывали по формуле Шеррера для трех кристаллографических направлений 100, 002 и 101, а затем усредняли. Морфологию и размеры кристаллов анализировали с помощью сканирующего (JSM-6390LA) и просвечивающего (JEM-1011) электронных микроскопов (JEOL Ltd., Japan). Распределение по размерам кристаллов в исследуемых образцах определяли с помощью анализа изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе. При этом использовали несколько фотографий разных мест образца. В случае изометричных частиц характеристикой их размера являлся статистический диаметр [12]. Если частицы имели удлиненный облик или неправильную форму, то измеряли площадь контура изображения частицы. В этом случае из средней площади контура частиц $S \pm \Delta S$ по формуле $d = (4S/\pi)^{1/2}$ рассчитывали средний эквивалентный диаметр частицы $d_{3KB} \pm \Delta d$, где $\Delta d = d_{3KB}(\Delta S/2S)$. Методика построения распределения кристаллов по размерам и его анализа с помощью логнормальной функции при компьютерной деконволюции подробно описана в [2, 13].

Результат измерений включает два вида средних размеров. Усреднение размеров всех частиц дает общий средний размер (D, мкм). Другой характеристикой дисперсности анализируемого порошка являются параметры компонентов логнормального распределения, найденные с помощью деконволюции. Каждый компонент распределения описывается средним размером кристаллов (d, мкм) и двумя параметрами, один из которых A (площадь под кривой) пропорционален числу частиц, а другой w (ширина распределения) характеризует форму функции и отражает однородность условий формирования кристаллов компонента. Достоверность определения числа компонентов и величина ошибки параметров каждого компонента зависят от объема выборки. Для монодисперсного порошка достаточно определить размеры около 1000 частиц. В случае нескольких компонентов распределения может потребоваться проведение измерений для 3—9 тыс. частиц (6-12 микрофотографий).

Условия обработки и характеристики образцов оксида цинка представлены в табл. 1. Здесь и далее чистый оксид цинка в исходном состоянии обозначается как ZnO, с нанесенным хлоридом аммония — ZnO*, пропитанный водой и высушенный — ZnO°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании оксида цинка в конденсированной воде (ГТУ), парах воды (ТПО) или в парах раствора аммиака (в том числе 25 %-ном NH₄OH) морфология и размер кристаллов не изменяются. Однако добавка в реакционную среду некоторых веществ приводит к рекристаллизации ZnO; далее эти вещества называются активаторами.

На рис. 1 показаны СЭМ-изображения мелкокристаллического оксида цинка, образовавшегося при обработке в среде водного флюида при 400 °C в присутствии 0,46 мольн. % NH₄Cl (*a*) и 0,36 мольн. % иода (δ). При сравнении с морфологи-

Таблица 1

		Содержание	Режим обработки		Характеристики образцов		
№ п/п	Оксид цинка	активатора, мольн. % в среде	среда	температура, °C; время, ч	число компонентов	<i>D</i> , мкм	<i>d</i> , мкм
1	ZnO, исх.	—	—	_	1	0,215±0,002	0,176±0,0007
2	ZnO*	0,46	Нанесение NH ₄ Cl	<70; 15	1	0,228±0,003	0,184±0,001
3	ZnO*	0,46	Пар воды	100; 0	1	0,214±0,02	$0,182 \pm 0,0004$
4	ZnO*	0,46	Пар воды	100; 6	3	0,277±0,002	$\begin{array}{c} 0,233 \pm 0,002 \\ 0,372 \pm 0,008 \\ 0,506 \pm 0,068 \end{array}$
6	ZnO*	0,46	Пар воды	140; 6	4	0,411±0,003	$\begin{array}{c} 0,088 \pm 0,006 \\ 0,40 \pm 0,01 \\ 0,336 \pm 0,005 \\ 0,95 \pm 0,18 \end{array}$
7	ZnO*	0,46	Пар воды	220; 6	4	0,574±0,004	$\begin{array}{c} 0,075 {\pm} 0,003 \\ 0,471 {\pm} 0,007 \\ 0,59 {\pm} 0,04 \\ 1,03 {\pm} 0,19 \end{array}$
8	ZnO°	_	Пар воды	220; 6	1	$0,247 \pm 0,002$	$0,201 \pm 0,001$
12	ZnO, исх.	—	Пар воды	300; 6	2	0,252±0,002	$\substack{0,207\pm 0,0006\\0,52\pm 0,04}$
13	ZnO*	0,46	Вода	300; 6	3	0,377±0,003	$\begin{array}{c} 0,124 {\pm} 0,009 \\ 0,075 {\pm} 0,001 \\ 0,195 {\pm} 0,004 \end{array}$
14	ZnO, исх.	0,46	Раствор NH₄Cl	300; 6	3	0,388±0,003	$\begin{array}{c} 0,87 {\pm} 0,08 \\ 0,319 {\pm} 0,005 \\ 0,49 {\pm} 0,03 \end{array}$
15	ZnO*	0,46	Пар воды	300; 6	3	0,524±0,003	$\begin{array}{c} 0,32 {\pm} 0,04 \\ 0,472 {\pm} 0,002 \\ 0,528 {\pm} 0,006 \end{array}$
17	ZnO*	0,46	Пар воды	340; 6	3	2,98±0,02	$\begin{array}{c} 1,76\pm1,31\\ 1,82\pm0,03\\ 4,09\pm0,19\end{array}$
18	ZnO*	0,46	Пар воды	360; 6	4	2,14±0,01	$\begin{array}{c} 0,40\pm 0,03\\ 1,67\pm 0,01\\ 2,36\pm 0,17\\ 6,12\pm 0,67\end{array}$
19	ZnO, исх.	_	Пар воды	360; 6	3	0,250±0,002	$0,200\pm0,001$ $0,346\pm0,004$ 0.52 ± 0.26

Условия обработки и компонентный состав образцов оксида цинка в отсутствие и в присутствии NH₄Cl в реакционной среде

№ п/п	Оксид цинка	Содержание активатора, мольн. % в среде	Режим обработки		Характеристики образцов		
			среда	температура, °C; время, ч	число компонентов	<i>D</i> , мкм	<i>d</i> , мкм
20	ZnO*	0,46	Пар воды	380; 6	4	2,80±0,02	$\begin{array}{c} 0,42{\pm}0,01\\ 2,01{\pm}0,01\\ 2,24{\pm}0,01\\ 5,13{\pm}0,16 \end{array}$
21	ZnO*	0,46	Пар воды	400; 6	4	1,38±0,02	$\begin{array}{c} 0,17\pm 0,02\\ 0,631\pm 0,004\\ 1,24\pm 0,04\\ 3,32\pm 0,48 \end{array}$

Окончание таблицы 1

ZnO*— замочен в растворе NH₄Cl, высушен на воздухе;

ZnO° — замочен в воде, высушен на воздухе.

ей исходного оксида цинка (рис. 2) видно, что размеры кристаллов многократно увеличились, кристаллы приобрели изометричную форму с гладкой поверхностью и огранкой, особенно хорошо выраженной у более крупных кристаллов. Активатор рекристаллизации может быть нанесен на поверхность исходных кристаллов ZnO или доставлен к ней через газовую фазу. Активация превращения через газовую фазу происходит, когда залитый на дно автоклава вне контейнера с ZnO водный раствор хлорида аммония, хлорида или ацетата цинка полностью испаряется (например, при температуре 400 °C — выше критической) и летучий продукт гидролиза — в данном случае соответствующая кислота — входит в состав среды, окружающей кристаллы ZnO. Аналогичное действие оказывает мелкий кусочек иода (рис. 16), помещенный на дно автоклава, за счет образования HI при взаимодействии с водой.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов на разных стадиях обработки оксида цинка с различным содержанием хлорида аммония в реакционной среде. После ТПО в течение 6 ч при 220 °С и содержании в среде 0,76 мольн. % NH₄Cl



Рис. 1. СЭМ-изображение оксида цинка, обработанного в водном флюиде при 400 °С в присутствии 0,46 мольн. % NH₄Cl (*a*) и 0,36 мольн. % иода (*б*)



Рис. 2. Морфология (*a*) и распределение по размерам кристаллов (*б*) исходного оксида цинка

«Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 13. № 4. 2018

79



Рис. 3. Дифрактограммы образцов на разных стадиях обработки оксида цинка с различным содержанием хлорида аммония в реакционной среде:

а, б — ZnO+0,76 мольн. % NH₄Cl после 6 ч TПО при 220 °C (б — штрих-диаграмма фазы (JCPDS 72-1444) Zn₅(OH)₈Cl₂×H₂O); в — ZnO+0,46 мольн. % NH₄Cl после 2 ч TПО при 100 °C; г — исходного ZnO, замоченного в растворе 0,46 мольн. % NH₄Cl и высушенного; д — исходного ZnO, замоченного в воде и высушенного; е — ZnO после 6 ч TПО при 400 °C в среде водного флюида и 0,36 мольн. % иода

наблюдаются интенсивные рефлексы (рис. 3 *a*) гексагональной структуры вюрцита, на фоне которых при изменении масштаба (рис. 3*б*) заметны слабые пики, совпадающие с линиями штрих-диаграммы фазы (JCPDS 72-1444) $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$. Интенсивность рефлексов этой фазы пропорциональна количеству добавленного хлорида аммония и заметно уменьшается при содержании 0,46 мольн. % активатора в среде (рис. 3в). Как следует из работы [14], эта фаза имеет структуру типа двойных гидроксидов и характерную морфологию в виде тонких лепестков или гексагональных пластин. На СЭМ-изображениях образцов оксида цинка она встречается редко и выглядит как пластинки или небольшие тонкие чешуйки на кристаллах с гладкой поверхностью. На дифрактограммах оксида цинка, пропитанного раствором 0,46 мольн. % NH₄Cl (рис. 3*г*) или дистиллированной водой и затем высушенного (рис. 3*д*), дифракционные пики примесных фаз или гидроксида цинка отсутствуют. Дифрактограмма (рис. 3*е*) оксида цинка, обработанного при 400 °C с добавлением иода (0,36 мольн. %), также не содержит дополнительных рефлексов.

Морфология и распределение по площади контура кристаллов оксида цинка в исходном состоянии показаны на рис. 2, после нанесения 0,46 мольн. % $\rm NH_4Cl$ — на рис. 4.1. Распределение в обоих случаях описывается однокомпонентной логнормальной функцией со средней величиной площади контура кристаллов 0,0243 ± 0,0002 мкм² (рис. 2) и 0,02685 ± 0,00009. Этим значениям площади соответствуют средние размеры кристаллов 0,176±0,0007 мкм для исходного состояния ZnO и 0,184±0,001 мкм для ZnO+0,46 мольн. % $\rm NH_4Cl$ (см. табл. 1).

На СЭМ-изображениях можно заметить, что после нанесения NH₄Cl исчезли наиболее мелкие и тонкие призматические кристаллы (рис. 2 и рис. 4.1). Благодаря этому средний размер кристаллов увеличился, а в остальном вид кристаллов не изменился. Нагревание оксида цинка с нанесенным активатором в среде пара воды до 100 °C не влияет на распределение кристаллов и средний размер. Однако выдержка в водяном паре при 100 °С приводит к изменению размера и формы кристаллов. На рис. 4.2 видно, что после 6 ч обработки размер кристаллов заметно увеличился, а форма кристаллов приблизилась к сферической. В распределении по размерам кристаллов (рис. 4.2) появились три компонента со средними размерами (0,233±0,002; 0,372±0,008 и 0,506±0,068 мкм), превышающими средний размер кристаллов с нанесенным активатором $(0,184\pm0,001$ мкм, рис. 4.1). Ширина распределения всех трех компонентов существенно уменьшилась благодаря повышению сферичности кристаллов. Приобретение кристаллами сферической формы и резкое падение размеров ОКР при нагревании оксида цинка с нанесенным активатором до 100 °C в среде водяного пара (табл. 2) свидетельствуют о появлении подвижности структуры кристаллов.

Перераспределение массы кристаллов, связанное с появлением подвижности их структуры, сначала проявляется в упомянутом выше образовании трех компонентов распределения и увеличении среднего размера кристаллов (рис. 4.2). Из данных рис. 5 видно, что в целом общий средний размер кристаллов увеличивается с ростом температуры ТПО от 100 до 400 °C (время обработки 6 ч). Пунктиром отмечен начальный общий средний размер кристаллов ZnO* (до TПО). Квадратными и треугольными точками показаны результаты для образцов, полученных в контейнере из тефлона и нержавеющей стали соответственно. Размер символов на графике превышает ошибку измерений. Можно отметить, что изменение материала контейнера не оказало заметного влияния на превращение оксида цинка. Зависимость общего среднего размера кристаллов от температуры TПО имеет два



а



4.1





Рис. 4. Морфология (*a*) и распределение по размерам кристаллов (*б*) образцов ZnO*: 4.1 — после нанесения активатора; 4.2 — после выдержки в течение 6 ч при температуре TПО 100 °C. На графиках приведен результат аппроксимации экспериментальных точек логнормальной функцией распределения; на вставках показано расположение точек относительно аппроксимирующих линий на хвостах распределения и приведены параметры аппроксимирующих функций

Таблица 2

Образец	<i>D</i> _{ОКР} , нм
ZnO*	49,1±1,4
ZnO* нагрет до 100 °С в водяном паре	41,2±1,2
ZnO* прогрет 6 ч при 100 °С в водяном паре	42,1±1,2

Размеры ОКР образцов оксида цинка

максимума — широкий и слабый около 220 °C и интенсивный максимум в области температур 300—400 °C.

На рис. 5 видно также, что обработка оксида цинка в конденсированной воде или ТПО в отсутствие активатора практически не приводит к рекристаллизации. Небольшое увеличение размера кристаллов над пунктирной линией может быть связано с влиянием неконтролируемых примесей.

Серым треугольником и расположенной на нем темной звездой отмечен размер кристаллов, образовавшихся в контейнере из нержавеющей стали после обработки в конденсированной среде при 300 °C оксида цинка с предварительно нанесенным хлоридом аммония в дистиллированной воде (серый треугольник) и исходного оксида цинка в среде водного раствора с тем же содержанием 0,46 мольн. % NH₄Cl от массы ZnO (темная звезда). Увеличение размера кристаллов составляет 36 % и 38 % по сравнению с TПО с нанесенным активатором. Это означает, что активированный перенос массы более эффективно



Рис. 5. Зависимость общего среднего размера кристаллов ZnO от температуры обработки оксида цинка в паровой (светлые символы) или конденсированной водной среде (затушеванные символы) в течение 6 ч в присутствии активатора или без него; материал контейнеров — тефлон или нержавеющая сталь. Квадратные символы при 110 °C соответствуют образцам, полученным при длительности обработки 20 ч



Рис. 6. Распределение по размерам кристаллов образца ZnO*, выдержанного 6 ч: $a - при 140 \degree C; \delta - 220\degree C$

происходит в среде водяного пара или водного флюида и затруднен в среде конденсированной воды.

Особенность распределения по размерам кристаллов при температурах 100—400 °С (рис. 6) заключается в появлении при 140 °С выделенного на оси размеров 4-го компонента w4 с мелкими кристаллами, средний размер которых составляет 0,07—0,1 мкм в области слабого максимума при 100—300 °С. Доля кристаллов этого компонента достигает максимума при 220—250 °С (рис. 66) и резко уменьшается около 300 °С. Их изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показаны на рис. 7.

При 320—340 °С 4-ый компонент w4 исчезает (рис. 8a), а при более высокой температуре, в области второго максимума общего среднего размера кристаллов, вновь появляется, но уже со средним размером кристаллов 0,2—0,4 мкм (рис. 8δ).



Рис. 7. ПЭМ изображение мелких кристаллов образца ZnO*, выдержанного 6 ч в среде водяного пара при температуре 220 °C



Рис. 8. Распределение по размерам кристаллов образца ZnO*, выдержанного 6 ч в среде водного флюида:

а — при 340 °С; б — при 360 °С

С теоретической точки зрения изменение размеров и формы кристаллов оксида цинка при нагревании дисперсного порошка во влажной атмосфере протекает по механизму, имеющему общие черты с превращениями других простых и сложных оксидов в аналогичных условиях [1, 5—8]. Основой механизма является возникновение твердофазной подвижности структуры кристаллов в условиях протекания обратимых процессов поглощения и выделения воды, сопровождающихся образованием и исчезновением гидроксильных групп в металлооксидной матрице (гидроксилирования—дегидроксилирования) при взаимодействии с окружающей водной средой [1].

О появлении твердофазной подвижности ZnO при нагревании в среде пара воды до 100 °C свидетельствует приобретение кристаллами формы, приближенной к сферической (рис. 1, рис. 4.2 по сравнению с рис. 2) и падение размеров ОКР (табл. 2), связанное с разупорядочением структуры. Появление подвижности структуры ZnO приводит к разделению всего множества кристаллов на перекрывающиеся по размерам подмножества, которые обнаруживаются в виде компонентов распределения по размерам кристаллов. Причем положение компонентов распределения и их вид изменяются в зависимости от условий ТПО. Однако важно, что кристаллы каждого компонента распределения эволюционируют как связанное подмножество в общей массе кристаллов, т. е. обладают объединяющим свойством определенной подвижностью структуры. Очевидно, как и в случае рекристаллизации мелкокристаллического корунда [2], различная подвижность структуры кристаллов компонентов приводит к переносу массы с более подвижной структуры на менее подвижную до тех пор, пока встречные диффузионные потоки не сравняются. Этот механизм соответствует поверхностному растеканию [15]. Другим механизмом переноса массы может быть коалесценция частиц с подвижной структурой [15].

Подвижность и характерная дефектность структуры при ТПО обусловлена, как уже отмечалось, высокими скоростями процессов гидроксилирования и дегидроксилирования. Основными дефектами, образующимися в этих процессах, кроме гидроксильных групп, являются кислородные вакансии и немостиковый ион кислорода [8, 16—18].

В условиях быстрого протекания процессов обмена молекулами воды с флюидной фазой возможно возникновение гидроксилированных микрообластей цинккислородной матрицы со структурой, соответствующей существующим модификациям гидроксида цинка, имеющим различную стабильность. Такая микрообласть является пространственным дефектом структуры оксида цинка и может рассматриваться как неустойчивый зародыш гидроксида цинка. Для Zn(OH)₂ в кристаллическом состоянии известно пять модификаций (обозначаются буквами α, β, γ, δ и ε) [19]. Из них в обычных условиях устойчивой является ε-модификация.

По литературным данным температуры разложения модификаций $Zn(OH)_2$ на воздухе расположены в области ниже 300 °C: 39 °C [19], 110—140 °C [20], 125—250 °C [21], 175—292 °C [22, 23]. Различная температурная устойчивость модификаций $Zn(OH)_2$ означает различное время жизни локально упорядоченных микрообластей, структурно близких к соответствующей модификации гидроксида. Здесь время жизни относится к промежутку между возникновением микрообласти в ходе появления гидроксильных групп и ее локальной перестройкой при обратимом дегидроксилировании.

Можно предположить, что подвижность структуры и перенос массы в условиях обратимой гидратации—дегидратации ZnO при температурах TПO ниже 300 °C обусловлены кратковременным образованием динамичных микрообластей с координацией, характерной для различных модификаций гидроксида цинка. В таком случае образование нескольких компонентов распределения по размерам кристаллов и эволюция каждого из них, как связанного подмножества, обусловлены дискретностью изменения времени жизни гидроксильных групп в твердой матрице. Малое время жизни микрообласти, определяющее большую скорость переноса массы, соответствует модификации $Zn(OH)_2$ с меньшей температурной устойчивостью.

Роль активирующей добавки заключается в создании повышенной дефектности, расширяющей спектр состояний поверхностного слоя кристаллов в процессе обратимого взаимодействия с водным флюидом. Активация превращения в присутствии NH₄Cl или иода происходит благодаря повышению концентрации OHгрупп при участии протонов соответствующей кислоты (появляющейся в результате гидролиза на поверхности или адсорбированной из газовой фазы) в образовании динамичных микрообластей и распространении их в объем кристалла. Нужно отметить, что нагрев оксида цинка сопровождается собственным термоактивированным образованием дефектов, благодаря которым при температурах выше 300 °C начинаются процессы поверхностной диффузии [24, 25] и при приближении к температуре Таммана ($T_{\text{Таммана}} = 0,5 T_{\text{пл}}$, K) появляется подвижность структуры кристаллов. Известно, что температура Таммана [10] на поверхности кристаллов ниже, чем в объеме; она называется также температурой Хюттига (Huttig) [26] и составляет ~0,3 $T_{\text{пл}}$ и для ZnO равна 674 K (401 °C).

Эффект увеличения активирующего действия NH_4Cl и резкого роста размера кристаллов (рис. 5), наблюдаемый при температурах выше 300 °C с приближением к температуре Таммана, является своеобразным аналогом эффекта Хэдвала [27, 28] — повышения реакционной способности твердых тел в области полиморфных превращений благодаря «увеличению подвижности единиц решетки» [28]. Резкое уменьшение среднего размера кристаллов около температуры Хюттига-Таммана (~400 °C) связано с тем, что более мощные процессы образования дефектов структуры оксида цинка при этих температурах [29, 30] нивелируют влияние активатора на дефектообразование и перенос массы.

Таким образом, подвижность структуры кристаллов и перенос массы при температурах 100—300 °C обусловлены действием активатора, а в области 300—400 °C — совместным действием активатора и собственной термоактивированной подвижности поверхностного слоя кристаллов.

Перенос массы в водной среде возможен также за счет растворения оксида цинка. Близкие данные о растворимости ZnO в воде при повышенных температурах и давлениях приведены в работах [31, 32]. Растворимость оксида цинка в водной среде крайне мала, около 0,3 мг/л. При повышении температуры растворимость мало меняется до 170 °C [31], а по другим данным до 350 °C [32], затем увеличивается при температурах около критической, но резко падает на 2,5 порядка в сверхкритической области вместе с резким падением плотности воды. Из этих данных следует, что переносом массы оксида цинка за счет растворения в сверхкритическом флюиде и в докритическом водяном паре можно пренебречь. При обычных условиях (атмосферном давлении и температуре окружающей среды) оксид цинка растворим в водных растворах аммиака и аммиачных солей [19]. Взаимодействие с раствором хлорида аммония используется в технике для извлечения ZnO из руды [33, 34]. Однако при повышенных температурах аммиакаты цинка неустойчивы и перенос массы происходит не через раствор, а благодаря твердофазной подвижности. При этом выше был сделан вывод, что перенос массы в среде водяного пара или флюида происходит более эффективно, чем в конденсированной воде.

Похожее влияние водной среды на скорость образования бемита наблюдалось [35] при ТПО гидраргиллита: $Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH + H_2O$. Причина может быть связана с тем, что гидроксилирование оксида происходит при диссоциативной адсорбции молекул воды, а в жидкой воде молекулы находятся в ассоциатах [36, 37]. Доля одиночных молекул H_2O в парах воды и тем более в водном флюиде существенно выше [38], благодаря чему гидроксилирование оксида не тормозится стадией разрушения ассоциатов H_2O конденсированной фазы. Поскольку превращение протекает в твердой фазе, состояние водной среды — конденсированное, парообразное, флюид — не имеет принципиального значения: от него зависит только скорость образования на границе раздела гидроксильных групп и их распространения в твердой матрице оксида.

Необходимо отметить особый характер появления обособленного 4-го компонента распределения с наиболее мелкими кристаллами. В отличие от компонентов других типов его положение на оси размера кристаллов меняется скачком при изменении механизма переноса массы при переходе в температурную область выше 300 °C: вместе с ростом объема перераспределяющейся массы увеличиваются средние размеры кристаллов этого компонента от 0,07-0,1 мкм до 0,2-0,4 мкм. Появление обособленного компонента распределения очевидно связано с процессами упорядочения на границе между подвижным слоем и расположенной под ним малоподвижной структуры кристалла-подложки. Упорядочение структуры, сопровождающееся дегидроксилированием в условиях ТПО, неоднократно наблюдалось при формировании простых и сложных оксидов [7, 8, 18, 39-43]. Наиболее ярко процесс проявляется в случае превращения аморфного кремнезема в кварц [9, 39, 40, 44]. Сначала при 400 °С и давлении водного флюида 20—30 МПа происходит разупорядочение структуры с увеличением содержания связанной воды в 3—15 раз [45, 46] — до 2—2,5 % [9] и даже 3,8 % [47]. Затем, благодаря появлению подвижности структуры кристаллов в условиях протекания обратимых процессов поглощения и выделения воды, упорядочение структуры вызывает

дегидроксилирование с образованием промежуточных фаз и заканчивается формированием структуры кварца [8, 9, 45]. При этом скорость процесса резко снижается, но сохраняется на низком уровне еще длительное время при совершенствовании структуры кварца в среде сверхкритического водного флюида с уменьшением в 3,3 раза содержания остаточных гидроксильных групп от 1000 до 300 ppm [9].

Образование обособленного компонента мелких кристаллов оксида цинка можно объяснить тем, что на границе между подвижным поверхностным слоем и более упорядоченной подложкой протекают два разнонаправленных процесса. Микрообласти с повышенным временем жизни локализуются на границе с кристаллом, наращивают его размер и увеличивают содержание гидроксильных групп в оставшемся подвижном слое. Микрообласти с меньшим временем жизни и повышенным содержанием гидроксильных групп коалесцируют в стационарные частицы, упорядочение структуры которых приводит к формированию кристаллов 4-го компонента. Размер таких кристаллов соответствует толщине и подвижности поверхностного слоя в температурных областях ниже 300 и выше 340 °C.

Таким образом, подвижное состояние структуры образцов оксида цинка связанно с обратимостью и высокими скоростями процессов гидроксилирования в условиях обработки в водной среде. При этом структура кристаллов приобретает характерную дефектность с остаточным содержанием гидроксильных групп. Подвижность такого состояния структуры проявляется при длительном хранении во влажном воздухе при 85 °C [48] и в воздухе при нормальных условиях [49—51]. В [49] установлено, что кристаллы ZnO в порошкообразной форме неожиданно растут в течение 6 мес. в окружающей атмосфере при комнатной температуре, а на рост влияет давление паров воды. Кроме того, увеличивается кристалличность материала. В ходе старения образцов от 8 мес. до 4 лет было обнаружено [50] увеличение среднего размера частиц и расширение распределения, изменение параметров и деформации решетки, уменьшение намагниченности легированных образцов. Перенос массы и изменение состояния кристаллов в ходе старения образцов ZnO обусловлены сохраняющейся подвижностью элементов структуры гидроксилированных кристаллов и обменом молекулами воды с окружающей влажной атмосферой. В отличие от этого использованный в нашей работе оксид цинка был синтезирован на заводе «Красный химик» сжиганием паров цинка, не содержал гидроксильных групп и в течение 20 лет не претерпел морфологических изменений.

Другое проявление подвижности структуры при взаимодействии с водной средой как ZnO, так и иных оксидов, по нашим представлениям, лежит в основе недавно разработанных процессов холодного спекания (Cold Sintering process) плотной керамики [51—57]. Присутствие небольшого количества воды (1,7 мас. % [52, 58]) в условиях горячего прессования позволяет снизить температуру спекания ZnO на сотни градусов (от >1000 до <300 °C) и значительно сократить время спекания с получением керамики с относительной плотностью >90 % при 250 °C [52] и более 99 % при 400 °C [58, 59]. Например, в варианте технологии water-assisted flash sintering (WAFS) [51], керамика ZnO с относительной плотностью >90 % при собствует добавление в водную среду, окружающую ZnO, уксусной кислоты [60] или 0,5 мас. % ацетата цинка [52]. Влияние кислоты на процесс связывают с облегчением механизмов растворения и переосаждения, которые традиционно счи-

тают основными механизмами уплотнения материалов в процессах холодного спекания [52, 54, 57—59]. Однако, в [52, 58] отмечено противоречие этих представлений экспериментальным фактам, т.к. для протекания механизмов переосаждения недостаточно малого количества воды в 1,6-1,7%, которое соответствует лишь двум ее монослоям (4,5Å) на поверхности частиц ZnO. При этом половина адсорбированной воды диссоциирует и диффундирует в решетку оксида, увеличивая дефектность кристаллов и границ зерен [52]. В связи с этим для объяснения низкотемпературного уплотнения авторы [52, 58, 59] привлекают представление об уменьшении энергии активации атомной диффузии вдоль границ зерен из-за высокой концентрации гидроксильных ионов и других дефектов, образующихся на них при адсорбции воды.

В литературе описано ускоряющее действие следов ацетата, связанных с предысторией оксида цинка или намеренно введенных в систему добавкой уксусной кислоты. Этот эффект в литературе связывают с облегчением переосаждения. В соответствие с нашими представлениями появление на поверхности ZnO молекул HX, где X = Cl, I или ООССН₃, приводит к образованию групп OH дополнительно к тем, которые возникают при диссоциативной адсорбции молекул воды. При этом образуются дополнительные дефекты структуры. Все эти факторы приводят к ускорению перераспределения массы за счет увеличения подвижности структуры кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использованный в работе способ анализа электронно-микроскопических изображений кристаллического порошка позволил выявить наличие и определить число компонентов распределения по размерам, составляющих полидисперсный порошок, проследить эволюцию компонентов при изменении условий превращения и выдвинуть гипотезы о механизме формирования кристаллов.

Анализ результатов показал, что рекристаллизация оксида цинка, приводящая к образованию порошка микрокристаллов с различными компонентами размерного состава при температурах ТПО 100—400 °C, протекает благодаря появлению твердофазной подвижности структуры ZnO в условиях обратимого взаимодействия с парами воды или водным флюидом в присутствии добавки активатора.

Подвижность структуры и дефектность образующихся кристаллов связаны с интенсивностью обратимого гидроксилирования, которая зависит от времени жизни гидроксилированных микрообластей с различной локальной структурой. Установлено образование нескольких компонентов с различным средним размером кристаллов в температурной области неустойчивости разных фаз гидроксида цинка. Сделан вывод о том, что образование нескольких компонентов и эволюция каждого из них как связанного подмножества обусловлены дискретностью изменения времени жизни микрообластей благодаря близости их локальной координации к различным модификациям гидроксида цинка. Роль активатора превращения заключается в повышении твердофазной подвижности за счет увеличения дефектности структуры и интенсивности обратимого гидроксилирования оксидной матрицы.

Установлено существование двух температурных областей ниже и выше 300 °C с различным общим средним размером кристаллов и различным размером кристаллов обособленного компонента. Сделан вывод, что при температурах ТПО до 300 °C дисперсность оксида цинка изменяется благодаря твердофазной подвижности, активированной добавкой NH₄Cl. В области температур 300—400 °C на

массоперенос влияет совместное действие активатора и собственной термоактивированной подвижности поверхностного слоя кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравыва Г.П. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2014. № 3. С. 36.
- 2. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н.* // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 1. С.4.
- 3. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д. // Патент SU № 1560644 А1. Опуб. 30.04.1990. Бюл. № 16.
- Danchevskaya M. N., Ivakin Yu. D., Torbin S. N., Muravieva G.P. // J. Supercritical Fluids. 2008. Vol. 46. P. 358.
- Danchevskaya M. N., Ivakin Yu. D., Torbin S. N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P. // Isha Newsletter. March 2008. Vol. 3. No 1. P. 12.
- 6. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьева Г.П., Крейсберг В.А. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2008. Т. 3 № 4. С. 11.
- 7. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Янечко П.А., Муравьева Г.П. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 2. С. 89.
- 8. Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Торбин С.Н., Данчевская М.Н. //Вестник Моск.ун-та., Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 5. С. 312.
- 9. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. // J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 42. P. 419.
- 10. Сюше Ж.П. Физическая химия полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 224 с.
- 11. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Изд-во МЭИ, 1999. 168 с.
- 12. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 52 с.
- 13. Ивакин Ю.Д. Определение распределения по размерам кристаллов мелкокристаллических оксидов методом анализа электронно-микроскопических изображений. В сб. «Практикум по физической химии». Учебное пособие. Под ред. академика РАН В.В. Лунина. М.: КДУ «Университетская книга», 2017. 244 с.
- Sithole J., Ngom B.D., Khamlich S., Manikanadan E., Manyala N., Saboungi M.L., Knoessen D., Nemutudi R., Maaza M. // Applied Surface Science. August 2012. Vol. 258. No 20. P. 7839.
- 15. *Гегузин Я.Е.* В сб. «Поверхностная диффузия и растекание». Под ред. Я.Е. Гегузина. М. : Наука, 1969. С. 11.
- 16. Маряшкин А.В., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Кирикова М.Н. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 5. С. 352.
- 17. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1377.
- Ivakin Yu. D., Danchevskaya M. N., Muravieva G.P., Kreisberg V.A. // J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 42. P. 425.
- 19. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. М: Наука, 1975. 543 с.
- Nistor S.V., Ghica D., Stefan M., Vlaicu I., Barascu J.N., Bartha C. // J. Alloys and Compounds. 2013. Vol. 548. P. 222.
- 21. Suganthi K.S., Rajan K.S. // Asian J. of Scientific Research. 2012. Vol. 5. P. 207.
- 22. Qu X., Jia D. // J. of Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 1223.
- 23. *Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. //* Журн. Сибирского федерального ун-та. 2010. Т. 3. Вып. 2. С. 153.
- 24. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д. // Журн. физ. химии. 1977. Т. LI. №5. С. 1252.
- 25. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д. // Журн. физ. химии. 1985. Т. LIX. №7. С. 1738.
- Edwards M.A., Whittle D.M., Rhodes C., Ward A.M., Rohan D., Shannon M.D., Hutchings G.J., Kiely C.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 3902.
- 27. Gallagher P.K., Johnson D.W. Jr.// J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 295.
- Kuznetsova E.M., Reznichenko L.A., Razumovskaya O.N., Shilkina L.A. // Technical Physics Letters. 2001. Vol. 27. No 3. P. 189.

- 29. Ивакин Ю.Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. // МГУ, 1980. С. 15.
- 30. Абдуев А.Х., Асваров А.Ш., Ахмедов А.К., Зобов М.Е., Крамынин С.П. // Письма в Журн. Техн. физики. 2015. Т. 41. Вып. 3. С. 42.
- 31. Sue K., Kimura K., Arai K. // Materials Letters. 2004. Vol. 58. P. 3229.
- 32. Плясунов А.В., Белоножко А.Б., Иванов И.П., Ходаковский И.Л. // Геохимия. 1988. №3. С. 409.
- 33. *Перетрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П.* // Труды Нижегородского гос. технич. ун-та им. Р.Е. Алексеева. 2013. № 2 (99). С. 228.
- 34. Борисов В. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. // Журн. неорг химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 560.
- Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1377.
- 36. Саркисов Г.Н. // Усп. физ. наук. 2006. Т. 176. № 8. С. 833.
- 37. *Игнатов И., Мосин О.В., Великов Б.* // Интернет-журнал «Науковедение». 2013. № 3. С.1. URL: http://naukovedenie.ru/PDF/04tvn313.pdf/
- 38. *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
- 39. Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. //Журнал ВХО им. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 706.
- 40. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. // High Pressure Research. 2001. Vol. 20. P. 229.
- 41. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Luchkov I.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. Vol. 121. P. 082001.
- 42. Ivakin Yu. D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. // High Pressure Research. 2001. Vol. 20. P. 87.
- Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S. N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. //J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1385.
- Danchevskaya M.N., Torbin S. N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D. // Reactivity of Solids. 1988. Vol. 5. P. 293.
- 45. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Р., Муравьева Г.П., Панасюк Г.П., Будова Г.П., Привалов В.И., Панасюк А.Г. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 10. С. 1243.
- 46. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. LXII. С. 122.
- 47. Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Крейсберг В.А., Ракчеев В.Н. // Журн. физ. химии. 1988. Т. LXII. С. 1867.
- 48. Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Guillon O. //J. Crystal Growth. 2015. Vol. 419. P. 69.
- 49. Ali M., Winterer M. // Chem. Mater. 2010. Vol. 22(1). P. 85.
- Thurber A.P., Alanko G., Beausoleil II G.L., Dodge K.N., Hanna C.B., Punnoose A. //J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. 07C319.
- 51. Nie J., Zhang Y., Chan J.M., Huang R., Luo J. // ScriptaMaterialia. 2018. Vol. 142. P.79.
- 52. Gonzalez-Julian J., Neuhaus K., Bernemann M., Pereira da Silva J., Laptev A., Bram M., Guillon O. // Acta Materialia. 2018. Vol. 144. P. 116.
- Guo H., Guo J., Baker A., Randall C.A. // ACS Appl Mater Interfaces. 2016. Aug 17. Vol. 8(32). P. 20909.
- 54. Maria J.-P., Kang X., Floyd R.D., Dickey E.C. Guo H., Guo J., Baker A., Funihashi S., Randall C.A. //J. Mater. Res. 2017. Vol. 32 (17). P. 3205.
- 55. Heidary D.S.B., Lanagan M., Randall C.A. //J. European Ceramic Soc. 2018. Vol. 38. P. 1018.
- 56. Luo J. // ScriptaMaterialia.2018.Vol.146.P.260.
- Ndayishimiye A., Largeteau A., Mornet S., Duttine M., Dourges M.-A., Denux D., Verdier M., Gouné M., Hérisson de Beauvoir T., Elissalde C., Goglio G. // J. European Ceramic Soc. 2018. Vol. 38. P. 1860.
- Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Jakes P., Besmehn A., Schade L., Roder R., Ronning C., Guillon O. //J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. P. 1207.
- Dargatz B., Gonzalez-Julian J., Bram M., Shinoda Y., Wakai F., Guillon O. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. P. 1221.
- Funahashi S., Guo J., Guo H., Wang K., Baker A.L., Shiratsuyu K., Randall C.A. //J. Am Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 546.

RECRYSTALLIZATION OF ZINC OXIDE IN SUB- AND SUPERCRITICAL AQUEOUS MEDIUM

Yu. D. Ivakin, M. N. Danchevskaya, G. P. Muravieva

Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department

The electron microscopy method was used to study the formation of a disperse composition of a fine-crystalline powder during the recrystallization of zinc oxide in an aqueous medium at 100–400 °C. It was shown that recrystallization in condensed water is difficult, but proceeds in a medium of water in the state of steam or supercritical fluid in the presence of an activator (ammonium chloride). At temperatures up to 300 °C, recrystallization occurs under the action of an introduced activator, and in the range of 300–400 °C, due to the joint action of the activator and the thermal activation of the surface layer of crystals. In the recrystallization process, monodisperse ZnO powder with an average crystal size of 0.184 μ m is converted into a polydisperse powder with several distribution components and average sizes from 0.08 to several microns.

Key words: recrystallization of zinc oxide, fine crystalline zinc oxide, sub- and supercritical aqueous medium, solid phase mobility in an aqueous medium, crystal size distribution.