

【研究简报】

水热法制备的氧化锌微晶的形态特征

王步国 施尔畏 仲维卓 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

关键词 水热法 氧化锌微晶 结晶习性

氧化锌陶瓷材料及其相应的功能器件在电子、化工等行业有许多应用。工业上用草酸锌分解的方法来制备 ZnO 粉体, 但所得粉体粒度大、分布宽且烧结活性差。制备优质氧化锌粉体是提高相应陶瓷材料性能的基础。水热法是制备优质超细粉体的湿化学方法之一^[1], 其中采用水热法制备 ZrO_2 , $BaTiO_3$, PLZT 等超细粉体的研究近年来受到了广泛的重视; 采用水热法制备 II-VI 族化合物的超细粉体最近亦有报道^[2]。作者研究了采用不同水热条件下的氧化锌超细微晶的制备, 实验表明, 水热法制备的氧化锌微晶的形态变化很大, 而形态特征对粉体的实际应用具有重要影响。同时, 研究水热条件下超细微晶制备过程中的结晶习性也是晶体生长工作的一个重要内容^[3]。

1 实验

采用直径为 20 mm, 长 180 mm 的管式高压釜, 内加贵金属内衬, 釜体分区加热以建立合适的温场(上下部温差为 10~20℃); 在一定的充填度条件下, 进行不同反应温度(150~350℃)和反应时间(恒温时间 4~72 h)的水热反应。在充填度为 85%, 反应温度 300℃ 时, 实际测得体系的压力不超过 50 MPa。

$ZnCl_2$ 溶液中加入适量氨水制得的氢氧化锌胶体做前驱物, 分别在中性水介质中和碱性 KOH 溶液(0.5~6 mol/L)的水热条件下, 进行水热反应。反应结束后, 产品自然成核结晶; 固液分离后用去离子水对产物进行反复洗涤, 再在 120℃ 下烘干 24 h。然后对样品进行 XRD 检测, 用 TEM, SEM 分析晶粒的结晶形态和形貌。

2 结果与讨论

2.1 水热介质中制得的 ZnO 微晶的相组成

图 1 是在不同的水热条件下所得氧化锌微晶的 XRD 谱, 其中曲线 a 对应于使用中性水为反应介质, 经 300℃, 8 h 的水热反应后所得粉体的 XRD 谱; 曲线 b 对应于以 4 mol/L KOH 水溶液为反应介质, 经 350℃, 4 h 的水热反应后所得粉体的 XRD 谱; 曲线 c 则对应于以 4 mol/L KOH 水溶液为反应介质经 350℃, 72 h 的水热反应后所得粉体的 XRD 谱。从图可知, 在上述水热条件下, 所得产物的 XRD 谱与 JCPDS No. 5-0664 卡完全一致, 说明均得到的是六方纤锌矿结构的 ZnO 晶粒。

2.2 水热条件下 ZnO 微晶的形态特征

以中性水为反应介质, 在反应温度(150~350℃)和反应时间(4~72 h)的水热条件下制得的 ZnO 微晶的 TEM 象表明, 氧化锌微晶均呈长针状; 在低温条件下生成的晶粒结晶完好性差, 随着反应温度的提高和反应时间的加长, 晶粒结晶趋于良好; 但反应温度和反应时间对

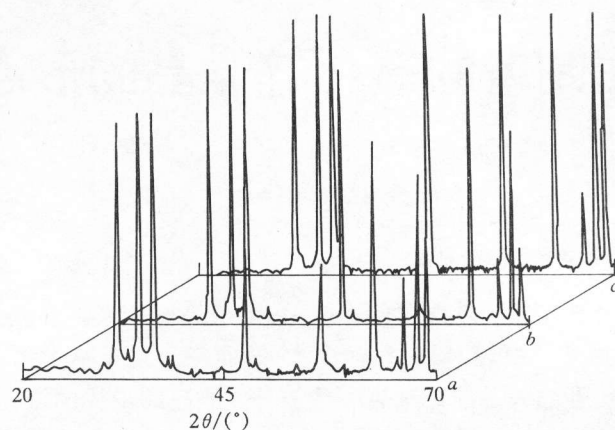


图1 在不同的水热条件下制得的氧化锌微晶的 XRD 谱

ZnO 微晶的结晶形态没有根本影响. 图 2(a)是在 300℃, 反应时间为 8 h 的中性介质中制得的 ZnO 微晶的 SEM 象.

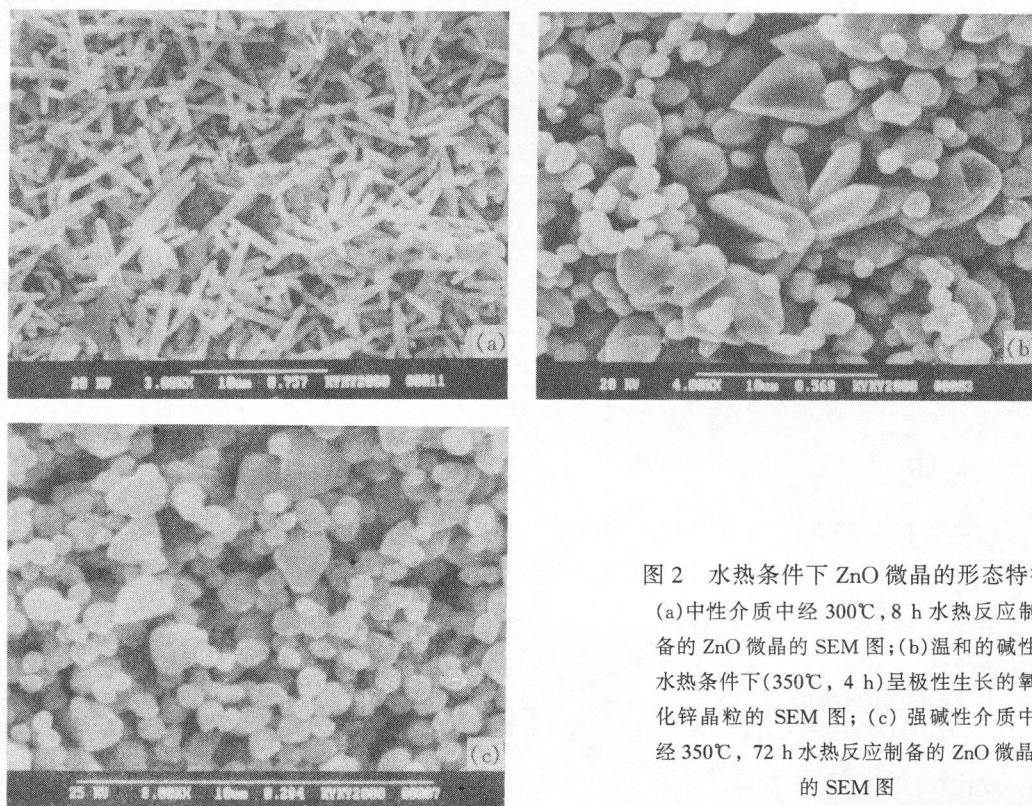


图2 水热条件下 ZnO 微晶的形态特征
(a)中性介质中经 300℃, 8 h 水热反应制备的 ZnO 微晶的 SEM 图;(b)温和的碱性水热条件下(350℃, 4 h)呈极性生长的氧化锌晶粒的 SEM 图;(c)强碱性介质中经 350℃, 72 h 水热反应制备的 ZnO 微晶的 SEM 图

以不同浓度的 KOH 溶液(0.5~4 mol/L)为反应介质,在一定的反应温度和时间的条件下进行水热反应;所得的 ZnO 微晶的 TEM 象表明,在弱碱性水热条件下(如 0.5 mol/L)ZnO 晶粒乃以长柱状结晶;随着碱性的增加,在相同反应温度和反应时间的情况下,晶粒长径比明显减小;在相同的碱性条件下,增加反应温度和延长反应时间均使晶粒结晶完好、粒度分布均匀;但

此时晶粒均呈明显的极性生长,即晶粒形态上呈锥状,如图 2(b)所示,是在 350°C , 4 mol/L KOH 溶液中反应 4 h 后所得的 ZnO 微晶的 SEM 照片。

但是,在强碱性的水热条件下 ZnO 微晶的形态又发生了变化。实验表明,在强碱性($4\sim 6\text{ mol/L}$ KOH)和高的温度($300\sim 350^{\circ}\text{C}$)的水热条件下,制得的氧化锌晶粒结晶十分完好,晶粒形态均呈规则多面体的球形,如图 2(c)所示;在相同的强碱性条件下,以反应温度高和反应时间长时结晶的晶粒更趋规则和完整。图 2(c)是在 4 mol/L KOH 的碱性介质中经 350°C , 72 h 的水热反应制备的 ZnO 微晶的 SEM 图。

总之,碱性强、反应温度高和反应时间长,氧化锌微晶的形态趋向球形;碱性弱、反应温度低和反应时间短,氧化锌微晶的形态趋向长柱形;居于两者之间的水热条件下,氧化锌晶粒呈明显的极性生长。极性晶体固有的习性特征表明,在一般生长条件下,晶体均应呈单锥形。事实上,在一定的水热条件下,氧化锌微晶的形态特征也不例外;但是,氧化锌晶粒的极性晶体的生长特征在某些特定的水热条件下并不明显显露,如呈长柱形或呈球形。ZnO 微晶结晶习性的变化主要表现在晶粒形态沿极轴方向的变化上,以及柱面的显露程度和正极面的显露与否,在中性和弱碱性的水热条件下柱面显露明显;在强碱性的水热条件下,晶粒呈球形结晶,正、负极面均有显露;居于两者之间的水热条件下,正极面消失,负极面明显显露。氧化锌晶粒的习性特征与水热条件的关系,可以用图 3 来描述。

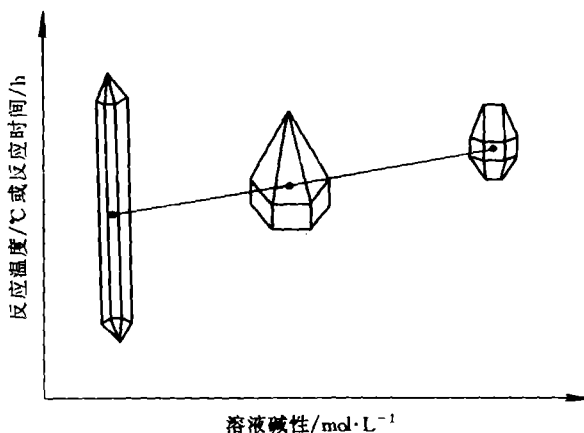


图 3 氧化锌晶粒的结晶习性与水热条件的关系

2.3 水热条件下 ZnO 微晶形态特征的形成

氧化锌微晶的形态特征,首先与其晶体结构有关。氧化锌晶体属六方晶系,空间群为 $C_{6h}^{2v} = P6_3mc$;晶体结构^[4]表明,Zn 原子按六方紧密堆积排列,每个锌原子周围有 4 个氧原子,构成 Zn-O_4^{2-} 配位四面体结构,四面体的一个顶角均指向极轴 c 的正方向;相应四面体的底面平行于 $(000\bar{1})$ 面。氧化锌是极性晶体,锌氧原子在 c 轴方向上的不对称分布决定了晶体具有正、负极面; (0001) 面属正极面,是锌原子显露面; $(000\bar{1})$ 面为负极面,为硫原子显露面。根据 Bravais 法则和 PBC 理论,氧化锌晶粒应呈六方柱状结晶,即以六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 面族显露,同时晶体的正、负极面的显露程度亦应该相同;但是,实验表明,晶粒柱面的显露程度,以及正、负极面的显露与否与生长时的物理化学条件密切相关。

水热条件下晶体生长时的物理化学条件,特别是晶粒生长时的溶液结构和晶体的界面性质强烈影响着氧化锌微晶的形态形成。氧化锌是一种两性氧化物,其水热条件下的溶解度与溶液的碱性、反应温度有很大的关系^[5];溶液碱性的增强和反应温度的提高,增大了 Zn(OH)_2 的溶解度,溶解的 Zn(OH)_2 在反应介质中形成一定形式的络合离子,若在碱性条件下则形成 Zn(OH)_4^{2-} 等四面体配位离子;这些离子基团即是晶体的生长基元,而且这样的生长基元由于中心原子锌的不对称分布,即由于四面体本身结构的特点,具有偶极子特性^[6],四面体的底面是负极面,顶点是正极面。另一方面,生长时溶液中 OH^- 的多少强烈地影响着晶体生长基元的结构形式(溶液中

Zn^{2+} 和 OH^- 离子之间的相互作用不同,决定着锌氧四面体离子之间的联结方式)和晶体生长的界面性质,晶体生长的界面性质则影响晶体生长基元在该晶面上的叠合。

在中性或弱碱性的水热介质中,前驱物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解度较小,溶解后的前驱物也以单个 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 分子和水或 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与少量的 OH^- 形成具有偶极子特性的四配位络合离子,这样的生长基元由于偶极相互作用,都易于在晶体的两个极面上叠合,因此晶粒呈长柱状;两个极面生长速度快显露面积小,而柱面生长慢显露面积则大,晶粒显露的晶面为六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$, 六方锥 $p\{10\bar{1}1\}$ 显露并不明显,如图 2(a)所示。

在强的碱性溶液中和高的反应温度下,前驱物溶解度明显加大,溶液中的 OH^- 离子大量存在,两者更容易形成负离子的配位基团,这些离子集团在晶体生长时再脱 OH^- ;由于生长基元显负电性,在负极面上叠合困难,应该易于在正极面上叠合。但是此时溶液的强碱性一方面影响了生长基元的形成,另一方面还强烈地影响着晶体生长的界面性质。由于正极面上富锌(负极面是氧原子显露面),溶液中剩余的大量 OH^- 易于吸附在正极面,因而羟基化的生长基元在晶体的正极上叠合亦十分困难,此时晶粒正、负极面生长都很慢,明显显露;晶粒形态呈规则多面体的球形,显露的晶面为六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、六方双锥 $p\{10\bar{1}1\}$ 和单面 (0001) 、 $(000\bar{1})$,如图 2(c)所示。

而在适度碱性的水热条件下,溶解的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和溶液中存在的 OH^- 离子,形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 等络合基团后,溶液中并不存在大量过量的 OH^- 离子时,具有负电性特征的配位离子,即晶体生长基元容易在氧化锌晶体的正极面叠合,在负极面上生长则比较困难,因此此时晶体呈明显的极性生长^[6],表现在晶粒的结晶形态上呈锥形,正极面生长速度快而消失,负极面生长慢明显显露^[4,7],显露的晶面为六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、六方锥 $p\{10\bar{1}1\}$ 和一个单面 $(000\bar{1})$,如图 2(b)所示。

可见,尽管晶体的习性和形貌主要由晶体的内部结构所决定,但生长时的物理化学条件却有着重要的影响。因此探讨水热法制备的超细微晶的形态特征,从“晶体结构—晶体形貌—生长时的物化条件”三者关系出发,从(1)水热条件下晶粒生长时的溶液结构和晶体的生长基元的结构形式(水热条件下 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 等生长基元,具有偶极特性);(2)晶体生长的界面性质及其对晶体生长基元叠合的影响(对于极性晶体,晶体界面的极性不同;不同介质与界面相互作用不同,从而改变生长界面的性质,影响了生长基元在该晶面上的叠合)两个角度来阐述晶体结晶习性的变化,能够合理解释氧化锌微晶的形态特征。水热条件下超细微晶的制备实际上是一个晶体生长的过程,通过对水热条件下晶粒形态的变化来探讨晶体生长机理,把晶体生长过程看成是一个具有界面反应的结晶化学过程,能够合理地解释一些晶体在不同的物理化学条件下呈现不同结晶习性的原因。作者曾从结晶化学角度和偶极生长基元叠合模型出发¹⁾,比较合理地分析了极性有机晶体在不同的溶剂中呈现的明显不同的生长习性的形成机理,该模型也能够合理解释氧化锌等其他极性晶体在不同的物理化学条件下呈现不同习性的机理。Bravais法则和 PBC 理论在解释一些晶体的习性与形貌方面比较成功^[8],预测的形貌在不少情况下与实验事实亦基本相符;然而在解释晶体的习性和形貌方面仍然存在着一些不足,特别是它们没有深入考虑生长时的物理化学条件(如温度、压力和溶剂等)对晶体形貌的影响,因而对极性晶体的生长特征无法得到满意的解释^[6]。通过对氧化锌微晶在不同的物理化学条件(反应介质的碱性强弱、反应温度和反应时间等)下呈现的形态特征的讨论和根据氧化锌晶粒的形态特征与水热条件的关系,可以指导实际的晶体生长和具有形态控制的氧化

1) 王步国等。几种极性有机晶体的生长习性和形成机理。化学学报, (印刷中)

【研究通讯】

随机中立型微分方程稳定性

考虑随机中立型微分方程组

$$\begin{cases} d[x(t) - Cx(t - \tau)] = [Ax(t) + Bx(t - \tau)]dt + \sigma(t, x(t), x(t - \tau))d\omega, \\ x(t) = \zeta(t), \quad -\tau \leq t \leq 0 \end{cases} \quad (1)$$

和

$$\begin{cases} d[x(t) - G(x(t - \tau))] = f(t, x(t), x(t - \tau))dt + \sigma(t, x(t), x(t - \tau))d\omega, \\ x(t) = \zeta(t), \quad -\tau \leq t \leq 0, \\ f(t, 0, 0) \equiv 0, \quad \sigma(t, 0, 0) \equiv 0. \end{cases} \quad (2)$$

设 $\omega(t) = (\omega_1(t), \dots, \omega_m(t))^T$ 是完备概率空间 $(\Omega, \tilde{F}, p)$ 上的 Brownian 运动, $\tau > 0$ 为时滞, A, B, C 为 $n \times n$ 实阵. $\sigma: \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^{n \times n}$ 是局部 Lipschitz 连续的.

定理 1 若存在对称半正定的 $n \times n$ 矩阵 D , 使得

$$H = \begin{pmatrix} A + A^T + D & B - A^T C \\ B^T - C^T A & -D - C^T B - B^T C \end{pmatrix}$$

负定, 令 $-\lambda$ 为 H 的最大特征值, 又设 $\|C\| < 1$, 且存在 $\mu \in [0, \lambda)$, 使得

$$\text{trace}[\sigma^T(t, x, y)\sigma(t, x, y)] \leq \mu|x|^2 + \lambda|y|^2, \quad \forall (t, x, y) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n, \quad (3)$$

则(1)式是均方指数稳定的, 且有二阶矩 Lyapunov 指数估计

$$\limsup_{t \rightarrow \infty} (1/t) \log(E|x(t, \xi)|^2) \leq -(\alpha \wedge \beta). \quad (4)$$

这里 $\alpha \in (0, \lambda - \mu)$ 是方程

$$2\alpha + 2e^{\alpha\tau}(2\|C\|^2 + \tau\|D\|^2) = \lambda - \mu \quad (5)$$

的唯一解. 且 $\beta = -(1/\tau)\log(\|C\|) > 0$.

定理 2 若定理1中条件(3)代之以

$$\text{trace}[\sigma^T(t, x, y)\sigma(t, x, y)] \leq \mu_1|x|^2 + \mu_2|y|^2, \quad \forall (t, x, y) \in \mathbb{R}_+ \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n, \quad (6)$$

这时 $\mu_1 \in (0, \lambda)$, $\mu_2 \in (\lambda, 2\lambda)$, $\mu_1 + \mu_2 < 2\lambda$, 其他条件不变, 则(1)式是均方指数稳定

锌超细微晶的制备. 在强碱性的水热条件下制得的规则多面体的球形 ZnO 微晶, 晶粒线度一般为 200~300 nm; 这样的超细晶粒, 在晶粒形态、烧结活性等方面, 较之在中性或弱碱性的水热介质中或其他的传统方法制得的长柱状晶粒, 将会更有利于实际应用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 95332051)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. Ceram Bulletin, 1988, 67: 673.
- 2 Qian Yitai, Su Yi. Hydrothermal preparation and characterization of nanocrystalline powder of sphalerite. Mat Res Bull, 1995, 30: 601
- 3 仲维卓, 刘光照, 施尔畏, 等. 热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理. 中国科学, B辑, 1994, 23(3): 177
- 4 Mariano A N, Hanneman R E. Crystallographic polarity of ZnO crystals. J Appl Phys, 1963, 34: 384
- 5 Laudise R A, Kolb E D. The solubility of Zincite in basic hydrothermal solvents. Amer Mineral, 1963, 48: 642
- 6 Wang Buguo, Zhong Weizhuo, Ye Cheng, et al. Analysis of growth habits of polar organic crystal 4-nitrophenyl-L-prolinol (NPP) based on the incorporation of growth units. J Cryst Growth, 1996, 160: 375
- 7 Smith D K, Newkirk H W, Kahn J S. The crystal structure and polarity of beryllium oxide. J Electrochem Soc, 1964, 111: 78
- 8 Hartman P. Morphology of Crystals, Tokyo: Terra Sci Publishing Co, 1987

(1996-05-09 收稿, 1996-09-09 收修改稿)