

简 报

水热条件下 ZnO 微晶的结晶习性及其形成机理

王步国 施尔畏 仲维卓 夏长泰 李文军 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要 研究了 ZnO 微晶在不同水热条件下的结晶习性和形貌。实验表明:在中性或弱碱性水热介质中形成的氧化锌晶粒呈长柱状,在强碱性溶液中和高的反应温度下形成的晶粒则呈短柱状和规则多面体颗粒状,而在适度碱性水热条件下,氧化锌晶粒呈明显的极性生长。水热条件对 ZnO 微晶的结晶习性和形貌有着很大的影响。从结晶化学角度出发,结合晶体结构、溶液结构和生长时的水热条件,探讨了氧化锌微晶结晶习性的形成,氧化锌晶粒具有明显的极性晶体生长特征;探讨了水热条件与晶粒形态之间的关系,并从这一关系出发在水热条件下制备了氧化锌超细微晶。

关键词 水热法, 氧化锌微晶, 极性晶体, 结晶习性, 形成机理

1 引 言

随着材料科学的发展,对超细粉体的制备研究近年来正引起人们更多的重视^[1]。工业上常用的传统煅烧方法所制得的氧化物粉体粒度分布宽、烧结活性差,已不能满足现代技术的需要。而近年来发展起来的水热法制备的超细粉体则具有结晶好、粒度分布窄、烧结活性高等特点,是其它方法所无法比拟的^[2]。

氧化锌作为传统的无机材料在电子、化工等方面具有广泛的用途,近年来还发现 ZnO 超细粉体在光电子学领域亦具有一定的应用前景,因此研究水热条件下 ZnO 超细粉体(超细微晶)的制备具有很好的实际意义。另一方面,因为水热条件下超细微晶的制备实际上是一个晶体生长过程,氧化锌是有代表性的极性晶体,是研究热液条件下晶体生长机制的良好材料^[3]。对水热条件下 ZnO 块状晶体的制备研究^[4]曾做了不少工作,但对 ZnO 微晶的结晶习性和超细粉体的制备报道却不多。本工作从氧化锌的晶体结构、溶液结构和生长时的水热条件(反应时间、反应温度以及溶液碱性)来探讨氧化锌微晶呈现明显不同结晶习性的形成;并从结晶化学角度探讨水热条件与晶体形态之间的关系,并利用这一关系指导水热条件下超细微晶的制备。

1995年10月23日收到。国家自然科学基金重点资助项目。

通讯联系人:王步国,中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050

2 实 验

2.1 水热反应装置

采用 $\text{O}20\text{mm}\times 180\text{mm}$ 内加贵金属内衬的管式高压釜,釜体分区加热以建立合适的温场。在一定的充填度 (85%) 时,进行水热反应。

2.2 前驱物的选择与反应介质

选用自制氢氧化锌胶体 (ZnCl_2 溶液加适量氨水制得) 或市售 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 粉作前驱物,分别在中性介质水和碱性介质 (0.5, 1, 2, 4 mol/L KOH 溶液) 下进行不同反应温度 (150~ 350 $^{\circ}\text{C}$) 和时间 (4~ 72h) 的水热反应。

2.3 粉体的表征

水热反应使前驱物分解、成核、结晶。将固液分离后所得粉体用去离子水充分洗涤,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24h。对样品进行 XRD 检测,用 TEM, SEM 分析晶粒的结晶形态和形貌。

3 水热条件下 ZnO 微晶的结晶习性

3.1 中性水热介质中 ZnO 微晶的结晶习性

以新制备的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体为前驱物,以纯水为反应介质,在不同反应温度和时间的条件下 (8h, 24h 和 72h; 150~ 350 $^{\circ}\text{C}$) 进行水热反应,所得 ZnO 微晶的 SEM 像表明: 中性条件下氧化锌微晶均呈长针状结晶,低温条件下生成的晶粒结晶完好性差,随着反应温度提高和反应时间增加,晶粒结晶趋于良好,而且长径比有所减小 (200 $^{\circ}\text{C}$, 8h 生成的 ZnO 晶粒长径比约为 9: 1; 而 300 $^{\circ}\text{C}$, 8h 生成的 ZnO 晶粒长径比约为 7.5: 1), 但反应温度和反应时间对 ZnO 微晶的结晶形态没有根本影响。图 1 是在 300 $^{\circ}\text{C}$, 8h 的中性介质中所得 ZnO 微晶的 SEM 像。



图 1 中性条件下 300 $^{\circ}\text{C}$, 8h 水热反应制备 ZnO 微晶的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of ZnO micro-crystallites hydrothermally prepared in neutral aqueous solution at 300 $^{\circ}\text{C}$ for 8h

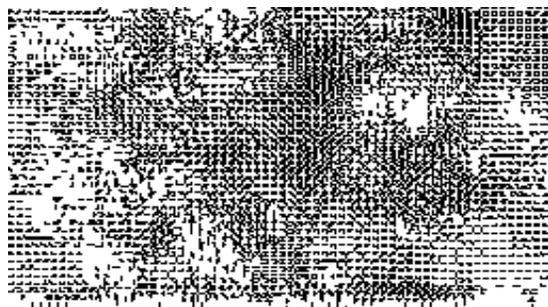


图 2 在一定碱性水热条件下氧化锌晶粒呈明显的极性生长

Fig. 2 Polar growth of ZnO micro-crystallites under certain basic hydrothermal conditions

3.2 碱性水热条件下 ZnO 微晶的结晶习性

以新制备的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体为前驱物,以不同浓度的 KOH 溶液为反应介质,制得的 ZnO

微晶 SEM 像表明,在弱碱性水热条件下 (0.5mol/L) ZnO 晶粒仍以长柱状结晶,此时晶粒与中性条件下制得的 ZnO 微晶相比,晶粒结晶趋于完好,长径比更加减小;随着碱性增加和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是在 350°C , 4mol/L 的 KOH 溶液中反应 4h 所得 ZnO 微晶的 SEM 照片。

实验表明:在强碱性的水热条件下生成的氧化锌晶粒结晶十分完好,形态上均呈规则结晶多面体的球形结晶,如图 3a 图 3b;在相同强碱性条件下,反应温度高和反应时间长时结晶的晶粒更趋规则的球形状,图 4a 图 4b是在相同碱性介质、不同反应温度条件下制备的 ZnO 微晶 SEM 照片。

(a) 200°C , 2mol/L KOH , 72h (b) 200°C , 4mol/L KOH , 72h

图 3 相同温度不同碱性水热介质中制得 ZnO 微晶的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of ZnO micro-crystallites prepared under same temperature but various basic hydrothermal conditions

(a) 200°C , 4mol/L KOH , 72h (b) 350°C , 4mol/L KOH , 72h

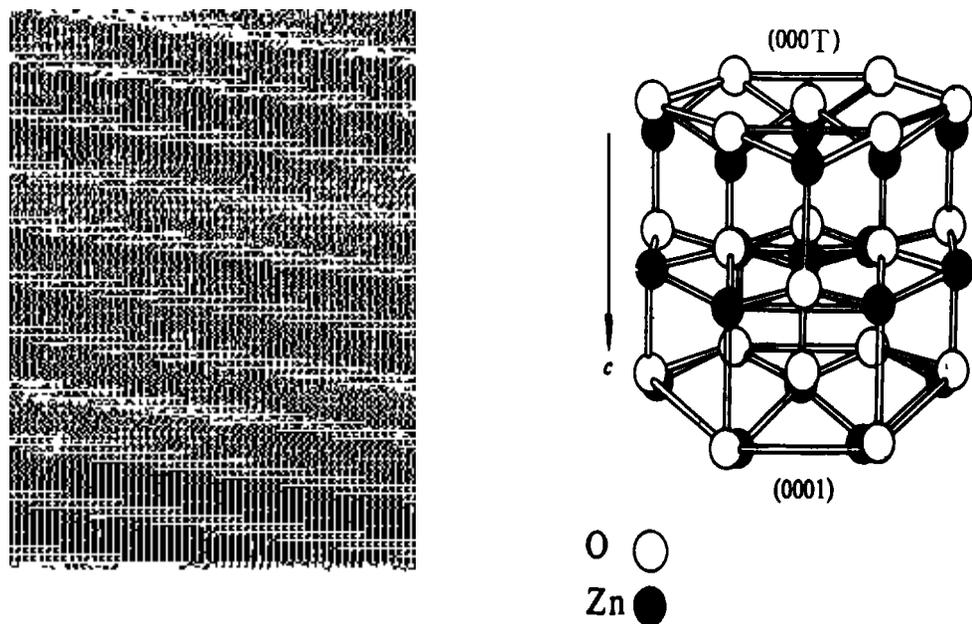
图 4 相同碱性介质不同反应温度水热条件下制备 ZnO 微晶的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of ZnO micro-crystallites prepared under various temperatures but same basic hydrothermal conditions

4 讨 论

4.1 ZnO的晶体结构与水热条件下的溶液结构

水热条件下氧化锌微晶的结晶习性与其晶体结构有关。氧化锌晶体属六方晶系，空间群为 $C_{6v}^4 = P6_3mc$ ，晶体结构如图 5a 所示。其中 Zn 原子按六方紧密堆积排列，每个锌原子周围有四个氧原子，构成 $[ZnO_4]^{2-}$ 配位四面体结构，四面体的一个顶角均指向 c 轴负方向；相应四面体的底面平行于 (0001) 面。由于锌原子与氧原子在 c 轴方向上不对称分布，ZnO 晶体的 (0001) 面为正极面；而 $(000\bar{1})$ 面为负极面。图 5b 是氧化锌晶体结构沿 c 轴方向的原子分布，从图中可以看出， (0001) 面为锌原子层；而 $(000\bar{1})$ 面则为氧原子所占据。根据 Bravais 法则，氧化锌微晶可以呈六方柱状结晶，即以六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 面族显露。而且晶体正、负极面的显露程度亦应该相同，但事实上晶体正、负极面的显露和显露程度受生长时物理化学条件的影响十分明显。



(a) Crystal structure of zincite

(b) Model of zincite structure

图 5 氧化锌的晶体结构及其沿 c 轴方向的原子分布

Fig. 5 Crystal structure of zincite and model of its structure

氧化锌是一种两性氧化物，其在水热条件下的溶解度与溶液的碱性、反应温度等有很大关系^[5]，增加溶液碱性和提高水热反应温度，可以增加 $Zn(OH)_2$ 的溶解度。 $Zn(OH)_2$ 在水热条件下溶解后，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；当碱性增强和反应温度升高时先驱物溶解度增大，热液中离子之间的相互作用增强，可以形成更大的离子集团，如 $[Zn_2O(OH)_6]^{4+}$ 等。通过对一些饱和溶液结构测定^[6]表明：在饱和溶液或过饱和溶液亚稳态中，存在着类似于晶体结构的原子基团，尽管对水热条件下饱和溶液的结构测定还有一定困难，但对加直流电场的水热反应中电流随反应温度等物理化学条件变化关系的研究亦表明^[7]：水热条件下溶液中也存在着类似于晶体结构的配

位原子基团,并且在碱性的水热条件下,这些配位原子基团显负电性。由此可见,生长溶液中存在着一定形式的晶体生长基元,对于水热条件下氧化锌微晶的生长,其生长基元可以为 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 等。事实上,在溶液中或在水热条件下不可能同时孤立地存在 Zn^{2+} 和 OH^- 。但是,随着生长时物理化学条件不同,过饱和溶液的结构发生了改变, Zn^{2+} 和 OH^- 之间的相互作用不同,使晶体生长基元的结构形式和溶液结构发生变化,进而在晶体各个面族上叠合的相对速率发生变化,使晶体各个面族相对生长速率不同,并使晶粒的结晶形态发生改变。晶体生长时,这些生长基元往晶体各个面族上叠合时遵循叠合能最小原则^[8]。

4.2 生长时物理化学条件对结晶习性的影响

生长时的物理化学条件(如反应介质的碱性、反应温度和反应时间等)对晶粒的结晶形貌有着非常大的影响。碱性强、反应温度高和反应时间长,微晶形态趋向球形;碱性弱、反应温度低和反应时间短,微晶形态趋向长柱状。前者晶粒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) 、 $(000\bar{1})$;后者显露的晶面为六方柱,六方锥也显露但不明显。由于生长条件不同,这些晶面显露的相对大小不同,特别是柱面显露程度明显不同。但是在居于两者之间的一定碱性水热条件下,氧化锌晶粒则呈明显的极性生长,显露晶面为六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、六方锥 $p\{10\bar{1}1\}$ 和一个单面 $(000\bar{1})$,如图 2所示。下面从结晶化学角度和偶极生长基元叠合模型^[9]来加以分析。

在中性或弱碱性溶液中,前驱物 $Zn(OH)_2$ 溶解度较小,溶解的也是以单个 $Zn(OH)_2$ 分子或 $Zn(OH)_2$ 与水(OH^-)形成四配位络合离子,如图 6a所示。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,存在正极面,其顶点显负电性。而氧化锌晶体又是极性晶体,具有正、负极面,因而这样的生长基元由于偶极相互作用,在晶体的两个极面上都易叠合,晶粒呈长柱状结晶。两个极面生长速度快,显露面积小;而相比之下,柱面生长慢,显露面积则大。

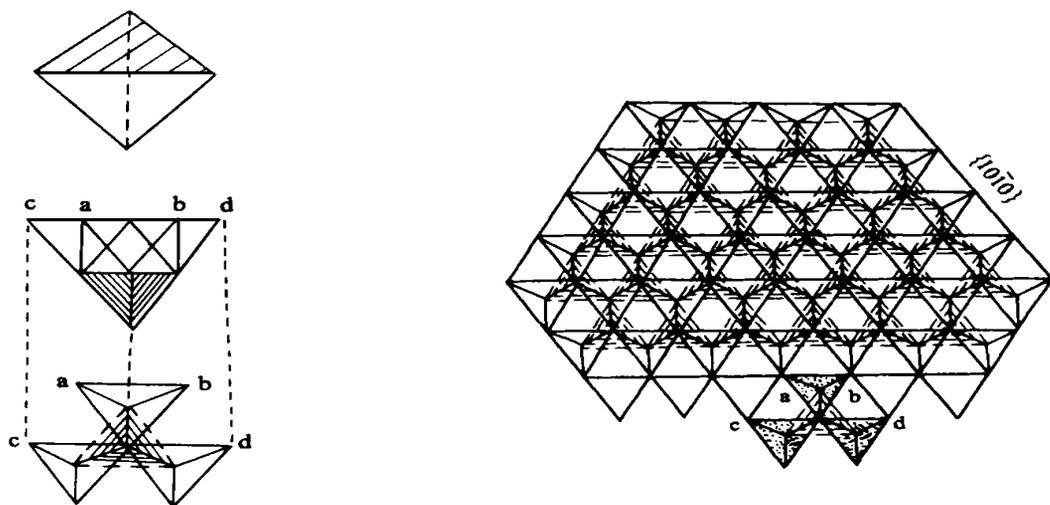
在强碱性溶液和较高反应温度下,前驱物溶解度明显加大,溶液中 OH^- 大量存在,更容易形成负离子配位离子基团,这些离子集团在晶体生长时再脱 OH^- ,这样的生长基元由于显负电性,应该易于在正极面上叠合。但是此时溶液的强碱性一方面影响了生长基元的形成;另一方面还强烈地影响着晶体的生长界面。如图 5b所示,氧化锌晶体是极性晶体,正极面上富锌;负极面则是氧原子显露面,溶液中大量的 OH^- 易于吸附在正极面,因而羟基化的生长基元在晶体的正极上叠合困难。当然,随着过饱和度增大,生长基元可以克服能量势垒,在两个极面上进行一定程度的生长。相反,由于柱面上不存在极性且存在可以叠合的键链(自由端),从氧化锌晶体结构在 (0001) 面上的投影(图 6b)图中可以看出,此时生长基元在柱面上叠合则相对容易一些,因此氧化锌晶粒呈规则结晶多面体的球形习性。

当溶液的碱性适度,反应温度不太高时,此时的水热条件下溶液中存在的 OH^- 正好形成 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 等配位离子基团,在溶液中并不存在大量过量的 OH^- 时,具有负电性特征的配位离子集团,即生长基元容易在氧化锌晶体的正极面叠合;而在负极面上生长则比较困难,因此晶体呈明显的极性生长^[9-10],表现在晶粒的结晶形貌上呈锥状结晶,正极面生长速度快而消失;负极面生长慢而明显显露,如图 2所示。

4.3 氧化锌晶粒的结晶习性在粉体制备中的应用

水热条件下氧化锌晶粒的结晶习性可以大致分为:在中性或弱碱性条件下以长柱状结晶,在强碱性溶液中和高的反应温度下以短柱状和规则多面体的颗粒状结晶,以及在碱度适中的

水热条件下的极性生长习性。可以用图 7 来描述氧化锌晶粒结晶习性与水热条件的关系。这一规律反映了氧化锌微晶特定的结晶习性,这也是一些极性晶体固有的习性特征^[9,11]。这一关系可以用来指导实际的晶体生长和氧化锌超细微晶的制备。事实上,在 4mol/L 的 KOH 溶液中, 200~ 350°C, 72h 的水热条件下,以新配制的 Zn(OH)₂ 胶体为前驱物,制得了规则多面体颗粒状 ZnO 超细微晶,晶粒线度一般为 200~ 300nm,如图 4 所示。这样的超细晶粒在结晶形貌、烧结活性等方面较之在中性或弱碱性水热介质中(或其它传统方法)制得的长柱状晶粒更有利于实际应用。



(a) Polar growth unit of tetrahedron

(b) Projection of zincite structure on (0001)

图 6 四面体偶极生长基元和氧化锌晶体结构在 (0001) 面上的投影

Fig. 6 Polar growth unit of tetrahedron and projection of zincite structure on (0001)

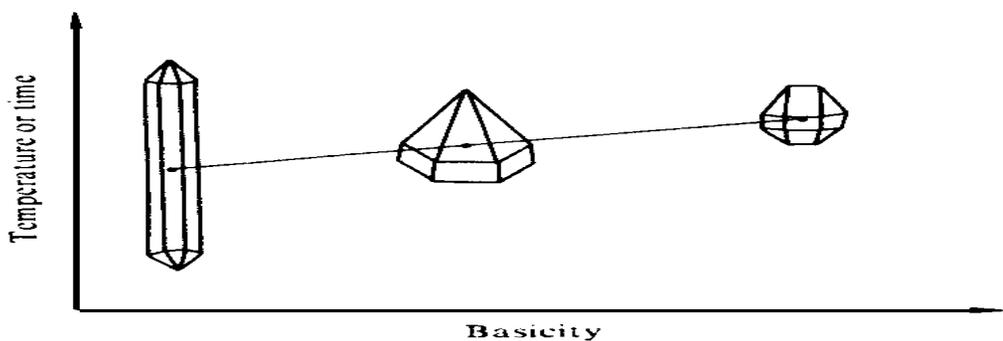


图 7 氧化锌晶粒的结晶习性与水热条件的关系

Fig. 7 Relations between the growth habits of ZnO micro-crystallites and the hydrothermal conditions

5 结 论

通过对 ZnO 微晶在不同水热条件下呈现明显不同结晶习性和形态的研究表明: 尽管氧化锌晶粒的结晶形态随水热条件(反应温度、溶液碱性大小等)不同而不尽相同,但其结晶习性属

于典型的极性晶体的习性特征，只是生长时物理化学条件(水热条件)不同，其晶面的显露特别是其柱面的显露程度不同，表现在晶体结晶习性的变化上。从结晶化学角度探讨水热条件与晶体形态之间的关系，可以比较合理地了解这些结晶习性的形成，特别是比较合理地解释了晶粒呈极性生长的特征，并可以利用这一关系指导水热条件下氧化锌和其他有关超细微晶的制备。

参 考 文 献

- 1 Hirschwald W. In Kaldis E ed. Current Topics in Materials Sciences. North-Holland Publishing Co, 1981; 7 188
- 2 Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. Ceram Bull, 1988; 67 (10): 673
- 3 仲维卓, 华素坤. 热液条件下 ZnO 晶体的形成机理. 人工晶体学报, 1994; 23 (3): 177
- 4 Laudise R A. The Growth of Single Crystals. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1970 293
- 5 Laudise R A, Kolb E D. The solubility of zincite in basic hydrothermal solvents. Am Mineral, 1963; 48 642
- 6 Myerson A S, Imailov A F, Hurler D T J, eds. Handbook of Crystal Growth. Elsevier Science Publishers, 1993; 1 250
- 7 仲维卓, 刘光照, 施尔畏等. 热液条件下晶体的生长基元和形成机理. 中国科学, 1994; 23 (3): 177
- 8 Hartman P. Crystal Growth—An Introduction. North Holland, Amsterdam [s. n.], 1973
- 9 王步国, 施尔畏, 仲维卓等. 几种极性有机晶体的生长习性和形成机理. 化学学报, (正在排印中)
- 10 Warekoi s E P, Lavine M C, Mariano A N, et al. Crystallographic polarity in the II—VI compounds. J Appl Phys, 1962; 33 690
- 11 Wang Buguo, Zhong Weizhuo, Shi Erwei, et al. Analysis of growth habits of polar organic crystal N-4-nitrophenyl-(L)-prolinol (NPP) based on the incorporation of growth units. J Cryst Growth, 1996; 160 375

GROWTH HABITS AND MECHANISM OF ZnO MICRO- CRYSTALLITES UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Wang Buguo Shi Erwei Zhong Weizhuo Xia Changtai Li Wenjun Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT The growth habits of ZnO micro-crystallites under hydrothermal conditions were investigated. It was found that the morphology of crystallites depends strongly on the hydrothermal conditions the particles of ZnO crystallized in neutral or weak basic solutions have cylindrical shape and larger size than those which result from the process carried out in strong basic solutions, and the shape of the later is isometric, and that the crystallites have growth habits of polar crystals under proper basic hydrothermal conditions. The growth mechanism of these particles are suggested based on crystal chemistry and the incorporation of polar growth units. The ultrafine crystallites (200- 300nm) of ZnO are prepared according to the above mechanism.

KEY WORDS hydrothermal process, zincite micro-crystallites, polar crystal, growth habits, growth mechanism

Received October 23, 1995.

Correspondent Wang Buguo, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050.