

水热反应条件二氧化锆同质变体的形成*

郑燕青 施尔畏 李汶军 陈之战 仲维卓 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 直接选用氧氯化锆水溶液为前驱物, 经水热反应得到粒度小且分布窄的单斜相二氧化锆晶粒。但是, 无论直接选用锆盐水溶液中加碱液得到的胶状沉淀为前驱物, 还是将得到的沉淀进行分离、清洗及干燥后作为前驱物, 水热反应产物都是单斜相和四方相变体的混合物。随着介质 pH 值的增大, 产物中四方相变体的含量、晶粒生长形态及粒度均发生变化。水热条件下晶粒的形成分为“均匀溶液饱和析出机制”、“溶解-结晶机制”和“原位结晶机制”3 种类型。水热反应条件(如前驱物形式、介质的酸碱度等)的改变, 使得晶粒的形成依据不同的机制进行。这是产物物相、晶粒生长形态和粒度发生变化的原因。

关键词 晶体 同质变体 形成机理

同种物质在不同的生长条件下可以形成具有不同结构的变体, 晶体同质变体记录反映了生长条件对其结晶过程的作用。晶体同质变体研究无论是理论上, 还是实践上都有重要的意义。作者曾报道了水热法制备二氧化钛同质变体的研究结果^[1,2], 包括对水热晶体生长体系环境相结构的分析、生长基元结构形式及其演变的结晶学分析、生长基元稳定能的计算等, 重点从环境相结构对晶粒形成的作用出发, 论述了同质变体的形成过程。在本文中, 作者选择另一种典型的具有多种同质变体的晶体——二氧化锆(ZrO_2)(它有单斜相、四方相和立方相 3 种同质变体)为研究对象, 以晶粒成核过程为重点, 进一步探讨水热反应条件与其同质变体形成的关系。

1 水热法二氧化锆同质变体制备实验结果

1.1 选用的前驱物

选用的前驱物包括: (i) 各种锆盐水溶液, 包括氧氯化锆(ZrOCl_2)、四氯化锆(ZrCl_4)和硫酸锆($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$)水溶液等。(ii) 在锆盐水溶液中加入适量的碱(NaOH)调节其 pH 值, 以此形成的悬浮液作为前驱物。(iii) 在锆盐水溶液中加入一定量的碱(氢氧化钠, 氨水), 将所得到的沉淀物(胶体)与液体分离、反复清洗后, 添加碱(NaOH)或醋酸(HAc)调节其 pH 值, 以此作为前驱物。

1.2 以氧氯化锆为起始物

图 1 给出了直接采用 0.5 mol/L 氧氯化锆水溶液为前驱物(曲线 2)、以及在溶液中加入碱

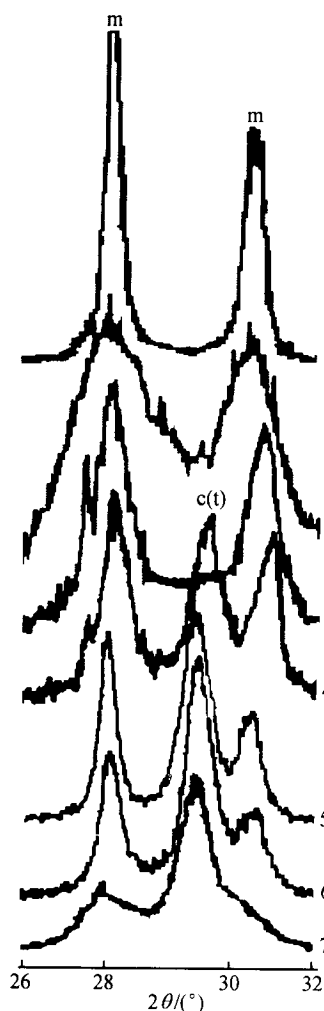


图 1 以氧氯化锆水溶液直接或者调节其酸碱度后作为前驱物水热反应产物的 XRD 谱,

反应温度: 200℃

1 示对照试样: 单斜相, 2 示 0.5 mol/L, 3 示 pH=3, 4 示 pH=5, 5 示 pH=7, 6 示 pH=10, 7 示 pH=12

液调节其 pH 值至 3(曲线 3), 5(曲线 4), 7(曲线 5), 10(曲线 6) 和 12(曲线 7) 时所得悬浊液为前驱物, 经 200℃ 水热反应后产物的 XRD 谱. 当 pH 值小于 3 时, 产物均为单斜相变体. 将 pH 值提高至 5 时, 产物中出现了四方相(立方相变体, 通用的 X 射线衍射技术不能区分二氧化锆四方相和立方相两种同质变体). 随着反应介质 pH 值的提高, 产物中单斜相变体的含量进一步减少, 四方相(立方相)变体的含量进一步提高. 直接采用氧氯化锆水溶液作为前驱物制得的单斜相变体晶粒间存在严重的团聚, 单个晶粒呈椭圆形, 长度约为 10 nm(见图 2(a)). 图 2(b) 是 pH 值调节至 12 时所得单斜相和四方(立方)相晶粒的 TEM 照片. 在生长形态上难以区别这 2 种(或 3 种)同质变体, 晶粒粒度也没有明显的变化.

1.3 以硫酸锆为起始物

将硫酸锆 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 配制成水溶液, 加入适量的 4 mol/L NaOH 溶液(略过量), 得到沉淀. 将沉淀物与液体分离、清洗后, 再加入适量的 HAc 或 NaOH, 调节其酸碱度至所需值, 作为水热反应的前驱物. 当 pH=4 时, 经 200℃ 水热反应产物全部为单斜相二氧化锆晶粒(如图 3 曲线 1 所示); 当 pH 值为 9 甚至更高时, 产物中除单斜相晶粒外, 生成立方相(四方相)二氧化锆晶粒. 图 4 给出了晶粒的 TEM 照片. 反应介质 pH 值为 4 时制得的单斜相变体晶粒粒度小于 10 nm(见图 4(a)). 反应介质 pH 值为 9 时制得的单斜相、四方相(立方相)变体晶粒间基本无团聚, 晶粒粒度明显增大, 粒度分布范围较宽, 从约 10 nm 到 25 nm 不等. 部分粒度较大的晶粒生长形态在纸平面上的投影呈多边型, 这说明晶粒晶面发育完整, 呈规则多面体状(见图 4(b)). pH 值为 14 时制得的晶粒呈现两种生长形态, 其中一部分晶粒粒度较小, 约为 10 nm, 呈椭球型; 另一部分晶粒粒度较大, 约为 50 nm, 呈规则多面体状(见图 4(c)). 根据相应的 XRD 谱中衍射峰半高宽, 可判定粒度较大的晶粒是单斜相变体, 粒度较小的则是四方相(立方相)变体.

1.4 二氧化锆四方相与立方相同质变体的识别

二氧化锆四方相与立方相两种同质变体结构非常相似, 对应的晶面间距十分接近, 使得在 XRD 谱中两者诸多的衍射峰重叠而难以准确区分, 特别是被检物质(水热反应产物)中还有单斜相变体存在时更难以识别. 图 5 是以氧氯化锆水溶液为前驱物, 并将其酸碱度调节为中性(pH=7), 经 200℃, 12 h 水热反应所得产物的红外 Raman 散射谱, 由此确定产物是单斜相和四方相两种同质变体的混合物.

2 水热反应条件与二氧化锆同质变体的形成

从以上实验结果可以看到, 水热反应介质的酸碱性对二氧化锆同质变体的形成起着决定性的作用. 当反应介质为强酸性(pH<2)时, 水热反应产物是单斜相变体; 当反应介质为弱酸

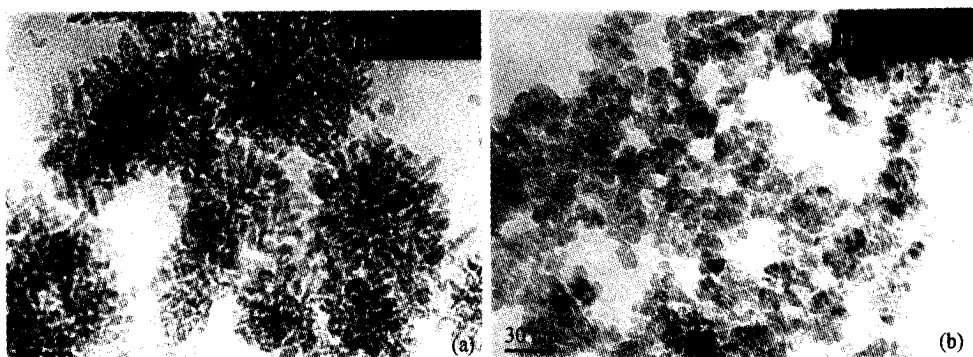


图2 以氧氯化锆水溶液直接或者调节其酸碱度后作为前驱物水热反应产物的 TEM 照片,
反应温度: 200℃
(a) 0.5 mol/L, (b) pH = 12

性、中性乃至弱碱性时, 水热反应产物是单斜相和四方相变体的混合物, 并随着反应介质 pH 值的升高, 产物中四方相变体的含量增多; 但当反应介质为强碱性 (pH > 14) 时, 水热反应产物则又全部是单斜相变体。这充分说明了在晶体生长过程中, 环境相对晶体结构的作用是无法、也不应该忽视的。以下以晶粒成核的类型以及相应的热力学分析为基础, 从生长基元角度讨论二氧化锆同质变体的形成机理。

2.1 水热条件下晶粒形成的类型

从前驱物或环境相角度出发, 水热条件下晶粒的形成可分为以下 3 种类型: (i) “均匀溶液饱和析出”。当采用金属盐溶液为前驱物时, 随着水热反应温度和体系压力的增大, 溶质 (金属阳离子的水合物) 通过水解和缩聚反应, 生成相应的配位聚集体 (可以是单聚体, 也可以是多聚体), 当其浓度达到过饱和时就开始析出晶核, 最终长大形成晶粒。(ii) “溶解-结晶”。当选用常温常压下不可溶的固体粉末、凝胶或沉淀为前驱物时, 在水热条件下, 前驱物微粒之间的团聚 (包括“软团聚”) 和连结遭到破坏, 同时微粒自身在水热介质中溶解, 通过水解和缩聚反应生成相应的配位多聚体。如果这类聚集体的浓度相对于溶解度更小的晶相过饱和, 此时开始析出晶核。随着结晶过程的进行, 介质中用于结晶的物料浓度又变得低于前驱物的溶解度, 这使得前驱物的溶解继续进行。如此反复, 只要反应时间足够长, 前驱物将完全溶解, 生成相应的晶粒。(iii) “原位结晶”。当选用常温常压下不可溶的固体粉末、凝胶或沉淀为前驱物时, 如果前驱物和晶相的溶解度相差并不很大, 或者“溶解-结晶”的动力学速度过慢, 则前驱物可以经过脱去羟基 (或脱水)、原子原位重排而转变为结晶态。

2.2 水热体系下晶粒形成的热力学分析

对于遵循“均匀溶液饱和形成机制”的晶粒形成过程, 相应的自由能变化 ΔG 为



图3 以硫酸锆为原料分别在 3 种不同酸碱度条件下水热反应产物的 XRD 谱
1 示 pH = 4, 2 示 pH = 9,
3 示 pH = 14

对于遵循“均匀溶液饱和形成机制”的晶粒形成过程, 相应的自由能变化 ΔG 为

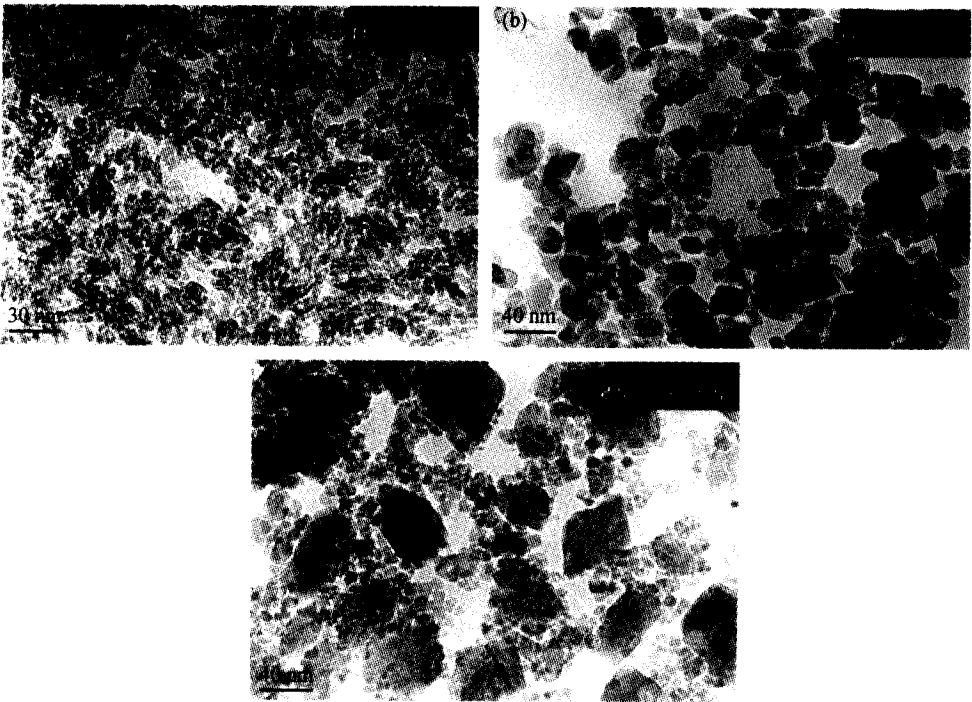


图 4 以硫酸铈为原料在 3 种不同酸碱度条件下水热反应产物的 TEM 照片
(a) pH=4, (b) pH=9, (c) pH=14

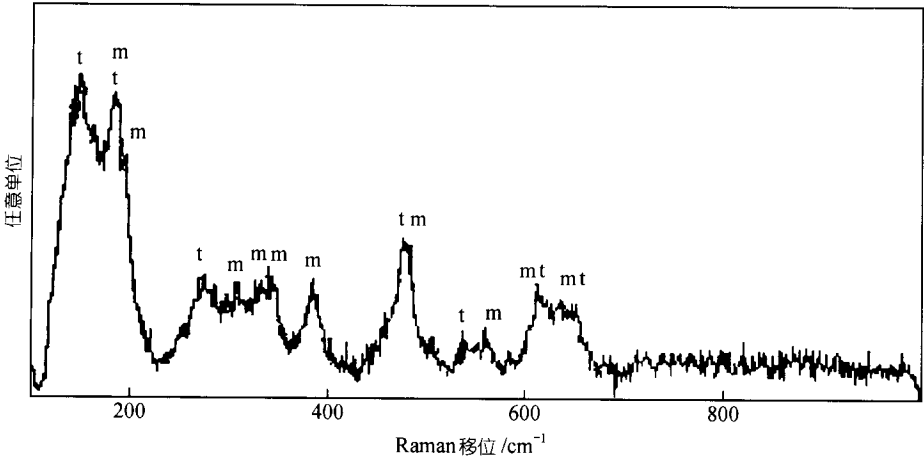


图 5 以氧氯化铈水溶液为前驱物,调节其 pH 值为 7,经 200℃,12 h 水热反应后产物的
红外 Raman 散射谱. m 和 t 分别代表单斜相和四方相

$$\Delta G = \Delta G_{\text{unit}} + \Delta G_{\text{cryst}},$$

(1)

式中 ΔG_{unit} 是配位多聚体形成而引起的自由能变化; ΔG_{cryst} 是晶粒成核和生长引起的自由能变化. 晶粒的形成速度 J 可表示为

$$J = B \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \\ = B \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{unit}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{unit}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{cryst}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{cryst}}}{kT}\right), \quad (2)$$

式中, ΔE 是晶核的形成功, 它由金属阳离子配位聚集体的形成功 ΔE_{unit} 和由聚集体转变为晶粒的形成功 ΔE_{cryst} 两部分构成, ΔE_{unit} 的负值即是聚集体(生长基元)的稳定能 $U^{[3]}$. 生长基元稳定能越高, 晶粒形成速度越快.

对于遵循“溶解-结晶机制”的晶粒形成过程, 相应的自由能变化 $\Delta G'$ 为

$$\Delta G' = \Delta G_{\text{ion}} + \Delta G_{\text{unit}} + \Delta G_{\text{cryst}}. \quad (3)$$

与(1)式相比, (3)式右边增加了固态前驱物溶解并以离子形式进入水热反应介质而引起的自由能变化 ΔG_{ion} , 它可表示为

$$\Delta G_{\text{ion}} = [kT \ln(\rho + 1)] i', \quad (4)$$

式中, i' 是溶解进入水热介质的离子数, ρ 是前驱物的溶解度. 晶粒形成的速度 J' 可表示为

$$J' = B \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ion}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{unit}}}{kT}\right) \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{cryst}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{cryst}}}{kT}\right). \quad (5)$$

对于遵循“原位结晶机制”的晶粒形成过程, 相应的自由能变化 $\Delta G''$ 为

$$\Delta G'' = \Delta G_{\text{s-c}}, \quad (6)$$

式中 $\Delta G_{\text{s-c}}$ 是前驱物微粒通过脱去羟基(或脱水)、原子原位重排而转变为结晶态引起的自由能变化. 晶粒的形成速度 J'' 可表示为

$$J'' = B \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{s-c}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{cryst}}}{kT}\right). \quad (7)$$

将(2)式与(5)式进行比较,

$$\frac{J'}{J} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ion}}}{kT}\right) = \exp[-\ln(\rho + 1) i'] < 1, \quad (8)$$

所以 J' 恒小于 J .

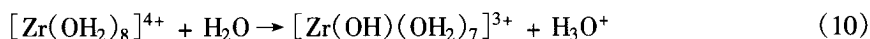
将(5)式与(7)式进行比较,

$$\frac{J'}{J''} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ion}} + \Delta G_{\text{unit}} + \Delta G_{\text{s-c}} - U}{kT}\right), \quad (9)$$

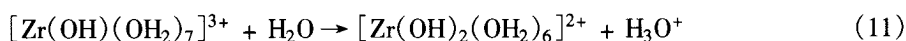
仅当 $\Delta G_{\text{ion}} + \Delta G_{\text{unit}} + \Delta G_{\text{s-c}} - U > 0$ 时, J' 小于 J'' .

2.3 二氧化锆同质变体的形成机理

锆离子具有八配位结构. 在结晶氧氯化锆中, 每个锆离子周围的 8 个氧离子以变形的四方反棱柱方式排列, 氧离子和其他水分子分布其间. 在强酸性条件下将其配制成水溶液时, 锆离子首先发生如下水解反应:



若体系中不存在其他阴离子, 水解将继续进行:



由于羟基具有负的配分电荷 ($\delta_{\text{OH}^-} = -0.06$), 所以水解产物 $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 之间将进一步发生缩聚反应, 形成图 6 所示的含有 4 个锆离子的 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 离子团

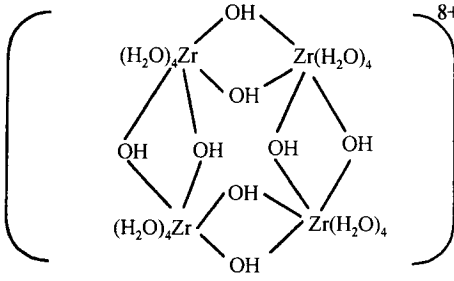
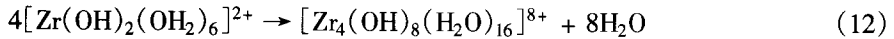


图 6 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 离子团的结构

因此, 氧氯化锆水溶液中锆离子主要以四聚体 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 形式存在. 当然, 溶液中还有与其形成动态平衡的其他水解产物, 例如: $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_7]^{3+}$, $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 等. 锆离子八配位四聚体是一种最常见的二氧化锆晶粒生长基元形式. 从结晶学角度看, 它们可进一步水解, 并经“羟聚”或“氧桥合”作用形成二氧化锆晶核(见图 7, 晶核表面还有羟基或水分子).

选用氧氯化锆水溶液为前驱物时, 晶粒以“均匀溶液饱和析出机制”形成. 此时, 结晶过程所受的限制最少. 假设在体系中单斜相、四方相晶核都能形成, 在此温度范围内, 单斜相变体最稳定, 其他两相为亚稳相, 它们有自发转化为单斜相的趋势. 亚稳相晶粒溶解所需克服的势垒必然小于其结晶所需克服的势垒, 晶核溶解速率大于结晶速率, 使得这些晶核溶解消失. 特别是从均质溶液中成核往往具有“爆发性”, 即随着水热反应温度的升高, 溶液饱和度逐渐增大, 当达到对自由能最低的相(此处为单斜相)过饱和时, 整个溶液处处满足成核条件, 在很短的瞬间形成大量单斜相晶核, 溶液浓度迅速降低到饱和浓度, 此后不再生成新的晶核, 由此得到的晶粒粒度较小而且分布很窄, 由图 2(a)可得到证实. 因此, “均匀溶液饱和析出机制”形成的晶粒为单斜相; 基于同样原因, “溶解-结晶机制”形成的晶粒也为单斜相; 而“原位结晶机制”中由于固态无定型颗粒的结构更接近于四方相, 由此机制形成的晶粒则为四方相^[4~6].

在氧氯化锆水溶液中加入碱液, 形成白色胶状沉淀, 其化学组成可表示为 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其

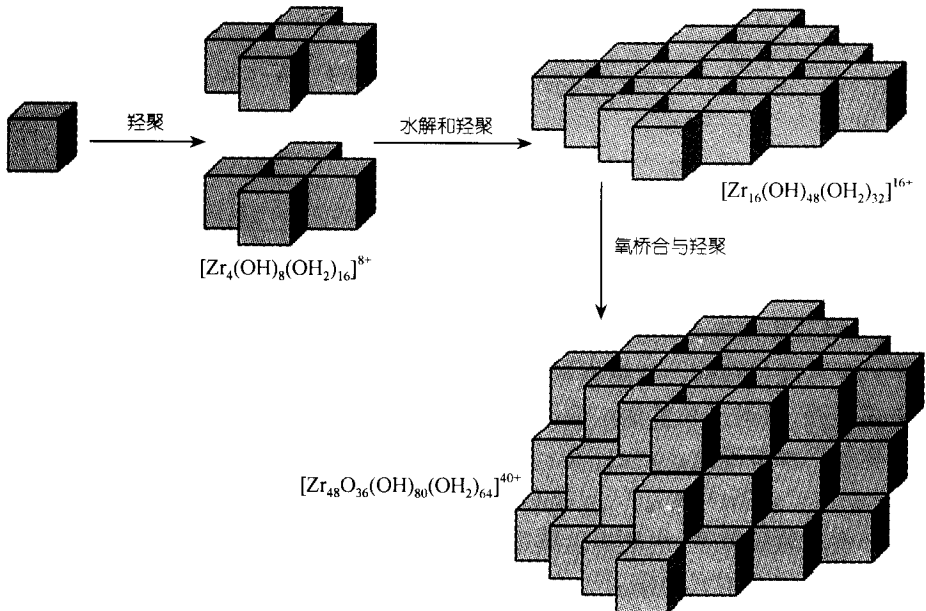
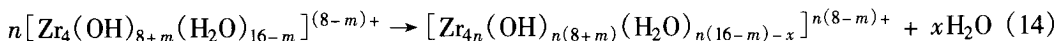
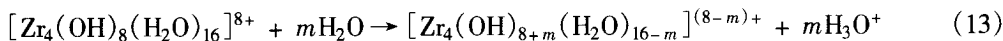


图 7 从 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ 出发形成二氧化锆晶核的过程示意图

中 n 数是变化的. 它并不是真正意义上的锆氢氧化物. XRD 检测表明这是一种无定型沉淀, 实际上是通过一系列水解和聚合反应后形成的具有环结构的、体积庞大而且结构疏松的物质, 其中包含大量的不定数目的水分子



在常温常压下, 这种沉淀物在水溶液中的溶解度很小, 但在水热条件下溶解度却变得很大. 在不同条件下(如 pH 值)形成的沉淀物结构是不同的, 因此它们在相同的水热条件(如温度、压力)下溶解度也是不同的. 随着前驱物溶解的进行, 溶解进入水热介质的离子浓度对于溶解度更小的结晶相过饱和, 此时开始析出晶粒. 如前所述, 体系中晶粒的形成速度为: $J' = \exp[-\ln(\rho + 1)i']J$, 小于遵循“均匀溶液饱和析出机制”的体系的晶粒形成速度. 同时, 由于体系中不出现“爆发性”成核生长的情况, 所以锆离子配位聚集(生长基元)以符合结晶学规则的方式, 通过进一步水解和缩聚反应达到单斜相和四方相变体晶核临界离子数并逐渐长大. 根据(5)式, 设体系中单斜相和四方相变体的形成速度分别为 J'_{mono} 和 J'_{tetr} , 则有

$$\frac{J'_{\text{mono}}}{J'_{\text{tetr}}} = \exp\left(\frac{U_{\text{mono}} - U_{\text{tetr}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{cryst}}^{\text{mono}} - \Delta G_{\text{cryst}}^{\text{tetr}}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{cryst}}^{\text{mono}} - \Delta E_{\text{cryst}}^{\text{tetr}}}{kT}\right). \quad (15)$$

已知在此温度下单斜相是稳定相, 因此有 $|\Delta G_{\text{cryst}}^{\text{tetr}}| < |\Delta G_{\text{cryst}}^{\text{mono}}|$, $|\Delta E_{\text{cryst}}^{\text{tetr}}| < |\Delta E_{\text{cryst}}^{\text{mono}}|$, 但是, 在不同 pH 值的水热介质中, 由于表面羟基化等方面的原因, 四方相有利生长基元稳定能就有可能高于单斜相有利生长基元的稳定能^[2], 这使得 J'_{mono} 和 J'_{tetr} 的比值在弱酸性或弱碱性介质中发生改变, 最终产物将是单斜相和四方相的混合物.

在水热法制备二氧化锆晶粒时, “原位结晶机制”与“溶解-结晶机制”往往共存, 哪一种机制更为主要, 取决于无定型沉淀的结构、介质的酸碱性、以及在此介质中沉淀物的溶解度. 若沉淀物在介质中溶解度较大, 则晶粒的形成以“溶解-结晶机制”为主, 产物相应以单斜相为主; 若无定型沉淀中存在与晶粒结构相似的小晶核, 则有利于“原位结晶机制”, 即有利于四方相的形成. 一般地说, 在制备无定型含水氧化锆时添加的碱液量越大, 得到的沉淀越疏松, 孔隙体积越大, 表面积越大, “原位结晶机制”将逐渐占据主导. 已有许多研究结果证实以无定型水合氧化锆沉淀为前驱物, 在水热条件下四方相二氧化锆晶粒可以“原位结晶机制”形成^[4~6]. 在强碱性介质中, 通过“原位结晶机制”形成的四方相与通过“溶解-结晶机制”形成的单斜相变体相比, 粒度有较大差别, 前者粒度远小于后者(参见图 4(c)).

参 考 文 献

- 1 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 水热条件下二氧化钛晶体同质变体的形成. 中国科学, E 辑, 2001, 31(3): 204~212
- 2 郑燕青, 施尔畏, 元如林, 等. 二氧化钛晶粒的水热制备及其生长机理研究. 中国科学, E 辑, 1999, 29(3): 206~213
- 3 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型. 中国科学, E 辑, 1998, 28(1): 37~45
- 4 Tani E, Yoshimura M. Formation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions. J Am Ceram Soc, 1983, 66(1): 11~14
- 5 Adair J H, Denkwicz R P. Precipitation and in-situ transformation in the hydrothermal synthesis of crystalline zirconium dioxide. In: Messing G L, ed. Ceram Trans Vol 1, Ceramic Powder Science II. The American Ceramic Society, Inc, 1988. 135~145
- 6 Denkwicz R P, TenHuisen K S. Hydrothermal crystallization kinetics of $m\text{-ZrO}_2$ and $t\text{-ZrO}_2$. J Mater Res, 1990, 5(11): 2698~2705