

文章编号: 1673-9620(2008)03-0001-05

高压合成新型 ZnO 水合物及其红外与拉曼光谱^{*}

战晓红, 陆 中, 曹大呼

(江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 在六面顶高压装置中用 ZnO 和水于 5.5 GPa 压力下合成了一种名义分子式为 $\text{ZnO} \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的新的 ZnO 水合物晶体, 并确定了该水合物的单相生成条件。SEM 形貌分析表明所得化合物均为长 10~20 μm , 直径 5 μm 左右规则的棒状单晶。用粉末 X 射线衍射数据确定其晶体结构, 结果表明, 该晶体属于单斜晶系, C2/M 空间群, 晶胞参数为 $a=0.6087\text{ nm}$, $b=0.9675\text{ nm}$, $c=0.3112\text{ nm}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=119.51^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=0.1595\text{ nm}^3$ 。通过 DSC-TGA、IR 和 Raman 光谱分析确定了其中的含水量和存在形式, 实验结果显示该水合物中约含 14% 的结晶水, 结晶水全部以 $[\text{OH}]^{-1}$ 的形式存在。

关键词: 高压合成; ZnO 水合物; 晶体结构

中图分类号: O 782.2

文献标识码: A

High Pressure Synthesis of a New Zinc Oxide Hydrate and its IR and Raman Spectroscopy

ZHAN Xiao-hong, LU Zhong, CAO Da-hu

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A new kind of zinc oxide hydrate with nominal formula $\text{ZnO} \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ was synthesized under 5.5 GPa in a cubic anvil high pressure apparatus and the single phase synthesis condition was also determined. The SEM analysis found that the compound formed stick-like crystals with length of 10~20 μm and average diameter of about 5 μm . The crystal structure was tentatively resolved by means of powder X-ray diffraction data. This compound crystallized in a monoclinic space group C2/M with $a=0.6087\text{ nm}$, $b=0.9675\text{ nm}$, $c=0.3112\text{ nm}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=119.51^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=0.1595\text{ nm}^3$. The amount and existing format of water in this new ZnO hydrate were analyzed using DSC-TGA, IR and Raman spectroscopy. The results indicated that 14%wt of water was contained in this material and existed only in the form of $[\text{OH}]^{-1}$.

Key words: high pressure synthesis; ZnO hydrate; crystal structure

随着高压科学的发展, 高压技术在高压合成新型超导材料、高压下物质新特性的探索、超硬材料的合成、地球深层物质演化过程的探讨等^[1~4] 方面均获得了广泛应用。水在高压下表现出的奇特晶体结构及物理与化学性质, 水与惰性气体元素单质、

有机物及无机物等多种物质^[5~8] 在高压下的相互作用一直是多个学科研究者致力探索的问题。当最大工作压力在数千大气压以下时, 水热合成在技术上较易实现, 因此目前高压下水与有机物、无机物的作用研究主要集中在超邻界水 (指处于 374 $^\circ\text{C}$ 和

* 收稿日期: 2007-05-16

基金项目: 江苏工业学院大学生科技创新基金资助项目

作者简介: 战晓红 (1982-), 女, 山东烟台人, 硕士研究生。

临界压力 22.1 MPa 以上的水) 与物质的反应方面^[9~11]。尽管在 1 GPa 压力以上, 对水与无机物发生作用的微观机制、具体实验结果等目前还缺乏系统深入的研究报道, 但各研究小组已发表结果中已经展示了许多新颖的物理与化学现象: Perottoni^[12] 等报道了水在 2.5 GPa 压力下进入到 NH_4NbWO_6 的晶格中, 卸压后又从晶格中释放出来的现象; 日本的科学家 Yamaoka^[13] 进行了 5.5 和 7.7 GPa 压力下水和 C 作用的研究, 提出在水的催化作用下 C 重新结晶从而生成了金刚石; Wang 等^[14] 在 4 GPa 压力下研究了含水橄榄石的电导率变化, 并提出这种变化主要是与水中的氢有关。

作为一种重要的功能材料, 目前关于水热法生长 ZnO 单晶、超临界水与 ZnO 的相互作用已经有大量研究^[15~18], 但未见在反应中生成新化合物的报道。目前已知 ZnO 的水合物仅有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 并且在 1.1 GPa 压力下, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会由常压正交相转变为四方相^[19]。在尝试利用压力超过 1 GPa 的水热法生长 ZnO 单晶的研究中, 发现在 5.5 GPa 压力下 ZnO 与水作用生成了一种常规水热条件下无法获得的新型 ZnO 水合物, 这一发现可能会为在极端条件下制备新型水合物提供新的思路。本文对高压下新型 ZnO 水合物单相的制备条件进行了探索, 并利用 XRD、SEM、DSC—TGA、IR 及 Raman 光谱等对该水合物的晶体结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 水合物的制备

按质量比 50% 将分析纯 ZnO 粉末和去离子水分别加入直径 12 mm, 高 10 mm 的黄铜容器中, 然后将黄铜容器装入高压装配中进行高压合成。实验中用叶腊石作为传压介质, 石墨管作为加热元件, 样品的高压合成装配如图 1 所示。合成过程中先将压力加到 5.5 GPa, 再将温度在 10 min 内升到 327 °C, 并保温 2 h。实验结束后直接切断电源淬火至室温, 再将压力卸下。用镊子将样品刮出, 放在干燥器中自然晾干。

由于 ZnO 与水的混合物的存在, 黄铜容器中的压力较难测定。实验中压力的标定采用了 Bi 的 Bi I—Bi II 和 Bi II—Bi III 的相变点。测量时在容器中放入反应时所用的 ZnO 与水的原料, 容器中部

放入一个密封的聚四氟乙烯容器, 在容器内放入一个压好的 AgCl 片, 片子中间穿过 Bi 丝, 上下用铜片压住并用引线与外面的测量仪表相连, 通过 Bi 的电阻值的变化确定相变点, 用曲线拟合得出实验条件下的压力。具体校压装配如图 2。实验中温度的测量采用了镍铬—镍硅热电偶。

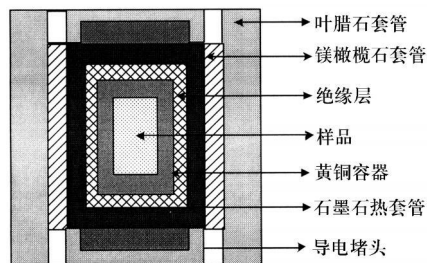


图 1 样品高压装配图

Fig 1 Sample assembly of high pressure

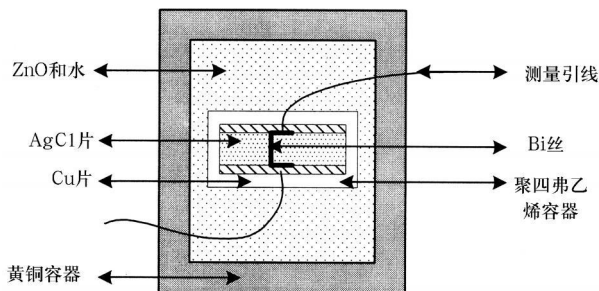


图 2 测定压力装配图

Fig 2 High pressure measurement assembly

1.2 分析测试

实验获得的粉末样品的衍射数据在日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500PC, 18 kW 转靶 X 射线衍射仪上收集, 采用石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 波长为 0.154 056 nm。测试时采用步进扫描, 步长为 0.02°, 扫描范围在 15~80°, 测试温度为室温。用日本电子公司生产的 JSM-6360LA 型扫描电镜对样品进行形貌分析。利用美国 TA 公司生产的 SDTQ 600 型热分析仪进行热重分析, 实验气氛为 N_2 , 升温速率 10 °C/min, 测试温度范围为 20~500 °C。样品的红外光谱在 Nicolet Avatar 370 型傅利叶红外测试仪上测量, 采用 KBr 压片, 样品与 KBr 比例约为 1:50, 测试波数范围为 400~4 000 cm^{-1} 。用 Renishaw invia 型显微激光拉曼光谱仪进行了样品的拉曼光谱研究, 测试时以 He—Cd 激光器产生的波长为 532 nm 的激光作为激发光源, 通过连续扫描, 在 100~2 000 cm^{-1} 范围内获得拉曼谱线。

2 结果与讨论

2 1 水合物单相制备条件的探索研究

在水合物制备过程中，在 5.5 GPa 压力下分别探索了加水比例及不同温度和保温时间对水合物单相生成条件的影响。结果发现，加水的比例至少高于 50 % 时才可能生成纯相的水合物，但是加入比例高于 60 % 时就容易出现 Zn(OH)₂；对水合物的制备温度进行研究时发现，水合物的生成对温度非常敏感，在温度过高或过低的情况下均会有 Zn(OH)₂ 和 ZnO 出现，当温度达到 1000 °C 时黄铜会被水腐蚀，使产物中出现 Cu_{0.64}Zn_{0.36}。保温 2 h 后即可生成纯相的水合物。图 3 为 5.5 GPa 压力不同温度下加入 50 % 的水反应所得样品的 XRD 图，图中标识的峰分别为杂相 ZnO 和 Zn(OH)₂ 的衍射峰，未标识的峰均为水合物的衍射峰。从图中可以看出，温度偏离 327 °C 过大时所得样品中均存在 Zn(OH)₂ 和 ZnO 的衍射峰，只有在 327 °C 附近保温 2 h 所得样品为纯的水合物。根据相关文献 [19] 报道，高压下 Zn(OH)₂ 可以在很宽的压力和温度范围内稳定存在，这一点也被本研究工作所证实；从实验结果分析，在高压合成过程中，由于存在 ZnO、Zn(OH)₂ 及水合物三相之间的竞争，而该水合物仅在 327 °C 附近的生成焓在 3 种物质中最低，因此仅在此狭窄的温区才可以得到单相。所以认为制备单相 ZnO 水合物的最佳条件为 5.5 GPa 压力下，327 °C 附近保温 2 h。为了排除黄铜容器可能对反应造成的影响，同时用紫铜容器进行了对比实验，结果发现其并未对实验产生影响。但是当在黄铜容器中只加入石墨与水时，就会发现黄铜容器内壁被腐蚀，经检测发现其中有 ZnO 粉末出现，这说明在高压下黄铜中的 Zn 会与水反应生成 ZnO，但是由于原料即为 ZnO，因此抑制了该反应的发生。

2 2 SEM 形貌分析

图 4 为得到样品的 SEM 照片，从图中可以看出，得到的样品均为规则的棒状晶体，晶体尺寸大约为长 10 ~ 20 μm，直径 5 μm 左右的单晶。但是在延长保温时间后发现晶体尺寸没有明显变化，反而是形成了大量聚集在一起的片状晶体，这说明高压下这种水合物不容易生长为大尺寸的单晶。

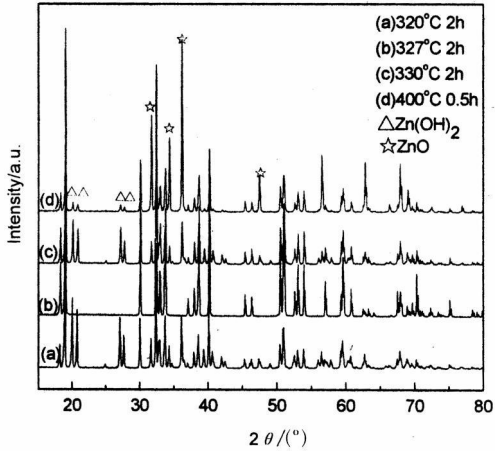


图 3 不同温度和保温时间样品的 XRD 图

Fig 3 XRD of the sample obtained at different temperatures and heating times

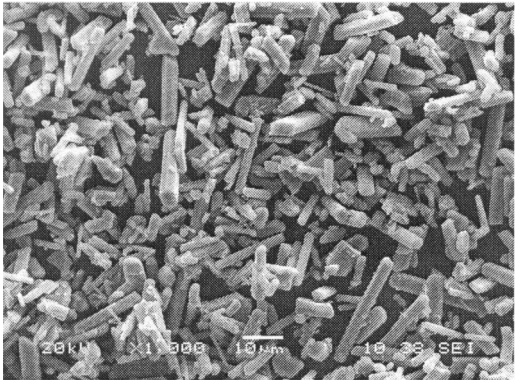


图 4 水合物样品 SEM 照片

Fig 4 The SEM of the sample

2 3 晶体结构分析

在日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪上对样品进行 XRD 数据采集，用 Si 做为内标。测试条件为 40 kV，100 mA，步进扫描，步长 0.02°，停留时间为 3 s。将得到的粉末衍射数据与国际最新的粉末衍射数据库及最近数年相关文献对照，并未发现有与之相同的衍射图谱，所以认为该物质应该是一种新的化合物。将得到的数据用 PowderX 软件^[20]进行预处理，处理过程为①扣除 Kα₂；②扣除背底；③数据平滑；④寻峰；⑤校正系统误差。处理后将数据用 Crysfire 程序包^[21]中的 TEROR, ITO, KOHL、D1、D2 等一系列指标化软件进行指标化。其中所有的峰均可以被指标化，指标化结果如图 5 所示（其中高角度部分因图像限制只标出了部分衍射峰）。将指标化的结果用 MMP 进行验证，用 Chekcell 进行分析选取最合理的解并确定其可能的空间群。经过处理后得到该化合物属于单斜晶系，C2/M 空间群，晶胞

参数为 $a=0.6087\text{ nm}$, $b=0.9675\text{ nm}$, $c=0.3112\text{ nm}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=119.51^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=0.1595\text{ nm}^3$ 。

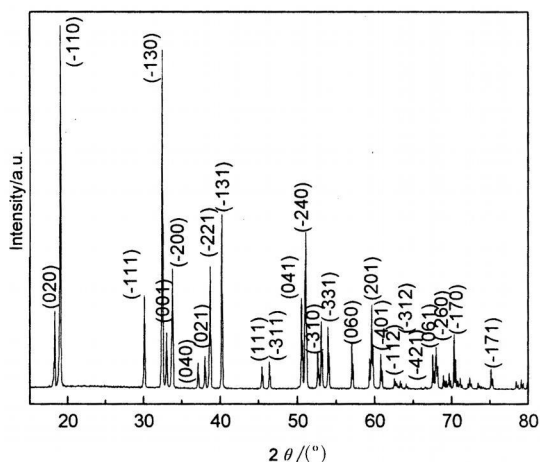


图5 水合物指标化结果

Fig 5 Indexing result of the sample

2.4 热重分析

图6为样品的DSC-TGA图,对样品进行分析发现,在 120°C 左右出现一个尖锐的吸热峰,化合物的失重也出现在 120°C 左右,失重约14%。将样品在 120°C 加热2h后再进行XRD分析,结果发现,加热后得到的样品为纯的六方纤锌矿 ZnO ,这说明水合物加热后的吸热峰为结晶水的脱去,且失水温度为 120°C 。结合下面的红外与拉曼光谱分析结果,将此水合物的名义分子式写为 $\text{ZnO} \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。

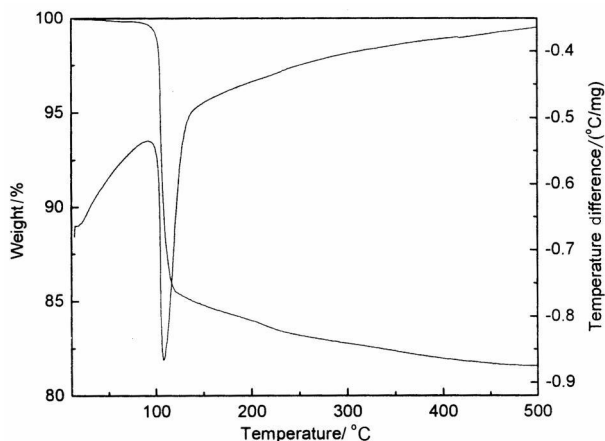


图6 样品的DSC-TGA曲线

Fig 6 The DSC-TGA of the sample

2.5 红外光谱分析

图7为化合物的红外光谱图,从图中可以看出,在 3614 cm^{-1} 附近有一吸收峰。根据相关文献

报道,当固体水合物中有独立的羟基存在时,在IR谱图上表现为在 $3650 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 附近有吸收峰^[22],由此可确定此水合物中有独立的 $[\text{OH}]^-$ 。此外,在测定固体水合物IR谱时,一般只能在 $3550 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 区间观察到缔合 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收,而氢键的形成往往使基团的频率降低、峰变宽,频率的降低值取决于氢键的强弱^[22],因此从样品的IR谱图中 3505 和 3252 cm^{-1} 附近存在的吸收峰可以确定该水合物中存在 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动。这两个吸收峰的存在表明该水合物中不仅有 $\text{O}-\text{H}$ 键,而且存在 $\text{O}-\text{H}$ 与 $\text{O}-\text{H}$ 间的氢键,在 3252 cm^{-1} 附近的吸收峰展宽表明氢键的结合作用较强。判断化合物中的 $\text{O}-\text{H}$ 键是以独立羟基的形式还是以 H_2O 的形式存在,还可以通过观察在 1630 cm^{-1} 附近是否有吸收峰,因为这是结晶水存在的特征峰^[23],从谱图中并未看到在此范围内有任何吸收峰,这表明化合物中的 $\text{O}-\text{H}$ 应该全部以独立的 $[\text{OH}]^-$ 形式存在。此外,羟基配位化合物在 1200 cm^{-1} 以下会出现 MOH 弯曲振动的模式^[22],在图中 1025 cm^{-1} 处的吸收峰应该为 $\text{Zn}-\text{OH}$ 弯曲振动的峰。在 959 cm^{-1} 处出现吸收峰可能是 OH 在两个金属之间成桥的桥 OH 基弯曲振动的模式^[23]。

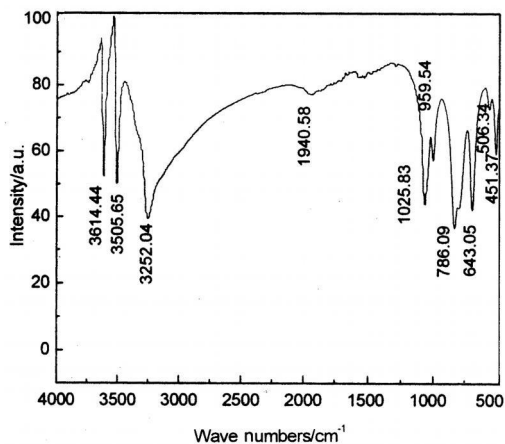


图7 水合物红外光谱图

Fig 7 The IR spectroscopy of the sample

2.6 拉曼光谱分析

图8为该水合物的Raman光谱图,从谱图中可以看出Raman光谱与红外谱图具有较好的对应关系。位于 $3200 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰都是与 $[\text{OH}]^-$ 有关的振动峰^[24]。其中 3618 和 3511 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动峰,位于 3263 cm^{-1} 附近的较宽吸收峰为氢键的吸收峰,该

Raman 峰的展宽也是由于氢键的结合作用较强所致, 氢键的作用越强, 该峰的半高宽就越大^[25]。1 031 cm^{-1} 处的吸收峰应该为 Zn—OH 弯曲振动的峰。在 961 cm^{-1} 处出现吸收峰同样可能是 OH 在两个金属之间成桥的桥 OH 基弯曲振动的模式。447 cm^{-1} 出现的吸收峰应该为 Zn—O 的振动峰, 但是比 436 cm^{-1} 的特征峰向高频方向偏移, 这说明他们之间的结合作用加强了。

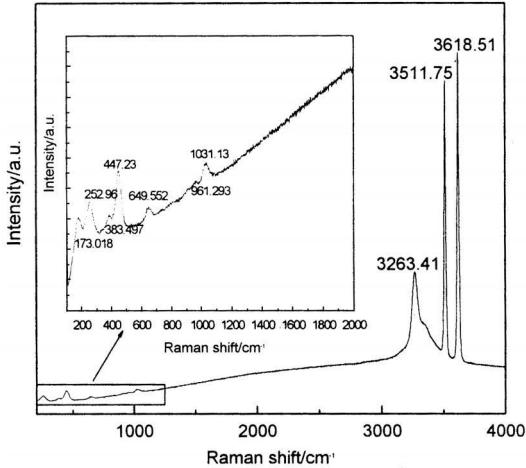


图 8 水合物 Raman 光谱图

Fig 8 The Raman spectroscopy of the sample

3 结 论

用超高压水热法合成了一种名义分子式为 $\text{ZnO} \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的新型 ZnO 水合物。SEM 研究结果发现晶体为规则的棒状晶体。用 XRD 粉末衍射法确定了该化合物的晶体结构。热重分析表明该物质中含 14% 的结晶水, 红外及拉曼分析结果表明该化合物中的水全部以 $[\text{OH}]^-$ 的形式存在, 用超高压水热法合成新的 ZnO 水合物可能可以为高压下合成其它新的化合物提供一种新的思路。

参考文献:

- [1] 李克强, 赵忠贤, 靳常青. 高压在高温超导研究中的应用 [J]. 物理, 1998, 5 (27): 267—273.
- [2] 王积方. 高压研究的新生长点—高压化学 [J]. 化学, 1997, 7 (26): 445—447.
- [3] 李绍春, 朱嘉林, 禹日成, 等. MgB_2 超导体块材的高压合成 [J]. 高压物理学报, 2001, 3 (15): 226—228.
- [4] 胡书敏, 张荣华, 张雪彤. 上地幔超高压流体的金刚石压砧实验研究 [J]. 地质学报, 2006, 10 (80): 1 588—1 597.
- [5] 郑海飞, 孙樯, Andy Shen, 等. 水性质的不连续证据: 高温高压下水的红外光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 4 (24): 411—413.
- [6] 肖万生, 翁克难, 律广才, 等. 聚乙烯与水反应的高温高压实

验及热力学探讨 [J]. 高压物理学报, 2001, 3 (15): 169—177.

- [7] 王积方. 高压下物质性质的研究 [J]. 大学物理, 2001, 8 (20): 1—6.
- [8] 郑海飞, 谢鸿森, 徐有声, 等. 0 001 mol NaCl 溶液的高压电导率测定 [J]. 科学通报, 1997, 14 (42): 1 545—1 547.
- [9] 翁克难, 肖万生, 张惠之, 等. 石墨、菱铁矿与超临界水反应的实验研究 [J]. 高压物理学报, 1996, 4 (10): 241—244.
- [10] 张广延, 杨儒, 于宏燕, 等. 超临界流体状态下无机材料的合成 [J]. 材料导报, 2003, 17: 74—76.
- [11] 郑海飞, 谢鸿森. 超临界水与壳幔物理化学性质 [J]. 地质地球化学, 1995, 6: 80—83.
- [12] Perottoni C A, Hornada J A da. Pressure induced water insertion in the defect pyrochlore NH_4NbWO_6 [J]. Physical Review Letters, 1997, 15 (78): 2 991—2 994.
- [13] Shinobu Yamaoka, Shaji Kumar M D, Minoru Akaishi, et al. Reaction between carbon and water under diamond—stable high pressure and high temperature conditions [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 1 480—1 486.
- [14] Wang DuoJun, Mainak Mookherjee, Xu Yousheng, et al. The Effect of water on the electrical conductivity of olivine [J]. Nature, 2006, 26 (443): 977—980.
- [15] Yin Lijun, Zhang Lianmeng, Li Fahui, et al. ZnO single crystals: synthesis and characterization [J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40: 2 219—2 224.
- [16] Lioudmila N Demianets, Dmitriy V Kostomarov. Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions [J]. Ann Chim Sci Mat, 2001, 26: 193—198.
- [17] Sakagami N, Yamashita M, Sekiguchi T, et al. Variation of electrical properties on growth sectors of ZnO single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229: 98—103.
- [18] Sekiguchi T, Miyashita S, Obara K, et al. Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214/215: 72—76.
- [19] Kusaba K, Yagi T, Yamaura J, et al. Single—crystal to single—crystal phase transition with a large deformation in $\text{Zn}(\text{OH})_2$ under high—pressure [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 437: 61—65.
- [20] Dong C. Powder X. Windows—95—based program for powder X—ray diffraction data processing [J]. J Appl Cryst, 1999, 32: 838—838.
- [21] Shirley R. The CRYSFIRE system for automatic powder indexing [J]. J Appl Cryst, 2002, 35: 742—746.
- [22] 魏钟晴, 马培华, 徐刚, 等. 水合碱式硫酸镁晶须的物理化学性能表征 [J]. 盐湖研究, 1998, 2—3 (6): 1—10.
- [23] 中本—雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986 231—235.
- [24] Ravindranath K, Rajeswara N Rao, Satyavathi N. Asymmetrical raman scattering in water [J]. Journal of Molecular Liquids, 2005, 121: 69—74.
- [25] 陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善. 高温下合成包裹体中流体水分子氢键的拉曼光谱分析 [J]. 岩矿测试, 2002, 3 (21): 166—170.