

BaTiO₃, CeO₂ 和 NaCl 晶体的生长习性^{*}

李文军 施尔畏 郑燕青 吴南春 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要: 在各种晶体的结构类型中 BaTiO₃, CeO₂ 和 NaCl 晶体的结构相对比较简单, 但是它们的生长习性一直得不到合理的解释。如 PBC 理论很难合理解释 BaTiO₃, NaCl 和 CeO₂ 晶体的生长习性及其变化。本文采用配位多面体生长习性法则研究了 BaTiO₃ 晶体, CeO₂ 晶体和 NaCl 晶体的理论生长习性。发现 BaTiO₃ 晶体的生长习性为立方八面体; CeO₂ 晶体的生长习性为立方体; NaCl 晶体的生长习性为八面体, 解释了溶液的过饱和度对 NaCl 晶体的生长习性的影响。

关键词: BaTiO₃ 晶体, CeO₂ 晶体, NaCl 晶体, 水热法, 生长习性

中图分类号: O782.2, O713.5

Growth Habit of BaTiO₃, CeO₂ and NaCl Crystal

Li Wenjun Shi Erwei Zheng Yanqing Wu Nanchun Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 17 June 1999)

Abstract

Although the structure of BaTiO₃, CeO₂ and NaCl crystal is uncomplicated, their growth habit can not be reasonably explained. For example, their growth habit and habit change is not reasonably explained by PBC theory. In this paper, the theoretical habits of BaTiO₃, CeO₂ and NaCl crystal are investigated according to coordination polyhedron rule concerning growth habit. It is concluded that the growth habit of BaTiO₃ crystal is cubic octahedra; CeO₂ crystal is cube; NaCl crystal is octahedra. Moreover, the effect of the supersaturation of solution on growth habit of NaCl crystal is explained according to this rule.

Key words: BaTiO₃, CeO₂ crystal, NaCl crystal, hydrothermal method, growth habit

1 引 言

水热法是一种制备优质氧化物粉体的湿化学方法^[1]。由于水热反应是在非受限的条件下进行的, 溶液的过饱和度较低, 由此制得的氧化物晶粒的各个晶面都得到充分显露。因此水热法也是一种研究晶体生长习性的理想方法。

晶体的生长习性是晶体内部结构的外在表现, 研究晶体的生长习性对预测晶体的生长机

本文 1999 年 6 月 17 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 59772002, 59832080)。

理具有很重要的意义。有关晶体生长习性的理论模型主要有 BFDH 法则^[2]、PBC 理论^[3,4]等。但上述模型仅考虑了晶体的内部结构,忽略了晶体的生长机理,因此在解释晶体生长习性的问题上仍然存在一定的不足,例如不能合理地解释极性晶体(如 ZnO, SiO₂)的生长习性。此外,一些非极性晶体(如 CaO₂)的生长习性也得不到合理的解释。

晶体的生长习性是由于晶粒的不同晶面的生长速度不同造成的,所以研究晶体生长的习性首先必须研究晶体的生长机理和晶体界面的特性。仲维卓教授首次提出负离子配位多面体生长基元模型^[5],认为在晶体结晶过程中,在溶液中阳离子是以负离子配位多面体生长基元的形式在界面上进行叠合的。在此基础上李文军等^[6,7]于 1999 年建立了晶体的生长机理模型和晶体的生长界面模型,并提出了各晶面的相对生长速度的判定法则——配位多面体生长习性法则,该法则认为各晶面的生长速度与配位多面体在晶体界面上显露的元素有关。即在界面上显露配位多面体顶点的晶面生长速度快,显露配位多面体棱的晶面次之,显露配位多面体面的晶面最慢;此外,如果配位多面体在各晶面显露的元素(顶点、棱和面)种类相同,则各面的生长速度与配位多面体在界面上显露的元素数目有关,单位面积上显露元素数目多的方向生长速度快。此判定法则已成功地解释了极性晶体 ZnO 和 SiO₂ 以及非极性晶体 γ -AlO(OH), α -Al₂O₃ 和 TiO₂ 的生长习性。对于在晶体结构中配位多面体只有一种结晶方位的晶体,李文军^[8]等又推导出配位多面体生长习性法则的特例。即当配位多面体在晶体结构中只有一种结晶方位时,晶体的理论习性与配位多面体的形状相同。本文试图采用此法则对多元氧化物晶体和卤化物晶体的生长习性作进一步的解释,并与 PBC 理论进行对比,论述其优缺点。

2 实 验

采用 $\phi 30\text{mm} \times 430\text{mm}$ 的管式高压釜,内加贵金属内衬,高压釜作分段加热,以建立适宜的上、下温度梯度,进行不同反应温度(75 ~ 400 °C)、不同反应时间的水热反应。水热反应后,将得到的粉体以乙酸调至中性,用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,在 100 °C 下烘干后,对样品作 TEM 和 XRD 检测。

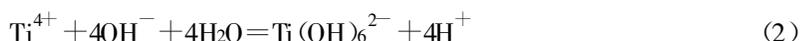
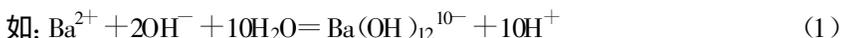
3 结果和讨论

3.1 BaTiO₃ 晶体的生长习性

图 1 给出了以 Ba(OH)₂·8H₂O 和市售无水 TiO₂ 粉体为反应前驱物,当 Ba、Ti 摩尔比为 2 : 1 时在 300 °C、8h 得到 BaTiO₃ 粉体的 TEM 照片。从图 1 可以看出制得的 BaTiO₃ 粉体的形貌为正方形和六边形。由于 TEM 照片显示的是 BaTiO₃ 晶体在平面上的投影。因此由 BaTiO₃ 粉体的 TEM 照片可以推出 BaTiO₃ 晶体的生长习性为立方八面体,如图 2。

由负离子配位多面体生长基元模型,我们假设在 BaTiO₃ 晶体的形成过程中,溶液中存在的生长基元为 Ba(OH)₁₂¹⁰⁻ 和 Ti(OH)₆²⁻。因此溶液中晶体的生长机理包括如下两个过程:

(1) 生长基元的形成过程:



(2) 生长基元通过脱水反应形成组成为 Ba_mTi_nO_x(OH)_y^{(-2m-4n+2x+y)-} 的基团(包括晶

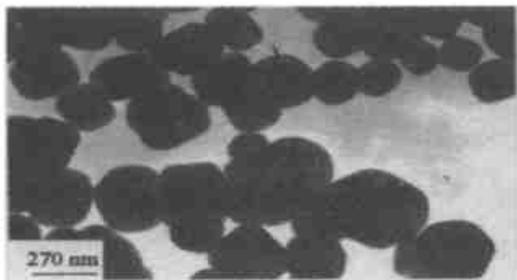


Fig. 1 TEM photograph of TiO₂ powders prepared using Ba(OH)₂·8H₂O and TiO₂ as precursor at 300 °C when the molar ratio of Ba and Ti= 2:1

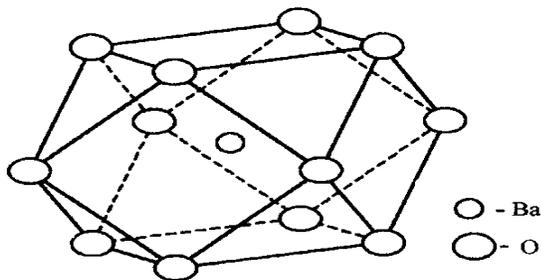


Fig. 2 Growth habit of BaTiO₃ crystal

核)的过程。

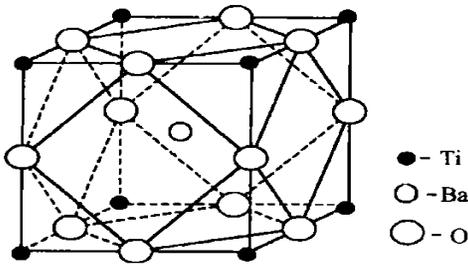
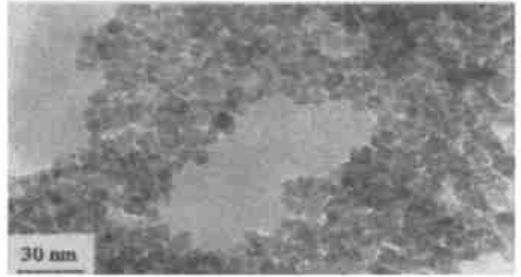
由此形成的基团可以看成是Ba(OH)₁₂¹⁰⁻ 十二面体和Ti(OH)₆²⁻ 八面体按一定的方式堆积而成。其中在基团的界面上 Ba²⁺ 和 Ti⁴⁺ 离子和 OH⁻ 离子络合,而在基团内部 Ba²⁺ 和 Ti⁴⁺ 离子由桥氧连接在一起。各晶面的生长速度与各晶面的界面上接纳各自的生长基元的能力有关。由于Ti(OH)₆⁴⁻ 的稳定能^[9] 为-14.04e²/r; Ba(OH)₁₂¹⁰⁻ 的稳定能^[9] 大于零, Ti⁴⁺ 离子络合 OH⁻ 的能力比 Ba²⁺ 强得多。因此在基团形成过程中与 OH⁻ 络合的 Ba²⁺ 接纳生长基元的能力较弱,而与 OH⁻ 络合的 Ti⁴⁺ 接纳生长基元的能力较强。由于在界面上反应速度慢的反应步骤是决定界面生长速度的主要步骤,因此与 OH⁻ 络合的 Ba²⁺ 离子接纳生长基元的速度是决定不同界面上生长速度差异的主要原因。也就是说 BaTiO₃ 晶体的生长习性与 BaO₁₂在晶体中的趋向有关。

BaTiO₃ 晶体属于等轴晶系,空间群为 *O_h-Pm3m*。在 BaTiO₃ 晶体的结构中, Ba²⁺ 离子和 O²⁻ 离子一起形成立方密堆结构,而尺寸较小,电价较高的 Ti⁴⁺ 离子则在八面体间隙中。每个 Ba²⁺ 离子被十二个 O²⁻ 离子包围形成立方八面体,其配位数为 12; 每个钛离子被六个氧离子包围形成八面体,其配位数为 6; 在每个 O²⁻ 周围有四个 Ba²⁺ 和两个 Ti⁴⁺。如图 3。从上述分析可以得出, BaO₁₂ 十二面体在晶体中的趋向相同。根据配位多面体生长习性法则的特例,晶体的理论习性与 BaO₁₂多面体的形状相同。由于 BaO₁₂多面体的形状为立方八面体,因此 BaTiO₃ 晶体的生长习性为立方八面体。

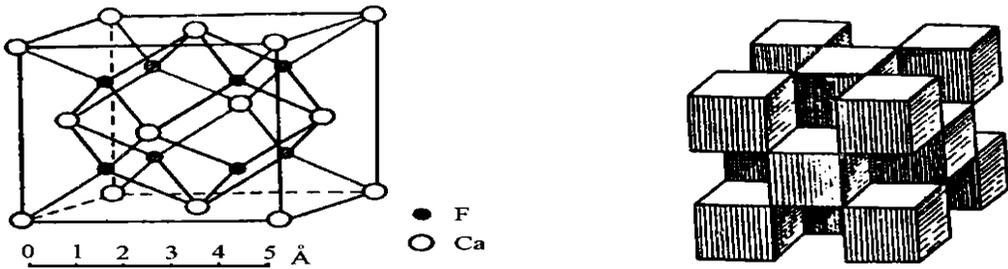
3.2 CeO₂ 晶体的生长习性

采用水热法制备 CeO₂ 晶体时,发现在水热条件下制得的 CeO₂ 晶体的生长习性也为立方体。图 4 给出了在以 CeCl₄ 和 NaOH 溶液制得的 Ce(OH)₄ 胶体为前驱物,在 200 °C当溶液的 pH = 3 时制得的 CeO₂ 晶体的 TEM 照片。从图 4 可以看出,制得的 CeO₂ 晶体的形貌为正方形。由于 TEM 照片显示的是晶体在平面上的投影,因此可以推出 CeO₂ 晶体的形貌为立方体。

Hartman^[10] 由 PBC 理论分析了具有 CaF₂ 结构类型的晶体的生长习性,发现具有 CaF₂ 结构类型的晶体的 {111} 面为 *F* 面, {100} 面为 *K* 面, {110} 面为 *S* 面。其生长习性为八面体 {111}。CaF₂ 和 CeO₂ 晶体属于同一种结构类型,它们的理论生长习性是相同的。因此由 PBC 理论得到的理论生长习性与由水热法制得的 CeO₂ 晶体的形貌不一致。由配位多面体生长习性法则,

Fig. 3 Structure of BaTiO₃ crystalFig. 4 TEM photograph of CeO₂ powders prepared using Ce(OH)₄ as precursor at 200 °C when pH=3

晶体的生长习性与配位多面体在晶体中的结晶方位有关。CeO₂ 晶体为等轴晶系。空间群为 O_h^5-Fm3m 。晶格常数为: $a_0=0.56450$ nm。阴阳离子具有二种不同的配位数: Ce⁴⁺ 离子的配位数为 8, 而 O²⁻ 离子的配位数为 4。O²⁻ 离子位于各小立方体的角顶, 而 Ce⁴⁺ 离子位于小立方体的中心。如图 5。

Fig. 5 Structure of CeO₂ crystal

由于 CeO₈ 多面体在晶体中的趋向相同, 根据配位多面体生长习性法则的特例, 晶体的理论生长习性与 CeO₈ 多面体的形状相同。在晶体中 CeO₈ 多面体的形状为立方体, 因此 CeO₂ 晶体的生长习性为立方体 {100}。这与由水热法制得的 CeO₂ 晶体的形貌是一致的。此外, 人们发现在自然界中 CaF₂ 晶体的生长习性^[11] 为立方体。这一现象进一步说明了配位多面体生长习性法则能合理地解释晶体的生长习性。

3.3 NaCl 晶体的生长习性

JOHNSON^[11] 于 1910 年发现 NaCl 晶体的生长习性与溶液的过饱和度有关。溶液的过饱和度较大时, NaCl 晶体的生长习性为八面体。当溶液的过饱和度较小时, NaCl 晶体的生长习性为立方体。KERN 等^[11] 对具有 NaCl 晶体结构的其他卤化物晶体作了相应的研究。发现具有 NaCl 晶体结构的碱金属卤化物都具有这种形象。由 PBC 理论可知, {100} 面为 *F* 面, {111} 面为 *K* 面, {110} 面为 *S* 面。因此由 PBC 理论推导出的 NaCl 晶体的生长习性为立方体 {100}。这与溶液的过饱和度较小时得到的 NaCl 晶体的生长习性是一致的。但是 PBC 理论不能解释八面体习性的出现。由配位多面体生长习性法则, 晶体的生长习性与配位多面体的结晶方位有关。NaCl 晶体为等轴晶系。空间群为 O_h^5-Fm3m 。晶格常数为 $a_0=0.56287$ nm。阳离子成紧密堆积, 而阴离子充填所有八面体的空隙, 如图 6, 钠离子和氯离子相间配置于小立方体的

角顶,对于两者的配位数各为6。

根据配位多面体生长习性法则的特例,NaCl 晶体的理论习性与晶体结构中 NaCl₆ 多面体的形状相同。由于 NaCl₆ 多面体为八面体,因此 NaCl 晶体的理论习性为八面体。在溶液中制备 NaCl 晶体时,当溶液的过饱和度较小时,溶液中 Cl⁻ 离子浓度较小,因此 Na⁺ 离子易与 OH⁻ 离子络合。由于在 NaCl 晶体中 Cl⁻ 离子的配位数为6,在以顶点显露的界面上,每个 NaCl₆ 八面体显露的顶点的端点上可络合5个 Cl⁻ 离子,而每个 NaCl₆ 八面体显露的面的端点上只能络合3个 Cl⁻ 离子,因此以顶点显露的界面上 Na⁺ 离子络合 Cl⁻ 离子的能力比以面显露的晶面的界面上 Na⁺ 离子络合 Cl⁻ 的能力强。因此以顶点显露的界面上 Na⁺ 离子络合 OH⁻ 离子的能力比以面显露的界面上 Na⁺ 离子络合 OH⁻ 的能力强。也就是说,OH⁻ 离子对{001}面的屏蔽作用比对{111}面的屏蔽作用强。因此{111}面的生长速度比{001}面的生长速度大,{001}面显露。因此当溶液过饱和度较小时,易得到立方体的生长习性。当溶液的过饱和度较大时,由于溶液中 Cl⁻ 离子的浓度较大,OH⁻ 离子对界面的屏蔽作用较小,因此,得到的 NaCl 晶体的生长习性为八面体。

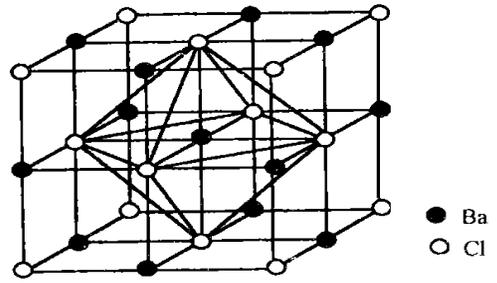


Fig. 6 Structure of NaCl crystal

4 结 论

从上述分析可以看出采用配位多面体生长习性法则不仅能合理地解释多元氧化物晶体的生长习性,而且能合理地解释卤化物晶体的生长习性。

(1) 通过对 BaTiO₃ 粉体形成机理的分析,指出 BaO₁₂在晶体中的结晶方位是决定 BaTiO₃ 晶体生长习性的主要步骤。由配位多面体生长习性法则的特例, BaTiO₃ 晶体的生长习性为立方八面体。

(2) CeO₂ 晶体的理论生长习性为立方体;NaCl 晶体的理论生长习性为八面体,立方体只是它的一种习性变化。

参 考 文 献

- 1 AHIEYUKI SOMIYA, KHISHINUMA. A New Materials Processing-hydrothermal Processing *Bull. Mater. Sci.*, 1995, **18**(6): 811
- 2 Donnay J. D. H, Harker D. A New of Crystal Morphology Extending the Law of Bravais. *Amer. Mineral.*, 1937, **22**: 446
- 3 Hartman P, Perdok W G. On the Relations between Structure and Morphology of Crystals. *Acta Cryst.*, 1955, **8**: 525
- 4 Darcy R J, Milisarljevic B and Boume J R. Solvent Interaction at Crystal Surfaces: The Kinetic Study of d-Resorving. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 2032
- 5 仲维卓, 刘光照, 等. 在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理, *中国科学(B)*, 1994 **24**(4): 394
- 6 Li Wenjun Shi Erwei et al. Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystal, *Journal of Crystal Growth*, 1999, **203**: 186
- 7 李汶军, 施尔畏等. 负离子配位多面体生长基元模型与晶体形貌, *人工晶体学报*, 1999, **28**(2): 117
- 8 李汶军, 施尔畏等. 氧化物晶体的生长习性与配位多面体的形态, *人工晶体学报*, 1999(已录用)
- 9 严志铤编著. 络合物化学. 北京: 人民教育出版社, 1960 5
- 10 *Morphology of Crystals Part A+B*, Edited by Ichiro Sunagawa Terra Scientific Publishing Company Tokyo 1987
- 11 潘兆楹主编. 结晶学及矿物学(下册), 北京: 地质出版社, 1985: 5