

文章编号: 1000-324X(2000)05-0777-10

氧化物晶体的成核机理与晶粒粒度

李汶军, 施尔畏, 郑燕青, 陈之战, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷超细结构国家重点实验室, 上海 201800)

摘要: 从微观动力学角度研究了晶粒的成核机理. 认为晶粒的成核机理主要包括生长基元的形成, 生长基元之间的氧桥合作用和 O 桥转变为 OH 桥. 并从成核速度角度分析了影响晶粒粒度的主要原因. 揭示了影响晶粒粒度的内部原因为生长基元的生成能、晶体的晶格能. 由此总结出不同结构类型的氧化物粉体的晶粒粒度的相对大小. 即具有 CaF_2 或 TiO_2 结构的氧化物粉体的晶粒粒度比具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的氧化物粉体的晶粒粒度小, 具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的氧化物粉体的晶粒粒度比具有六方 ZnS 结构的氧化物粉体的晶粒粒度小. 合理地解释了由水热法制得的氧化物粉体的晶粒粒度差别较大的原因以及溶液的 pH 值、反应温度对晶粒粒度的影响.

关键词: 成核机理; 晶粒粒度; 水热法

中图分类号: O781 **文献标识码:** A

1 引言

晶粒粒度是衡量粉体性能的一项重要指标, 其大小的改变直接影响粉体的特性. 尤其是当晶粒粒度减少到纳米级时粉体的特性产生较大的变化. 因此降低粉体的晶粒粒度对制备纳米粉体和纳米陶瓷具有十分重要的意义. 水热法是一种制备优质氧化物粉体的湿化学方法^[1], 与其它湿化学方法相比, 水热法具有的最大优点是可直接制备各种氧化物粉体, 不需煅烧处理. 由于水热反应是在非受限的条件下进行的, 由水热法制得的粉体具有晶粒结晶完好、无团聚、分散性好等特点. 但是由水热法制得的各种氧化物粉体的晶粒粒度都有一个比较确定的下限, 而且不同种类的氧化物粉体的晶粒粒度下限差别比较大. 如氧化锌粉体的晶粒粒度下限一般在 300nm ^[2], 而氧化锆粉体的下限仅为 10nm ^[3]. 就这个问题作者曾分析了影响晶粒粒度的外部条件, 指出增大前驱物浓度有利于晶粒粒度的降低, 并采用水热盐溶液卸压法^[4]制得最小晶粒粒度为 15nm 的 ZnO 粉体, 但对造成不同种类的氧化物粉体的晶粒粒度差异的内在因素没作进一步的探讨. 因此揭示影响粉体晶粒粒度的内在因素和外部条件, 对控制粉体的晶粒粒度、制备纳米氧化物粉体具有很重要的意义.

收稿日期: 1999-09-27, 收到修改稿日期: 1999-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59832080 和 59772002)

作者简介: 李汶军 (1969-), 男, 博士, 助理研究员.

2 实验

水热法陶瓷粉体制备实验是在腔体尺寸为 $\phi 30\text{mm} \times 350\text{mm}$ 、内加贵金属内衬的管式高

表 1 由水热晶化法在不同的条件下制得的各种氧化物的实验结果

Table 1 Experimental results of oxide powders prepared under different hydrothermal conditions

Sample No.	Precursor	pH of reaction medium	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time /h	Phase	Morphology	Mean particle Size/nm
1	Zn(OH) ₂ gel	5	200	16	ZnO	Slice	3000
2	Zn(OH) ₂ gel	7	200	16	ZnO	Elongated prismatic	2500
3	Zn(OH) ₂ gel	7	250	16	ZnO	Prismatic	5000
4	Zn(OH) ₂ gel	11	200	16	ZnO	Prismatic	700
5	Fe(OH) ₃ gel	3	200	16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ellipsoid	90
6	Fe(OH) ₃ gel	7	120	16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rhombus	10-60
7	Fe(OH) ₃ gel	7	250	16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rhombus	70
8	Fe(OH) ₃ gel	7	200	16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rhombus	60
9	Fe(OH) ₃ gel	11	200	16	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ellipsoid	150
10	Zr(OH) ₄ gel	3	200	16	ZrO ₂	Shortened prismatic	8
11	Zr(OH) ₄ gel	7	120	16	ZrO ₂	Amorphous	—
12	Zr(OH) ₄ gel	7	250	16	ZrO ₂	Elongated prismatic	12
13	Zr(OH) ₄ gel	7	200	16	ZrO ₂	Elongated prismatic	28
14	Zr(OH) ₄ gel	11	200	16	ZrO ₂	Elongated prismatic	100
15	Ti(OH) ₄ gel	3	200	16	TiO ₂	Shortened prismatic	9
16	Ti(OH) ₄ gel	7	120	16	TiO ₂	Slice	8-12
17	Ti(OH) ₄ gel	7	250	16	TiO ₂	Square	36
18	Ti(OH) ₄ gel	7	200	16	TiO ₂	Square	24
19	Ti(OH) ₄ gel	11	200	16	TiO ₂	Elongated plate	260
20	Ce(OH) ₄ gel	3	200	16	CeO ₂	Cubic	6

压釜中进行. TiCl_4 , ZrOCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为开始物质, 选用由 1mol/L 盐溶液和 4 mol/L NaOH 溶液配制成的氢氧化物胶体为先驱物, 反应容器的填充度为 80%. 水热反应结束后, 粉体经去离子水洗涤并烘干, 分别进行透射电子显微镜(日本电子, JEM-2010)、X 射线衍射(日本理学, RAX-10)检测.

3 结果

采用水热晶化法以氢氧化物胶体为先驱物、在不同的水热条件下制备了 ZnO 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体. 其结果如表 1.

从表 1 可以看出, 外界条件(如酸碱度、温度)的变化对粉体的晶粒粒度有一定的影响. 对不同的氧化物粉体, 当 pH 值从 3 增加到 11 时, 晶粒粒度的变化趋向不同. 当 pH 值从 3 到 11 时, ZrO_2 粉体的晶粒粒度从 8nm 增加到 100nm, TiO_2 粉体的晶粒粒度从 9nm 增加

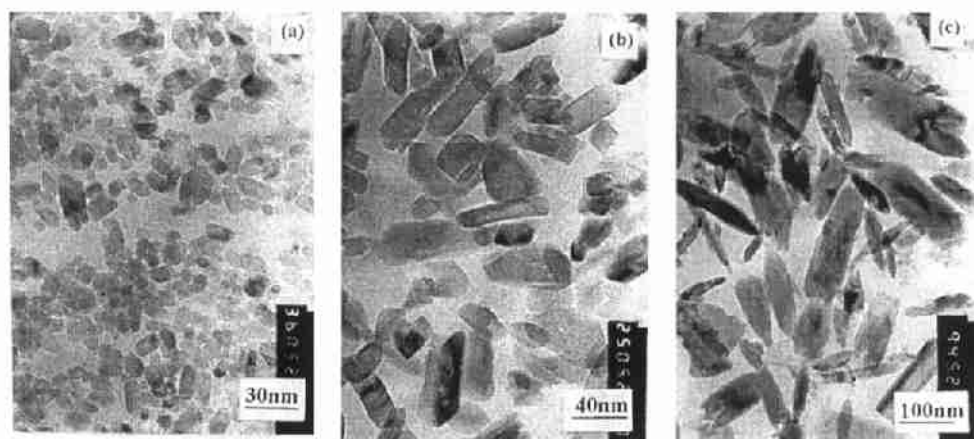


图 1 在不同 pH 值采用水热晶化法在 200°C 制得的 ZrO_2 粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of ZrO_2 powders prepared by hydrothermal crystallization at 200°C

(a) pH=3; (b) pH=7; (c) pH=11

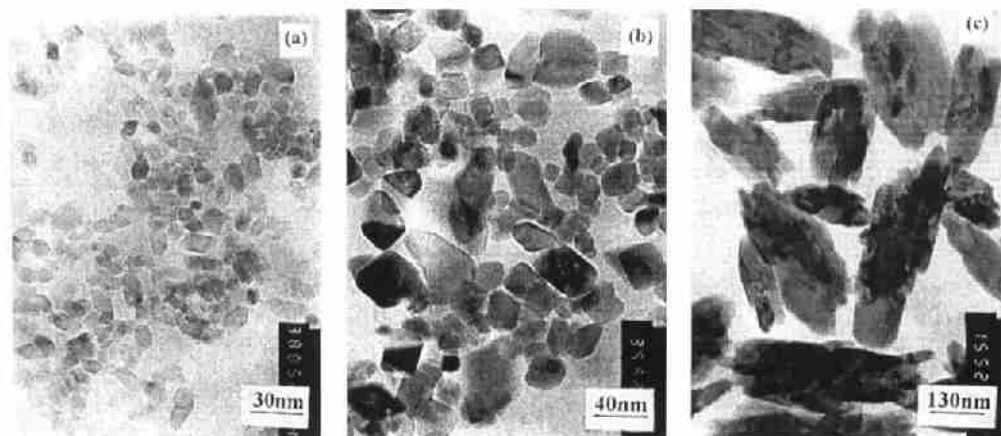


图 2 在不同 pH 值采用水热晶化法在 200°C 制得的 TiO_2 粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of TiO_2 powders prepared by hydrothermal crystallization at 200°C

(a) pH=3; (b) pH=7; (c) pH=11

到 260nm, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的晶粒粒度先减小后增大. 图 1~3 分别给出了当 pH=3、7、11 时制得的 ZrO_2 、 TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片. 当 pH 值从 5 到 11 时, ZnO 粉体的晶粒粒度从 $3\mu\text{m}$ 减小到 700nm, 图 4 给出了当 pH=5、7、11 时制得的 ZnO 粉体的 TEM 照片. 此外, 随着反应温度的升高, 在水热条件下制得的氧化物粉体的晶粒粒度增大. 如当反应温度从 200°C 升高到 250°C 时, 制得的 ZnO 粉体的晶粒粒度从 $2.5\mu\text{m}$ 增加到 $5\mu\text{m}$. 图 5 给出了当 pH=7 时, 在 250°C 制得的 ZnO 粉体的 TEM 照片.

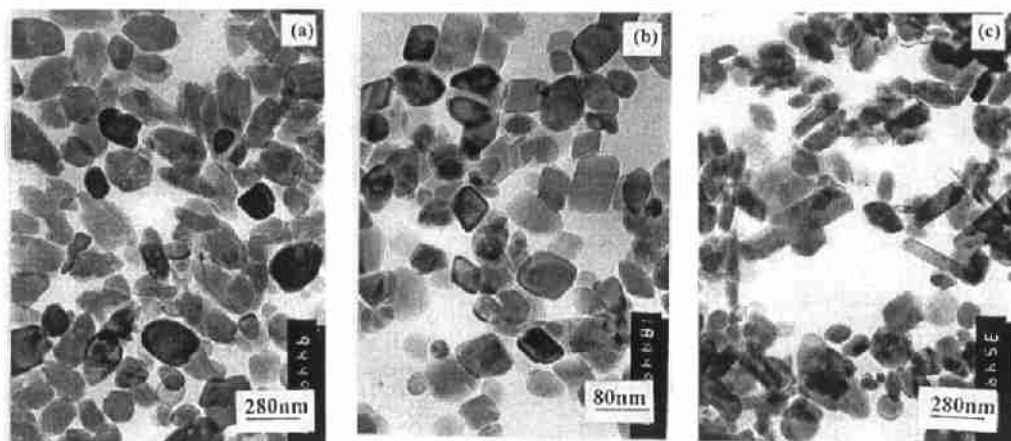


图 3 在不同 pH 值采用水热晶化法在 200°C 制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders prepared by hydrothermal crystallization at 200°C

(a) pH=3; (b) pH=7; (c) pH=11

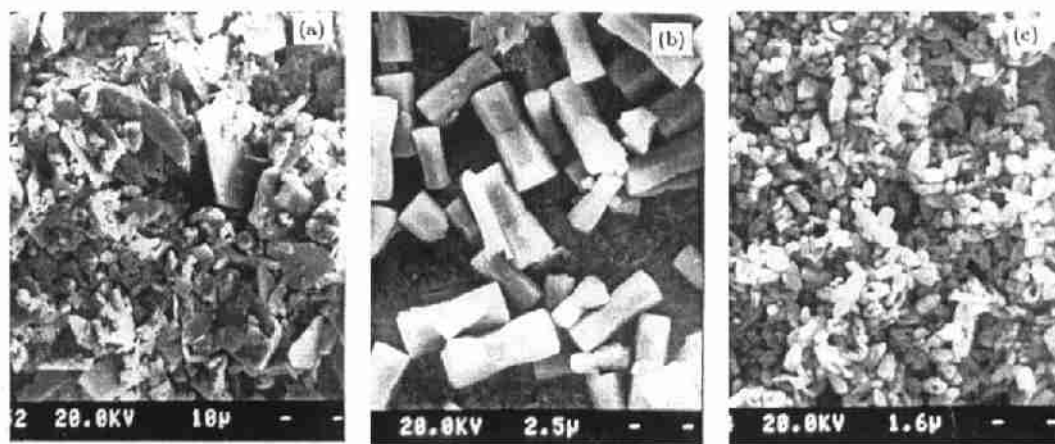


图 4 在不同 pH 值采用水热晶化法在 200°C 制得的 ZnO 粉体的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of ZnO powders prepared by hydrothermal crystallization at 200°C

(a)pH=5; (b) pH=7; (c) pH=11

从表 1 还可以看出: 氧化物粉体的晶粒粒度与其晶体的结构类型有关. 具有不同结构类型的氧化物粉体的晶粒粒度有较大的差别. 如当 pH=7 时, 在 200°C 制得的二氧化锆粉体的晶粒粒度为 28nm. 而在同样的条件下制得的氧化锌粉体的晶粒粒度为 $2.5\mu\text{m}$, 氧化铁粉体的晶粒粒度为 60nm, 氧化钛粉体的晶粒粒度为 24 nm. 具有同种结构类型的氧化物粉体的晶粒粒度差别不大. 如 CeO_2 、 ZrO_2 都属于 CaF_2 型结构类型. 从表 1 可以发现, 当溶液的

pH=3 时, 以 1mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ 和 4mol/L NaOH 配制的 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 胶体为前驱物, 在 200°C 制得的 CeO_2 粉体的晶粒粒度为 6nm. 其 TEM 照片如图 6. 在相同条件下以 1mol/L ZrOCl_2 和 4mol/L NaOH 配制的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶体为前驱物制得的 ZrO_2 粉体的晶粒粒度为 8nm, 其 TEM 照片如图 1(a).

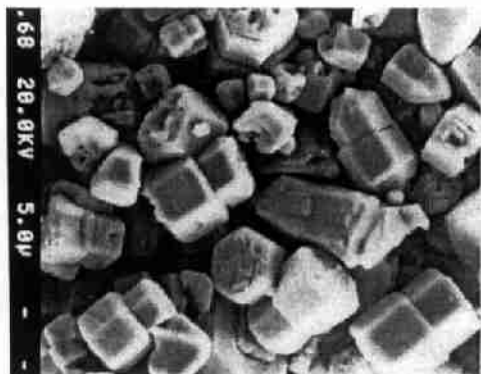


图 5 采用水热晶化法当 pH=7 时在 250°C 制得的 ZnO 粉体的 SEM 照片
Fig. 5 SEM photograph of ZnO powders prepared by hydrothermal crystallization at 250°C when pH=7

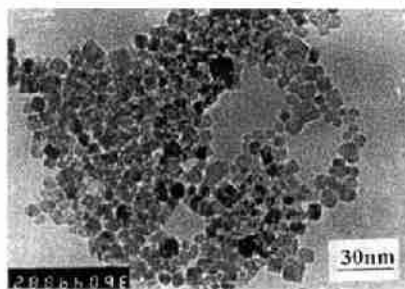


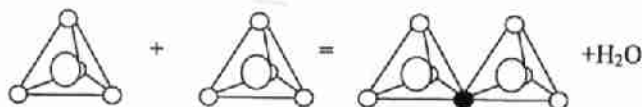
图 6 采用水热晶化法当 pH=3 时在 200°C 制得的 CeO_2 粉体的 TEM 照片
Fig. 6 TEM photograph of CeO_2 powders prepared by hydrothermal crystallization at 200°C when pH=3

4 讨论

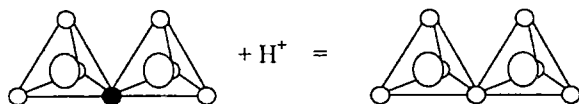
4.1 晶粒粒度与晶体的结构类型

粉体的晶粒粒度由该晶体的内部结构决定, 同时受外部条件的影响. 因此揭示影响晶粒粒度的内部因素必须首先研究氧化物粉体的形成机理. 晶体的结晶机理包括成核机理和生长机理. 而由湿化学方法制得的粉体的晶粒粒度主要与其成核机理有关. 从微观动力学角度分析, 晶体的成核机理主要包括生长基元的形成和生长基元之间互相连接形成晶核. 问题在于在成核过程中生长基元以那种形式存在, 生长基元之间以那种方式连接成晶核. 从 IR^[4,5], Raman 谱^[6,7] 和 X 射线小角度衍射分析^[8,9] 可以得出, 在溶液中阳离子以与氢氧根离子形成的络合物形式存在, 而且在界面附近阳离子的配位数和形成的晶体中阳离子的配位数相同. 因此假设在晶体结晶过程中, 生长基元是由阳离子和氢氧根离子形成的络合物, 其配位数与形成的晶体中阳离子的配位数相同. 基于上述假设, 本文作者认为在溶液中的生长基元的连接过程主要包括如下三个过程:

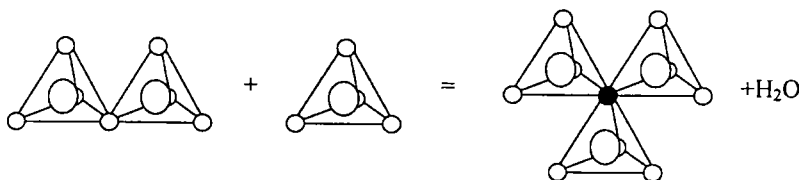
- (1) 由氧桥合作用形成的二聚合基团 ($\text{Zn}_2\text{O}(\text{OH})_6^{4-}$);



- (2) 通过由阳离子与氧离子和羟基络合的阴离子基团 ($\text{Zn}_2\text{O}(\text{OH})_6^{4-}$) 的质子化反应使 O 桥转变为 OH 桥;

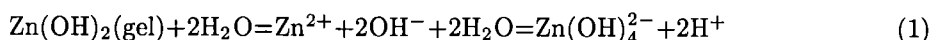


(3) 由氧桥合作用形成的三聚合基团 $(Zn_3O(OH)_9)^{5-}$.

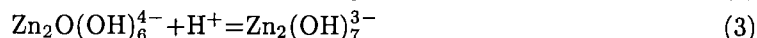
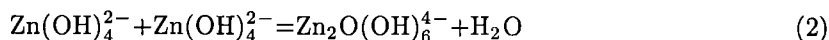


因此, 在水热条件下制得的 ZnO 晶粒的成核机理可以表达如下:

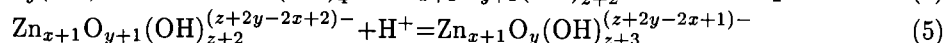
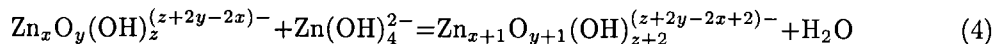
(1) 由 $Zn(OH)_2$ 胶体的水解形成生长基元:



(2) 通过生长基元之间的氧桥合作用和阴离子基团的质子化反应形成具有一定结构的晶核, 如:



.....



.....

粉体的晶粒粒度主要与成核速度有关. 成核速度越大, 制得的粉体的晶粒粒度越小^[10]. 从上述分析可以看出, 成核机理主要包括生长基元的形成, 氧桥合反应形成基团和 O 桥转变为 OH 桥三个过程. 因此, 粉体的成核速度为生长基元的形成速度, 氧桥合反应形成基团的速度和 O 桥转变为 OH 桥的速度之积. 由 (1) 式可以看出: 由于生长基元的形成过程是一可逆过程, 包括生长基元的形成和解离过程. 因此生长基元的形成速度与生长基元 (如 $Zn(OH)_4^{2-}$) 的稳定性有关. 生长基元稳定常数越大, 逆反应速度越慢, 生长基元的形成速度就越快. 而生长基元的稳定常数与生长基元的生成能有关, 生长基元的生成能越大, 生长基元的稳定常数越大, 生长基元的形成速度越快. 对于离子-离子型配位化合物来说, 其生长基元的生成能^[11]为:

$$U = -Np(n-s)e^2/4\pi\epsilon_0r \quad (6)$$

其中 s 为单位电荷之间互斥能和吸引能的比值; r 为正、负离子之间的距离; p 为配位数; n 为中心电荷的价数; N 为阿弗加德罗常数. 从 (6) 式可以看出生长基元的生成能主要与中心电荷的电价、正负离子之间的距离和单位电荷之间互斥能和吸引能的比值有关, 而单位电荷之间互斥能和吸引能的比值与中心离子的配位数和电价有关. 因此生长基元的形成速度与中心电荷的电价、正负离子之间的距离和中心离子的配位数有关. 此外, 由 (1) 式还可

以看出生长基元的形成速度受外部条件的影响, 如受 Zn^{2+} 离子浓度和 OH^- 离子浓度的影响, 特别是 OH^- 离子浓度. 当溶液中 Zn^{2+} 和 OH^- 浓度越大, 生长基元 (如 $Zn(OH)_4^{2-}$) 的形成速度就越快. 因此, 在其他条件不变的情况下, 增加 Zn^{2+} 离子浓度和 OH^- 离子浓度有利于生长基元 (如 $Zn(OH)_4^{2-}$) 的形成. 由 (2) 式可以看出: 基团的形成过程也是可逆过程, 此反应过程包括各种基团的形成和解离过程, 其反应速度与形成的基团的稳定性有关. 而基团的稳定性可用格点能来衡量, 格点能负值越大, 形成的基团越稳定. 但在成核过程中形成的具有较大格点能的基团的形貌比较难确定, 且格点能的计算比较烦琐. 由于在结晶过程中形成的基团的结构与得到的晶体的结构相同, 因此各种氧化物基团相对稳定性可用单位阳离子数的氧化物晶体的晶格能来衡量, 单位阳离子数的氧化物晶体的晶格能越大, 由生长基元之间的氧桥合作用形成的基团越稳定, 晶核的形成速度越快. 单位阳离子数的氧化物晶体的晶格能 $V^{[12]}$ 为:

$$V = -e^2 Z_+ Z_- NA(1 - 1/m)/4\pi\epsilon_0 r n \quad (7)$$

其中: A 为马德隆常数, 与晶体的结构有关. r 为阴阳离子之间的距离, Z_+ 为阳离子的电荷数, Z_- 为阴离子的电荷数, m 与离子的电子组态有关, n 为 1 摩尔氧化物粉体中含有的阳离子摩尔数, N 为阿弗加德罗常数. 由式 (7) 可以看出晶体的晶格能与离子的电荷数、离子之间的距离和马德隆常数有关. 因此生长基元之间通过氧桥合作用形成晶核的速度与离子的电荷数、离子之间的距离和马德隆常数有关. 综上所述, 影响成核速度的主要原因为离子的电荷数、阳离子的配位数和马德隆常数. 而生长基元中阳离子的配位数和马德隆常数都与得到粉体的晶体结构有关.

根据公式 6 和 7, 具有六方 ZnS 、 CaF_2 、 $\alpha-Al_2O_3$ 和 TiO_2 结构类型的氧化物粉体的生长基元生成能和晶格能如表 2、3.

表 2 不同结构类型氧化物晶体的生长基元生成能

Table 2 Formation energy/(U) of growth unit of oxide crystal with different structure type

Structure type	Hexagonal ZnS	CaF_2	$\alpha-Al_2O_3$	TiO_2 (rutile)
Charge number of center ions	2	4	3	4
Coordination number	4	8	6	6
$U/kJ \cdot mol^{-1}$	$-4.16 Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$	$-12.24Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$	$-8.04Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$	$-14.02 Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$

表 3 不同结构类型氧化物晶体的晶格能

Table 3 Crystal lattice energy (V) of oxide crystal with different structure type

Structure type	Hexagonal ZnS	CaF_2	$\alpha-Al_2O_3$	TiO_2 (rutile)
Madelung constant/ \AA	1.6413	2.5194	4.172	2.408
$V/kJ \cdot mol^{-1}$	$-6.565Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$	$-20.16Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$	$-12.12Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$	$-19.26Ne^2/4\pi\epsilon_0 r$
	(1-1/m)	(1-1/m)	(1-1/m)	(1-1/m)

由表 2、3 可以看出: 在不考虑由于 r 、 m 对生长基元生成能、晶体的晶格能的影响时, 各种结构类型的氧化物粉体的生长基元生成能相对大小为: $U_{TiO_2} > U_{CaF_2} > U_{\alpha-Al_2O_3} > U_{\text{六方} ZnS}$; 晶体的晶格能相对大小为: $V_{CaF_2} > V_{TiO_2} > V_{\alpha-Al_2O_3} > V_{\text{六方} ZnS}$. 在结晶过程中

形成粉体的成核速度 r 依次为: $r_{\text{CaF}_2} > r_{\text{TiO}_2} > r_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} > r_{\text{六方 ZnS}}$. 因此, 在溶液中制得的各种结构类型的氧化物粉体的晶粒粒度为: 具有 CaF_2 或 TiO_2 结构的氧化物粉体的晶粒粒度比具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的氧化物粉体的晶粒粒度小, 具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的氧化物粉体的晶粒粒度比具有六方 ZnS 结构的氧化物粉体的晶粒粒度小.

ZnO 属于六方 ZnS 结构类型, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构类型, ZrO_2 属于 CaF_2 结构类型. 各种氧化物粉体的 r 、 m 值分别为: $r_{\text{Zr-O}}=0.216\text{nm}$, $r_{\text{Zn-O}}=0.198\text{nm}$, $r_{\text{Fe-O}}=0.2025\text{nm}$; $m_{\text{ZnO}}=9$, $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=9$, $m_{\text{ZrO}_2}=10$. 由表 2、3 可以得出各种氧化物晶体的生长基元生成能、晶格能, 其结果如表 4.

表 4 不同种类氧化物晶体的晶格能、生长基元的生成能

Table 4 Formation energy (U) of growth unit of various oxide crystals and its crystal lattice energy (V)

Type of oxide crystals	ZnO	ZrO ₂	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	TiO ₂ (rutile)
Growth unit	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Zr}(\text{OH})_8^{4-}$	$\text{Fe}(\text{OH})_6^{4-}$	$\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$
$V/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-4097	-11676	-7395	-11991
$U/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-2921	-7877	-5519	-9818

从表 4 可以看出: 各种氧化物粉体的生长基元的生成能为: $U_{\text{TiO}_2} > U_{\text{CaF}_2} > U_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} > U_{\text{ZnO}}$; 各种氧化物粉体的晶格能为: $V_{\text{TiO}_2} > V_{\text{CaF}_2} > V_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} > V_{\text{ZnO}}$. 因此 ZrO_2 和 TiO_2 的成核速度比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成核速度大, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的成核速度比氧化锌的成核速度大. 由水热法制得的各种氧化物粉体的晶粒粒度相对大小为: ZnO 的晶粒粒度比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶粒粒度大, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶粒粒度比 ZrO_2 和 TiO_2 的晶粒粒度大. 此外, ZrO_2 和 TiO_2 的生长基元形成能和晶格能相差很小, 因此由水热晶化法制得 ZrO_2 和 TiO_2 粉体的晶粒粒度也相差很小. ZrO_2 和 CeO_2 都属于 CaF_2 结构. 由于 $r_{\text{Zr-O}}=0.216\text{nm}$, $r_{\text{Ce-O}}=0.235\text{nm}$, $m_{\text{CeO}_2}=12$, $m_{\text{ZrO}_2}=10$, CeO_2 粉体的生长基元生成能为 -7701kJ/mol , 晶格能为 -10926kJ/mol , ZrO_2 粉体的生长基元生成能为 -7877kJ/mol , 晶格能为 -11676kJ/mol , 两者相差很小. 很明显, 上述分析结果与水热实验结果是一致的.

4.2 晶粒粒度与外界条件

晶体的晶粒粒度不仅由生长基元的形成能和晶体的晶格能决定, 而且受外界条件影响, 主要包括溶液的 pH 值和反应温度. 从上述对氧化物晶体成核机理的分析可以得出氧化物晶体的生长机理主要包括三个过程—生长基元的形成、氧桥合 (oxolation) 反应和 O 桥转变为 OH 桥的过程. 其中生长基元的形成和 O 桥转变为 OH 桥的过程受溶液的 pH 值的影响. 因此溶液的 pH 值对晶粒粒度的影响主要由生长基元的形成速度和 O 桥转变为 OH 桥的速度决定. 由于 ZrO_2 和 TiO_2 的生长基元的形成能较大, 溶液的 pH 值对生长基元的形成速度的影响不大, 因此 ZrO_2 和 TiO_2 粉体的晶粒粒度主要由 O 桥转变为 OH 桥的速度决定. 很明显, 当 pH 从 3 增加到 11 时, O 桥转变为 OH 桥的速度变慢, 因此当溶液的 pH 从 3 增加到 11 时, ZrO_2 和 TiO_2 粉体的晶粒粒度增大. 而 ZnO 粉体的生长基元形成能较小, 因此其大小受溶液的 pH 值的影响较大. 当 pH=11 时 ZnO 粉体的生长基元形成速度比 pH=5 或 7 时大, 因此, 当 pH=11 时制得的 ZnO 粉体的晶粒粒度比 pH=5 或 7 时小. 此外, 当 pH=5 时, 由于生长基元很难形成, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体很难结晶, 因此当 pH=5 时, 得到的 ZnO 粉体

的结晶度较差. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的生长基元形成能介于 ZrO_2 和 ZnO 之间, 因此溶液的 pH 对生长基元的形成速度和 O 桥转变为 OH 桥的速度都有一定的影响. 如当 $\text{pH}=3$ 时, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的生长基元的形成速度较小, 因此当 $\text{pH}=3$ 时, 制得的粉体的晶粒粒度较大; 当 $\text{pH}=11$ 时, O 桥转变为 OH 桥的速度较小, 因此当 $\text{pH}=11$ 时, 制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的晶粒粒度较大. 只有当 $\text{pH}=7$ 时, 两者的对成核速度的影响都较小, 由此制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的晶粒粒度较小. 此外, 反应温度对粉体的晶粒粒度有一定影响. 由于生长基元的形成和氧桥合过程都为放热反应. 当温度升高时, 生长基元和基团的稳定性降低, 晶粒的成核速度减小. 因此当温度升高时, 制得的各种氧化物粉体的晶粒粒度增大.

5 结论

1. 由水热条件下制备的氧化物粉体的实验表明: 氧化物粉体的晶粒粒度与其晶体的结构类型有关. 具有 CaF_2 或金红石结构的氧化物粉体的晶粒粒度比具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的氧化物粉体的晶粒粒度小, 具有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的氧化物粉体的晶粒粒度比具有六方 ZnS 结构的氧化物粉体的晶粒粒度小. 此外, 反应温度和溶液的 pH 值对氧化物粉体的晶粒粒度也有一定的影响. 随着温度的升高由水热晶化法制得的粉体的晶粒粒度增大.

2. 通过对晶体的成核机理的研究发现粉体的晶粒粒度除了与溶液的 pH 值有关外, 主要与生长基元的生成能和晶体的晶格能有关. 生长基元的生成能和晶体的晶格能越小, 制得的粉体的晶粒粒度越大.

3. 通过对各种粉体的生长基元生成能和晶体的晶格能的计算合理地解释了氧化物粉体晶粒粒度的变化规律.

参考文献:

- [1] Ahieyuki somiya, Khishinuma. *Bull. Mater. Sci.*, 1995, **18** (6): 811-818.
- [2] 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓等. 硅酸盐学报, 1997, **25** (3): 39-46.
- [3] Waldemar Pyda. *J. Am. Ceram Soc.*, 1993, **74** (10): 2622-2629.
- [4] Zhong Wei-Zhuo, Tang Ding-yuan. *J. Cryst. Growth*, 1996, **166**: 91-98.
- [5] Zhong Wei-Zhuo, Yu Xi-Ling. *Science in China (E)*, 1998, **28** (4): 320-324.
- [6] Vronko Y, Gorbachev K, Osiko V V. *ICCG-10 Poster*, 1992, **B34**: 57.
- [7] Anand Subramony J, Marquardt Brian J, Macklin John W. *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1312-1316.
- [8] Andonor P, Chieux P S, Waseda Y. *J. Phys. Condens. Matter*, 1993, **5**: 4865-4876.
- [9] Andonor P, Chieux P S, Waseda Y. *Z. Naturforsch.*, 1993, (48a): 955-964.
- [10] 李汶军, 施尔畏, 田明原等, 中国科学 (E 辑), 1998, **28** (3): 212-219.
- [11] 张克从, 近代晶体生长基础 (下册). 北京, 科学出版社, 1987. 84-88.
- [12] 严志铨编著. 络合物化学. 北京: 人民教育出版社, 1960. 17-19.

Nucleating Mechanism of Oxide Crystal and Its Particle Size

LI Wen-Jun, SHI Er-Wei, ZHENG Yan-Qing, CHEN Zhi-Zhan, YIN Zhi-Wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800 China)

Abstract: The nucleating mechanism of crystallite was investigated from the microcosmic kinetics. It was proposed that the idealized nucleation mechanism consists of the formation of growth unit, the oxolation reaction, and the transform of O bridge into OH bridge. The main factors affecting the particle size of powders were analyzed from nucleating rate. It was concluded that the interior factors affecting the particle size of powders are the formation energy of growth unit and lattice energy of crystal. The relative particle size of various oxide powders as a function of structure type was summed up from this. The particle size of powders with the structure type of CaF_2 or TiO_2 is smaller than that of powders with the structure type of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; the particle size of powders with the structure type of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is smaller than that of powders with the structure type of ZnO . According to above analysis, the difference in particle size of various oxide powders prepared by hydrothermal method, and the effect of the reaction medium and the reaction temperature on the particle size were reasonably explained.

Key words growth mechanism; particle size; hydrothermal method