

# 负离子配位多面体生长基元的理论模型 与晶粒形貌<sup>\*</sup>

李文军 施尔畏 仲维卓 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: 本文介绍了一种新的形貌判定准则——配位多面体生长习性法则。首先在负离子配位多面体生长基元模型的基础上建立了晶体的生长机理模型和界面模型, 在此基础上提出了晶体形貌判定法则。即晶体的各晶面的生长速度与其结构中的配位多面体在界面上显露的元素种类有关。显露配位多面体顶点的晶面生长速度快, 显露面的晶面生长速度慢, 显露棱的晶面生长速度介于两者之间。此外, 晶体的各晶面的生长速度还与配位多面体在界面上显露的元素数目有关。显露配位多面体元素数目多的晶面生长速度快。根据此法则成功地解释了  $\gamma$ -AlO(OH) 晶体和极性晶体 ZnO, SiO<sub>2</sub> 的形貌特征。最后, 本文还提出了两种晶体形貌的调制方法, 即添加剂调制法和过饱和度调制法。成功地调制了 ZnO 晶体的形貌。

关键词: 生长基元, 形貌, 水热法, 晶体界面, 生长机理

中图分类号: O781

## Anion Coordination Polyhedron Growth Unit Theory Mode and Crystal Morphology

Li Wenjun Shi Erwei Zhong Weizhuo Yin Zhiwen

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

(Received 3 July 1998, accepted 30 September 1998)

### Abstract

A kind of new law of morphology——coordination polyhedron law concerning growth habit——is introduced. First, the growth mechanism model and the crystal interface model are built basis on growth unit model of anion coordination polyhedron. Then, a kind of new law of morphology is proposed. Namely, the growth rate of various crystal faces is related to the kinds of element of the coordination polyhedron present at the interface. The direction of crystal face with the corner of the coordination polyhedron present has the fastest growth rate; the direction of crystal face with the edge of the coordination polyhedron present has the second fastest growth rate; the direction of crystal face with the face of the coordination polyhedron present has the slowest growth rate. Moreover, the growth rate of various crystal faces is related to the number of the element of the coordination polyhedron present at the interface. The direction of crystal face

本文 1998 年 7 月 3 日收到, 1998 年 9 月 30 日收到修改稿。

国家自然科学基金资助项目(批准号: 5972002 59832080)。

with the more elements of the coordination polyhedron present has a faster growth rate. According to this law, the morphologies of  $\gamma$ -AlO(OH) and polar crystals ZnO, SiO<sub>2</sub> are explained reasonably. Finally, two kinds of modulation methods of crystal morphology——additive modulation and supersaturating modulation——are proposed and the morphology of ZnO crystal is modulated according to this method.

**Key words:** growth unit, morphology, hydrothermal method, crystal interface, growth mechanism

## 1 引言

水热法是一种制备优质氧化物粉体的湿化学方法<sup>[1]</sup>。由水热法制得的氧化物晶粒具有晶粒结晶完好、无团聚、分散性好等特点。此外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,由水热法制得的晶粒的各晶面发育完整,因此水热法也是一种研究晶粒形貌的理想方法。

晶体的形貌是晶体内部结构的外在表现,研究晶体的形貌对预测晶体的生长机理具有重要的意义。有关晶体形貌的理论模型主要有 BFDH 法则<sup>[2]</sup>、PBC 理论<sup>[3-4]</sup>等。BFDH 法则从晶体的面网密度出发,并考虑了晶体结构中螺位错和滑移面对其最终形貌的影响,给出了晶体的理想生长形貌。PBC 理论从分子间的键链性质和结合能角度定量描述了晶体的生长形貌。但上述模型在解释晶体形貌的问题上仍然存在一定的不足,这两个理论模型都没有深入考虑生长时的物理化学条件(如温度、压力和溶剂等)的变化对晶体形貌的影响,更为明显的不足是无法满意地解释极性晶体的生长特性。如很难合理地解释二氧化硅晶体的正、负极轴方向的生长速度差异。从晶体生长过程看,晶体的形貌的差异是由于生长基元在各面族的叠合速度不同造成的,因此晶粒的形貌与晶粒的生长基元和各面族的界面特性有关。所以研究晶体的形貌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<sup>[5]</sup>,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。本文在负离子配位多面体生长基元模型的基础上提出了晶体的生长机理模型和晶体的界面模型,由此提出了各面族的生长速度判断准则,试图采用此准则对各种晶体的形貌进行解释。

## 2 实验

水热法陶瓷粉体制备实验是在腔体为  $\phi 30\text{mm} \times 350\text{mm}$  的内加贵金属内衬的管式高压釜中进行。在高压釜顶部安装有安全阀和压力表。选用新配制的氢氧化物胶体或盐溶液(如  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液)为前驱物, KBr 和  $\text{NaNO}_2$  为添加剂,水或碱溶液(KOH)为反应介质。反应容器的充填度为 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 结果与讨论

### 3.1 负离子配位多面体生长基元理论模型

晶体的生长过程实质上是生长基元从流体相中不断通过界面而进入晶格的过程。所谓“基元”是指结晶过程中最基本的结构单元,从广义上说,“基元”可以是原子、分子,也可以是具

有一定几何构型的原子(分子)聚集体<sup>[8]</sup>。问题的关键是生长基元以何种方式存在及如何受界面结构的制约。本文试图从配位多面体的角度建立负离子配位多面体生长基元模型、晶体生长界面模型和晶体生长机理模型。

### 3.1.1 负离子配位多面体生长基元模型

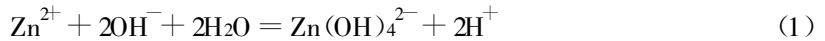
由 Raman 光谱<sup>[6]</sup>、IR 光谱<sup>[7]</sup> 以及 X 射线低角衍射<sup>[8]</sup> 对溶液中阳离子的存在形式进行测试发现在溶液中特别在晶体界面附近存在中心阳离子和 OH<sup>-</sup> 离子形成的络离子。此外从络离子结合能<sup>[9]</sup> 的计算值同样可以得出在溶液中阳离子和 OH<sup>-</sup> 离子形成的络合物的稳定性比单个离子的稳定性大。因此我们假设在晶体的结晶过程中在溶液体系中的阳离子是以生长基元的形式在界面上进行叠合的, 其中生长基元是由中心阳离子和 OH<sup>-</sup> 离子形成的络合物, 其配位数与制备得到的晶体中阳离子的配位数一致, 如在氧化锌晶体中锌是以 ZnO<sub>4</sub> 配位四面体形式存在的, 其生长基元为络合物 Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

### 3.1.2 晶体生长机理模型假设

晶体的结晶过程包括成核过程和生长过程, 而晶体的形貌主要与晶体的生长机理有关。

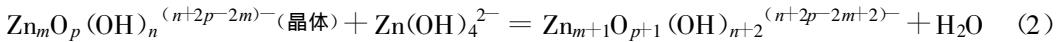
生长机理模型: 由于对流、热力学无规则运动或原子间吸引力, 生长基元运动到界面上并被吸附。被吸附的生长基元通过脱水反应在界面某一适当的位置结晶并长入固相, 或者脱附而重新回到环境相中。在溶液中晶体的生长过程主要包括如下两个过程:

(1) 生长基元(即负离子配位多面体)的形成过程, 如:



生长基元形成速度为  $r_1$ 。

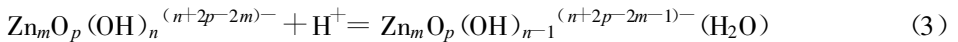
(2) 生长基元通过脱水反应在晶体界面上进行叠合的过程, 如:



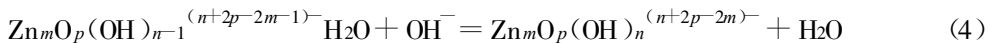
其中生长基元在界面上的叠合速度为  $r_2$ 。

在各个面族上晶体的生长速度( $r$ )主要与生长基元的形成速度( $r_1$ )和在各个面族的叠合速度( $r_2$ )有关。

在实际生长过程中, 由于反应条件(溶液酸碱度、添加剂)的变化或反应过程中酸碱度的变化使生长基元和晶体界面被屏蔽, 如在酸性条件下制备 ZnO 粉体时, 由于界面上的 OH<sup>-</sup> 配体被 H<sup>+</sup> 离子屏蔽使界面上有部分阳离子与 H<sub>2</sub>O 配位。其屏蔽过程如下:



因此生长基元在界面上叠合时, 表面上与阳离子配位的 H<sub>2</sub>O 分子首先被 OH<sup>-</sup> 离子取代, 形成悬键为 OH<sup>-</sup> 的晶体界面, 然后生长基元在被取代的位置上通过脱水反应进入晶格。其取代反应如下:



由上述分析可以看出, 由于酸碱度和添加剂的影响使晶体界面被屏蔽, 使晶体的生长过程变得复杂, 在结晶过程中由于存在配体之间的取代反应, 结果使负离子配位多面体生长基元在界面上的叠合速度减慢。

### 3.1.3 晶体生长界面模型

由负离子配位多面体生长基元模型和生长机理模型不难推出晶体生长界面模型。即晶体的界面是由配位多面体按各自的规律连接而成, 在各界面上配位多面体的部分顶角、棱或面被

显露,被显露的各个顶角、棱或面的端点(即悬键)是与阳离子配位的  $\text{OH}^-$  配体。如  $\text{ZnO}$  晶体的生长基元为  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , 其  $[0001]$  方向的界面结构如图 1。当然在改变溶液酸碱度或在溶液中存在其它阴离子时,一部分端点上的  $\text{OH}^-$  悬键可能会被其它离子取代或被  $\text{OH}^-$  离子和  $\text{H}^+$  离子屏蔽。

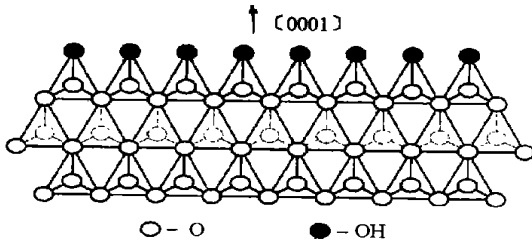


Fig. 1 Interface structure characteristics of  $\text{ZnO}$  crystal in  $[0001]$  direction

## 3.2 形貌

### 3.2.1 形貌判据

粉体的形貌与各个面族上晶体的生长速度 ( $r$ ) 有关。由于各面族上晶体的生长速度的差别造成粉体的形貌的多样性。在氧化物晶体的结晶过程中生长基元在各个面族周围的分布概率是相同的, 因此生长基元在各个面族的叠合速度主要与各面族的界面结构有关。由 Gbbis, Currie 和 Wulff 等提出的晶体生长定律<sup>[10]</sup> 可知,

生长基元在晶体各个面族的叠合速度与各面族的表面能成正比。而各面族的表面能主要由各个面族上单位面积的悬键数决定的。因此生长基元在晶体各个面族的叠合速度与各个面族上单位面积的悬键数有关。由负离子配位多面体生长基元理论的界面模型可知, 各个面族表面的悬键以  $\text{OH}^-$  配体的形式存在, 因此各面族的叠合速度与各面族上显露的  $\text{OH}^-$  悬键的数量有关。此外由负离子配位多面体生长基元理论的界面模型可知, 各面族的表面结构可看作是由配位多面体的形式连接而成的, 配位多面体在各个面族的界面上的显露情况不同。显露配位多面体顶点的面族的界面上的单位面积所包含的  $\text{OH}^-$  悬键数多, 显露棱的面族的界面上单位面积所包含的  $\text{OH}^-$  悬键数次之, 显露面的面族的界面上单位面积所包含的  $\text{OH}^-$  悬键数最小。因此可以得出晶粒形貌的判断准则(即配位多面体生长习性法则)为:

(1) 如在各面族的界面上显露的配位多面体的元素(包括顶点、棱、面)种类不同, 则显露配位多面体顶点的面族生长速度快, 显露配位多面体棱的面族次之, 显露配位多面体面的面族生长速度最小。

(2) 如在界面上显露配位多面体的元素(包括顶点、棱、面)种类相同, 如都以顶点显露, 则各面族的生长速度与配位多面体在界面上显露顶点数有关, 在界面上显露配位多面体顶点数最多的面族生长速度最快。

其具体判定步骤为: 在判别各个晶面的相对生长速度时, 首先从该氧化物晶体的界面模型中查看配位多面体在各个界面上显露的顶角数, 显露配位多面体的顶角数目多的面族生长速度快; 如配位多面体在各个界面上显露的顶角数相等, 再查看配位多面体在各个界面上显露的棱的数目, 显露配位多面体棱的数目多晶面生长速度快。

### 3.2.2 $\text{ZnO}$ 晶体形貌

$\text{ZnO}$  是典型的极性晶体,  $c$  轴是极轴方向, 因此  $\text{ZnO}$  晶体常被用作研究晶体生长习性的材料。R. A. Laudise<sup>[11, 12]</sup> 最早通过水热法制备  $\text{ZnO}$  单晶的实验研究了氧化锌晶体的生长习性, 发现极轴  $[0001]$  方向的生长速度最快, 柱面方向的生长速度次之, 极轴  $[000\bar{1}]$  方向的生长速度最慢。本文以氢氧化锌胶体为前驱物采用水热晶化法在  $350^\circ\text{C}$  恒温 24h, 在不同的反应介质中制备氧化锌晶粒。在中性条件下制得的氧化锌晶体的 SEM 照片如图 2a; 在碱性条件下制得的氧化锌晶粒的 SEM 照片如图 2b。从图 2a 可以看出在中性介质中制得的氧化锌晶粒的形貌为长

柱状;从图 2b 可以看出在碱性介质(4N KOH 溶液)中制得的氧化锌晶粒的形貌为短柱状。其生长习性分别如图 3a,3b。从图 3a,3b 可以看出在碱性条件下(0001)面和 $(\bar{1}01\bar{1})$ 面显露;在中性条件下(0001)面和 $(10\bar{1}1)$ 面消失。

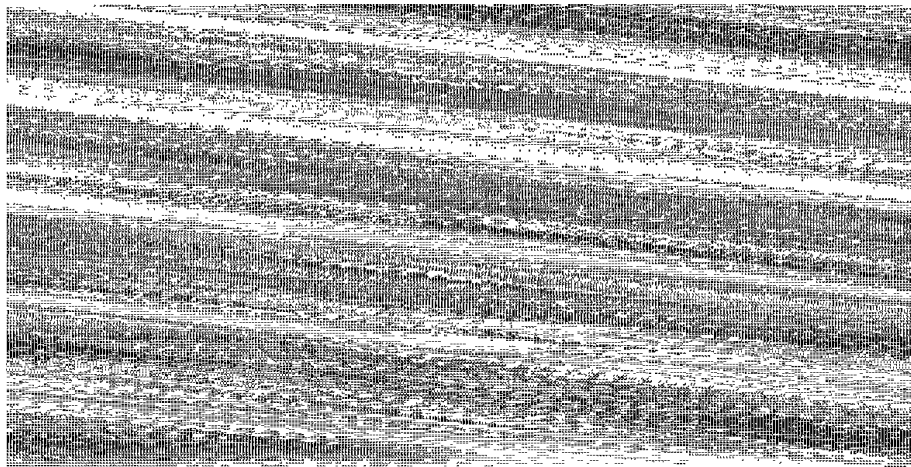


Fig. 2 SEM photograph of ZnO powders prepared using  $Zn(OH)_2$  gel as precursor at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 hours at neutral medium (a) and at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 hours at alkali medium(b)

氧化锌晶体属六方晶系,空间群为  $C_{6v}^4-PO_3mc$ ;Zn 原子按六方紧密堆积排列,每个锌原子周围有 4 个氧原子,构成  $ZnO_4$  配位四面体结构。每个四面体均有 1 个顶角指向  $c$  轴,在  $c$  轴方向  $ZnO_4$  配位四面体的结晶方位不同,上、下两层中四面体的结晶方位相差  $180^\circ$ ,如图 4。从图 4 可以看出在各晶面的界面上  $ZnO_4$  配位四面体的显露不同, $ZnO_4$  四面体在 $[0001]$ 方向上显露一个顶角,在 $[000\bar{1}]$ 方向上显露一个面;在锥面 $[\bar{1}011]$ 。有一半  $ZnO_4$  四面体显露一个顶角,

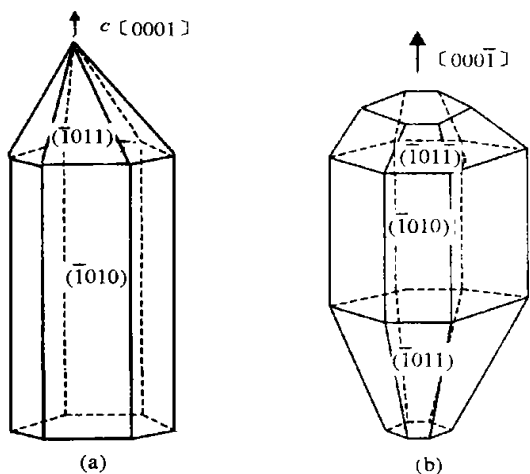


Fig. 3 Growth habit of ZnO crystal particles using  $Zn(OH)_2$  gel as precursor at  $350\text{ }^\circ\text{C}$  for 24

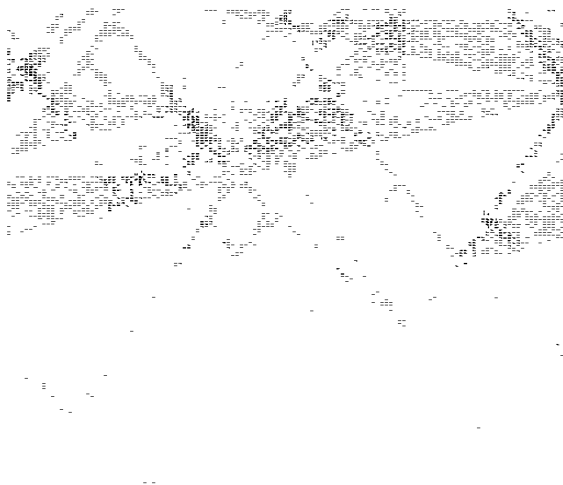


Fig. 4 Coordination structure image of ZnO crystal

hours at neutral medium (a) and at alkali medium (b)

另一半  $ZnO_4$  四面体显露一条棱, 因此, 在锥面  $\{\bar{1}01\bar{1}\}$  方向平均每个  $ZnO_4$  四面体显露半个顶角和半条棱; 在锥面  $\{1011\}$  有一半  $ZnO_4$  四面体显露一条棱, 另一半  $ZnO_4$  四面体显露一个面, 因此在锥面  $[\bar{1}011]$  方向平均每个  $ZnO_4$  四面体显露半个面和半条棱; 在柱面方向, 有一半  $ZnO_4$  四面体显露一个顶点, 另一半  $ZnO_4$  四面体显露一个平面, 因此, 在柱面方向平均每个  $ZnO_4$  四面体显露半个顶点和半个面。

由配位多面体生长习性法则可知,  $[0001]$  方向的生长速度最快, 其它各面生长速度的循序为:  $v_{[0001]} > v_{[\bar{1}01\bar{1}]} > v_{[\bar{1}010]} > v_{[\bar{1}011]} > v_{[00\bar{1}]}$ , 这个结果与实验的结果是一致的。具体各晶面的显露情况还与实际的生长条件有关。在中性条件下由于各面族的生长速度差别较大, 因此在中性条件下制得的粉体的形貌为长柱状, 且  $(0001)$  面和  $(\bar{1}01\bar{1})$  面不容易显露。在碱性条件下由于  $OH^-$  离子对各界面的屏蔽作用不同, 生长速度快的面族由于含有的  $OH^-$  悬键的数量多, 该界面易被屏蔽, 生长速度变化程度大。结果使各面族的生长速度差别变小, 因此在碱性条件下制得的粉体的形貌为短柱状, 且  $(0001)$  面和  $(\bar{1}01\bar{1})$  面易显露。

为了进一步说明氧化锌晶粒的正、负极轴方向的生长速度相对大小, 本文从生长基元在正、负极轴方向叠合时造成的格点能<sup>[3]</sup>变化角度进行半定量的计算。以下以底面  $L_1=2(L$  值是生长基元被锌氧四面体底面  $O-O$  键长度整除所得的商),  $L_2=4$ ,  $M=6$ , 层数=6 的正六方柱基团为例, 讨论生长基元在正、负极轴方向的叠合速度。在此基团负极轴  $[000\bar{1}]$  方向的中心位置上再连接一个锌氧四面体后, 基元稳定能变化  $\Delta U = U_{\text{连接后}} - U_{\text{连接前}} = -31.73 \text{ kJ/mol}$  ( $U > 0$  表示基元形成时向环境放出能量;  $U < 0$  表示基元形成时从环境吸收能量); 在负极轴方向边缘位置上再连接一个锌氧四面体后, 基元稳定能变化  $\Delta U = -28.80 \text{ kJ/mol}$ 。在正极轴  $[0001]$  方向的中心位置上再连接一个锌氧四面体后, 基元稳定能变化  $\Delta U = -21.11 \text{ kJ/mol}$ ; 正极轴方向边缘位置上再连接一个锌氧四面体后, 基元稳定能变化  $\Delta U = -20.69 \text{ kJ/mol}$ 。在正极轴方向叠合一个生长基元后比在负极轴方向相对应的位置叠合一个生长基元后形成的基团更稳定。因此, 生长基元在正极轴方向叠合的速度比在在负极轴方向上叠合的速度大, 此结果与由负离子配位多面体生长习性法则判定的结果是一致的。

### 3.2.3 AlO(OH)形貌

图 5 给出了以  $1 \text{ mol/L Al(NO}_3)_3$  溶液为前驱物,  $1 \text{ mol/L KBr}$  溶液为添加剂, 采用水热盐溶液卸压法在  $200^\circ\text{C}$  保温  $1 \text{ h}$  得到的  $AlO(OH)$  粉体的 TEM 照片。从图 5 可以看出得到的粉体的形貌为纤维状。为了证明纤维的延伸方向我们对此样品进行电子衍射测试, 使用的测试仪器的型号为 JEM-2010。测试结果如图 6, 其中箭头所指方向为纤维的延伸方向。由图 6 可以推导出纤维的延伸方向为  $a$  轴方向。

$AlO(OH)$  属斜方晶系, 点群为  $D_{2h}-mmm$  空间群为  $Anam$ , 晶体结构呈层状。  $Al^{3+}$  与  $O^{2-}$  组成  $Al-O_6$  八面体, 以角顶相连平行于  $a$  轴而排列成链。各链再以八面体的棱相连平行于  $\{010\}$  而成波状的层。  $H^+$  则位于层与层之间与一个  $O^{2-}$  距离较近, 趋向于形成  $(OH)^-$  的键性, 但和另一个  $O^{2-}$  距离较远, 趋向于形成  $H^+$  的键性, 其结构如图 7。由各个面族的界面结构可以看出, 在  $a$  轴方向的界面上显露  $Al-O_6$  八面体的顶点, 在  $b$  轴、 $c$  轴方向的界面上显露  $Al-O_6$  八面体的棱。因此由配位多面体生长习性法则可知, 晶体在  $a$  轴方向的的生长速度最快。此结果与实验的结果是一致的。

### 3.2.4 $SiO_2$ 形貌

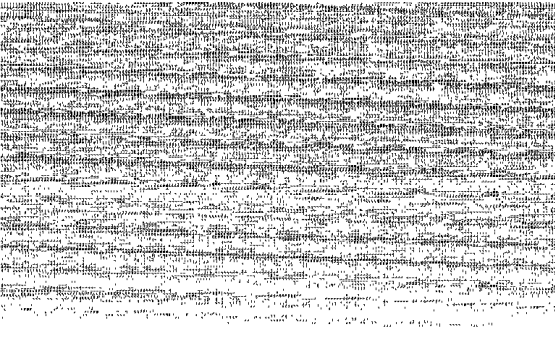


Fig. 5 TEM photograph of  $\gamma$ -AlO(OH) powders prepared by hydrothermal salt solution pressure-relief method using 1 mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  as precursor, 1 mol/L KBr as additive at  $200^\circ\text{C}$  for 1 hour

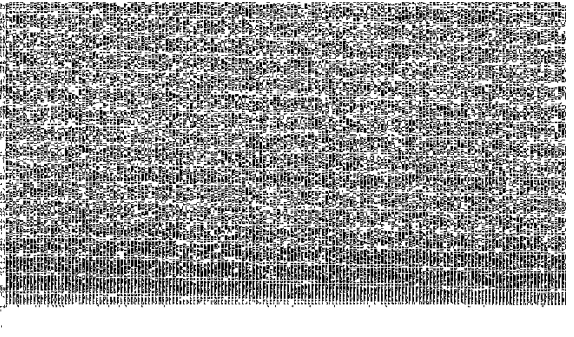


Fig. 6 ED image of  $\gamma$ -AlO(OH) powders prepared by hydrothermal salt solution pressure-relief method using 1 mol/L  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  as precursor, 1 mol/L KBr as additive at  $200^\circ\text{C}$  for 1 hour

水晶为三方晶系。对称型为  $L^33L^2$ 。空间群为  $P3_12$  或  $P3_22$ 。其中硅氧四面体以其角顶与邻接四面体角顶相连, 按同一方向围绕三次轴 ( $c$  轴) 旋转排列构成共轭螺旋,  $\text{Si}-\text{O}_4$  四面体的二次对称轴分别与晶轴  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  平行, 四面体的一个顶角基本指向  $-X\{\bar{1}\bar{1}20\}$ , 其相应的底面与  $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$  近面平行, 如图 8。  $+X\{\bar{1}\bar{1}20\}$  和  $-X\{\bar{1}\bar{1}20\}$  与电轴  $x$  轴垂直, 分别为正极轴和负极轴。按 BFDH 法则或 PBC 理论推出的正、负极轴方向的生长速度应该相等, 而实际上正极轴  $[\bar{1}\bar{1}20]$  方向的生长速度比负极轴  $[\bar{1}\bar{1}20]$  方向快 2~3 倍<sup>14</sup>。这是因为虽然正、负极轴方向的面间距相同, 但是正、负极轴方向的界面结构不同。从图 8 可以看出: 在正极轴方向的界面上每个  $\text{Si}-\text{O}_4$  四面体有 2 个顶点显露, 而在负极轴方向的界面上每个  $\text{Si}-\text{O}_4$  四面体只有一个顶点显露。由配位多面体生长习性法则可以得出, 正极轴方向的生长速度比负极轴方向大。这结果与实验的测试结果是一致的。

### 3.2.5 形貌调制

陶瓷的性能与所用的粉体的形貌有关。如在复合陶瓷的制备中由纤维状粉体代替颗粒状

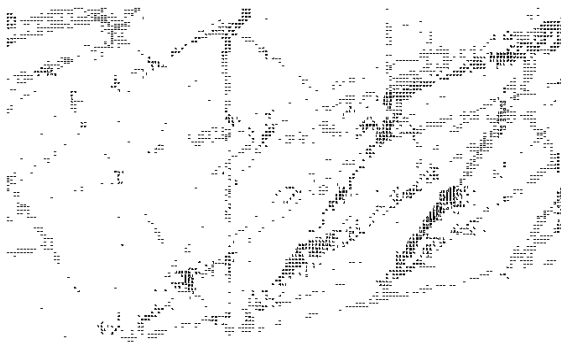


Fig. 7 Coordination structure image of  $\gamma$ -AlO(OH) crystal

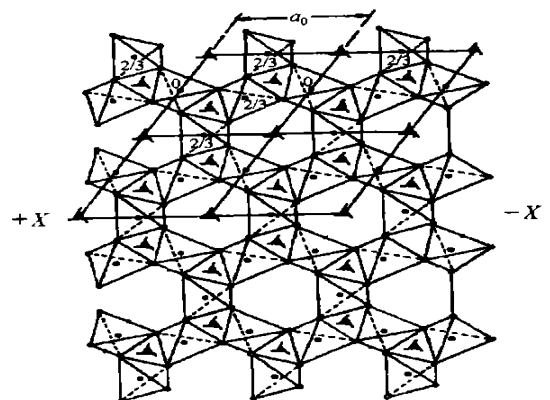


Fig. 8 Projection of coordination structure image of  $\text{SiO}_2$  crystal along the direction perpendicular to  $c$ -axis

粉体可使制得的陶瓷材料的强度增大;在制备单相陶瓷时如使用球形粉体可使制得的陶瓷材料的密度增大,因此如何调制粉体的形貌对制备优质的陶瓷材料具有非常大的意义。作者认为晶体形貌调制主要包括添加剂调制法和过饱和度调制法。

### (1) 添加剂调制法

从氧化物粉体的结晶过程看,生长基元在界面上的叠合是通过脱水反应来实现的,各个面族上的生长速度与该界面包含的  $\text{OH}^-$  悬键数有关,因此晶粒形貌的调制可通过控制各个面族上的  $\text{OH}^-$  悬键数来实现。目前最主要的方法是通过加入反应介质的一定量的添加剂对晶粒各面族的  $\text{OH}^-$  悬键的屏蔽作用来调制晶粒形貌。对界面上含有较多  $\text{OH}^-$  悬键数的面族,添加剂对该面族的屏蔽作用大,该面族的生长速度变化也大。对氧化物晶体来说由于溶液的酸碱度(如添加  $\text{KOH}$ )对晶粒各面族的  $\text{OH}^-$  悬键数的屏蔽作用较大,一般采用改变溶液的酸碱度来调制晶粒的形貌,如图 2a、2b 在中性条件下和在碱性条件下晶粒的形貌差别较大。这是因为在中性条件下正极轴  $[0001]$  方向上晶体的生长速度最快,且正极轴方向和柱面方向的生长速度相差较大,因此在中性条件下制得的粉体的形貌为长柱状,而在碱性介质中由于正极轴方向的界面上单位面积的  $\text{OH}^-$  悬键数量多,其表面易被  $\text{KOH}$  屏蔽,使生长基元在晶体各个面族的叠合速度的差别减少,因此在碱性介质中得到的氧化锌粉体的形貌为短柱状。其反应如下:

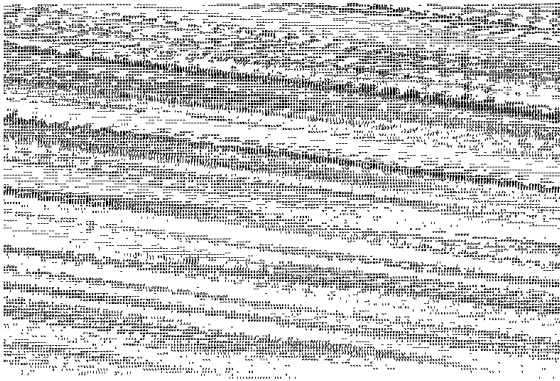
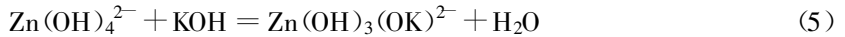


Fig. 9 TEM photograph of powders prepared by hydrothermal salt solution pressure-relief method using 1 mol/L  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  solution as precursor, 3 mol/L  $\text{NaNO}_2$  as additive at  $190^\circ\text{C}$  for 1 hour

### (2) 过饱和度调制法

晶体的生长速度与溶液的过饱和度有关,过饱和度越小,晶体的生长速度越小。而晶体中各个面族的生长速度不同,当过饱和度减小时,各个面族的生长速度差别增大。当过饱和度减小到一定值时,晶体中只有一个晶面方向的生长速度大于零,其它各晶面方向的生长速度接近于零,这样形成的晶体的形貌为纤维状<sup>[15]</sup>。图 9 给出了以 1 mol/L  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液为前驱物, 3 mol/L  $\text{NaNO}_2$  为添加剂,采用水热盐溶液卸压法,在  $190^\circ\text{C}$  恒温 1h 制得的粉体的 TEM 照片。从图 9 可以看出制得的粉体的形貌为纤维状。其纤维的形成机理是由于溶液过饱和度较低引起的,其详细的机理分析见文献<sup>[15]</sup>。

## 4 结 论

本文提出了负离子配位多面体生长基元理论模型的界面模型、晶体生长机理模型和各个面族生长速度的判断准则—配位多面体生长习性法则。认为各面族的生长速度与配位多面体在界面上显露的顶角、棱和面有关,即显露配位多面体顶点面族的生长速度快,显露配位多面体棱的面族次之,显露配位多面体面的面族生长速度最小。该准则适用于对各种氧化物晶体的形貌解释和预测。该准则把生长速度与界面结构联系起来,考虑了生长时的物理化学条件的变化对晶体形貌的影响,并通过控制物理化学条件来调制晶体的形貌。同时采用此准则合



理地解释了正、负极轴方向的生长速度差异。

### 参 考 文 献

- 1 Ahieyuki Somiya, Khishlnuma. 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 Darey R J, Milisavljevic B, Boume J R. Solvent Interaction at Crystal Surfaces; The Kinetic Story of d-Resorcing. *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 仲维卓, 于锡玲等. 水溶液生长 KDP 生长基元与形成机理. *中国科学(E)*, 1998, **28**(4): 320
- 7 Zhong Weizhuo, Tang Dingyuan. Growth Units and Morphology of Lithum Triborate (LBO) Crystals. *J. Crystal Growth*, 1996, **166**: 91
- 8 Andonov P, Chieux P S, Waseda Y. A Local Order Study of Molten  $\text{LiNbO}_3$  by Neutron Diffraction. *J. Phys. Condens. Matter*, 1993, **5**: 4865
- 9 严志弦著. 络合物化学. 北京: 人民教育出版社, 1960
- 10 张克从, 张乐涛. 晶体生长科学与技术(第二版), 北京: 科学出版社, 1997: 126
- 11 Laudise R A, Ballman A A. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide. *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**(5): 688
- 12 Laudise R A, Kolb E D, Caporaso A J. Hydrothermal Growth of Large Single Crystals of Zinc Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1964, **47**(1): 9
- 13 元如林, 施尔畏等. 氧化锌晶粒生长基元与生长形态的形成机理. *中国科学(E)*, 1997, **27**(3): 229
- 14 仲维卓. 人工水晶(第二版). 北京: 科学出版社, 1994: 92
- 15 李汶军, 施尔畏等. 水热法制备氧化锌纤维和纳米粉体. *中国科学(E)*, 1998(等发表)。