

水热条件下氧化物枝蔓晶的形成^{*}

李文军 施尔畏 仲维卓 郑燕青 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要: 本文在采用水热盐溶液卸压技术制备氧化物粉体时发现制得的氧化物颗粒之间按一定的规律连生在一起, 形成类似于枝蔓晶的生长形态。通过对其连生方式的分析发现, 在过饱和度较低的条件下列生也存在各向异性, 即晶粒生长速度快的晶面易连生在一起。

关键词: 枝蔓晶, 水热法, 生长基元, 氧化物粉体

中图分类号: O782.2

Formation of Oxide Dendrite Crystal under Hydrothermal Condition

Li Wenjun Shi Erwei Zhong Weizhuo Zheng Yanqin Yin zhiwen

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

(Received 2 July 1998)

Abstract

In this paper, when the oxide powders were synthesized by hydrothermal salt solution pressure-relief, it can be found that the particles are linked together each other at the certain principle, forming the shape like dendrite crystal. Through the analysis of linking mode between particles, It can be found that the linking mode between particles is the same as that of the growth unit in the interface, namely, the crystal face which corner of coordination polyhedron appear have bigger growth rate.

Key words: hydrothermal method, growth unit, dendrite crystal, oxide powders

1 引 言

水热法制备的粉体具有晶粒结晶完好、无团聚、分散性好等特点, 晶粒的形成是在非受迫状态下进行的, 故晶粒的结晶习性在水热条件下得到充分显露。但是随着晶粒尺寸的减小, 晶粒之间出现聚集生长现象, 而取向连生和枝蔓晶都是聚集生长的表现形式。因此通过研究枝蔓晶形成以及晶粒间的相互联结机制对晶体形成机理的探讨是十分有利的。Langer 和 Mueller-Krumo haar 对枝蔓晶的形成进行了探讨^[1]。本文采用水热盐溶液卸压技术研究了

本文 1998 年 7 月 2 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

ZnO、 α -Fe₂O₃ 和 AlO(OH)晶粒之间的取向连生和枝蔓晶的形成。即直接选用一定浓度的盐溶液作为反应前驱物,当温度升高到所需要的温度,恒温一段时间后,在高压下打开阀门卸压使反应进行完全,即所谓的水热盐溶液卸压技术。并用负离子配位多面体生长基元理论模型讨论了水热条件下纳米晶粒的取向连生和枝蔓晶的形成机理。

2 实验

水热反应在尺寸为 30mm×350mm 内加贵金属衬套的高压釜内进行。水热反应温度为 150~250℃,充填度为 70%,在高压釜顶部配有卸压装置。反应结束后,产物经去离子水洗涤,在常压 120℃烘干,分别作 X 射线衍射(XRD,日本理学, RAX-10)、透射电子显微镜(TEM,日本电子, JEM-2010)等检测。

3 实验结果

3.1 ZnO 晶粒取向连生和枝蔓晶

以 1mol/L Zn(CH₃COO)₂ 溶液为前驱物,在 250℃恒温 1h 卸压,得到的晶粒的粒径为 70nm,形貌为长柱状,晶粒之间沿极轴方向相联结,具有明显的取向连生现象,这种连生聚集构成枝蔓晶,见图 1。

3.2 α -Fe₂O₃ 的枝蔓晶

以 1mol/L Fe(NO₃)₃ 溶液为前驱物,采用水热盐溶液卸压法在 200℃制得 α -Fe₂O₃ 纳米晶的粒径为 5~10nm,晶粒之间的聚集取向明显,多为双锥形聚集体,部分为椭圆形,聚集体尺寸为 200nm,其中枝蔓晶只是聚集体的一种形成结构,晶粒取向连生比较明显,其连生方向平行于聚集体双锥方向与晶粒的 *b* 轴平行,见图 2。



Fig. 1 TEM photograph of crystal particles prepared by hydrothermal salt solution pressure-relief using 1mol/L Zn(CH₃COO)₂ solution as precursor at 250℃ for 1 hour

Fig. 2 TEM photograph of crystal particles prepared by hydrothermal salt solution pressure-relief using 1mol/L Fe(NO₃)₃ solution as precursor at 200℃ for 1 hour

3.3 AlO(OH)片状结构与枝蔓晶

以 1mol/L Al(NO₃)₃ 溶液为前驱物,反应温度为 300℃,恒温 1h 卸压放气,得到的粉体的晶粒粒度为 50~100nm,呈叶片状,晶粒间互相取向联结,聚集成枝蔓晶,其延伸方向与晶片长度方向一致,平行于晶轴 *a*,见图 3。

4 讨 论

4.1 ZnO 晶粒取向连生与枝蔓晶形成

ZnO 为极性晶体, c 轴为极轴, 其中显露 $[\text{ZnO}_4]^{4-}$ 四面体面的面簇为负极轴方向, 显露 $[\text{ZnO}_4]^{4-}$ 四面体顶点的面簇为正极轴方向。ZnO 晶粒的生长基元为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。由负离子多面体生长基元理论的形貌判据显露 $[\text{ZnO}_4]^{4-}$ 四面体顶点的面簇生长速度最快^[3], 因此得到的晶粒形貌为长柱状, 其中一端为尖锥状, 为正极轴方向, 另一端为平面状, 是负极轴方向。这一结果与图 1 中小晶粒的形貌为长柱状是一致的。在热液条件下, 由于纳米晶的表面能较大, 当柱状纳米晶相互聚集成枝蔓晶时, 纳米晶粒相当于一个大的极性生长基元, 由于柱状晶粒呈尖锥状的方向为 $[\text{ZnO}_4]^{4-}$ 四面体的顶点显露的方向, 生长速度最快, 故纳米晶粒沿极轴方向取向连生, 连生聚集构成枝蔓晶, 连生体或枝蔓晶的延伸方向与晶轴 c 平行, 见图 4。这个结果与图 1 给出的长柱状氧化锌颗粒以柱体的两端面相联结形成枝蔓晶的结果是一致的。

4.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的枝蔓晶形成

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒粒径为 5~10nm, 相当于十几个晶胞维度, 由上述分析可知, 枝蔓晶的延伸方向为晶粒的生长速度最快的方向, 由于 $[\text{FeO}_6]^{9-}$ 八面体的顶角指向 b 轴方向, 是晶体生长速度最快的方向, 因此枝蔓晶的延伸方向为 b 轴方向, 见图 5。此外, 晶粒之间相互连生形成的聚集体的轮廓显示出三方结构的特征, 晶粒的连生、聚集特征与晶体结晶习性是一致的。

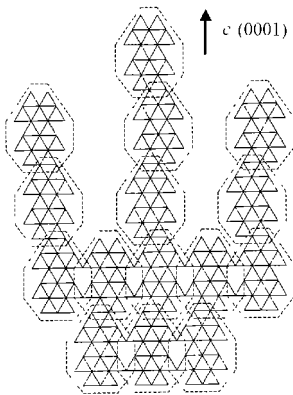


Fig. 4 Schematic diagram of branches and tendrils crystal of ZnO

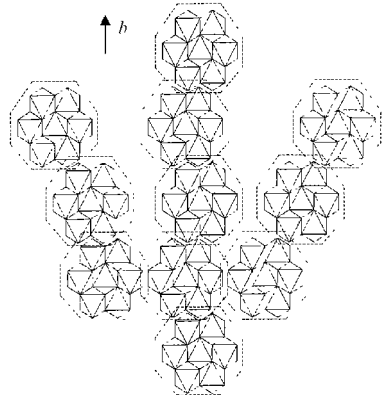


Fig. 5 Schematic diagram of branches and tendrils crystal of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle

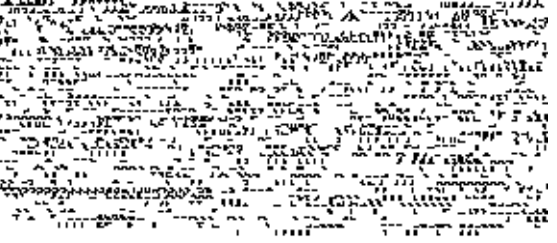


Fig. 3 TEM photograph of crystal particles prepared by hydrothermal salt solution pressure-relief using 1mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution as precursor at 300°C for 1 hour

4.3 AlO(OH)片状结构与枝蔓晶的形成

在水热条件下采用水热晶化法制备的AlO(OH)晶粒的晶粒粒度一般都在200nm以上,而采用水热盐溶液卸压法制得的粉体的晶粒粒度为50~100nm,因此采用水热盐溶液卸压法制得的粉体容易产生枝蔓晶。由于在晶轴 a 方向 $[Al-O_6]^{9-}$ 八面体以顶点相联结,在 c 轴和 b 轴方向是以棱相联结,在 b 轴方向构成双链结构,链与链之间是以 H^+ 键相联结,如图6。因此晶粒各面族的生长速度为 $v_{(100)} > v_{(001)} > v_{(010)}$ 。由以上分析可知,晶粒生长速度最快方向为枝蔓晶的延伸方向,因此片状和枝蔓晶的延伸方向与晶轴 a 平行,与 $[Al-O_6]^{9-}$ 八面体顶角指向是一致的。

从上述分析可以看出由于采用水热盐溶液卸压技术制备的氧化物粉体的颗粒粒度较小,颗粒的表面能较大,使颗粒之间出现聚集生长现象。从ZnO、 α -Fe₂O₃、AlO(OH)纳米晶聚向连生和枝蔓晶的形成规律可以看出,颗粒之间的聚集生长方式不是随意的,而是按一定的结晶学规律联结在一起的,其形成规律与负离子配位多面体生长基元往各面族上叠合规律是一致的。由于纳米晶晶粒粒度小,可看成是一个大的生长基元。此外在每个晶粒的界面上配位多

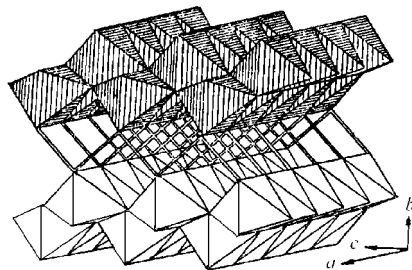


Fig. 6 structure image of AlO(OH) crystal

面体在各晶面上显露的顶角、棱、或面不同,显露顶点的面族表面能大,生长速度快;显露棱的面族次之;显露面的面族表面能最小,生长速度最慢。所以晶粒之间易沿着配位多面体共角方向相连接,此联结同样遵守鲍林第三法则关于负离子配位多面体共角、共棱、共面稳定性逐次降低的规律^[4]。纳米晶的取向连生与枝蔓晶的形成宏观地阐明了晶粒生长的微观机制和负离子配位多面体生长基元模型的合理性。

参 考 文 献

- 1 Langer, Mueller-Knubbaar, J. *Crystal Growth*, 1977, 42: 11
- 2 仲维卓, 华素坤. 化学能报 1992, (12): 17~22
- 3 仲维卓, 华素坤. 结构化学 1995, 4(5): 463
- 4 吕孟凯. 固体化学. 济南: 山东大学出版社, 1996