

水热合成中负离子配位多面体生长基元模型 与粉体的晶粒粒度

李汶军 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高性能陶瓷超细结构国家重点实验室)

摘 要 在负离子配位多面体生长基元模型的基础上深入研究了晶粒的结晶过程. 认为成核过程主要包括生长基元的形成和生长基元之间的脱水反应过程, 并从成核速度的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主要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晶粒粒度的相对大小, 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反应介质、反应温度对晶粒粒度的影响.

关键词 生长基元, 晶粒粒度, 水热法

中图分类号 O 782

粉体的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. 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, 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 300 nm^[2], 而氧化锆的下限仅为 10 nm^[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和提高反应温度都有利于晶粒粒度的降低, 并采用水热盐溶液卸压法^[4]制得晶粒粒度为 15 nm 的 ZnO 粉体, 但对造成不同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.

负离子配位多面体生长基元理论模型^[5]是 90 年代由仲维卓教授首先提出的, 其基本观点是在水溶液中生长晶体时生长区溶液中阳离子是以负离子配位多面体生长基元的形式存在; 晶核的形成是以负离子配位多面体之间通过脱水反应形成的, 其中负离子配位多面体生长基元是由中心阳离子和 OH⁻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相同, 如在氧化锌晶体中锌是以 ZnO₄⁶⁻配位形式存在的, 因此其生长基元为 Zn(OH)₄²⁻. 该模型直观地反映了晶体的生长过程, 比较成功地解释了晶体的结晶形貌. 本工作尝试采用负离子配位多面体生长基元模型对粉体的晶粒粒度作进一步讨论.

1 实 验

水热法陶瓷粉体制备实验是在腔体为 $\phi 30 \text{ mm} \times 350 \text{ mm}$ 、内加贵金属内衬的管式高压釜中进行。选用新配制的氢氧化物胶体为前驱物, 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。

2 结果和讨论

晶体的结晶过程包括成核过程和生长过程。由湿化学方法制得的粉体的晶粒粒度* 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^[4]。这是因为在物料恒定的溶液体系中, 当晶粒的成核速度较大时, 成核所需的时间较短, 由此形成的晶核直径较小, 晶核数较多。此外当进入生长过程时存在的晶核一般不会溶解, 因此由该晶核长大形成的晶粒的数量也较多, 相应的晶粒直径较小。由以上分析可知, 只要计算出各种氧化物粉体的成核速度就可预测各种氧化物粉体的晶粒粒度的相对大小。但是由经典成核理论^[6]推导出的成核速度公式 $[J = B \exp(-\Delta G_c / K T) \exp(-\Delta E / K T)]$ 中的若干参量如活化能 (ΔE)、晶核形成功 (ΔG_c) 等都很难通过实验测出, 因此不同氧化物粉体的晶粒粒度的相对大小很难由经典的成核速度公式来衡量。

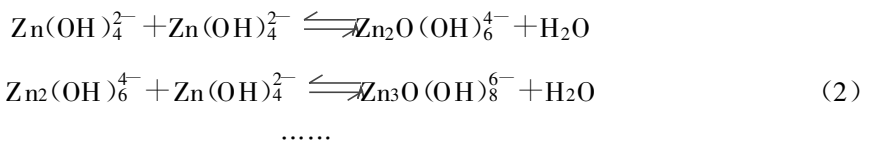
由负离子配位多面体生长基元模型可知: 在结晶过程中溶液中存在的生长基元是络合剂为 OH^- 的络合物, 其配位数与形成的晶体的配位数一致。基于上述认识, 本文作者认为在溶液中的成核过程主要包括如下两个过程

1) 生长基元(即负离子配位多面体)的形成过程



生长基元形成速度为 v_1 。

2) 负离子配位多面体之间通过脱水反应形成具有一定结构的基团(包括晶核)的过程, 如



其中负离子配位多面体之间的脱水反应形成晶核的速度为 v_2 。

因此, 粉体的成核速度(v)为负离子配位多面体生长基元的形成速度和配位多面体之间脱水反应形成基团的形成速度之积, 即 $v = v_1 \times v_2$ 。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(v_1)与生长基元[如 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$]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负离子配位多面体的生成能有关, 负离子配位多面体的生成能越大, 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, 其负离子配位多面体的生成能^[7]为

$$U = - N p (n - s) e^2 / 4\pi \epsilon_0 r \quad (3)$$

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

* 本文所指的晶粒粒度是指形成的颗粒为单晶体的晶粒粒度。

为中心电荷的价数; N 为 Avogadro 常数. 从(3)式可以看出负离子配位多面体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. 因此负离子配位多面体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+} 浓度和 OH^- 浓度的影响, 特别是 OH^- 浓度, 即 Zn^{2+} 和 OH^- 浓度越大, 形成生长基元[如 $Zn(OH)_4^{2-}$] 的速度就越快. 因此, 在其他条件不变的情况下, 增加 Zn^{2+} 浓度和 OH^- 浓度有利于生长基元(如 $Zn(OH)_4^{2-}$) 的形成, 由此制得的粉体的晶粒粒度较小. 如采用水热盐溶液卸压技术制得的氧化锌的晶粒粒度比采用水热晶化法制得的氧化锌的晶粒粒度小一个数量级. 由(2)式可以看出: 基团的形成过程也是可逆过程, 此反应过程包括由负离子配位多面体脱水形成的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. 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繁琐. 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摩尔数的氧化物晶体的晶格能来衡量, 单位阳离子摩尔数的氧化物晶体的晶格能越大, 生长基元脱水形成的基团越稳定, 晶核的形成速度越快. 单位阳离子摩尔数的氧化物晶体的晶格能 $V^{\text{晶}}$ 为

$$V = -e^2 Z^+ Z^- NA(1 - 1/m) / 4\pi \epsilon_0 r n \tag{4}$$

其中: A 为 Madelung 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 Avogadro 常数. 由式(4)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 Madelung 常数有关. 因此负离子配位多面体之间的脱水反应形成晶核的速度与离子的电荷数、离子之间的距离和 Madelung 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 Madelung 常数. 而生长基元中阳离子的配位数和 Madelung 常数都与得到粉体的晶体结构有关.

为了更好地说明晶粒粒度与得到的粉体的晶体结构的关系, 本工作选择了不同结构类型的氧化物粉体进行实验. 结果发现: 在以氢氧化物胶体为前驱物采用水热晶化法制备氧化物粉体中, 在相同条件下制备的不同氧化物的晶粒粒度不同. 在中性介质中采用水热晶化法在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的二氧化锆粉体的晶粒粒度为 10 nm , 其 TEM 照片如图 1. 在同样的条件下制得的氧化锌粉体的晶粒粒度为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 氧化铁粉体的晶粒粒度为 70 nm , 其 TEM 照片分别如图 2、图 3. 不同类型的氧化物粉体的晶粒粒度相差较大.

各种结构类型的氧化物粉体的生长基元生成能和晶格能见表 1、表 2.

表 1 不同结构类型氧化物晶体的生长基元生成能 (U)

Structure type	Hexagonal ZnS	CaF ₂	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Charge number of center ions	2	4	3
Coordination number	4	8	6
Formation energy of growth unit U	$-4.16Ne^2/4\pi\epsilon_0r$	$-12.24Ne^2/4\pi\epsilon_0r$	$-8.04Ne^2/4\pi\epsilon_0r$

kJ/ mol

表 2 不同结构类型氧化物晶体的晶格能(V)

Table 2 Crystal lattice energy of oxide crystal with different structure type

kJ/mol

Structure type	Hexagonal ZnS	CaF ₂	α -Al ₂ O ₃
Madelung constant A	1.6413	2.5194	4.172
V	$-6.565Ne^2/4\pi\epsilon_0r(1-1/m)$	$-20.16Ne^2/4\pi\epsilon_0r(1-1/m)$	$-12.12Ne^2/4\pi\epsilon_0r(1-1/m)$

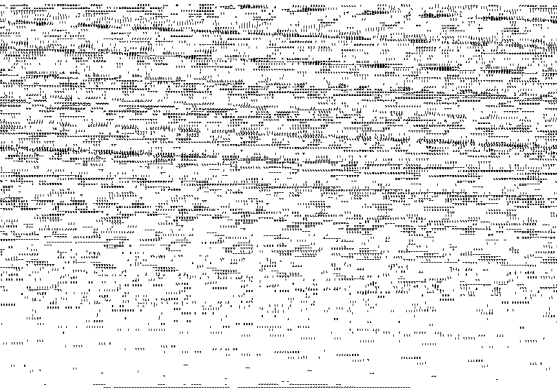


图 1 在中性介质中采用水热晶化法在 200 °C 制得的氧化锆粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photograph of ZrO₂ powders by hydrothermal crystallization at 200 °C in the neutral medium

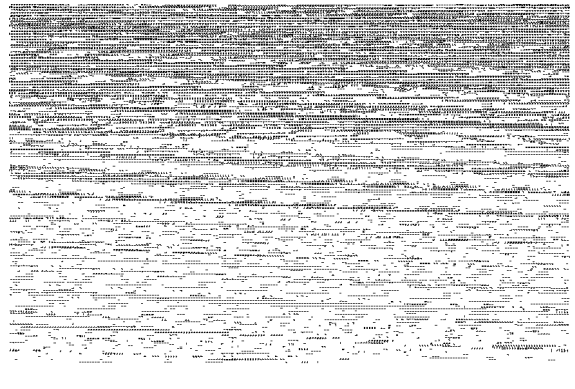


图 2 在中性介质中采用水热晶化法在 200 °C 制得的氧化锌粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photograph of ZnO powders by hydrothermal crystallization at 200 °C in the neutral medium

由表 1, 2 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: $U(\text{CaF}_2) > U(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) > U(\text{hex ZnS})$; 晶体的晶格能相对大小为: $V(\text{CaF}_2) > V(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) > V(\text{hex ZnS})$. 在结晶过程中形成的粉体的成核速度依次为: $v(\text{CaF}_2) > v(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) > v(\text{hex ZnS})$. 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 CaF₂ 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 的结构类型, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

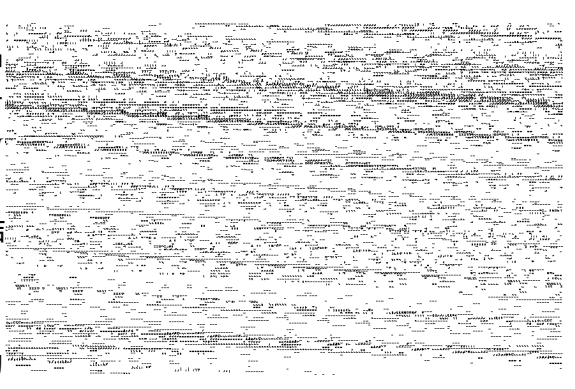


图 3 在中性介质中采用水热晶化法在 200 °C 制得的氧化铁粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photograph of Fe₂O₃ powders by hydrothermal crystallization at 200 °C in the neutral medium

属于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构类型, ZrO_2 属于 CaF_2 的结构类型. 各种氧化物粉体的 r, m 值为: $r(\text{Zr-O})=0.216\text{ nm}$, $r(\text{Zr-O})=0.198\text{ nm}$, $r(\text{Fe-O})=0.2025\text{ nm}$; $m(\text{ZnO})=9$, $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)=9$, $m(\text{ZrO}_2)=10$. 因此不同种类氧化物晶体的生长基元生成能、晶格能如表 3.

表 3 不同种类氧化物晶体的晶格能 (V), 生长基元的生成能 (U)

Table 3 Formation energy of growth unit and crystal lattice energy of various oxide crystals kJ/mol

Type of oxide crystals	ZnO	ZrO ₂	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Growth unit	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Zr}(\text{OH})_7^{3-}$	$\text{Fe}(\text{OH})_6^{4-}$
Crystal lattice energy	-3835	-11671	-7392
Formation energy of growth unit	-2918	-8378	-5516

从表 3 可以看出: 在溶液中 ZrO_2 生长基元的生成能比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生长基元的生成能大, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生长基元的生成能比 ZnO 生长基元的生成能大; 氧化锆晶格能比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格能大, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格能比 ZnO 晶格能大. 因此氧化锆成核速度比氧化铁成核速度大, 氧化铁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 的晶粒粒度大. 此外, 计算了部分氧化物基团的格点能. 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ 都属六方晶系. 格点能较大的基团的形貌为六方柱. 图 4 给出了底面生长基元数都为 12 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ 的不同层数的六方柱基团的格点能^[9,10].

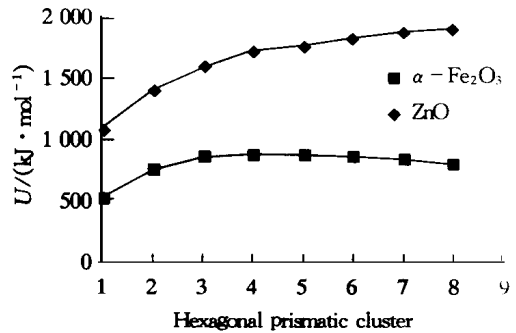


图 4 底面生长基元数都为 12 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ 的不同层数的六方柱基团的格点能
Fig. 4 Lattice point energy of hexagonal prismatic clusters of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$ with the growth unit numbers of base face 12

从图 4 可以看出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的格点能比 ZnO 的格点能大. 此结果与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶格能比 ZnO 的晶格能大是一致的. 这个结果进一步验证了由湿化学法制得的 ZnO 粉体的晶粒粒度比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的晶粒粒度大.

为了进一步研究晶粒粒度与晶粒结构的关系, 本工作又对同一种类型的不同氧化物粉体的晶粒粒度进行比较. $\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$ 都属于 CaF_2 型结构类型, 本工作选择 $\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2$ 作为研究对象, 结果发现以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制的 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 胶体为前驱物采用水热晶化法在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的 CeO_2 粉体的晶粒粒度为 14 nm ^[11]. 在相同条件下以 ZrOCl_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 15 nm , 两者的晶粒粒度差别很小. 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 -7701 kJ/mol , 晶格能为 -10926 kJ/mol , ZrO_2 粉体的生长基元生成能为 -8378 kJ/mol , 晶格能为 -11671 kJ/mol . 两者相差很小, 因此, 在水热条件下制得的具有同种结构类型的氧化物晶体的晶粒粒度差别较小.

从上述分析可以得出: 粉体的晶粒粒度主要由粉体的内部条件(如生长基元的生成能和晶格能)决定. 但是外界条件(如酸碱度、温度)的变化对粉体的晶粒粒度也有一定的影响. 如在碱性介质中由水热法制得的 ZrO_2 , $AlO(OH)$ 粉体的晶粒粒度比在中性介质中制得的相应粉体的晶粒粒度大. 以 $Zr(OH)_4$ 胶体为前驱物在中性介质中采用水热晶化法在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h 制得的 ZrO_2 粉体的平均晶粒粒度为 12 nm, 而在同样的条件下在 1.62 mol/L KOH 溶液中制得的 ZrO_2 粉体的平均晶粒粒度为 $100\text{ nm}^{[10]}$. 在中性溶液中以 $Al(OH)_3$ 胶体为前驱物在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h 制得的 $AlO(OH)$ 粉体的晶粒粒度为 170 nm, 其 TEM 照片如图 5; 当采用 1 mol/L KOH 为反应介质在相同条件下得到的 $AlO(OH)$ 粉体的晶粒粒度为 500 nm, 其 TEM 照片如图 6.

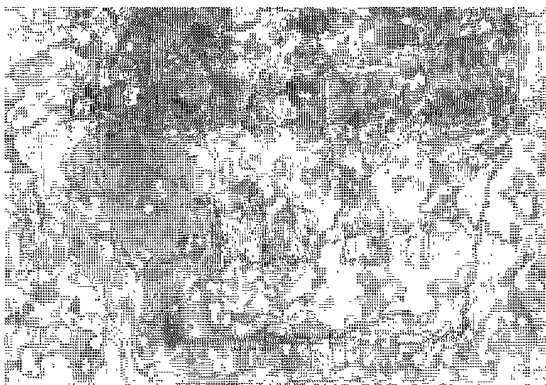


图 5 在中性溶液中以 $Al(OH)_3$ 胶体为前驱物在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h 得到的 $AlO(OH)$ 粉体的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photograph of $AlO(OH)$ powder using $Al(OH)_3$ gel as precursor at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h in neutral medium

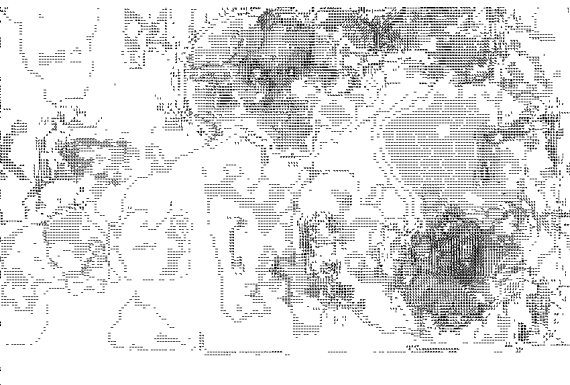
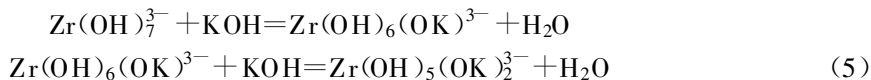


图 6 采用 1 mol/L KOH 溶液为反应介质以 $Al(OH)_3$ 胶体为前驱物在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 h 得到的 $AlO(OH)$ 粉体的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of $AlO(OH)$ powder using $Al(OH)_3$ gel as precursor at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h in 1 mol/L KOH medium

这是因为 KOH 的加入使生长基元以及基团的表面的部分 OH^- 被屏蔽, 结果使生长基元或基团表面中含有 OH^- 数减少, 晶核形成速度减慢. 由此制得的粉体的晶粒粒度较大. 其反应过程如下:



因此, 当采用水热法制备二氧化锆、 $AlO(OH)$ 粉体时, 在碱性介质中制得的粉体的晶粒粒度比在中性介质中的晶粒粒度大.

此外, 在采用水热晶化法制备氧化物粉体时还发现在不同的温度下制得的粉体的晶粒粒度相差较大, 随着温度升高制得的粉体的晶粒粒度增大. 如在中性介质中采用 $Al(OH)_3$ 胶体为前驱物在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的 $AlO(OH)$ 粉体的晶粒粒度为 170 nm; 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的 $AlO(OH)$ 粉体的晶粒粒度为 330 nm; 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的 $AlO(OH)$ 粉体的晶粒粒度为 600 nm. 这是因为在晶粒的结晶过程中生长基元的形成过程和生长基元之间通过脱水反应形成基团及晶核的过程

都是放热过程,因此随着温度的升高,生长基元和基团的稳定性降低,成核速度减慢,由此得到的粉体的晶粒粒度较大.上述分析暗示粉体的晶粒粒度的大小可以通过改变反应介质的酸碱度和反应温度来调制.

3 结 论

(1) 晶体的成核过程是由生长基元的形成过程和配位多面体之间脱水形成晶核的过程组成.粉体的晶粒粒度除了与溶液中的阳离子和氢氧根离子浓度有关外,主要与生长基元和由生长基元形成的基团的稳定性有关.当生长基元和基团在溶液中的稳定性较差时,在结晶过程中由生长基元形成的大部分小基团溶解并回到溶液中,仅仅小部分基团转变为晶核,造成溶液中的成核数减少,粉体的晶粒粒度增大.

(2) 生长基元和基团的稳定性可用生长基元的生成能、晶体的晶格能来衡量.由此总结出了由湿化学法制得的不同晶粒结构类型的粉体的晶粒粒度的大小顺序为:具有 CaF_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.

(3) 在碱性介质中制得的粉体的晶粒粒度比在中性介质中制得的粉体的晶粒粒度大.随着温度升高由水热晶化法制得的粉体的晶粒粒度增大.

参 考 文 献

- 1 Khishinuma A S. A new materials processing hydrothermal processing. *Bull Mater Sci* 18(6), 1995: 811-818
- 2 施尔畏,夏长泰,王步国,等.水热法制备的陶瓷粉体晶粒粒度. *硅酸盐学报*, 1997, 25(3): 39
- 3 Pyda W. Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solution. *J Am Ceram Soc* 1993, 74(10): 2622-2629
- 4 李汶军,施尔畏,田明原,等.水热法制备氧化锌纤维及纳米粉体. *中国科学(E)*, 1998, 28(3): 212
- 5 仲维卓,刘光照,施尔畏,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 张克从.近代晶体生长基础(下册).北京:科学出版社,1987. 84 页
- 7 严志铤编著.络合物化学.北京:人民教育出版社,1960. 16 页
- 8 周公度,段连运编著.结构化学基础.第二版.北京:北京大学出版社,1995. 417 页
- 9 田明原,施尔畏,元如林,等.铝氢氧化物和氧化物晶粒的热液法制备及形成机理研究. *中国科学(E)*, 1998, 28(2): 114
- 10 元如林,施尔畏,王步国,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): 1
- 11 Zhou Y C, Rahaman M N. Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO_2 powders. *J Mater Res* 1993, 8(7): 1680-1686
- 12 Pyda W, Haberko N. Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solutions. *J Am Ceram Soc* 1991, 74(10): 2622

GROWTH UNIT MODEL OF ANION COORDINATION POLYHEDRON AND THE PARTICLE SIZE OF POWDERS IN THE HYDROTHERMAL FORMATION

Li Wenjun Shi Erwei Zhong Weizhuo Zheng Yanqing Yin Zhiwen
(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT The crystallization process is investigated on the basis of growth unit model of anion coordination polyhedron. It can be concluded that the idealized nucleation process consists of the formation of growth unit and the dehydration reaction between growth units. The main factors affecting particle size are analyzed from the view of the rate of nucleation. It is revealed that the formation energy of growth unit and crystal lattice energy are the main factors affecting particle size. The relative particle size sequence of oxide powder with different structure types is obtained. The difference of particle size of various kinds of oxide powder prepared by hydrothermal method and the effects of reaction medium and reaction temperature on the particle size are reasonably explained.

KEY WORDS growth unit, particle size, hydrothermal method

Received June 30, 1998.

Correspondent: Li Wenjun, Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Science, Shanghai, 200050.