

水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究^{*}

元如林¹⁾ 施尔畏²⁾ 夏长泰 王步国 仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(1995 年 5 月 22 日收到)

以水热法制备钛酸钡微粉(晶粒)实验为基础,通过建立钛酸钡晶粒生长基元的数学模型和基元稳定能计算,对水热条件下钛酸钡晶粒成核和生长过程作了研究.

PACC: 8120E; 6150J; 3450L

1 引 言

水热法是晶体生长的重要手段之一.水热法以可密封的金属或其他特种材料制成的高压釜为反应容器,以水溶液为反应介质,通过对反应器加热,创造一个高温、高压环境,使得在通常条件下难溶或不溶的物质溶解和再结晶.

在大量晶体生长实践的基础上,通过晶体生长理论研究,透彻了解和掌握晶体生长过程和一般规律,进而对晶体生长工艺研究作出预言和指导,是晶体工作者的一项重要任务.由于晶体生长手段的多样性,晶体结构和生长条件的复杂性,建立统一的晶体生长理论显得十分艰巨.例如,著名的 PBC 理论认为晶体生长最快的方向是化学键最强的方向.按晶体中化学键方位与晶面之间的关系可将晶面分为三种类型(S, F, K 面).某种晶体的结构决定了其各族晶面的类型,也就决定了各晶面的相对生长速率.而晶体的最终形态是由晶体各族晶面相对生长速率决定,因此,同种晶体的结晶形貌也应基本相同.事实上,同种晶体在不同生长条件下形成的最终形态会有很大的差异.水热法生长的晶体这一特性得到很充分的显示.又如,按 PBC 理论,极性晶体(如水晶)的正、负极面生长速率不应有明显的变化.这一推论与事实也有很大的距离.对晶体的结晶习性(即某种晶体在一定生长条件下形成的结晶形貌特征)进行研究,把晶体结构(内因)和晶体生长条件(外因)密切结合起来,是晶体生长理论研究的一个重要途径,由此产生和发展了负离子配位多面体生长基元模型^[1].

水热法生长晶体的一个重要特征是晶面显露完整,这为晶体生长工作者提供了丰富的与晶体生长过程有关的信息.负离子配位多面体生长基元模型以结晶化学为基础,认为氧化物及配位型化合物晶体中,阳离子最大限度地与阴离子相联结.阴、阳离子的半径比

^{*} 国家自然科学基金重点资助的课题.

¹⁾ 华东地质学院, 抚州 344000.

²⁾ 通讯联系人.

(R^-/R^+) 决定了阳离子的配位数. 各种晶体中的氧离子配位数不同, 构成了不同的负离子配位多面体, 它们是晶体基本结构单元. 负离子配位多面体之间的连接形式决定了晶体各族晶面的显露. 若多面体之间以面—面相叠合时, 相应晶面的生长速率最慢, 这些面族易显露; 若多面体以顶—顶相接时, 相应晶面生长速率最快, 这些晶面一般不易显露; 若多面体以棱—棱相接时, 相应晶面生长速率介于上述两者之间, 这些晶面有时显露. 这些负离子配位多面体也是生长介质中生长基元的基本结构单元. 生长基元可由单个或数个负离子配位多面体组成. 生长基元的结构形式与生长条件有关. 不同结构形式的生长基元往各面族上叠合的速率不尽相同, 这种差异在晶体结晶形貌变化上得到反映. 负离子配位多面体上生长基元模型很好地解释了水热条件下晶体生长许多实验事实.

在负离子配位多面体生长基元模型研究中, 如何证明在水热反应介质里确实存在具有一定结构形式的反应中间体——生长基元以及晶体基本结构单元形式与生长基元的基本结构单元形式一致是十分重要的. 近年来, 在此方面已作了许多努力并取得了一些结果^[2], 但仍存在许多困难. 主要是由于水热反应在密闭的容器中进行, 无法对反应中间产物进行随机抽样检测. 显然, 以实验为基础, 采用科学计算方法进一步研究和发展负离子配位多面体生长基元模型是可行和必要的. 本文以水热条件下钛酸钡晶粒制备为具体对象, 建立相应的生长基元数学模型并得到初步的计算结果, 结合制备实验, 探讨钛酸钡晶粒的形成过程.

2 晶粒制备实验

水热法是制备优质 BaTiO_3 微粉的湿化学方法之一. 在加贵金属的管状高压釜内进行了水热法制备 BaTiO_3 微粉(晶粒)实验. 选用 TiO_2 (锐钛矿结构) 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱物; 体系填充度为 85 %. BaTiO_3 晶粒的生成可以如下化学反应方程式表示:



2.1 BaTiO_3 晶粒形貌与水热反应温度的关系

图 1 是在不同反应温度下经相同时间水热后制得的 BaTiO_3 晶粒的透射电子显微镜 (TEM) 照片. 前驱物钡钛摩尔比: $m(\text{Ba})/m(\text{Ti})$ 均为 1. 从图 1 可看到: 在 100 °C 下生成的晶粒是由粒度约为十余纳米的小颗粒聚集而成(图 1(a)); 在 150 °C 下生成的晶粒中出现了颗粒成环状联结而形成空洞的现象(图 1(b)); 在 400 °C 下生成的晶粒则形貌较为规整, 在纸平面上的投影呈矩形或圆形(图 1(c)). 将前驱物钡钛摩尔比提高到 2.5, 经 300 °C, 8 h 水热反应, 得到了形貌更为规整、粒度为 280—540 nm 的晶粒(见图 2). X 射线衍射(XRD)检测表明: 在 100 °C 下生成的主要是立方相 BaTiO_3 晶粒, 同时还存在锐钛矿型 TiO_2 衍射峰(见图 3); 而在 400 °C 下得到的粉体则仅由立方相 BaTiO_3 晶粒组成. 在相同水热条件下, 选用钡钛摩尔比为 2.5 的前驱物则可得到四方相 BaTiO_3 晶粒.

2.2 水热反应中外加直流电场电流强度 I 的变化

在水热反应体系上外加直流电场. 以釜体为阴极, 以插入的银板为阳极. 当两极上加

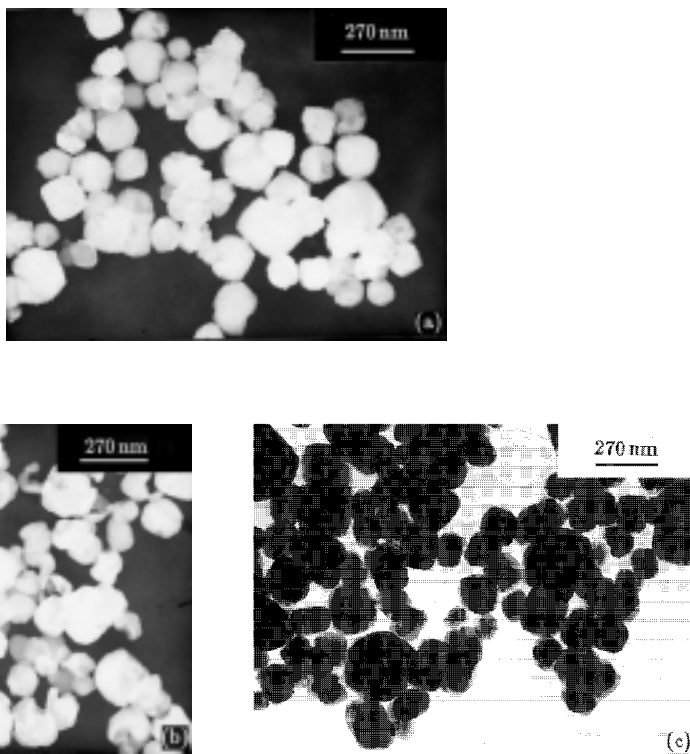


图 1 不同水热反应温度制得的 BaTiO_3 晶粒的 TEM 照片(8 h) (a)为 100°C ; (b)为 150°C ; (c)为 400°C



图 2 选用高钡钛摩尔比 ($m(\text{Ba})/m(\text{Ti}) = 2.5$) 前驱物水热法制得的 BaTiO_3 晶粒的 TEM 照片(300°C , 8 h)

上直流电压时,在电场力的作用下,溶液中离子分别向相应的电极迁移,从而形成了电流.电流强度 I 与溶液中的离子数、电极反应过程和反应条件(温度、压力、反应时间等)有关. BaTiO_3 晶粒的生成反应导致溶液中离子数的变化,使得通过体系的电流强度 I 发生变化.把电极反应对 I 的贡献降至最低,则 I 值仅与 BaTiO_3 晶粒生成反应(1)有关.图 4(a), (b)分别是在高压釜内加入与 BaTiO_3 制备反应等质量的市售 TiO_2 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 粉,水热处理过程中 I 值与温度、时间的关系曲线(I - T - t 曲线).外加直流电场电压为 1V.室温时, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的溶度积是 5×10^{-3} , TiO_2 粉则不溶于

水.从图 4 可看到, I_{TiO_2} 和 $I_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ 均随水热处理温度的升高而逐渐增大,这说明了两者在水热介质中的溶解度都随温度升高而增大.图 4(c)是 BaTiO_3 晶粒制备反应过程中的 I - T - t 曲线.反应初期,随着温度的升高, I 逐渐增大,并在取得极大值后逐渐减小,即曲线呈马鞍型. I 的峰值位置与所设置的恒温温度无关,通常位于 150 — 180°C 之间.

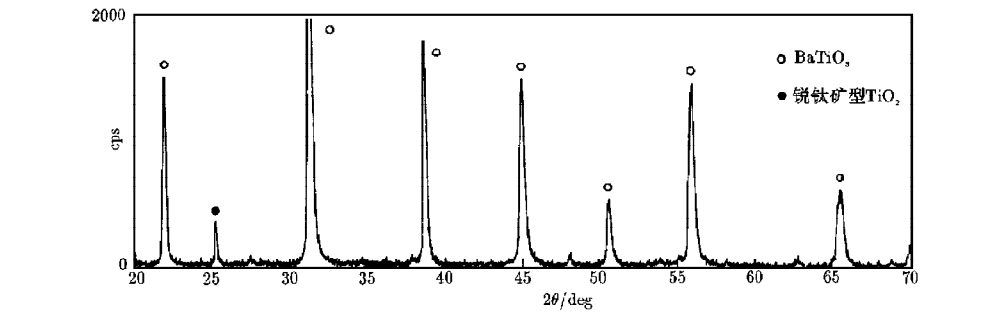


图 3 水热法制备的 BaTiO₃ 微粉 XRD 谱 (100 °C, 8 h)

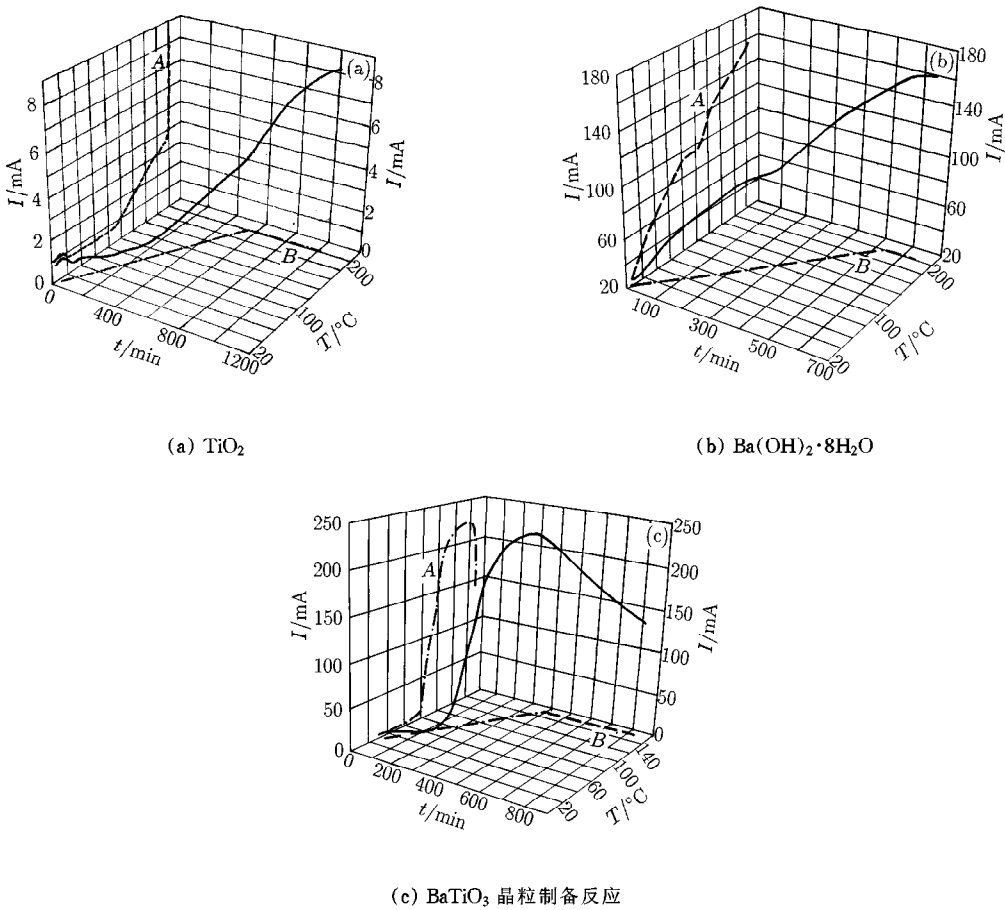


图 4 水热反应体系外加直流电场电流强度 I 与反应温度、时间的关系

2.3 水热反应前后介质中羟基量的比较

介质中的羟基来自前驱物之一 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的溶解. 如果羟基以某种形式参加

BaTiO_3 晶粒生成反应, 由于体系中不存在其他羟基源, 所以随着反应的进行, 介质中羟基量将因消耗而减少. 以等摩尔市售 TiO_2 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 粉为前驱物, 水热反应后作固、液分离, 然后对溶液中残余的羟基量进行测定. 定义参数 ρ ,

$$\rho = 1 - C_{\text{OH}^-} / C_{\text{OH}^-} \text{, 反应前} \quad (2)$$

实验表明 ρ 值与反应温度和时间有关 (见图 5). 反应温度越高, ρ 值越大, 反应后溶液中残余的羟基量越小. 在相同温度下, 反应时间的延长使得 ρ 值增大.

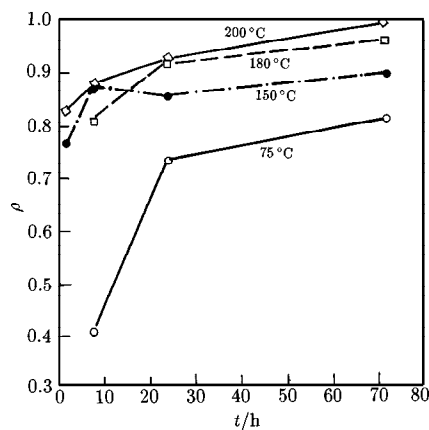


图 5 ρ 值与水热反应温度和时间关系

3 晶粒生长基元的数学模型与稳定能计算

上节所述实验结果说明了水热条件下 BaTiO_3 晶粒的形成经历了“溶解”和“结晶”过程. 反应初期, 随着温度的升高, 前驱物 TiO_2 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 逐渐溶解. 当温度达到一定值时, BaTiO_3 晶粒生成反应随即开始. 事实上, 在 100°C 下即可得到钙钛矿型 BaTiO_3 晶粒. 随着反应的进行, 溶液中离子数逐渐减少, 通过体系的电流强度 I 值也就在取得极大值后迅速减小. 同时, 羟基也以某种形式参加了 BaTiO_3 晶粒生成反应.

BaTiO_3 晶体基本结构单元是 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体, Ba^{2+} 位于八个钛氧八面体中央. 根据负离子配位多面体生长基元模型, 溶液中那些以 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体为基本结构单元的钛氧离子团是 BaTiO_3 晶粒的生长基元. 考虑前驱物之一锐钛矿型 TiO_2 在水热介质里的溶解. TEM 检测表明所用市售 TiO_2 粉是由粒度约为 50 nm 的小颗粒聚集而成. 在水热反应初期, 小颗粒之间的结合遭到破坏. 锐钛矿型 TiO_2 晶粒基本结构单元是畸变的钛氧八面体 (实际是接近八面体的四方偏三角面体). 每个 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体与邻接的四个 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体各有一共用棱^[3]. TiO_2 晶粒溶解后无非以单个 Ti^{4+} 离子或多个 Ti 离子通过氧离子连接的基团形式进入溶液, 并通过其自由端与溶液里的羟基连接完成溶剂化过程. 因此, 由负离子配位多面体生长基元模型推断的 BaTiO_3 晶粒生长基元在溶液中应能存在或容易形成.

水热介质中 BaTiO_3 晶粒的生长基元不可能仅有一种形式. 有必要对基元进行分类. 选定 $M, D, \Delta L, \Delta S, B$ 五个参数, 其中 M 为多重数, 即生长基元由 M 个 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体构成; D 为维数, 即基元可在零、一、二或三维空间伸展, 相应的维数分别为 $D=0, 1, 2, 3$; ΔL 为基元关于 x 轴, y 轴, z 轴方向线度最大值 $L_{\max}$ 与最小值 $L_{\min}$ 之差: $\Delta L = L_{\max} - L_{\min}$; ΔS 为基元中 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体共氧数最大值 $S_{\max}$ 与最小值 $S_{\min}$ 的差值: $\Delta S = S_{\max} - S_{\min}$. 基元中某一 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体可能与它相邻的另一个 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体共有 0 (不相连结)、1 (以顶角相联结)、2 (以棱相联结) 或 3 (以面相联结) 个氧原子. B 则是基元的分枝数, 基元可有无枝、开枝、环枝、混和枝和杂化枝等状况. 所有生长基元可按这五个参数进行分类. 任一生长基元可指定有序五元数组: $(M, D, \Delta L, \Delta S, B)$. 这一数组称之为基元的坐标. 反之, 给定一个五元有序数组并满足一定的约束条件, 坐标为此数组的所有基元属于同一类.

用格点图表示生长基元, 并由此得出上述五个参数的约束关系. 在空间直角坐标系里, 当且仅当 x, y, z 均为整数时, 点 $P(x, y, z)$ 称为格点. 如一个图的 n 个结点 $(v_1, v_2, \dots, v_n)$ 均为格点, $e = (v_i, v_j)$ 是图的边的充分必要条件是 v_i 和 v_j 的距离为一. 设生长基元中 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键长为 $1/2$, 将基元中一个 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体中的 Ti^{4+} 置于空间直角坐标系的原点, 三个相互垂直的 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键分别平行于三个坐标轴, 则此时基元其它 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体的 Ti^{4+} 占据且仅占据一些格点. 若将基元中各 Ti^{4+} 所占据的格点作为结点, 以所有 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键作为图的边, 则任一生长基元对应于一个连通的格点图. 它被称之为生长基元的格点图. 反之, 任一连通的格点图对应于一个生长基元. 显然, 生长基元的多重数 M 对应于格点图结点数; 生长基元总共氧数 S 对应于格点图边数的两倍, 即 $S/2$ 为某种形式生长基元格点图的边数. 第 i 个 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体被共氧数 S_i 等于对应结点 v_i 的指数, 即 $S_i = \deg(v_i)$.

生长基元格点图具有如下性质:

- (1) $\deg(v_i) \leq 6$;
- (2) 对于平面格点图 (格点 $(v_1, v_2, \dots, v_n)$ 均在一个平行于坐标面的平面上), $\deg(v_i) \leq 4$;
- (3) 对于一维格点图 (格点 $(v_1, v_2, \dots, v_n)$ 均在一条平行于坐标轴的直线上), $\deg(v_i) \leq 2$;
- (4) $D=1$ 时, 对应于一维格点图, 可用 x 轴上的格点表示; $D=2$ 时, 对应于平面格点图, 可用 xy 面上的格点表示;
- (5) $B=0$ 时, 对应于一维格点图;
- (6) $B \leq 1$ 时, 有 $M = S/2 + 1$, 即 $S = 2M - 2$;
- (7) $B \leq 2$ 时, 对应于平面格点图, 有 $M - S/2 + k = 1$, 其中 k 为环的个数;
- (8) 一般地有 $M - S/2 + k = 1 + n$, n 为基元中架的个数.

在水热介质中相对较为稳定的生长基元称作有利基元. 有利基元应满足下列条件:

- (1) 基元维数应尽可能大, 即 $D \rightarrow \infty$;
- (2) 基元线度差尽可能小, 即 $\Delta L \rightarrow 0$;
- (3) 基元共氧数差尽可能小, 即 $\Delta S \rightarrow 0$.

定义一摩尔生长基元中的离子从相互远离的气态结合成该种基元时释放出的能量称为基元稳定能. 作纯离子模型近似, 即认为生长基元是由球形离子排列而成的有限列阵. 仅考虑离子两两间的静电作用势(即库仑势)和离子两两间的近程排斥势.

(1) 库仑势 生长基元中第 i 个离子与第 j 个离子间的库仑势为

$$V_{ij(\text{库})} = - (Z_i Z_j e^2) / R_{ij}, \quad (3)$$

式中 R_{ij} 为第 i 个离子与第 j 个离子间的距离, Z_i 为第 i 个离子的电价, Z_j 为第 j 个离子的电价, e 为电子电荷量. 一摩尔生长基元的总库仑势为

$$V_{(\text{库})} = - \frac{N}{2m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j e^2) / R_{ij}, \quad (4)$$

式中 N 为阿佛加德罗常数, m 为生长基元中离子个数. 记生长基元中 Ti—O 键长为 R_0 , 令 $a_{ij} = R_{ij} / R_0$, 则(4)式可写为

$$V_{(\text{库})} = - ((Ne^2) / 2mR_0) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j) / a_{ij}. \quad (5)$$

(2) 近程排斥势 生长基元中第 i 个离子与第 j 个离子间的排斥势为

$$V_{ij(\text{斥})} = B_{ij} / R_{ij}^n = B_{ij} / (R_0 a_{ij})^n, \quad (6)$$

式中 B_{ij} 为常数, n 为波恩指数, 其数值随离子的不同而不同. 生长基元的 n 值取所含离子的波恩指数平均值. 一摩尔生长基元的总近程排斥势为

$$V_{(\text{斥})} = (N/2m) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m B_{ij} / (R_0 a_{ij})^n. \quad (7)$$

一摩尔生长基元总势能为

$$V_{(\text{总})} = V_{(\text{库})} + V_{(\text{斥})}$$

$$= - ((Ne^2) / 2mR_0) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j) / a_{ij} + (N/2m) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m B_{ij} / (R_0 a_{ij})^n. \quad (8)$$

当生长基元中 Ti—O 键长为 R_0 时, $V_{(\text{总})}$ 有极小值, 即有

$$\partial V / \partial R \big|_{R=R_0} = 0, \quad (9)$$

$$(1/2) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m B_{ij} / (a_{ij})^n = ((e^2 R_0^{n-1}) / 2n) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j) / a_{ij}, \quad (9)$$

因此有

$$V_{(\text{总})} = - [Ne^2(1 - 1/n) / 2mR_0] \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j) / a_{ij}. \quad (10)$$

生长基元稳定能

$$U = -V = 1383.58(1 - 1/n) / 2m \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j) / a_{ij} \quad (\text{单位为千焦 / 摩尔}). \quad (11)$$

记 $A = (1/2m) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m (Z_i Z_j) / a_{ij}$; $R_0 = 1.77 \times 10^{-10} \text{m}$, 取生长基元中含有 Ba^{2+} 时, n

值为 8, 不含 Ba^{2+} 时 n 值为 9, 则有

不含 Ba^{2+} 时, $U = 683.973 \text{ A}$; 含 Ba^{2+} 时, $U = 694.833 \text{ A}$.

对 BaTiO_3 晶粒部分可能存在的生长基元稳定能进行了计算, 所得结果由表 1 所示.

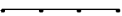
4 晶粒生长过程

上节中通过对 BaTiO₃ 晶粒生长基元采用格点图表示,得到了生长基元各几何要素之间的约束关系;通过对生长基元稳定能进行计算,给出了有利基元的判据.从 BaTiO₃ 晶粒各种生长基元稳定能的初步计算可知,由四个 Ti—O₆ 八面体构成的四联环状生长基元(不吸附 Ba²⁺ 离子)稳定能值大于由四个 Ti—O₆ 八面体构成四联直线状生长基元稳定能值.而两侧各吸附一个 Ba²⁺ 离子的四联环状生长基元稳定能值明显大于不吸附 Ba²⁺ 离子的四联环状生长基元.由八个 Ti—O₆ 八面体构成的八联架状生长基元,其内部包含一个 Ba²⁺ 离子,同时在其六个侧面各吸附一个 Ba²⁺ 离子,具有很高的稳定能值.这类基元都是 BaTiO₃ 晶粒的有利生长基元.

实验证明水热介质中的羟基参加了化学反应.在强碱性介质里,各种生长基元必然发生溶剂化反应,即生长基元表面自由端与羟基键接.因此生长基元表面必然呈负电性.通过电性引力,四联环状生长基元与一个或两个 Ba²⁺ 连结;具有钛酸钡晶粒晶胞雏形的八联架状生长基元(内含一个 Ba²⁺ 离子)与六个 Ba²⁺ 连接,⋯,都是可能的.电性引力和追求最大稳定能是 BaTiO₃ 晶粒晶核形成并且逐渐长大的动力.晶粒附近区域能量的起伏和离子浓度的涨落使得这个过程持续进行.在此过程中同时发生了脱水反应.原属不同生长基元的 Ti 离子以共用一个氧离子相连接,脱去的一个羟基与一个质子形成了水分子.

以热力学为基础的经典晶体生长成核理论指出,当体系中离子数达到成核临界值即可形成稳定的晶核并逐渐长大^[4].在水热条件下,随着温度的升高,先驱物 TiO₂ 和 Ba(OH)₂ 溶解度迅速增大,达到 BaTiO₃ 晶粒成核所需的过饱和度,此时晶粒成核与生长随之实现.有关 BaTiO₃ 晶粒生长基元稳定能计算和晶粒成核与生长过程详细讨论将另文予以报道.

表 1 BaTiO₃ 晶粒部分生长基元稳定能计算值(单位为 kJ/mol)

生长基元 几何构型	<i>m</i>			<i>M</i>	<i>D</i>	ΔS	<i>U</i>
	Ti ⁴⁺ 数	Ba ²⁺	O ²⁻ 数				
	1	0	6	1	0	0	787.437
	2	0	11	2	1	0	222.695
	3	0	16	3	1	1	-249.608
	4	0	21	4	1	1	-639.457
	4	0	21	4	2	0	-518.320
	4	2	20	4	3	0	727.760
	8	7	36	8	3	0	1402.079

- [1] 仲维卓, 人工水晶(第二版)(科学出版社, 北京, 1994), 第 515 页.
[2] 仲维卓、刘光照、施尔畏等, 中国科学(B 辑), **24**(4)(1994), 349.
[3] 罗谷风, 结晶学导论(地质出版社, 北京, 1985), 第 167 页.
[4] 闵乃本, 晶体生长的物理基础(上海科学技术出版社, 上海, 1982), 第 345 页.

INVESTIGATION ON THE MODE OF GROWTH UNIT FOR HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF BARIUM TITANATE CRYSTALLITES

YUAN RU-LIN SHI ER-WEI XIA CHANG-TAI WANG BU-GUO ZHONG WEI-ZHOU

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050*)

(Received 22 May 1995)

ABSTRACT

Nucleation and formation of barium titanate crystallites under hydrothermal conditions was studied using a mathematical model and calculation of the stabilization energy of the growth unit on the basis of synthesis experiments.

PACC: 8120E; 6150J; 3450L