

莫来石复相晶体生长习性

李全红, 陈南春*, 唐鑫, 王薇

有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004

* 联系人, E-mail: cnc@glite.edu.cn

2011-05-16 收稿, 2011-08-05 接受

国家自然科学基金(40862003)和广西自然科学基金(0542012, 05112001-2A5)资助项目

摘要 常压水热条件下, 以天然高岭土为原料, 制备莫来石复相晶体实验观察到莫来石晶体呈柱状生长习性. 用 Materials Studio 4.4 CASTEP (Cambridge serial total energy package)程序, 对莫来石晶体的特征显露面族(001), (210), (110)和(120)晶面表面能进行理论计算, 进而分析各晶面生长速度与习性关系. 计算得出其表面能大小依次为 0.337, 0.022, 0.217 和 0.039 keV nm⁻², 根据居里-吴尔夫原理, 则各晶面生长速度为 $V_{(001)} > V_{(110)} > V_{(120)} > V_{(210)}$, 表明莫来石晶体能够沿 *c* 轴生长成柱状形态. 莫来石晶体模型表面能计算结果合理解释了实际莫来石的柱状生长习性.

关键词

莫来石复相晶体
生长习性
表面能
水热法

晶体的生长习性是晶体自身结构的外在表现, 水热法制备莫来石复相晶体实验观察到莫来石具柱状生长习性. 由于水热条件下晶体生长速率不受环境限制, 各个晶面都能够得到充分显露, 因此水热法可作为研究莫来石晶体生长习性的理想方法^[1].

根据居里-吴尔夫原理, 晶体最终形态由晶面生长速度决定, 晶面生长速度与晶面表面能存在正比关系, 晶体各晶面的表面能大小是决定其生长习性的关键因素. 以往, 实际晶体表面自由能数据很难获得, 使得定性判断晶体生长形态发生困难^[2]. 近年来, 科技工作者采用基于第一性原理密度泛函理论(density functional theory, DFT)基础上的计算软件开发材料设计和计算^[3,4]研究正日益广泛, 已有研究者通过此类软件计算晶体模型表面能来研究晶体生长机理^[5]. 目前, 关于莫来石晶体表面能计算并探讨其生长习性的研究尚未见有报道. 因此, 在运用居里-吴尔夫原理的基础上, 借助此类计算软件, 我们试图通过计算获得理论莫来石晶体晶面的表面能, 并依据晶面表面能大小判定各晶面生长速度, 解释常压水热条件下莫来石晶体生长习性.

1 实验

实验摒弃传统高压反应釜复杂工艺过程^[6-9], 以高岭土为原料(表 1, 图 1), 高温煅烧制备莫来石前躯体, 升温速率为 10°C/min, 煅烧温度为 1250°C, 保温 4 h. 然后在开放水热条件下, 前躯体分别在 2 和 4 mol L⁻¹ NaOH 溶液中加热至 80°C, 使其充分分离, 然后在恒温 80°C 下保温 3 h, 抽滤、洗涤(除去 Na⁺等杂质离子)、干燥, 最终制备出莫来石复相晶体(图 2 和 3). 由图 2 可知, 2θ 为 16.4°, 25.9°, 26.2°, 30.9°, 33.1°, 35.2° 和 40.8° 处均出现反映莫来石晶体结构的衍射强度较大的特征峰, 分别对应着晶面(110), (120), (210), (001), (220), (111)和(121); 由图 3 可知, 晶粒分别呈四棱柱、六棱柱, 体积平均粒径对应为 0.15 和 2 μm. 为研究习性成因, 对理论莫来石晶体模型表面能进行计算, 旨在判断莫来石晶体特征显露晶面生长速度, 从而解释实验所得莫来石晶体生长习性.

2 莫来石晶体结构理论模型和表面能计算

2.1 莫来石晶体结构理论模型

莫来石晶体表面能计算研究是以选取莫来石基

表 1 原料高岭土化学全分析

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	IOL
含量(%)	43.87	36.76	0.60	0.010	0.050	0.020	3.13	0.29	0.22	<0.001	14.15

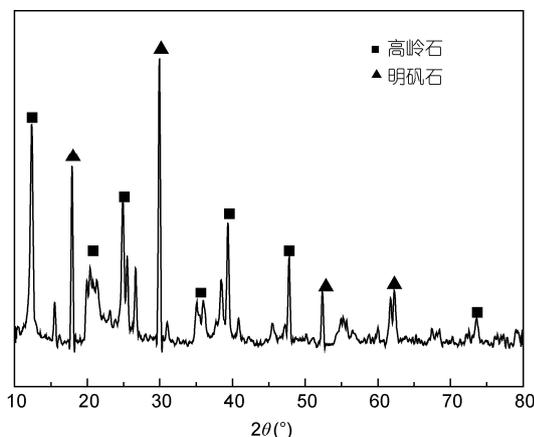


图 1 原料高岭土的 XRD 图谱

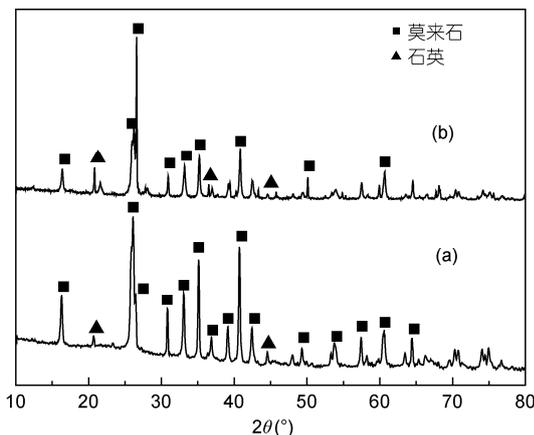


图 2 水热法制备莫来石复相晶体的 XRD 图谱

(a) NaOH 2 mol L⁻¹, 80°C, 3 h; (b) NaOH 4 mol L⁻¹, 80°C, 3 h

本结构单元为前提,理论莫来石为岛状硅酸盐晶体,属于斜方晶系,空间群为 D_{2k}^9 -Pbam,其化学式可表示为 $Al_2^{VI}[Al_{2+2x}^{IV}Si_{2-2x}]O_{10-x}$, ($0.18 \leq x \leq 0.88$),其中 x 表示单位晶胞中缺少氧原子数,VI和IV分别表示 Al 原子的八面体配位和四面体配位.莫来石晶体结构比较复杂,一方面,结构中存在不规则 $[XO_4]$ ($X=Si, Al$)四面体双链;另一方面,结构中包含许多氧空位,其位置不固定且造成阳离子位移^[10-12].根据“负离子配位多面体生长基元”理论模型^[13-15],莫来石晶体的生长基元是 $[AlO_6]$ 八面体或 $[XO_4]$ ($X=Si, Al$)四面体,由于其结构的复杂性而不能视其为基本结构单元,其基本结构单元以选取莫来石晶体的单个晶胞为宜,

由若干个晶胞叠合可形成具有不同形貌的莫来石晶体,为此在计算中以莫来石晶体单个晶胞为理想结构单元,如图 4 所示.

2.2 莫来石晶体模型晶面选取及其能量计算

在晶体表面,原子排列不同于体内,表面原子由于缺少近邻原子而存在悬挂键,所以能量高于内部原子而形成表面能,其与晶面生长速度以及晶体最终形态有十分密切关系,是表征晶体材料表面特征的重要参量^[16,17].根据莫来石结晶习性以及实验所得形貌特征,以莫来石晶体(001), (210), (110)和(120)晶面作为研究对象.

采用第一性原理平面波赝势方法对莫来石晶体选定晶面(001), (210), (110)和(120)进行表面能计算.计算由 Materials Studio 4.4 软件 CASTEP 模块来完成,其中,CASTEP 是基于密度泛函理论进行分子动力学和第一原理电子结构计算的软件包^[18-20].在计算中,模型几何优化采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)算法,交换关联能采用广义梯度近似下 GGA (generalized gradient approximation)的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof),离子实^[16]与价电子之间的相互作用采用超软赝势 USP (ultrasoft pseudopotentials)来描述^[21-23].在计算时,首先对所建立模型进行几何优化,基本参数设置为:自洽收敛精度为 1.0×10^{-5} eV/atom,平面波截断能为 500.0 eV,系统总能量在 Brillouin 区的积分计算使用 $2 \times 2 \times 9$ 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格^[24,25],原子间相互作用力收敛标准为 0.1 eV/nm,晶体应力收敛标准为 0.02 GPa,以获得更加稳定的几何结构,然后进行各晶面模型的能量计算.图 5 所示为截自优化后的莫来石晶胞结构(001), (210), (110)和(120)晶面真空 slab 计算模型,其真空层厚度分别为 0.6, 1.6, 1.6 和 1.6 nm.

2.3 计算结果与讨论

根据表面能计算公式 $E_{surf} = (E_{slab} - n E_{bulk})/2A$ (式中, E_{surf} 为晶面模型表面能, E_{slab} 为晶面模型总能量, n 为晶面模型所包含晶胞数, E_{bulk} 为晶胞能量, A 为晶面模型表面积)^[26,27],进行各晶面模型表面能计算.

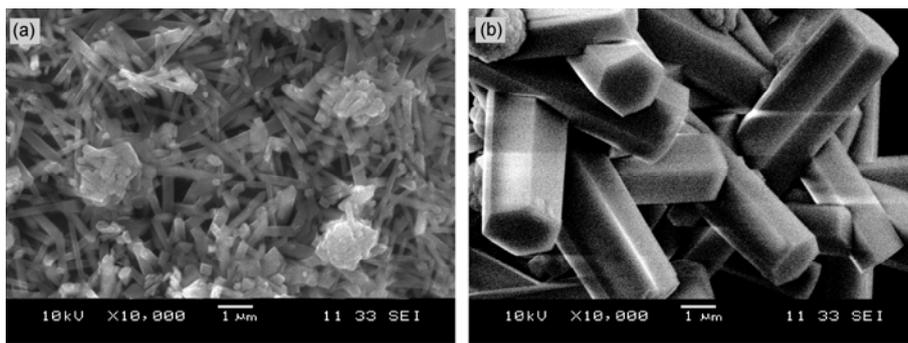


图3 水热法制备莫来石晶粒的SEM图
(a) NaOH 2 mol L⁻¹, 80℃, 3 h; (b) NaOH 4 mol L⁻¹, 80℃, 3 h

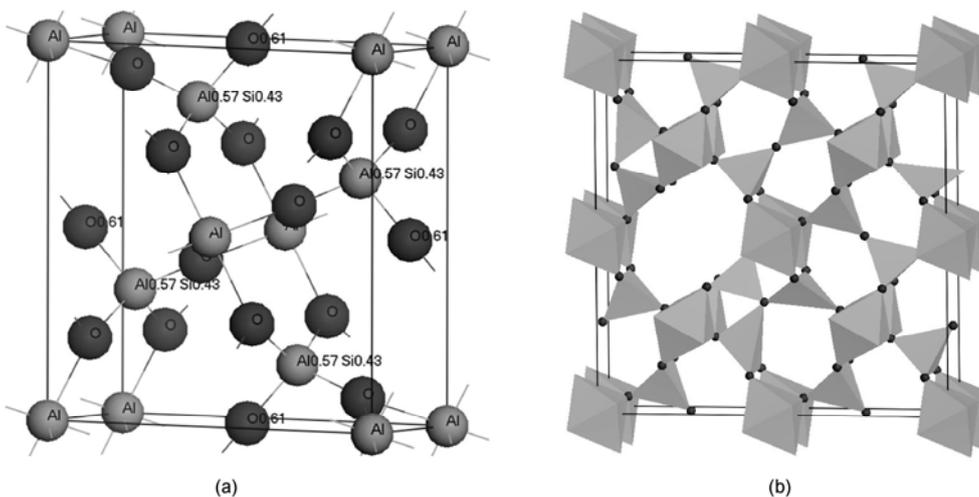


图4 莫来石晶体结构理论模型
(a) 莫来石晶体结构中各原子占位示意图; (b) 莫来石晶体晶胞模型

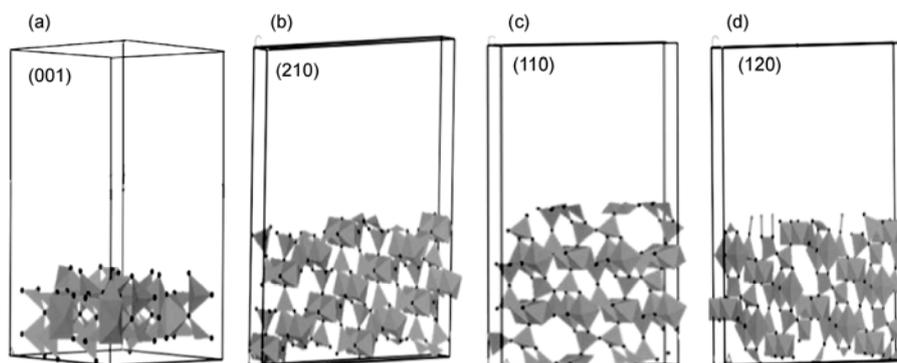


图5 莫来石晶体(001), (210), (110)和(120)面真空 slab 模型

图6所示为理论莫来石晶体(001), (210), (110)和(120)晶面真空 slab 模型的总能量和表面能, 其表面能大小依次为 0.337, 0.022, 0.217 和 0.039 keV nm⁻², 可表示为 $E_{(001)} \gg E_{(110)} \gg E_{(120)} > E_{(210)}$.

晶体表面能大小与晶面表层原子排列数有关, 相对(210), (110)和(120)而言, (001)表面原子数最多, 且有更多悬挂键, 其表面能远高于其他晶面, 因而表面活性最高, 稳定性最差, (110)次之, 而(120)和(210)

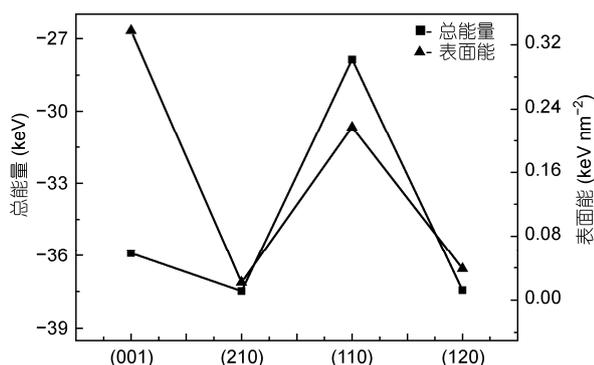


图 6 各晶面表面模型的总能量和表面能

晶面表面原子数较少, 悬挂键也较少, 因而表面活性低, 稳定性好. 根据居里-吴尔夫原理^[28], 晶体与溶液处于饱和平衡状态时, 它所具有的形态应使其总的表面能最小, 即晶面的表面能越大, 其生长速度越快. 具有高表面能的晶核表面吸附成核基元的几率较低表面能的晶核表面大, 因此高表面能的晶核表面优先生长, 即在水热体系中具有高表面能的(001)面晶核较易优先生长, 形成稳定的晶核. 因此, 由莫来石晶体表面能大小判定各晶面的生长速度为: $V_{(001)} > V_{(110)} > V_{(120)} > V_{(210)}$, 即莫来石晶体沿(001)晶面

生长速度最快, 最终显露面积最小, 呈一向延长; (110)次之, (120)和(210)晶面生长速度较慢且相近, 显露面积最大. 对于莫来石晶体最终生长形态, 当(120)和(210)面为主要显露面时, 能量状态较为稳定, 而(110)面显露较多时, 能量稳定性相对较差^[5,29].

3 结论

对比实验结果, 通过对理论莫来石晶体(001), (210), (110)和(120)晶面表面能计算, 得出如下结论:

(1) 莫来石晶体(001)面表面能远高于其他晶面, 表面活性最高, 稳定性最差, (110)次之, 而(210)和(120)晶面表面能相对较低, 表面活性弱, 稳定性好;

(2) 莫来石晶体沿(001)生长速度最快, (110)次之, 而沿(210)和(120)生长速度最慢, 即其主要沿 *c* 轴方向生长, 最终可呈柱状;

(3) 对于莫来石晶体最终生长形态, (210)和(120)面为主要显露面时能量状态较为稳定, (110)面显露较多时稳定性较差. 当(210), (120)和(110)面同时显露时, 形成六棱柱状晶体, 当(210), (120)和(110)面单一显露时, 形成四棱柱状晶体.

参考文献

- 李坟军, 郑燕青, 施尔畏, 等. TiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的生长习性. 无机材料学报, 2006, 15: 968-976
- 鲍泽耀. 晶体生长的动力学模拟. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2008. 2-5
- 张蓉, 黄开有, 张攀, 等. Cl^- 在 $\text{Al}(100)$ 表面吸附的密度泛函理论研究. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15: 433-438
- 严辉, 杨巍, 宋雪梅, 等. 第一原理方法在材料科学中的应用. 北京工业大学学报, 2004, 30: 210-213
- 吴争平, 尹周澜, 陈启元, 等. 氢氧化铝表面性质的 CASTEP 计算及其晶面叠合分析. 中国有色金属学报, 2009, 19: 179-188
- Chen N C, Chen D. Mullite composite nanocrystalline from high-silica kaolin under normal pressure and temperature. Key Eng Mater, 2005, 280: 1157-1160
- 陈南春, 陈冬, 顾涛. 常压开发水热法制备莫来石复相纳米晶体. 硅酸盐学报, 2006, 34: 975-978
- 陈南春, 陈冬, 徐文忻, 等. 开发水热法制备莫来石复相纳米晶体的影响因素. 硅酸盐学报, 2007, 35: 101-104
- Chen N C, Ao H M, Chen D. Synthesis of mullite nanocomposite from natural kaolin. Key Eng Mater, 2008, 368: 803-805
- Mazza D, Ronchetti S, Costanzo A. Atomistic simulation on mullite $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]\text{O}_{10-x}$ in a variable range of composition. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 367-370
- Schneider H, Schreuer J, Hildmann B. Structure and properties of mullite—A review. J Eur Ceram Soc, 2008, 28: 329-344
- Freimann S, Rahman S. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 2453-2461
- 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 辑, 1994, 24: 349-355
- 仲维卓, 华素坤. 负离子配位多面体生长基元与晶体的结晶习性. 硅酸盐学报, 1995, 23: 464-470
- 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型. 中国科学 E 辑, 1998, 28: 37-45
- 张新明, 刘建才, 唐建国, 等. 铝晶体自由表面的稳定性计算. 中国有色金属学报, 2009, 19: 1659-1765
- 张敏妍, 张建民. 金属 Pt 三个低指数晶面的表面能和弛豫第一性原理研究. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2009, 37: 24-28
- Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. Rev Mod Phys, 1992, 64: 1045-1097

- 19 Segall M D, Lindan P, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2717–2744
 - 20 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B*, 1964, 136: 864–871
 - 21 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev A*, 1965, 140: 1133–1138
 - 22 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
 - 23 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
 - 24 Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188–5192
 - 25 Pack J D, Monkhorst H J. Special points for Brillouin-zone integrations—A reply. *Phys Rev B*, 1977, 16: 1748–1749
 - 26 Stropp A, Kresse G. The shortcomings of semi-local and hybrid functionals: What we can learn from surface science studies. *New J Phys*, 2008, 10: 63020–63036
 - 27 Gross A. *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*. Berlin: Springer, 2003. 65
 - 28 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. *结晶学与矿物学*. 北京: 高等教育出版社, 2004. 131
 - 29 李雪冬. 熔盐法合成莫来石粉体和氧化锆—莫来石复合粉体研究. 博士学位论文. 武汉: 武汉科技大学, 2007. 63–66
-

Growth habit of mullite composites

LI QuanHong, CHEN NanChun, TANG Xin & WANG Wei

Key Laboratory of Nonferrous Material and Advanced Processing Technology of Ministry of Education, Faculty of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

Under open-system hydrothermal conditions, the observed growth habit for mullite composites is columnar. Based on theoretic calculations, performed with the Cambridge serial total energy package, of mullite crystal surface energies for facets (001), (210), (110), and (120), we analyze and discuss the relationship between growth rate and growth habit. Following the above facet order, these surface energies are 0.337, 0.022, 0.217, and 0.039 keV nm⁻². According to the Curie-Woolf principle, growth rates would follow the sequence (001)>(110)>(120)>(210). Thus mullite crystals would favor theoretically a *c*-axis columnar growth habit. This result supports in this instance growth rate determinations based on theoretic calculations of surface energies.

mullite composites, growth habit, surface energy, hydrothermal method

doi: 10.1360/972011-967