中国科学: 技术科学 2011 年 第 41 卷 第 5 期: 564 ~ 572
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

碱式氯化镁晶须生长机理

吴健松[①*], 肖应凯[②], 苏静韵[①], 邓婷婷[①], 冯洁容[①], 莫玉映[①], 曾妹[①]

① 湛江师范学院化学科学与技术学院, 湛江 524048;
② 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源与化学重点实验室, 西宁 810008
* E-mail: wujs1976@yahoo.com.cn

收稿日期: 2010-09-25; 接受日期: 2010-12-21

摘要 运用负离子配位多面体生长基元理论模型讨论了碱式氯化镁晶须形成的机制. 发现碱式氯化镁晶须的生长习性与负离子配位多面体在不同环境中密切相关. 碱式氯化镁晶须生长基元是 $[Mg-(OH)_4]^{2-}$ 及 $[Mg-Cl_4]^{2-}$. 生长过程是基元的叠合过程, 体系的性质不同或受热方式不同, 都会使基元有不同的叠合途径和方向. 本文用负离子配位多面体生长基元理论模型对碱式氯化镁晶须形成机制做了一定的解释.

关键词
负离子配位多面体
碱式氯化镁
晶须
生长机理
晶体形态

晶须是指具有一定长径比的单晶纤维材料, 它的晶体结构比较完整, 内部缺陷较少, 强度和模量均接近其完整晶体材料的理论值, 是一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂. 碱式氯化镁晶须 $[x\mathrm{Mg(OH)_2}\cdot y\mathrm{Mg(OH)Cl}\cdot z\mathrm{H_2O}(x=N, y=N, z=0,1,2\cdots]$ 就是一种重要的无机晶须. 它不仅自身有着较好的增韧补强功能, 而且同时它还是制备氢氧化镁晶须的重要中间体[1]. 晶须是如何萌生并生长的? 这是晶须合成研究中必须回答的最基本问题. 这一基本问题的研究主要包括晶须合成过程中的相变、形态演化、生长机理和晶体学取向等内容. 很多报道一般都仅是提出制备一些晶须的方法与结果, 很少对晶须形成机理作研究与讨论. 然而, 过程性的、动态的、机理的研究往往显得更为重要. 本文探索了碱式氯化镁晶须的生长机理, 发现其生长习性符合负离子四面体叠合规律. 通过"负离子配位多面体生长基元"把碱式氯化镁晶须内部结构所决定的生长规律和晶须具体的生长条件联系起来, 合理地解释了碱式氯化镁晶须形成的机制. 对于晶须形成的机理, 有 VLS(气－液－固)机理、VS(气－固)机理及位错机理等[2], 但这些机理却很难解释碱式氯化镁晶须的形成机制. 仲维卓等人[3~8]于 20 世纪 90 年代初提出了负离子配位多面体生长基元理论模型, 该理论模型与其他理论相比, 不但强调了晶体本身内部结构对晶体生长的决定作用, 还将体系所处环境与晶体生长有机结合起来, 弥补了以往晶体生长理论脱离生长具体条件的不足. 模型的核心是"负离子配位多面体生长基元", 它把晶体内部结构所决定的生长规律和晶体具体的生长条件联系起来, 开辟了晶体生长理论研究的新途径[9~19]. 该模型广泛适用于水溶液、高温溶液和熔体生长晶体的生长习性研究. 从晶体结构分析, 凡是具有负离子配位多面体生长基元结构的化合物, 均可用该模型解释其生长机理[20~31]. 该模型不仅适用于非受迫条件下的晶体生长习性研究, 且还适用于同质异构和异质同构以及枝蔓晶的形成机理分析[32~41]. 本文运用负离子配位多面体生长基元理论模型讨论了碱式氯化镁晶须的形成过程.

英文版发表信息: Wu J S, Xiao Y K, Su J Y, et al. The growth mechanism of the basic magnesium chloride whisker. Sci China Tech Sci, 2011, 54: 682–690, doi: 10.1007/s11431-011-4300-9

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

$MgCl_2·6H_2O$, 乙二醇, NaOH, 所有试剂均为分析纯; 改装的家用 HC23B-AV 变频微波炉; 40 mL 内衬有聚四氟乙烯管的反应釜; 美国 Nicolet 公司 Almega Dispersive 型 Raman 光谱仪;

D/Max-3C 型 X 射线衍射仪(日本理学 Riguka,铜靶, λ=1.5418 Å, 石墨弯晶单色器), 扫描速率 0.05°/s, 扫描范围: 10°~70°; PHILIPS-SL-30 型扫描电镜; JEM-1011 型透射电镜及 JEM-200CX 型透射电镜(日本电子株式会社). 测定 Mg 元素采用 ULTIMA 型等离子体发射光谱仪: 法国 JY 公司, 测定 C, H, Cl 元素采用 PE2400 Series II CHNS/O 元素分析仪: 美国; TG-DTA 分析采用 TG-DTA320(seiko instruments), N_2 气氛, 温度范围: 25~850℃, 升温速率 10℃/min.

1.2　实验过程

试液的配制备过程为: 配制 3.0 mol/L 的 $MgCl_2·6H_2O$ 溶液, 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 含体积分数分别为 20%, 40%乙二醇的 1 mol/L 的 NaOH 溶液.

为研究碱式氯化镁晶须生长机理, 碱式氯化镁晶须样品分别采用以下 6 种方法.

方法①: 取3.0 mol/L的$MgCl_2·6H_2O$溶液200 mL, 置于 250 mL 的锥形瓶内, 然后在搅拌状态下滴加 1 mol/L 的 NaOH 溶液 20 mL(用 1 min 滴加完), 加毕(至此, 将此溶液记为“A 溶液”, 在每一方法中, 至加沉淀剂完毕时, 都取样作 Raman 分析, 为便于区别, 特作编号, 下同), 取 A 溶液 100 mL 于 200 mL 烧杯内置于水温为 40℃的水浴锅中水浴 72 h. 反应完毕, 得到的样品记为 S1;

方法②: 用“含乙二醇体积分数为 20%的 1 mol/L 的 NaOH 溶液”代替“1 mol/L 的 NaOH 溶液”(将此溶液记为“B 溶液”, 其余步骤不变, 将此样品记为 S2;

方法③: 用“含乙二醇体积分数为 40%的 1 mol/L 的 NaOH 溶液”代替“1 mol/L 的 NaOH 溶液”(将此溶液记为“C 溶液”, 其余步骤不变, 将此样品记为 S3;

方法④: 取 A 溶液 30 mL 放入 40 mL 内衬有聚四氟乙烯管的反应釜(不封盖), 然后将釜体置入变频微波炉内, 按文献[42]检测温度, 在 180℃下恒温 6 h. 反应完毕, 待釜体自然冷却至室温后过滤收集沉淀, 用蒸馏水及无水乙醇洗涤数次, 沉淀放于烘箱(T=95℃)烘 20 h, 即得白色柔软纤维状样品, 乙二醇采用蒸馏法回收. 将此样品记为 S4;

方法⑤: 用 B 溶液代替④中的 A 溶液, 其余步骤与③相同, 将此样品记为 S5;

方法⑥: 用 C 溶液代替④中的 A 溶液,其余步骤与③相同, 将此样品记为 S6.

2　结果与讨论

2.1　XRD 与 SEM 分析

样品的 X 射线衍射模型见图 1, 各样品的衍射曲线均已在图中标出(S1 表示样品 1, S2 表示样品 2 等). 通过与碱式氯化镁标准衍射图比较, 样品各峰位置及相对信号强度与标准衍射图基本吻合, 证实了各样品都为碱式氯化镁.

样品的 SEM 见图 2. 从图 2 可见 5 个样品晶须的形貌有差异, 样品 1 晶须的表面较粗糙, 凹凸不平, 晶须间分散性不是很好. 样品 2 晶须偶见凹凸不平, 但程度远没有样品 1 严重, 分散性好. 样品 3 晶须表面光滑, 分散性好. 样品 4 的晶须呈星形状, 分散性不好.

样品 5 的晶须有“花朵”状物质附着, 好象产生“树上开花”; 样品 6 晶须即全部卷成纺锤状. 为什么会产生这样的结果? 这些晶须形态的变化是由于在不同生长条件下, 生长基元相互联结形成不同维度的聚集体, 不同维度的聚集体结构基元往晶体的各

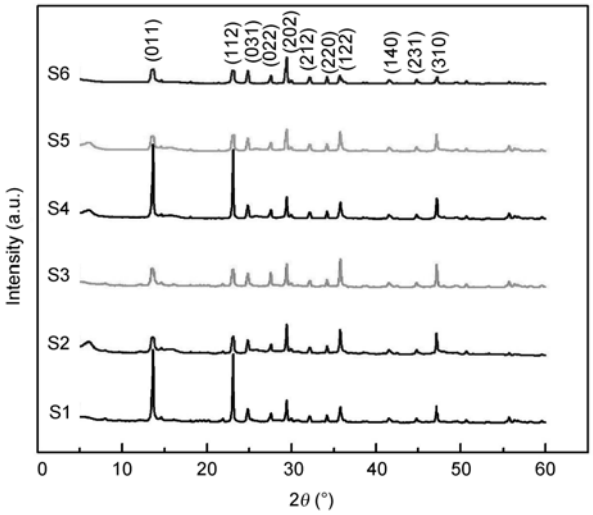

图 1　样品的 X 射线衍射模型

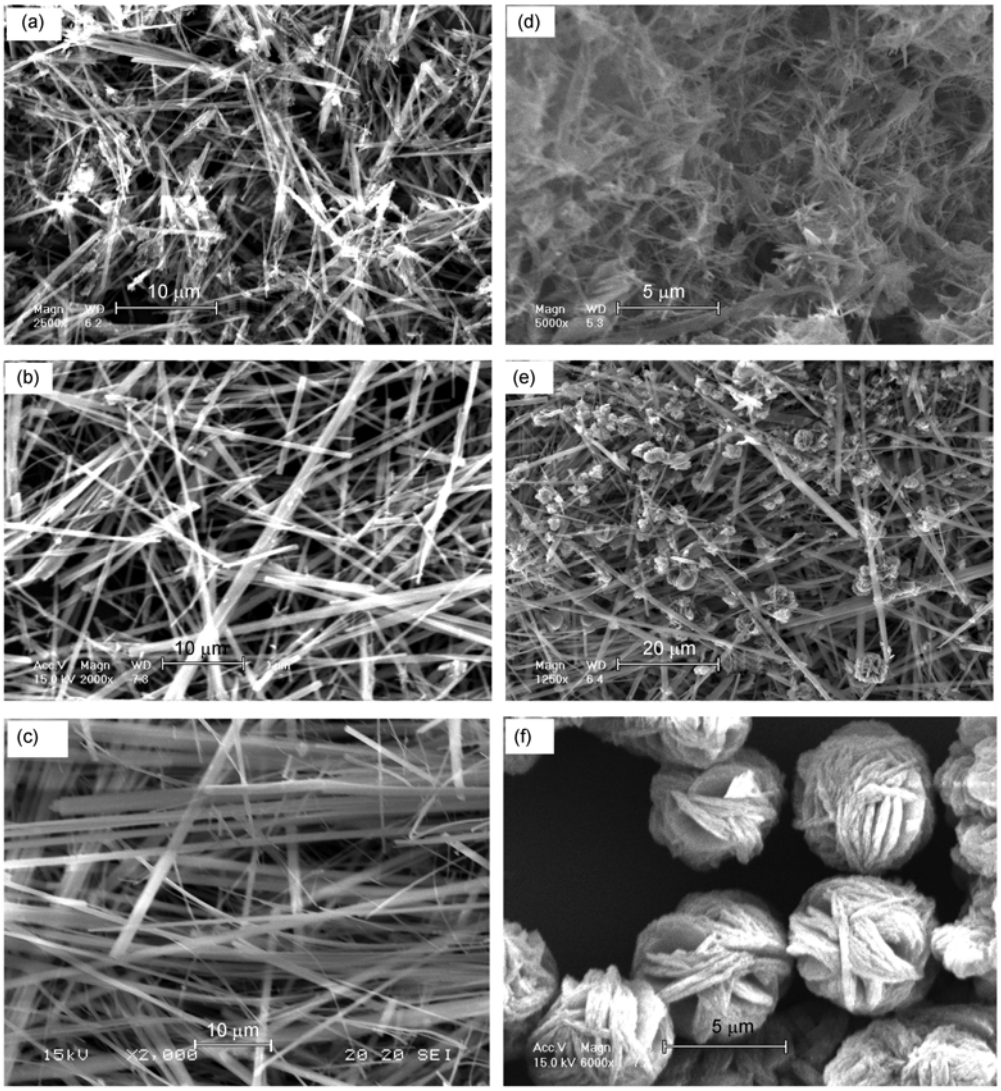

图 2　不同生长环境下碱式氧化镁晶须形貌图

(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 样品 4; (e) 样品 5; (f) 样品 6

个面族上迭合稳定性和生长速率是各不相同的, 最终表现在结晶形貌的差异上. 晶须的延伸方向为⟨310⟩方向, 对不同环境下晶须生长习性待到以下讨论.

2.2　碱式氯化镁晶须生长机理

2.2.1　晶体的生长基元

对 A, B, C 三种溶液作拉曼分析, 结果见图 3(SA, SB, SC 分别代表 A, B, C 三种溶液), 得到 2 个显著的拉曼峰, 分别在 643 cm^{-1} 由负离子配位多面体 $[Mg–Cl_4]^{2–}$引起, 及在 1410 cm^{-1} 由负离子配位多面体 $[Mg–(OH)]_4^{2–}$引起. $[Mg–(OH)_4]^{2–}$四面体如图 4(a)所示, Mg 位于四面体中心, 4 个氢氧根分别位于四面体四个顶点, $[Mg–Cl]_4^{2–}$四面体与$[Mg–(OH)_4]^{2–}$一样, Mg 位于四面体中心, 4 个氯分别位于 4 个顶点[见图 4(b)], 生长基元在不同的条件下将叠合为不同外形的晶须.

2.2.2　晶体的生长形态

按负离子配位多面体生长基元模型, $[Mg–(OH)_4]^{2–}$及$[Mg–Cl_4]^{2–}$在不同的条件下往晶体取向叠合速度不同. 四面体生长基元的结构形式和维度是受生长

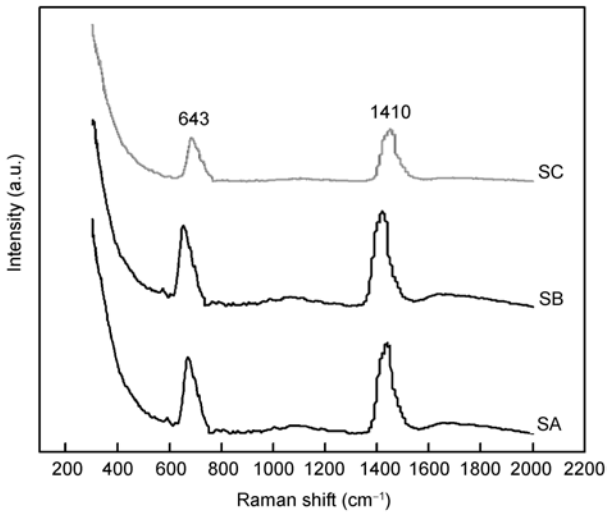

图 3　溶液的拉曼光谱

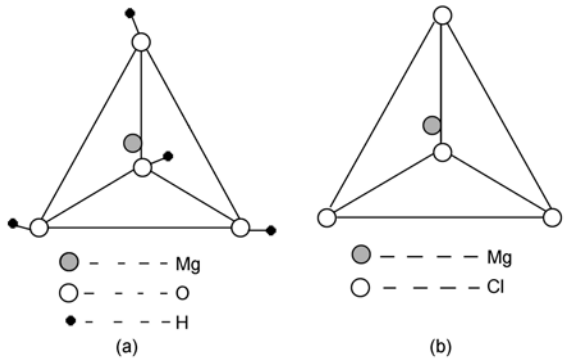

图 4　$[Mg–(OH)_4]^{2–}$(a)和$[Mg–Cl_4]^{2–}$(b)四面体

时的物理化学条件所制约的, 不同结构形式和维度的生长基元在界面上的叠合方式是不同的, 而且, 生长基元在不同面族的生长界面上叠合的稳定性也是不同的, 从而导致各个界面生长速率不同, 因而致使晶体生长形态也就发生相应的变化而形成不同外形的晶须(见图 2). 碱式氯化镁晶体属简单斜方晶系, 其对称性低, 晶面结构复杂, 晶体正极轴与四面体三次对称轴(L3)平行, 与四面体底面相垂直, 作者画出其主要晶面结构见图 5. 从图 5 可见, 碱式氯化镁晶体是具有偶极子特性, 阴阳离子在极轴两端不能借对称要素相互重合, 没有对称中心, 因此, 生长基元四面体的顶角是指向正极轴方向, 而四面体的一组面与负极面平行.

在方法①中, 生长介质为纯水, 由于水的极性较大, 生长基元易往〈310〉方向生长(往该方向生长是

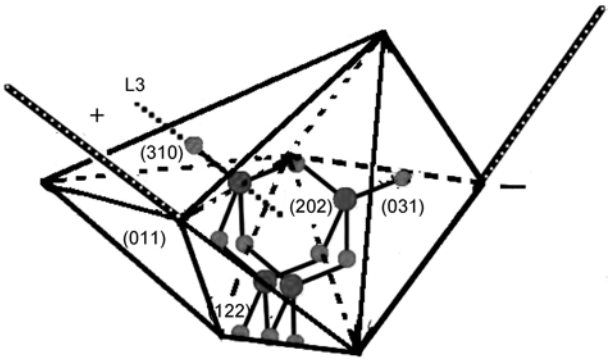

图 5　碱式氯化镁晶体

结合电子衍射花样分析得到的), 开始时, 由于体系是处于过饱和度状态, 氯离子浓度最大, 故$[Mg–Cl_4]^{2–}$的浓度比$[Mg–(OH)_4]^{2–}$的浓度大, 在边界层内$[Mg–Cl_4]^{2–}$聚集形成大维度的生长基元$n[Mg–Cl_4]^{2–}$, 基元通过H^+使之互相连结. $n[Mg–Cl_4]^{2–}$同时也与 H_2O 四面体(体系中的水分子也是一个极性四面体基元[6], 四面体的正、负端联结构成稳定的六边环结构, 四面体呈六次对称四面体)通过分子间诱导力缔合为 $x[\mathrm{Mg-Cl_4}]^{2-}\cdot n(\mathrm{H_2O})(n=1,2,\cdots)$ 介稳(处于过饱和本该析出而由于多种原因而没有析出)状态, 随着水浴时间的推移, 体系中的水不断被蒸发减少, $[Mg–(OH)_4]^{2–}$的浓度不断增大, 此时, $[Mg–(OH)_4]^{2–}$开始与$[Mg–Cl_4]^{2–}$联结而形成

$$x\mathrm{Mg(OH)_2}\cdot y\mathrm{Mg(OH)Cl}\cdot z\mathrm{H_2O}(x=N,y=N,z=0,1,2\cdots).$$

这一过程归纳如下:

$$x\left[\mathrm{Mg-Cl_4}\right]^{2-}+n\mathrm{H_2O}(n=1,2,\cdots)\rightarrow$$
$$x[\mathrm{Mg-Cl_4}]^{2-}\cdot n(\mathrm{H_2O})(n=1,2,\cdots)\xrightarrow{[\mathrm{Mg-(OH)_4}]^{2-}}$$
$$[\mathrm{Mg-Cl_4}]^{2-}\cdot[\mathrm{Mg-(OH)_4}]^{2-}$$
$$\cdot(\mathrm{H_2O})_{n-1}+\mathrm{H_2O}\xrightarrow{[\mathrm{Mg-(OH)_4}]^{2-}}$$
$$[\mathrm{Mg-}Cl_4]^{2-}\cdot 2[\mathrm{Mg-(OH)_4}]^{2-}$$
$$\cdot(\mathrm{H_2O})_{n-2}+\mathrm{H_2O}\xrightarrow{[\mathrm{Mg-(OH)_4}]^{2-}}$$
$$+\cdots\rightarrow x\mathrm{Mg(OH)_2}\cdot y\mathrm{Mg(OH)Cl}\cdot z\mathrm{H_2O}$$
$$(x=N,y=N,z=0,1,2\cdots)$$

这样依次往〈310〉方向叠合即形成了晶须. 这与晶须的极性生长习性相吻合, 另外, 由于水是极性较强的, 因而晶须生长在其叠合的过程四面体又是一个极性分子, 易通过氢键及 H^+再联结生长基元, 由于联结基元维度不同会影响到〈220〉, 〈031〉方向叠合

速度, 故晶须形态也相应产生变化. 结果, 最终使得晶须表面较粗糙, 凹凸不平, 其透射电镜像见图 6(a).

在方法②中, 由于体系含有积分数为 20%的乙二醇, 乙二醇的加入, 降低了体系的极性, 增大了体系的粘度. 此外, 乙二醇还可能吸附在〈220〉, 〈031〉晶面上(四面体的结晶方位与晶体的结晶形貌有关, 与四面体晶面平行的面族生长速率都比较慢, 经常显露, 而四面体顶角指向的面族生长速率快则经常消失. 在阳离子密集面, 生长速度快, 显露较小, 而阴离子浓集面, 生长速率慢, 显露面则大, 据此, 并结合图 1 衍射的判断, 可推知乙二醇是吸附在〈220〉, 〈031〉晶面上), 阻碍了生长基元往该方向上生长, 因而晶须粗糙程度减小(见图 2(b)), 其透射电镜像见图 6(b). 方法③中, 乙二醇浓度增大,上述作用增强, 使得晶须表面更光滑(见图2(c)). 张路等人[43]的研究也表明, 醇/水比值增大时有利于得到表面较光滑的碱式氯化镁晶须, 与本实验有相似现象. 我们在制备氢氧化镁晶须[44]时也观察到当加入一定量的醇时能使氢氧化镁晶须变得光滑. 在纯水体系下生长的碱式氯化镁晶须通常含有水, 样品 1 及样品 4 均含有结晶水, 图 7 给出了 6 个样品的热行为, 根据热分析数据并结合元素分析(见表 1), 可推断(氧由差量法得到)样品 1, 4 的化学式为: $3Mg(OH)_2 \cdot Mg(OH)Cl \cdot 4H_2O$; 样品 2, 3, 5, 6 的化学式为: $3Mg(OH)_2 \cdot Mg(OH)Cl$. 由于样品 1, 4 带 4 个结晶水, 说明与生长基元四面体平行的晶面族{120}生长速率比较慢, 易显露, 因而在 2θ=23.21°处出现了较强(120)衍射峰(见图 1), 其他样品即由于不带结晶水而使此衍射峰较弱. 为什么当体系含有乙二醇时晶须分子不含结晶水? 这是因为一方面体系极性减小、粘度增大时均易使得碱式氯化镁易向氢氧化镁转变, 其实, 已有不少报道[45~47]表明在制备氢氧化镁晶须时是经历过碱式镁盐的, 介质极性小, 粘度大, 即易于实现转变. Baranek 等人[48]应用周期性量子化学结构计算方法基于 P3m1 空间群对称性研究了 $Mg(OH)_2$ 的结构, 从分子结构能量上、环境性质上间接预示了带结晶水的碱式镁盐在粘度大的介质中易于向氢氧化镁转变, 转变的过程即包括了脱水、脱卤离子等. 另一方面, 从生长基元生长能考虑, 这可能是乙二醇能增强四面体$[Mg-(OH)_4]^{2-}$

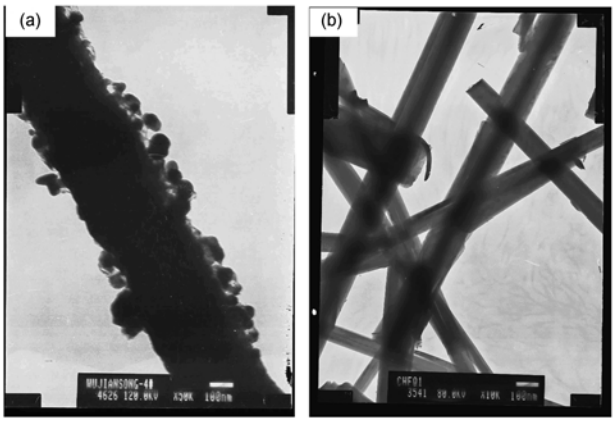

图 6　样品 1 和 2 的透射电镜图

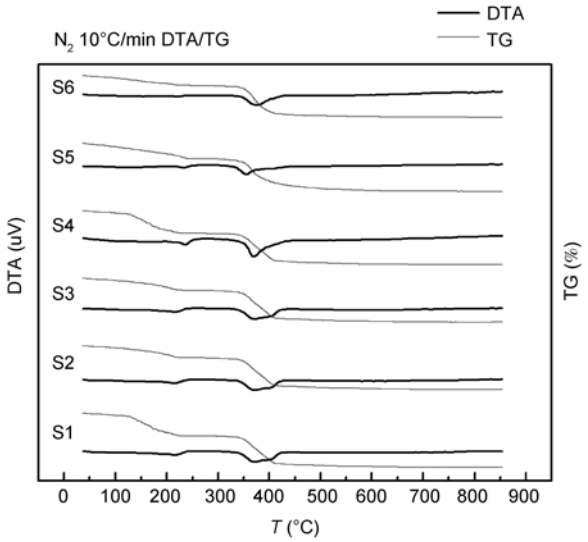

图 7　样品的 TG-DTA 曲线

表 1　样品元素分析数据

Samples	ω(Mg) (%)	ω(Cl) (%)	ω(H) (%)	Mg/Cl/H molar ratio in samples
1	29.02	11.01	4.63	1.209:0.314:4.63
2	37.53	18.28	2.66	1.564: 0.522: 2.66
3	36.98	18.42	2.69	1.540: 0.526: 2.69
4	29.13	10.96	4.56	1.213:0.313:4.56
5	37.19	18.31	2.67	1.549: 0.523: 2.67
6	37.42	18.49	2.60	1.559: 0.528: 2.60

生长能的缘故. 根据等效偶极子相互作用能极性晶体及相应的生长基元中,各结构单元可视作一等效偶极子, 它们相互作用, 产生定向排列作用力, 生长基元由此而具有的能量即为[49]

$$U_K = Ne^2 B_K, \tag{2}$$

$$B_K = (1/2M)\sum_{i=1,j=1,}^{m}\sum_{j\neq i}^{m} Z_i^* Z_j^* (1/R_{ij}^* + 1/r_{ij}^{(1)} - 1/r_{ij}^{(2)} - 1/r_{ij}^{(3)}),$$

式中, M 为单个生长基元中等效偶极子数, Z_i^*, Z_j^* 分别为第 i 个和第 j 个等效偶极子的电价, R_{ij}^*, $r_{ij}^{(1)}$, $r_{ij}^{(2)}$ 和 $r_{ij}^{(3)}$ ④i 个和第 j 个个等效偶极子相互位置关系, 乙二醇由于其极性较小, 粘度较大, 因此生长基元 $[Mg-(OH)_4]^{2-}$在含有乙二醇的介质能增大 Z_i^* 与 Z_j^* 的数值而使 U_K 增大. $[Mg-(OH)_4]^{2-}$四面体是非极性的, 但水四面体却是极性的, 根据分子运动理论及相似相溶规律, 当体系含有乙二醇时却未能增加(甚至降低?)四面体水的 U_K 值. 综合上述分析, 醇是一个有机分子, 具有极性结构, 在有乙二醇介质下水最终难以停留在晶体中作为一员, 李春忠等人[50]的研究也表明当条件改变时碱式氯化镁晶须结晶水的组成也有所不同. 按负离子配位多面体模型理论, 晶体生长形态总是把抽象的热力学、动力学晶体生长规律和丰富多变的实际晶体生长条件有机地统一起来, 本实验进一步验证了其模型构想. 在方法④, ⑤及⑥中, 由于采用了变频微波加热, 环境提供能量的方式不同了, 按模型理论, 其生长形态必然不同. 从图 2(d)可见, 样品 4 晶须的外貌是呈星形状的, 其透射电镜像见图 8.

从图 8 中可看出晶须细长呈发状, 透射电镜下估算晶须直径约在 40 nm 左右,表现生长基元维度小, 极性生长习性明显, 因为微波不利于大维度生长基元的形成. 方法⑤与②情况和方法④与①的情况相同, 此时所得到的晶须好象树上开花(经 SEM 分析, 这些“花朵”实际上是一纺锤状的晶须), 实际上在此过程中乙二醇已起了某些变化, 改变了生长基元生长途径所致(原因留待讨论方法⑥一起分析). 同样, 方法⑥与③情况和方法④与①的情况也相同, 此时的晶须完全卷缩成纺锤状. 在方法⑤和⑥中, 可能因为乙二醇在变频微波场下, 乙二醇本身通过分子间氢键集成球状的“分子笼”(其截面图见图 9, 为图示方便, 图 9 中略去了氢键的图示, 虚线部分表示乙二醇分子个数未定), 这种“分子笼”的氢键在变频微波作用下比常态氢键还要牢固, 分子笼将晶核包围起来, 这样, 生长基元难以径直地往一个方向生长, 而是每当生长基元顶端碰到笼壁时基元将被强迫卷回去, 就如一棵树苗的生长, 本应是径直生长的, 而当碰到一定外力后即被迫弯曲生长了. 乙二醇浓度越大, 分子笼即越多越大, 越容易将体系的晶核“捕捉”在内, 因此方法⑤仅有部分晶须卷缩, 而方法⑥却全部卷缩. 为何方法⑤非卷缩的晶须不象方法④那样呈星状了? 这是因为小的分子笼仍能吸附在〈220〉, 〈031〉等某些晶面上而保证晶须单往某一晶面生长. 碱式

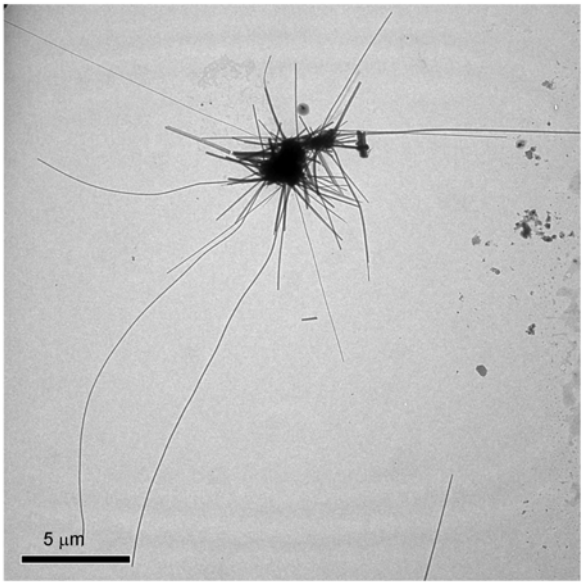

图 8　样品 4 的透射电镜图

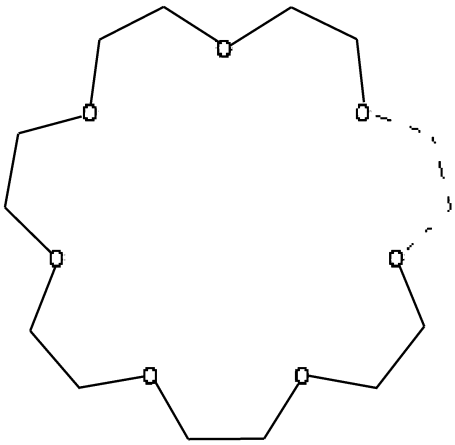

图 9　分子笼截面图

氯化镁晶须在含有较高醇的浓度下发生卷曲, 这和我制备的氢氧化镁晶须[51], 碱式硫酸镁晶须[42]有相同的现象. 碱式硫酸镁是层状化合物, 李亚栋等人[52]的研究提出了层状化合物卷曲机制: 层状化合物具备各自的特性, 层间作用力彼此不同, 如有合适的破坏这种作用力即发生卷曲. 在这里, 生长基元是应是碰到了乙二醇分子笼壁而卷曲. 当微波场撤离后, 分子笼可能又被拆分为原来的乙二醇, 事实是否这样还须作进一步的研究, 但微波对醇羟基有特别的作用是肯定的, 王鹏[53]的研究表明, 乙醇经微波处理后, 其 NMR 谱在 3.82 和 3.88 处分裂成 2 个峰, 在 4.41 处出现了一个新的吸收峰, 表明乙醇上的羟基发生了变化, 很可能直接影响到它与碳原子上另外 2 个氢原子之间相互作用, 从而导致峰形和位移的改变, 说明微波对羟基有一定的特别作用. 我们采用乙二醇－变频微波－水热法制备镁铝水滑石时也发现当乙二醇体积分数φ=30%时所得的水滑石为凝结的晶须状[54]. 将 6 个样品的 XRD 衍射数据列于表 2, 由表 2 可见 6 个样品各晶面主峰衍射角 2θ及晶面距 d 值均没有显著变化, 证明卷曲并非由晶格畸变引起, 而是由于生长基元叠合的方向受阻而被折弯所致. 注意到表2中不同样品在同一晶面上衍射强度有较大差异,

表 2　样品的 XRD 测试结果

Sample		S1	S2	S3	S4	S5	S6
(011)	2θ(°)	13.60	13.61	13.60	13.59	13.63	13.61
	d (nm)	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
	Imax (cps)	66238	16939	17705	67649	14914	13317
(112)	2θ(°)	22.59	22.60	22.58	22.56	22.55	22.56
	d (nm)	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
	Imax (cps)	62021	17672	16965	63128	15742	12851
(031)	2θ(°)	24.81	24.78	24.83	24.80	24.80	24.80
	d (nm)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
	Imax(cps)	13860	14310	13722	13453	13341	12598
(022)	2θ(°)	27.58	27.61	27.60	27.64	27.65	27.60
	d (nm)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
	Imax (cps)	9869	10879	14375	9530	9470	8301
(202)	2θ(°)	29.44	29.46	29.54	29.61	29.43	29.42
	d (nm)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	Imax (cps)	21269	28224	21137	21132	20307	24802
(212)	2θ(°)	32.08	32.18	32.11	32.10	32.21	32.01
	d (nm)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
	Imax (cps)	6988	7805	6848	7178	7131	6415
(220)	2θ(°)	34.20	34.12	34.19	34.25	34.23	34.20
	d (nm)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
	Imax (cps)	8250	9079	8049	8178	8123	7215
(122)	2θ(°)	35.79	35.77	35.75	35.73	35.69	35.72
	d (nm)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	Imax (cps)	15559	23807	25497	15985	18591	8314
(140)	2θ(°)	41.54	41.36	41.62	41.56	41.52	41.55
	d (nm)	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
	Imax (cps)	5429	5638	4855	4981	4943	4225
(231)	2θ(°)	44.80	44.85	44.86	44.65	44.83	44.79
	d (nm)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	Imax (cps)	5387	5731	5300	5161	5249	4822
(310)	2θ(°)	47.15	47.12	47.12	47.15	47.13	47.14
	d (nm)	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
	Imax (cps)	16127	20130	20935	19793	16659	6873

证明各样品在基元生过程中各晶面生长速率及显露程度有所不同. 负离子配位多面体之间的连接方式决定了相应晶面的显露程度, 对各晶面的生长速率及衍射数据分析, 进一步证实了这一观点, 限于篇幅, 本文未一一对各晶面的生长情况作分析.

如果本实验按以往的 VLS 机理、VS 机理或位错机理等解释, 均难圆其说. 例如, 如按 VLS 机理分析, 生长的晶须应在晶须的顶部保留有小液滴, 事实上我们在扫描(或透射)电镜下始终没有观察到小液滴, 同样, 也难以解释晶须表面光滑、卷曲以及组成差异等问题. 而采用负离子配位多面体理论模型进行分析, 则可得到满意的解释.

3　结论

碱式氯化镁晶须是由生长基元$[Mg–(OH)_4]^{2–}$及$[Mg–Cl_4]^{2–}$按一维方向叠合的结果. 体系的生长介质或受热方式不同, 都会改变生长基元的叠合途径及方向. 基元在纯水中叠合生长时易产生堆垛而使晶须变得粗糙, 体系加有乙二醇后可更有效地保证基元仅往一维方向生长而使晶须变得光滑. 若采用变频微波加热, 乙二醇发了变化, 基元叠合方向及途径有所改变, 晶须外形大有改变.

参考文献

1　陈雪刚, 吕双双, 夏枚生, 等. 碱式氯化镁晶须的制备与应用进展. 材料导报, 2009, 23: 52–55
2　李武, 靳治良, 张志红. 无机晶须材料的合成与应用. 化学进展, 2003, 15: 264–268
3　仲维卓, 于锡铃, 罗豪, 等. KDP 晶体生长基元与形成机理. 中国科学 E 辑: 技术科学, 1998, 28: 320–324
4　仲维卓, 华素坤, 施尔畏. 极性晶体的结构与形貌. 人工晶体学报, 1991, 20: 82–88
5　郑燕青, 施尔畏, 元如林, 等. 二氧化钛晶粒的水热制备及其形成机理研究. 中国科学 E 辑: 技术科学, 1999, 29:206–213
6　张学华, 罗豪甦, 仲维卓.负离子配位多面体生长基元模型及其在晶体生长中的应用. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2004, 34: 241–253
7　施尔畏, 元如林, 陈之战, 等. 计算结晶学: 铝尖晶石晶体结构与生长形态. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2003, 33: 1–10
8　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其形成机理. 中国科学 E 辑: 技术科学, 1998, 28: 113–118
9　仲维卓, 夏长泰, 施尔畏, 等. 热液条件下 $BaTiO_3$ 纳米晶的形成机理. 中国科学 E 辑: 技术科学, 1997, 27: 9–17
10　施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法制备陶瓷粉体中的聚集生长. 中国科学 E 辑: 技术科学, 1997, 27: 126–133
11　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 辑: 技术科学, 1998, 28: 212–219
12　郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 水热反应条件二氧化锆同质变体的形成. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2001, 31: 289–295
13　郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 水热条件下二氧化钛晶体同质变体的形成. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2001, 31: 204–212
14　陈之战, 施尔畏, 元如林, 等. 水热条件下晶粒的聚集生长(II): 氧化亚铜晶粒的生长形态及其稳定能计算. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2003, 33: 589–596
15　元如林, 施尔畏, 李汶军, 等. 钨酸铅晶粒生长基元及水热制备研究. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2000, 30: 22–28
16　许桂生, 罗豪甦, 仲维卓, 等. 新型弛豫铁电单晶体 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$2PbTiO_3$ 的形貌与缺陷结构. 中国科学 E 辑: 技术科学, 1999, 29: 407–412
17　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 辑: 技术科学, 1997, 27: 229–236
18　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: 化学, 1994, 24: 349–355
19　李汶军, 施尔畏, 郑燕青, 等. $BaTiO_3$, $Ce0_2$ 和 NaCI 晶体的生长习性. 人工晶体学报, 1999, 28: 377–381
20　陈之战, 施尔畏, 肖兵, 等. SiC 单晶生长研究进展. 材料导报, 2002, 16: 32–34, 38
21　刘学超, 陈之战, 施尔畏, 等. ZnO 基稀磁半导体磁性机理研究进展. 无机材料学报, 2009, 24: 1–7
22　李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 负离子配位多面体生长基元的理论模型与晶粒形貌. 人工晶体学报, 1999, 28: 117–125
23　施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 负离子配位多面体生长基元模型及基元稳定能计算. 人工晶体学报, 1997, 26: 190
24　刘学超, 施尔畏, 宋力昕, 等. 固相反应法制备 Co 掺杂 ZnO 的磁性和光学性能研究. 物理学报, 2006, 55: 2557–2561
25　陈辉, 郑燕青, 陈建军, 等. 化学计量比 $LiNbO_3$ 晶体宏观生长缺陷的观察. 人工晶体学报, 2005, 34: 671–675
26　王步国, 施尔畏, 仲雏卓. 极性晶体的生长习性与形成机理. 人工晶体学报, 1997, 26: 189–189
27　王步国, 施尔畏, 仲雏卓. 几种极性有机晶体的生长习性与形机理Ⅱ: 分子堆积、界面结构与晶体的习性. 化学学报, 1998, 56: 320–327
28　张勇, 陈之战, 施尔畏, 等. 介孔模板限域法制备 SiC 纳米颗粒. 无机材料学报, 2009, 24: 265–290
29　郑燕青, 施尔畏, 王绍华, 等. 近化学计量比铌酸锂晶体组分过冷与临界生长速率研究. 人工晶体学报, 2005, 34: 571– 575

30 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展. 无机材料学报, 1999, 14: 321–332
31 李祥彪, 施尔畏, 陈之战, 等. 铝掺杂 6H-SiC 晶体拉曼光谱的温度特性研究. 无机材料学报, 2008, 23: 238–242
32 田明原, 施尔畏, 仲维卓, 等. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉. 无机材料学报, 1998, 13: 129–137
33 施尔畏, 仲维卓. 人工烟水晶蚀象形貌的研究. 无机材料学报, 1989, 4: 262–268
34 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 双掺质人工烟水晶晶体的特征. 无机材料学报, 1990, 5: 289–296
35 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展.无机材料学报, 1996, 11: 193–206
36 施尔畏, 仲维卓, 栾怀顺, 等. 水热法制备 a-Al_2O_3 微粉中氢氧化铝转变成氧化铝的过程. 无机材料学报, 1992, 7: 300–306
37 李汶军, 施尔畏, 王步国, 等. 水热法制备氧化锌粉体. 无机材料学报, 1998, 13: 27–32
38 施尔畏, 元如林, 夏长泰, 等. 水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究(II): 生长基元稳定能计算及晶粒的成核与生长. 物理学报, 1997, 46: 1–11
39 李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热条件下氧化物枝蔓晶的形成. 人工晶体学报, 1999, 28: 54–57
40 李汶军, 施尔畏, 夏长泰, 等. 水热盐溶液水解法制备 ZrO_2 纳米晶的取向连生与配向附生. 人工晶体学报, 1998, 27: 65–69
41 仲维卓, 许桂生, 罗豪甦, 等. 负离子配位多面体生长基元与晶体表面结构(Ⅱ). 异质同构晶体表面结构: 金刚石(C)与闪锌矿(ZnS); 刚玉(Al_20_3)与赤铁矿(Fe_20_3); 碘化镉(CdI_2)与氯化镉 ($CdCl_2$). 人工晶体学报, 2001, 30: 51–54
42 吴健松, 肖应凯, 梁海群, 等. 丁醇-变频微波-水热法制备优质碱式硫酸镁晶须及表征. 人工晶体学报, 2009, 38: 285–289
43 张路, 陈雪刚, 姚志通, 等. 碱式氯化镁晶须表面接枝甲基丙烯酸甲酯聚合反应的研究. 无机材料学报, 2009, 24: 859–863
44 吴健松, 肖应凯, 张丽, 等. $Mg(OH)_2$ 晶须的制备. 应用化学, 2008, 25: 529–533
45 吴健松, 吴健柏, 李财花, 等. 有机溶剂一微波一水热法制备氢氧化镁晶须.化学工程, 2006, 34: 55–58
46 姜玉芝, 韩跃新, 印万忠. 氢氧化镁晶须制备研究. 矿冶, 2006, 15: 44–47
47 相湛昌, 冯丽娟, 高传慧, 等. 氢氧化镁晶须的制备与应用术. 无机盐工业, 2008, 40: 4–6
48 Baranek Ph, Lichanot A, Orlando R, et al. Structural and vibrational properties of solid $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$- performances of various Hamiltonians. Chem Phys Lett, 2001, 340: 362–369
49 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: 技术科学, 1998, 28: 37–45
50 李春忠, 古庆山, 程起林, 等. 针状碱式氯化镁的合成及形态分析. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31: 314–318
51 吴健松, 肖应凯, 陈烂英, 等. 丙三醇－变频微波－水热法制备氢氧化镁晶须. 高等学校化学学报, 2009, 30: 2354–2357
52 彭卿, 李亚栋. 功能纳米材料的化学控制合成、组装、结构与性能. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 1028–1052
53 王鹏. 环境微波化学技术. 北京: 化学工业出版社, 2003. 26
54 吴健松, 梁海群, 肖应凯, 等. 乙二醇－变频微波－水热法制备优质镁铝水滑石及表征. 中山大学学报(自然科学版), 2010, 49: 70–74