

文章编号:1000-582X(2006)08-0049-04

用凝胶法生长 KClO_4 晶体*

陈淑仙¹,李明伟^{1,2},陈沉¹

(重庆大学1.动力工程学院;2.重庆大学“985工程”二期建设“生物功能信息分析与仪器研究中心”,重庆400030)

摘要:凝胶法是生长 KClO_4 晶体最合适的方法.实验研究了反应物浓度、凝胶密度、温度、凝胶 pH 值对 KClO_4 晶体成核数目、大小、形状及质量的影响,得出了生长较大尺寸、完整性好、高质量的 KClO_4 晶体的最佳条件和参数.第一次对 KClO_4 晶体形态、各晶面的显露程度进行定量分析,实验与理论分析相符合.证实了 Hartman 和 Perdok 的 PBC 理论.研究结果为下一步进行晶体生长机理研究打下了基础.

关键词:凝胶法;高氯酸钾(KClO_4)单晶;最佳生长条件和参数;晶体形态

中图分类号:TK121

文献标识码:A

凝胶是质软、性情、半透明、具有微孔结构且不流动的半固体.凝胶法生长晶体是以凝胶作为扩散和支持介质,在溶液中进行的化学反应通过凝胶扩散缓慢进行,使溶解度较小的反应产物在凝胶中逐渐形成晶体.此方法突出优点在于可用简单的方法,在室温下生长一些难溶的或是对热敏感而不使用其它方法生长的晶体.此外,由于在这种生长方法中,晶体的支持物是柔软的凝胶,作用于晶体的约束力均匀分布,使得生长的晶体完整性较好,应力较小.而且由于凝胶中不发生对流,生长环境比较稳定,因此,尽管凝胶法有生长速度慢(以周计)、长成的晶体尺寸小(毫米量级)等不足之处,但是,由于这种方法有其独到之处,使之成为探索新晶体、研究晶体的生长过程、生长机制以及宏观缺陷的形成的一种有效方法.

KClO_4 单晶为重晶石结构晶体,具有优良的电、光特性^[1].由于其特有的晶体结构,其本身就是一个极化线性和非线性拉曼散射系统, KClO_4 单晶还具有红外反射光谱效应、电子自旋共振效应、电子顺磁共振效应,因而研究 KClO_4 晶体的生长具有重要意义. KClO_4 晶体的溶解度较小(1.8 g/100 g 水 20 °C),而且温度超过熔点时发生分解,因而最适合凝胶法生长.目前对于凝胶法生长 KClO_4 晶体的研究早有报道^[2],但都没有介绍具体生长过程及相关参数,如采用的反应物、凝胶密度、生长温度、凝胶 pH 值等,尤其对生长出的各种晶体形态没有做出解释.因此作者将给出凝胶法生

长 KClO_4 生长过程,讨论生长参数对其成核和晶体质量、尺寸的影响,并对生成的 KClO_4 晶体结构形态进行分析.

1 实验

采用的育晶器为单试管(直径 2.5 cm 长 20 cm)系统,用的试剂为分析纯试剂和双重蒸馏水.除特殊说明外生长温度 t 为 25 ~ 30 °C.凝胶由高氯酸中和硅酸钠水溶液获得,起酸化作用的同时高氯酸还提供了生成 KClO_4 晶体所需的 ClO_4^- 离子.中和过程中需一边搅拌一边滴入酸,以防止局部胶凝.待溶液达到预定 pH 值后停止滴酸,并将其转移到单试管.转移时需沿试管壁徐徐倒入,以防止气泡的产生,影响生成晶体质量.胶凝所需的时间随 pH 值的不同而不同.在强酸性溶液中,pH 值越大,胶凝所需时间越短;在碱性溶液中 pH 值越大,胶凝所需时间越长.pH = 8 时,20 ~ 30 min 后发生胶凝.这时,将试管倾斜 45°,若凝胶不流动,可加入反应物 KCl 溶液.为防止凝胶被破坏,用玻棒将反应物溶液引流到试管壁,使其缓慢流到凝胶上面.

2 实验结果及分析

2.1 生长参数对晶体成核和生长的影响

2.1.1 反应物浓度的影响

为研究反应物浓度 C 的影响,将 100 mL 硅酸钠水溶液(密度 $\rho = 1.03 \text{ g/cm}^3$)用 1 M/L 的 HClO_4 中

* 收稿日期:2006-03-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50376078);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-05-0761).

作者简介:陈淑仙(1975-),女,四川内江人,重庆大学博士研究生,主要从事新型功能材料生长过程中的热、质输运及生长机理研究.

和到 $\text{pH}=8$, 然后均匀地转移到 5 支试管中. 凝胶形成后将 15 mL 浓度分别为 0.25、0.5、1、2、3、4 M/L 的 KCl 溶液沿试管壁徐徐倒入上述试管中. K^+ 随即扩散进入凝胶与 ClO_4^- 相结合, 生成 KClO_4 晶体. 图 1 为 8 周后 1、2、4 M/L 3 种浓度所对应的晶体生长情况. 成核数目与反应物的浓度的对应关系示于图 2 中. 从两图可看出反应物浓度越大, 晶体成核数目越大, 当反应物浓度超过 1 M/L 时, 成核数目大大增加, 晶体难以长大. 这是因为反应物的浓度越大, 成核的过饱和度 σ 越大. 根据液相系统中的吉布斯-汤姆孙关系式^[3]: 临界晶核半径 r_c 与过饱和度 σ 成反比, 因此 σ 越大, 能达到临界晶核半径的晶体越多, 成核数目就越大. 而且反应物浓度较大时, 晶体快速生长, Cl^- 等掺杂在晶

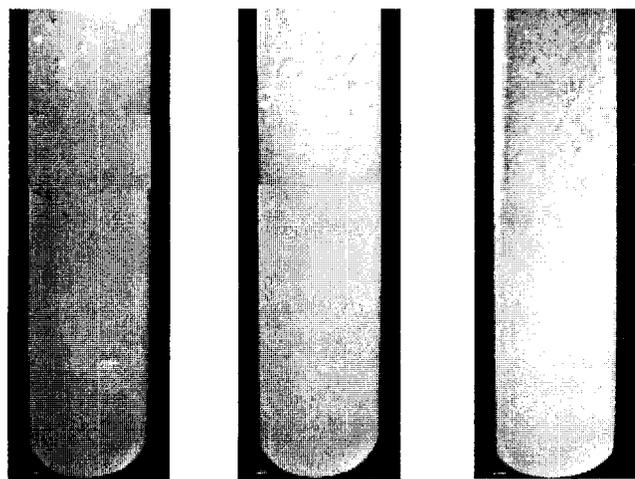


图 1 不同 KCl 溶液浓度 C 对应的 KClO_4 晶体生长情况

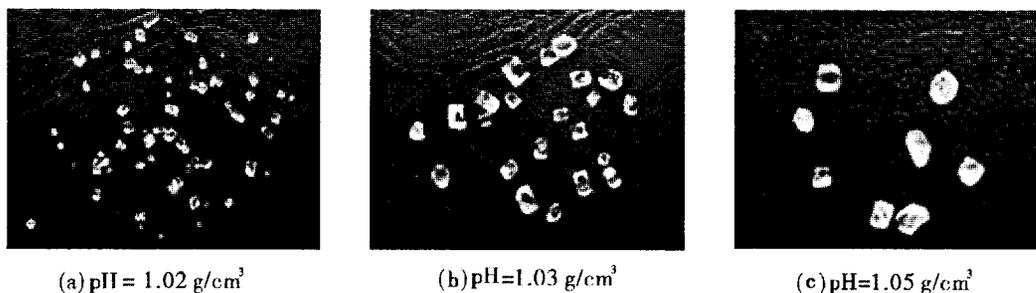


图 3 不同密度的凝胶中生长的 KClO_4 晶体

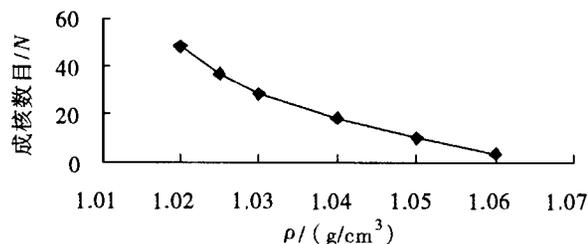


图 4 成核数目 N 随凝胶密度 ρ 的变化

2.1.3 温度的影响

在其它条件相同(凝胶密度 1.03 g/cm^3 , 1 M/L 的

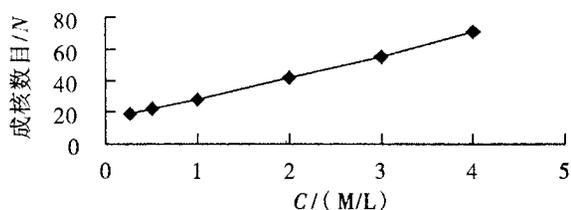


图 2 成核数目随 KCl 溶液浓度 C 的变化

体构造中, 造成晶体明显的结构缺陷. 为获得数目少而个体较大、纯度和完整性较好的 KClO_4 晶体, 反应物浓度应控制在 1 M/L 以下.

2.1.2 凝胶密度的影响

为研究凝胶密度的影响, 将 20 mL 密度 ρ 分别为 1.02 、 1.025 、 1.03 、 1.04 、 1.05 、 1.06 g/cm^3 的硅酸钠水溶液用 1 M/L 的高氯酸中和到 $\text{pH}=8$, 分置于 5 支试管中. 凝胶形成后加入 15 mL 浓度为 1 M/L 的 KCl 溶液. 8 周后发现所有密度的凝胶中都有晶体生成. 图 3 分别为在密度为 1.02 、 1.03 、 1.05 g/cm^3 的凝胶中长成的晶体. 从图中可看出在高密度 (1.05 g/cm^3) 的凝胶中长成的晶体由于包裹了硅胶分子不再具有规则的几何形状, 透明度较差. 而低密度 (1.02 g/cm^3) 的凝胶中长成的晶体形状规则, 透明度好, 但尺寸较小. 1.03 g/cm^3 密度的凝胶中, 晶体形状、质量、尺寸都较好. 图 4 为凝胶密度与成核数目关系图. 从图中可看出, 凝胶密度增加, 成核数目减小. 这是因为凝胶密度越大, 孔径越小^[4], 反应物扩散速度减慢, 成核的过饱和度减小. 因此为获得形状、质量、尺寸较好的晶体, 凝胶密度为 1.03 g/cm^3 比较合适.

高氯酸中和至 $\text{pH}=8$, 凝胶上面加入 1 M/L 的 KCl 溶液, 不同温度 t ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$) 的恒温水箱中生长晶体. 得到 KClO_4 晶体的成核数目和生长温度的关系, 如图 5 所示. 随着温度的升高, 成核数目减少. 这是因为 KClO_4 的溶解度随温度的升高而增大^[2], 如图 6 所示, 相应的成核过饱和度减小. 温度为 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仅有 2~3 颗晶体形成, 但过饱和度太小这些晶体六到 7 天后停止生长, 因而尺寸也较小. 因此常温适合于 KClO_4 晶体生长.

2.1.4 凝胶 pH 值的影响

在6组同样的由 HClO_4 中和的待胶凝的硅酸钠溶液中加入几滴 0.5 M/L 的醋酸或氨水,使凝胶的 pH 值分别为 5,6,7,8,9,10. 凝胶形成后在其上面同时加入相同浓度和体积的 KCl 溶液. 图7为加入的 KCl 溶液浓度为 1 M/L 时成核数目与凝胶的 pH 值关系曲线,从图中可看出凝胶 pH 值增大,成核数目减少. 这是因为,pH 值增大,凝胶由盒状的网络结构变为没有交叉联结的具有松散边缘的盘状结构,多孔特性不再明显^[4],因而反应物的扩散速度减慢,生成物过饱和度减小. 图8为凝胶 pH 值分别为 6,8,10 时生长的晶体. 从图中可看出,pH 值为 10 时,晶体的形状不规则,表面有小晶粒,透明度低. 这也是因为 pH 值增大,凝胶结构发生变化,而使晶体生长过程包裹凝胶所至. 可见 pH 值不仅影响凝胶胶凝所需的时间,还影响晶体的成核数目、尺寸、形状以及质量,pH = 8 时,生长出的 KClO_4 晶体晶形完整,个体较大,透明度高.

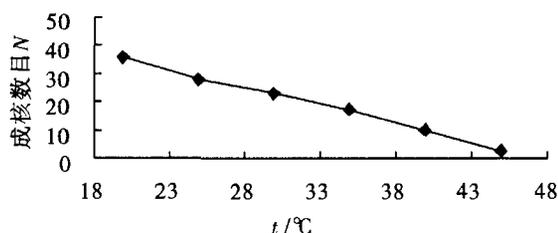
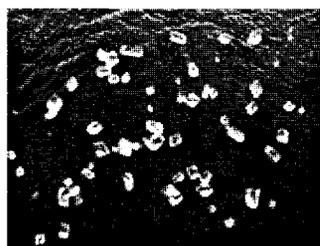
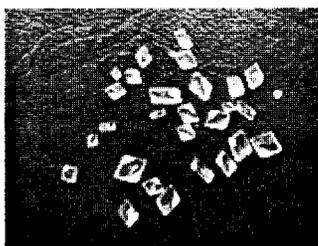


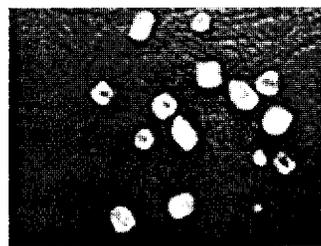
图5 成核数目随温度 t 的变化



(a) pH=6



(b) pH=8



(c) pH=10

图8 不同 pH 值的凝胶中生长的 KClO_4 晶体

呈现为厚板形状;KCl 溶液浓度为 2 M/L 时,{001} 面继续减小,{210} 面和 {101} 面继续增大,小的晶面 {100}、{211}、{010} 显露,晶体呈现了斜方双锥形. KCl 溶液浓度为 4 M/L 时,晶体为 {001} 面和 {210} 面组成的长条状,长条的方向为 c 轴方向. 可见,在实验中,{001} 面和 {210} 面是 KClO_4 晶体显露几率最大的面,其次为 {101}、{100}、{211}、{010} 面.

晶体最终显露的面为生长速度小的面,Hartman 和 Strom^[6]认为晶面的法向生长速度随晶面结合能的增大而增大,并且认为结合能和比表面自由能是阴离子中氧原子电荷分布 q_0 的函数. 表1列出了重晶石结

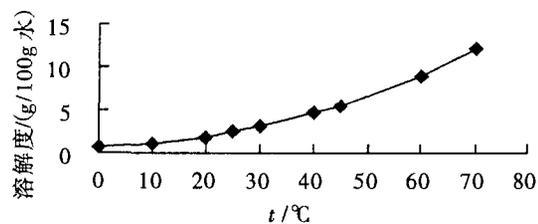


图6 KClO_4 在水中的溶解度随温度 t 的变化

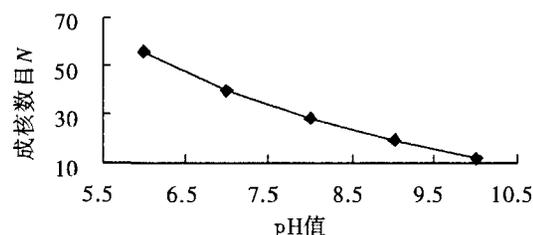
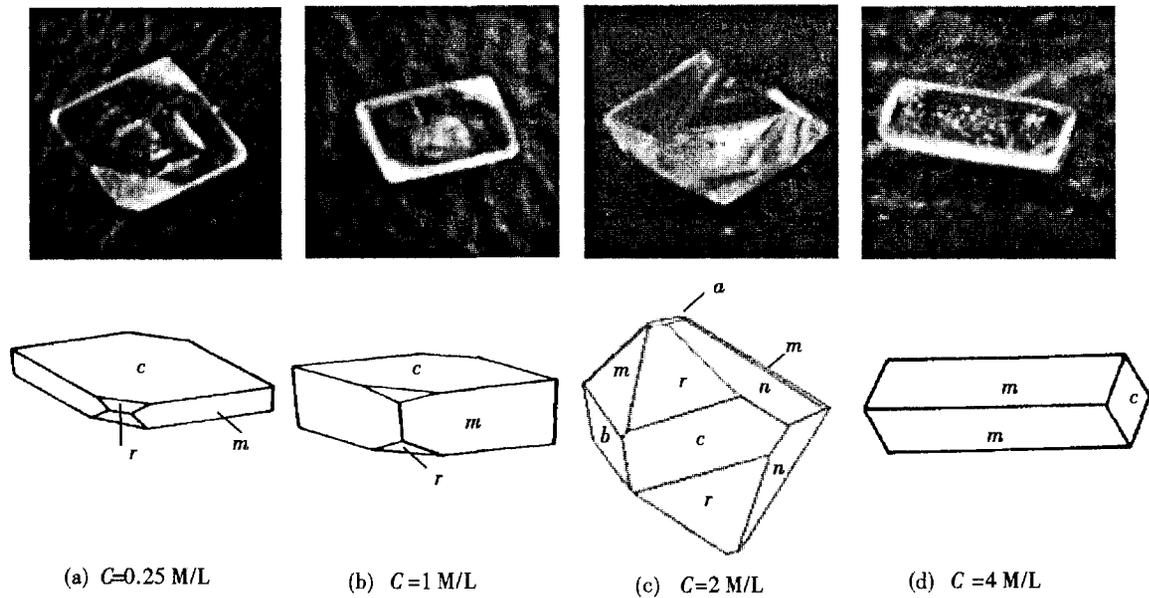


图7 成核数目随 pH 值的变化

2.2 HClO_4 晶体结构形态分析

KClO_4 晶体为正交晶系晶体,晶胞参数为: $a = 8.8606 \text{ \AA}$, $b = 5.6676 \text{ \AA}$, $c = 7.2590 \text{ \AA}$ ^[5],具有重晶石结构,应用 X 射线衍射技术检测出其晶轴后可知各晶面指数. 图9为本实验中出现的具有典型结构形态的晶体,上边为实物图,下边为相应的形态示意图. KCl 溶液浓度为 0.25 M/L 时,晶体显露出 2 个大的 {001} 面,4 个小的 {210} 面以及 4 个很小的 {101} 面,晶体呈现为薄片形状;KCl 溶液浓度为 1 M/L 时,{001} 面将减小,{210} 面和 {101} 面增大,晶体沿 c 轴方向变厚,

构晶体 $q_0 = 0, -1, -2$ 分别对应的各晶面的结合能^[6]. 对于具有重晶石结构的高氯酸钾晶体, ClO_4^- 中的 $q_0 = -0.888$ ^[6],接近 -1 ,因此对于高氯酸钾晶体各晶面的结合能从小到大的排序为:{001}、{210}、{101}、{100}、{211}、{010}. 从而解释了实验中高氯酸钾晶体出现的结构形态. Hartman 和 Strom^[6]根据 PBC(周期键链)理论判断出 {001}、{210}、{101}、{100}、{211}、{010} 晶面为重晶石结构晶体的 F 面,并且出现的比重次序和实验 KClO_4 晶体各面显露次序一致. 另外,他们还指出 {011} 面为 K 面,较为罕见,实验中也未发现该面.



上方为实物图,下方为相应的形态示意图. a, b, c, m, n, r 分别为 $\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{210\}, \{211\}, \{101\}$ 晶面.

图9 KCl 溶液浓度 C 不同时生成晶体的形态图

表1 晶面的结合能及 $KClO_4$ 晶体晶面显露次序

晶面	结合能			$KClO_4$ 晶体晶面显露次序
	$q_0 = 0$	$q_0 = -1$	$q_0 = -2$	
$\{001\}$	165.4	267.4	321.9	1
$\{210\}$	231.1	298.3	343.2	2
$\{101\}$	252.4	341.7	390.6	3
$\{100\}$	277.2	379.9	508.0	4
$\{211\}$	365.2	396.8	399.8	5
$\{010\}$	552.4	516.7	408.7	6

从图9中还可看出 $HClO_4$ 晶体最重要的晶面 $\{001\}$ 随反应物浓度的增大而减小,这可能是因为反应物浓度增大,周围的阳离子和阴离子增多,使 q_0 增大,从而使晶面 $\{001\}$ 结合能增大,生长速度增大.

3 结论

反应物浓度、凝胶密度、温度、凝胶 pH 值等对生长出的 $KClO_4$ 晶体的成核数目、大小、形状及质量有显著影响. 反应物浓度为 1 M/L、凝胶密度为 1.03 g/cm³、常温(25~30 °C)、pH=8 可生长出形状规则、透明、尺寸较大的 $KClO_4$ 单晶. 实验和理论分析表明 $\{001\}$ 和 $\{210\}$ 面是 $KClO_4$ 晶体显露几率最大的面,其次为 $\{101\}, \{100\}, \{211\}, \{010\}$ 面. 结果与 Hartman

和 Strom^[6] 根据 PBC 理论对重晶石结构晶体的形态分析结果一致. 反应物浓度增大, $\{001\}$ 面减小,晶体形态发生相应变化. 研究结果为下一步进行晶体生长机理研究打下了基础.

参考文献:

- [1] LEUCHS M, MATERNY A. Absorption, Resonance Raman and Resonance CARS Investigations on the Permanganate Ion Doped in Potassium Perchlorate Single Crystals[J]. J Raman Spectroscopy, 1992, 23: 673-679.
- [2] PATEL A R. Growth of Single Crystal of $KClO_4$ in Silical Gels[J]. J Crystal Growth, 1979, 47: 213-218.
- [3] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1995.
- [4] HENISCH H K. Crystal Growth in Gels[M]. The Pennsylvania State University Press, 1970.
- [5] SAWADA H. Bonding Electrics in Orthorhombic Potassium Perchlorate[J]. Mat. Res. Bull, 1993, 28: 867-870.
- [6] HARTMAN P, STROM C S. Structure Morphology of Crystals with Barite ($BaSO_4$) Structure[J]. J Crystal Growth, 1989, 97: 502-512.

(下转第 73 页)

排气阀可总吸气口的噪声辐射也就降下来了^[6]。

3 结 论

1) 通过上述的实验分析,该压缩机的主要噪声源是电机噪声、气流噪声和旋转机械噪声;

2) 该压缩机为汽车空调压缩机,在车上使用不需要电机去驱动,所以电机噪声对该压缩机的噪声影响可以不考虑;

3) 上述实验表明,在气流噪声中,排气噪声占最主要的部分,吸气噪声对整体噪声影响也较大,有效的控制进排气噪声,可以大大的降低该压缩机噪声;

4) 增加叶片数,改变排气阀处喷口的形状,以及降低压缩机的转速可以降低压缩机的噪声;

5) 机械噪声主要是由于转子的偏心运动所引起

的冲击噪声和滑片与气缸之间的摩擦引起的噪声,可以通过提高加工精度来减少其噪声。

参考文献:

- [1] 崔天生. 微小型压缩机的使用维护及故障分析[M]. 西安:西安交通大学出版社,2001.
- [2] 陈永校. 电机的噪声分析和控制[M]. 杭州:浙江大学出版社,1987. 86-109.
- [3] 潘永密. 家用冰箱及空调器用滚动活塞式压缩机的噪声分析[J]. 流体工程,1990,(7):42-47.
- [4] 杨伟成. 家用小型制冷压缩机的噪声控制[J]. 家用电器科技,1999,(4):16-19.
- [5] 宋雷鸣,金洪杰. DQX 系列旋转式压缩机噪声源的理论分析与实验研究[D]. 北京,北方交通大学,2000.
- [6] 马大猷. 现代声学理论基础[M]. 北京:科学出版社,2004.

Identifying Research on Noise Sources of Rotary Vane Compressor

LU Xi, YANG Cheng

(College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: This paper describes the noise mechanism of rotary vane compressor JSS-96 by the method of running independently, spectrum and the measurement of the sound intensity. The noise sources of this type compressor mainly include noise of electromotor, outlet noise and intake noise. Electromotor noise and outlet noise among them have most influence on the compressor noise. This is the further basis of noise control for rotary vane compressor.

Key words: rotary vane; compressor; noise sources; identifying

(编辑 张小强)

(上接第 52 页)

Growth of Potassium Perchlorate Single Crystals in Gels

CHEN Shu-xian¹, LI Ming-wei^{1,2}, CHEN Chen¹

(1. Institute of Power Engineering, Chongqing University; 2. Research Center of Biological Function Information and Instruments of Chongqing University by Second-Term National 985 Project, Chongqing 400030, China)

Abstract: Gel growth is the best method for growth of potassium perchlorate single crystals. The effect of concentration of reactants, concentration of gel, temperature, pH value of gel on crystal nucleation density, size, form and quality has been studied by experiments. The best growth parameters for growth of large size, well defined and transparent potassium perchlorate single crystals are obtained. The crystal morphology and the relative importance of crystal faces of potassium perchlorate single crystals are quantitatively analyzed for the first time, and the results are in satisfactory agreement with experimental observations. The theory of periodic bond chain (PBC) is verified in the experiment.

Key words: Gel growth; potassium perchlorate single crystals; the best growth parameters; crystal morphology

(编辑 成孝义)