

# Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 与 ZnO 晶须的制备及其生长机制\*

吴健松<sup>1</sup>, 梁海群<sup>2</sup>, 邓国丽<sup>3</sup>, 余梓君<sup>3</sup>

(1. 岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048;

2. 高州市第一中学, 广东 高州 525200;

3. 岭南师范学院生物科学与技术学院, 广东 湛江 524048)

**摘要:** 以 Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 为原料, NaOH 为沉淀剂, 采用液相沉淀及烧结方法制备了 Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 与 ZnO 晶须, 样品采用 XRD、SEM 及 TG-DTA 等对样品物相、形貌及热行为进行了表征, 结果表明晶须品质优良: 其分散性好, 粒度分布均匀、表面光滑。又从“生长基元”角度出发, 讨论了 Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 晶须的形成机制, 其生长过程是生长基元八面体 [Zn-(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> 与 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 往某一晶面稳定叠合生长的结果, Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 晶须经热分解后, 其形貌不变, 最终变为 ZnO 晶须。

**关键词:** 氧化锌; 负离子配位多面体生长基元模型; 晶须; 生长机制

中图分类号: 0743+.3 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)03-0093-05

## Synthesis and Growth Mechanism of Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ZnO Whiskers

WU Jiansong<sup>1</sup>, LIANG Haiqun<sup>2</sup>, DENG Guoli<sup>3</sup>, YU Zijun<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University Zhanjiang 524048, China;

2. The First Middle School of Gaozhou, Gaozhou 525200, China;

3. Biology Science and Technology School, Normal University, Zhanjiang 524048, China)

**Abstract:** Using Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NaOH as raw material, high-quality Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ZnO whisker was synthesized via liquid precipitation reaction and sintering methods process. The phase, granularity, structure of crystal morphology of whiskers samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermal analysis (TG-DTA). The SEM result revealed that: ① the whiskers formed with fine dispersive capability, ② the crystal formed with good whisker quality, ③ the surface was smooth, and ④ the particle was dispersed in uniform distribution. From the point of growth units, the growth mechanism of Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O whisker was investigated in this work. The growth unit of Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O whisker is [Zn-(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. The growth process of whisker was determined to be [Zn-(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> and HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> piles up towards one-dimensional direction and eventually forms whiskers. After thermal decomposition, the morphology was the same, and Zn<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O whiskers eventually became the ZnO whiskers.

**Key words:** zinc oxide; model of anion coordination polyhedron growth units; whisker; growth mechanism

\* 收稿日期: 2014-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51272207); 广东省科技计划资助项目(2013B021100019)

作者简介: 吴健松(1976年生), 男; 研究方向: 物理化学; E-mail: wuj1976@aliyun.com

晶须是指具有一定长径比的单晶纤维材料,  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{ZnO}$  晶须就是一种重要的无机晶须, 它的用途很广。 $\text{ZnO}$  晶须还是高纯度的单晶短纤维, 它具有较高的强度、弹性模量和断裂伸长率, 具有耐磨、抗静电、吸波、降噪、减震、防滑、阻燃抗老化、抗冲击等功能, 在橡胶工业、石油化工、涂料工业等方面有着广泛的应用。此外,  $\text{ZnO}$  还可用作电子激光材料、荧光粉、饲料添加剂、磁性材料、压电陶瓷等, 是一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂及耐摩擦材料<sup>[1]</sup>。近年来, 张华伟等<sup>[2]</sup>以外延有  $\text{ZnO}$  单晶膜的蓝宝石为衬底, 碳为催化剂, 利用化学气相传输法制备了  $\text{ZnO}$  单晶。Wang 等<sup>[3]</sup>合成了匀棒状, 多菱状氧化锌晶须, 并研究了其发光性能。Hou 等<sup>[4]</sup>以组织结构导向的方法, 制备了一维  $\text{ZnO}$  单晶。Liu 等<sup>[5]</sup>采用水热法合成了簇状  $\text{ZnO}$  和晶须状  $\text{ZnO}$ 。陈浩等<sup>[6]</sup>研究了加入不同固化剂 T31 和 JA-1 后对环氧树脂 (EP)/四针状氧化锌晶须 ( $\text{T-ZnO}_w$ ) 复合材料性能的影响。黄成亮等<sup>[7]</sup>介绍了在四脚状氧化锌晶须表面包覆磁性材料可形成具有磁损耗和介电损耗的新型复合材料, 氧化锌晶须的介入不仅赋予了复合材料良好的微波吸收性能, 而且使材料表现出更优异的力学性能、介电强度和增韧补强性能等。这些研究都从  $\text{ZnO}$  的结构对其性能的影响作了详细的分析与讨论, 从  $\text{ZnO}$  晶须这一角度拓宽了材料的应用, 也为开发新型材料提供了新思路。但是, 这些研究对  $\text{ZnO}$  的生长机制还没有作深入的研究, 其制备过程也比较繁杂, 能耗大, 工业应用受到限制。因此本文设计了一种简易的液相沉淀方法, 先制备得  $\text{ZnO}$  晶须的前驱物  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶须,  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  经烧结后便可得  $\text{ZnO}$  晶须, 方法简单易行, 效果好。本文还应用负离子配位多面体生长基元模型讨论了  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶须形成过程。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 所有试剂均为分析纯; D/Max-3C 型 X 射线衍射仪 (日本理学 Rigaku, 铜靶,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ , 石墨弯晶单色器), 扫描速率  $0.05 (^\circ)/\text{s}$ , 扫描范围:  $20^\circ \sim 80^\circ$ ; PHILIPS-SL-30 型扫描电镜; 测定 Zn 元素采用 ULTIMA 型等离子体发射光谱仪: 法国 JY 公司; 测定 S 与 H 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),  $\text{N}_2$  气氛, 温度范围  $25 \sim 1050^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.2 实验过程

试液的配制过程为: 先配制好  $0.001 \text{ mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 再以此溶液配制  $0.40 \text{ mol/L}$  的  $\text{Zn}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液 (为了防止  $\text{Zn}^{2+}$  的水解),  $1.00 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液。

为研究碱式硫酸锌晶须生长机理, 取  $0.40 \text{ mol/L}$  的  $\text{Zn}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液  $100 \text{ mL}$ , 置于  $250 \text{ mL}$  的锥形瓶内, 然后在搅拌状态下慢滴加入  $1.00 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液  $50 \text{ mL}$  ( $\text{Zn}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  过量), 加毕, 将混合体系置于水温为  $50^\circ\text{C}$  的水浴锅中继续陈化  $48 \text{ h}$  后, 过滤收集沉淀, 置于烘箱中 ( $\theta = (80 \pm 3)^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ) 烘干, 即得  $\text{ZnO}$  的前驱物  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (为方便比较, 将此前驱物样品记为“样品 1”), 烘干后, 再将样品 1 置于煅烧温度为  $\theta = 1050^\circ\text{C}$  马沸炉中煅烧  $4 \text{ h}$  即得  $\text{ZnO}$  晶须样品 (将此样品记为“样品 2”)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 与 SEM 分析

样品 2 的 X 射线衍射见图 1, 各样品的衍射曲线均已在图中标出, 从图 1 可见, 样品衍射基线十分平稳, 且没有任何杂相衍射峰出现, 衍射峰尖锐, 证明样品的结晶度优良, 纯度高。通过与标准衍射图 (PDF#80-0075) 比较, 其主要衍射峰, 即  $(100)$ 、 $(002)$ 、 $(101)$ 、 $(102)$ 、 $(110)$ 、 $(103)$ 、 $(200)$ 、 $(112)$ 、 $(201)$  晶面的  $d_l - 2\theta$  与标准衍射十分吻合, 证实了样品 2 为  $\text{ZnO}$ 。由于样品 1 的 XRD 衍射峰重叠现象严重, 无法分析, 因而未将其列入文中, 但可通过热分析与元素分析确定其化学式,

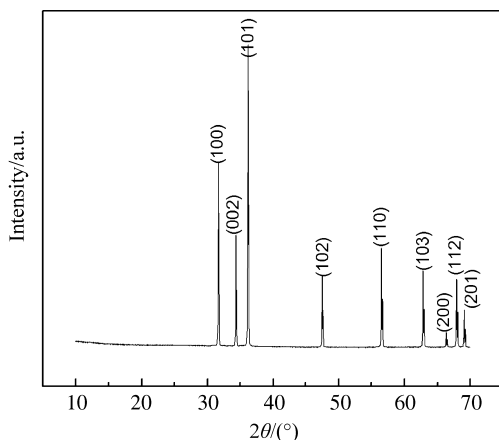


图 1 样品 2 的 X 射线衍射模型

Fig. 1 XRD pattern of the sample 2

下文将作详述。样品的 SEM 见图 2, 由图 2 可见, 样品 1 和样品 2 都具备良好的晶须状, 晶须直径等轴均匀, 粒度分布均匀, 表面光滑, 分散性好, 直晶率好。

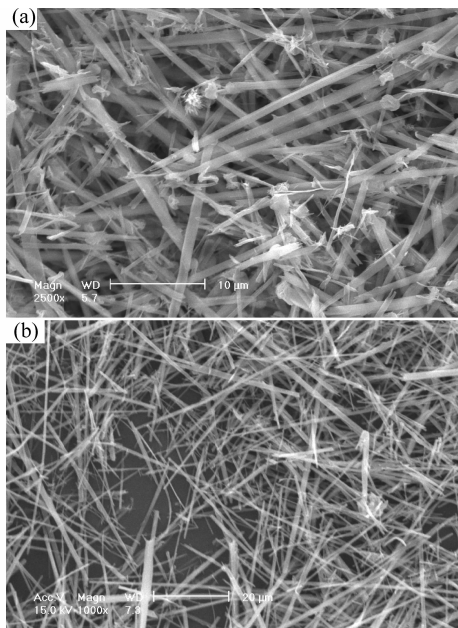


图 2 样品 1 (a) 和样品 2 (b) 的 SEM 图

Fig.2 SEM image of samples sample 1 (a) and sample 2 (b)

### 2.2 元素分析和热分析

表 1 列出了样品的元素分析结果, 结果表明, 在样品 1 中, 元素 Zn、S、O、H 的摩尔比为 0.682:0.342:2.709:2.080, 其比值约为 2:1:8:6, 假定样品 1 的化学式为  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 。在样品 2 中, 元素 Zn、S、O、H 的摩尔比为 1.967:0:2.931:0, 表明在样品 2 中不含 S 与 H, Zn 与 O 摩尔比值约为 1:1, 因此认为样品 2 的化学式为 ZnO。

表 1 样品元素分析数据

Table 1 Element analysis data of samples

| 样品 | x/%    |        |        |       | n(Zn) : n(S) : n(O) : n(H) |
|----|--------|--------|--------|-------|----------------------------|
|    | Zn     | S      | O      | H     |                            |
| 1  | 43.642 | 10.934 | 43.344 | 2.080 | 0.682:0.342:2.709:2.080    |
| 2  | 79.956 | 0      | 20.044 | 0     | 1.249:0:1.253:0            |

图 3 给出了样品 1 的热行为, 其热分解可分为 3 个主要阶段, 第一阶段是脱去结晶水阶段, 质量实际减少了 12.20%, 若按化学式  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  计算 (下同), 理论脱水应减少 12.24%, 对应的吸热峰最大值为 149.16 °C, 此吸热峰值与一

般无机化合物脱去结晶水的温度接近, 故认为第一阶段就是脱去一个结晶水; 第二阶段为羟基脱水阶段, 实际质量减少了 6.16%, 理论质量应减少 6.12%, 对应的吸热峰最大值为 298.45 °C; 第三阶段为脱去  $SO_3$  阶段, 质量减少了 27.26%, 理论质量应减少 27.21%, 对应的吸热峰最大值为 822.31 °C。样品实际总质量减少值为 45.62%, 理论总质量应减少 45.57%, 各阶段实际质量减少值及总质量减少值与理论计算值十分接近, 结合元素分析, 得样品 1 的化学式是  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , 样品 2 的化学式为 ZnO。 $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  经热分解变为 ZnO 的过程为

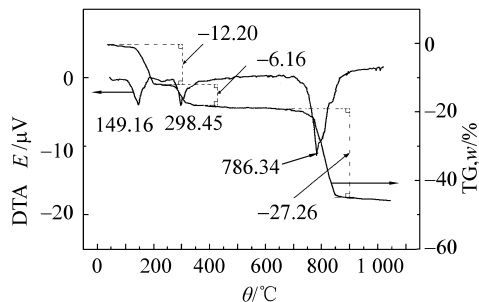
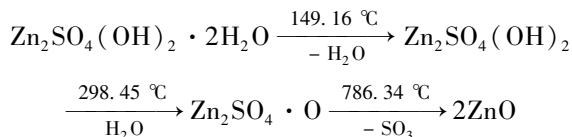
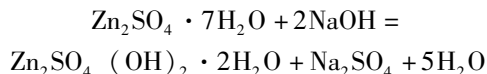


图 3 样品 1 的热分析

Fig.3 The TG-DTA patterns of of the sample 1

### 2.3 $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 与 ZnO 晶须生长机制

$Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  与 ZnO 晶须的形成可分为两个阶段, 第一阶段为  $Zn_2SO_4 \cdot 7H_2O$  与 NaOH 混合后在溶液体系中先形成  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  碱式硫酸锌晶须, 其化学反应式为



这一阶段要注意碱的加入量一定要小于化学计量 (至少不能大于化学计量的 1/2), 否则是得不到晶须结构的碱式硫酸锌  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  的, 如果碱的浓度较大, 即只能得到絮状沉淀的  $Zn(OH)_2$  沉淀。这是因为一方面当碱的浓度较大时, 更多的  $OH^-$  将进入生长基元内部而形成缺陷, 基元内部这类缺陷达到一定量时, 其本身就将瓦解, 所以, 在强碱性介质中, 产物是无定型物质  $Zn(OH)_2$ , 得不到晶须。另一方面, 由于  $Zn^{2+}$  的电荷高而半径小, 其电场相对较强, 易造成  $Zn^{2+}$  与

$\text{OH}^-$  组成的生长基元过于复杂或由于生长基元在相互联结时速度太快最终也是形成无规则的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  胶状物, 图 4 是当体系中加入碱的浓度较大时 ( $\text{pH} = 12$ ) 所得产物 (将此产物记为“样品 3”) 的 SEM 图, 由图 4 可见样品 3 为絮凝状并非晶须状。第二阶段为  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  经煅烧后即得  $\text{ZnO}$ 。

在这里主要讨论第一阶段的生长过程, 现采用仲维卓、施尔畏等<sup>[8-12]</sup> 创立的负离子配位多面体生长基元模型来讨论  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  生长机制。元如林等<sup>[13]</sup> 已证明在可溶性锌盐中加入碱后可形成八面体结构的  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  这一事实, 又因混合反应并经水浴陈化后体系最终呈弱酸性 ( $\text{pH} = 6.03$ ), 故  $\text{SO}_4^{2-}$  是可质子化为  $\text{HSO}_4^-$  的, 因此  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  可与  $\text{HSO}_4^-$  通过羟基脱水而叠合, 并且借助质子  $\text{H}^+$  而进行, 最终形成碱式硫酸锌晶须, 这一过程可用图 5 表示。

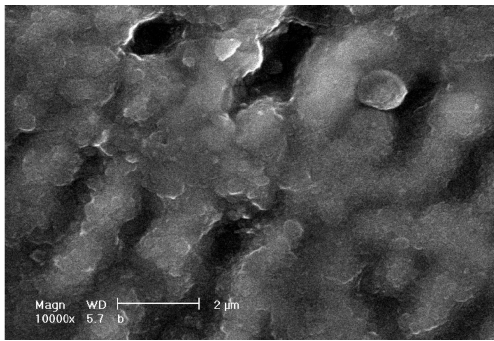


图 4 样品 3 的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of the sample 3

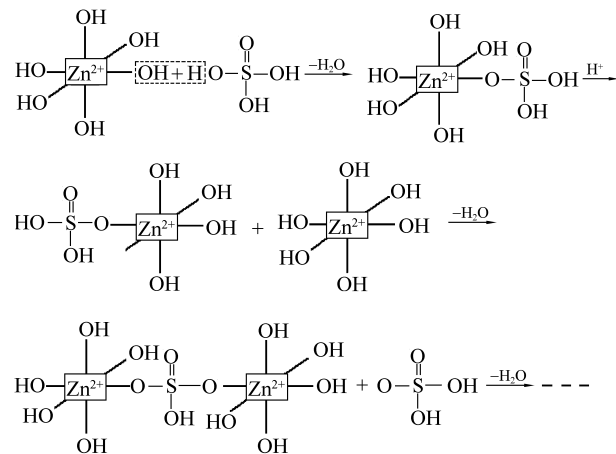


图 5 碱式硫酸锌晶须的形成过程

Fig. 5 Process of the basic zinc sulfate whisker formation

这种叠合是往某一极性晶面, 即 (102) 晶面稳定地生长的, 具有一定的稳定性和持续性<sup>[14]</sup>, 因而最终形成的晶须表现为表面光滑, 晶须直径等轴均匀, 分散性好, 直晶率好。为了证实  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  与  $\text{HSO}_4^-$  叠合的稳定性和持续性, 对  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  的稳定能进行计算说明。

对于碱式锌盐  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 根据“负离子配位多面体生长基元模型”的结构一致性假设, 生长基元结构单元必为  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  与  $\text{HSO}_4^-$  的组合,  $\text{H}_2\text{O}$  是通过氢键结合, 又因  $\text{HSO}_4^-$  在弱酸性条件下稳定存在毋庸置疑, 因此, 这里主要仅讨论生长基元  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  的稳定能。取仿射坐标系  $[0, e_1, e_2, e_3]$  的原点  $0$  位于生长基元中一个八面体的  $\text{Zn}^{2+}$  处, 取基元的三次对称轴为  $e_3$ , 而  $e_1, e_2$  分别平行于该八面体垂直于  $e_3$  的两个三角形面之一的两条边, 使  $e_1, e_2$  之间的夹角为  $2\pi/3$ 。取  $e_1, e_2$  的长度为一个  $\text{A}-\text{A}$  键的键长, 取  $e_3$  的长度为一层  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  八面体的高度, 即该八面体两个垂直于  $e_3$  的三角形面之间的距离, 则在此坐标系中, 生长基元所有  $\text{Zn}^{2+}$  均占据, 而且仅占据一些格点。若将生长基元中  $\text{Zn}^{2+}$  所占据的格点作为结点, 以所有坐标满足  $|x_i - y_j| + |y_i - y_j| + |z_i - z_j| = 1$  的结点  $v_i$  和  $v_j$  的连线为边, 其中,  $(x_i, y_i, z_i)$  和  $(x_j, y_j, z_j)$  分别为结点  $v_i$  和  $v_j$  的坐标, 如此构成的坐标图即是  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  的格点图。由施尔畏等<sup>[15]</sup> 推导出的生长基元稳定能的计算方法即可计算得生长基元  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  稳定能  $U = 1\,384 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其稳定能数值较大, 因此  $[\text{Zn} - (\text{OH})_6]^{4-}$  是能够稳定持续地生长的。 $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  之所以带 2 个结晶水, 是因为含有多个羟基, 羟基易与水通过氢键结合<sup>[16]</sup>。 $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶须经煅烧后其形貌不变, 生成  $\text{ZnO}$  晶须。

如果按以往的晶须生长机制如 VS 机制、VLS 机制或位错机理等解释, 都行不通。例如, 按 VLS 机制, 在制备过程中晶须可能因触媒液滴的成分偏离而使母体晶须在成分偏离点出现晶须的两次生长, 形成鸡爪状连晶形貌, 本实验的第一阶段即在制备  $\text{Zn}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶须时正是遵循此方法下生长的, 但在电镜下始终观察不到有鸡爪状连晶形貌的晶须存在, 其它的以往晶体生长机制也同样行不通, 在此就不作赘述了, 因此只能应用负离子

配位多面体生长基元模型才能解释本实验的事实。

### 3 结 论

以  $Zn_2SO_4 \cdot 7H_2O$  为原料且过量, NaOH 为沉淀剂, 采用简单易行的液相沉淀法制备了碱式硫酸锌  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  晶须,  $Zn_2SO_4(OH)_2 \cdot 2H_2O$  晶须经烧结后可得 ZnO 晶须, 晶须直晶率好、分散性好、直径等轴均匀。应用负离子配位多面体生长基元模型能合理地解释质优的碱式硫酸锌晶须生长机制, 其生长过程为八面体生长基元  $[Zn-(OH)_6]^{4-}$  与  $HSO_4^-$  通过羟基脱水而往某一晶面稳定地叠合的结果。

#### 参考文献:

- [1] SHI X L, CAO M S, ZHAO Y N, et al. Preparation and properties of ZnO nano-whiskers[J]. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2008, 51(9): 1433-1438.
- [2] 张华伟, 施尔畏, 陈之战, 等. 籽晶辅助化学气相传输法生长氧化锌单晶特征研究[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(5): 907-910.
- [3] WANG J M, GAO L. Synthesis of uniform rod-like, multi-pod-like ZnO whiskers and their photoluminescence properties[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 262: 290-294.
- [4] HOU H W, XIE Y, LI Q. Structure-directing self-organized, one-dimensional ZnO single-crystal whiskers[J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7: 45-51.
- [5] LIU C Y, LI H Y, JIE W Q, et al. Preparation of ZnO cluster and rod-like whiskers through hydrothermal methods[J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 1394-1398.
- [6] 陈浩, 潘典坤, 苏旺, 等. 含不同固化剂的 EP/T-ZnO<sub>w</sub> 复合材料的性能[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(9): 91-93.
- [7] 黄成亮, 李永波, 朱洪立, 等. 氧化锌晶须吸波材料研究应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(7): 115-117.
- [8] 仲维卓, 于锡铃, 罗豪甦, 等. KDP 晶体生长基元与形成机理[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 1998, 28(4): 320-324.
- [9] 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[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 1998, 28(1): 37-45.
- [10] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学[M]. 北京, 科学出版社, 1999.
- [11] 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[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 1994, 24(4): 349-355.
- [12] 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[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2004, 34(3): 241-253.
- [13] 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[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 1997, 27(3): 229-236.
- [14] WU J S, XIAO Y K, SU J Y, et al. The growth mechanism of the basic magnesium chloride whisker[J]. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2011, 54(3): 682-690.
- [15] 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[J]. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 2003, 33(1): 1-10.
- [16] WU J S, XIAO Y K, WAN J Y, et al. The growth mechanism of hydrocalcite crystal[J]. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2012, 55(4): 872-878.