

碱式硫酸镁晶须水热过程结晶动力学研究

高传慧¹ 王传兴¹ 许 军¹ 武玉民^{*,1} 李先国²

(¹ 青岛科技大学化工学院, 青岛 266042)

(² 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 采用水热法合成了碱式硫酸镁晶须, 利用扫描电镜、透射电镜、X 射线能谱仪和 X 射线衍射仪等对产物的形貌和组成进行表征。通过考察不同温度下 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化, 对碱式硫酸镁晶须的结晶动力学进行了研究。利用 MATLAB 软件和 Runge-Kutta 数值解法对实验数据进行处理, 得出不同温度下晶须的结晶动力学方程。对晶须的几种生长机理模型进行分析发现, 低温和高温的动力学模型不同, 反应温度为 170 °C、180 °C、190 °C 时的动力学模型分别为 MB-1、MB-2 和 MB-3, 结晶机理为多核控制表面生长, 结晶速率由表面反应控制; 反应温度为 200 °C 和 210 °C 时, 结晶机理发生了变化, 为单核控制表面生长, 结晶动力学模型分别为 MC-2 和 MC-3。

关键词: 碱式硫酸镁; 结晶; 动力学; 水热合成

中图分类号: O614.22 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)10-2198-07

Hydrothermal Crystallization Kinetics of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whiskers

GAO Chuan-Hui¹ WANG Chuan-Xing¹ XU Jun¹ WU Yu-Min^{*,1} LI Xian-Guo²

(¹ College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

(² Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: Magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers were prepared by a hydrothermal method and scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray powder diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy were employed to investigate composition and morphology of the products. Crystallization kinetics of the whisker was studied by analyzing the change of SO_4^{2-} ion concentration through the hydrothermal process at different temperatures. Experimental data were handled using software MATLAB and numerical solution of Runge-Kutta and crystallization kinetics equations at different temperatures were obtained according to the above mentioned analysis. The results showed that the mechanism for crystal growth was different when the whiskers were synthesized at different temperatures. When the reaction occurred at 170 °C, 180 °C and 190 °C, the crystallization was controlled by multi-core surface growth, and the dynamic models for the crystallization were MB-1, MB-2 and MB-3, respectively. While it changed to be controlled by single-core surface growth when the reaction temperature was 200 °C or 210 °C and the dynamic models became MC-2 and MC-3 correspondingly.

Key words: magnesium hydroxide sulfate hydrate; crystallization; kinetic; hydrothermal synthesis

收稿日期: 2012-03-29。收修改稿日期: 2012-04-23。

国家自然科学基金(No.21106075)和山东省博士后创新项目专项资金(No.201003052)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wuyumin005@163.com

0 引言

近年来,一类附加值较高的功能性晶须碱式硫酸镁晶须逐渐成为无机材料领域的研究热点。碱式硫酸镁晶须的组成一般用通式 $x\text{MgSO}_4 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 表示,可直接称为 xyz 型碱式硫酸镁晶须。这类镁盐晶须呈单晶纤维结构,具有与碳纤维、碳化硅晶须相近的高强度和优异的耐腐蚀性,但价格却仅为后者的 1/30~1/50。碱式硫酸镁晶须除了具有晶须材料所固有的增强效果之外,同时也是一种无卤阻燃剂,并且还具有无毒、发烟量小的特点,可代替目前广泛使用的含卤阻燃材料,达到既阻燃又增强的目的,是一类发展前景广阔的镁盐升级换代产品^[1-3]。

目前,碱式硫酸镁晶须多采用水热法合成。迄今为止,关于碱式硫酸镁的研究主要集中在 152 型和 153 型产品^[4-9],即 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。Yan^[10]、Tao^[11]等分别以 MgCl_2 、 MgSO_4 、氨水和 MgSO_4 、 NaOH 为原料合成了 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶须,并考察了反应条件对晶须形貌的影响;Xiang 等^[12]则研究了以 MgSO_4 和 NaOH 为原料水热反应制备 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的工艺条件,发现:只有严格控制反应温度和合适的反应物配比,才能够得到纤维状镁盐晶须产品。虽然对碱式硫酸镁的报道较多,但几乎所有文献都是对晶须合成及表征方法的简单描述,对碱式硫酸镁的生长机理及结晶动力学尚未进行深入的研究。探讨碱式硫酸镁晶须的结晶动力学可为研究晶须的生长提供重要的理论依据,亦可为水热过程中同类产品的制备提供一定的理论指导。本文通过考察水热法制备碱式硫酸镁晶须过程不同温度下 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化,对 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶须的结晶动力学进行了研究。利用 MATLAB 和 Runge-Kutta 数值解法对实验数据进行处理,得到了碱式硫酸镁晶须生长的结晶动力学方程。

1 实验部分

1.1 碱式硫酸镁晶须的合成

将 8 mL 浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水逐滴滴入 20 mL MgCl_2 、 MgSO_4 混合溶液中并充分搅拌 (Mg^{2+} 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MgCl_2 与 MgSO_4 物质的量比为 2:3),得到的悬浊液转移至 50 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,分别在 170 °C、180 °C、190 °C、200 °C、210 °C 下进行反应,分别于反应 1 h、2 h、3 h、5

h、20 h 后取出反应釜,室温冷却,测定反应体系中镁离子和硫酸根离子浓度。 Mg^{2+} 用 pH=10 的碱性 Na-EDTA 标准缓冲溶液 (氨水+氯化铵) 进行滴定; SO_4^{2-} 离子通过 BaSO_4 重量法测定。

1.2 离子浓度的测定^[13]

(1) Mg^{2+} 含量分析

取 25.00 mL 的待测溶液,于 250 mL 的锥形瓶中,加 50 mL 的水,5 mL 的三乙醇胺,加 10 mL 的氨-氯化铵缓冲溶液甲,0.1 g 铬黑 T 指示剂,然后用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 标液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色。镁离子含量按下式计算:

$$\text{Mg}^{2+}\% = V_1 \times T_{\text{EDTA/Mg}^{2+}} / W \times 100$$

式中: V_1 : 滴定镁离子所用 EDTA 标准溶液的用量;
 $T_{\text{EDTA/Mg}^{2+}}$: EDTA 标准溶液对镁离子的滴定度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;
 W : 所取样品质量, g。

(2) SO_4^{2-} 含量分析

吸取一定量样品溶液,置于 150 mL 烧杯中,加 1 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,加入 5.00 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钡溶液(硫酸根含量大于 0.6% 时,加入 10.00 mL),于搅拌器上搅拌片刻,放置 5 min,加入 5 mL 或 10 mL Mg-EDTA 溶液 (与氯化钡量同),10 mL 或 15 mL 无水乙醇 (占总体积 30%),5 mL 氨性缓冲溶液,4 滴铬黑 T 指示剂,用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为亮蓝色。另取一份与测定硫酸根时相同的样品溶液,置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 氨性缓冲溶液,4 滴铬黑 T 指示剂,然后用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为亮蓝色为止,EDTA 用量为镁离子总量。硫酸根含量按下式计算:

$$\text{SO}_4^{2-}\% = T_{\text{EDTA/SO}_4^{2-}} \times (V_1 + V_2 - V_3) / W \times 100$$

式中:

$T_{\text{EDTA/SO}_4^{2-}}$: EDTA 标准溶液对硫酸根的滴定度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;

V_1 : 滴定 5.00 mL 氯化钡溶液 EDTA 标准溶液的用量, mL;

V_2 : 滴定镁离子总量 EDTA 标准溶液的用量, mL;

V_3 : 滴定硫酸根 EDTA 标准溶液的用量, mL;

W : 所取样品质量, g。

1.3 晶须的表征

采用日本电子(JEOL)JSM-6700F 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察产物形貌,测试电压 12 kV,放大倍数 200~50 000。采用日本理学 (Rigaku) D/max-rB 型 X 射线衍射仪(X-ray

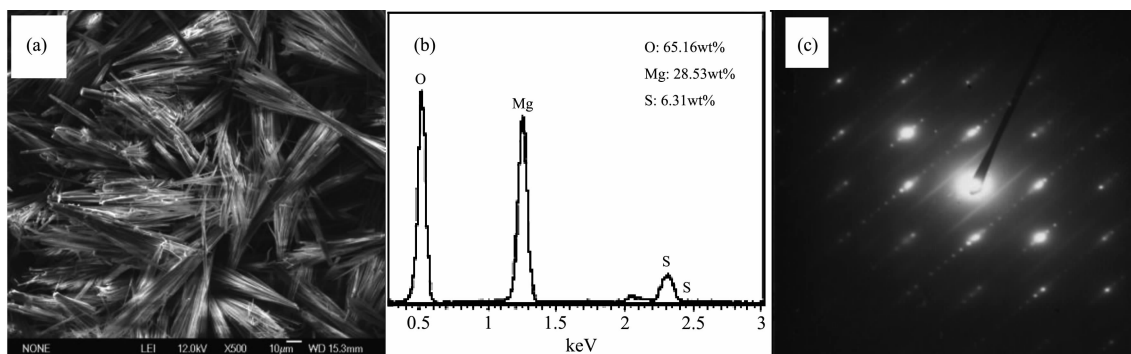


图 1 产物的形貌图(a),能谱图(b)和选区电子衍射花样(c)

Fig.1 Morphology of the products (a), EDS spectra (b) and SAED pattern (c)

diffractometer, XRD) 对产物进行表征, 铜靶($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$), 管电压 $40\ \text{kV}$, 管电流 $50\ \text{mA}$, 扫描速率 4°min^{-1} 。用日本 JEOL JEM-1200EX 型透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 对产物进行了选区电子衍射分析, 加速电压 $160\ \text{kV}$, 放大倍数 $200\sim 50\ 000$ 。FT-IR 分析采用美国 Thermo-Nicolet Avatar-360 傅立叶红外光谱仪, 样品与 KBr 混合压片后测试, 波数范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 产物的形貌与组成分析

以氯化镁、氨水和硫酸镁为原料, 在 $190\ ^\circ\text{C}$ 水热反应 $5\ \text{h}$ 所的产物形貌和组成见图 1。

SEM 照片(图 1a)表明, 所得的晶须产品呈纤维状, 一端聚集成扇形, 直径为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$, 长径比为 $50\sim 200$, 晶须表面光滑且纤细匀整。晶须的能谱(EDS)分析(图 1b)结果表明, 主要元素 O:Mg:S 的质量百分比约为 $65.16:28.53:6.31$, 与 $\text{MgSO}_4\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 3 种元素的组成基本一致。为了对产物的结构进行进一步研究, 对图 1a 中的晶须进行了选区电子衍射(SAED)分析, 如图 1c 所示。该图谱由很多明锐的衍射点有规律的排列而成, 形成的阵列为典型的单晶衍射图谱, 这为碱式硫酸镁晶须单晶结构的确定提供了有力的证据。

XRD 衍射图(图 2)表明产物的衍射峰与 $\text{MgSO}_4\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF No.86-1322) 的衍射峰一致, 不存在其他杂质峰, 且峰强较强, 峰型尖锐, 表明合成的碱式硫酸镁晶须发育完整, 具有较高的结晶度且纯度较高。

图 3 为产物的 FT-IR 谱图, 在 $3\ 654\ \text{cm}^{-1}$ 附近有一吸收峰, 表明产物中存在 -OH 键; 而在 $3\ 449\ \text{cm}^{-1}$ 附近也有吸收峰, 表明还有部分羟基之间形成

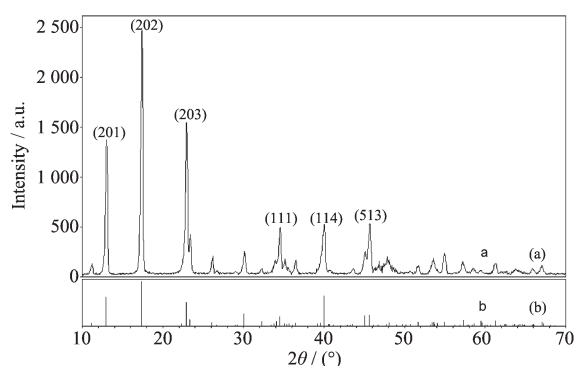
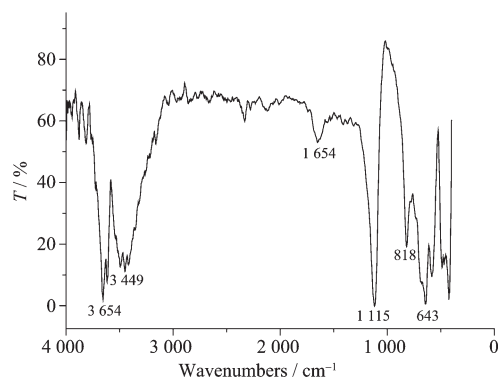
图 2 产物的 XRD 图(a)和 $\text{MgSO}_4\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准谱图(b)Fig.2 XRD pattern of the hydrothermal products (a) and the standard diffraction pattern of the main diffraction peaks of $\text{MgSO}_4\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

图 3 水热反应产物的 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of the hydrothermal products

了氢键。此外在 $1\ 654\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰则是 H_2O 的弯曲振动吸收峰, 表明产物中的 -OH 部分以 H_2O 的形式存在。结晶水合物中的水既能以弱的氢键与阴离子结合, 也能以弱的配位键与金属离子结合。其中的配位水处于中心原子的配位层中, 以配位键与金属阳离子连接, 其光谱与液态水的类似。图 3 中 $818\ \text{cm}^{-1}$ 附近有较强吸收峰, 说明在产物中存在

H₂O 与 Mg²⁺间的配位键。

SO₄²⁻为四面体结构^[14],属 T_d 点群,有 9 个振动自由度,存在 4 个振动模: $V_1(A, R)$, $V_2(E, R)$, $V_3, V_4(F, IR+R)$ 。三重简并的反对称伸缩 $V_3(1\ 105\ \text{cm}^{-1})$ 和弯曲模 V_4 是红外和拉曼双活性的,但阳离子和外部环境的不同可造成 SO₄²⁻的外部势场不同,会使 SO₄²⁻的正四面体结构畸变,这就使得 V_3 在 $1\ 050\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ (强)的范围出现,而 V_4 在 $600\sim 700\ \text{cm}^{-1}$ (中强)的范围变动。图 3 中,在 $1\ 115\ \text{cm}^{-1}$ 和 $643\ \text{cm}^{-1}$ 附近各有一强吸收峰,表明产物中存在 SO₄²⁻。但 SO₄²⁻的正四面体构型变为畸变四面体,引起 SO₄²⁻的特征吸收峰型分叉,出现多个吸收峰。

2.2 晶体生长机理模型

高温结晶过程是一个比较复杂的过程,通常包括溶质由液相主体向晶格表面的扩散过程、溶质在固液界面上的化学反应过程和晶体生长过程。从宏观角度来看,晶体的生长过程实际上是晶体-环境相(蒸气、溶液、熔体)界面向环境相中不断推移的过程,也就是包含组成晶体单元的母相从低秩序相向高度有序晶相的转变。从微观角度来看,晶体生长过程可看作是一个“基元”过程,“基元”可以是原子、分子,也可以是具有一定几何构型的原子(分子)聚集体,环境相及生长条件的影响集中体现在基元的形成过程。不同结构的晶体具有不同的生长形态。对于同一晶体,不同的生长条件可能产生不同结构的生长基元,最终形成不同形态的晶体。其生长机理主要包括扩散控制晶体生长、多核控制晶体表面生长、单核控制晶体表面生长以及线性控制晶体表面生长等几种模型^[15-21]。对结晶过程而言,主要有以下 4 种动力学模型:

(1) 扩散控制晶体生长模型 MA:

$$-\frac{dc}{dt}=k(c_0-c)^{1/3}(c-c_\infty) \quad (1)$$

(2) 多核控制晶体表面生长模型 MB:

$$-\frac{dc}{dt}=k(c_0-c)^{2/3}(c-c_\infty)^p \quad (2)$$

(3) 单核控制晶体表面生长模型 MC:

$$-\frac{dc}{dt}=k(c_0-c)^{3/4}(c-c_\infty)^p \quad (3)$$

(4) 线性控制晶体表面生长模型 MD:

$$-\frac{dc}{dt}=k(c-c_\infty)^p \quad (4)$$

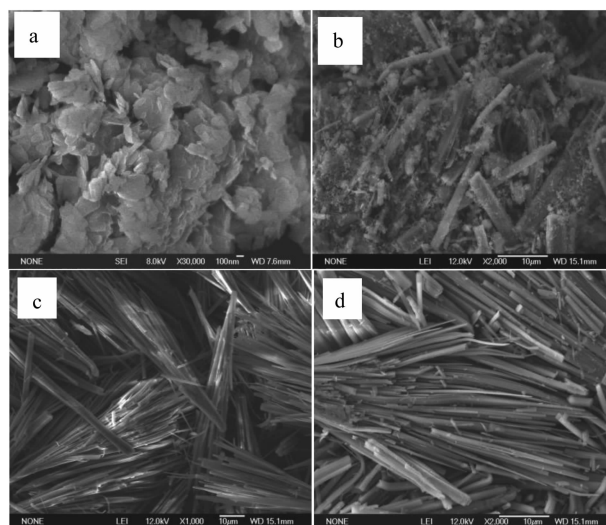
式中:幂指数 p 为表面反应级数, $p=1, 2, 3, 4$ 的任一整数。当 P 为 1, 2, 3, 4 时,生长模型 MB、MC、MD 则

分别对应于 MB-1、MB-2、MB-3、MB-4、MC-1、MC-2、MC-3、MC-4、MD-1、MD-2、MD-3、MD-4。

2.3 水热条件下碱式硫酸镁晶须结晶动力学研究

2.3.1 水热温度对晶须形貌的影响

为考察温度对 MSHS 晶须合成的影响,于 150 ℃、170 ℃、190 ℃、210 ℃ 4 个温度下进行水热反应,对产物进行了 SEM 分析(图 4)。可以看出,反应温度为 150 ℃时,产物为片状 Mg(OH)₂; 170 ℃时,产物为针状晶须与片状 Mg(OH)₂ 的混合物; 190 ℃时,片状物消失,产物为纯净的晶须,具有较高的长径比,晶须一端明显的聚集到一起形成扇形;继续升高温度至 210 ℃时,产物形貌变化不大。



(a) 150 ℃, (b) 170 ℃, (c) 190 ℃, (d) 210 ℃

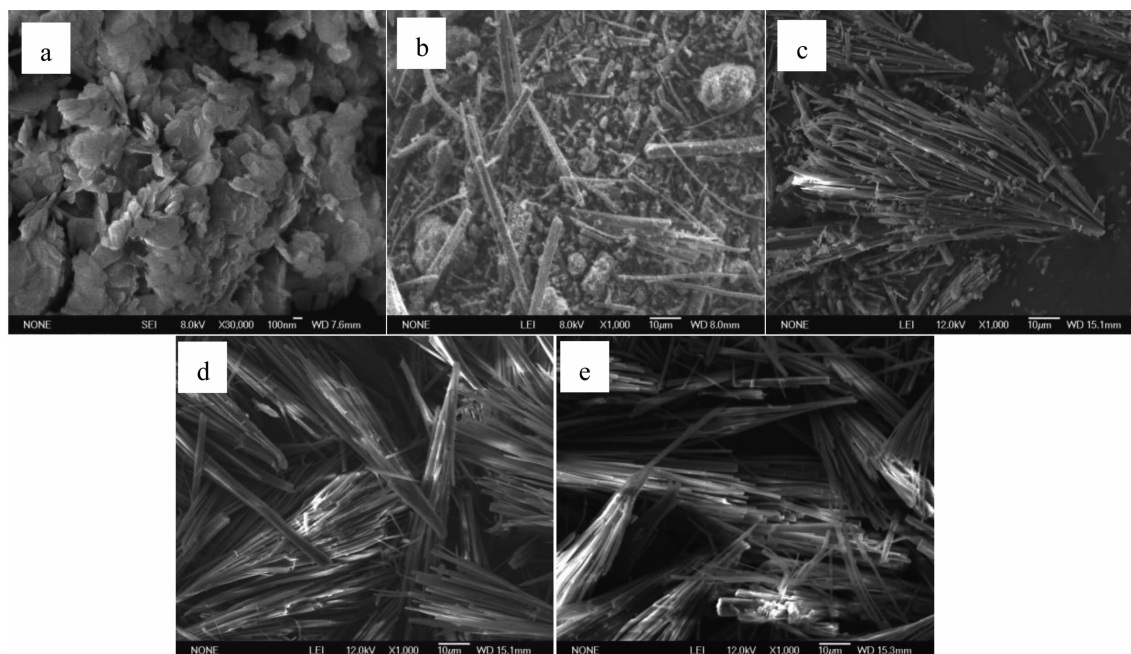
图 4 不同温度下水热反应 5 h 所产物的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the hydrothermal products synthesized at different temperatures

2.3.2 水热时间对晶须形貌的影响

图 5 为镁离子浓度为 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 190 ℃下反应不同时间所得产物的 SEM 照片。由图可见,反应时间为 1 h 时,产物全部为片状,没有针状产品出现;反应时间为 2 h 时,产物中开始出现直径不均匀的针状晶须,但产物仍以片状为主;反应 3 h 时,晶须逐渐发育完全,产物为一端聚集的扇形晶须,晶须直径约为 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$,长径比为 $50\sim 200$,但夹杂少量的片状物;反应 5 h 所得产物为纯净的扇形晶须,外观更加均匀。进一步延长至 20 h 对产物的形貌影响不大。

晶须是一种特殊形态的晶体,其生长有几个明显的阶段,即导致成核的诱导期、作为主生长的初级阶段、二次增厚生长或过生长阶段、减慢或终止生长



(a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, (d) 5 h, (e) 20 h

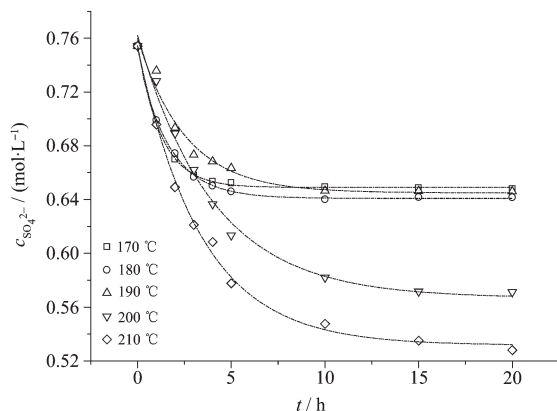
图 5 不同反应时间产物的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the hydrothermal products synthesized at different times

阶段。从动力学角度分析认为,在水热合成反应制备晶须过程中,始终伴随着晶核形成和长大的过程。随着反应时间的延长,溶液中 Mg^{2+} 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 浓度不断降低,过饱和度的减小直接造成了晶须生长速率的降低。因此,反应一段时间后,溶液的过饱和度降低,继续延长时间对晶须的生长已无多大影响。

2.3.3 水热过程晶须的结晶动力学

为了求取水热过程中碱式硫酸镁晶须的生长动力学模型参数,分别测定了 170 °C、180 °C、190 °C、200 °C、210 °C 下反应 1 h、2 h、3 h、5 h、20 h 时反应体系中硫酸根离子浓度,结果见图 6。

图 6 不同温度下 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化Fig.6 Concentration variation of SO_4^{2-} with hydrothermal reaction at different temperature

根据 2.2 所述,对结晶过程而言,有 4 种动力学模型,这 4 种动力学模型可统一写为:

$$-\frac{dc}{dt}=kf(c) \quad (5)$$

将图 6 中的数据分别代入式 5,并假定反应 20 h 的浓度为平衡浓度,利用 MATLAB 软件和 Runge-Kutta 算法对式 5 进行积分,可得

$$g(c)=kt \quad (6)$$

其中 $f(c)$ 、 $g(c)$ 均为浓度 c 的函数。若所代入的动力学模型恰能正确的描述碱式硫酸镁的结晶动力学机理,则用 $g(c)$ 对 t 作图必是一条直线,相关系数 R^2 越接近于 1,模型的吻合性越好,斜率则是速率常数 k 。不同模型的 $g(c) \sim t$ 图的相关系数列于表 1。表 2 为不同温度的结晶动力学模型及速率常数。

分析表 1 和 2 中的数据可知,反应温度为 170、180、190 °C 时的动力学模型分别为 MB-1、MB-2 和 MB-3,结晶机理为多核控制表面生长,结晶速率由表面反应控制。这种机理不需要很高的活化能,机理诱导期短。对应的反应动力学方程分别为:

$$-\frac{dc}{dt}=2.971 \ 4e^{-4}(c_0-c)^{2/3}(c-c_\infty)$$

$$-\frac{dc}{dt}=0.017 \ 16(c_0-c)^{2/3}(c-c_\infty)^2$$

$$-\frac{dc}{dt}=0.988 \ 3(c_0-c)^{2/3}(c-c_\infty)^3$$

表 1 4 种动力学模型的 $g(c)\sim t$ 图的相关系数Table 1 Correlation coefficient R^2 of $g(c)\sim t$ for the four models

Kinetic models	Temperature / $^{\circ}\text{C}$				
	170 $^{\circ}\text{C}$	180 $^{\circ}\text{C}$	190 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	210 $^{\circ}\text{C}$
MA	0.983 4	0.959 9	0.943 3	0.983 7	0.960 7
MB-1	0.987 3	0.955 8	0.930 8	0.980 7	0.954 1
MB-2	0.959 5	0.984 9	0.961 0	0.991 6	0.987 3
MB-3	0.926 1	0.979 3	0.974 0	0.981	0.988 5
MB-4	0.901 9	0.961 8	0.968 9	0.959 8	0.997 3
MC-1	0.982 7	0.952 0	0.928 4	0.977	0.948 65
MC-2	0.960 6	0.980 9	0.960 7	0.991 9	0.986 1
MC-3	0.927 5	0.98	0.974 0	0.982 2	0.998 1
MC-4	0.902 8	0.962 8	0.969 4	0.961 5	0.997 7
MD-1	0.980 8	0.96	0.932 6	0.984 2	0.963 3
MD-2	0.957 6	0.981 0	0.961 5	0.991	0.988 9
MD-3	0.923 3	0.977 9	0.974 0	0.978 1	0.990 1
MD-4	0.900 2	0.959 6	0.967 8	0.956 2	0.996 15

表 2 不同温度的结晶动力学模型及速率常数

Table 2 Kinetic models and rate constants for different temperature

Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Kinetic models	Rate constants k
170	MB-1	2.971e^{-4}
180	MB-2	0.017 16
190	MB-3	0.988 3
200	MC-2	0.019 13
210	MC-3	0.220 5

反应温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 210 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶机理发生了变化, 为单核控制表面生长。此时结晶速率受控于表面反应, 这种机理所需要的活化能较高, 诱导期较长。动力学方程中 $(c_0-c)^{2/3}$ 或 $(c_0-c)^{3/4}$ 项相当于晶体生长可以得到的表面积, $(c-c_{\infty})^p$ 项则相当于溶液的过饱和度, 是结晶反应的推动力。随结晶反应进行, 表面积增大, 过饱和度减小, 这与晶须的生产过程相吻合。其结晶动力学模型分别为 MC-2 和 MC-3, 对应的反应动力学方程分别为:

$$-\frac{dc}{dt}=0.019\ 13(c_0-c)^{3/4}(c-c_{\infty})^2$$

$$-\frac{dc}{dt}=0.220\ 5(c_0-c)^{3/4}(c-c_{\infty})^3$$

3 结 论

通过测定不同温度下 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化, 对 MHSH 晶须的结晶动力学进行了研究。结果表明, 在相对较低的反应温度 170、180、190 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶

动力学模型分别为 MB-1、MB-2 和 MB-3, 是由表面反应控制的多核生长机理; 而在相对较高的反应温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 210 $^{\circ}\text{C}$ 时, 结晶动力学模型分别为 MC-2 和 MC-3, 是由表面反应控制的单核生长机理。

参考文献:

- [1] NAI Xue-Ying(乃学瑛), YE Xiu-Shen(叶秀深), CUI Xiang-Mei(崔香梅), et al. *J. Salt Lake Res.(Yanhu Yanjiu)*, **2005**, **13**(3):22-28
- [2] Sun X T, Shi W T, Xiang L, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2008**, **3**(10):386-389
- [3] HAN Yue-Xin(韩跃新), LI Li-Xia(李丽匣), YIN Wan-Zhong(印万忠), et al. *J. Northeast. Univ.(Dongbei Daxue Xuebao)*, **2009**, **30**(1):133-136
- [4] ZHU Li-Xia(朱黎霞), YUE Tao(岳涛), GAO Shi-Yang(高世扬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(1):99-102
- [5] MA Zhi-Ling(马志岭), JIA Wei(贾巍), GAO Wen-Gui(高文贵), et al. *Inorg. Chem. Ind.(Wujiyan Gongye)*, **2006**, **38**(4):40-41
- [6] Ding Y, Zhang G T, Zhang S Y, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, **12**(10):2845-2852
- [7] LIU Feng(刘峰), XIANG Lan(向兰), JIN Yong(金涌). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2004**, **19**(4):784-788
- [8] Lü X T, Bala H, Li M G, et al. *Colloids Surf. A*, **2007**, **296**(1-3):97-103
- [9] Gao C H, Li X G, Feng L J, et al. *Chem. Eng. J.*, **2009**, **150**(2-3):551-554

- [10]Yan X, Xu D, Xue D. *Acta Mater.*, **2007**,**55** (17):5747-5757
- [11]Tao Y, Gao S H, Zhu L X, et al. *J. Mol. Struct.*, **2002**,**616** (1-3):247-252
- [12]Xiang L, Liu F, Li J. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**,**87**(2-3):424-429
- [13]ZHANG Da-Hai(张大海). *Thisis for the Doctorate Degree of Ocean University of China*(中国海洋大学博士论文). **2004**.
- [14]XUE Jian-Rong(薛建荣). *Thisis for the Master Degree of Inner Mongolia University of Technology*(内蒙古工业大学硕士论文). **2007**.
- [15]LI Wu(李武), GAO Shi-Yang(高世扬). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **1994**,**10**(3):1-3
- [16]YAO Zhan-Li(姚占力), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHU Li-Xia(朱黎霞). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1995**,**3**(4):419-423
- [17]ZHU Li-Xia(朱黎霞), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1997**,**13**(3):258-264
- [18]DUAN He(段鹤), ZHENG Yu-Feng(郑毓峰), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2005**, **54**(4):1659-1664
- [19]WEI Zhong-Qing(魏钟晴), MA Pei-Hua(马培华). *J. Salt Lake Res.(Yanhu Yanjiu)*, 1995,11(4):1-4
- [20]ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), LI Wen-Jun(李文军), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1998**,**14**(3):1-4
- [21]WANG Ping(王萍), SHEN Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(6):1089-1094