

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160045

六方片状氢氧化镁的合成及其第一性原理分析

周永红¹, 范天博¹, 刘露萍¹, 李莉², 李雪³, 郭洪范³, 刘云义³

(¹沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; ²沈阳化工大学计算机科学与技术学院, 辽宁 沈阳 110142;

³辽宁精细化工协同创新中心, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 分别以硝酸镁和氯化镁为原料, 氨气为沉淀剂, 采用一步水热法制备六方片状氢氧化镁, 并利用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对产品进行表征。采用第一原理赝势平面波方法, 对氢氧化镁的各个经常显露面的能量、电子结构和布居数进行理论计算。结果表明, p 轨道对氢氧化镁晶体各表面的结构稳定性起着主导作用, 氢氧化镁晶体 (001) 面的总能量较低, O—Mg 和 H—Mg 键的结合力较强, 存在热力学稳定性, 会成为顽强显露晶面, 较好地解释了氢氧化镁六方片状形貌的成因。

关键词: 氢氧化镁; 合成; 第一性原理; 表面; 化学键力; 形态学

中图分类号: TQ 115

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 09—3843—07

Preparation of hexagonal plates of magnesium hydroxide and mechanism analysis with first principles

ZHOU Yonghong¹, FAN Tianbo¹, LIU Luping¹, LI Li², LI Xue³, GUO Hongfan³, LIU Yunyi³

(¹College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China;

²College of Computer Science and Technology, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China;

³Liao-Ning Co-Innovation Center of Fine Chemical Industry, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Hexagonal plates of magnesium hydroxide were prepared by one-step hydrothermal method with magnesium nitrate or magnesium chloride as starting materials and gaseous ammonia as precipitator. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray powder diffraction (XRD) were employed to characterize the products. The energy, electronic structures and population of exposing plane of all developing facets in the magnesium hydroxide crystals were calculated by the first principle methods based on plane wave pseudo-potential theory. The results showed that the P track played a leading role to maintain lattice structure stability of magnesium hydroxide planes. Total surface energy of (001) plane was lower than all the others, while bonding strength of O—Mg bond and H—Mg bond were strong. Thus, (001) plane had a higher thermodynamic stability, giving a reasonable explanation for morphology of hexagonal plates of magnesium hydroxide.

Key words: magnesium hydroxide; synthesis; first principles; surface; chemical bond force; morphology

2016-01-11 收到初稿, 2016-04-19 收到修改稿。

联系人: 范天博。第一作者: 周永红 (1991—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61102041); 国家科技支撑计划项目 (2013BAB09B01); 辽宁省高校创新团队支撑计划 (LT2013010); 辽宁省教育厅项目 (L2013169); 辽宁省精细化工协同创新中心资助项目。

Received date: 2016-01-11.

Corresponding author: Prof. FAN Tianbo, eftb@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (61102041), the National Science-technology Support Plan Projects (2013BAB09B01), the Program for Liaoning Innovative Research Team in University (LT2013010), the Item of Liaoning Province (L2013169) and the Project of Liao-Ning Co-Innovation Center of Fine Chemical Industry.

引 言

近年来,随着人类环境保护意识的逐渐增强以及有关环境法律、法规的制定,限制了含卤阻燃剂的发展^[1]。而氢氧化镁作为无卤阻燃剂,以其阻燃、抑烟、无毒、分解温度较高、热稳定性好等优点,已成为当前国内外开发和研究的热点^[2-4]。作为添加型阻燃剂,氢氧化镁晶体微观形貌和表面性质将直接影响添加产品的阻燃性能和力学性能^[5-6]。目前,各位学者都在极力研制具有高附加值、形貌规整、分散性较好的纳米级氢氧化镁。由于在不同生成条件下,氢氧化镁晶胞的各个表面生长速率存在各向异性,因而氢氧化镁的形貌具有多样性,要找到具有稳定形貌的氢氧化镁,首先需明确其晶体的表面微观性质。

目前,应用较多的为负离子配位多面体生长理论,结合 SEM 和 XRD 等表征手段对氢氧化镁晶体的表面微观性质进行了研究。赵卓雅等^[7]研究了以工业氢氧化镁为原料水热反应制备六角片状氢氧化镁的工艺条件并解释了(001)晶面显露的成因。吴健松等^[8]运用负离子配位多面体理论解释了多元醇法及镁盐过饱和度法的人工可控氢氧化镁晶须生长过程。王杰等^[9]研究了氯化镁和氢氧化钠制备氢氧化镁晶须的过程中添加硬脂酸锌和氯化铁的作用,并解释晶须的成因。虽然对氢氧化镁的制备和成因的相关报道较多,但尚未见从微观角度,运用第一性原理分析其晶体结晶习性的研究报道。

第一性原理是运用量子力学原理,从具体要求出发,经过近似处理后直接求解薛定谔方程的算法,在研究晶体的稳态构型^[10-12]、热力学性质^[13]、光学特性^[14-15]和吸附特性^[16-18]等领域具有广泛应用。本文研究了一步水热法制备氢氧化镁过程中镁盐和温度对其形貌的影响,并运用第一性原理对氢氧化镁晶体的表面性质展开理论研究,用 CASTEP 程序对氢氧化镁的各个经常显露面族——(001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111)和(201)面的稳定性、表面键力及电子结构等进行理论计算,所得结果为氢氧化镁晶体微观性质的研究提供了有益的理论参考,较好地解释了六方片状氢氧化镁的成因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯),天津市大茂化学试剂厂;六水硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

分析纯),天津市大茂化学试剂厂;氨气(NH_3),沈阳盛兴气体有限公司。

GCF-1F 型高压反应釜,大连自控设备厂;德国 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD);日本 JSM-6360LV 扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)。

1.2 实验步骤

将 200 ml 镁离子浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的镁盐溶液加入容量为 1 L 的高压反应釜中,将反应釜密闭后,升温至设定温度并搅拌。使用高压反应釜配套的微型液氨钢瓶将氨气通入高压釜内,测量通氨前后液氨钢瓶的质量差,当通入釜内的氨气质量达到 9 g 时通氨结束。此后在 120°C 下恒温搅拌陈化 2 h,再经冷却、过滤、洗涤,在 100°C 下真空干燥 10 h 得到氢氧化镁产品,并对其表征。

2 实验结果与讨论

图 1 和图 2 分别为不同镁盐在不同温度下制得的氢氧化镁产品的 SEM 图和 XRD 谱图。

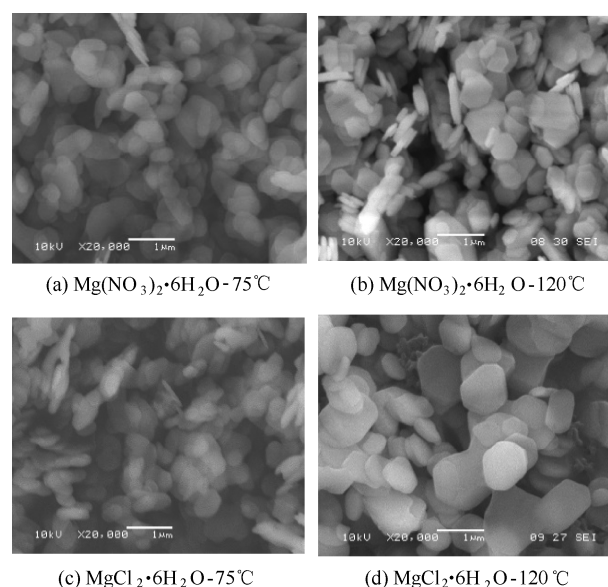


图 1 不同镁盐所得样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of products with different magnesium salt

由图 1 和图 2 可见,不同镁盐在不同的温度下得到的样品均成片状且 XRD 谱图峰形尖锐,无杂质峰,表明样品纯度高,结晶度好^[19]。温度为 120°C 条件下得到的产品形貌均呈现较规整的六方片状且 XRD 谱图中(001)面的峰强均较其他各显露面族高。温度为 75°C 时,产品的形貌虽然呈现片状结构,但不规整,XRD 谱图中(001)和(101)面的峰强相近且均较其他各显露面族高。从 XRD

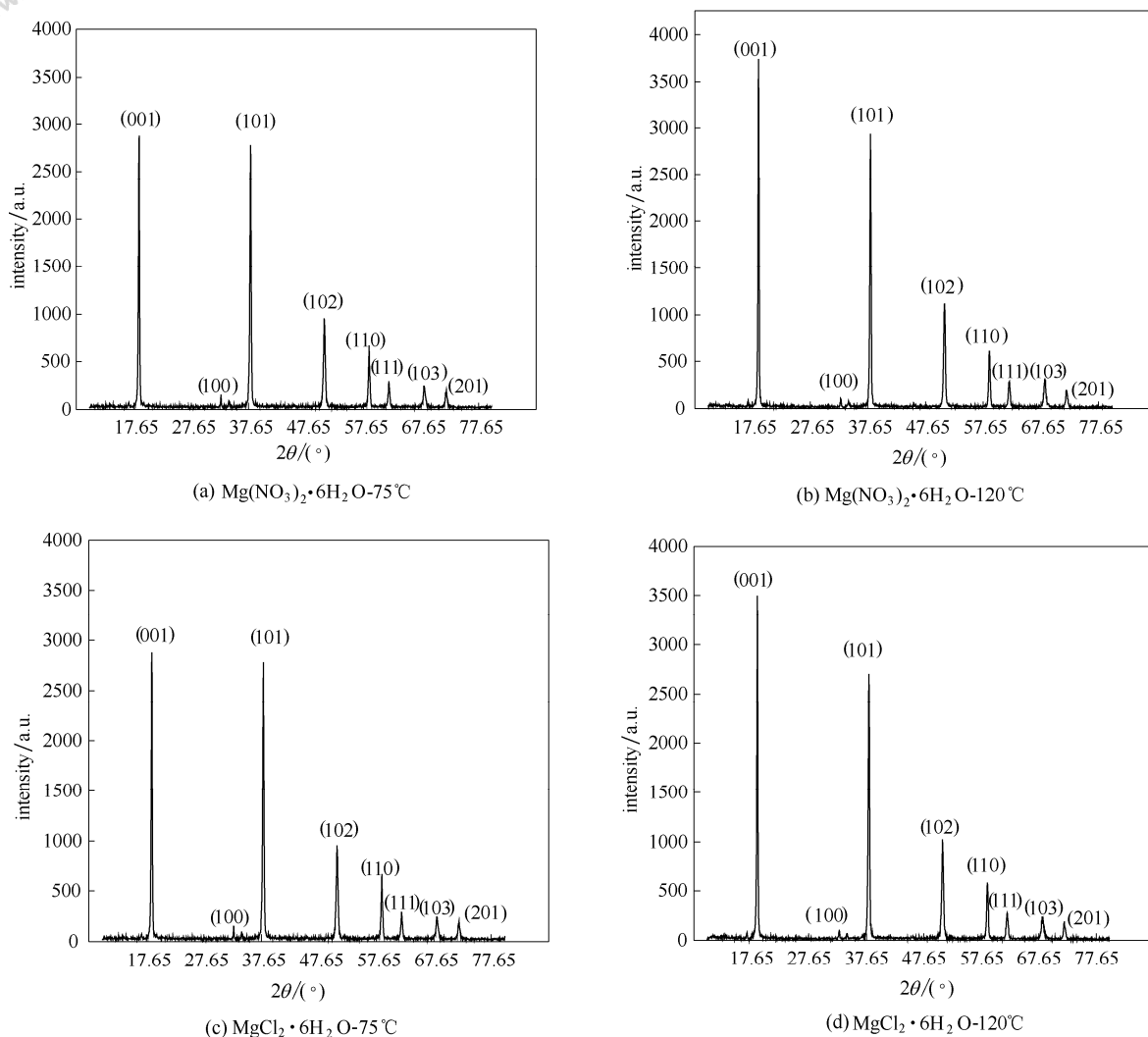


图2 不同镁盐所得样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of products with different magnesium salt

谱图结合 SEM 图片可见, 在 (001) 面峰值高的情况下, 产品的形貌会呈现规则的六方片状。这是由于在高温水热条件下, 晶体生长是在非受迫的情况下进行的, 晶体的生长驱动力主要为晶粒晶界能的减少及扩散效应, 所以晶体可以自由生长, 晶体各面族的生长习性可以得到充分的显露^[20-22]。因此, 在高温水热条件下, 溶液体系对氢氧化镁的影响较弱, 有利于对晶体生长机理的研究。

3 生长机理分析

3.1 计算模型与方法

氢氧化镁晶体数据由无机晶体结构数据库 (inorganic crystal structure database, ICSD) 获得, 序列号为 34401。氢氧化镁属六方晶系, 所属空间群为 P-3M1, 其分子结构的晶胞参数为 $a = b = 3.142$,

$c = 4.766$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。分别构建氢氧化镁及其 (001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111) 和 (201) 面真空 slab 计算模型。

计算采用 CASTEP 程序, 在广义梯度近似 (GGA) 方法中 PBE 函数下进行, 对氢氧化镁及其 (001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111) 和 (201) 面真空 slab 计算模型进行几何优化。为了保证 Z 方向原子层不相互作用, 必须要有足够厚的真空层, 一般认为, 真空厚度为 1 nm 以上能满足要求^[23]。本文真空 slab 的真空层厚度均设为 1.8 nm。采用 Pulay 密度混合方案进行结构优化, 波函数在 BFGS 方法下进行, 计算考虑精度与效率, 将所有的 SCF tolerance 设定为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 设定 Energy cutoff 为 260.00 eV, Max.force 为 $0.05 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$, Max.displacement 为

0.002 Å (1 Å = 0.1 nm), Max.stress 为 0.1 GPa。

3.2 能量分析

采用 GGA-PBE 函数计算出的氢氧化镁(001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111)和(201)面的费米能级以及本文作者所在实验组计算出的氢氧化镁各表面的表面能^[24]如表 1 所示。CASTEP 程序计算出氢氧化镁(001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111)和(201)面的理想生长形态如图 3 所示。

表 1 氢氧化镁各表面的费米能级和表面能

Table 1 Fermi energies and surface energies of magnesium hydroxide

hkl	$E_{\text{fermi}}/\text{eV}$	$E_{\text{surf}}/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
001	-2.36619	-2.2932
100	-3.38829	-1.4102
101	-4.39531	-1.6869
110	-6.26373	-1.2277
102	-4.63979	-1.8156
103	-4.88644	-1.8347
111	-5.45671	-1.2346
201	-5.35375	-1.4862

Note: 1 cal = 4.18 J.

由表 1 可见, 表面能最高的(110)面的费米能级最低, 即氢氧化镁(110)面的总能量最高, 结构不稳定, 晶体生长驱动力大, 生长速率较快, 更容易被新生晶面叠合而消失。表面能最低的(001)面的费米能级能最高, 即氢氧化镁(001)面的总能量较低, 存在热力学稳定性, 在氢氧化镁晶体生长过程中, 其生长基元就不容易与之结合, 最终(001)面成为顽强显露晶面。费米能级的大小关系为 $E_{\text{fermi}}(001) > E_{\text{fermi}}(100) > E_{\text{fermi}}(101) > E_{\text{fermi}}(102) > E_{\text{fermi}}(103) > E_{\text{fermi}}(201) > E_{\text{fermi}}(111) > E_{\text{fermi}}(110)$, 可以推测(100)、(101)、(102)、(103)、(201)和(111)面前线价电子的活性性较(001)面低, 但远远高于(110)的活性。根据费米能级和表面能的大小关系仍可得知氢氧化镁的(100)、(101)会成为偶尔显露面。由图 3 可见, 氢氧化镁(001)面的理想生长形态为规则六方片状, 而(100)和(101)面的理想生长形貌为不规则六边形片状, 可以推测长大后的氢氧化镁大部分会呈现六方片状, 但其中会掺杂着不规则的六边形片状, 这与图 1 所示的氢氧化镁晶体的形貌基本一致。

3.3 态密度分析

为了进一步从电子结构角度说明氢氧化镁晶

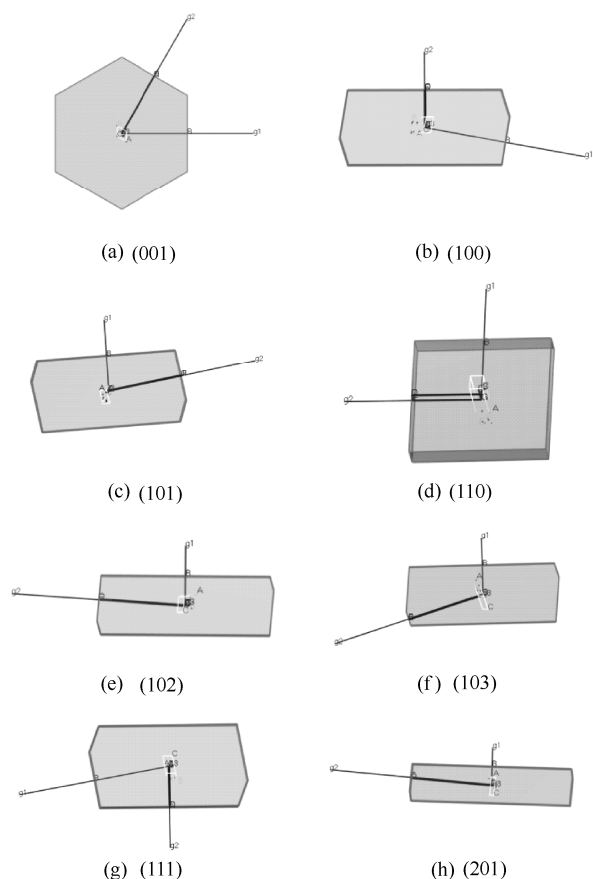


图 3 氢氧化镁各晶面的理想生长形貌

Fig.3 Ideal growth morphology of each crystal magnesium hydroxide

体各表面结构的稳定性差异, 本文计算了氢氧化镁(001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111)和(201)面的态密度, 结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 氢氧化镁(001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、(111)和(201)面的态密度图的各能区的能量分布范围、峰数和峰值等均存在不同程度的差异, 价电子态密度主要有 s 和 p 分波态密度构成, p 轨道处在价带的高能端, s 轨道处于价带的低能端, 其中绝大部分由 p 轨道贡献, 表明 p 轨道对氢氧化镁各表面的结构稳定性起着主导作用。表面原子层上的电荷面密度 $\text{Mg}(\text{OH})_2(110)$ 最低, $\text{Mg}(\text{OH})_2(001)$ 最高。可以看出, 正是氢氧化镁各表面层的电子态密度的变化引起了其表面结构稳定性的差异。

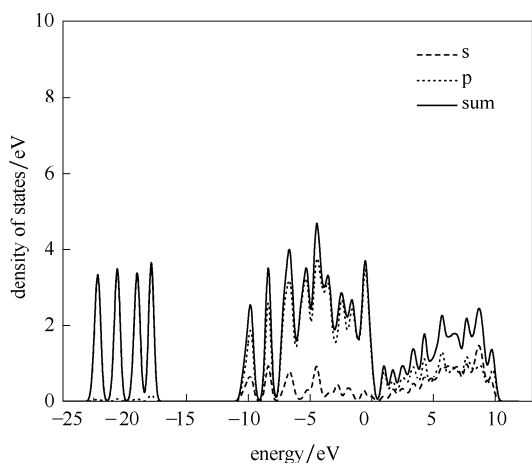
3.4 布居分析

布居是指电子在各原子轨道上的分布, 分析布居数, 可以了解分子中原子的成键情况, 通常分别按原子布居和键布居来进行讨论^[25]。本文计算了氢氧化镁(001)、(100)、(101)、(110)、(102)、(103)、

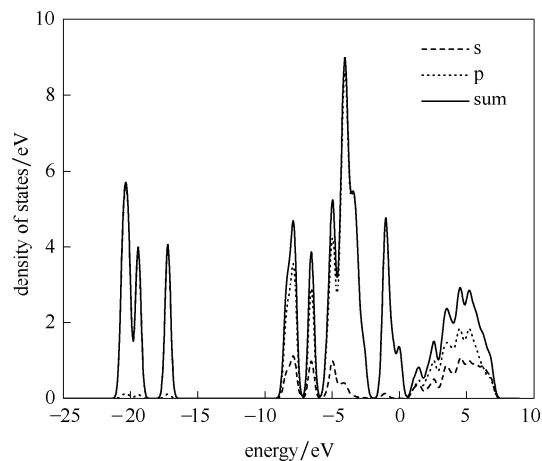
(111) 和 (201) 面真空 slab 模型的原子布居数和键布居数。各真空 slab 模型的原子布居数和键布居数分别如表 2 所示。

由表 2 可见, (001) 面的 H 和 Mg 原子的布居数最高, 其余各面族的 H 和 Mg 原子的布居数均较

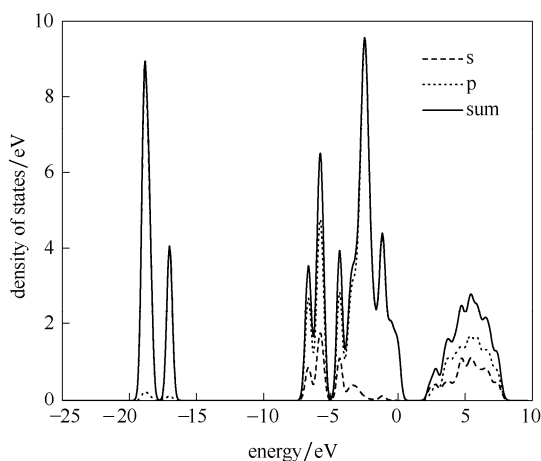
氢氧化镁体相的小, 而 (001) 面的 O 原子的布居数最小且其余各面族的 O 原子的布居数均较氢氧化镁体相的大。计算结果表明, 除 (001) 面外, 其余各面族的电子云分布的定域化, 或者说是离子化特征较体相内部更显著^[26]。



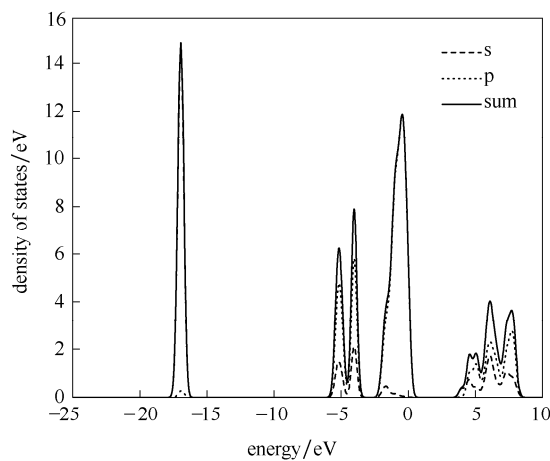
(a) (001)



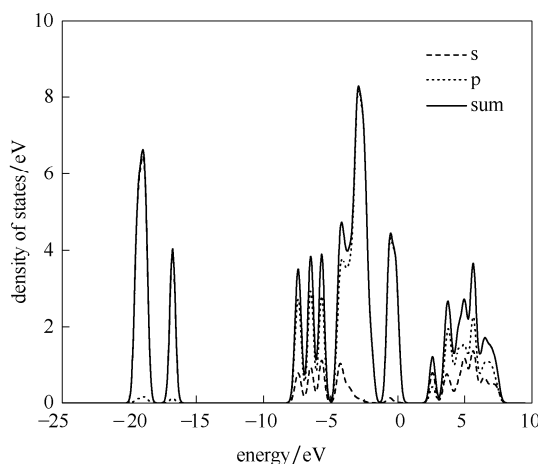
(b) (100)



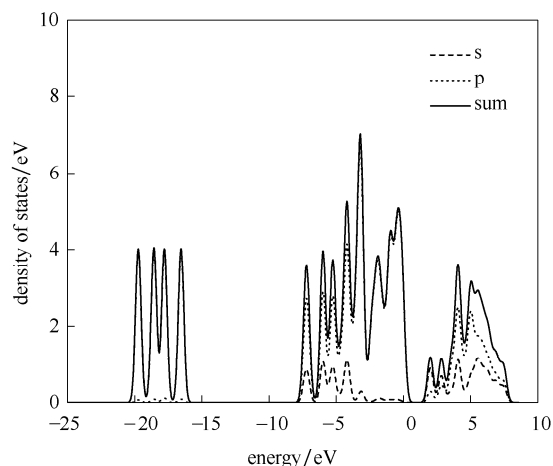
(c) (101)



(d) (110)



(e) (102)



(f) (103)

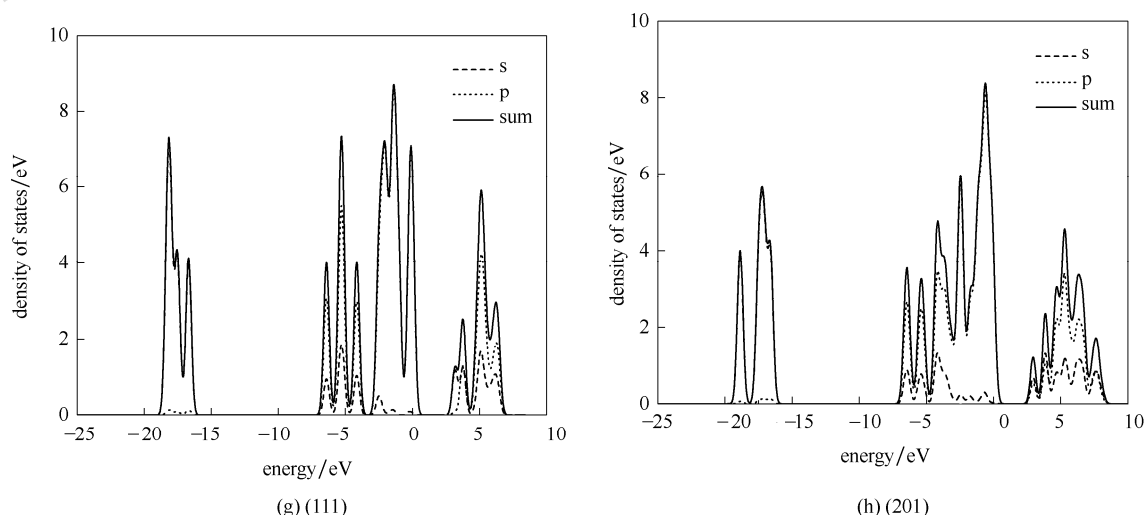


图 4 氢氧化镁各表面真空 slab 模型的态密度图

Fig.4 Density of states of magnesium hydroxide and its surface slab models

表 2 氢氧化镁各表面的布居数

Table 2 Population of magnesium hydroxide and its surface

hkl	H	O	Mg	O—Mg	H—Mg
magnesium hydroxide	0.6200	7.1200	6.5200	-1.5200	-0.2400
001	0.6375	6.9225	6.8800	-2.1100	-0.2100
100	0.5750	7.1675	6.5200	-1.0533	-0.1267
101	0.6050	7.1600	6.4700	-1.1600	-0.1840
110	0.5550	7.2150	6.4550	-0.8700	-0.0650
102	0.5700	7.1725	6.5100	-1.0700	-0.1180
103	0.5850	7.1625	6.5050	-1.1920	-0.1775
111	0.5475	7.2125	6.4750	-0.9400	-0.0900
201	0.5775	7.1825	6.4750	-1.4625	-0.1775

由表 2 中键布居数可见, 氢氧化镁 (001) 面的 O—Mg 和 H—Mg 键的平均键布居数的绝对值最大, 而且高于氢氧化镁体相 O—Mg 和 H—Mg 键的平均键布居数的绝对值; 其余各表面的 O—Mg 和 H—Mg 键的平均键布居数的绝对值均高于氢氧化镁体相的 O—Mg 和 H—Mg 键。计算结果表明, 氢氧化镁 (001) 面的 O—Mg 和 H—Mg 键的结合力较强。因此氢氧化镁 (001) 面的结构比较稳定, 在晶体生长过程中 (001) 面会顽强显露, 根据图 3 氢氧化镁 (001) 晶面的理想生长形貌可以推断氢氧化镁的形貌会以六方片状为主, 与图 1 所示的氢氧化镁晶体的形貌基本一致。

4 结 论

(1) 分别以硝酸镁和氯化镁为原料, 在封闭高压反应釜中, 在不同温度下进行了氢氧化镁的合

成研究。从 XRD 和 SEM 表征分析可见, 随着温度的升高 (001) 面显露逐渐增多, (101) 面生长受到限制, 其形貌均呈现六方片状结构。

(2) 费米能级和表面能的计算结果表明, 氢氧化镁晶体 (110) 面的总能量最高, 结构不稳定, 更容易被新生晶面叠合而消失, 而 (001) 面的总能量较低, 存在热力学稳定性, 成为顽强显露晶面。

(3) 态密度计算结果表明, p 轨道对氢氧化镁各表面的结构稳定性起着主导作用, 氢氧化镁各表面层的电子态密度的变化引起了其表面结构稳定性的差异。

(4) 布居数计算结果表明, 除氢氧化镁 (001) 面外, 其余各面族的电子云分布的定域化均较体相内部显著。(001) 面的 O—Mg 和 H—Mg 键的结合力较强, 结构比较稳定, 在晶体生长过程中 (001) 面会顽强显露。

References

- [1] LI X, MA G B, LIU Y Y, *et al.* Synthesis and characterization of magnesium hydroxide using a bubbling setup [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48** (2): 763-768.
- [2] 徐林林, 张华, 杜喜玲, 等. 纳米氢氧化镁的合成及其形貌控制 [J]. *无机化学学报*, 2009, **25** (10): 1729-1735.
XU L L, ZHANG H, DU X L, *et al.* Synthesis and morphology control of nano-scaled magnesium hydroxide [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25** (10), 1729-1735.
- [3] 冯霞, 刘有智, 申红艳, 等. 超细氢氧化镁阻燃剂的研究现状 [J]. *塑料工业*, 2013, **41** (2): 7-10.
FENG X, LIU Y Z, SHEN H Y, *et al.* Research progress of superfine magnesium hydroxide flame retardant [J]. *China Plastics Industry*, 2013, **41** (2): 7-10.
- [4] 苏明阳, 王海军, 唐林生. 氢氧化镁阻燃剂的应用现状及研究进

- 展 [J]. 当代化工, 2015, **44** (1): 114-116.
- SU M Y, WANG H J, TANG L S. Application situation and research progress of magnesium hydroxide flame retardants [J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, **44** (1): 114-116.
- [5] 俞振海, 卢晗峰, 王春来, 等. 高填充量下氢氧化镁粒子尺寸对其填充聚丙烯材料性能影响 [J]. 高校化学工程学报, 2010, **24** (5): 881-886.
- YU Z H, LU H F, WANG C L, *et al.* Effects of particle size on the properties of $Mg(OH)_2$ -filled polypropylene with high filler content [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, **24** (5): 881-886.
- [6] 刘立华, 陈建铭, 宋云华, 等. 纳米氢氧化镁阻燃剂在软质 PVC 中的应用研究 [J]. 高校化学工程学报, 2004, **18** (3): 339-343.
- LIU L H, CHEN J M, SONG Y H, *et al.* Application of nano-sized magnesium hydroxide flame retardant in flexible PVC [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004, **18** (3): 339-343.
- [7] 赵卓雅, 李祥高, 王世荣, 等. 六角片状氢氧化镁(001)晶面优先生长条件的研究 [J]. 人工晶体学报, 2014, **43** (7): 1611-1619.
- ZHAO Z Y, LI X G, WANG S R, *et al.* Study on the priority growth of (001) plane of hexagonal magnesium hydroxide [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, **43** (7): 1611-1619.
- [8] 吴健松, 梁海群. 人工可控氢氧化镁晶须生长 [J]. 人工晶体学报, 2013, **42** (2): 299-304.
- WU J S, LIANG H Q. Artificial controlled crystal growth of magnesium hydroxide whisker [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, **42** (2): 299-304.
- [9] 王杰, 张保林, 陈可可, 等. 氢氧化镁晶须的制备及其生长机理探讨 [J]. 人工晶体学报, 2012, **41** (3): 703-707.
- WANG J, ZHANG B L, CHEN K K, *et al.* Preparation and growth mechanism of hydroxide whisker [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, **41** (3): 703-707.
- [10] YANG Z H, TAN S C, HUANG Y Q, *et al.* First-principles study on doping effect of Sn in BiF_3 as cathode materials for Li-ion battery [J]. Current Applied Physics, 2016, **16**: 12-19.
- [11] 赵晗, 周丽娜, 魏东山, 等. 石墨炔类结构储锂性能的第一性原理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2014, **35** (8): 1731-1738.
- ZHAO H, ZHOU L N, WEI D S, *et al.* Lithium storage on extended graphynes: predicted by DFT calculations [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, **35** (8): 1731-1738.
- [12] 贾金乾, 解学佳, 梁镇海, 等. Ti 掺杂 SnO_2 半导体固溶体的第一性原理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2012, **33** (5): 1050-1056.
- JIA J Q, XIE X J, LIANG Z H, *et al.* First-principles study of Ti-doped SnO_2 semiconductor solid solutions [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, **33** (5): 1050-1056.
- [13] 阴慧琴, 王坤, 刘文冠, 等. Li-CrF₃ 二元系的热力学模拟 [J]. 高等学校化学学报, 2014, **35** (12): 2668-2673.
- YIN H Q, WANG K, LIU W G, *et al.* Thermodynamic modeling of the Li-CrF₃ binary system [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, **35** (12): 2668-2673.
- [14] YAN W L, SYGNATOWICZ M, LU G H, *et al.* First-principles study on surface stability of tantalum carbides [J]. Surface Science, 2016, **644**: 24-28.
- [15] FENG L, JIANG W F, ZHENG S B, *et al.* A first-principles study on CrZrMnGa [J]. Original Paper, 2015, **28**: 1871-1873.
- [16] 王艳, 张小超, 赵丽军, 等. 采用第一性原理研究非金属掺杂 $BiOCl$ 的电子结构和光吸收性质 [J]. 高等学校化学学报, 2014, **35** (12): 2624-2631.
- WANG Y, ZHANG X C, ZHAO L J, *et al.* First principles calculations on electronic structures and optical absorption properties of non-metal doped $BiOCl$ [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, **35** (12): 2624-2631.
- [17] LIU X, WEN Y W, CHEN Z Z, *et al.* A first-principles study of sodium adsorption and diffusion on phosphorene [J]. Royal Society of Chemistry, 2015, **17**: 16389-16404.
- [18] 何朝政, 王会, 淮丽媛, 等. NO 在氧预吸附 Ir(100)表面吸附和解离的第一性原理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2013, **34** (4): 946-951.
- HE C Z, WANG H, HUAI L Y, *et al.* First-principles study on NO adsorption and dissociation on O-predosed Ir(100) [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, **34** (4): 946-951.
- [19] 徐宇桑, 陈建铭, 宋云华. 水热控制合成球形碱式磷酸铁及生长机理研究 [J]. 人工晶体学报, 2013, **42** (9): 1758-1761.
- XU Y S, CHEN J M, SONG Y H. Study on growth mechanism of spherical $Fe_3(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$ synthesized by hydrothermal control method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, **42** (9): 1758-1761.
- [20] 高传慧, 王传兴, 许军, 等. 碱式硫酸镁晶须水热过程结晶动力学研究 [J]. 无机化学学报, 2012, **28** (10): 2201-2202.
- GAO C H, WANG C X, XU J, *et al.* Hydrothermal crystallization kinetics of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, **28** (10): 2201-2202.
- [21] 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), 1994, **24** (4): 349-355.
- ZHONG W Z, LIU G Z, SHI E W, *et al.* Crystals under hydrothermal conditions and formation mechanism of crystal growth [J]. Science in China (Series B), 1994, **24** (4): 349-355.
- [22] JUN Y W, CHOI J S, CHEON J. Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, **45**: 3429-3430.
- [23] 张新明, 刘建才, 唐建国, 等. 铝晶体自由表面的稳定性计算 [J]. 中国有色金属学报, 2009, **19** (10): 1759-1765.
- ZHANG X M, LIU J C, TANG J G, *et al.* Calculation of stability of free surfaces in aluminum crystal [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, **19** (10): 1759-1765.
- [24] 范天博, 王怀士, 张研, 等. 高温体系合成六方片状氢氧化镁晶体生长机理的研究 [J]. 人工晶体学报, 2014, **43** (9): 2276-2280.
- FAN T B, WANG H S, ZHANG Y, *et al.* Study on growth mechanism of hexagonal flake magnesium hydroxide crystal synthesized under high temperature systems [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, **43** (9): 2276-2280.
- [25] 张冬云, 张培新, 宋申华, 等. 镍镁掺杂 $LiFePO_4$ 的电子结构 [J]. 中国有色金属学报, 2012, **22** (8): 2317-2325.
- ZHANG D Y, ZHANG P X, SONG S H, *et al.* Electronic structure of $LiFePO_4$ doped with Ni and Mg [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, **22** (8): 2317-2325.
- [26] 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 [J]. 中国有色金属学报, 2009, **19** (1): 179-188.
- WU Z P, YIN Z L, CHEN Q Y, *et al.* CASTEP calculation of surface property of gibbsite and analysis of crystal surface combination [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, **19** (1): 179-188.