

CoTiO₃ 微晶水热生长机理及结晶动力学研究

卢 靖* 黄剑锋 曹丽云 郑钦文

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 采用水热法以 TiCl₃ 和 Co(CH₃COO)₂·4H₂O 为主要原料制备出 CoTiO₃ 微晶。利用 X 射线衍射、透射电子显微镜对产物进行表征, 重点研究了晶体的生长规律及结晶动力学。结果表明水热条件下 CoTiO₃ 晶体的生长过程是: 水热温度为 220 °C 时, 晶核首先析出并沿平面铺展; 随着反应时间的延长或水热温度的升高, 晶核逐渐长大形成类似六边形的片状晶粒; 280 °C 时晶粒开始沿垂直于片层的方向逐层堆积生长, 最终形成菱面体晶粒。结晶动力学研究显示: 水热条件下, CoTiO₃ 晶体成核速率及生长速率均随温度升高而增长, 其成核活化能和表观生长活化能分别为 89.18 kJ·mol⁻¹ 和 50.56 kJ·mol⁻¹。

关键词: 钛酸钴; 水热法; 晶体生长; 结晶动力学

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)01-0069-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.038

CoTiO₃ Growth Mechanism and Crystallization Kinetics under Hydrothermal Conditions

LU Jing* HUANG Jian-Feng CAO Li-Yun ZHENG Qin-Wen

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education,
Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: CoTiO₃ microcrystals were prepared by hydrothermal method using TiCl₃ and Co(CH₃COO)₂ as raw reactants. The crystal growth mechanism and crystallization kinetics of CoTiO₃ under hydrothermal circumstances were detailed investigated via XRD and TEM. The results showed that CoTiO₃ nuclei precipitated from the precursor at 220 °C, and firstly grew up into hexagonal flake grain with temperature and reaction hours increased. Later, the hexagonal flakes began to stacking one by one along the *c* axis, forming ilmenite-type rhombohedron grain at 280 °C. Crystallization kinetics research revealed that, both the nucleation rate and growth rate of CoTiO₃ grain increased with increase of the hydrothermal temperature. The activation energies of CoTiO₃ nucleation and crystal growth are 89.18 kJ·mol⁻¹ and 50.56 kJ·mol⁻¹, respectively.

Key words: CoTiO₃; hydrothermal method; crystal growth; crystallization kinetics

0 引 言

钛酸钴(CoTiO₃)属于三方晶系、钛铁矿晶型,由刚玉结构(Al₂O₃)衍生而来,其晶格中 Co²⁺和 Ti⁴⁺分别置换刚玉结构中的 Al³⁺,且 Co 层和 Ti 层交替排列形成菱面体晶粒^[1-2]。

CoTiO₃ 比较传统的应用是高性能无机颜料,近

年来其优异的功能性引起了人们的重视,现有研究已充分证实 CoTiO₃ 在汽油脱硫催化^[3]、气敏探针^[4-6]等方面具有独特的性能优势和巨大的应用前景。因此,制备高性能的 CoTiO₃ 微晶一直是人们研究的热点。例如,高文元等以 Co₂O₃ 和 TiO₂ 为原料采用高能球磨的机械力化学反应合成出 CoTiO₃ 纳米晶^[7]。Nagarajan 研究组选用二价金属 (Mn, Fe, Co, Ni 和

收稿日期: 2012-06-28。收修稿日期: 2012-08-28。

国家自然科学基金(No.50772063),陕西科技大学博士科研启动基金(No.BJ12-11)和陕西科技大学校级课题(No.ZX11-12)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lujing@sust.edu.cn

Cd)的卤盐与钛酸钾的草酸溶液进行共沉淀反应,煅烧后得到 CoTiO_3 ^[8]。采用 Pechini 法,以金属氧化物或盐溶液与 α -羟基酸混合制备前驱体,可制得尺寸在 20~50 nm 的 CoTiO_3 粉体^[9]。此外,水热法由于工艺简单、产物结构多样、节省能源等优势受到研究者的重视,Sun 等以酞酸丁酯、六水硝酸钴、环己烷和聚氧乙烯脂肪醇为原料,配制成碱性溶胶随后进行水热处理,得到了六角孔结构的钛氧化合物^[10]。Nakamura 研究小组采用此法,成功制备出粒径约 1 μm 的 CoTiO_3 粉体,并研究了前驱体组成对产物的影响^[11]。 CoTiO_3 微晶的制备问题虽然已得到初步解决,但相关反应原理还处于探索阶段,特别是水热条件下 CoTiO_3 晶体的生长机理尚不明确,本文在水热制备 CoTiO_3 微晶的基础上,着重分析晶体的生长规律,并研究其结晶动力学特征。

1 实验部分

1.1 水热法制备 CoTiO_3 微晶

以分析纯的 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 TiCl_3 -HCl 溶液为原料,去离子水为介质,配置 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{Co}}=1:1$, $c_{\text{Ti}^{3+}}=c_{\text{Co}^{2+}}=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的前驱体溶液,用分析纯 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节前驱体溶液 pH 值至 8.0,随后按 67% 的填充比将适量的溶液转移到带特氟隆内衬的反应釜中,在设定的温度下反应一定时间。待反应结束后随炉冷却至室温,粉体通过离心分离,然后分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,在电热鼓风干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 8 h 即得到产物。

1.2 产物的表征

用 Rigaku 公司生产 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定粉体的物相组成, $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线 $\lambda=0.154 \text{ 056 nm}$; 用日本 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM) 观察微晶的微观形貌,操作电压 200 kV。

1.3 结晶动力学研究

采用 X 射线衍射仪对产物进行物相表征,根据产物 XRD 图中的 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)和(214)晶面的特征衍射峰强度之和计算其相对结晶度 R_c ,计算公式如(1)所示:

$$R_c = \sum I_j / \sum I_s \times 100\% \quad (1)$$

其中, s :所有样品中特征峰强度之和最高的样品; j :其余样品; I :特征峰的绝对强度, $\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

晶化曲线以样品的相对结晶度及相应的结晶

时间绘出曲线。将晶化曲线迅速上升段进行计算机模拟,曲线外延至结晶度为零时对应的时间为晶体成核的诱导期 t_0 ,其倒数 $1/t_0$ 为晶体的成核速率 v_n ,晶化曲线迅速上升段的斜率为晶体的生成速率 v_g ,由不同温度下晶体的成核速率及生长速率,按照阿仑尼乌斯方程计算得出晶体的表观成核活化能 E_n 和表观生长活化能 E_g ^[12]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 是前驱体中 $n_{\text{Ti}^{3+}}:n_{\text{Co}^{2+}}=1:1$, 介质 pH=8.0,不同水热温度反应 24 h 所制备粉体的 XRD 图。从图中可以看出,随着水热温度的升高, CoTiO_3 粉体的衍射峰强度逐渐增强并变得尖锐,说明晶体的结晶程度在逐渐提高,晶粒有长大的趋势。当水热温度在 240 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,只有很少量的 CoTiO_3 晶体生成,且产物中含有 Co_2TiO_4 杂相。260 $^{\circ}\text{C}$ 时,(012)(024)(116)晶面的衍射峰开始显现,但 Co_2TiO_4 依然存在。水热温度达到 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,衍射峰强度显著提高,与标准图谱对照可知,产物为纯净 CoTiO_3 晶体,其 PDF No.15-0866。此外,样品衍射峰有一个明显的特征:水热温度小于 260 $^{\circ}\text{C}$ 时,(110)晶面衍射峰最强,而温度为 280 $^{\circ}\text{C}$ 时,(104) 晶面衍射峰转变为最强峰,这一信息反映出晶体在不同水热环境中取向生长的特征,即温度较低时平面生长,温度较高时沿 c 轴方向生长^[13]。

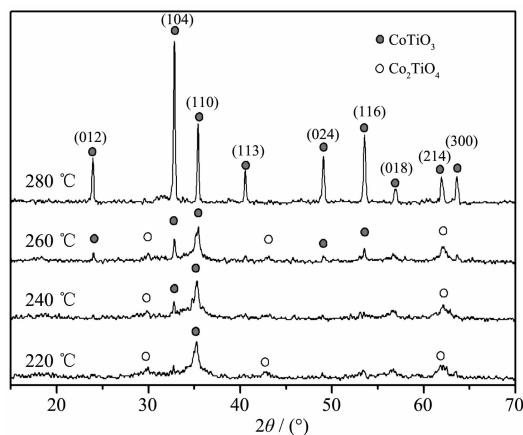


图 1 不同水热温度制备 CoTiO_3 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of CoTiO_3 prepared at different hydrothermal temperature

图 2 为水热温度 280 $^{\circ}\text{C}$,保温不同时间所制备粉体的 XRD 图。从图中可以看出:随着反应时间的延长,粉体的衍射峰强度增大,说明晶粒逐渐长大

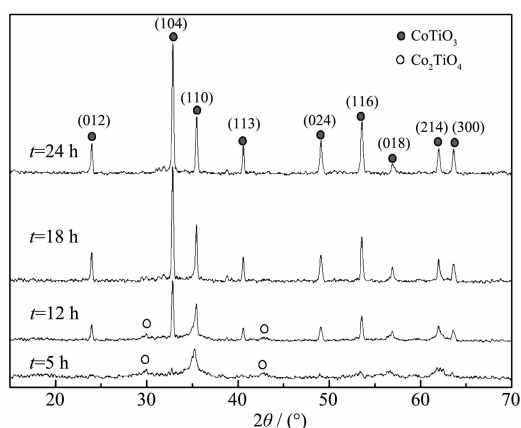


图 2 不同水热时间所制备粉体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of powders prepared with different reaction hours

且晶化程度越来越高。反应 5 h 只有一个较小的 (110) 晶面衍射峰出现, 且伴随有 Co₂TiO₄ 杂相, 说明时间太短不足以生成结晶良好的 CoTiO₃。水热 12 h 以上粉体的衍射花样与钛酸钴 PDF No.15-0866 号标准卡片吻合, 且衍射峰随着保温时间的延长而增强, 结晶性提高。

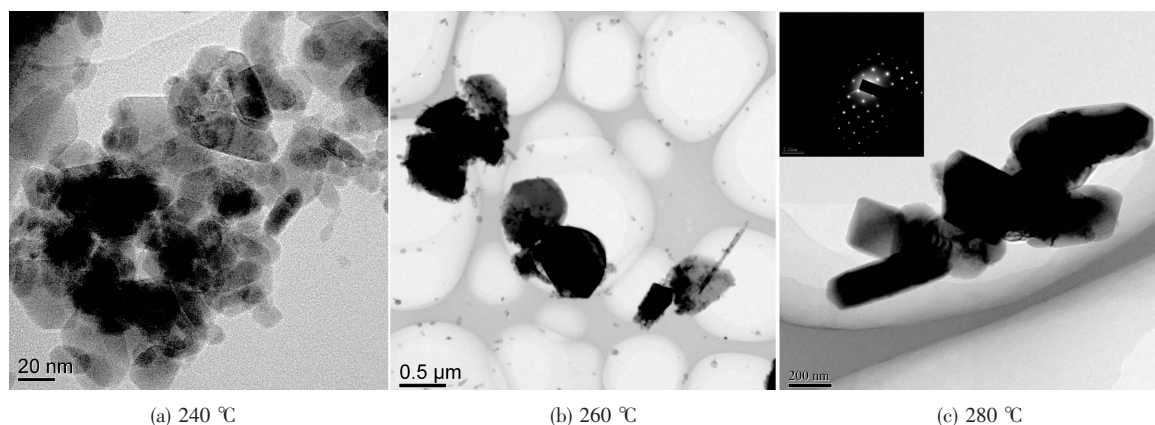
2.2 产物的形貌

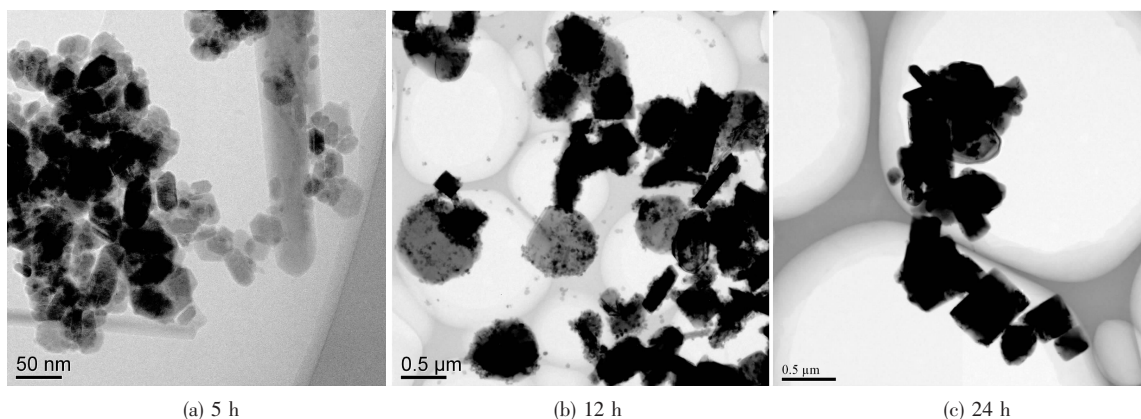
图 3 是不同水热温度制备粉体的 TEM 照片, 从图中可以看出水热 240 °C 所得产物为平均粒径 40 nm, 不规则的片状纳米晶。水热温度为 260 °C 时, 粉体由粒径相差极大的 2 种晶粒构成, 其中小晶粒的尺寸仍然保持在 40 nm 左右, 而大晶粒已生长至 500 nm, 这是水热条件下晶体生长经常遇到的“聚集现象”, 即小颗粒由于巨大的表面能被吸附于大颗粒表面, 经扩散传质, “溶合”到大粒子之中, 形成更大颗粒的现象^[4]。升温至 280 °C, 颗粒已均匀长大, 粒度在 300~500 nm 范围内, 并观察到产物中出

现了清晰地菱面体颗粒。对其中一个菱面体晶粒进行电子衍射标定, 结果如图 3(c) 插图所示, 得到了规则的点阵结构, 表明所制备的 CoTiO₃ 晶体为有序的单晶结构。

产物形貌观察发现: 随着水热温度的升高, 六边形片状颗粒逐渐减少, 至 280 °C 时基本消失, 取而代之的是截面为平行四边形的菱面体晶粒和棒状结构。这些粉体形貌的变化共同印证了 CoTiO₃ 晶体在高温下沿 *c* 轴方向取向生长的特征: (1) 片状颗粒减少而出现棒状结构, 是六边形薄片沿 *c* 轴生长增厚的结果, 棒状结构实际是片层晶粒不断增厚的侧面图像, 随着这种生长趋势的推进, 晶粒厚度会不断增大。(2) 菱面体晶粒是钛铁矿型晶体的典型结构, 它的出现不但说明了 CoTiO₃ 微晶的生成, 同时也揭示出晶体由平面生长转向沿 *c* 轴纵向生长的最终状态是生成完美的菱面体晶粒。上述 CoTiO₃ 微观结构的变化与 XRD 反映出的取向生长特征一致, 说明水热温度达到 280 °C 时, 有利于生成结晶性良好, 完整的菱面体 CoTiO₃ 晶粒。

图 4 是前驱体 pH=8.0, 水热温度 280 °C, 分别保温 5 h, 12 h, 24 h 所制备晶粒的 TEM 照片。从图中可以看出: 随着反应时间的延长, 粉体的粒径和形貌都有明显的改变。水热 5 h 时, 产物中除棒状杂质外, 主要是粒径约 40 nm 的六边形片状 CoTiO₃ 颗粒, 这些纳米颗粒的粒度分布均匀。水热 12 h 时, 粉体颗粒尺寸悬殊极大, 由平均粒径为 40 nm 的小颗粒依附于片状大晶粒周围构成, 同时产物中出现了少量四边形颗粒形貌。延长水热时间至 24 h, 晶粒长大至约 400 nm, 颗粒度分布较均匀, 有规则的菱面体晶粒。

图 3 不同水热温度所制备 CoTiO₃ 的 TEM 图Fig.3 TEM images of CoTiO₃ prepared at different hydrothermal temperature



(a) 5 h

(b) 12 h

(c) 24 h

图 4 不同水热时间所制备微晶的 TEM 图

Fig.4 TEM images of microcrystals prepared with different reaction hours

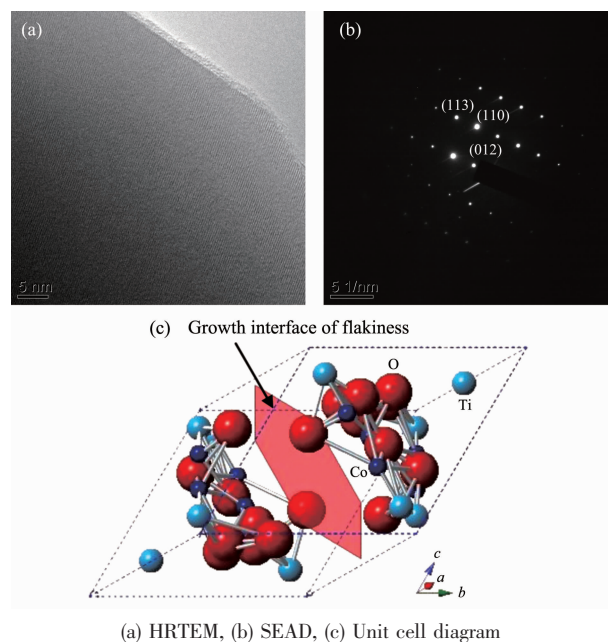
保温时间对颗粒尺寸的影响原则上是:反应时间愈短,粒子粒径愈小,分布愈窄。通常情况下,粒度分布很快进入自保分布形式,即表现为不同时间的粒度分布相似,且与初始浓度分布无关。反应中期,往往会出现大小晶粒共存的现象,随后,Gibbs-Thomson 效应会促使小粒子溶解消失和大颗粒长大^[15]。最终颗粒平均粒度增大,粒度分布相对变窄。在制备 CoTiO_3 微晶过程中,产物的生长过程与上述原则一致:保温时间较短时,粒子粒径很小且分布均匀;生长过程中粒径逐渐变大,出现大小颗粒共存现象;在表面吉布斯能的驱动下,产物粒度分布趋于均一,粒径有所增长。整个 CoTiO_3 微晶生长过程中粒径分布经历一个先增大后减小的过程。

2.3 水热条件下 CoTiO_3 晶体生长机理

由上述实验结果分析可知:随着水热反应的深入进行,产物的结晶程度不断提高; CoTiO_3 生长经历了由小到大、由六边形片状形貌向菱面体形貌的转变。这种晶体生长过程可由 CoTiO_3 结构及其表征得到证实。

图 5(a)是实验所制备的片状 CoTiO_3 晶粒的 HRTEM 照片,对其进行电子衍射标定得到规则排列的点阵如图 5(b)所示,图中衍射斑点分别代表了(012),(110)和(113)晶面,由这 3 个晶面的几何关系可知,衍射花样是由[111]方向入射得到的。因此我们可以确定片状 CoTiO_3 的生长面如图 5(c)所示,呈现出六边形形貌特征。同时从图 5(c)中还可以看出 CoTiO_3 晶胞内的原子沿(111)晶面相互连接,并垂直于该晶面逐层排列构成菱面体晶型。这种原子排列特征提示我们:前期已形成的六边形片状晶粒会沿着垂直于片层的方向逐层堆积生长,最终形成菱面

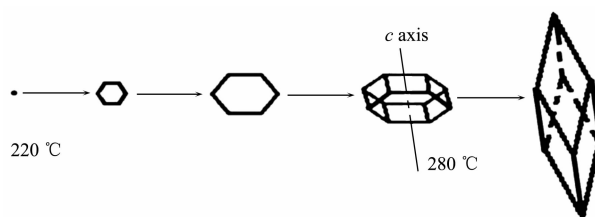
体晶粒。



(a) HRTEM, (b) SEAD, (c) Unit cell diagram

图 5 CoTiO_3 晶粒的形貌表征及晶胞图Fig.5 Microstructure and unit cell diagram of CoTiO_3

基于上述分析,总结出 CoTiO_3 晶体的生长过程如图 6 所示:水热温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时,前驱体溶液中首先析出粒径约 10 nm ,发育不完全的 CoTiO_3 晶

图 6 水热条件下 CoTiO_3 微晶生长机理示意图Fig.6 Schematic diagram of crystallization of CoTiO_3 under hydrothermal circumstances

核;随着水热温度升高及反应时间的延长,晶核先沿着(111)晶面生长,初具六边形片层状形貌;片状六边形生长到一定程度,280 ℃时晶体转向沿 c 轴方向伸长,晶粒厚度不断增大,最终得到钛铁矿型菱面体晶粒。水热条件越充分,晶体沿 c 轴取向生长、生成菱面体微晶的趋势越强。

影响晶体生长趋势和最终形貌的因素很多,其中首要的是晶体内在结构。根据经典的 BFDH 定律和 Hartman-Perdok 理论,晶体的多面体形貌是由生长缓慢的晶面所产生的^[16-17]。CoTiO₃(111)晶面的表面能高,前躯体中的微粒首先沉积在(111)晶面形成片状晶粒,由于该晶面生长速率快,会逐渐消失,最后生长速率慢的晶面被保留下来,生成菱面体晶粒。

其次,反应条件与晶体的结构变化密切相关。实验发现水热温度直接影响产物的形貌:温度在 220~260 ℃时只能得到片状微粒,而升高温度至 280 ℃时获得了菱面体 CoTiO₃ 晶粒。造成这种现象的原因可能是:(1) 温度可改变晶体生长各过程的激活能并引起晶体生长机制的改变。通常情况下,较低温度时,结晶过程由表面反应控制,受到能垒的限制;当温度升高时,扩散成为主要控制条件,结晶质点获得充足能量后扩散进入相应的晶格位点,有利于生成晶型完美的产物^[18]。(2) 温度升高有利于反应体系中凝胶状前躯体溶解度的提高。根据 BCF 理论,当体系过饱和度相对较低时,晶体以层状生长机制生长,台阶自由能大小决定晶面的生长规律;当过饱和度相对较高时,晶面生长速率与附着能的大小密切相关^[19]。在高温、高过饱和度环境下,体系中已经形成的片状晶粒具有较大的表面积和吸附能,因此,结晶质点被吸附,并沿着垂直于片层的方向生长,最终形成菱面体。

2.4 结晶动力学

图 7 给出了 CoTiO₃ 在不同水热温度下产物的晶化动力学曲线。从图中可以看出,产物结晶度随水热温度升高而增大。另一方面,晶粒发育随水热时间的延长而趋于完美,完美晶体的结晶度是一定的,所以结晶度增加到一定程度后继续延长水热时间,结晶度基本保持不变。图 7 中动力学曲线经计算机拟合,得出 CoTiO₃ 成核诱导期 t_0 、表观成核速率 v_n 和表观晶体生长速率 v_g 等数据如表 1 所示。根据阿累尼乌斯公式, $\ln v$ 和 $1/T$ 成正比,以 $\ln v$ 对 $1/T$ 作图,则其直线斜率为 $-E/R$,从而可求出活化能 E 。

图 8 中由直线的斜率求得的晶体的表观成核

活化能 $E_n=89.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表观晶体生长活化能 $E_g=50.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $E_n>E_g$ 说明在 CoTiO₃ 的水热晶化过程中,成核过程是速率控制步骤。按照晶体成核控制生长机理:微小的晶核生长是由结晶质点一层一层沉积而成的,当晶体某一层长到足够大时,晶核与溶液之间达到不稳定状态^[20],即晶体生长的趋势极有可能发生转变,这一理论也可以解释 CoTiO₃ 晶

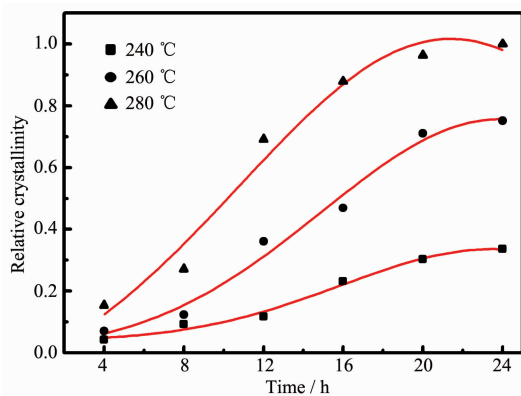


图 7 CoTiO₃ 在不同水热温度的晶化动力学曲线
Fig.7 Crystallization kinetics curves of products at different temperatures

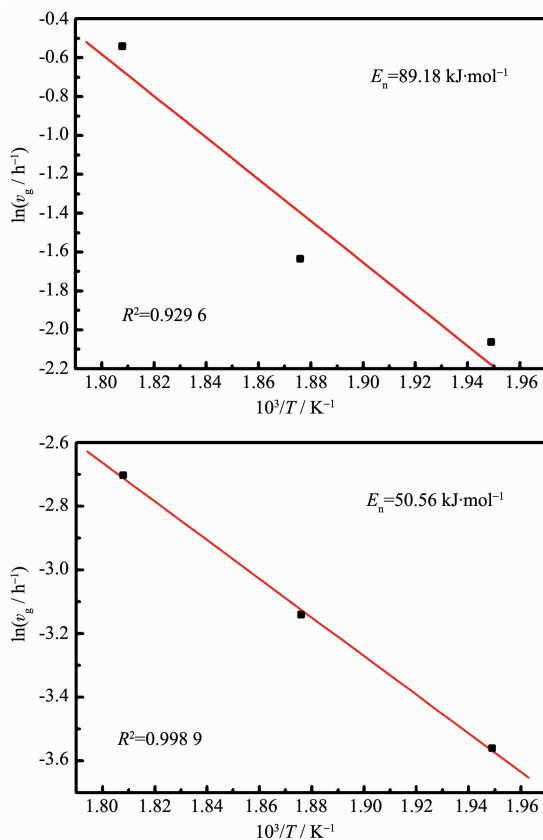


图 8 CoTiO₃ 晶化过程中 $\ln v$ 和 $1/T$ 的关系图
Fig.8 Relationship between $\ln v$ and $1/T$ during crystal process

表 1 水热条件下 CoTiO_3 的晶化动力学参数Table 1 Crystallization kinetics parameter of CoTiO_3 under hydrothermal condition

T / K	$10^3/T / \text{K}^{-1}$	t_0 / h	v_n / h^{-1}	$\ln(v_n/v_0 / \text{h}^{-1})$	v_g / h^{-1}	$\ln(v_g / \text{h}^{-1})$	$E_n / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_g / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
513	1.949	7.866	0.127	-2.064	0.028	-3.561		
533	1.876	5.140	0.195	-1.637	0.043	-3.141	89.18	50.56
553	1.808	1.720	0.581	-0.543	0.067	-2.703		

体由片层状向体型结构发展的原因。

表 1 给出了水热条件下 CoTiO_3 微晶的晶化动力学数据。由表可知,在一定范围内(280 °C 以下)随着水热温度的升高,成核诱导期大大缩短,成核速率显著加快;而晶体生长速率也随着水热温度的升高而升高,所以高温既有利于成核又利于晶粒的生长,但明显地成核速率变化趋势较大。

3 结 论

以 TiCl_3 和 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料,采用传统水热法制备 CoTiO_3 微晶。水热温度和保温时间的提升会促进粉体结晶性提高,同时晶体生长的方向性发生转变。当水热温度较低或保温时间较短时,产物是粒径约 40 nm 的六边形片状颗粒,其结晶性较差。适当升高水热温度、延长保温时间得到结晶性良好的菱面体型 CoTiO_3 微晶,平均晶粒尺寸为 400 nm。

水热条件下 CoTiO_3 晶体的生长机理:水热温度为 220 °C 时,前驱体溶液中首先析出粒径约 10 nm、发育不完全的六边形片状晶核;随着水热温度升高及反应时间的延长,晶核先平面长大,280 °C 时转向垂直于片层的方向逐层堆积生长,最终得到钛铁矿型菱面体晶粒。

结晶动力学研究发现:随着水热温度的升高,成核诱导期缩短,成核速率显著加快,而晶体生长速率也随着水热温度的升高而升高。利用 Arrhenius 方程计算得到的 CoTiO_3 晶体的成核活化能 89.18 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表观晶体生长活化能为 50.56 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Chiang Y M, Birnie D W, Kingery D. *Physical Ceramics*. New York: John Wiley & Sons Inc., **1996**.
- [2] Baraton M I, Busca G, Prieto M C, et al. *J. Solid State Chem.*, **1994**,**112**:9-14

- [3] Shao Y, Chen W, Wold E, et al. *Langmuir*, **1994**,**10**(1):178-187
- [4] Chu X F, Liu X Q, Wang G Z, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1999**,**34**(10/11):1789-1795
- [5] Siemons M, Simon U. *Sen. Actuators B*, **2006**,**120**:110-118
- [6] Siemons M, Simon U. *Sen. Actuators B*, **2007**,**126**:595-603
- [7] GAO Wen-Yuan(高文元), SUN Jun-Cai(孙俊才). *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2004**,**35**(6):766-768
- [8] Sharma Y K, Kharkwal M, Uma S, et al. *Polyhedron*, **2009**,**28**:579-585
- [9] Lin Y J, Chang Y H, Yang W D, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**,**352**:789-794
- [10] Sun C G, Li T, Liang H J, et al. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:2115-2118
- [11] Deng X, Zeng H Y, Feng Z, et al. *J. Funct. Mater.*, **2008**,**39**(2):341-345
- [12] DENG Xin(邓欣), ZENG Hong-Yan(曾虹燕), FENG Zhen(冯震), et al. *J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2008**,**39**(2):341-345
- [13] He H Y, Huang J F, Cao L Y. *Mater. Res. Innov.*, **2006**,**10**(3):389-394
- [14] SHI Er-Wei(施尔畏), XIA Chang-Tai(夏长泰), WANG Bu-Guo(王步国), et al. *Sci. China Ser. E(Zhongguo Kexue E)*, **1997**,**27**(2):126-133
- [15] XU Lin-Lin(徐林林), ZHANG Hua(张华), DU Xi-Ling(杜喜玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**10**:1729-1735
- [16] Greer H F, YU Feng-Jiao(于丰娇), ZHOU Wu-Zong(周午纵). *Sci. China Ser. B(Zhongguo Kexue B)*, **2012**,**42**(1):74-83
- [17] Hartman P, Perdok W G. *Acta Crystallogr.*, **1955**,**8**:521-524
- [18] FENG Yi(冯怡), MA Tian-Yi(马天翼), LIU Lei(刘蕾), et al. *Sci. China Ser. B(Zhongguo Kexue B)*, **2009**,**39**(9):864-886
- [19] SHI Er-Wei(施尔畏), CHEN Zhi-Zhan(陈之战), YUAN Ru-Lin(元如林) et al. *Hydrothermal Crystallography(水热结晶学)*. Beijing: Science Press, **2004**.
- [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