

# 系列富硅铝矿石水热晶化法合成纳米莫来石复相粉体的研究

童玲欣 李金洪 刘芳 林志祥

(中国地质大学 矿物岩石材料国家专业实验室, 北京 100083)

**摘要:** 分别以粉煤灰、煤矸石、红柱石千枚岩、油页岩渣等富硅铝矿石为原料, 经过除杂、煅烧活化后, 利用水热晶化法制备出纳米莫来石复相粉体。采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、能量色散 X 射线荧光光谱分析 (EDX) 和选区电子衍射 (SAED) 等手段研究了复相粉体的物相组成与显微结构, 并用魔角旋转核磁 (MAS-NMR) 分析水热晶化反应机理。结果表明: 经过一定温度煅烧活化后, 当 NaOH 溶液浓度为 2~3 mol/L、搅拌温度 80~90°C、恒温 3 h、液固比为 10 mL/g 时, 上述四种原料均可制得以莫来石为主晶相的纳米复相粉体, 其中以煤矸石、红柱石千枚岩、油页岩渣为原料制备的晶体均为结晶良好的柱状晶, 平均长度分别为 50、300 和 150 nm, 平均长径比分别为 4、3.5 和 3.75; 以粉煤灰为原料制备的晶体主要呈现棒状、针状和纤维状, 其棒状晶长度约 30~80 nm、直径约 4.5~30 nm。

**关键词:** 纳米莫来石 粉煤灰 煤矸石 红柱石千枚岩 油页岩渣 水热晶化法

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-0994-07

## The preparation of mullite nanocomposites powders from silicon-aluminium-bearing minerals through hydrothermal crystallization

TONG Ling-xin, LI Jin-hong, LIU Fang and LIN Zhi-xiang

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Mullite nanocomposites powders were successfully synthesized from high-aluminium coal fly ash, coal gangue, andalusite-sericite phyllite and oil shale slag through the hydrothermal crystallization process after the removal of the residual carbon, deferrization or calcination. The phase constitution and microstructure of the synthesized mullite nanocomposites powders were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and energy-dispersive X-ray (EDX). Moreover, the reaction mechanism was analyzed according to MAS-NMR results. The experimental results show that mullite nanocomposites powders can be prepared from any silicon-aluminium-bearing minerals at 80~90°C for 3 h with NaOH concentration of 2~4 mol/L and L/S ratio (liquid/solid ratio in mass) of 10 mL/g. Mullite nanocomposites which are synthesized from coal gangue, andalusite-sericite phyllite and oil shale slag are mainly existent as whole puncheon-shaped crystals, whose average lengths are 50 nm, 300 nm and 150 nm, and whose average aspect ratios are 4, 3.5 and 3.75, respectively. Otherwise, when coal fly ash is used as the raw material, mullite nanocomposites are mainly rod-like, acicular and fibroid in shape with the length in the range of 30~80 nm and the diameter in the range of 4.5~30 nm. MAS-NMR analysis indicates that the nano-size mullite

收稿日期: 2011-08-31; 修订日期: 2011-09-16

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-08-0828); 中国地质调查项目资助项目 (1212011120323)

作者简介: 童玲欣 (1987-), 女, 研究生, 岩石矿物材料学专业; 通讯作者: 李金洪, E-mail: jin hong@cugb.edu.cn

grows around the central atoms Al, Si of the  $[AlSi]O_4$  tetrahedron and the growth unit  $Al[OH]_4^-$  is existent in this process definitely.

**Key words:** mullite nanocomposites; coal fly ash; coal gangue; andalusite-sericite phyllite; oil shale slag; hydrothermal crystallization

纳米莫来石不仅具有传统莫来石的优良性能,如低的膨胀系数、良好的化学稳定性和热稳定性以及抗蠕变性能等(Jung and Park, 2001; Kim *et al.*, 2009),而且具有更高的耐热强度、高温抗蠕变性和抗热震性及优良的抗腐蚀性和气密性等(张彦军等, 2003),是一种纳米复相材料的潜在基体材料(Gustafsson *et al.*, 2009)。

目前纳米莫来石粉体的制备方法主要有溶胶-凝胶法和水热晶化法。溶胶-凝胶法制备的纳米莫来石粉体纯度高、粒度均匀、分散性较好,但原料价格昂贵、周期较长;水热晶化法具有工艺设备简单、原料低廉、周期短等优点,近年来逐渐为学者们所关注,比如:Chen 等(2005)、陈南春等(2006, 2007)以高岭土为原料采用常压开放水热技术制备出了以莫来石为主晶相含有石英的复相纳米晶,粒径尺寸在80~100 nm;王银叶等(2001)、贾堤等(2005)利用高岭土为原料,制备出了粒径约15~20 nm的莫来石为主晶相含有石英的复相纳米晶。但是,目前利用开放水热晶化技术制备纳米莫来石的研究中均只以高岭土为原料,尚未见有其他含硅铝矿物为原料的相关研究报道。

工业废弃物的综合利用一直是许多学者关注的难题,而粉煤灰、煤矸石和油页岩渣均为我国排放量和堆积量都非常巨大的工业固体废弃物。粉煤灰是燃煤电厂中煤燃烧后的固体排放物,其主要物相包括石英、氧化铝和莫来石等,粉煤灰中的莫来石主要存在于空心微珠表面,可直接作为水热晶化反应中的晶核以节省煅烧活化所用能耗;煤矸石是在煤的采掘和洗涤过程中被排出的伴生岩石,主要物相为高岭石,在热活化过程中煤矸石的相组成和结构变化与高岭石相似,通过煅烧可以作为水热晶化过程的前驱体;油页岩渣为油页岩利用过程中产生的废渣,实验所用红柱石千枚岩,是已发生绢云母化蚀变的低品位红柱石岩,油页岩渣和红柱石千枚岩中的活性成分  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  在一定条件下具有向莫来石转变的潜质。

本文以粉煤灰、煤矸石、红柱石千枚岩和油页岩渣为原料采用水热晶化技术制备纳米莫来石复相粉体,并对产物的组成和显微结构进行测试与分析,探讨以富硅铝矿石资源为原料采用水热晶化技术制备纳米莫来石复相粉体的工艺条件和生长机理。

## 1 实验

### 1.1 原料及预处理

实验所用原料的化学分析如表1所示,预处理前后的物相组成分别如图1a、图1b所示。粉煤灰取自内蒙古鄂尔多斯市准格尔电厂,电厂锅炉为低床压、高床温的方式,床压为4~6 kPa,床温为850~900 °C(Tong *et al.*, 2011)。粉煤灰主要呈非晶态,含少量结晶态的矿物,如赤铁矿、石英、石膏和氧化铝,水热晶化前将粉煤灰进行煅烧除碳和酸浸除铁。煤矸石来自包头,其中  $SiO_2$  质量分数达到33.5%、 $Al_2O_3$  质量分数为27.96%、烧失量较大为34.24%。将煤矸石进行选矿、破碎、球磨、干燥后,在950 °C下保温3.5 h,再升至1150 °C进行煅烧活化。煤矸石预处理后高岭石相消失,得到莫来石和石英的复相氧化物。红柱石千枚岩取自内蒙古磴口县,岩石薄片各矿物含量测定(姜晓谦等, 2010)表明:绢云母化红柱石20%~25%、绢云母-白云母40%、石英30%、不透明矿物3%~5%,并含有其他矿物少量,该岩石标本可命名为红柱石绢云母千枚岩。物相结果中未发现红柱石物相的衍射峰,这可能与红柱石已大部分发生蚀变呈现绢云母化,红柱石的晶体结构已遭到破坏有关。脱碳除铁后,红柱石千枚岩在1100 °C下煅烧活化得到莫来石和石英的复相氧化物。油页岩渣为广东茂名某电厂的粗渣,其主要化学成分为  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  和  $Fe_2O_3$ ,质量总和近90%,脱碳除铁后,油页岩渣经1200 °C煅烧活化得到莫来石、石英和方石英的复相氧化物。实验用其他原料还有NaOH,分析纯,产自北京益利精细化学品有限公司。

表 1 富硅铝矿石的化学成分

 $w_B/\%$ 

Table 1 Chemical compositions of the raw materials

成分	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	loss	total
粉煤灰	35.38	1.51	42.90	1.93	4.55	0.65	0.48	0.20	2.40	0.01	0.10	1.35	10.13	99.18
煤矸石	33.50	0.74	27.96	1.68	0.48	1.11	0.17	0.35	0.43	0.08	0.02	/	34.24	100.13
红柱石千枚岩	55.56	0.95	24.06	9.65	1.19	/	/	3.44	/	/	/	/	5.15	/
油页岩渣	57.05	0.71	25.00	7.89	1.02	0.84	0.21	1.99	2.18	0.10	0.10	/	9.80	99.63

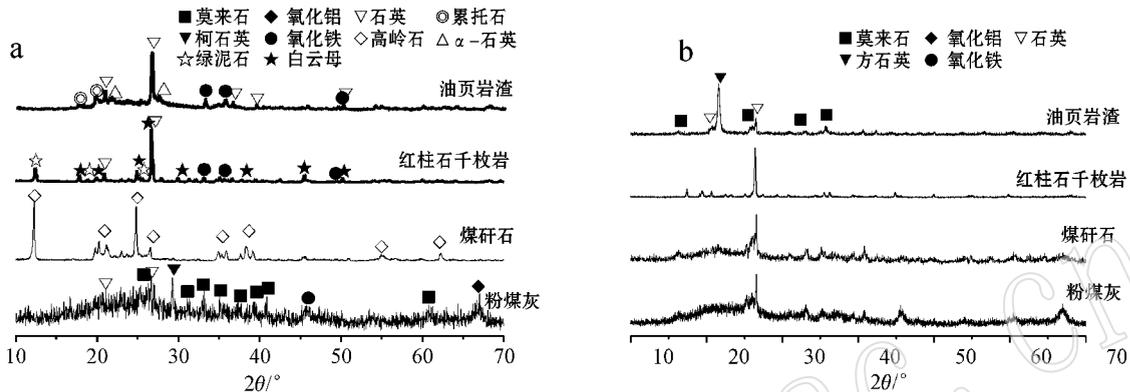


图 1 富硅铝矿石(a)和前躯体(b)的 XRD 分析图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the raw materials(a) and the precursors(b)

## 1.2 样品制备与测试

### 1.2.1 样品制备条件

原料通过预处理得到的莫来石复相氧化物,采用常压、开放水热晶化法处理,NaOH 溶液浓度为 2~4 mol/L,搅拌升温至 80~90℃,恒温 3 h,液固比为 10 mL/g,制备得到纳米莫来石复相粉体。

### 1.2.2 样品测试方法

X 射线粉末衍射(XRD)分析在北京大学微结构分析测试中心进行,所用仪器型号为普析通用 XD-3 型,Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。透射电子显微镜分析(TEM)在中国地质大学(北京)测试,型号为日立 H8100。或在北京矿冶研究总院进行,采用 JEOL JEM-2100 透射电镜进行观察,工作电压为 200 kV,配件:Oxford INCA 能谱、GATAN 832 CCD。魔角旋转核磁共振(MAS~NMR):<sup>27</sup>Al 魔角旋转核磁共振测试在 Verian Unitynova 公司生产的 300 FT~NMR 上进行,测试条件:场强 7.05 T,魔角旋转外场频率 5 kHz,<sup>27</sup>Al MAS~NMR 谱的标准物为 IM 的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米莫来石复相粉体的物相分析

图 2 为 4 种原料在不同条件下制备的纳米莫来

石复相粉体的 XRD 图。以粉煤灰为原料制备的粉体结晶度相对较差,莫来石和石英峰值均较低,并含有少量氧化铝(图 2a)。在煤矸石制备的粉体中,莫来石峰形完整,在各制备条件下强度变化微弱,但是石英峰强度却随着温度和 NaOH 溶液浓度的增加而有所增大,90℃时石英峰强度变化更为明显(图 2b)。在红柱石千枚岩为原料的试样中,莫来石和石英峰形完整,在各条件下强度和峰形变化均无明显变化(图 2c)。油页岩渣制备的粉体中,相对其他原料制备的粉体新增了方石英相,方石英活性与石英相比比较高,更易于溶于 NaOH 溶液,在 90℃和 NaOH 4 mol/L 时,方石英相已经消失(图 2d)。石英在 1470℃时能转化为方石英,当温度降至 268℃以下时方石英以亚稳定态存在(马鸿文,2005),因此若对莫来石含量要求较高时,水热晶化处理前可以在高温下进行预烧,将石英完全转化为方石英。实验制备粉体为纳米莫来石复相粉体,为了节省能耗选择了低温煅烧活化。

### 2.2 纳米莫来石复相粉体的微形貌

图 3 展示了各种富硅铝矿石资源制备的纳米莫来石复相粉体的微观形貌。如图 3a 所示,在 90℃、NaOH 浓度为 3 mol/L 时,粉煤灰制备的粉体团聚厉害,形貌主要有棒状、针状和纤维状,其中棒状晶长度约 30~80 nm,直径约 4.5~30 nm。在图 3b 中,当

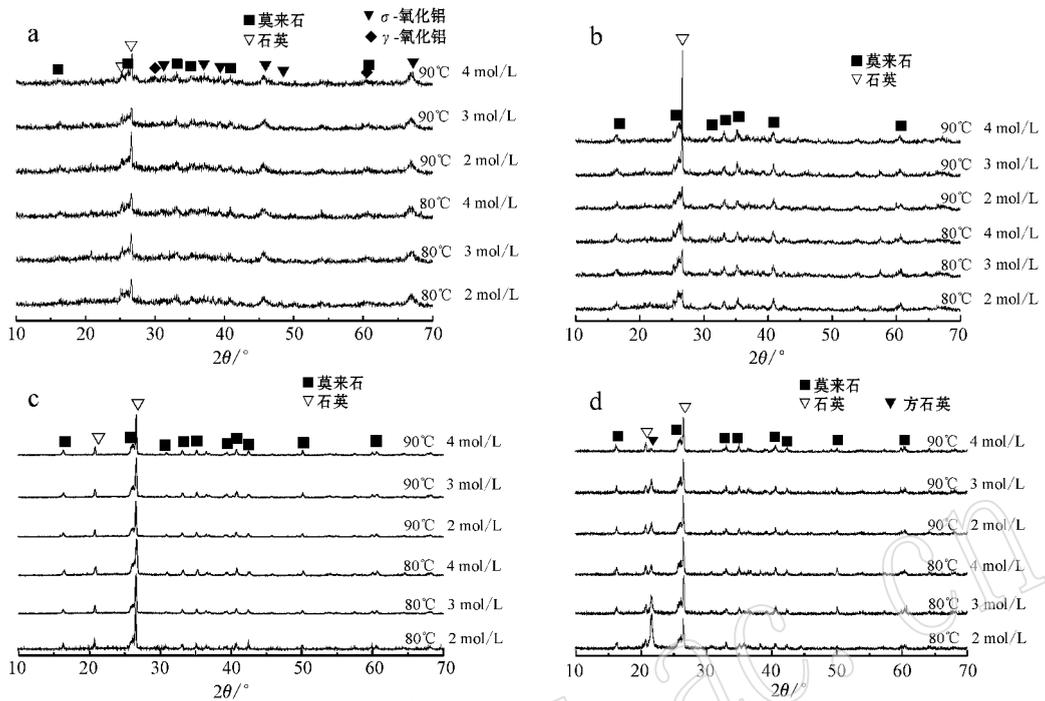


图 2 粉煤灰(a)、煤矸石(b)、红柱石千枚岩(c)和油页岩渣(d)制备纳米莫来石复相粉体 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of mullite nanocomposites synthesized from coal fly ash (a), coal gangue (b), andalusite-sericite phyllite (c) and oil shale slag (d)

晶化温度为 90 °C、NaOH 浓度为 4 mol/L 时,以煤矸石为原料制备的晶体主要呈现两种形式:一种是晶形完整长度约 50 nm、长径比约为 4 的柱状晶;另一种是与柱状晶体交错在一起未完全晶化的小型颗粒。在 90 °C、NaOH 浓度为 4 mol/L 的条件下,以红柱石千枚岩和油页岩渣为原料制备的粉体均为结晶良好的柱状晶(图 3c、3d),两种晶体的平均长度和平均长径比分别为 300 nm 与 3.5、150 nm 与 3.75。

图 4 是以煤矸石制备粉体及红柱石千枚岩制备粉体为例,对所制备样品进行选区电子衍射分析和对应区域的能谱分析。图 4a 为在 90 °C、NaOH 浓度为 4 mol/L 时,以煤矸石为原料所制备粉体的 SAED 图,下方为其对应的 EDX 图。图中柱状晶体的电子衍射花样为矩形阵列,从电子衍射花样中找出特征矩形,对基体斑点进行指数化,经计算,在一个特征矩形中离透射斑点最近、次近和最远的三个衍射斑点所对应的晶面间距分别为 0.342、0.289 和 0.224 nm。对照根据 XRD 测试结果中莫来石标准卡片(JCPDS 卡片号为 15-776)有  $d_{(120)} = 0.343$  nm、 $d_{(001)} = 0.289$  nm 和  $d_{(121)} = 0.206$  nm,和图 4a 的电子衍射图谱数据接近。再计算得出  $f_{(120)\wedge(001)} =$

$90^\circ$ 、 $f_{(120)\wedge(121)} = 49.91^\circ$  和  $f_{(001)\wedge(121)} = 40.09^\circ$  与测量值  $90^\circ$ 、 $50^\circ$  和  $40^\circ$  相比均近似相等。因此可判定图 4a 是莫来石的电子衍射花样,晶带轴指数  $[uvw] = [2-10]$ ,入射电子束的方向为  $[2-10]$ 。图 4a 选区的能谱分析图中 C 和 Cu 来源于承载样品的铜网和碳膜,不属于实验所制备的样品,Al 与 Si 的原子比约为 1.97,在莫来石 Al、Si 原子比范围内。

根据图 4b,在 90 °C、NaOH 浓度为 4 mol/L 时,以红柱石千枚岩为原料所制备粉体的选区电子衍射花样的一个特征矩形中,离透射斑点最近、次近和最远的三个衍射斑点所对应的晶面间距分别为 0.243、0.143 和 0.123 nm,而在莫来石的标准卡片中  $d_{(130)} = 0.243$  nm、 $d_{(002)} = 0.144$  nm 和  $d_{(132)} = 0.124$  nm,通过计算得出对应晶面夹角为  $f_{(130)\wedge(002)} = 90^\circ$ 、 $f_{(130)\wedge(132)} = 59.27^\circ$  和  $f_{(002)\wedge(132)} = 30.73^\circ$ ,计算结果与测试结果( $90^\circ$ 、 $60^\circ$  和  $30^\circ$ )近似相等。因此可判定图 4a 是莫来石的电子衍射花样,晶带轴指数  $[uvw] = [3-10]$ ,入射电子束的方向为  $[3-10]$ 。与图 4b 选区对应的能谱图中,Al 与 Si 的原子比约为 2.89。

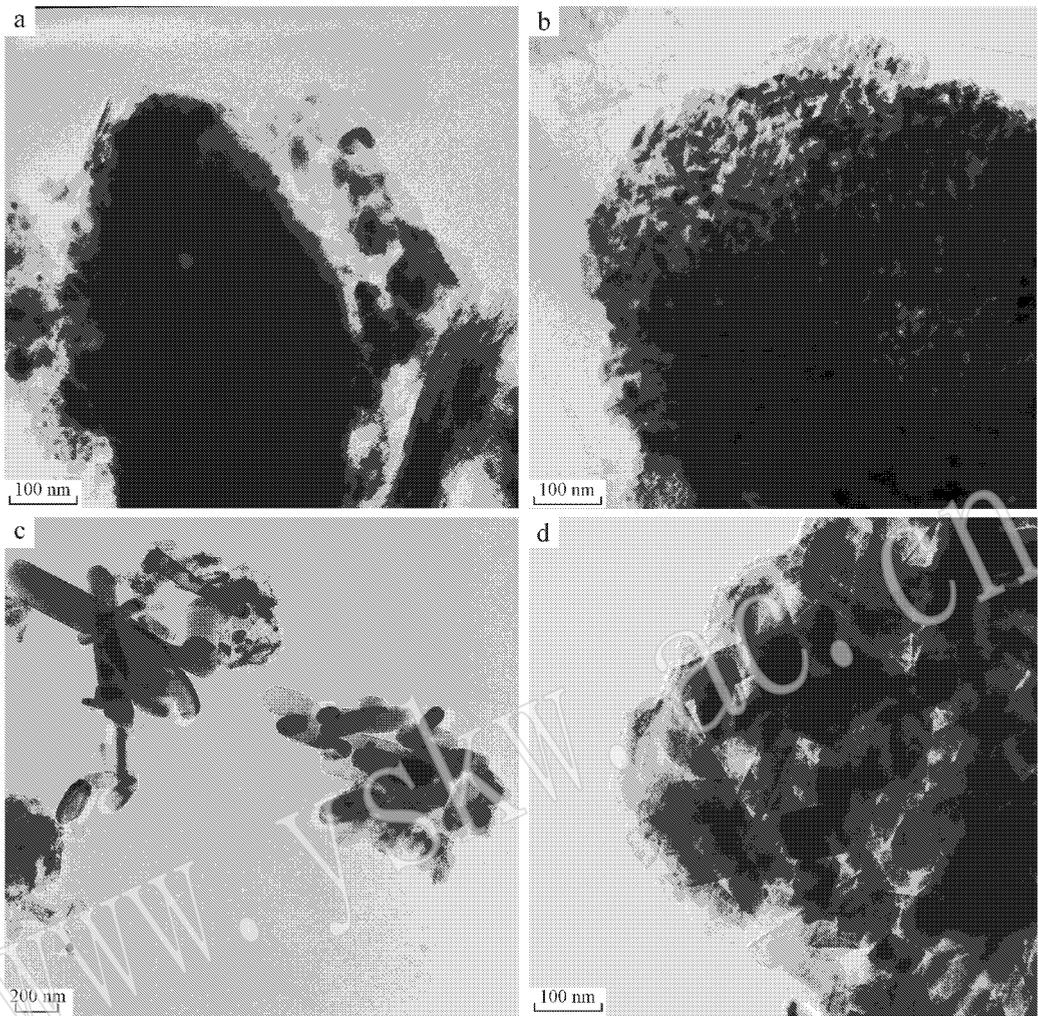


图3 纳米莫来石复相粉体的TEM图

Fig. 3 TEM micrographs of mullite nanocomposites

a—以粉煤灰为原料、90℃、NaOH 3 mol/L；b—以煤矸石为原料、90℃、NaOH 4 mol/L；c—以红柱石千枚岩为原料、90℃、NaOH 4 mol/L；  
d—以油页岩渣为原料、90℃、NaOH 4 mol/L

a—using coal fly ash as raw material, 90℃, NaOH 3 mol/L；b—using coal gangue as raw material, 90℃, NaOH 4 mol/L；c—using andalusite-sericite phyllite as raw material, 90℃, NaOH 4 mol/L；d—using oil shale slag as raw material, 90℃, NaOH 4 mol/L

### 2.3 水热晶化过程的反应机理

据陈南春等(2006)的报道,水热晶化过程中,莫来石是由 $[Al-O_6]^{2-}$ 八面体 $[Al-O_4]^{2-}$ 四面体 $[Si-O_4]^{2-}$ 相互与顶角上 $OH^-$ 相联结,伴随脱水反应。当原料中硅含量高,晶粒粒度较小而且晶体生长方向受到晶格中硅原子的影响而不再沿着 $[AlO_6]$ 八面体顶角方向延伸,变成以横向 $[AlSi]O_4$ 四面体中心原子——Al、Si为中心生长。实验所用原料中硅含量高,图5a展示了以煤矸石为原料,90℃下NaOH溶液浓度为4 mol/L时水热晶化1.5 h后溶液中 $^{27}Al$ 的核磁共振图谱,图5b是以粉煤灰为原料,在90

℃、NaOH溶液4 mol/L条件下水热晶化1.5 h后溶液中 $^{27}Al$ 的核磁共振图谱。图5a、图5b的图谱中 $^{27}Al$ 均是以四次配位的形式存在于溶液中,此时实验中晶体应沿着四次配位的 $^{27}Al$ 或Si为中心生长,与陈南春等(2006)的研究结论相符。根据负离子配位多面体生长基元理论模型(Li *et al.*, 1999; 张学华等, 2004)可认为,在常压、开放水热条件下晶体的结晶过程中,溶液存在的负离子配位多面体生长基元是 $OH^-$ 的络合物,其配位数与形成晶体的配位数一致,与制备得到的晶体中阳离子的配位数相同。实验中溶液里的 $^{27}Al$ 是以四次配位的形式存在,因此

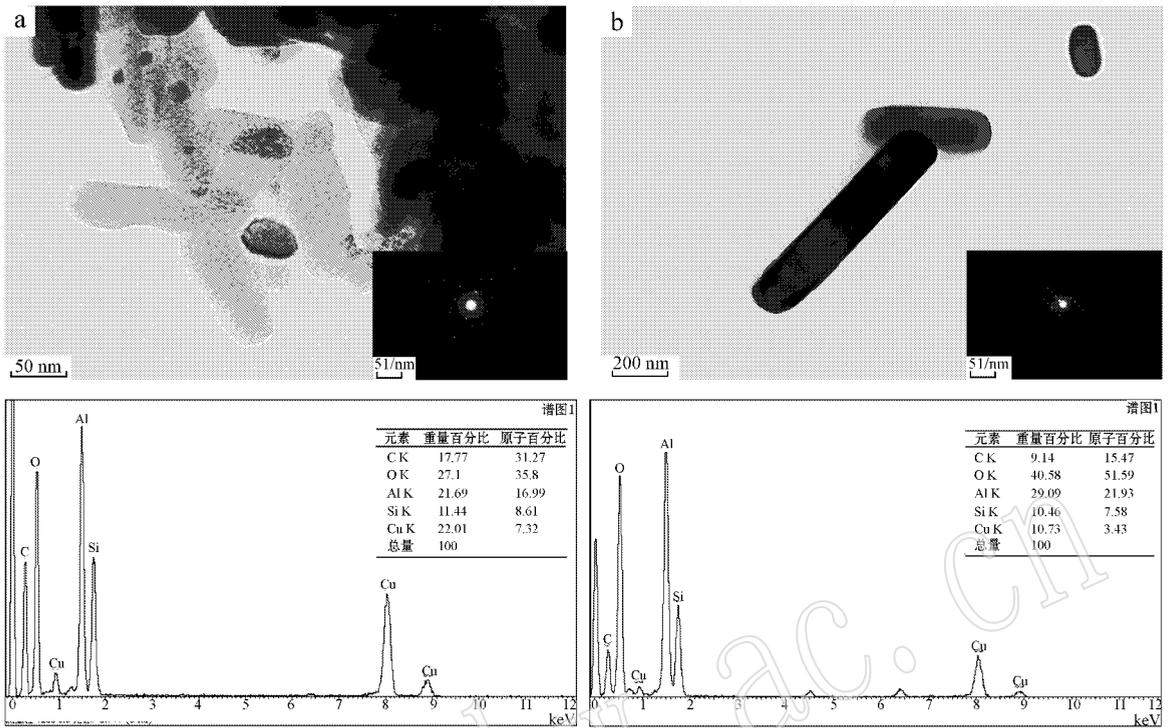


图 4 90 °C 下 NaOH 溶液浓度为 4 mol/L 时煤矸石 (a) 和红柱石千枚岩 (b) 制备粉体的 SAED 及 EDX 图  
Fig. 4 SAED patterns and EDX patterns of mullite nanocomposites at 90 °C and NaOH 4 mol/L from coal gangue (a) and andalusite-sericite phyllite (b)

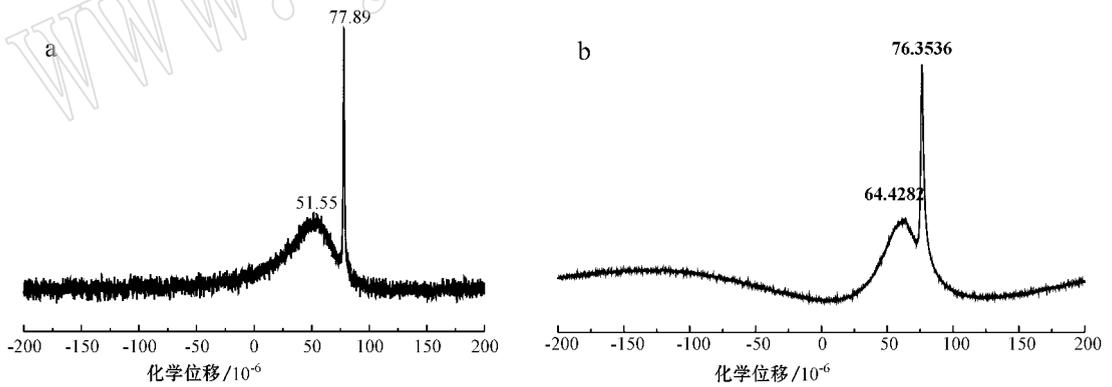


图 5 90 °C 下 NaOH 溶液浓度为 4 mol/L 时水热晶化 1.5 h 后溶液中 <sup>27</sup>Al 的核磁共振图谱  
Fig. 5 <sup>27</sup>Al NMR spectra of the solution at 90 °C and NaOH 4 mol/L for 1.5 h  
a—以煤矸石为原料；b—以粉煤灰为原料  
a—using coal gangue as raw material；b—using coal fly ash as raw material

可以判断出溶液中存在生长基元  $Al[OH]_4^-$ 。

### 3 结论

(1) 以粉煤灰、煤矸石、红柱石千枚岩和油页岩渣等富硅铝矿石资源为原料,采用水热晶化法,

NaOH 溶液浓度为 2~4 mol/L,搅拌升温至 80~90 °C,恒温 3 h 液固比为 10 mL/g,可以制备出莫来石和石英的复相纳米粉体。

(2) 以煤矸石、红柱石千枚岩、油页岩渣为原料制备的莫来石晶体均为结晶良好的柱状晶,平均长度和平均长径比分别为 50 nm 与 4、300 nm 与 3.5、

150 nm 与 3.75 μm 以粉煤灰为原料制备的晶体主要呈现棒状、针状和纤维状,其棒状晶长度约 30~80 nm、直径约 4.5~30 nm。

(3) 纳米莫来石复相粉体的水热晶化过程中,莫来石纳米晶应沿着四次配位的 Al 或 Si 为中心生长且溶液中存在生长基元  $[Al(OH)_4]^-$ 。

## References

- Chen Nanchun and Chen Dong. 2005. Mullite Composite phase nanocrystalline from high-silica kaolin under normal pressure and temperature: An experimental study[J]. Key Engineering Materials, 280~283: 1157~1160.
- Chen Nanchun, Chen Dong and Gu Tao. 2006. Synthesis of mullite nanocomposites by the open-system hydrothermal crystallization method under normal pressure[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 34(08): 975~978 (in Chinese with English abstract).
- Chen Nanchun, Chen Dong, Xu Wenqi, et al. 2007. Effective factors in preparation for multi-phase mullite nanocrystals by the normal pressure open-system hydro-thermal reaction[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 35(01): 101~104 (in Chinese with English abstract).
- Gustafsson S, Falk L K L, Pitchford J E, et al. 2009. Development of microstructure during creep of polycrystalline mullite and a nanocomposite mullite/5 vol. % SiC[J]. Journal of the European Ceramic Society, 29: 539~550.
- Jung J S and Park H C. 2001. Mullite ceramics derived from coal fly ash[J]. Journal of Materials Science Letters, 20: 1089~1091.
- Jia Di, Wang Yingye, Ma Yulian, et al. 2005. Application design of supercritical fluid extraction column and its theory study[J]. IM & P, 03: 10~12, 20 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Xiaoqian, Li Jinhong, Zhao Hongwei, et al. 2010. Experimental study of synthesizing mullite whiskers by andalusite-sericite phyllite[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 29(03): 270~273 (in Chinese with English abstract).
- Kim B M, Cho Y K, Yoon S Y, et al. 2009. Mullite whiskers derived from kaolin[J]. Ceramics International, 35: 579~583.
- Li Wenjun, Shi Erwei, Zhong Weizhuo, et al. 1999. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 203: 186~196.
- Ma Hongwen. 2005. Industrial Minerals and Rocks[M]. The Second Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 35~41, 350, 504 (in Chinese).
- Tong L X, Li J H, Shen J, et al. 2011. Preparation of mullite nanocomposites powders from coal fly ash via Hydrothermal Crystallization[J]. Advanced Materials Research, 250~253: 3313~3319.
- Wang Yingye, Ma Zhi and Qin Yongning. 2001. Preparation, characterization and properties of major phases mullite composite nanocrystals[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 14(02): 216~222 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xuehua, Luo Haojiu and Zhong Weizhuo. 2004. Anion coordination polyhedron growth unit theory mode and its application on crystal growth[J]. Science in China Ser. E—Technological Sciences, 34(03): 241~253 (in Chinese).
- Zhang Yanjun, Ma Zhi, Qin Yongning, et al. 2006. Nano-mullite fine powder prepared by sol-gel process and its characterization[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 05: 83~85 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 陈南春, 陈冬, 顾涛. 2006. 常压开放水热法制备莫来石复相纳米晶体[J]. 硅酸盐学报, 34(08): 975~978.
- 陈南春, 陈冬, 徐文焯, 等. 2007. 开放水热法制备莫来石复相纳米晶体的影响因素[J]. 硅酸盐学报, 35(01): 101~104.
- 贾堤, 王银叶, 马育莲, 等. 2005. 莫来石复合纳米晶制备机理探讨[J]. 化工矿物与加工, 03: 10~12, 20.
- 姜晓谦, 李金洪, 赵宏伟, 等. 2010. 红柱石绢云母千枚岩制备莫来石晶须的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 29(03): 270~273.
- 马鸿文. 2005. 工业矿物与岩石(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 35~41, 350, 504.
- 王银叶, 马智, 秦永宁. 2001. 主晶相为莫来石复合纳米晶的制备、结构表征及性能测试[J]. 化学物理学报, 14(02): 216~222.
- 张学华, 罗豪超, 仲维卓. 2004. 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—技术科学, 34(03): 241~253.
- 张彦军, 马智, 秦永宁, 等. 2003. 莫来石纳米粉的制备及表征[J]. 硅酸盐通报, 05: 83~85.