

研究论文

硼酸盐热力学基元贡献模型及在 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$

纳米晶须水热合成过程分析中应用

朱万诚^{1,2,3}, 张学一¹, 张 强¹, 向 兰¹, 朱慎林^{1,3}

¹ 清华大学化学工程系, 北京 100084; ² 曲阜师范大学化学工程系, 山东 曲阜 273165;

³ 化学工程联合国家重点实验室 (清华大学), 北京 100084)

摘要: 以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 NaOH 为原料, 控制摩尔比 $\text{Mg} : \text{B} : \text{Na} = 2 : 3 : 4$, 经室温共沉淀及水热转化 ($220 \sim 240^\circ\text{C}$, $6.0 \sim 30.0 \text{ h}$) 制得了单斜相 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须。借鉴机械混合模型、基团贡献法思想, 根据质量守恒原则将硼酸镁盐按照复盐分子式进行基元拆分, 通过引入校正因子 k , 利用复盐基元的基础热力学数据拟合建立了 $\Delta_f H_m$ 及 $\Delta_f G_m$ 等硼酸盐热力学基础数据估算的基元贡献模型, 估算了共沉淀产物 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及水热产物 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 不同温度下的 $\Delta_f H_m$ 、 $\Delta_f G_m$ 热力学数据, 得到了 $25 \sim 100^\circ\text{C}$ 下共沉淀反应及 $25 \sim 250^\circ\text{C}$ 下水热转化的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 。结果显示, 共沉淀反应在室温条件下可自发进行, 水热转化须借助一定温度条件方能自发实现, 且反应趋势随水热温度升高时间延长而增大。该热力学基元贡献模型有望为其他结构复杂复盐化合物纳米结构的湿化学法控制合成分析及预测提供借鉴。

关键词: 热力学性质; 硼酸盐; 基元贡献模型; 水热; 纳米晶须

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.02.007

中图分类号: TQ 131.1; TQ 132.3

文献标志码: A **文章编号:** 0438-1157 (2013) 02-0443-09

Subunit contribution model for thermodynamic properties of borates and its application in hydrothermal synthesis of $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nanowhiskers

ZHU Wancheng^{1,2,3}, ZHANG Xueyi¹, ZHANG Qiang¹, XIANG Lan¹, ZHU Shenlin^{1,3}

¹ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² Department of Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, Shandong, China;

³ State Key Laboratory of Chemical Engineering (Tsinghua University), Beijing 100084, China)

Abstract: Pure monoclinic $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nanowhiskers were synthesized by room temperature co-precipitation followed by hydrothermal treatment at $220 \sim 240^\circ\text{C}$ for $6.0 \sim 30.0 \text{ h}$, using $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , and NaOH as raw materials with molar ratio of $\text{Mg} : \text{B} : \text{Na} = 2 : 3 : 4$. Enlightened by mechanical mixture model and group contribution method, a novel subunit contribution model for the assessment of thermodynamic properties such as $\Delta_f H_m$ and $\Delta_f G_m$ of borates was developed, by introducing correction factor k and reasonably decomposing the complex double salt metal borates into constitutional subunits according to mass conservation. The as-developed model was utilized to assess $\Delta_f H_m$ and $\Delta_f G_m$ at various temperatures for precipitate $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and hydrothermal product $\text{MgBO}_2(\text{OH})$, based on which

2012-07-31 收到初稿, 2012-10-20 收到修改稿。

联系人: 朱万诚, 向兰。第一作者: 朱万诚 (1973—), 男, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21276141); 化学工程联合国家重点实验室开放课题项目 (SKL-ChE-09A02)。

Received date: 2012-07-31.

Corresponding authors: ZHU Wancheng, associate professor, zhuwancheng@tsinghua.org.cn; Prof. XIANG Lan, xianglan@mail.tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21276141) and the State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-ChE-09A02).

the values of $\Delta_r H_m$ and $\Delta_r G_m$ of the co-precipitation of $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ and hydrothermal conversion to $MgBO_2(OH)$ were obtained. The results show that, the room temperature co-precipitation can occur spontaneously whereas the hydrothermal conversion can only be performed spontaneously at high temperature. The feasibility for the co-precipitation as well as the hydrothermal conversion turns to be higher with the increase in the temperature and time. The subunit contribution model is beneficial for the analysis and prediction of controllable synthesis of other complex double salt nanostructures *via* the soft-chemistry based method.

Key words: thermodynamic properties; borates; subunit contribution model; hydrothermal; nanowhiskers

引 言

科技发展和社会进步对材料提出了轻质、高强、绿色新要求。镁合金作为最轻的金属结构材料具有密度小、比强度较高、比弹性模量较大等优点,在汽车、体育器械、手机/手提计算机等 3C 产品,尤其在导弹、坦克、装甲车等武器装备轻量化进程中扮演越来越重要角色。然而限于低硬度、低强度、低模量等不足,目前镁合金尚无法满足主体结构材料轻量化的要求。开发价廉高品质增强体材料,是提高镁合金复合材料品质的重要途径。晶须作为一种单晶纤维,是一种性能十分优异的补强增韧材料。SiC、Si₃N₄、K₂Ti₆O₁₃等传统晶须增强金属基复合材料效果明显,但制备需高温(900~1600℃)且价格昂贵;Al₄B₂O₉/Al₁₈B₄O₃₃晶须在增强铝合金方面显示了广阔应用前景,但在镁基复合材料中存在较为严重的界面反应^[1],降低了界面结合强度。近年来,Mg₂B₂O₅纳米线/棒/晶须等一维纳米结构材料成为镁硼资源利用研发新热点^[2-8]。Mg₂B₂O₅晶须价格约为SiC晶须的1/20,在增强镁铝基复合材料时没有传统晶须易出现的界面效应^[8],性能稳定、补强效果优良、成本低廉。Mg₂B₂O₅纳米线/棒/晶须主要采用化学气相沉积(CVD)、熔融盐(MSS)、高温煅烧、超临界等方法制备。上述方法所得Mg₂B₂O₅一维纳米结构材料结晶度较高,但温度偏高(750~950℃)、能耗较大;多需喷雾干燥,技术相对复杂;晶须直径较大(0.2~5 μm),长度、长径比分布较宽,形貌均一性较差;为增加晶须长度和长径比需大量使用外加熔盐助剂,存在孪晶生长现象。

本课题组此前对Mg₂B₂O₅纳米晶须水热-焙烧法制备进行了探索,在相对温和水热条件下合成了MgBO₂(OH)纳米晶须^[9],后经微量熔剂NaCl辅助中温焙烧(650~700℃,2 h)制备出了高分散、

无孔Mg₂B₂O₅纳米晶须^[7]。初步探讨了MgBO₂(OH)纳米晶须水热合成工艺,但其内在热力学过程的认识尚不够充分,导致所得MgBO₂(OH)纳米晶须长度及长径比不够大,制约了后续焙烧产物Mg₂B₂O₅纳米晶须长度及长径比。硼酸盐体系的基础物性数据相对匮乏^[10]。近年来,中国科学院盐湖研究所高世扬等针对硼酸盐体系进行了探索,得到了水合硼酸钙^[11]、水合硼酸镁^[12]、水合硼酸锂^[13]、水合硼酸钾及硼酸钠^[14]、水合硼酸铵^[15]等部分硼酸盐体系的基础热化学数据。对于MgBO₂(OH)相,目前能够检索到其唯一热化学数据是Szaibelyite [MgBO₂(OH)]的标准生成焓[-(2884.36±1.82) kJ·mol⁻¹]^[16],Gibbs标准生成自由能以及不同温度下的热化学数据目前均未见报道,而其水热前驱物Mg₇B₄O₁₃·7H₂O的热化学数据同样无处可查。

本研究工作在实验探究的基础上,借鉴机械混合模型、基团贡献法思想,将硼酸镁盐根据质量守恒原则进行基元拆分,通过引入校正因子 k ,拟合建立了能够用于 $\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r G_m$ 等硼酸盐热力学基础数据估算的基元贡献模型,并在此基础上估算了Mg₇B₄O₁₃·7H₂O及MgBO₂(OH)不同温度下的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 等热力学数据,进而完成了无定形Mg₇B₄O₁₃·7H₂O的共沉淀反应、MgBO₂(OH)纳米晶须的水热合成过程热力学分析。通过该基元贡献模型,有望从热力学角度实现对其他硼酸盐体系等复盐化合物纳米结构湿化学法合成的过程分析,对某些结构复杂物相合成可行性及趋势实现初步预测。

1 实验方法

1.1 MgBO₂(OH) 纳米晶须水热合成

将NaOH溶液(4 mol·L⁻¹)逐滴加入到含有H₃BO₃(3 mol·L⁻¹)与MgCl₂(2 mol·L⁻¹)

的混合溶液中，保持摩尔比 $\text{Mg} : \text{B} : \text{Na} = 2 : 3 : 4$ ，经室温共沉淀反应制得白色浆料；量取 40 ml 上述浆料，转入内衬容积为 70 ml PTFE 内胆的不锈钢高压反应釜，密封，程序升温（升温速率： $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ）至 $100 \sim 240^\circ\text{C}$ 并保温 $6 \sim 30 \text{ h}$ ，然后自然冷却至室温。用去离子水反复洗涤、过滤 3 次，乙醇淋洗滤饼后将其置于烘箱在 60°C 下干燥 6 h，制得所需样品。

1.2 分析测试仪器

X 射线多晶粉末衍射仪（XRD, D8-Advance, Bruker, Germany），场发射扫描电子显微镜（FESEM, JSM 7401F, JEOL, Japan），高分辨透射电子显微镜（HRTEM, JEM-2010, JEOL, Japan），电荷耦合器件成像系统（CCD, Orius SC 1000, Gatan, USA）。

2 产物组成及形貌

室温共沉淀反应所得白色浆料组成为无定形 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [9]。不同温度、时间反应所得水热产物的组成及形貌分别如图 1、图 2 所示。在实验条件范围内，XRD 谱图中每个衍射峰均与单斜相 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ (JCPDS No. 39-1370) 相匹配，表明产物组成均一，且产物结晶度随温度升高而逐渐升高（图 1）。 100°C 、6 h 时，无规则形貌 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粒子基本消失，产物呈现较明显颗粒粘连现象，存在较多一维薄片状 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ (图 1 曲线 a) [17]； 140°C 、6 h 时，出现大量藕节状一维 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ (图 1 曲线 b)； 180°C 、6 h 时，藕节状形貌消失，一维 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 粒子表面光滑，直径沿轴向趋于均一（图 1 曲线 c）； 220°C 、6 h 时，水热产物为 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须，形貌均一、表面光滑、直径沿轴向均一、长径比较大、结晶度显著提高（图 1 曲线 d）；随温度继续升至 240°C 、时间继续延长至 30 h， $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须结晶度进一步提高 [图 1 曲线 e，图 2(a)]，晶须平均长度、平均长径比分别增至 $1.5 \mu\text{m}$ 、 38 [18]。XRD 谱图表明，随温度升高、时间延长， $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 粒子沿 (200) 晶面平行方向的取向生长得到持续强化。 240°C 、30 h 水热后，TEM、HRTEM 结果显示，平行于纳米晶须轴向的晶面族其晶面间距 0.598 nm 对应于 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须 (200) 晶面，表明纳米晶须生长方向平行于 (200) 晶面 [图 2(a)、

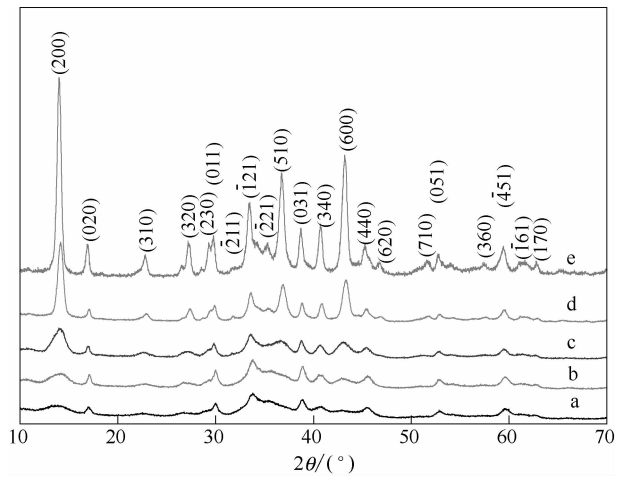


图 1 水热产物组成随反应温度和反应时间的变化
Fig. 1 XRD patterns of hydrothermal products obtained at different temperatures for different hydrothermal growth times
temperature/ $^\circ\text{C}$: a—100; b—140; c—180; d—220; e—240
time/h: a~d—6; e—30

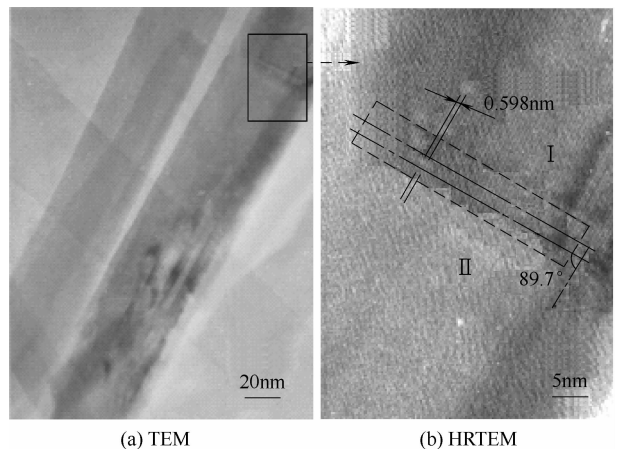


图 2 水热产物形貌 (240°C , 30 h)
Fig. 2 TEM and HRTEM images of hydrothermal products obtained at 240°C for 30 h

(b)]。而同一视野不同纳米晶须 HRTEM 表征，可进一步确定纳米晶须生长方向同时平行于 (200) 晶面及 (020) 晶面，即 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须沿 c 轴优先取向生长 [18]。

事实上，水热处理过程中无定形 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 经初期相变、成核、生长，首先经卷曲 (rolling up) 演变为具有一维锥形的 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米粒子，后经端部搭接、侧面聚并按照取向连接 (oriented attachment) 得到细小的 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米叶 [17]，随温度升高、时间延长，纳米叶经端部搭接生长得到表面凹凸不平的藕节状

MgBO₂(OH)粒子,之后藕节状 MgBO₂(OH)粒子经长时间高温水热处理得以熟化(Ostwald ripening)^[19],最终得到表面光滑、长径比较大、结晶度较高的 MgBO₂(OH)纳米晶须[图 2(a)]。在 MgBO₂(OH)纳米晶须生成过程中,取向连接机制发挥了极其重要的作用。而该机制有时也在 MgBO₂(OH)纳米晶须显微结构中留下痕迹,如图 2(b)中捕捉到的晶格条纹断带所示,两根纳米晶须 I 和 II 经端部取向连接生长成为一根单独的纳米晶须。

3 硼酸盐热力学数据估算模型建立

为更好地理解水热产物的物相组成及形貌随温度、时间演变规律,需考虑 MgBO₂(OH)水热合成体系中相关物系的热力学性质及其变化规律。Rama 等^[20]提出用机械混合模型估算水滑石[M(II)_{1-x}Al_x(OH)₂(CO₃)_{x/2}·mH₂O]的热化学数据。该模型指出,对于水滑石结构,其热化学数据可通过一系列与其结构相似二元化合物的热力学数据“混合”来估算

$$\Delta_f H_{298}^\ominus = \Delta H_{HTlc} = \frac{x}{2} \Delta H_{MCO_3} + x \Delta H_{Al(OH)_3} + \left(1 - \frac{3}{2}x\right) \Delta H_{M(OH)_2} + m \Delta H_{H_2O} \quad (1)$$

$$\Delta_f G_{298}^\ominus = \Delta G_{HTlc} = \frac{x}{2} \Delta G_{MCO_3} + x \Delta G_{Al(OH)_3} + \left(1 - \frac{3}{2}x\right) \Delta G_{M(OH)_2} + m \Delta G_{H_2O} \quad (2)$$

本研究中水热产物 MgBO₂(OH)结构式可写为 Mg₂(OH)[B₂O₄(OH)]或 Mg₂[B₂O₄(OH)₂],但由于硼酸镁热力学数据匮乏尚无法直接利用上述机械混合模型来估算 MgBO₂(OH)和 Mg₇B₄O₁₃·7H₂O 的热化学数据。Mostafa 等^[21]将有机化合物物性数据预测中广泛使用的基团贡献法进行了推广,通过对大量固态无机盐热力学数据的多点线性拟合得到了一系列阳离子、阴离子、配体分子基团对标准生成焓、Gibbs 标准生成自由能的贡献值,因而某些复杂固态无机盐化合物可根据其结构式,首先将其拆解为一定数目的阳离子、阴离子或配体分子结构基元,然后利用下式得到所求复杂无机盐化合物的热化学数据

$$\Delta_f H_i^{298} = \sum_j n_j \Delta H_j \quad (3)$$

$$\Delta_f G_i^{298} = \sum_j n_j \Delta G_j \quad (4)$$

式中 n_j为第 j 项基团数目;ΔH_j、ΔG_j分别为第 j 项基团对标准生成焓、Gibbs 标准生成自由能贡献值。

Li 等^[22]利用基团贡献法,针对型如 M_a[B_xO_y(OH)_z]·nH₂O 的复杂结构硼酸盐体系提出了如下所示的适合于水合硼酸盐热力学数据估算的通式^[22]

$$\Delta_f H_i^\ominus(\text{borate}) = a \Delta_f H_i^\ominus(M^{\nu+}, \text{aq}) + \Delta_f H_i^\ominus(B_x O_y (\text{OH})_z) + n \Delta_f H_i^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

$$\Delta_f G_i^\ominus(\text{borate}) = a \Delta_f G_i^\ominus(M^{\nu+}, \text{aq}) + \Delta_f G_i^\ominus(B_x O_y (\text{OH})_z) + n \Delta_f G_i^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

式中 x、y、z、a、n 为 B、O、OH、阳离子及硼酸盐中结构水数目;ν⁺为金属阳离子化合价,νa=3x-2y-z。因而,借助水合硼酸盐及水溶液中阳离子的 ΔH_f⁰、ΔG_f⁰,利用多点线性拟合方法可得到硼酸多聚阴离子及结构水对相应水合硼酸盐热力学量的贡献。研究者拟合得到了系列硼酸多聚阴离子[B_xO_y(OH)_z]的 ΔH_f⁰、ΔG_f⁰,其中,x-y-z 取值有 1-0-4; 3-3-5; 3-4-3; 4-5-4; 4-6-2; 5-6-4; 6-7-6; 6-9-2。但本研究体系中水热产物 MgBO₂(OH)(Mg₂[B₂O₄(OH)₂]或 Mg₂(OH)[B₂O₄(OH)])结构式中的多聚阴离子[B₂O₄(OH)₂]或[B₂O₄(OH)]没有在列。

鉴于硼酸镁盐(Mg_xB_yO_z·nH₂O)可以写成复盐形式:xMgO·(y/2)B₂O₃·nH₂O,因而根据机械混合模型和基团贡献法的思想,可以尝试将硼酸镁盐以 MgO、B₂O₃、H₂O 为基元按照质量守恒原则进行拆分,即将硼酸镁盐视为与其质量相等的上述 3 种基元的线性组合。由于 3 种基元的基础热力学数据相对完备,因而利用这些基元的热力学数据进行线性组合有可能实现对复杂结构硼酸镁盐未知热力学数据的估算乃至预测。MgO、B₂O₃、H₂O 的基础热力学数据如表 1 所示。

文献中常见的硼酸镁盐及其拆分结果如表 2 所示。硼酸镁盐按照质量守恒原则拆分为一定数量基

表 1 硼酸镁盐拆分基元的基础热力学数据^[23]

Table 1 Thermodynamic properties of constitutional subunits of magnesium borates^[23]

| Constitutional subunit | S _m (298.15 K) /J·(mol·K) ⁻¹ | Δ _f H _m (298.15 K) /kJ·mol ⁻¹ | Δ _f G _m (298.15 K) /kJ·mol ⁻¹ |
|-----------------------------------|--|--|--|
| MgO(s) | 26.95 | -601.6 | -569.3 |
| B ₂ O ₃ (s) | 53.97 | -1273.5 | -1194.3 |
| H ₂ O(l) | 69.95 | -285.83 | -237.14 |

表 2 常见硼酸镁盐基元拆分及其热力学性质估算

Table 2 Constitutional subunits and thermodynamic properties assessment of common magnesium borates

| Molecular formula | Structural formula | Number of subunits ν_j | | | $\sum(\nu_j \cdot \Delta_f H_j^0)$ $\Delta_f H_m^0(298.15 \text{ K})$ | | Correction factor k | Relative error/% |
|---|---|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|---|--|-----------------------|------------------|
| | | MgO(s) | B ₂ O ₃ (s) | H ₂ O(l) | /kJ · mol ⁻¹ by Eq. (7) | /kJ · mol ⁻¹ in literature | | |
| MgB ₄ O ₇ · 9H ₂ O | MgB ₄ O ₅ (OH) ₄ · 7H ₂ O | 1 | 2 | 9 | -5721.07 | -5939.21 ^[12] | 1.04 | 0.18 |
| MgB ₅ O ₁₀ · 6H ₂ O | MgB ₅ O ₇ (OH) ₆ · 3H ₂ O | 1 | 3 | 6 | -6137.08 | -6294.70 ^[12] | 1.03 | 0.42 |
| MgB ₅ O ₁₀ · 7H ₂ O | MgB ₅ O ₇ (OH) ₆ · 4H ₂ O | 1 | 3 | 7 | -6422.91 | -6588.78 ^[12] | 1.03 | 0.41 |
| MgB ₅ O ₁₀ · 7.5H ₂ O | MgB ₅ O ₇ (OH) ₆ · 4.5H ₂ O | 1 | 3 | 7.5 | -6565.83 | -6735.29 ^[12] | 1.03 | 0.41 |
| Mg ₂ B ₆ O ₁₁ · 15H ₂ O | MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ · 5H ₂ O | 2 | 3 | 15 | -9311.15 | -9631.90 ^[12] | 1.04 | 0.54 |
| MgB ₂ O ₄ · 3H ₂ O | MgB ₂ O(OH) ₅ | 1 | 1 | 3 | -2732.59 | -2842.68 ^[12] | 1.04 | -0.03 |
| Mg ₂ B ₆ O ₁₁ · 17H ₂ O | MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ · 6H ₂ O | 2 | 3 | 17 | -9882.81 | -10272.06 ^[12] | 1.04 | 0.06 |
| Mg ₂ B ₂ O ₅ · 2H ₂ O | Mg ₂ (OH)(B ₂ O ₄ (OH)) · H ₂ O | 2 | 1 | 2 | -3048.36 | -3185.78 ^[24] | 1.04 | -0.49 |
| Mg ₂ B ₂ O ₅ · H ₂ O | Mg ₂ (OH)(B ₂ O ₄ (OH)) | 2 | 1 | 1 | -2762.53 | -2884.36 ^[16] | 1.04 | -0.39 |

元后，将各种拆分基元的标准生成焓与其相应拆分数目相乘之后经简单线性加和可得到该硼酸镁盐的近似标准生成焓，如表中第 6 列所示。简单线性加和可以表示如下

$$M[xMgO \cdot (y/2)B_2O_3 \cdot nH_2O] = xM(MgO) + (y/2)M(B_2O_3) + nM(H_2O) \quad (7)$$

式中 M 表示硼酸镁盐标准生成焓 $\Delta_f H_m$ 、Gibbs 标准生成自由能 $\Delta_f G_m$ 等基础热力学性质。

与各硼酸镁盐标准生成焓的文献值（表 2 第 7 列）相比，由于简单线性加和过程中没有考虑各拆分基元之间相互作用，导致近似标准生成焓数值普遍有所减小，产生了一 2.5% ~ -4.5% 的相对误差。为更加精确描述硼酸镁盐标准生成焓的大小，有必要对该误差进行校正。将简单线性加和所得各硼酸镁盐的近似标准生成焓乘以校正系数 1.03 ~ 1.04（表 2 第 8 列）后可得到修正标准生成焓，数值与其相应文献值相比相对误差为 -0.5% ~ 0.5%。与校正之前相比，相对误差显著减小（表 2 第 9 列）。

推而广之，考虑到拆分基元间相互作用强弱不同，在简单线性加和基础上引入校正因子 k ，硼酸镁盐标准生成焓 $\Delta_f H_m$ 、Gibbs 标准生成自由能 $\Delta_f G_m$ 等基础热力学性质 M 均可用下式所示的基元贡献模型来近似估算

$$M[xMgO \cdot (y/2)B_2O_3 \cdot nH_2O] = k[xM(MgO) + (y/2)M(B_2O_3) + nM(H_2O)] \quad (8)$$

式中 硼酸镁盐的校正因子 k 为经验值，反映组成硼酸镁盐的基元之间相互作用的大小，当 B : Mg < 6 : 1 时，Mg、B 原子数较为接近，MgO 与 B₂O₃ 间相互作用较大， $k = 1.04$ ；B : Mg ≥ 6 : 1 时，Mg、B 原子数相差较远，MgO 与 B₂O₃ 间相

互作用较小， $k = 1.03$ 。

事实上，除了硼酸镁盐外，水合硼酸钙、水合硼酸钠、水合硼酸钾、水合硼酸锂等其他形式硼酸盐，其 $\Delta_f H_m$ 、 $\Delta_f G_m$ 等热力学性质 M 也存在类似式(8)所示线性加和修正规律，将式(8)适当拓展可得到对水合硼酸盐 (Me_xB_yO_z · nH₂O) 具有普遍适用性的基元贡献模型

$$M[Me_xO_{z-(3/2)y} \cdot (y/2)B_2O_3 \cdot nH_2O] = k[M(Me_xO_{z-(3/2)y}) + (y/2)M(B_2O_3) + nM(H_2O)] \quad (9)$$

式中 Me 为金属阳离子。

利用该普适性的基元贡献模型对常见水合硼酸盐进行了基元拆分，估算了其 $\Delta_f H_m$ 和 $\Delta_f G_m$ 。同时，为更好地比较、验证基元贡献模型的精确性，同时也列入了文献实验值、文献计算值、基团贡献法计算值^[25]。由于硼酸盐中金属离子性质及金属原子与 B 原子比例的不同，导致了不同拆分基元之间相互作用的差异，为了提高修正精度，对不同类型水合硼酸盐，其校正因子 k 经验取值也有所区别。例如，B : Mg ≥ 6 : 1， $k = 1.03$ ；B : Mg < 6 : 1， $k = 1.04$ ；B : Ca ≥ 6 : 1， $k = 1.04$ ；B : Ca < 6 : 1， $k = 1.05$ ；B : Na ≥ 5 : 1， $k = 1.05$ ；B : Na ≤ 2 : 1， $k = 1.1$ ；B : K ≥ 5 : 1， $k = 1.08$ ；B : K ≤ 2 : 1， $k = 1.12$ ；B : Li = (2 : 1) ~ (5 : 1)， $k = 1.05$ 。因此，选择适宜校正因子 k ，能够使相应水合硼酸盐热力学性质的修正值充分逼近文献实验值。同时，基元贡献模型所得热力学性质估算值与文献实验值、文献计算值、基团贡献法计算值结果比较也进一步证实，经合理修正之后线性加和模型具有一定精确度，从而为高温等非常温下实验体系热力学性质估算乃至预测提供了可能。

采用式(8)所示基元贡献模型，选取 $k = 1.04$ ，对本研究体系中室温共沉淀所得无定形 Mg₇B₄O₁₃ · 7H₂O 及其水热产物 MgBO₂(OH) 的 $\Delta_f H_m$ 、 $\Delta_f G_m$

表 3 本研究体系硼酸镁盐热力学性质拆分

Table 3 Constitutional subunits of magnesium borates in this work

| Magnesium borates | Double salt format | Constitutional subunits & numbers | | | $\Delta_f H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | $\Delta_f G_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | |
|--|---|-----------------------------------|------------------------|----------------------|--|---------------------|--|---------------------|
| | | MgO | B_2O_3 | H_2O | Subunit contribution model | Group contributions | Subunit contribution model | Group contributions |
| | | | | | | | | |
| $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $7\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 7 | 2 | 7 | -9109.37 | -9154.19 | -8355.03 | -8399.71 |
| $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ | $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 2 | 1 | 1 | -2873.03 | -2869.69 | -2672.84 | -2672.39 |

表 4 硼酸镁盐拆分基元不同温度下热力学基础数据

Table 4 Thermodynamic properties of constitutional subunits of magnesium borates in different temperatures

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_f H_m / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $\Delta_f G_m / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | |
|---------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|
| | MgO(s) | $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | MgO(s) | $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ |
| 25 | -143.760 | -304.398 | -68.315 | -145.68 | -308.244 | -73.299 |
| 50 | -143.532 | -304.009 | -67.955 | -145.85 | -308.582 | -73.732 |
| 75 | -143.294 | -303.597 | -67.582 | -146.039 | -308.951 | -74.193 |
| 100 | -143.047 | -303.165 | -67.196 | -146.245 | -309.351 | -74.681 |

Note: 1 kcal = 4.18 kJ.

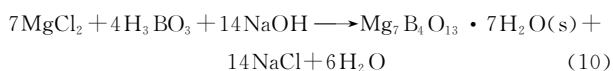
进行估算, 结果如表 3 所示。为了比较, 除采用基元贡献模型估算外, 还采用了基团贡献法进行估算, 结果一并列入表 3 中。

结果显示, 采用基元贡献模型与基团贡献法得到的 $\Delta_f H_m^0$ 、 $\Delta_f G_m^0$ 数值均十分接近, 而且采用基元贡献模型所得水热产物 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ (结构式 $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$) 的 $\Delta_f H_m^0$ 与其文献实验值 $[-(2884.36 \pm 1.82) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]^{[16]}$ 非常接近, 说明基元贡献模型对于硼酸镁盐热力学数据的估算具有较高的精度。

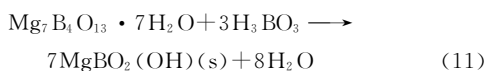
4 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须水热合成过程热力学分析

由于高温下基团的基础热力学数据的缺失, 基团贡献法目前尚无法用于高温下硼酸镁盐体系热力学数据的估算。相比较而言, 由于拆分基元高温下热力学数据可查, 因而基元贡献模型有望用来估算高温下硼酸镁盐体系热力学数据, 进而从热力学上对不同温度下反应可行性及反应趋势大小作出判断。 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米晶须水热合成中先后涉及如下两个反应。

共沉淀



水热合成



不同温度下 MgO 、 B_2O_3 及 H_2O 的 $\Delta_f H_m$ 、

$\Delta_f G_m$ 数据可查 (表 4)^[26], 因而采用基元贡献模型, 将上述两反应中硼酸镁盐按照上述基元进行拆分, 取校正因子 $k = 1.04$, 即可对不同温度下 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 及 $\text{MgBO}_2(\text{OH})(\text{s})$ 的热力学性质进行估算。

根据表 4 中相应拆分基元的基础热力学数据, 可由基元贡献模型估算得到不同温度下 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的生成焓与 Gibbs 自由能。因此, 如果将共沉淀反应式(10) 改写为离子形式, 则可进一步求得各温度下共沉淀反应的焓变与 Gibbs 自由能变化, 分别如表 5、表 6 所示。表中其他离子、分子的基础数据源自文献 [26]。

反应焓变 $\Delta_f H_m > 0$, 表明共沉淀反应吸热, 且吸热量随温度升高而增大; 同时, 反应 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m < 0$, 说明即使在室温条件下共沉淀反应也可自发进行, 而 $\Delta_f G_m$ 数值随温度升高而降低, 表明反应自发进行的趋势随温度升高而呈现增大趋势。

同理, 也可估算得到水热合成反应式(11) 在不同温度下的焓变、Gibbs 自由能变化, 分别如表 7、表 8 所示。表中, 不同温度下 $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 及 $\text{MgBO}_2(\text{OH})(\text{s})$ 的生成焓 (表 7)、Gibbs 自由能 (表 8) 数据由表 4 按基元贡献模型估算, 其他分子的基础数据源自文献[26]。

水热合成反应的焓变及 Gibbs 自由能随温度的变化如图 3 所示。反应焓变 $\Delta_f H_m > 0$, 表明水热合成反应吸热, 且吸热量随温度升高而不断增大。

表 5 不同温度下共沉淀反应的焓变

Table 5 $\Delta_r H_m$ of coprecipitation at different temperatures

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_r H_m/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | | $\Delta_r H_m(1)/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------|-------------------|--|---------------------------------|---|
| | $7\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ | $4\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ | $14\text{OH}^{-}(\text{aq})$ | \longrightarrow | $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | $6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | |
| 25 | -111.600 | -261.600 | -55.000 | | -2177.054 | -68.315 | 10.656 |
| 50 | -110.016 | -261.114 | -56.336 | | -2171.964 | -67.955 | 23.578 |
| 75 | -108.304 | -260.628 | -57.779 | | -2166.659 | -67.582 | 37.395 |
| 100 | -106.465 | -260.142 | -59.33 | | -2161.152 | -67.196 | 52.115 |

表 6 不同温度下共沉淀反应 Gibbs 自由能变化

Table 6 $\Delta_r G_m$ of coprecipitation at different temperatures

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_r G_m/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | | $\Delta_r G_m(1)/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------|-------------------|--|---------------------------------|---|
| | $7\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ | $4\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ | $14\text{OH}^{-}(\text{aq})$ | \longrightarrow | $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | $6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | |
| 25 | -98.780 | -267.921 | -55.716 | | -2235.315 | -73.299 | -131.941 |
| 50 | -97.768 | -268.471 | -55.722 | | -2240.415 | -73.732 | -144.439 |
| 75 | -96.885 | -269.058 | -55.621 | | -2245.907 | -74.193 | -157.944 |
| 100 | -96.128 | -269.68 | -55.412 | | -2251.792 | -74.681 | -172.493 |

表 7 不同温度下水热合成反应的反应焓变

Table 7 $\Delta_r H_m$ of hydrothermal synthesis of $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ at different temperatures

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_r H_m/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | $\Delta_r H_m(2)/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------|---|------------------------------------|-------------------|--|---|
| | $2\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | $6\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ | \longrightarrow | $7\text{Mg}_2(\text{OH})(\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH}))(\text{s})$ | |
| 25 | -2177.054 | -261.600 | | -686.642 | 24.171 |
| 50 | -2171.964 | -261.114 | | -685.389 | 25.608 |
| 75 | -2166.659 | -260.628 | | -684.078 | 27.230 |
| 100 | -2161.152 | -260.142 | | -682.713 | 29.028 |
| 125 | -2155.484 | -259.656 | | -681.305 | 30.969 |
| 150 | -2149.659 | -259.170 | | -679.857 | 33.065 |
| 175 | -2143.694 | -258.684 | | -678.372 | 35.286 |
| 200 | -2137.595 | -258.198 | | -676.853 | 37.641 |
| 225 | -2131.371 | -257.712 | | -675.301 | 40.121 |
| 250 | -2125.029 | -257.226 | | -673.717 | 42.723 |

表 8 不同温度下水热合成反应的 Gibbs 自由能变化

Table 8 $\Delta_r G_m$ of hydrothermal synthesis of $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ at different temperatures

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta_r G_m/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | $\Delta_r G_m(2)/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------------|---|------------------------------------|-------------------|--|---|
| | $2\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ | $6\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ | \longrightarrow | $7\text{Mg}_2(\text{OH})(\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH}))(\text{s})$ | |
| 25 | -2235.315 | -267.921 | | -699.819 | 6.637 |
| 50 | -2240.415 | -268.471 | | -700.977 | 5.107 |
| 75 | -2245.907 | -269.058 | | -702.231 | 3.458 |
| 100 | -2251.792 | -269.68 | | -703.583 | 1.687 |
| 125 | -2258.042 | -270.335 | | -705.025 | -0.204 |
| 150 | -2264.665 | -271.021 | | -706.560 | -2.226 |
| 175 | -2271.629 | -271.735 | | -708.179 | -4.373 |
| 200 | -2279.447 | -272.477 | | -710.031 | -6.652 |
| 225 | -2286.559 | -273.244 | | -711.669 | -9.051 |
| 250 | -2294.507 | -274.035 | | -713.534 | -11.591 |

与共沉淀反应相比，水热合成反应 $\Delta_r G_m$ 变化数值同样随温度升高而降低，表明水热合成反应自发进行的趋势同样随温度升高而增大。值得注意的是，随温度升高，水热反应 $\Delta_r G_m$ 先 >0 ，125 $^{\circ}\text{C}$ 后开始 <0 ，即水热合成反应在常温下不能自发进行，只

有当温度高至一定程度后方能开始自发进行。这一点与水热合成中 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 的生成需要一定的水热温度条件相吻合。另一方面，当温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时，共沉淀反应的 $\Delta_r G_m$ 由 -130 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 减小到 -172 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而水热合

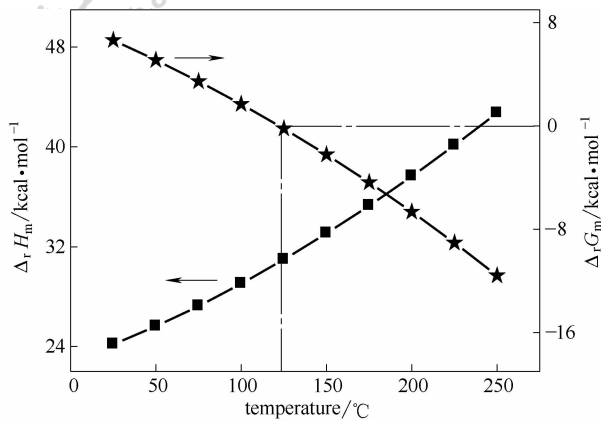


图 3 水热合成反应的焓变及 Gibbs 自由能随温度的变化
Fig. 3 Variation of $\Delta_r H_m$ and $\Delta_r G_m$ of hydrothermal synthesis of $MgBO_2(OH)$ with temperature

成反应的 $\Delta_r G_m$ 仅由 $6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 减小到 $-1.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 减小幅度远小于共沉淀反应, 一定程度上预示了水热合成反应趋势远小于共沉淀反应趋势, 即在室温共沉淀-水热合成 $MgBO_2(OH)$ 纳米晶须工艺中, 水热合成成为控制步骤, 而升高水热温度、延长反应时间则有利于加快水热反应过程速率, 促进水热环境中 $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ 的物相转化, 有利于 $MgBO_2(OH)$ 新相的成核及初期各向异性生长, 促进后续“卷曲-取向连接-熟化”机制生长, 最终得到高长度、高长径比 $MgBO_2(OH)$ 纳米晶须, 从而在热力学角度验证了 $MgBO_2(OH)$ 纳米晶须水热合成实验的合理性。通过硼酸盐热力学性质估算的基元贡献模型 [式(8)、式(9)], 有望从热力学角度对其他硼酸盐体系纳米结构包括水热在内的湿化学法合成过程作出合理分析, 并对某些组成结构复杂物相合成的可行性及趋势作出一定预测。

5 结 论

(1) 以 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 H_3BO_3 、 $NaOH$ 为原料, 保持摩尔比 $Mg : B : Na = 2 : 3 : 4$, 经室温共沉淀及 $220 \sim 240^\circ C$ 下水热处理 $6 \sim 30 \text{ h}$, 制得了单斜相 $MgBO_2(OH)$ 纳米晶须。

(2) 借鉴机械混合模型、基团贡献法思想, 将硼酸镁盐 ($Mg_x B_y O_z \cdot nH_2O$, *i. e.* $xMgO \cdot (y/2) B_2O_3 \cdot nH_2O$) 根据质量守恒原则, 按照 $xMgO$ 、 $(y/2) B_2O_3$ 、 nH_2O 进行基元拆分, 引入了反映基元间相互作用强弱的校正因子 k , 利用基元的基础热力学数据, 经验拟合建立了能够用于

$\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r G_m$ 等硼酸盐热力学基础数据估算的基元贡献模型, 并估算了 $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ 及 $MgBO_2(OH)$ 的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 等热力学数据。与文献报道的硼酸盐热力学基础实验数据对照结果表明, 该模型具有较好精度。

(3) 利用该模型估算了 $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ 、 $MgBO_2(OH)$ 不同温度下 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 等热力学数据, 计算了 $25 \sim 100^\circ C$ 下共沉淀反应生成无定形 $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ 、 $25 \sim 250^\circ C$ 下水热合成 $MgBO_2(OH)$ 的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 。结果显示, 共沉淀反应在室温条件下即可自发进行, 而无定形 $Mg_7B_4O_{13} \cdot 7H_2O$ 到 $MgBO_2(OH)$ 纳米晶须的水热转化必须借助一定温度条件才能自发实现, 而反应进行的趋势则随水热温度升高、时间延长而增大。

References

- [1] Wang W G, Matsugi K, Fukushima H, Sasaki G. Interfacial reaction in AZ91D magnesium alloy matrix composite reinforced with aluminum borate whisker [J]. *Materials Transaction*, 2007, **48** (7): 1948-1954
- [2] Duan Yu (段玉), Lu Guimin (路贵民), Song Xingfu (宋兴福), Sun Shuying (孙淑英), Yu Jianguo (于建国). Preparation and growth mechanism of magnesium borate whiskers with high aspect ratio [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2011, **26** (4): 364-368
- [3] Li Y, Fan Z, Lu J G, Chang R P H. Synthesis of magnesium borate ($Mg_2B_2O_5$) nanowires by chemical vapor deposition method [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16** (13): 2512-2514
- [4] Tao X Y, Li X D. Catalyst-free synthesis, structural, and mechanical characterization of twinned $Mg_2B_2O_5$ nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2008, **8** (2): 505-510
- [5] Jiang Jiwei (江继伟), Wang Lei (汪雷), Yang Qing (杨青), Yang Deren (杨德仁). Synthesis of magnesium borate nanorods by sol-gel process [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2006, **21** (4): 833-837
- [6] Xu B S, Li T B, Zhang Y, Zhang Z X, Liu X G, Zhao J F. New synthetic route and characterization of magnesium borate nanorods [J]. *Cryst. Growth & Des.*, 2008, **8** (4): 1218-1222
- [7] Zhu W C, Zhang Q, Xiang L, Zhu S. Repair the pores and preserve the morphology: formation of high crystallinity 1D nanostructures via the thermal conversion route [J]. *Cryst. Growth & Des.*, 2011, **11** (3): 709-718
- [8] Chen S H, Jin P P, Schumacher G, Wanderka N. Microstructure and interface characterization of a cast $Mg_2B_2O_5$ whisker reinforced AZ91D magnesium alloy composite [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70** (1): 123-129

- [9] Zhu W C, Xiang L, He T B, Zhu S. Hydrothermal synthesis and characterization of magnesium borate hydroxide nanowhiskers [J]. *Chem. Lett.*, 2006, **35** (10): 1158-1159
- [10] Gao Shiyang (高世扬), Song Pengsheng (宋彭生), Xia Shuping (夏树屏), Zheng Mianping (郑绵平). Salt Lake Chemistry: Novel Boron Lithium Salt Lake (盐湖化学: 新类型 硼锂 盐湖) [M]. Beijing: Science Press, 2007: 149-210
- [11] Li J, Gao S, Xia S, Li B, Hu R. Thermochemistry of hydrated calcium borates [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, **29** (10): 1071-1075
- [12] Li J, Gao S, Xia S, Li B. Thermochemistry of hydrated magnesium borates [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, **29** (4): 491-497
- [13] Li J, Li B, Gao S. Thermochemistry of hydrated lithium borates [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, **30** (6): 681-688
- [14] Li J, Li B, Gao S. Thermochemistry of hydrated potassium and sodium borates [J]. *J. Chem. Thermodynamics*, 1998, **30** (4): 425-430
- [15] Wang J, Zhu L, Wang B, Xia S. Thermochemistry of hydrated ammonium borates [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, **425** (1/2): 23-26
- [16] Liu Z H, Hu M C. New synthetic method and thermochemistry of szaibelyite [J]. *Thermochimica Acta*, 2004, **411** (1): 27-29
- [17] Zhu W C, Zhu S L, Xiang L. Successive effect of rolling up, oriented attachment and Ostwald ripening on the hydrothermal formation of szaibelyite $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nanowhiskers [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2009, **11**: 1910-1919
- [18] Zhu W C, Xiang L, Zhang X Y, Zhu S L. Influence of process parameters on hydrothermal formation of magnesium borate hydroxide nanowhiskers [J]. *Mater. Res. Innov.*, 2007, **11** (4): 188-192
- [19] Wen Huanfei (温焕飞), Tang Jun (唐军), Chai Penglan (柴鹏兰), Liu Jun (刘俊). High stability of silver substrate based on Ostwald ripening self-assembly process [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2012, **63** (7): 2298-2302
- [20] Rama Kumar A, Alexandra N, Hillary T B, William H C. Thermochemistry and aqueous solubilities of hydroxalcalite-like solids [J]. *Science*, 2002, **296** (5568): 721-723
- [21] Mostafa A T M G, Eakman J M, Yarbrow S L. Prediction of standard heats and Gibbs free energies formation of solid inorganic salts from group contributions [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34** (12): 4577-4582
- [22] Li J, Li B, Gao S. Calculation of thermodynamic properties of hydrated borates by group contribution method [J]. *Phys. Chem. Minerals*, 2000, **27** (5): 342-346
- [23] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry (15th ed) (兰氏化学手册) [M]. Wei Junfa (魏俊发), trans. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2003: 6.86-6.101
- [24] Liu Z H, Hu M C, Gao S Y. Studies on synthesis, characterization and thermochemistry of $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *J. Therm. Anal. Cal.*, 2004, **75** (1): 73-78
- [25] Zhu Wancheng (朱万诚). Study on controllable synthesis and mechanism of one-dimensional magnesium borates nanomaterials [D]. Beijing: Tsinghua University, 2008: 197-200
- [26] Yang Xianwan (杨显万), He Aiping (何蔼平), Yuan Baozhou (袁宝州). Handbook of Thermodynamic Data Calculation of High Temperature Aqueous Solution (高温水溶液热力学数据计算手册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 53-344