

过饱和铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均相成核机理

张立川, 陈启元, 尹周澜

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用自行研制开发的铝酸钠溶液电导在线跟踪仪, 在过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中, 在线检测温度为 323、328 和 333 K, 苛性比为 1.337, 苛性钠初始浓度为 50~110 g/L 的溶液电导率随时间的变化规律, 确定反应诱导期。结果表明, 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中的表观反应级数为 6~8, 临界固-液界面能为 34~35 mJ/m^2 , 临界成核半径为 1.5~2.0 μm , 表观反应活化能为 50.2 kJ/mol, 这表明铝酸钠溶液成核过程为单纯的均相反应机制, 且成核速率与溶液相对过饱和度存在较强的依赖关系, 整个成核过程属化学控制过程。

关键词: 铝酸钠溶液; 均相成核; 电导率仪; 在线检测

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

Mechanism of homogeneous nucleation in supersaturated sodium aliminate solutions

ZHANG Li-chuan, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The homogeneous nucleation induction period of synthetic, optically clear caustic aluminate solution were investigated with the application of a self-made online conductivity analyzer. The experiments were performed at 323, 328 and 333 K and solution ratio of 1.337 with Na_2O_k concentration in the range of 50~110 g/L. The results show that the nucleation kinetics are 6~8 orders dependence upon Al_2O_3 relative supersaturation and strong temperature effect, the critical interfacial energy is of 34~35 mJ/m^2 , the critical nucleus size is of 1.5~2.0 μm and the activation energy is of 50.2 kJ/mol. The mechanism of sodium aluminate solution nucleation is homogeneous and chemical reaction controlled.

Key words: sodium aluminate solution; homogeneous nucleation; conductivity analyzer; online detection

铝酸钠溶液成核过程作为分解反应的第一步, 对后续过程有着很大的影响。虽然氧化铝生产过程中铝酸钠溶液的分解是加晶种分解过程, 然而从微观动力学的角度来看, 对不加晶种的均相成核过程动力学规律的研究, 可为解释过饱和铝酸钠溶液分解机理提供更为重要、更为直接的实验依据^[1-2]。目前存在的问题主要是过饱和铝酸钠溶液分解诱导期界定不明确。常规的检测方法采用人工定时采样, 采样步长过长(>15 min), 无法满足实验精度要求^[2]; ROSSITER等^[3]采用 MALLS、TEM、XRD 和 IFESEM 联合法, 实验操作复杂, 对仪器要求高。

本文作者采用自行研制的铝酸钠溶液电导率在线跟踪仪, 通过测定溶液电导率随时间的变化规律, 确定过饱和铝酸钠溶液均相成核过程诱导期, 并结合均相成核理论, 研究过饱和铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均相成核动力学过程。

1 均相成核理论

铝酸钠溶液分解本质上是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的化学反应过程, 经典的均相成核理论^[4]认为, 此过程的驱动力是溶液过饱和度, 均相成核速

率 J (单位为 $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)的阿伦尼乌斯反应速率式为

$$J = A \exp \left[-\frac{\beta \gamma^3 v^2}{v^2 (kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (1)$$

式中 A 为指前因子; β 为晶型几何参数; γ 为固-液界面能, 实际上, 由于 γ 很难直接测得, 因此常用检测反应诱导期等方法间接估算固-液界面能^[6-7]; v 为晶体摩尔体积; v 为 1 mol 晶体溶解在溶剂中产生的离子数; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; S 为溶液相对过饱和度, $S = C/C_e = \sigma + 1$, C 和 C_e 分别为 Al_2O_3 的实际浓度和平衡浓度, g/L; N_0 为溶液苛性钠 Na_2O_k 初始浓度, g/L; σ 为溶液的相对过饱和度。 C_e 采用 Misra 经验公式^[8] 计算 $C_e = N_0 \times \exp(6.2106 - (2.4867 - 1.0875 N_0)/T)$ (2)

溶液反应诱导期 τ 与成核速率 J 的关系可以简单表示为

$$J = K\tau^{-1} \quad (3)$$

K 为比例系数, 联立式(1)和(3), 可得

$$\tau = B \exp \left[\frac{\beta \gamma^3 v^2}{v^2 (kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (4)$$

式中 $B = K/A$; 式(4)表明, 在一定温度下, $\ln \tau$ 与 $(\ln S)^{-2}$ 呈线性关系, 设其斜率为 m , 由此可得

$$\gamma = kT \left[\frac{mv^2}{\beta v^2} \right]^{1/3} \quad (5)$$

求出固-液界面能 γ , 便可利用 Gibbs-Thomson 关系式^[4] 求出临界成核粒径 r_c 与溶液过饱和度的关系为

$$\ln S = \frac{2M_w \gamma}{RT \rho r_c} \quad (6)$$

式中 M_w 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔质量。

动力学中表示成核速率的方程式为^[4]

$$J = k_n \sigma^n \quad (7)$$

式中 k_n 为成核速率常数; n 为表观反应级数。联立式(3)和(7), 得到诱导期计算式

$$\tau = (K/k_n) \sigma^{-n} \quad (8)$$

将式(8)对数化可以得到 $\lg \tau$ 与 $\lg \sigma$ 的线性关系为

$$\lg \tau = \lg (K/k_n) - n \lg \sigma \quad (9)$$

其斜率的绝对值即成核过程的表现反应级数。

2 实验

采用自行研制的铝酸钠溶液电导率在线跟踪仪

测定溶液电导率随时间变化过程。该仪器由 LRC 型高频数字电桥仪改装而成, 采样频率为 3 次/s, 并与电脑联机, 可在线记录、分析数据, 自动给出诱导期值; 配套使用的传感器式电导电极为特制的两根嵌于石英管内的圆细铂丝 ($\phi=0.5 \text{ mm}$) 截面相对组成, 间距 $d=0.1\sim 0.5 \text{ mm}$, 整套仪器基本精度为 0.1%, 平均响应时间 $<0.1 \text{ s}$ 。

实验研究苛性比 $\alpha_k=1.337$ 、苛性钠初始浓度 $N_0=50\sim 110 \text{ g/L}$ 的过饱和铝酸钠溶液在 323、328 和 333 K 下的均相成核过程, 每一个温度条件进行 7~10 次系列浓度实验。 $\alpha_k=1.645N/C$ 为溶液苛性比; N 和 C 分别为溶液苛性碱和氧化铝的质量浓度。实验时取一定量预先配制的、可长期稳定贮存的浓溶液 ($N_0 \approx 254 \text{ g/L}$) 煮沸, 加一定量沸腾的去离子水稀释, 配制成所需新溶液, 采用 $0.2 \mu\text{m}$ 耐碱微孔滤膜真空抽滤两次, 去除微细粒子, 使溶液相对于去离子水的透光率为 100%, 然后放入有效容积为 600 mL 的密闭式带夹套不锈钢反应釜中, 采用 JHS-1/90 型电子恒速搅拌机促进溶液充分均匀混合, 搅拌速度为 300 r/min, 采用 LH586-2 型超级恒温水浴循环保持恒温。同时将电导电极浸入铝酸钠溶液中并接通跟踪仪开始实时检测溶液电导率随时间变化过程。

本研究定义新配制的溶液达到既定温度的时刻为零时刻, 从零时刻至检测到溶液电导率出现转折所需时间为诱导期, 要求新配制的溶液从真空抽滤到装入反应釜中并至恒温开始检测所需时间不超过 5 min, 相对反应诱导期可忽略不计。

3 结果与讨论

3.1 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程

图1所示为反应过程中溶液电导率随时间的变化规律, 不同实验条件下获得类似的结果。由图1可知, 整个成核反应过程明显分为3个阶段, 第一阶段(A区)为诱导期, 第二阶段(B区)为上升期, 第三阶段(C区)为快速反应期。整个诱导期间溶液保持澄清, 相对去离子水在可见光区的吸光度为零, 当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶核群的总体粒径超过临界粒径, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体便开始生成, 溶液也由均相变为非均相, 溶液分解反应速率迅速增大^[8], 因此溶液的电导率突然增大, 这意味着诱导期的结束; 后期电导率的不断下降, 是因为随着反应的不进行, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体颗粒不断增多, 溶液出现明显混浊, 干扰电导池测量, 吸光度的同步测定印证了这一过程。

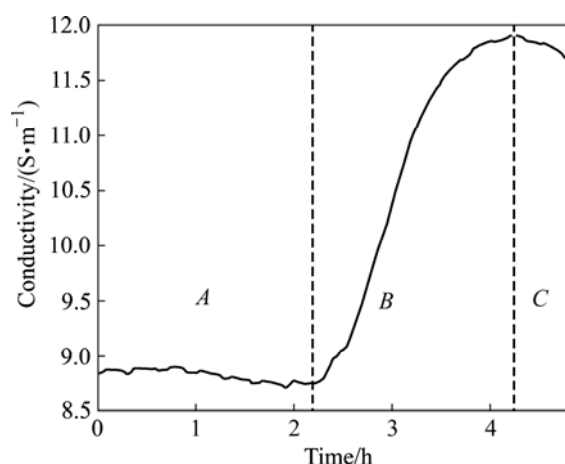


图1 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程电导率随时间的变化曲线

Fig.1 Conductivity of homogeneous nucleation in sodium aluminate solution as a function of time ($\alpha_k=1.337$, $N_0=82.60$ g/L, $T=323$ K)

铝酸钠溶液均相成核是一系列可逆的基元反应过程^[2],从电化学角度分析,过饱和铝酸钠溶液成核过程亦可视为导电性比较差的含铝离子逐渐减少、导电性强的 OH^- 逐渐增多的过程,溶液的导电性因此发生变化。但是实际的诱导期和均相成核过程十分复杂,由图1可以看出,对实验数据进行小波滤波扣除噪声干扰后,电导率在一定幅度内仍存在明显的波动,表明铝酸钠的分解反应过程可能伴有铝酸根离子不断重构和相互转化。

实验测定不同条件下过饱和铝酸钠溶液均相成核过程的诱导期如表1所列。

表1 不同实验条件下过饱和铝酸钠溶液均相成核过程诱导期

Table 1 Induction periods of homogeneous nucleation in supersaturated sodium aluminate solutions ($\alpha_k=1.337$, $N_0=50\sim110$ g/L)

$T=323$ K		$T=328$ K		$T=333$ K	
$N_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	τ/s	$N_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	τ/s	$N_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	τ/s
72.50	5 082	72.05	15 504	71.13	3 724
74.65	5 943	74.85	16 771	74.12	4 128
82.60	8 185	80.40	18 952	81.80	5 456
89.52	15 066	94.13	27 828	91.61	6 773
102.49	21 281	104.96	39 115	101.85	9 558
110.68	44 668	116.21	57 434	110.38	13 453
117.61	56 364	120.25	65 470	118.70	17 561
—	—	—	—	124.68	25 093
—	—	—	—	132.78	35 858
—	—	—	—	130.01	29 996

3.2 铝酸钠溶液过饱和度与初始浓度关系

一般认为过饱和铝酸钠溶液中析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的驱动力是溶液过饱和度 S , S 可利用Misra经验公式计算得出。建立 S 与溶液苛性钠初始浓度 N_0 关系如图2所示。

由图2可知,对于 α_k 相同的过饱和铝酸钠溶液,同一温度下,其溶液过饱和度随溶液苛性钠初始浓度增加而降低;同一苛性钠初始浓度下,溶液过饱和度随温度的升高而降低。

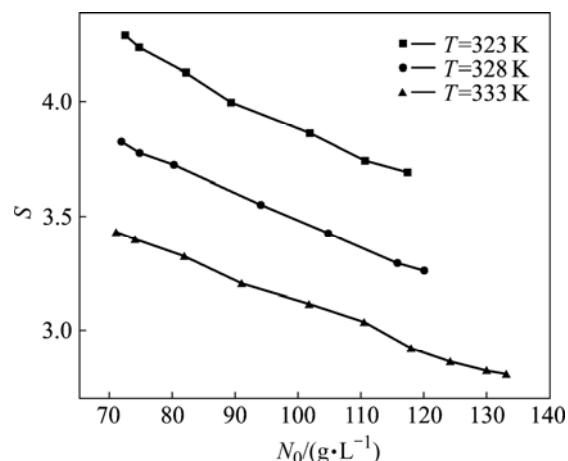


图2 铝酸钠溶液过饱和度 S 与苛性钠初始浓度 N_0 的关系

Fig.2 Relationships between S and N_0 diagram for supersaturated sodium aluminate solutions($\alpha_k=1.337$)

3.3 均相成核过程临界固-液界面能、临界成核半径

图3所示为在323、328和333 K下, $\alpha_k=1.337$ 时铝酸钠溶液过饱和度与均相成核诱导期关系及其对数化回归处理关系。由图3可知,同一温度下,铝酸钠溶液均相成核诱导期对溶液初始过饱和度存在很强的依赖关系,相同苛性比的铝酸钠溶液的过饱和度越低,对应的均相成核诱导期越长,对于溶液过饱和度一定的过饱和铝酸钠溶液,其均相成核过程的诱导期随反应温度的升高而缩短。根据李洁^[2]的研究,一方面是由于苛性比相同时,溶液的过饱和度随浓度增大而不断降低,另一方面可能由于低浓度溶液中,溶剂水充足,生长基元自由端容易水化,从而使生长基元变得相对稳定,溶液中含铝离子转化成为生长基元的速度加快,促使溶液易于分解,诱导期缩短。

根据ROSSITER等^[9-10]的研究,溶液过饱和度 $S>2.51$ 时的反应为均相反应,并假定 $v=2$,得出 $\gamma\approx45\pm6$ mJ/m²。本研究中的铝酸钠溶液过饱和度 S 均大于2.51, $(\ln S)^{-2}-\ln \tau$ 关系曲线没有出现分段现象,证明反应过程为单纯的均相反应机制。由式(5)可知,求解固-液界面能的关键在于确定摩尔晶体溶解在溶剂中产生的离子数 v 。一般认为,根据溶液浓度、苛性比等条件

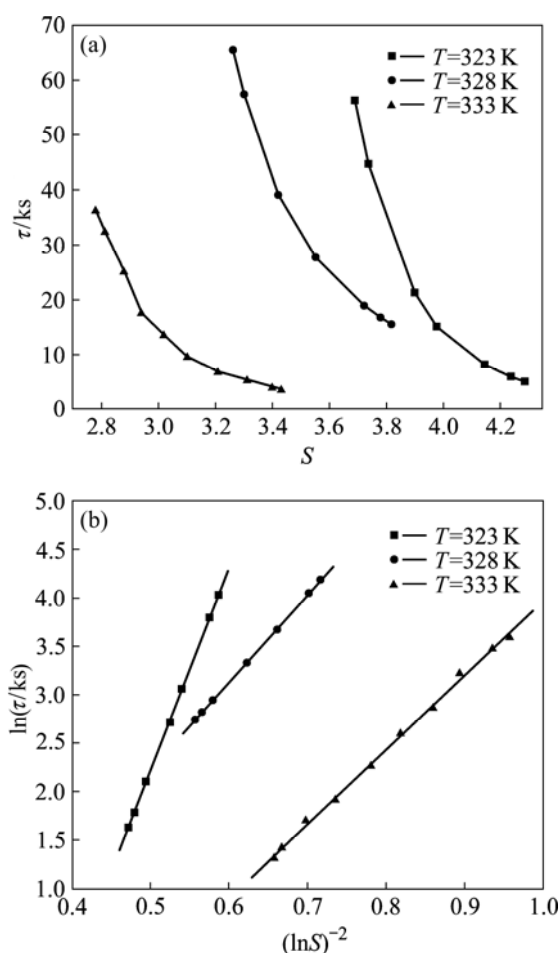
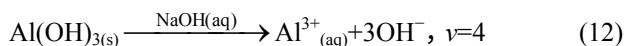
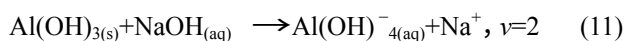
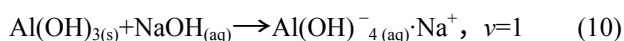


图3 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程 $S-\tau$ 、 $(\ln S)^{-2}-\ln \tau$ 关系图

Fig.3 $S-\tau$ and $(\ln S)^{-2}-\ln \tau$ diagrams for homogeneous nucleation of sodium aluminate solutions($\alpha_k=1.337$)

的不同,三水铝石溶解于NaOH中的反应存在3种可能的情况^[3]:



根据化学平衡原理,在强碱环境下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不能完全电离为 Al^{3+} 和 OH^- ,式(12)所表示的过程是不可能出现的。

为了检验分析结果的可靠性,通常采用Mersmann提出的经验公式^[12]对临界固-液界面能 γ 进行估算

$$\gamma = 0.414kT \left[\frac{\rho N}{M_w} \right]^{2/3} \ln \left[\frac{c_s}{c_e} \right] \quad (13)$$

式中 c_s 为溶质在固相中的含量, $c_s = \rho/M_w = 31.03 \text{ kmol/m}^3$; c_e 为溶质平衡浓度, $c_e = 1.16 \text{ kmol/m}^3$; 同时将 $\nu_1=1$,

$\nu_2=2$ 分别代入式(5),利用 $(\ln S)^{-2}-\ln \tau$ 回归所得 m 值,求解临界固-液界面能 γ ,其中, $\beta=16\pi/3$, $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $M_w=78 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $\rho=2420 \text{ kg/m}^3$, $N=6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$, $v=M_w/\rho N=5.35 \times 10^{-29}/\text{m}^3$,结果如表2所列。

表2 不同温度下铝酸钠溶液均相成核过程临界固-液界面能估算值

Table 2 Critical interfacial energy of homogeneous nucleation in sodium aluminate solution($\alpha_k=1.337$)

T/K	$\gamma_1/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ ($\nu_1=1$)	$\gamma_2/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$ ($\nu_2=2$)	γ_3/mJm^{-2} (Mersmann ^[12])
323	28.9	45.8	42.7
328	22.2	35.2	43.4
333	21.5	34.2	44.0

由计算结果可知,在本研究的研究条件下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在NaOH溶液中的溶解过程更可能以式(11),即在中等浓度过饱和铝酸钠溶液中,中等浓度过饱和铝酸钠溶液中铝酸根离子主要以 S_4 对称的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,由此进一步利用式(6)求得临界成核半径 $r_c=1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$,只有生成的晶核半径大于 r_c 才可以稳定存在并继续生长。本实验条件下对铝酸钠溶液均相成核过程临界固液界面能、临界成核半径的检测结论与目前的研究结论^[9-12]是一致的。

3.4 均相成核过程表观反应级数

对于复杂反应而言,表观反应级数反映某种反应物的浓度或相对过饱和度对反应速率的作用大小,它是研究复杂反应的重要指标。利用均相成核理论,做不同温度下的 $\sigma-\tau$ 关系及其对数化回归处理关系如图4所示, $\lg \tau - \lg \sigma$ 直线斜率的绝对值即为成核反应过程的表现反应级数 n 。本研究中, $T=323 \text{ K}$ 时,过饱和铝酸钠溶液均相成核过程的表现反应级数 $n=11$; $T=328 \text{ K}$ 时, $n=7$; $T=333 \text{ K}$ 时, $n=6$,根据表观反应级数的大小可以推论,本实验条件下铝酸钠溶液的成核速率强烈依赖于溶液的相对过饱和度,成核过程是均相控制机理,是化学反应过程。 $T=328, 333 \text{ K}$ 时的反应级数较为接近,而与 323 K 下的反应级数相差较远,这可能是由于随着温度的降低,溶液结构发生变化,成核过程的控制机理也发生了变化所致^[9],现有研究一般集中在 $T=328 \text{ K}$ 以上,一般情况下铝酸钠溶液均相成核过程的表现反应级数在 $5 \sim 8$ 左右^[2, 9-13],本研究结果与之吻合。

3.5 均相成核过程表观活化能

为了进一步讨论温度对铝酸钠溶液均相成核过程

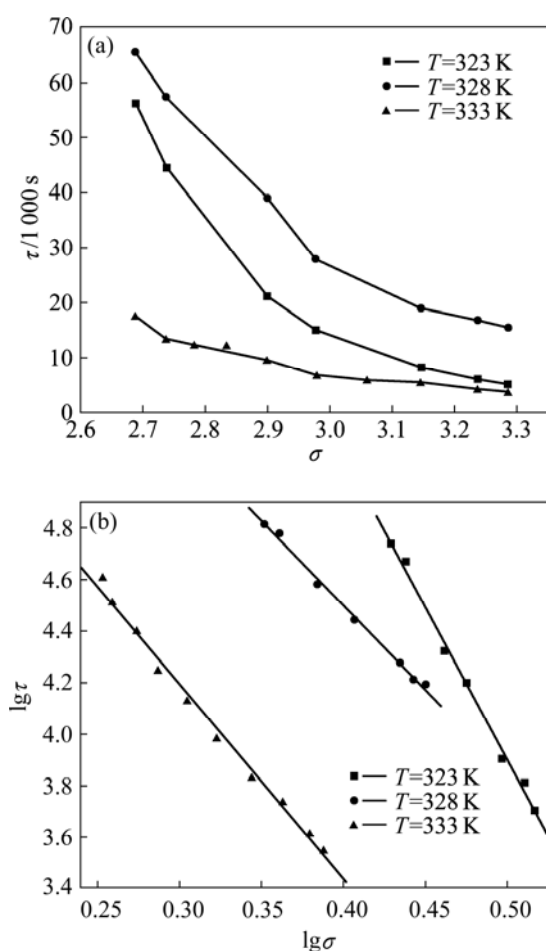


图4 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程 σ — τ 、 $\lg \sigma$ — $\lg \tau$ 关系图
Fig.4 σ — τ and $\lg \sigma$ — $\lg \tau$ diagrams for homogeneous nucleation of sodium aluminate solutions ($\alpha_k=1.337$)

的影响,利用阿伦尼乌斯速率常数表达式^[13]估算成核反应过程的活化能。

$$k_n = K \exp(-E_a/RT) \quad (14)$$

式中 k_n 为成核速率常数; E_a 为反应活化能。将式(14)对数化处理得

$$2.303 \lg k_n = 2.303 \lg K - E_a/RT \quad (15)$$

图4中 $\lg \tau$ — $\lg \sigma$ 直线截距为 $\lg(K/k_n)$,利用3种温度下 $\lg \tau$ — $\lg \sigma$ 直线截距,可求出成核反应活化能 $E_a \approx 50.2\text{ kJ/mol}$ 。DAMIEN等^[14]在类似条件下获得的结果为 $E_a \approx 55\text{ kJ/mol}$;van STRATEN等^[15]和VEESLER等^[16]分别得出成核过程的活化能在40~70 kJ/mol之间的结果,本实验结果与之相似。较高的活化能进一步证明过饱和铝酸钠溶液均相成核过程属于化学控制过程。

4 结论

1) 过饱和铝酸钠溶液均相成核过程诱导期对溶

液初始过饱和度存在很强的依赖关系,相同苛性比的铝酸钠溶液的过饱和度随浓度增大而不断降低,对应的均相成核诱导期不断增长;相同苛性比和过饱和度铝酸钠溶液均相成核诱导期随温度上升而缩短。

2) 研究得到实验条件下,过饱和铝酸钠溶液均相成核过程中的固—液界面能 $\gamma \approx 34 \sim 35\text{ mJ/m}^2$;临界成核半径 $r_c \approx 1.5 \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$;表观反应级数 $n \approx 6 \sim 8$,表观反应活化能 $E_a = 50.2\text{ kJ/mol}$ 。计算结果表明铝酸钠溶液成核过程为单纯的均相反应机制,且成核速率与溶液相对过饱和度存在较强的依赖关系,整个成核过程属化学控制过程。

3) 研究结果与现有文献结果相吻合,表明该套仪器既满足铝酸钠溶液均相成核研究过程所要求的精度和准确度,又避免了常规检测方法精度不够,而新型多种仪器联用法设备要求高、操作繁冗的缺点,因此,该套仪器在溶液均相成核动力学研究领域具有很好的应用价值。

REFERENCES

- [1] 李洁, 陈启元, 尹周澜, 张平民. 过饱和铝酸钠溶液结构性质与分解机理研究现状[J]. 化学进展, 2003, 15(3): 170-177.
LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Development and prospect in the fundamental research on the decomposition of supersaturated sodium aluminate solution[J]. Progress in Chemistry, 2003, 15(3): 170-177.
- [2] 李洁, 陈启元, 尹周澜. 过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝自发成核动力学规律的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(9): 1652-1656.
LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Studies on the kinetics of unseeded nucleation of aluminum trihydroxide from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2003, 24(9): 1652-1656.
- [3] ROSSITER D S, FAWELL P D, ILIEVSKI D. Investigation of unseeded nucleation of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, from synthetic Bayer liquors[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 191(3): 525-536.
- [4] MULLIN J W. Crystallization[M]. London: Butterworth-Heinemann Ltd. 1993: 304-315.
- [5] ZHANG Yi-fei, LI Ying-hui, ZHANG Yi. Supersolubility and induction of aluminosilicate nucleation from clear solution[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(1/2): 156-163.
- [6] SMITH P, WOODS G. Measurement of very slow growth rates during the induction period in aluminum trihydroxide growth from Bayer liquors[J]. Light Metals, 1993: 113-117.
- [7] MISRA C, WHITE E T. Kinetics of Crystallization of aluminium trihydroxide from seeded caustic aluminate solution[J]. Chem Eng Progr Sympos Ser, 1970, 110(2): 53-64.
- [8] SAWSAN J F, GORDON M P, MANIJEH M R. Atomic force

- microscopy study of the growth mechanism of gibbsite crystals[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 6(1/4): 1049–1055.
- [9] LI Hui-xin, ADDAI-MENSAH J, JOHN C T. The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 279(3/4): 508–520.
- [10] MERSMANN A. Calculation of interfacial tensions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 102(2): 841–847.
- [11] 张牧群, 尹周澜, 陈启元, 李 洁, 胡慧萍, 张平民. 铝酸钠溶液中离子溶剂化作用[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(2): 311–316.
- ZHANG Mu-qun, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, LI Jie, HU Hui-ping, ZHANG Ping-min. Solvent effect of species in sodium aluminate solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 311–316.
- [12] LI Hui-xin, ADDAI-MENSAH J, JOHN C T. The influence of $\text{Al}(\text{III})$ supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of $\text{Al}(\text{OH})_3$ precursor particles from sodium aluminate solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286(2): 511–519.
- [13] LI Jun, CLIVE A P, ADDAI-MENSAH J. The influence of alkali metal ions on homogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals from supersaturated caustic aluminate solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224(2): 317–324.
- [14] DAMIEN R H, ROLAND I K, CLIVE A P. A dynamic light scattering investigation of nucleation and growth in supersaturated alkaline sodium aluminate solutions (synthetic Bayer liquors)[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1999, 154(3): 343–352.
- [15] VAN STRATEN, DE BRUYN P L. Precipitation from supersaturated aluminate solutions 2. Influence of alkali ions with special reference to Li^{2+} plus[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 1985, 103(2): 493–507.
- [16] VEESLER S, BOISTELLE R. Growth kinetics of hydrargillite $\text{Al}(\text{OH})_3$ from caustic soda solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1994, 142(1/2): 177–183.

(编辑 何学锋)