第 48 卷第 1 期
2020 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 1
January，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190186

综 合 评 述

添加剂调控半水石膏晶体生长研究进展

汪 潇[1]，曹博伦[2]，金 彪[1]，徐卓越[1]，张小婷[1]，杨留栓[1,2]

(1. 河南城建学院材料与化工学院，河南 平顶山 467036；2. 郑州大学材料科学与工程学院，郑州 410000)

摘 要：通过添加剂调控制备形貌各异、结晶良好的半水石膏晶体备受关注。简述了有机添加剂、无机添加剂及复合添加剂调控半水石膏晶体生长成纤维状石膏晶须或短柱状高强 α 石膏的研究现状；总结并评述了有机、无机两类添加剂对半水石膏晶体成核和生长过程的调控机制；分析了该领域亟待深入研究的问题，为半水石膏晶体及同类晶体材料的结晶生长控制提供了参考。

关键词：半水石膏；晶体生长；添加剂；结晶调控
中图分类号：TQ177　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)01–0094–10
网络出版时间：2019–08–29

Using Additives to Control Crystal Growth of Hemihydrate Gypsum – A Short Review

WANG Xiao[1], *CAO Bolun*[2], *JIN Biao*[1], *XU Zhuoyue*[1], *ZHANG Xiaoting*[1], *YANG Liushuan*[1,2]
(1. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, Henan, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 410000, China)

Abstract: The preparation of hemihydrate gypsum crystals with different morphologies by using additives has attracted much attention. Recent research work on the use of organic, inorganic and composite additives to control the growth of hemihydrate gypsum crystals into fibrous gypsum whiskers or short columnar high-strength α gypsum was summarized. The regulation mechanism of organic and inorganic additives on the nucleation and growth process of hemihydrate gypsum crystals was represented. Some problems that need to be further studied in this field were analyzed. This review can provide a reference for the crystal growth control of hemihydrate gypsum crystals and similar crystal materials.

Keywords: hemihydrate gypsum; crystal growth; additives; crystallization control

石膏是自然界中常见的一种晶体材料，主要成分为硫酸钙，根据其结晶水含量的不同，分为二水石膏、半水石膏以及无水石膏。3 种石膏相之间的相转化研究，始终是该领域研究的热点问题，也是影响石膏基材料应用的关键所在[1–2]。半水石膏通常是由二水石膏脱水转化而来；根据其脱水条件的不同，分为 α 型半水石膏和 β 型半水石膏。二水石膏在常压下煅烧脱水可制得 β 半水石膏；在密闭蒸压条件下脱水可制得 α 半水石膏。β 半水石膏由疏松、细小、不规则的晶体组成，晶体形貌多呈鳞片状、薄板状，即通常所述的建筑石膏粉；与 β 石膏相比，α 半水石膏则由致密、粗大、完整的晶体组成，晶体发育良好，结晶形貌一般为长纤维状晶须或短柱状高强石膏[3]。本文所述半水石膏为 α 半水石膏。

随着环境保护的加强和工业固体废弃物资源化的不断发展，利用工业副产石膏制备高长径比半水

收稿日期：2019–03–26。　修订日期：2019–06–24。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(51674097)；河南省科技厅基金资助项目(152102210090，172102310729)；平顶山市科技创新人才计划(2017010)；河南城建学院学术技术带头人资助项目(YCJXSJSDTR201706)；河南城建学院青年骨干教师基金项目(G2015002)。
第一作者：汪 潇(1975—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–03–26.　**Revised date:** 2019–06–24.
First author: WANG Xiao (1975–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: mailto:njzqt@126.com; wx407@126.com

石膏晶须或六方短柱状高强 α 半水石膏受到科研工作者的广泛关注；如以脱硫石膏[4–7]、磷石膏[8–9]等工业副产石膏为原料，通过水热法[10–12]、常压盐溶液法[13–14]制备半水石膏晶须或高强 α 半水石膏。研究表明：以水热法、盐溶液法制备半水石膏时，仅通过优化制备工艺参数很难获得结晶良好、形貌可控、品质优异的半水石膏晶体材料；而利用添加剂可以有效调控晶体的结晶生长[15–18]，因此，利用添加剂调控半水石膏的结晶生长，以获得形貌可控、高品质的石膏材料，已经成为石膏研究的热点问题之一。

目前，利用添加剂对半水石膏结晶形貌进行调控，国内外研究主要集中在两方面：一是促进半水石膏晶体沿 c 轴生长，提高其长径比以制备纤维状石膏晶须；二是抑制半水石膏晶体沿 c 轴生长，使其转化成六方短柱状 α 高强石膏，以改善其性能，尤其是力学性能。因此，本工作针对半水石膏晶须和高强 α 半水石膏两类石膏结晶形貌的调控研究，对已报道的添加剂种类、调控效果及调控机制等进行了归纳总结，结合本课题组研究，分析了半水石膏结晶调控研究现状及存在的问题，这对利用添加剂调控半水石膏结晶生长和其工业化生产具有重要的指导意义。

1　利用添加剂制备半水石膏晶须

半水石膏晶须是一种微纳米级纤维状单晶无机材料，因其具有无毒、价廉、良好的力学性能及有机相容性等优点而被广泛用于塑料、橡胶、涂料、油漆、造纸、沥青等领域[19–22]。晶须的性能主要取决于其结晶形貌与长径比，结晶形貌越完整、长径比越高品质越好，因此，利用添加剂调控半水石膏晶须的结晶，改善其表面特性，促进其沿 c 轴生长成为制备高品质晶须的关键所在。

研究表明：在石膏–水溶液体系中加入一定量丙三醇、乙二醇，或在石膏–酸–水溶液体系中加入一定量十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)，或在石膏–碱–水溶液体系中加入一定量硬脂酸、油酸钠、硬脂酸钠等有机酸、有机盐、醇类及表面活性剂[23–27]，均可提高半水石膏晶须的长径比。与有机添加剂相比，在石膏结晶过程中加入一些无机盐、无机酸，这些无机添加剂中的 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Sr^{2+}、Fe^{3+}、NH_4^+等阳离子及 SO_4^{2-}、Cl^-等阴离子也会影响半水石膏晶须的结晶生长[28–33]。以适宜的无机盐和有机酸[34–35]作为复合添加剂，利用有机、无机添加剂的协同作用，也可促进半水石膏晶须沿 c 轴生长，主要研究结果如表 1 所示。由表 1 可以看出：尽管采用的石膏原料和制备工艺条件有所不同，但无论是有机、无机或复合添加剂，采用适宜的添加剂种类和用量对半水石膏晶须结晶进行调控，其产物平均长径比均可达 50～200。

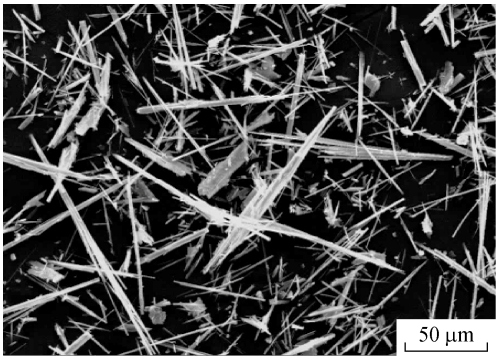
图 1 为加入不同添加剂制备的半水石膏晶须扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 1 可以看出，无添加剂条件下制备的半水石膏晶须平均长径比较低，

表 1　利用不同添加剂制备半水石膏晶须的结果对比

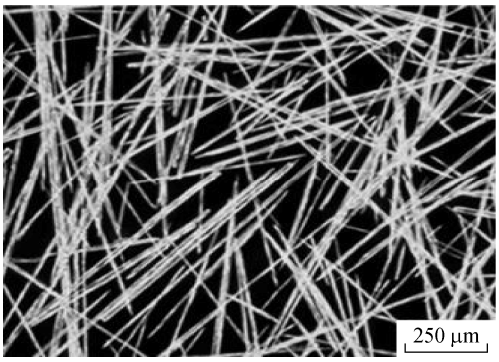
Table 1　Comparison of results of preparing hemihydrate gypsum whiskers with different additives

Additive type	Additive and dosage	Preparation method	Raw Materials	Experimental condition	Product mean aspect ratio
Without reagents[33]		Hydrothermal	Phosphogypsum	4 h at 130 ℃	9.89
Organic reagents	Glycerol/water = 1:1(mass ratio) Glycerol[23]	Hydrothermal	Phosphogypsum	2 h at 140 ℃	118
Organic reagents	19.0 mmol/L CTAB[24]	Reactive crystallization	$CaCl_2$ +H_2SO_4	1 h at 102 ℃	100
Organic reagents	4% (mass fraction) Sodium oleate[25]	Hydrothermal	FGD gypsum	3 h at 130 ℃	70
Organic reagents	SDS SDBS[26]	Hydrothermal	$CaCl_2$ +H_2SO_4	2 h at 102 ℃	106.8
Inorganic reagents	0.077 mol/L Na_2SO_4[28]	Hydrothermal	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	6 ℃/min up to 200 ℃	100
Inorganic reagents	5% (mass fraction) KCl[28]	Hydrothermal	FGD gypsum	40–90 min at 120–140 ℃	80
Inorganic reagents	3% (mass fraction) K_2SO_4[29]	Hydrothermal	FGD gypsum	40–90 min at 120–140 ℃	50
Inorganic reagents	1.5% (mass fraction) $MgCl_2$[30]	Hydrothermal	FGD gypsum	40–90 min at 120–140 ℃	80
Inorganic reagents	2% (mass fraction) $MgSO_4$[30]	Hydrothermal	FGD gypsum	40–90 min at 120–140 ℃	110
Inorganic reagents	1.5% (mass fraction) $CuCl_2$[31]	Hydrothermal	FGD gypsum	1 h at 130 ℃	200
Inorganic reagents	n(Ca)/n(Fe)=20 $Fe_2(SO_4)_3$[32]	Hydrothermal	Phosphogypsum	2.5 h at 130 ℃	60
			$CaSO_4{\cdot}2H_2O$		80
Inorganic reagents	7.48×10^{-2} mol/L NH_4Cl[33]	Hydrothermal	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	0–2 h at 135 ℃	110
Composite reagents	$FeCl_2{\cdot}4H_2O$+SDS[34]	Hydrothermal	Phosphogypsum	4 h at 130 ℃	139.5

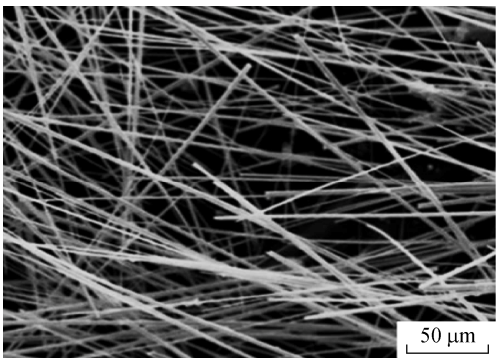
CTAB—Cetyltrimethylammonium bromide; SDS－Sodium dodecyl sulfate; SDBS－Sodium dodecyl benzene sulfonate; FGD－Flue gas desulphurization.



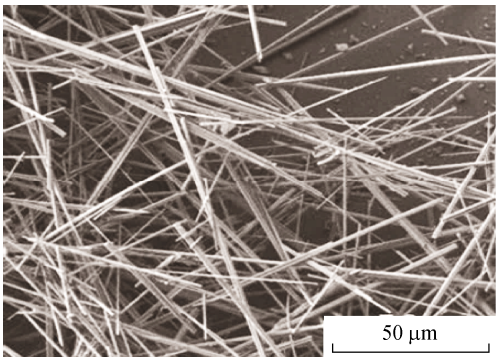
(a) No additive[31]



(b) CTAB[24]



(c) Copper chloride[31]



(d) Ammonium chloride[33]

图 1 加入不同添加剂制备的半水石膏晶须 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of hemihydrate gypsum whiskers prepared by adding different additives

产物表面形貌粗糙，短柱状、针状、层片状结晶形貌共存。加入适宜的添加剂后制备的半水石膏晶须平均长径比大幅提高，表面光洁，几乎无其它结晶形貌出现。因此，与无添加剂调控相比，利用添加剂明显提高了半水石膏晶须的长径比，改善了其结晶品质。这与表 1 的研究结果是相一致的。

2 利用添加剂制备高强 α 半水石膏

六方短柱状高强 α 半水石膏具有超高的强度、良好的生物相容性，并具有易加工、可吸收、安全环保等优点，被广泛的应用于高强建材、高级装饰材料、陶瓷模具、石膏基自流平砂浆、骨修复、3D 打印以及汽车、飞机等复杂零件铸造等领域[36–39]。在高强 α 半水石膏制备过程中加入适宜的添加剂，半水石膏晶体沿 *c* 轴的生长将被抑制，改变了其轴向与径向生长速率差异，从而生长为平均长径比在 1～2 之间的短柱状高强 α 半水石膏。

表 2 为利用不同添加剂制备高强 α 半水石膏的研究结果。结果表明：利用添加剂有效抑制了半水石膏晶体沿 *c* 轴的生长，使半水石膏晶体由无添加剂作用下的纤维状生长为长径比约为 1～2 的短柱状高强 α 半水石膏。此类添加剂也包括有机、无机及复合添加剂三类。在石膏结晶过程中，加入柠檬酸、柠檬酸钠、柠檬酸铵、乙二胺四乙酸（EDTA）、磺化三聚氢胺等[40–43]有机添加剂；或加入 $AlCl_3$、$Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$ 等[44–45]无机盐添加剂；或加入 $RCOO^-$+Al^{3+}等[46–47]复合添加剂，均会抑制半水石膏晶体沿 *c* 轴生长而形成短柱状高强 α 半水石膏。

图 2 为利用不同添加剂制备的高强 α 半水石膏 SEM 照片。对比发现，添加剂的加入，使半水石膏晶体沿 *c* 轴的生长被抑制，促进了短柱状高强 α 半水石膏的形成。

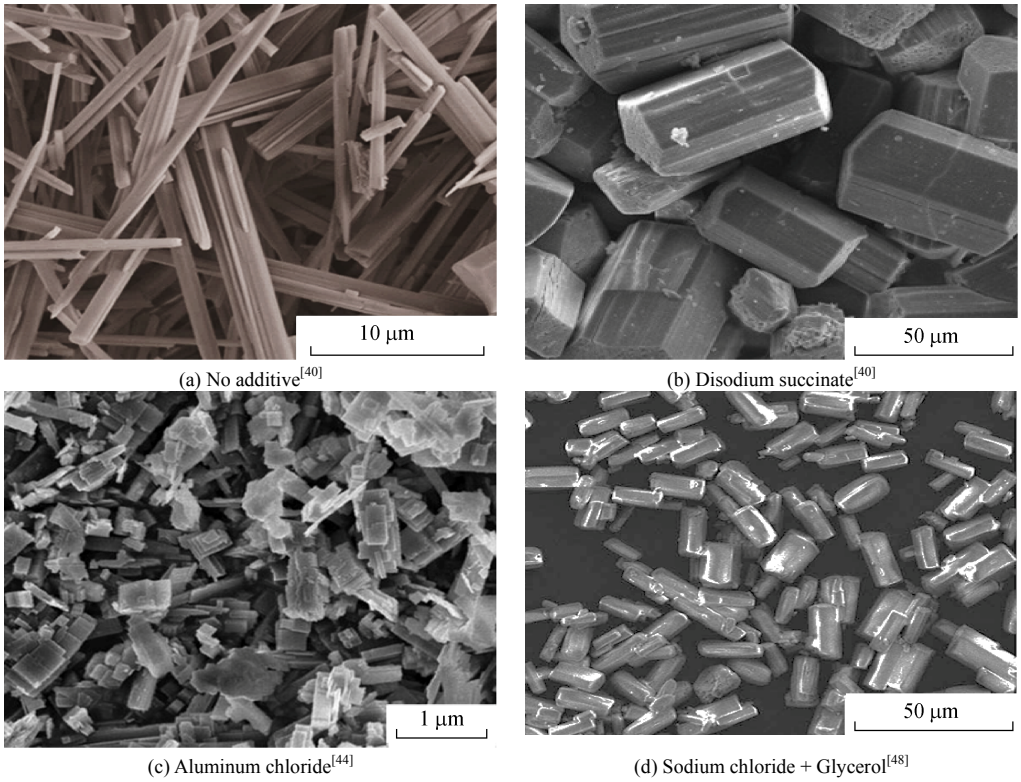
综合有机、无机、复合添加剂对半水石膏结晶生长的调控效果可以发现，有机添加剂具有微量高效的优点，且有机酸中的 $RCOO^-$基团对半水石膏晶体沿 *c* 轴生长有良好的抑制作用[49]，在制备短柱状高强 α 半水石膏时效果明显，但其存在在半水石膏表面吸附不均匀、与基体相容性较差、产物中易出现短柱状与纤维状结晶形貌共存的现象。与有机添加剂相比，无机添加剂可以均匀的分布在溶液体系中，对制备半水石膏晶须的调控效果较好，且其价格低廉，有利于降低生产成本，但利用单一无机添加剂制备短柱状高强石膏时，浓度较高，且调控效果不明显，难以获得长径比在 1～2 之间的高强 α 半水石膏。合适的复合添加剂可兼具二者的特点，相对单一添加剂调控效果较好。

表 2　利用不同添加剂制备高强 α 半水石膏的结果对比

Table 2　Comparison of results of preparing high-strength α-hemihydrate gypsum with different additives

Additive type	Additive and dosage	Preparation method	Raw Materials	Experimental condition	Product mean aspect ratio
Organic reagents	0.004 mol/L Disodium glutarate[40]	Hydrothermal	Natural gypsum	2.5 h at 130 ℃	1–2
Organic reagents	0.008 mol/L Disodium succinate[40]	Hydrothermal	Natural gypsum	2.5 h at 130 ℃	1–2
Organic reagents	Citric acid[41]	Hydrothermal	FGD gypsum	3 h at 120–140 ℃	1–2
Organic reagents	Ammonium citrate[42]	Hydrothermal	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	2 h at 130 ℃	2
Organic reagents	0.5%(mass fraction) EDTA[43]	Normal pressure salt solution	FGD gypsum	4h at 95 ℃	1
Inorganic reagents	7.5×10^{-2} mol/L $AlCl_3$[44]	Hydrothermal	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	4–12 h at 140 ℃	1–2
Inorganic reagents	10 mmol/L $Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$[45]	Hydrothermal	$CaSO_4{\cdot}2H_2O$	3 h at 130 ℃	6
Composite reagents	0.06%(mass fraction) $Na_3C_6H_5O_7 2H_2O$ $+Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$[46]	Autoclave	Phosphogypsum	4 h at 120 ℃	1–2
Composite reagents	0.04% (mass fraction) $Al_2(SO_4)_3$+0.08% Trimerylamine sulfonate[47]	Autoclave	FGD gypsum	6 h at 140 ℃	1–2

EDTA－Ethylenediaminetetraacetic acid.



(a) No additive[40]　(b) Disodium succinate[40]

(c) Aluminum chloride[44]　(d) Sodium chloride + Glycerol[48]

图 2　加入不同添加剂制备的高强 α 半水石膏 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of high-strength α-hemihydrate gypsum prepared by adding different additives

添加剂调控半水石膏结晶生长，也可以获得其它形貌的半水石膏：如添加剂剂量过大，半水石膏沿 c 轴生长抑制较严重时就可获得片状半水石膏；此外，王微等[50]以 Mg^{2+}、Al^{3+}和 Fe^{3+}同时作为添加剂，制备出的半水石膏晶体形貌呈雪花状，王宝川等[51]研究发现 F^-离子将导致帚状半水石膏晶体；但由于这些形貌的半水石膏综合品质较低、性能较差，相关研究相对较少。

利用添加剂调控同类晶体材料的结晶生长同样起到了良好的效果。王余莲等[52]以十二烷基硫酸钠(SDS)为添加剂制备了大长径比碳酸镁晶须。Wang 等[53]以十二烷基磺酸钠(SDSN)为添加剂调控氧化锌晶粒长成长径比为 30～100 的氧化锌纳米棒。夏勇亮等[54]利用聚乙二醇添加剂调控氧化镁由棒状、花朵状转变为无规则片状。此外，Xiang[55]研究了添加剂调控 $Mg(OH)_2$、$Mg_2B_2O_5$、AlOOH、ZnO 等晶体的结晶生长，控制了纤维状纳米晶须形貌和颗粒状纳米粒子形貌之间的转化。

3 添加剂对半水石膏结晶生长的调控机制

根据经典结晶理论，晶体的形成经历成核与生长 2 个阶段。据此，首先是二水石膏原料在液相中溶解生成 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}，其结合形成 $CaSO_4·0.5H_2O$ 晶核从溶液中过饱和析出，进而在液相环境中生长。在液相生长环境下，半水石膏晶体的结晶形貌一方面与自身结晶习性有关，另一方面与其生长环境密切有关；温度、pH、杂质、添加剂等因素都会对其成核和生长产生影响[56–60]。EI-Shall 等[61]研究了氯化十六烷基铵基吡啶(CPC)对石膏结晶的影响，研究认为随着过饱和度的增加，石膏成核自由能降低。Lancia 等[62]和 Massaro 等[63]的研究认为，成核所需的诱导时间主要受温度、溶液过饱和度、离子键强度等因素影响。因此，半水石膏晶体的理想形态与实际生长形态存在很大差异[64]；前述不同条件下制备的半水石膏晶体的 SEM 照片也证实了这一点。由此可见，添加剂不同，其对半水石膏晶体结晶生长的调控效果也有所不同。

3.1 添加剂对半水石膏成核过程的调控机制

根据溶解–结晶机制，在液相环境中二水石膏相变为半水石膏的驱动力是两者溶解度之差；此外，在半水石膏结晶生长环境中，晶核的形成需要一定的诱导时间和足够的成核能量。添加剂的加入，将改变石膏晶体的溶解度、形核诱导时间和成核能，进而影响半水石膏晶核的形成。

Li 等[65]研究表明：NaCl、KCl 及 $MgCl_2$ 等无机盐的存在对石膏晶体有促溶作用，$CaCl_2$ 对石膏的溶解有一定的抑制作用；汪潇等[29–30]研究结果表明：KCl 及 $MgCl_2$ 的加入会增加脱硫石膏溶解度，从而有利于晶须成核，所制备的晶须长径比较纯水中明显提高。

Mahmoud 等[66]研究认为，与无添加剂相比，CTAB 的加入降低了半水石膏晶体成核诱导时间，提高其生长效率；而 SDS 的加入则增加了晶核形成的诱导时间，降低其生长效率。Gao 等[67]研究了镁、铁离子对半水石膏晶体结晶速度的影响，结果如图 3 所示。从图 3 可见，Mg^{2+}和 Fe^{3+}的存在，延长了半水石膏晶体的成核诱导时间，使晶体生长效率降低 50%左右。

其他研究表明，添加剂中的某些离子能与 Ca^{2+} 或 SO_4^{2-}发生反应生成沉淀物，沉淀物的出现降低了半水石膏晶体的成核能，从而促进了半水石膏晶核的形成。王宝川等[51]研究表明，当料浆中掺入 F^- 时，二水石膏溶解电离出的 Ca^{2+}与 F^-之间发生反应，生成难溶性的 CaF_2 沉淀，CaF_2 在料浆中可作为晶核存在，使料浆中晶核数量明显增加，生长基元在较多晶核的晶面上生长，导致晶体的长径比变小。

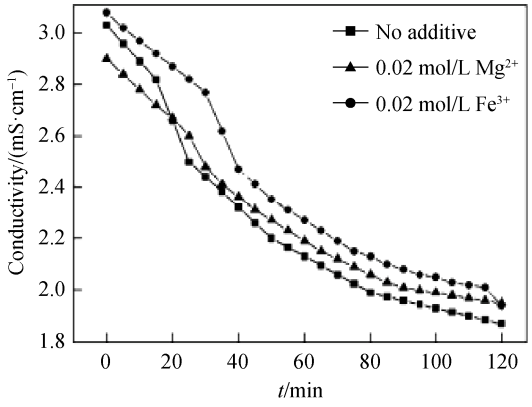


图 3 Mg^{2+}和 Fe^{3+}对成核诱导期的影响[67]

Fig. 3 Effect of Mg^{2+} and Fe^{3+} on nucleation induction period[67]

3.2 添加剂对半水石膏生长过程的调控机制

根据石膏自身结晶习性，在纯水中自然生长时，石膏晶体沿 *c* 轴生长速率远大于径向生长速率，故形成如图 1a 和图 2a 所示的针状、棒状晶体。Tang 等[40]研究认为：无添加剂制备石膏晶须时，液态水与垂直于 *c* 轴晶面的相互作用较强，抑制了这些晶面的生长。添加剂的加入，将引起半水石膏晶体各晶面生长速率的改变，从而影响半水石膏晶体的结晶习性和生长过程，促使石膏晶体长成长径比更大的石膏晶须或近似短柱状的高强石膏。

3.2.1 有机添加剂对半水石膏生长过程的调控机制

有机试剂主要通过其官能团在半水石膏晶体不同晶面的吸附差异而影响各晶面的生长速率。He 等[23]研究结果表明，以丙三醇为添加剂时，其羟基吸附并占据半水石膏晶须(001)面上的 Ca^{2+}空位，而在 Ca^{2+}位点两侧形成氢键分层结构，促进了半水石膏晶须沿 *c* 轴生长。Mao 等[24]研究了 CTAB 作为添加剂对半水石膏晶须形貌和尺寸的影响，分子动力学(MD)模拟结果如图 4 所示。从图 4 可见，CTAB 结构端部带有正电荷的 C 和 H 可吸附在半水石膏表面带有负电荷的 SO_4^{2-}部位，使 CTAB 吸附于半水石膏晶体表面，从而抑制这些晶面的生长；在 CTAB 作用下，半水石膏晶体的尺寸整体减小，但平均长径比几乎没有变化。郝海青等[68]综合油酸钠溶液化学计算、半水石膏晶须晶面衍射和分子动力学模拟等方法，研究了半水石膏晶须不同晶面的结构，油酸钠在不同晶面的吸附和硫酸钙晶须的晶面生长，

结果表明：油酸钠的选择性吸附阻碍了(200)和(400)晶面的生长，晶面生长速率的差异使得半水石膏晶须沿 c 轴择优生长。

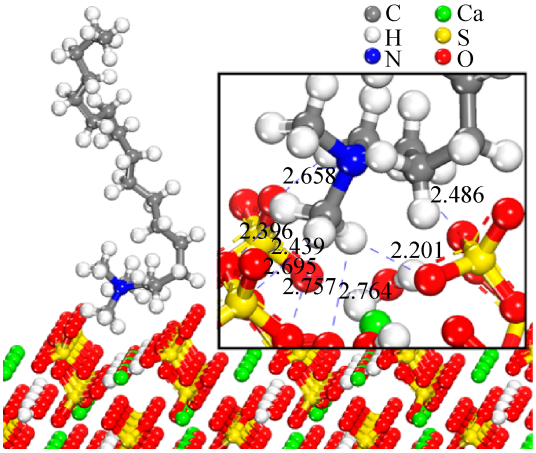


图 4　CTAB 在半水石膏(002)晶面的平衡吸附模型示意图[24]

Fig. 4　Equilibrium adsorption configuration of CTAB on the hemihydrate gypsum (002) face[24]

彭家惠等[69−70]研究了有机酸羧基数量、羧基间距、羟基等辅助基团、双键及其顺反结构对 α 半水石膏晶体结晶形貌的影响，从吸附和晶体生长角度分析了有机酸调晶机制。结果表明：一元有机酸没有调晶效果；羧基间距为 3 个 C 原子的二元或多元有机酸是高效调晶剂，如丁二酸、柠檬酸等；邻位羟基有助调作用，使有机酸调节效果更好；顺式结构有机酸调晶作用略有增强，反式结构破坏羧基的协同作用，调晶能力基本丧失。有机酸 2 个羧基同时与 Ca^{2+}络合，选择性吸附在 α 半水石膏(111)面，形成环状络合物，阻碍了 Ca^{2+}扩散和晶面生长，削弱了(111)面沿 c 轴生长的速率优势，从而改变了 α 半水石膏晶体生长习性和结晶形貌。

由上述可知，尽管不同的有机添加剂具有不同的官能团，但其作用主要有两种形式：一是有机调控剂的羟基基团与石膏表面晶格离子形成氢键；二是有机调控剂中的羧基基团与石膏晶体表面 Ca^{2+}形成络合离子层。因此，有机官能团选择性吸附在半水石膏晶体不同晶面，使得各晶面生长速率产生差异，以此实现对半水石膏晶体结晶形貌的调控。

3.2.2　无机添加剂对半水石膏生长过程的调控机制

无机添加剂并不具有有机添加剂所特有的官能团结构，但在溶液中，其自身阴阳离子的浓度、价态、半径、结构等呈现不同特性，加之半水石膏晶体不同晶面质点排列方式的差异，导致无机添加剂引入的阴阳离子也可以选择性的吸附、取代、掺杂在半水石膏晶体不同晶面，改变了半水石膏晶体各晶面的生长速率，从而影响石膏晶体的生长过程和结晶形貌。

Mao 等[71]和 Liu 等[72]系统研究了 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}等无机盐金属阳离子浓度对半水石膏晶须的晶体形貌和尺寸的影响，研究结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，晶须的长径比随着 Na^+浓度的增加呈现先降低后增加的趋势，随着 K^+浓度的增加呈现降低的趋势；一定浓度的 Mg^{2+}、Cu^{2+}存在会促进晶须沿 c 轴生长，增加其长径比；高浓度的 Al^{3+}、Fe^{3+}存在会抑制晶须沿 c 轴生长，降低其长径比。

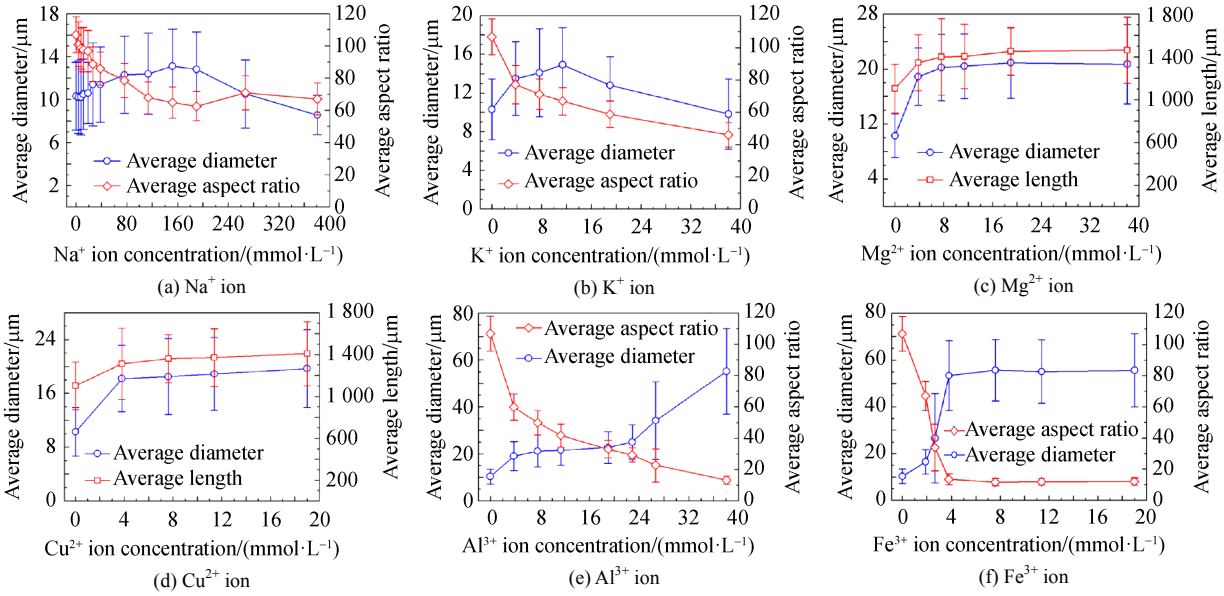


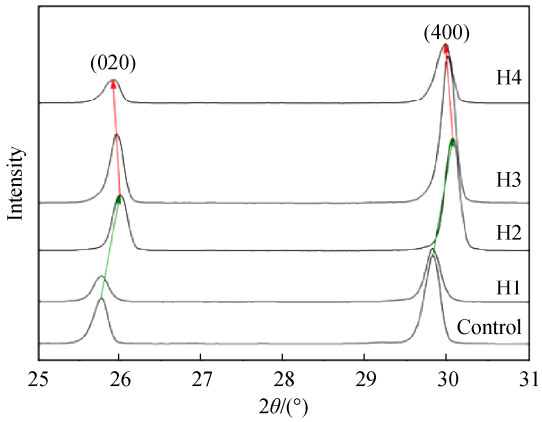
图 5　不同金属阳离子浓度对半水石膏晶须平均直径和长径比的影响[71]

Fig. 5　Effect of different metal cation concentrations on the average diameter and aspect ratio of the hemihydrate gypsum whisker[71]

添加剂阳离子半径、价态及结构不同时，其作用机制也可能存在一定的差异。Fu 等[73]和 Taher 等[74]等研究了金属阳离子对半水石膏晶须形貌和尺寸的影响，EDS 及 XPS 结果证明半水石膏晶面存在 Na^+，此外加入不同浓度 Na^+作为添加剂制备的半水石膏 XRD 谱如图 6 所示(图中的 H1～H4 表示不同浓度的钠离子作用下半水石膏晶须)。图 6 表明：Na^+的加入造成了半水石膏 XRD 特征衍射峰位置的偏移，表明 Na^+进入了半水石膏晶格，使其晶格发生畸变。Xin 等[75]研究了 Mg^{2+}对半水石膏晶体(001)、(200)晶面生长的影响，结果表明 Mg^{2+}与半水石膏晶体(200)晶面之间有强烈的吸附和取代效应。Fan 等[45]分子动力学模拟结果表明，Al^{3+}通过选择性吸附作用于半水石膏(002)晶面，如图 7 所示，从而抑制了半水石膏晶体沿 *c* 轴生长。

尽管无机盐阳离子对半水石膏晶体的生长过程和结晶形貌调控具有重要影响，但由于各离子价态、半径、结构等特性差异较大，添加剂量也明显不同，导致阳离子究竟是通过吸附、取代、掺杂中的何种方式作用于半水石膏晶体表面，尚需进一步探讨。

与无机盐阳离子相比，阴离子的特性同样会对半水石膏的结晶生长产生显著影响。卢静昭等[76]和 Taplin 等[77]研究发现，Cl^-离子有利于半水石膏晶须沿 *c* 轴生长，但并未对其调控机制进行阐释。汪潇等[30]认为 SO_4^{2-}因同离子效应降低了平衡时溶液体系中 Ca^{2+}的含量，从而有利于脱硫石膏溶液体系过饱和而促进晶须成核，制备的晶须长径比大幅提高。本课题组分别以氯化钠和硫酸钠作为添加剂，以脱硫石膏为原料水热法制备了半水石膏晶须，二者的 SEM 照片如图 8 所示。由图 8 可以看出，虽然加



In the figure, H1–H4 indicates the hemihydrate gypsum whiskers under different concentrations of sodium ions. Control—No additive, H1—0.075 mol/L Na^+, H2—0.10 mol/L Na^+, H3—0.15 mol/L Na^+, H4—0.20 mol/L Na^+.

图 6 Na^+离子浓度对半水石膏 XRD 谱的影响[73]

Fig. 6 Effect of Na^+ ion concentration on the XRD patterns of hemihydrate gypsum[73]

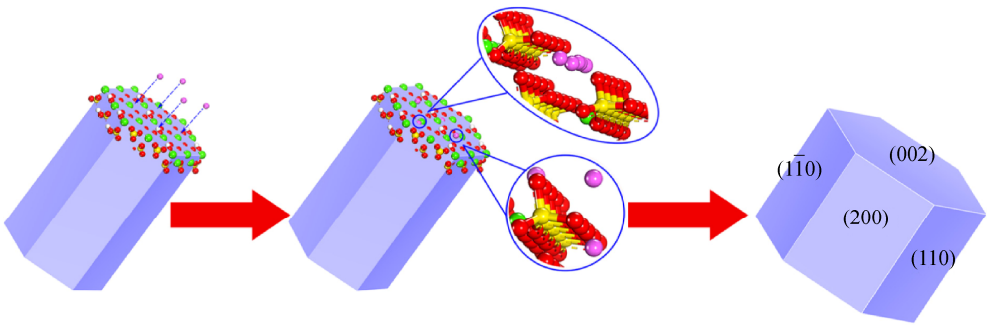
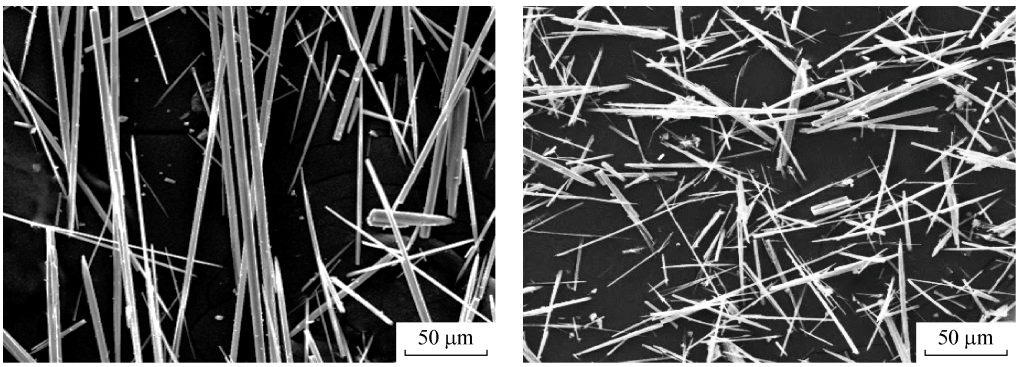


图 7 Al^{3+}在半水石膏晶面吸附模型示意图[45]

Fig. 7 Schematic drawing of adsorption of Al^{3+} ions on hemihydrate gypsum[45]



(a) Sodium chloride (b) Sodium sulfate

图 8 加入不同添加剂制备的半水石膏晶须的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of hemihydrate gypsum whiskers prepared by adding different additives

入的无机盐阳离子种类、剂量相同，但其阴离子对半水石膏晶须的结晶形貌和尺寸产生了显著的影响。因此，阴离子对半水石膏生长过程的影响也不容忽视。

4　结论与展望

利用添加剂调控半水石膏结晶，以获得结晶良好的高长径比晶须或高强 α 半水石膏，是当前半水石膏晶体研究的热点；利用有机、无机或复合添加剂，是实现半水石膏结晶调控的重要途径。

添加剂的加入，将改变石膏晶体的溶解度、形核诱导时间和形核能，从而影响半水石膏晶核的形成。有机添加剂通过自身官能团选择性吸附在半水石膏晶体不同晶面，或与表面 Ca^{2+}络合，无机添加剂通过自身阴阳离子的选择性掺杂、取代、吸附，均可以改变石膏晶体各晶面生长速率，从而影响半水石膏晶体的生长过程和结晶形貌。

虽然已有研究结果表明，通过添加剂调控可以改善半水石膏晶体的结晶形貌，提高其制品质量与综合性能，有助于提高了石膏材料的附加值和应用领域，也能为同类晶体材料的结晶调控提供参考依据，但仍然有诸多方面亟待深入探讨。

1) 有机添加剂具有多种官能团，不同官能团对半水石膏晶体结晶调控机制尚待细化，尤其是各官能团之间的协同作用机制有待研究。

2) 无机添加剂阴阳离子对半水石膏晶体的结晶调控均具有显著影响，但现有研究中，对不同阳离子的影响及其作用机制探讨较为系统，而阴离子的影响及其作用机制研究较为薄弱，二者之间是否存在协同作用机制尚缺乏研究。

3) 尽管不同有机、无机和复合添加剂对半水石膏结晶调控已有一定量研究，但就如何筛选出适宜于制备结晶良好、形貌可控的半水石膏晶须或高强 α 半水石膏的添加剂，针对不同类型的添加剂，尚缺乏一定的筛选准则。

4) 现有研究中，添加剂对半水石膏结晶形貌调控的试验研究较多，并对不同添加种类和剂量对石膏晶体结晶形貌的影响进行了较为系统研究，探讨了添加剂的作用机理，但针对不同的反应溶液体系，添加剂对半水石膏结晶过程及其动力学影响的定量研究尚待深入。

参考文献:

[1] TANG M L, LI X , SHEN Y S, et al. Kinetic model for calcium sulfate α-hemihydrate produced hydrothermally from gypsum formed by flue gas desulfurization[J]. J Appl Crystallorg, 2015, 48(3): 827–835.

[2] AZIMI G, PAPANGELAKIS V G. Mechanism and kinetics of gypsum-anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1/2): 122–129.

[3] 陈燕, 岳文海, 董若兰. 石膏建筑材料[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.

[4] SHEN Z, GUAN B, FU H, et al. Effect of potassium sodium tartrate and sodium citrate on the preparation of α-calcium sulfate hemihydrate from flue gas desulfurization gypsum in a concentrated electrolyte solution[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 92(12): 2894–2899.

[5] JIANG G M, WANG H, CHEN Q S, et al. Preparation of alpha-calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free $Ca(NO_3)_2$ solution under mild conditions [J]. Fuel, 2016, 174: 235–241.

[6] LIU C J, ZHAO Q, WANG Y G, et al. Hydrothermal synthesis of calcium sulfate whisker from flue gas desulfurization gypsum [J]. Chin J Chem Eng, 2016, 24(11): 1552–1560.

[7] WANG X, YANG L S, ZHU X F, et al. Preparation of calcium sulfate whiskers from FGD gypsum via hydrothermal crystallization in the H_2SO_4–NaCl–H_2O system[J]. Particuology, 2014, 29: 623–630.

[8] ANNALIZE K, WALTER W F, ZOLA K, et al. Effect of ionic impurities on the crystallization of gypsum in wet-process phosphoric acid[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1364–1369.

[9] WANG Y Q, LI Y C, YUAN A, et al. Preparation of calcium sulfate whiskers by carbide slag through hydrothermal method [J]. Cryst Res Technol, 2014, 49: 800–807.

[10] YANG L S, WANG X, ZHU X F, et al. Preparation of calcium sulfate whisker by hydrothermal method from flue gas desulfurization (FGD) gypsum[J]. Appl Mech Mater, 2013, 268/270: 823–826.

[11] XU A Y, LI H P, LIU K B, et al. Formation of calcium sulfate whiskers from $CaCO_3$-bearing desulfurization gypsum[J]. Res Chen Intermed, 2011, 37(2/5): 449–455.

[12] LUO K B, LI C M, XIANG L, et al. Hydrothermal formation of hemihydrate calcium sulfate whiskers in the presence of additives[C]//International Symposium on Aqua Science, American Institute of Physics, 2010: 296–299.

[13] WU X Q, HE W, GUAN B H, et al. Solubility of calcium sulfate dihydrate in Ca-Mg-K chloride salt solution in the range of (348.15 to 371.15) K[J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(6): 2100–2107.

[14] WU X Q, TONG S T, GUAN B H. Transformation of flue gas desulfurization gypsum to α-hemihydrate gypsum in salt solution at atmospheric pressure[J]. Chin J Chem Eng, 2011, 19(2): 349–355 .

[15] LIU X L, HUETTNER S, RONG Z, et al. Solvent additive control of morphology and crystallization in semiconducting polymer blends[J]. Adv Mater, 2012, 24(5): 669–674.

[16] FRANCA J, MARK I O. Controlling crystal growth with modifiers[J]. Cryst Eng Commun, 2010, 12: 1016–1023.

[17] ENGSTROM D S, PORTER B, PACIOS M, et al. Additive nanomanufacturing–A review[J]. J Mater Res, 2014, 29(17): 1792–1816.

[18] HAMDONA S K, HADAD O A A. Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions[J]. Desalination, 2008, 228(1/3): 277–286.

[19] FENG X, ZHANG Y, WANG G L. Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in papermaking[J]. Powder

Technol, 2015, 271: 1–6.

[20] CHEN R Y, ZOU W, WU C R, et al. Poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/calcium sulfate whiskers biodegradable blends prepared by vane extruder: Analysis of mechanical properties, morphology, and crystallization behavior[J]. Polym Test, 2014, 34: 1–9.

[21] YUAN W J, CUI J Y, CAI Y B, et al. A novel surface modification for calcium sulfate whisker used for reinforcement of poly(vinyl chloride)[J]. J Polym Res, 2015, (22): 173–182.

[22] WANG J C, PAN X C, XUE Y, et al. Studies on the application properties of calcium sulfate whisker in silicone rubber composites[J]. J Elastomer Plast, 2011, 44: 55–66.

[23] HE H, DONG F Q, HE P, et al. Effect of glycerol on the preparation of phosphogypsum-based $CaSO_4·0.5H_2O$ whiskers[J]. J Mater Sci, 2014, 49(5): 1957–1963.

[24] MAO X L, SONG X F, LU G M, et al. Control of crystal morphology and size of calcium sulfate whiskers in aqueous HCl solutions by additives: Experimental and molecular dynamics simulation studies[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54: 4781–4787.

[25] 杨娜, 肖汉宁, 郭文明. 添加剂辅助水热法制备硫酸钙晶须及生长机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 539–544.
YANG Na, XIAO Hanning, GUO Wenming. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(4): 539–544.

[26] MAO X L, SONG X F, LU G M, et al. Effect of additives on the morphology of calcium sulfate hemihydrate: Experimental and molecular dynamics simulation studies[J]. Chem Eng J, 2015, 278: 320–327.

[27] MAO J, JIANG G, CHEN Q, et al. Influences of citric acid on the metastability of α-calcium sulfate hemihydrate in $CaCl_2$ solution[J]. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2014, 443: 265–271.

[28] 罗康碧. 硫酸钙晶须的制备工艺及其定向生长机制研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
LUO Kangbi. Study on preparation process and directional growth mechanism of calcium sulfate whiskers(in Chinese, dissertation). Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.

[29] 汪潇, 杨留栓, 朱新峰, 等. K_2SO_4/KCl添加剂对脱硫石膏晶须结晶的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(12): 2661–2668.
WANG Xiao, YANG Liushuan, ZHU Xinfeng, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2013, 42(12): 2661–2668.

[30] 汪潇, 金彪, 张小婷, 等. $MgSO_4$/$MgCl_2$对脱硫石膏溶解度及其晶须结晶的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(2): 4, 6–10, 24.
WANG Xiao, JIN Biao, ZHANG Xiaotong, et al. J Hena Univ Sci Technol: Nat Ed(in Chinese), 2018, 39(2): 4, 6–10, 24.

[31] WANG X, JIN B, YANG L S. E□ect of $CuCl_2$ on hydrothermal crystallization of calcium sulfate whiskers prepared from FGD gypsum[J]. Cryst Res Technol, 2015, 50(8): 633–640.

[32] 吕鹏飞, 费德君, 党亚固. Fe^{3+}对水热合成硫酸钙晶须性能的影响[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 165–168.
LV Pengfei, FEI Dejun, DANG Yagu. Chem Ind Eng Prog(in Chinese), 2014, 33(1):165–168.

[33] CHEN H Y, WANG J, HOU S C, et al. Influence of NH_4Cl on hydrothermal formation of α-$CaSO_4·0.5H_2O$ whiskers[J].J Nanomater, 2015, 7(1): 1–6.

[34] 米阳, 陈德玉, 王舒州, 等. 复配型晶体调控剂对硫酸钙晶须生长的影响[J]. 西南科技大学学报, 2018, 33(3): 13–17.
MI Yang, CHEN Deyu, WANG Shuzhou, et al. J Southwest Univ Sci Technol(in Chinese), 2018, 33(3): 13–17.

[35] 唐明亮, 沈晓东, 黄金龙. 晶习改变剂对α-$CaSO_4·0.5H_2O$晶体形貌的作用机理[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(2): 280–284.
TANG Mingliang, SHEN Xiadong, HUANG Jinlong. J Build Mater(in Chinese), 2014, 17(2): 280–284.

[36] WANG P, EUN J L, CHEE S P, et al. Calcium sulfate hemihydrate powders with a controlled morphology for use as bone cement[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91: 2039–2042.

[37] PAN Z, YANG G, LOU Y, et al. Morphology control and self-setting modification of α-calcium sulfate hemihydrate bone cement by addition of ethanol[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2013, 10: 219–225.

[38] SUWANPRATEEB J, SUVANNAPRUK W, WASOONTARARAT K. Low temperature preparation of calcium phosphate structure via phosphorization of 3D-printed calcium sulfate hemihydrate based material[J]. J Mater Sci Mater Med, 2010, 21(2): 419–429.

[39] LI X, XU C P, HOU Y L, et al. A novel resorbable strontium-containing α-calcium sulfate hemihydrate bone substitute: a preparation and preliminary study[J]. Biomed Mater, 2014, 9(4): 045010.

[40] TANG Y B, GAO J M. Investigation of the effects of sodium dicarboxylates on the crystal habit of calcium sulfate α-hemihydrate[J]. Langmui, 2017, 33: 9637–9644.

[41] SARGUT S T, SAYAN P, KIRAN B, et al. Gypsum crystallization in the presence of Cr^{3+} and citric acid[J]. Chem Eng Technol, 2010, 33(5): 804–811.

[42] 方羊. 水热法制备半水硫酸钙晶须及其长径比可控性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学，2017.
FANG Yang. Preparation of calcium sulfate hemihydrate by hydrothermal method and its controllability of aspect ratio(in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2017.

[43] 彭家惠, 瞿金东, 张建新, 等. EDTA吸附特性及其对α半水脱硫石膏晶形的影响[J]. 材料研究学报, 2011, 25(6):566–572.
PENG Jiahui, ZHAI Jindong, ZHANG Jianxin, et al. Chin J Mater Res(in Chinese), 2011, 25(6): 566–572.

[44] ZHAO W, GAO C, ZHANG G, et al. Controlling the morphology of calcium sulfate hemihydrate using aluminum chloride as a habit modifier[J]. New J Chem, 2016, 40(3): 3104–3108

[45] FAN H, SONG X F, LIU T J, et al. Effect of Al^{3+} on crystal morphology and size of calcium sulfate hemihydrate: Experimental and molecular dynamics simulation study[J]. J Cryst Growth, 2018, 495: 29–36.

[46] DUAN Z Y, LI J X, LI T G, et al. Influence of crystal modifier on the preparation of α-hemihydrate gypsum from phosphogypsum[J]. Constr Build Mater, 2017, 133: 323–329.

[47] 白杨, 李东旭. 用脱硫石膏制备高强石膏粉的转晶剂[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1142–1146.
BAI Yang, LI Dongxun. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(7): 1142–1146.

[48] GUAN Q J, SUN W, HU Y H, et al. Synthesis of α-$CaSO_4·0.5H_2O$ from flue gas desulfurization gypsum regulated by$C_4H_4O4Na_2·6H_2O$ and NaCl in glycerol-water solution[J]. RSC Adv, 2017, 7: 27807–27815.

[49] 张巨松, 郑万荣, 范兆荣, 等. α半水石膏晶体生长习性的探讨[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2008, 24(2): 261–264.
ZHANG Jusong, ZHENG Wanrong, FAN Zhaorong, et al. J Shenyang Jianzhu Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2008, 24(2): 261–264.

[50] 王微, 刘代俊, 陈建钧. 杂质对石膏晶须制备的影响[J]. 无机盐工业, 2016, 48(4): 31–34.
WANG Wei, LIU Daijun, CHEN Jianjun. Inorg Chem Ind (in Chinese),

2016, 48(4): 31–34.

[51] 王宝川, 彭同江, 杨梦娜. 溶液中杂质离子对石膏晶须生长的影响[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(6): 1560–1566.
WANG Baochuan, PENG Tongjing, YANG Mengna. J Sunth Cryst(in Chinese), 2016, 45(6): 1560–1566.

[52] 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 大长径比三水碳酸镁晶须的制备及晶体生长机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 938–945.
WANG Yulian, YIN Wangzhongm, ZHANG Xiaxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 938–945.

[53] WANG J, LIU C, XIANG L. Influence of sodium dodecyl sulfonate on the formation of ZnO nanorods from ε-$Zn(OH)_2$[J]. J Nanomater, 2013, 2013: 1–6.

[54] 夏勇亮, 刘家祥, 欧龙. 聚乙二醇对碳化法制备氧化镁形貌和分散性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 11–16.
XIA Yongliang, LIU Jiaxiang, OU Long. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(1): 11–16.

[55] XIANG L. Progress in hydrothermal formation of dispersive nanoparticles and whiskers[J]. CIESC J, 2014, 65(7): 3638–2644.

[56] GUAN B H, SHENZ, WU Z, et al. Effect of pH on the preparation of α‐calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum with the hydrothermal method [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91: 3835–3840.

[57] THOMAS F, GEORGE P D. Influence of impurities on crystallization kinetics of calcium sulfate dihydrate and hemihydrate in strong HCl-$CaCl_2$ solutions[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 6540–6549.

[58] FU H, HUANG J, YIN L, et al. Retarding effect of impurities on the transformation kinetics of FGD gypsum to alpha-calcium sulfate hemihydrate under atmospheric and hydrothermal conditions[J]. Fuel, 2017, 203: 445–451.

[59] RABIZADEH T, STAWSKI T M, MORGAN D J, et al. The effects of inorganic additives on the nucleation and growth kinetics of calcium sulfate dihydrate crystals[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17: 582–589.

[60] 付文健, 林美庆, 何慧艳, 等. 添加剂在半水硫酸钙表面的吸附特征研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2018, 3(12): 1–13.
FU Wenjian, LIN Meiqing, HE Huiyan, et al. J East China Univ Technol: Nat Sci Ed(in Chinese), 2018, 3(12): 1–13.

[61] EI-SHALL H, RASHAD M M, ABDEL-AAl E A. Effect of cetyl pyridinium chloride additive on crystallization of gypsum in phosphoric and sulfuric acids medium[J]. Cryst Res Technol, 2005, 40(9): 860–866.

[62] LANCIA A, MUSMARRA D, PRISCIANDARO M. Measuring induction period for calcium sulfate dehydrate precipitation[J]. AIChE J, 1999, 45(2): 390–397.

[63] MASSARO F R, RUBBO M, AQUILANO D. Theoretical equilibrium morphology of gypsum($CaSO_4·2H_2O$). 1. A syncretic strategy to calculate the morphology of crystals[J]. Cryst Growth Des, 2010, 10(7): 2870–2878.

[64] 施尔畏, 陈之战, 元如林, 等. 水热结晶学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

[65] LI Z B, GEORGE P D. Effect of NaCl, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, and $AlCl_3$ on solubility of $CaSO_4$ phases in aqueous HCl or HCl + $CaCl_2$solutions at 298 to 353 K[J]. J Chem Eng Data, 2006, 51: 569–576.

[66] MAHMOUD H H, RASHAD M M, IBRAHIM I A, et al. Crystal modification of calcium sulfate dehydrate in the presence of some surface-active agents[J].J Colloid Interface Sci, 2004, 270(1): 99–105.

[67] GAO X, HUO W, ZHONG Y, et al.Effects of magnesium and ferric ions on crystallization of calcium sulfate dehydrate under the simulated conditions of wet flue-gas desulfurization[J]. Chem Res Chin Univ, 2008, 24(6): 688–694.

[68] 郝海青, 袁致涛, 李丽匣, 等. 油酸钠控制硫酸钙晶须晶面生长的机制研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(11): 1184–1190.
HAO Haiqing, YUAN Zhitao, LI Liza, er al. J Inorg Mater(in Chinese), 2016, 31(11): 1184–1190.

[69] 彭家惠, 陈明凤, 张建新, 等. 有机酸结构对α半水脱硫石膏晶体形貌的影响及其调晶机制[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2012, 44 (1): 166–172.
PENG Jiahui, CHEN Mingfeng, ZHANG Jianxin, et al. J Sichuan Univ: Eng Sci Ed(in Chinese), 2012, 44 (1): 166–172.

[70] LIU X F, PENG J H, ZHANG J X. Effect of organic diacid carbon chain length on crystal morphology ofα-calcium sulfate hemihydrate in preparation from flue gas desulphurization gypsum[J]. Appl Mech Mater, 2013, 12(13): 542–545.

[71] MAO X L, SONG X F, LU G M, et al. Effects of metal ions on crystal morphology and size of calcium sulfate whiskers in aqueous HCl solutions[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 17625–17635.

[72] LIU T J, FAN H, XU Y A, et al. Effects of metal ions on the morphology of calcium sulfate hemihydrate whiskers by hydrothermal method[J]. Front Chem Sci Eng, 2017, 11(4): 545–553.

[73] FU H L, HUANGJ S, SHEN L M, et al. Sodium cation-mediated crystallization of α-hemihydrate whiskers from gypsum in ethylene glycol-water solutions[J]. Cryst Growth Des, 2018, 18: 6694–6701.

[74] TAHER R, TOMASZ M S, DAVID J M, et al. The effects of inorganic additives on the nucleation and growth kinetics of calcium sulfate dihydrate crystals[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17: 582–589.

[75] XIN Y, XIANG L. Adsorption and substitution effects of Mg on the growth of calcium sulfate hemihydrate: An ab initio DFT study[J]. Appl Surf Sci, 2015, 357: 1552–1557.

[76] 卢静昭, 邵朵朵, 赵斌, 等. H_2SO_4-$Ca(OH)_2$-H_2O体系中用脱硫石膏制备石膏晶须[J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 1069–1074.
LU Jingzhao, SHAO Duoduo, ZHAO Bin, et al. Chin J Process Eng (in Chinese), 2016, 16(6): 1069–1074.

[77] TAPLIN J H. Hydration kinetics of calcium sulphate hemihydrate a comment [J]. Cem Concr Res, 2004, 34(10): 19–63.