

研究简报

MgSO₄-NaOH-H₂O 四元交互体系在 180℃ 水热条件下相互作用的动力学研究

王雪静¹ 高世扬^{*,1,2} 岳涛³ 周建国¹ 卢雁¹⁽¹⁾ 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)⁽²⁾ 中国科学院盐湖研究所西安二部, 西安 710043)⁽³⁾ 兰州大学化学系, 兰州 730000)关键词: 水热合成 硫氧镁化合物 动力学过程
分类号: O614.2 O614.1 O643

随着现代科学技术的发展, 高强度、高模量、耐高温、抗氧化的复合材料日益成为工业发展的需要, 以镁资源为原料的硫氧镁化合物对材料的改良和改性具有重要的作用^[1]。硫氧镁化合物的合成采用水热合成法, 其组成、结构和形貌随合成条件(如温度、浓度等)的不同而呈现出多样性^[2], 如 MgSO₄ · 3Mg(OH)₂ · 8H₂O^[3]、MgSO₄ · 5Mg(OH)₂ · 3H₂O^[4]、3MgSO₄ · Mg(OH)₂ · 3H₂O^[5]、MgSO₄ · Mg(OH)₂ · H₂O^[1]等。这些物相早在五十年代就被人们发现^[6], 此后不断有人对其进行研究, 但报道多是制备方法、性能、用途等, 对合成硫氧镁化合物的动力学过程研究较少, 本文利用七水硫酸镁和氢氧化钠为起始原料, 研究了在 180℃ 水热条件下合成产物的物相随时间的变化, 得到了一些有意义的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaOH、MgSO₄ · 7H₂O(分析纯, 西安化学试剂厂)。Perkin-Elmer683 红外光谱仪, KBr 压片。XSZ-D 倒置生物显微镜(放大 250 倍)。D8ADVANCE (BRUKER, axS, Cu 靶)X 射线衍射仪。

1.2 实验方法

1.2.1 反应

选用容积约为 48mL 的不锈钢高压反应釜, 按反应釜容积的 50%(以 MgSO₄ 溶液计)填充 20.91% 的 MgSO₄ 溶液 20mL, 再加入一定量的 39.83% 的 NaOH 溶液, 充分搅拌, 使其中生成的白色胶状物均匀分散开, 上紧反应釜盖, 静置于 180℃ 的烘箱中。在 0~24h 期间每隔 2h 取一个样, 1~7d 期间每天取一个样, 7d 以后每周取一个样(注: 一个反应釜为一个样)。

1.2.2 过滤

待反应结束后, 从烘箱中取出反应釜, 迅速冷却至室温, 打开反应釜, 小心取出生成物, 用 4#砂芯漏斗抽滤分离液固相, 分别收集母液和滤饼。

1.2.3 洗涤并烘干

取下滤饼用蒸馏水反复洗涤至无 SO₄²⁻(用 5% BaCl₂ 水溶液检验)。再分别用无水乙醇和乙醚洗涤, 抽干后把得到的固相放在培养皿中, 置于真空干燥器中在室温下放置过夜, 然后在 40~50℃ 烘箱中烘至恒重。

2 结果与讨论

2.1 化学分析

反应产物的组成用化学分析方法确定。Mg²⁺ 含

收稿日期: 2002-05-08。收修改稿日期: 2002-07-23。

国家自然科学基金资助项目(No. 29971032)。

* 通讯联系人。E-mail: xjw1206@163.com

第一作者: 王雪静, 女, 34 岁, 硕士研究生; 研究方向: 晶须材料。

量以铬黑 T 作指示剂, 用 EDTA 络合滴定法分析; OH^- 含量用酸碱滴定法进行返滴定分析; SO_4^{2-} 含量用重量法分析, 采用玻璃砂芯坩埚进行过滤, 热水进行沉淀定量转移、洗涤后, 坩埚与沉淀一起放入 120°C 的烘箱中烘至恒重。分析方法详见文献^[6]。分析结果如表 1 所示。

表 1 硫氧镁化合物化学组成

Table 1 Chemical Composition of MgOS Compounds
(Percentage of ion Mass, wt %)

time	Mg^{2+}	OH^-	SO_4^{2-}
2h	37.27	50.43	6.23
3h	37.20	40.36	20.66
4h	34.31	37.49	22.14
6h	34.12	37.21	22.08
8h	33.60	37.21	23.34
10h	33.72	35.77	23.91
12h	31.24	35.17	27.27
14h	27.56	23.15	41.78
16h	27.76	23.05	42.36
18h	27.52	23.02	44.43
20h	25.78	22.93	45.51
22h	27.48	23.02	44.89
24h	27.14	23.09	46.65
2d	26.31	19.40	47.64
3d	25.33	20.09	50.45
4d	24.44	20.42	51.86
5d	26.53	19.36	50.07
6d	26.12	19.54	50.10
7d	25.90	20.09	53.26
14d	25.62	17.86	53.66
21d	24.33	14.35	55.15
28d	23.66	12.11	61.39

Note: h: hour, d: day.

从表中可以看出, 随着水热反应时间增加, OH^-

含量逐渐减少, SO_4^{2-} 含量逐渐增加, 也就是说产物中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量逐渐减少, MgSO_4 含量逐渐增加。

2.2 电子显微镜照相结果

取少量固相在显微镜下观察 (放大 250 倍), 对所有样品的形貌进行观察得到以下结果: 反应 2h 时产物形貌全部是雪花样底面上不规则的圆形颗粒。3h 开始出现晶须, 晶须较短且多是单个。6h 出现少量簇状晶须, 晶须较短。8~10h 期间出现大量簇状、扇形晶须, 单个晶须较少。12h~7d 期间簇状、扇形晶须大部分又破碎为较短的单个晶须, 此时还有少量簇状、扇形晶须存在。7d 以后晶须又变长但数目逐渐减少。8h~24h 期间出现枣核形晶体, 先是增加后又减少, 12h~14h 期间最多。2d 以后出现八面体晶体且逐渐增多。12h 以后开始出现不规则块状颗粒, 3d 以后大量增多。图 1 为从所有样品中挑选出来的具有代表性样品的显微照片。

2.3 IR 光谱分析

图 2 为代表性样品的红外光谱图。特征吸收峰分别为 3663.21 , 3605.21 , 1631.48 , 1116.58 , 640.83 , 418.16cm^{-1} 。其中 3663.21cm^{-1} 的吸收峰为 OH^- 的伸缩振动峰, 3605.21cm^{-1} 为水的伸缩振动峰, 1631.48cm^{-1} 为 H-O-H 的弯曲振动吸收峰, 1116.58cm^{-1} 和 640.83cm^{-1} 为 SO_4^{2-} 的伸缩振动峰。从图中可以看出: 2h 的 IR 图上没有 H_2O 和 SO_4^{2-} 的峰, 4h 和 14h、2d、21d、28d 的 IR 图在 $600 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 之间的峰形有所不同, 21d、28d 的 IR 的峰形基本上相同。

2.4 X 射线衍射分析

图 3 为代表性样品的 X 射线衍射图。由 X 射线

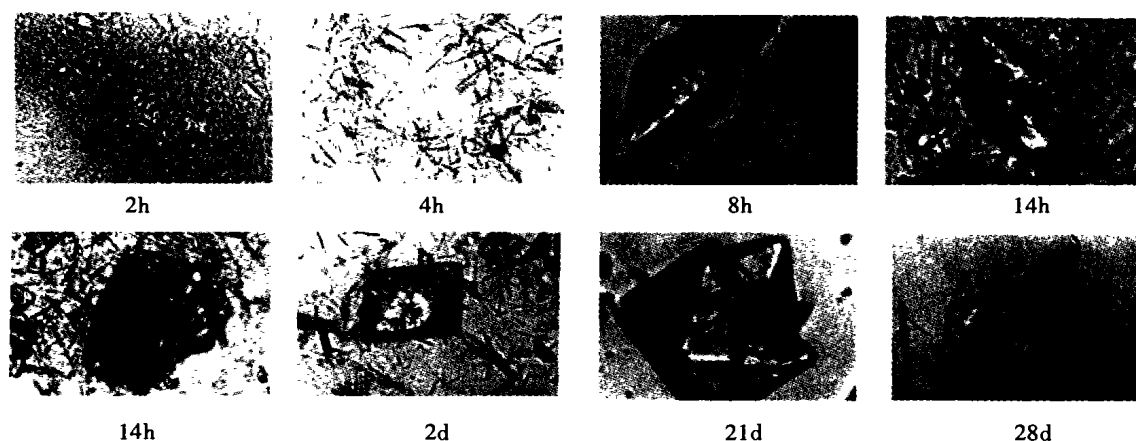


图 1 硫氧镁化合物的显微照片

Fig. 1 Microphotographs of MgOS compounds

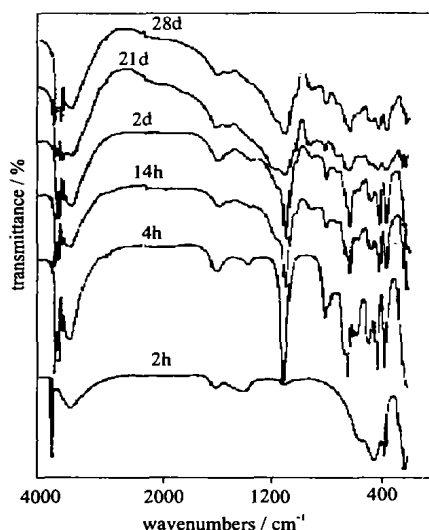


图 2 不同生长时间的硫氧镁化合物红外光谱

Fig. 2 IR spectra of MgOS compounds at different growth times

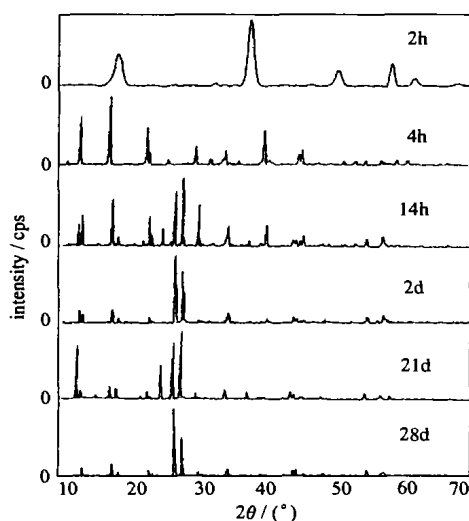


图 3 不同生长时间硫氧镁化合物的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of MgOS compounds at different growth times

衍射机检结果可知: 反应 2h 时, 反应产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 形貌为不规则的圆形颗粒, 六方晶系。反应 4h 时, 反应产物为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 形貌为纤维状晶须, 正交晶系。反应 14h 时, 反应产物为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合物, $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形貌为枣核形, 四方晶系。反应 21d、28d 时, 反应产物为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的混合物, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形貌为八面体型, 四方晶系。

2.5 讨 论

在硫氧镁化合物的合成过程中, 时间对其物相的影响可以用晶体生长理论进行解释^[7]: 在室温下将 NaOH 溶液加入 MgSO_4 溶液后, 立即生成胶状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 充分搅拌, 使之以小微粒状均匀分散开, 当温度升至 180°C 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始溶解, 以离子、离子团、分子团的形式进入溶液并互相发生反应, 形成具有一定几何构型的聚合体——生长基元, 生长基元在界面上叠合形成 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的晶核, 由于晶核周围 MgSO_4 溶液浓度较高, 并且 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 浓度出现局部过饱和, 所以 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 开始单向生长, 形成晶须, 经过一段时间, 多个晶须逐渐靠近并粘接形成簇状, 进而形成扇形, 同时扇形晶须又会在三维界面上叠合形成枣核形晶体。扇形晶须、枣核形晶体是一种不稳定的晶体物相, 在水热条件下随着时间推移, 不稳定的晶体物相要逐步转变为稳定的晶体物相, 出现扇形晶须破碎为单个短晶须, 枣核形晶体转变为不规则碎块。再延长时间, 短晶须又互相叠合或形成长晶须或形成不规则碎块, 不规则碎块则进一步有序排列进而形成八面体晶体。

3 结 论

由以上化学分析、电子显微镜照相、IR 光谱分析、X 射线衍射分析结果可以得出以下结论: MgSO_4 溶液与 NaOH 溶液在 180°C 水热条件下, 在研究的时间范围内, 出现了四种物相, 即 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (雪花样底面上不规则的圆形颗粒), $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (晶须), $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (枣核形晶体), $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ (八面体晶体)。它们存在于不同的反应阶段, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 存在于 2h 以前, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 存在于 3h ~ 28d 之间, $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 存在于 8h ~ 24h 之间, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 存在于 2d ~ 28d 之间。在合成过程中, 硫氧镁化合物随水热反应时间变化逐渐由不稳定相向稳定相转变, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 都是不稳定相, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是稳定相。

参 考 文 献

- [1] WEI Zhong-Qing (魏钟晴), MA Pei-Hua (马佩华) et al

- Yanhu Yanjiu* (J. Salt Lake Science), 1997, 5(3~4), 16.
- [2] Thaisa D., Cole W. F. *Aust. Chem.*, 1957, 10, 287.
- [3] LUO Jian-Guo (罗建国), YAO Ji-Sheng (姚吉升) et al *Guisuanyan Xuebao* (J. Chinese Ceramic Society), 1998, 26(2), 157.
- [4] DONG Dian-Quan (董殿权), WANG Jun (王 军) et al *Gongneng Cailiao* (Journal of Functional Material), 1999, 30(5), 559.
- [5] Keith D. K., Michael F. H., Berenard H. W. S. *Acta Cryst.*, 1981, B37, 1003.
- [6] WEI Zhong-Qing (魏钟晴), MA Pei-Hua (马佩华) et al *Yanhu Yanjiu* (J. Salt Lake Science), 1998, 6(2~3), 1.
- [7] SHI Er-Kang (施尔康), XIA Chang-Tai (夏长泰) et al *Wuji Cailiao Xuebao* (Chinese J. Inorg. Mater.), 1996, 2(11), 193.

The Dynamic Studies on a Quaternary Interaction System of $\text{MgSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ under the Hydrothermal Conditions at 180°C

WANG Xue-Jing¹ GAO Shi-Yang^{*1,2} YUE Tao³ ZHOU Jian-Guo¹ LU Yan¹

(¹ College of Chemistry and Enviromental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002)

(² Xi'an Branch, Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Science, Xi'an 710043)

(³ Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

In this paper, the forming and transforming process of the magnesium oxysulfates in a quaternary interaction system of $\text{MgSO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ under the hydrothermal conditions at 180°C has been investigated by using MgSO_4 and NaOH solutions as starting materials. This transforming process of product phase from unstable phase to stable phase with time has been proved by means of chemical analysis, microphotograph, XRD and IR.

Keywords: hydrothermal synthesis magnesium oxysulfates dynamic process