

$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐高温合成及温度对晶体形貌的影响

王锦华 杨新亚* 王守兴 陈 文
(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 用高温合成法制备出硫酸钙复盐 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, 利用差热分析、X 射线衍射、扫描电子显微分析等现代测试仪器研究了该复盐的反应历程。研究表明, 其反应过程按 $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 进行。 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 为高温稳定相, 其最佳合成温度为 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 。育晶温度及时间对复盐形貌有明显影响, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后转到 $945\text{ }^\circ\text{C}$ 育晶 5 h, 晶体生长较好。

关键词: $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$; 复盐; 合成; 形貌

中图分类号: O614.112; O614.23+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0791-04

High Temperature Synthesis and Effect of Temperature on Morphology of $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ Double Salt

WANG Jin-Hua YANG Xin-Ya* WANG Shou-Xing CHEN Wen
(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: The calcium sulfate double salt $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ was prepared by high temperature synthesis method. The modern instruments such as XRD, TG-DTA and SEM etc., were used to research the processing steps of the double salt. The experimental results show the reaction steps were described as follows: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$. $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ is a steady phase at high temperature. Optimal synthesis temperatures range is $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$. Effect of incubation temperature and time on morphology of double salt was discussed. The crystal grows better when it is synthesized at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and then incubated at $945\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h.

Key words: $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$; double salt; synthesis; morphology

复盐是两种及两种以上简单盐类所组成的同晶型化合物。关于 Na_2SO_4 - CaSO_4 复盐的研究主要集中在钙芒硝($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$)特性及 Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O 系统的研究^[1,2], Freyer 等人^[3]对利用高温固相反应法合成的 Na_2SO_4 - CaSO_4 相进行 Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O 系统的研究, 对水化过程中 Na_2SO_4 与 CaSO_4 不同计量比的相组成变化及热学性能进行了分析。采用的制备方法为: 适量的 Na_2SO_4 和 CaSO_4 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 20 min 后, 用液氮冷却, 得到无水相 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐。但对其合成反应历程未做研究, 且不同结晶程度的固体的水化性能差异较大。为了更好研究无水

Na-Ca 硫酸盐复盐含水相的物理化学性质, 制备出具有良好的结晶状态的无水相 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 至关重要。本文对 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐的高温合成及育晶条件进行了研究, 以期确定复盐的固相反应机理和得到结晶优良的 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 晶体, 为水化研究提供基础原料。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

Na_2SO_4 (分析纯, 上海化学试剂有限公司), 无水硫酸钙由分析纯二水硫酸钙在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 所

收稿日期: 2006-08-18。收修改稿日期: 2007-02-26。

国家自然科学基金资助项目(No.20471046)。

*通讯联系人。E-mail: yangxy@whut.edu.cn

第一作者: 王锦华, 男, 42 岁, 副研究员; 研究方向: 硫酸盐材料、石膏及其制品。

得,经 XRD 验证,全部为 II 型无水石膏。

本实验所采用的 X 射线衍射仪为日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪,步长 0.02° ,靶材为铜靶。扫描电镜为日本株式会社 JSM-5610LV 扫描电子显微镜。差热分析采用德国 NETZSCH STA 449c 型综合热分析仪,空气环境,升温速率 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。比表面积测定采用广州产 GJB-85 型勃氏法透气比表面积测定仪。

1.2 复盐 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 的制备

按 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 的化学式计量比 $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{CaSO}_4=2:1$,分别称取一定量无水硫酸钙和硫酸钠,在玛瑙研钵中研磨 15 min,使其充分混合均匀。用比表面积测定仪测定磨后料的比表面积为 $4769\text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将混合料装入坩埚中移入高温炉,升温至设定的合成温度,保温一定时间后,分别迅速取出放入装有液氮的容器中淬冷。

2 结果与讨论

图 1 为 Na_2SO_4 与 CaSO_4 在计量比为 2:1 时混合生料的差热分析升降温曲线。从曲线上可以看到, 260.9°C 所对应的吸收峰为 Na_2SO_4 晶型转变所致^[4],在约 $265\sim 918^\circ\text{C}$ 范围内热分析曲线呈现出基线向放热方向漂移,但未出现吸、放热峰;升温曲线上尖锐的吸热峰 (953.6°C) 与降温曲线上的放热峰 (943.7°C) 可能分别对应于复盐的熔融与析晶热效应。从热分析图谱中无法确定 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 合成的温度范围,另需通过实验来确定。

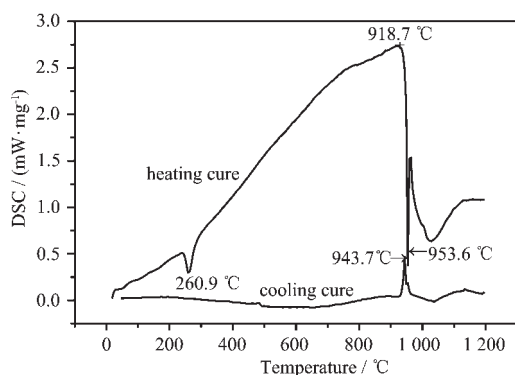


图 1 原料粉末的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA analysis of the mixed powders

为了进一步确定热谱图中 260°C 左右的吸热峰产生的原因,我们将混合样和纯 Na_2SO_4 在 30 、 200 、 266 、 300 、 400°C 温度下保温 5.5 h,冷却后进行 XRD 分析,结果见图 2。由图 2 中 a、c 线分析比较表明,

260.9°C 为 Na_2SO_4 晶型转变点,但并不是文献^[4]中所述的由斜方晶系转为六方晶系,而是由斜方单心格子 (PDF70-1541: $d=2.78_{10}\ 1.86_6\ 2.65_4\ 4.66_4\ 3.18_4\ 3.08_4\ 2.33_3\ 1.68_2$) 转变为斜方底心格子 (PDF83-1570: $d=2.80_{10}\ 2.81_{10}\ 2.63_7\ 3.77_4\ 1.74_4\ 1.96_3\ 3.93_3\ 2.38_3$)。混合样品在 200°C 时未发生任何变化 (图 2 中线 b),在 266°C XRD 曲线中 (线 d) 有复盐 ($\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}$) $_2\text{SO}_4$ 生成, (PDF29-1196: $2.67_x\ 3.57_3\ 3.88_2\ 3.92_2\ 3.84_2\ 2.86_2\ 2.79_1\ 2.82_1$), 同时有底心格子的 Na_2SO_4 与无水 CaSO_4 存在。随着温度的升高, Na_2SO_4 的特征衍射峰 ($d=2.63, 3.77$) 明显减小,复盐 ($\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}$) $_2\text{SO}_4$ 的 $d=2.67, 3.57, 3.88$ 等衍射峰增强。实验结果表明,复盐 ($\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}$) $_2\text{SO}_4$ 的形成与 Na_2SO_4 的晶型转变同时发生,并随着温度的升高而增多。

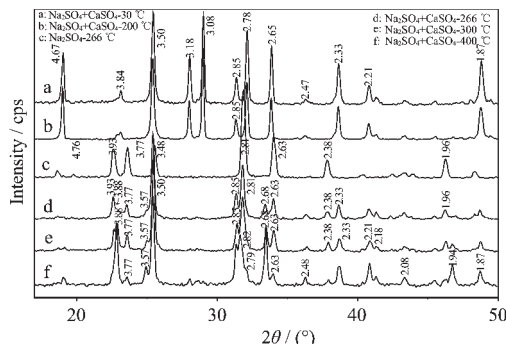


图 2 低温热处理后样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of sample heat treated at lower temperatures

2.1 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐的合成条件

上述实验表明,按 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 化学计量比混合的原料在 400°C 时未能合成预期的化合物,为探求 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 的最佳合成温度,依次把反应混合物置于 500 、 550 、 600 、 650 、 700 、 800 、 930 、 1000°C 下,保温 5.5 h 后用液氮迅速淬冷, 1100°C 样品保温 2 h,各试样的 XRD 见图 3。

通过对 XRD 图的分析可知, 500°C 条件下的主要物相为 CaSO_4 和复盐 ($\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}$) $_2\text{SO}_4$ 。 Na_2SO_4 衍射特征峰 ($d=2.62, 3.77$) 消失; 550°C 时有疑似 $\text{Na}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$ 的衍射线出现 (PDF43-0848: $2.65_x\ 2.87_9\ 3.86_7\ 3.59_4\ 1.93_7\ 1.92_6\ 1.95_5\ 2.18_2$), 在衍射谱图中主要表现为 2θ 在 $30^\circ\sim 33^\circ$ 和 $45^\circ\sim 48^\circ$ 范围内出现明显的峰包,同时有 $d=2.6412$ 衍射线出现,但由于测试手段限制,未能进一步确定;同时可以发现少量 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 生成 (PDF34-1238: $3.88_x\ 2.88_9\ 2.62_8\ 3.10_7\ 3.73_7\ 4.68_6\ 4.54_4\ 3.48_4$); 当温度达到 600°C 时,主要物相

组成为 CaSO_4 、 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 和 $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$, 其中 $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ 的衍射峰强下降明显($d=2.67$); 当合成温度升到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品中仍存在一定量的 CaSO_4 ($d=3.50, 2.85$), 但峰强较 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 明显削弱, $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ 的主衍射峰($d=2.67, 3.59$)继续降低, 疑似 $\text{Na}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$ 衍射峰消失, 主要物相为 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$; $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其它衍射线 d 值未变, 而 $d=3.50$ 衍射线变为 $d=3.49$, 温度继续升高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以后变为 $d=3.48$, 可以确认 CaSO_4 的衍射峰完全消失, 此衍射线属于 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$, 说明 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度以上合成的复盐较纯; 当温度升高至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, XRD 图中仍只存在 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 一种物相的衍射峰。从 XRD 图中可以看出, 合成温度在 $800\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 均能合成较纯 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐。

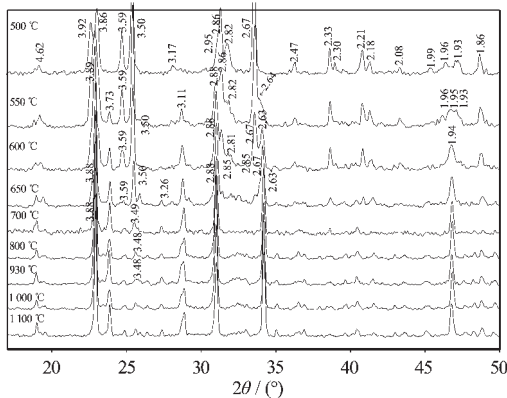


图3 不同的热处理温度下样品的XRD图

Fig.3 XRD patterns of sample heat treated at different temperatures

2.2 讨论

Na_2SO_4 与 CaSO_4 合成复盐的反应属固相-固相反应, 是复相反应, 反应主要在界面间进行, 反应速率受 3 个因素的影响^[5-7]:(1)反应物固体的表面积和反应物间的接触面积;(2)生成物相的成核速度;(3)相界面间特别是通过生成物相层的离子扩散速度。其中反应的主要控制步骤离子的相间扩散由于受到未定因素的制约, 因而其生成物的组成和结构往往呈现非计量性和非均匀性。在二者反应

初期生成 $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ ($266\text{ }^\circ\text{C}$ 时), 提高温度有利于离子扩散, 使其组成达到稳定化学计量组成 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 。

实验研究表明, $266\text{ }^\circ\text{C}\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间虽均有复盐生成, 但差热分析图谱中并无对应的热效应出现, 而只出现基线上升现象, 这说明钠钙硫酸盐复盐的生成是一个渐近的过程, 热效应不明显, $945\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰应为复盐 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 的熔融吸热效应。

通过上述研究, 得到如下结论:

CaSO_4 和 Na_2SO_4 高温复盐的合成是分步实现的, 按 $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 进行, 复盐中 $\text{Na}:\text{Ca}$ 的化学计量比随着温度的增高而降低, $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 间有疑似 $\text{Na}_6\text{Ca}(\text{SO}_4)_4$ 出现, 但尚需进一步研究, $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 为高温稳定相。合成反应中没有出现自然界存在的钙芒硝复盐 $(\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2)$, 按照 Freyer 的观点^[3], $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 应为 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 水化产物。

研究表明 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 是稳定相复盐 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 开始生成的最低温度, 而 $800\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 是 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐合成的最佳温度范围。

2.3 育晶温度及时间对晶体生长的影响

图 4 为不同温度条件下 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐的 SEM 照片, 结合图 3 的 X 射线衍射分析可以看出, 虽然在 $800\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 内均能较好地合成 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐, 但不同的合成温度其晶体形貌差异较大, $550\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5.5 h 后淬冷的样品外观为疏松的块状, 手压即碎, SEM 照片(a) 试样中棒状晶体相互交织, 未见明显的熔融相出现。在放大 1 万倍下观察发现, 棒状晶体表面有许多细小颗粒附着, 表明晶体以团聚体存在, 发育不良。 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 得到的复盐的形貌图(b)中有明显的熔融相存在, 但仍可清晰看见其中未熔复盐晶体; $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 后快速转到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 育晶 2 h 后, 仅有极少量的复盐晶体长大, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 后快速转到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 育晶 2 h 后, 可以清楚地看到扁平状晶体长出, 但数量有限; 当在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 后快速转到 $945\text{ }^\circ\text{C}$ 且保温

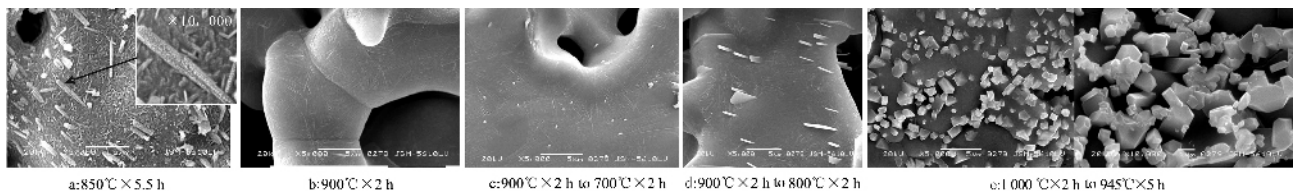


图4 不同温度条件下复盐的SEM照片

Fig.4 SEM microphotograph of double salt at different temperatures

5 h 时,大量晶体析出,结晶形态以六方柱状为主,但发育尚不完整。可以预测,通过增加育晶时间,可以得到较好的晶体形貌。

由热分析升温曲线(图 1)可知,DSC 曲线在 918 °C 左右开始快速下降,形成尖锐的吸收峰,降温曲线在 943 °C 左右有相对应的放热峰出现,结合图 3 的 XRD 分析与图 4 SEM 照片分析可以确定前面的推断,即 953 °C 为 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐晶体的熔融点,降温析晶温度在 943 °C 左右。这进一步说明了图 4 中 e 号样品能够得到较好结晶的原因:试样加热到 1 000 °C 时复盐晶体全部熔融,当温度降到析晶温度时,保温足够长时间,能使晶体充分生长,晶体形貌比 850 °C 固相合成的样品更完整。

上述育晶试样的 XRD 分析(见图 5)表明,随着育晶温度的提高,复盐的物相组成不变,但衍射峰强度不断增强,其 $d=0.388$ nm 主峰的强度由 900 °C×2 h 时的 1 018 cps 增加到 945 °C×5 h 时的 2 843 cps,增加了近 3 倍。这与扫描电镜观察到的结晶形貌的结果相一致。

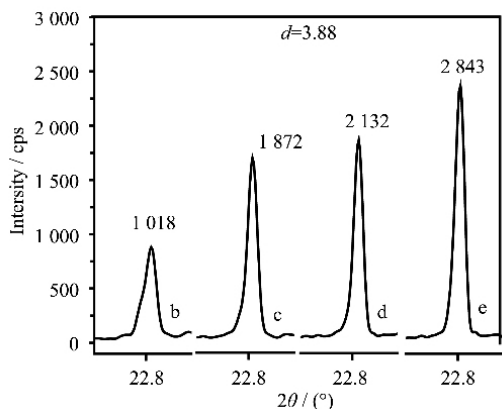


图 5 不同温度下的复盐 XRD 衍射图

Fig.5 XRD patterns of double salt at different temperatures

3 结 论

(1) 以分析纯 Na_2SO_4 和 CaSO_4 为原料,通过固相反应合成了稳定相 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐。 CaSO_4 和 Na_2SO_4 高温复盐的合成是分步实现的,反应中首先出现了 $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$,其反应过程按 $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 进行, $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 为高温稳定相。

(2) 研究表明 550 °C 是稳定相复盐 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 开始生成的最低温度,而 800 °C~1 100 °C 是 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ 复盐合成的最佳温度范围。

(3) 育晶温度及时间对晶体生长有明显影响,研究表明,在 1 000 °C 保温 2 h 后转到 945 °C 育晶 5 h,晶体生长较好。

参考文献:

- [1] XU Su-Guo(徐素国),LIANG Wei-Guo(梁卫国),ZHAO Yang-Sheng(赵阳升). *Kuangye Yanjiu Yu Kaifa (Mining R&D)*, **2004**,**24**(2):11~14
- [2] Freyer D, Voigt W, Goechmica, et al. *Cosmochimica Acta*, **2004**,**68**(2):307~318
- [3] Freyer D, Fischer S, Kohnke K, et al. *Solid State Ionics*, **1997**,**96**:29~33
- [4] YANG Nan-Ru(杨南如), YUE Wen-Hai(岳文海). *The Handbook of Inorganic Metalloid Material Atlas* (无机非金属材料图谱手册). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, **2000**.214
- [5] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Inorganic Synthetic and Preparative Chemistry*(无机合成与制备化学). Beijing: Higher Education Press, **2001**.38~40
- [6] ZHANG Ke-Li(张克立). *Inorganic Solid Chemistry*(固体无机化学). Beijing: Science Press, **2002**.194
- [7] ZHOU Yi-Ming(周益明), XIN Xin-Quan(忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1999**,**15**(3):273~292