

MgSO₄—NaOH—H₂O 四元交互体系在 200℃ 水热条件下相互作用的动力学研究

王雪静¹, 周建国², 高世扬^{2,3}, 夏树屏³, 卢雁²

(1. 北京科技大学冶金物理化学系, 北京 100083;

2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453002;

3. 中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘要:利用七水硫酸镁和氢氧化镁, 研究了在 200℃ 水热条件下合成产物的物相及其随时间的变化机制。

关键词:水热合成; 硫氧镁化合物; 动力学过程

中图分类号: O614.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2004)02-0029-04

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 20 世纪 50 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 200℃ 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% 填充浓度为 26.85% 的 MgSO₄ 溶液 20ml, 再加入一定量的浓度为 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 200℃ 的烘箱中。在 0~24h 期间每隔 2h 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。

收稿日期: 2003-12-12

作者简介: 王雪静(1968—), 女, 博士研究生; 研究方向: 功能材料。E-mail: xjw1206@163.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29971032)

1.2.3 洗涤并烘干

取下滤饼用蒸馏水反复洗涤至无 SO_4^{2-} (用 5% BaCl_2 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 $40^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 烘箱中烘至恒重。

2 实验结果与讨论

2.1 化学分析

反应产物的组成用化学分析方法确定。 Mg^{2+} 含量用络合滴定法分析; 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 的烘相中烘至恒重。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
(离子质量分数 $w/\%$)

Table 1 Chemical composition of MOS compounds
(percentage of ion mass, $w/\%$)

time	Mg^{2+}	OH^-	SO_4^{2-}
2h	38.36	60.44	1.20
4h	28.54	29.45	38.44
6h	25.82	22.80	43.44
8h	23.55	14.33	51.41
10h	23.68	14.02	56.06
12h	22.60	14.21	53.97
14h	23.42	13.14	54.85
16h	23.94	13.51	56.17
18h	24.36	15.11	59.56
20h	23.59	13.48	60.59
22h	24.99	13.42	59.88
24h	23.33	10.77	58.01
1w	24.73	8.52	62.89
2w	21.45	9.72	60.19
3w	23.72	9.86	61.21
4w	24.84	9.79	62.69
5w	24.69	9.26	63.25
6w	22.55	10.07	62.75
7w	22.61	9.88	62.91
8w	22.86	8.60	62.99

Note: h—hour, w—week, MOS—magnesium oxysulfates

加, OH^- 含量开始时逐渐减少,8h 以后变化趋势不明显。 SO_4^{2-} 开始时含量逐渐增加,18h 以后变化趋势不明显,也就是说开始时产物中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量逐渐减少, MgSO_4 含量逐渐增加,以后变化不大。

2.2 产物的形貌

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。4h~24h 期间产物形貌有较规则的圆形颗粒、不规则的块状颗粒以及结晶不好的枣核形晶体。1 星期以后出现结晶良好的枣核形晶体和晶须,3 星期后晶须消失,枣核形晶体逐渐增多。5 星期以后开始出现八面体型晶体,且逐渐增多。图 1 为从所有样品中挑选出来的 8 个具有代表性样品的显微照片。

2.3 IR 光谱分析

图 2 为 6 个代表性样品的红外光谱图。特征吸收峰分别为 3663.21cm^{-1} , 3605.21cm^{-1} , 1631.48cm^{-1} , 1116.58cm^{-1} , 640.83cm^{-1} , 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 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 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 2 中可以看出:2h 的 IR 图上没有 H_2O 和 SO_4^{2-} 的峰,6h 和 24h 的峰形基本相同,1 星期和 7 星期的峰形基本上相同,只是峰高有所不同,这是因为混合物中 MgSO_4 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 比例不同所致。

2.4 X 射线衍射分析

图 3 为 6 个代表性样品的 X 射线衍射图。由 X 射线衍射机检结果可知: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 6h~24h 时,反应产物为 $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 形貌为结晶不好的枣核形,正交晶系。反应 1 星期时,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, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的形貌为单个晶须, $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形貌为结晶较好的

从表 1 中可以看出,随着水热反应时间增

枣核形, 四方晶系。反应 5 星期、7 星期时, 反应产物为 $3MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 和 $MgSO_4 \cdot 2Mg(OH)_2$ 的混合物, $3MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$ 的

形貌为结晶良好的枣核形, $MgSO_4 \cdot 2Mg(OH)_2$ 的形貌为八面体型, 四方晶系。

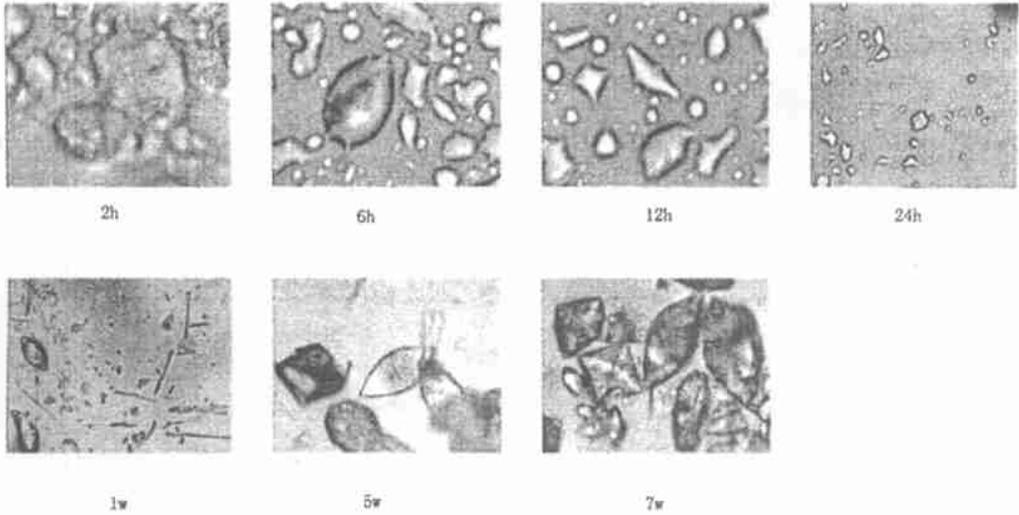


图 1 硫氧镁化合物的显微照片
w—星期

Fig. 1 The microphotographs of MOS compounds

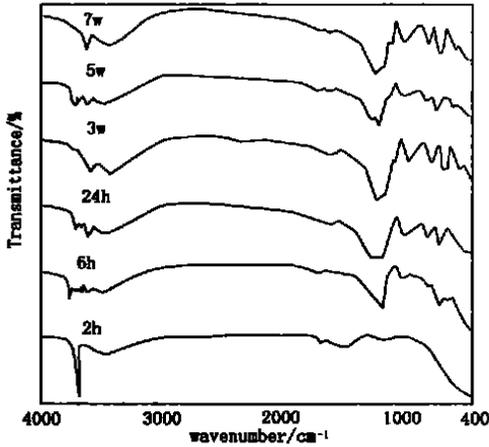


图 2 不同生长时间的硫氧镁化合物红外光谱
w—星期

Fig. 2 The IR spectra of MOS compounds at different growth times

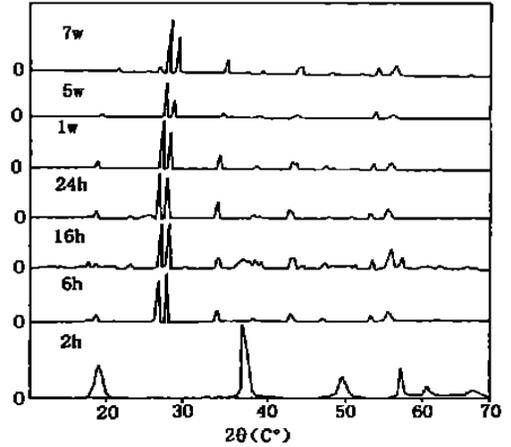


图 3 不同生长时间硫氧镁化合物的 XRD 图
w—星期

Fig. 3 The XRD patterns of MOS compounds at different growth times

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: 在室温下将 $NaOH$ 溶液加入 $MgSO_4$ 溶液后, 立即生成胶状 $Mg(OH)_2$, 充分搅拌, 使之以小微

粒状均匀分散开, 当温度升至 $200^\circ C$ 时, $Mg(OH)_2$ 开始溶解, 以离子、离子团、分子团的形式进入溶液并互相之间发生反应, 形成具有一定几何构型的聚合体——生长基元, 因为 $MgSO_4$ 浓度较大 (26.85%), 生长基元在界面三维方向上叠合形成 $3MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot$

$3\text{H}_2\text{O}$ 的晶核, 时间较短时, 形成结晶不好的枣核形晶体, 随着时间推移, 逐渐形成结晶良好的枣核形晶体。随着反应的进行, MgSO_4 浓度逐渐减小, 生长基元在界面三维方向上叠合的同时又在界面一维方向叠合, 出现 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 扇形晶须, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是一种不稳定相, 再延长时间, 又转变为稳定的 $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

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 200°C , MgSO_4 浓度为 26.85% 的水热条件下, 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), $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (晶须), $\text{MgSO}_4 \cdot$

$2\text{Mg}(\text{OH})_2$ (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, $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 存在于 6h~7 星期之间, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 存在于 1 星期~3 星期之间, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 存在于 5 星期~7 星期之间。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, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是不稳定相, $3\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是稳定相。

参考文献:

- [1] 魏钟晴, 马培华, 等. 水合碱式硫酸镁晶须材料的水热合成[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3-4): 16-23.
- [2] Thaisa D. Cole W. F. [J]. Aust. Chem., 1957, 10: 287-294.
- [3] 罗建国, 姚吉升, 等. [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(2): 157-162.
- [4] 董殿权, 王军, 等. [J]. 功能材料, 1999, 30(5): 559-560.
- [5] Keith D K, Michael F H, Berenard H W S. [J]. Acta Cryst., 1981, B37: 1003-1006.
- [6] 魏钟晴, 马培华, 等. 水合碱式硫酸镁的物理化学性能表征[J]. 盐湖研究, 1998, 6(2-3): 1-9.
- [7] 施尔康, 夏长泰[J]. 无机材料学报, 1996, 2(11): 193-206.

Dynamic Studies on the Quaternary Interaction System of $\text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ under Hydrothermal Conditions at 200°C

WANG Xue-jing¹, ZHOU Jian-guo², GAO Shi-yang^{2,3}, XIA Shu-ping³, LU Yan²

(1. Department of Physical Chemistry, Beijing Science and Technology University, Beijing 100083, China;

2. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China;

3. Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract: In this paper, The forming and transforming process of the Magnesium oxysulfates in the quaternary interaction system of $\text{MgSO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ under the hydrothermal conditions at 200°C has been investigated by using MgSO_4 and NaOH solutions as raw materials. The 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.

Key words: Hydrothermal synthesis; Magnesium oxysulfates; Dynamic process