

邻苯二甲酸氢钾在制备碱式硫酸镁纳米线 过程中的机理研究

肖剑飞^{1,2,3}, 乃学瑛^{1,2}, 苟生莲^{1,3}, 叶俊伟⁴, 董亚萍^{1,2}, 李武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源综合高效利用重点实验室, 西宁 810008; 2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 大连理工大学 化工学院, 大连 116024)

摘要: 以邻苯二甲酸氢钾(KHpht)作为络合剂, 采用水热法制备出碱式硫酸镁(MOS)纳米线。通过电位滴定法分析了体系中 pht^{2-} 与 Mg^{2+} 的络合作用, 并采用 X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和透射电子显微镜(TEM)等表征手段对 pht^{2-} 的吸附作用进行了研究。结果表明: pht^{2-} 与 Mg^{2+} 发生络合反应, 使得体系中游离的 Mg^{2+} 浓度大幅降低, 过饱和度也随之降低; MOS 晶体表面存在着 Mg-pht 的化学键合作用, 由于各晶面的晶格排列方式不同, 使得 pht^{2-} 在 MOS 晶体侧面吸附比例大于纵向生长面, 从而促进了高长径比 MOS 纳米线的生长。

关键词: 碱式硫酸镁; 纳米线; 邻苯二甲酸氢钾; 络合作用

中图分类号: O614 文献标识码: A

Mechanism of Potassium Acid Phthalate in Stimulating Formation of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Nanowires

XIAO Jian-Fei^{1,2,3}, NAI Xue-Ying^{1,2}, GOU Sheng-Lian^{1,3}, YE Jun-Wei⁴, DONG Ya-Ping^{1,2}, LI Wu¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lakes Resources, Xining 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Magnesium hydroxide sulfate hydrate (MOS) nanowires were prepared with hydrothermal method by using potassium acid phthalate (KHpht) as the complexant. Complexation formed by pht^{2-} and Mg^{2+} in this preparation system was analyzed by potentiometric titration. The effect of pht^{2-} adsorption on MOS nanowires was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and transmission electron microscopy (TEM). These results show that pht^{2-} complexes with Mg^{2+} in the reaction system substantially decreases free Mg^{2+} concentration and solution supersaturation. Chemical bonding between Mg^{2+} and pht^{2-} exists on the surface of MOS crystal. Owing to the different configuration of the crystal lattice, pht^{2-} adsorption on the lateral growth plane is more preferential than that on the axial growth plane, resulting in the formation with ratio of MOS nanowires.

Key words: magnesium hydroxide sulfate hydrate; nanowire; potassium acid phthalate; complexation

纳米线是一种直径小于 100 nm, 长度没有限制 的一维结构。根据组成成分的不同可以分为: 金属

收稿日期: 2019-01-09; 收到修改稿日期: 2019-03-26

基金项目: 青海省科技厅项目(2019-ZJ-7029); 国家自然科学基金柴达木盐湖化工科学研究联合基金(U1607101)

Qinghai Provincial Science and Technology Department Project (2019-ZJ-7029); NSFC-Qaidam Salt Lake Chemical Science Research United Fund (U1607101)

作者简介: 肖剑飞(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: xiaojianfei166@sina.com

通讯作者: 乃学瑛, 副研究员. E-mail: naixy@isl.ac.cn

纳米线、半导体纳米线、绝缘纳米线以及无机盐纳米线等^[1-3]。无机盐纳米线因其具有高柔韧性、较多的表面活性位点以及较低的材料成本等特点而引起了人们的极大兴趣,可应用于吸附材料^[4]、过滤材料^[5]、柔性生物材料^[6]以及增强增韧材料^[7]等。

碱式硫酸镁化学组成可表示为 $x\text{MgSO}_4 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, 简称为 xyz 型 MOS, 常见的有 152 和 153 型 MOS。MOS 晶须是一种新型无机阻燃增强材料, 可应用于各种高分子、镁水泥、防火涂料和阻燃材料中^[8-10]。MOS 纳米线相比晶须直径更小、长径比更大, 表现为力学性能更好、表面积更大、活性位点更多。目前, MOS 纳米线的制备方法有水热法及软化学法。Xiang 等^[11-12]采用水热反应以 MgSO_4 和 NH_4OH 为原料, 通过添加少量 EDTA 得到 153 型 MOS 纳米线。Zhou 等^[13-14]采用软化学法以碳酸盐与 MgSO_4 为原料, 通入压缩空气得到 152 型 MOS 纳米带。该方法通过溶液中 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 浓度控制料浆中 OH^- 浓度, 使其在较低的过饱和度下生成 MOS 纳米带。两种方法或以表面吸附作用, 或以降低体系过饱和度来控制 MOS 的一维形貌。

络合-水热法是制备镁盐纳米材料比较常见的方法, 主要通过络合剂与镁离子络合作用降低镁离子浓度, 以及通过络合剂表面吸附作用来控制产物形貌^[15-16]。前人一般对络合作用只做定性分析, 本研究则采用电位滴定法定量计算实际体系中镁离子与 KHpht 的络合作用; 采用仪器测试结合晶体结构分析来确定 KHpht 的表面吸附作用。通过对 KHpht 两方面的作用机理分析, 可以为寻找制备其它镁盐纳米线的络合剂提供借鉴与参考。

1 实验方法

1.1 MOS 纳米线与晶须的制备

MOS 纳米线的制备: 取 0.74 mol/L 的 NaOH 溶液, 加入 0.34 mol/L 的 KHpht 及 0.3 mol/L 的 MgSO_4 溶液, 控制三者摩尔比为 2.5 : 1.1 : 1, 搅拌反应 0.5 h; 然后加入 20 mL 乙醇及 1 g/L 晶种的乙醇悬浮液 8 mL, 搅拌均匀得到 70 mL 反应料浆; 将反应料浆移至 100 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜中, 在 160 °C 反应 10 h 得到白色悬浊液, 离心分离后经去离子水及乙醇洗涤至无 SO_4^{2-} (以 5wt% BaCl_2 溶液检测) 存在, 在 80 °C 干燥 8 h, 对得到的样品进行表征分析。

MOS 晶须的制备: 按文献^[17]取 1.5 mol/L 的 MgSO_4 溶液, 加入 92.3 g 粒状 NaOH 固体, 两者摩

尔比为 0.65 : 1, 再加入 0.62 g 的晶种搅拌均匀, 将填充度为 50wt% 的料浆移至 2 L 磁力反应釜中, 在 130 °C 反应 12 h 得到白色悬浊液, 经抽滤、洗涤至无 SO_4^{2-} 存在, 80 °C 干燥 8 h, 对得到的样品进行表征分析。

1.2 络合稳定常数的测定

采用电位滴定法测定 30 °C 时 KHpht 的电离常数。配制 50 mL 的 KHpht 混合溶液, 其中混合溶液组成为 0.1 mol/L 的 KHpht 溶液 5 mL、0.37 g 固体 KCl 和 20 mL 无水乙醇, KCl 的加入起维持溶液离子强度的作用。采用 0.034 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定 KHpht 混合溶液, 记录所消耗的体积及溶液的 pH, 计算 KHpht 的电离常数。

采用电位滴定法测定 30 °C 时 Mgphht 的络合稳定常数。配制 50 mL 的 MgSO_4 -KHpht 混合溶液, 其中混合溶液组成为 0.1 mol/L 的 MgSO_4 溶液 10 mL, 0.1 mol/L 的 KHpht 溶液 5 mL, 0.37 g 固体 KCl 和 20 mL 无水乙醇。采用 0.034 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定 MgSO_4 -KHpht 混合溶液, 记录所消耗的体积及溶液的 pH, 结合 KHpht 的电离常数可以计算 Mgphht 的络合稳定常数。

1.3 测试与表征

采用全自动温度补偿 Sartorius PB-10 型 pH 计, 可同步记录溶液的 pH 和温度。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析实验产物的物相组成、晶体结构以及晶体参数等, 为 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 管压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描范围为 5°~70°。形貌及微观结构利用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察。通过 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 分析产物表面官能团的变化。利用 Thermo Scientific Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析产物表面的化学组成和元素组成, 并进一步分析表面的键合状态。

2 结果与讨论

对制备的 MOS 纳米线与 MOS 晶须进行 XRD 和 SEM 分析, 结果如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可以看出, MOS 纳米线和 MOS 晶须的 XRD 峰与斜方晶系的标准卡片 (JCPDS 86-1322) 一致, 可以确定所得产物都为斜方晶系 152 型 MOS, 化学式为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。产物的 XRD 峰形尖锐, 且杂质峰较少, 表明产品纯度较高, 结晶度较好。由图 2(a, c) 和 (b, d) 可以看出 MOS 纳米线形貌均匀且长径比远大于 MOS 晶须。

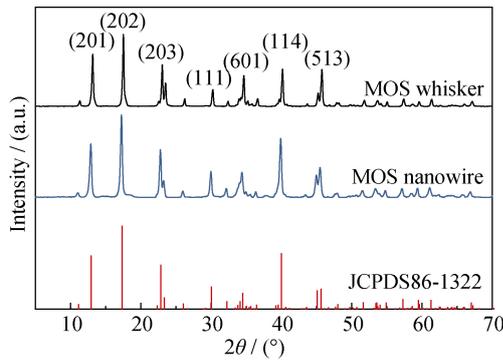


图 1 MOS 纳米线和 MOS 晶须的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of MOS whisker and nanowire

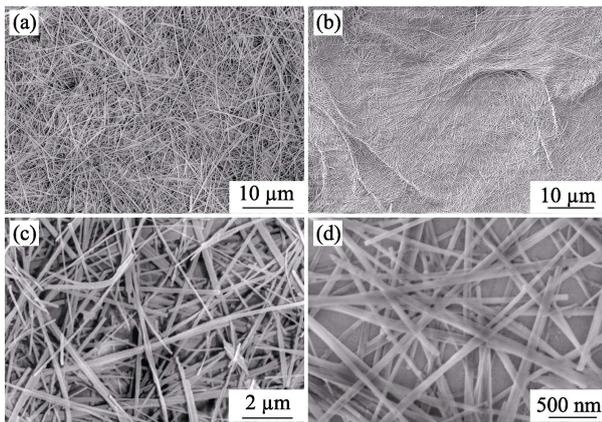


图 2 MOS 晶须(a, c)和 MOS 纳米线(b, d)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of MOS whiskers (a, c) and MOS nanowires (b, d)

2.1 KHpht 络合作用分析

采用络合-水热法制备纳米材料的过程中, 络合剂的稳定常数太大, 反应不能进行, 太小对过饱和度控制力度不够。为了研究在 MOS 纳米线生长体系下 KHpht 与 Mg^{2+} 的络合作用, 需要测定乙醇-水体系下 KHpht 的电离常数及 Mgpt 的络合稳定常数, 考察 Mg^{2+} 浓度在生长体系中的变化情况。

首先采用 NaOH 标液分别滴定 KHpht 混合溶液与 $MgSO_4$ -KHpht 混合溶液, 得到如图 3 所示的滴定曲线。可以看出 $MgSO_4$ -KHpht 混合溶液的 pH 明显

低于 KHpht 混合溶液。这说明 Mg^{2+} 与 $Hpht^-$ 发生反应释放出 H^+ , 使溶液 pH 值减小, KHpht 和 Mg^{2+} 存在络合作用。

计算 Mgpt 的络合稳定常数需要测定 KHpht 的电离常数。根据文献[18], 采用代数法对 KHpht 混合溶液的滴定数据进行处理, 采用直线法作图(如图 4(a)), 求出 KHpht 在乙醇-水体系下的电离常数分别为 $pK_1=4.86$; $pK_2=6.23$ 。

采用形成函数法对 $MgSO_4$ -KHpht 混合溶液的滴定数据进行处理, 用直线法作图可以求出 Mgpt 的络合稳定常数为 $lgK_L=2.40$, 如图 4(b)所示。

根据 KHpht 的电离常数和 Mgpt 的络合稳定常数可以推算出 Mg^{2+} 浓度随 pH 及 $pht^{2-}/Mgpt$ 的变化情况。对比图 5(a, b)可以看出两者变化趋势一致, 随着溶液 pH 及 $pht^{2-}/Mgpt$ 的增大, Mg^{2+} 浓度先急剧下降, 然后趋于平衡。MOS 纳米线实际配料体系的 pH 为 9.18, $pht^{2-}/Mgpt$ 在 2.84 左右(如图 5 所示)。随着反应的进行, 体系中全程存在 $Mg(OH)_2$ 与 MOS, 体系 pH 应在偏碱的范围内, 且 $pht^{2-}/Mgpt$ 向增大的方向变化, 溶液 Mg^{2+} 浓度一直保持在较低水平。虽然水热反应下 KHpht 的 K_1 、 K_2 和 Mgpt 的 K_L 难以滴定分析, 但是游离的 Mg^{2+} 浓度随 pH 及

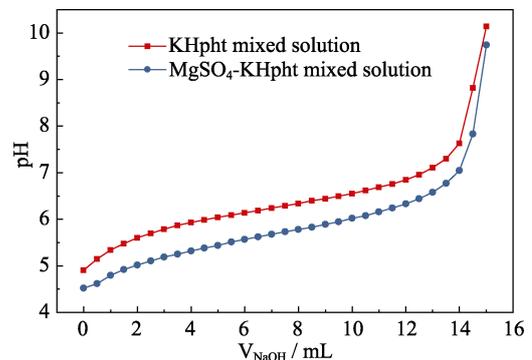


图 3 NaOH 标液滴定 KHpht 和 $MgSO_4$ -KHpht 混合溶液的滴定曲线
Fig. 3 Titration curves of KHpht and $MgSO_4$ -KHpht titrated with NaOH solution

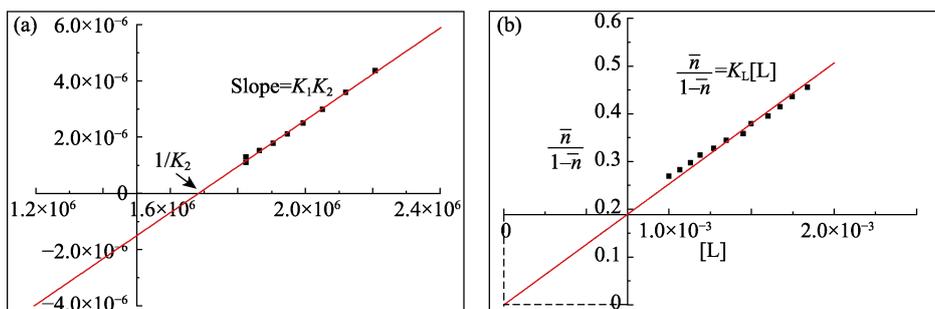


图 4 温度为 30 °C 时 KHpht 的电离常数(a)和 Mgpt 的络合稳定常数(b)
Fig. 4 Ionization constant (a) and complexation stability constant (b) of Mgpt at 30 °C

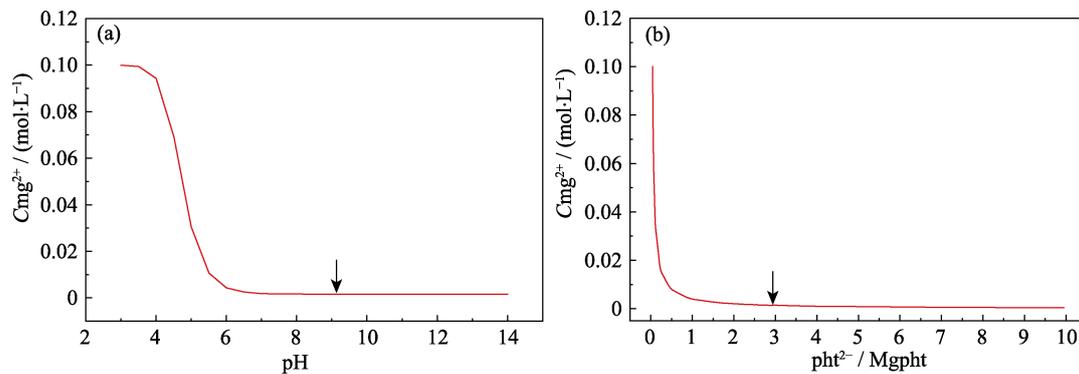


图 5 30 °C 时料浆中 Mg^{2+} 浓度随 pH 的变化(a)及随 $pht^{2-}/Mgpht$ 的变化(b)

Fig. 5 Concentration of Mg^{2+} changed with pH (a) and $pht^{2-}/Mgpht$ (b) in slurry at 30 °C

$pht^{2-}/Mgpht$ 的变化趋势应该是一致的。因此在实际反应体系中 $KHpht$ 与 Mg^{2+} 的络合反应降低了溶液的过饱和度, 促进了 MOS 纳米线的一维生长。

2.2 $KHpht$ 吸附作用分析

MOS 纳米线与 MOS 晶须制备方法的主要差异在于采用了 $KHpht$ 作为络合剂, 为了研究在 MOS 纳米线生长过程中 $KHpht$ 是否吸附于晶体表面, 本研究通过 XPS、FT-IR 和 TEM 等分析对 MOS 纳米线与 MOS 晶须进行了对比研究。

2.2.1 FT-IR 分析

由图 6 可以看出, 在 MOS 纳米线和 MOS 晶须 FT-IR 谱图中存在相同的峰值。其中 3650.65 和 3612.08 cm^{-1} 归属于结构水中 OH 的伸缩振动吸收峰; 3436.58 和 1635.37 cm^{-1} 分别属于吸附水中 $-OH$ 的伸缩振动吸收峰和 $H-O-H$ 的弯曲振动吸收峰, 这说明样品中存在着吸附水; 1118.53 和 642.19 cm^{-1} 归属于 SO_4^{2-} 的伸缩振动吸收峰; 422.34 cm^{-1} 归属于 $Mg-O$ 键的伸缩振动吸收峰。这些峰值可以较好地解释 $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ 分子式中的官能团。

对比 FT-IR 谱图 $1300\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内的结果发现, MOS 纳米线在 1384 、 1546 及 1564 cm^{-1} 等处出现了峰值。由于羧酸盐的 COO^- 是多电子 π 键体系, 其中的 $C=O$ 和 $C-O$ 电荷平均化, 形成振动频率低于 $C=O$ 键而高于 $C-O$ 键的新 $C=O$ 键。两个 $C=O$ 振动耦合使反对称伸缩振动频率在 $1550\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 对称伸缩振动在 $1360\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 对应 MOS 纳米线谱图中 1384.66 cm^{-1} 处的峰归属于 $\nu_s(C=O)$ 吸收峰, 1564.94 cm^{-1} 处的峰应归属于 $\nu_{as}(C=O)$ 吸收峰。而形成邻苯二甲酸盐的 $\nu_s(OCO)$ 和 $\nu_{as}(OCO)$ 吸收峰分别出现在 1417.45 和 1546.66 cm^{-1} 处^[19]。综上分析, 在 MOS 纳米线生长过程中存在 pht^{2-} 吸附于晶体表面。

2.2.2 XPS 分析

为了进一步验证 pht^{2-} 与 MOS 晶体表面是否存

在化学键合作用, 对产物进行了 XPS 分析。从图 7(a) 可以看出, MOS 纳米线与 MOS 晶须的全谱图基本一致, 都存在着 Mg、S、O 和 C 等元素。

由图 7(b) 可知, MOS 纳米线的 $Mg1s$ 结合能相比 MOS 晶须减小了 0.39 eV 。结合 FT-IR 分析结果, MOS 纳米线表面 Mg 元素应存在三种键合状态: $Mg-OH$ 、 $Mg-SO_4$ 、 $Mg-pht$, 其中 pht^{2-} 中的给电子基团使得 Mg 周围的外层电子云密度增加, 导致 Mg 结合能减小。说明 pht^{2-} 与 MOS 纳米线表面的 Mg 存在着部分的化学键合作用。MOS 纳米线的 $O1s$ 结合能相比 MOS 晶须减小了 0.25 eV 。由文献[20-21] 可知, $MgSO_4$ 与邻苯二甲酸中 $O1s$ 结合能都在 532.4 eV 左右, 而对于 MOS 与 $Mgpht$, 因为 C 电负性小于 S, H 电负性大于 Mg, 且在 $Mg-pht$ 的羧酸根中 C 与给电子基团苯环相连, 所以 $Mgpht$ 中 $O1s$ 结合能小于邻苯二甲酸, 也小于 $MgSO_4$ 。体系中的 pht^{2-} 取代 SO_4^{2-} 吸附在 MOS 纳米线表面形成 $Mg-pht$ 键, 导致 $O1s$ 结合能下降, 而 MOS 纳米线内部 S 的环境则没有发生变化, 表现为 $S2p$ 结合能与 MOS 晶须一致(见图 7(d))。综上分析, MOS 纳米线中 $Mg1s$ 与 $O1s$ 结合能下降, 表明 pht^{2-} 在 MOS 纳米线表面发生了化学吸附, 以 $Mg-pht$ 化学键合形式存在。

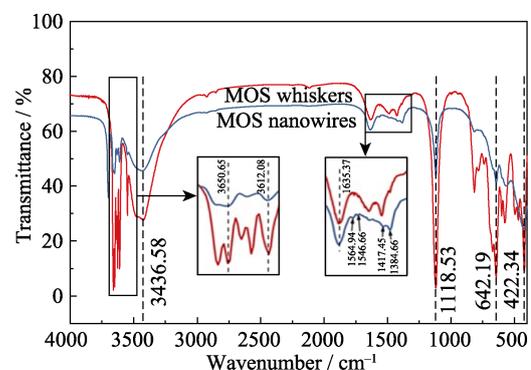


图 6 MOS 纳米线和 MOS 晶须的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of MOS nanowires and MOS whiskers

2.2.3 TEM 与 SADE 分析

由图 8(a)可知, 所制备的 MOS 纳米线直径在 20~100 nm 之间, 由 HRTEM 分析原子晶格间距分别为 0.222 与 0.155 nm, 这与 JCPDS 86-1322 斜方晶系 152 型 MOS 的 $d(510)$ 的标准值 0.22213 nm 和 $d(020)$ 的标准值 0.15525 nm 相一致。其中(510)和(020)的晶面夹角约为 45°, 这与理论值 44.32°相接近。通过 HRTEM 和 SAED 分析可知, MOS 纵向生长方向为[010], 即 b 轴方向; 横向生长方向分别为 [100]与[001], 即 a 轴及 c 轴方向。

根据上述分析, 参考文献[22]可以画出 MOS 纳米线晶体生长示意图(图 9), 从图中可以看出 MOS 纵向生长方向[010]是以 $[S-O_4]^{2-}$ 四面体和 $[Mg-O_6]^{10-}$ 八面体均匀周期排列, 而其侧面横向生长方向 [100] 及 [001] 都是以 $[S-O_4]^{2-}$ 四面体和 $[Mg-O_6]^{10-}$ 八面体交错周期排列。结合 FT-IR 及 XPS

分析, pht^{2-} 易与 $[Mg-O_6]^{10-}$ 发生作用吸附于晶体表面形成 Mg-pht 键, 由于横向与纵向生长面中 $[S-O_4]^{2-}$ 四面体和 $[Mg-O_6]^{10-}$ 八面体排列方式不同, 导致 pht^{2-} 在 MOS 成核及其晶体生长过程中侧面吸附的比例大于纵向生长面, 由于空间位阻作用阻挡了 SO_4^{2-} 进入侧面的晶格位点, 使得横向与纵向的生长速率差距加大, 表现为所制备的 MOS 纳米线长径比增大。

3 结论

KHpht 在制备 MOS 纳米线过程中起着两方面作用: 一方面 KHpht 与 Mg^{2+} 络合降低了体系中 Mg^{2+} 的浓度, 从而降低了体系的过饱和度, 这有利于 MOS 纳米线的生成; 另一方面体系中 pht^{2-} 可吸附于 MOS 晶体表面形成 Mg-pht 键, 由于 MOS 横向与纵

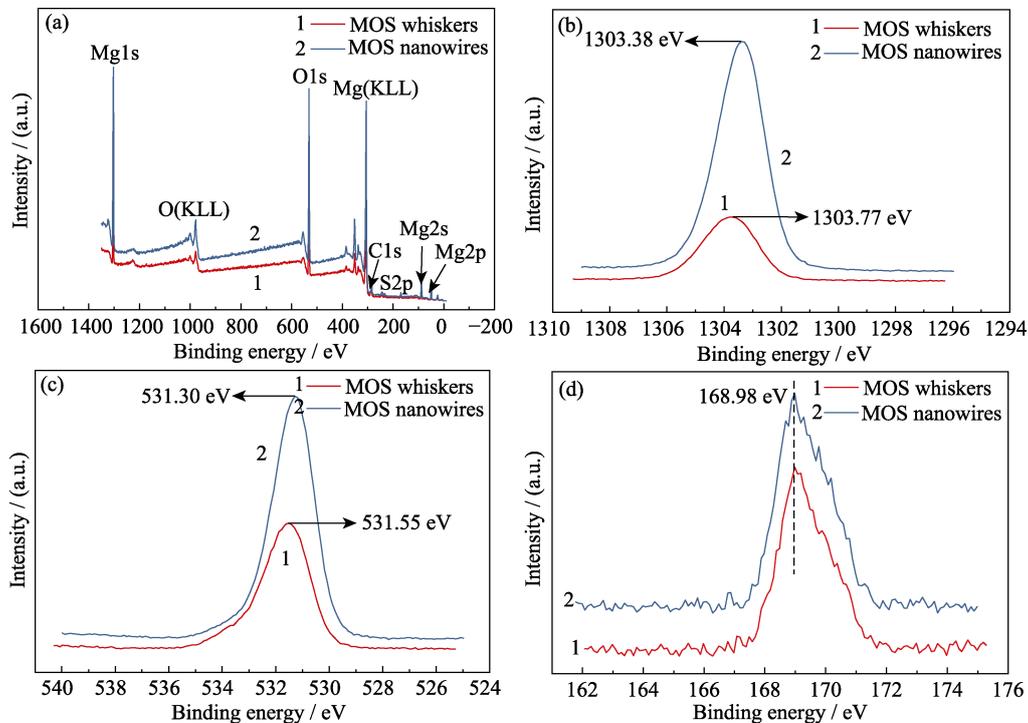


图 7 MOS 纳米线和 MOS 晶须的 XPS 分析谱图

Fig. 7 XPS spectra of MOS nanowires and MOS whiskers

(a) Full-scan; (b) Mg 1s spectrum; (c) O 1s spectrum; (d) S 2p spectrum

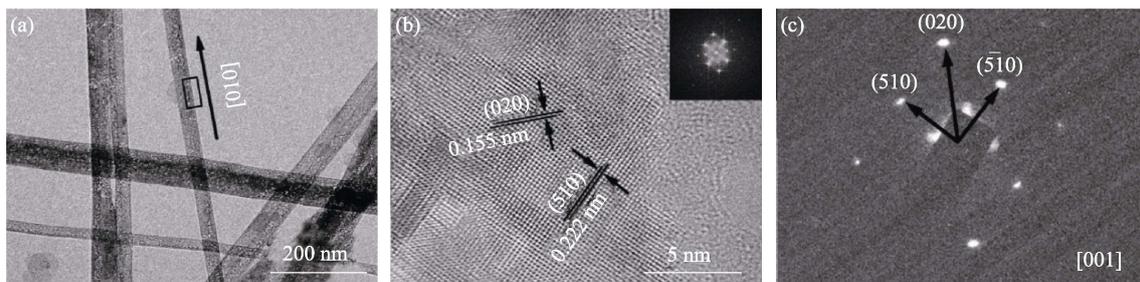


图 8 MOS 纳米线的(a)TEM, (b)HRTEM 和(c)电子衍射 SADE 照片

Fig. 8 TEM (a), HRTEM (b) images and SAED patterns (c) of MOS nanowires

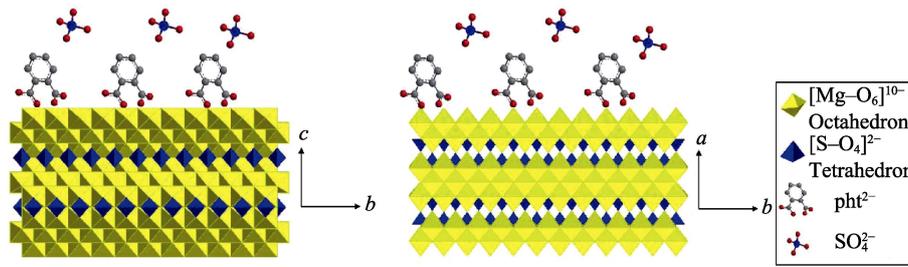


图 9 MOS 纳米线晶体生长示意图

Fig. 9 Growth schematic of the MOS nanowire

向生长面中 $[S-O_4]^{2-}$ 和 $[Mg-O_6]^{10-}$ 排列方式的不同,导致 ph^{2-} 的侧面吸附比例大于纵向生长面,从而抑制了晶体侧面生长速率,相应促进了 MOS 纳米线的一维生长。

参考文献:

- [1] YE S, RATHMELL A R, CHEN Z, *et al.* Metal nanowire networks: the next generation of transparent conductors. *Advanced Materials*, 2015, **26(39)**: 6670–6687.
- [2] RÖDER R, RONNING C. Review on the dynamics of semiconductor nanowire lasers. *Semiconductor Science and Technology*, 2018, **33(3)**: 033001.
- [3] KOVTYUKHOVA N I, MALLOUK T E, MAYER T S. Templated surface Sol-Gel synthesis of SiO_2 nanotubes and SiO_2 -insulated metal nanowires. *Advanced Materials*, 2003, **15(10)**: 780–785.
- [4] HE J, CHEN K, CAI X, *et al.* A biocompatible and novel defined Al-HAP adsorption membrane for highly effective removal of fluoride from drinking water. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2017, **490**: 97–107.
- [5] XIONG Z C, YANG R L, ZHU Y J, *et al.* Flexible hydroxyapatite ultralong nanowire-based paper for highly efficient and multifunctional air filtration. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(33)**: 17482–17491.
- [6] SUN T W, ZHU Y J, CHEN F. Highly flexible multifunctional biopaper comprising chitosan reinforced by ultralong hydroxyapatite nanowires. *Chemistry-A European Journal*, 2017, **23(16)**: 3850–3862.
- [7] KIM E S, KIM Y C, PARK J, *et al.* Mechanical properties and flame retardancy of surface modified magnesium oxysulfate ($5Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) whisker for polypropylene composites. *Journal of Materiomics*, 2018, **4(2)**: 149–156.
- [8] DANG L, NAI X Y, ZHU D H, *et al.* Effect of magnesium oxysulfate morphology on the mechanical properties of magnesium oxysulfate/polypropylene composites. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, **34(7)**: 1517–1525.
- [9] WU C, CHEN C, ZHANG H, *et al.* Preparation of magnesium oxysulfate cement using magnesium-rich byproducts from the production of lithium carbonate from salt lakes. *Construction and Building Materials*, 2018, **172**: 597–607.
- [10] CHEN X Y. Study on Characteristics of Several Inorganic Harac-
- teristics of Several Inorganic Whiskers Used as Novel Papermaking Fillers. Harbin: Thesis for the Master of Northeast Forestry University, 2010.
- [11] SUN X T, SHI W T, XIANG L, *et al.* Controllable synthesis of magnesium oxysulfate nanowires with different morphologies. *Nanoscale Research Letters*, 2008, **3(10)**: 386–389.
- [12] LI J, XIANG L, JIN Y. Hydrothermal formation of magnesium oxysulfate whiskers in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. *Journal of Materials Science*, 2006, **41(5)**: 1345–1348.
- [13] ZHOU Z, SUN Q, HU Z, *et al.* Nanobelt formation of magnesium hydroxide sulfate hydrate via a soft chemistry process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110(27)**: 13387–13392.
- [14] ZHOU Z, DENG Y. Solution synthesis of magnesium hydroxide sulfate hydrate nanobelts using sparingly soluble carbonate salts as supersaturation control agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **316(1)**: 183–188.
- [15] WANG J, WANG J, KE Q, *et al.* Effect of hydrothermal condition on microstructure of anhydrous magnesium carbonate. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, **43(3)**: 327–333.
- [16] ZHANG X, ZENG Q F, HAO F S. Synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel nanopowder by Sol-Gel process. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, **28(S1)**: 130–133.
- [17] 乃学璞, 王亚斌, 朱东海, 等. 一种纤维状碱式硫酸镁晶须的制备方法. 中国, C30B7/10, CN201410056427.3. 2014.0514.
- [18] WANG K, CHEN X X. Basic principle and method for determination of acid dissociation constant and complex stability constant by potentiometric method. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 1985, **4(3)**: 48–53.
- [19] WANG X G, WU H Y, XIE D T, *et al.* Synthesis and spectroscopic properties of rare earth complexes with *o*-phthalate and 1,10-phenanthroline. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2001, **21(6)**: 807–810.
- [20] BARTH G, LINDER R, BRYSON C. Advances in charge neutralization for XPS measurements of nonconducting materials. *Surface and Interface Analysis*, 1988, **11(6/7)**: 307–311.
- [21] SUGIYAMA S, MIYAMOTO T, HAYASHI H, *et al.* Oxidative coupling of methane on $MgO-MgSO_4$ catalysts in the presence and absence of carbon tetrachloride. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1996, **69(1)**: 235–240.
- [22] HAMADA E, ISHIZAWA N, MARUMO F, *et al.* Structure of $Mg_6SO_2(OH)_{14}$ determined by micro single-crystal X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1996, **52(2)**: 266–269.