

熔融 NaOH 分解橄榄石型硅酸盐的反应机理

徐 敏^{1,2}, 许 茜¹, 刘日强¹, 王子睿¹, 翟玉春¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;
2. 黑龙江公安警官职业学院 刑事科学技术系, 哈尔滨 150025)

摘要: 采用熔融 NaOH 分解 Mg_2SiO_4 和 $MgNiSiO_4$, 采用拉曼光谱对碱熔融过程进行在线检测, 利用 X 射线衍射仪和红外光谱仪等分析碱融后的水浸渣, 研究硅酸盐在熔融碱中的分解机理。结果表明: NaOH 对 Mg_2SiO_4 中 Mg 离子的释放是逐次进行的, 其中间产物为 Na_2MgSiO_4 ; $MgNiSiO_4$ 在碱熔融分解过程中, Ni 离子优先于 Mg 离子从硅酸盐阵列中释放; 镁和镍橄榄石型硅酸盐中的 Mg—O 和 Ni—O 最终都可以被 Na—O 替换, 生成 Na_4SiO_4 。

关键词: Mg_2SiO_4 ; $MgNiSiO_4$; 碱熔融; 反应机理

中图分类号: TQ170.1

文献标志码: A

Reaction mechanisms of decomposition of magnesium nickel silicate by alkali fusion using NaOH

XU Min^{1,2}, XU Qian¹, LIU Ri-qiang¹, WANG Zi-rui¹, ZHAI Yu-chun¹

(1. School of Materials Science and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004 China;
2. Department of Criminal Science and Technology, Heilongjiang Police Officer Vocational College,
Harbin 150025, China)

Abstract: The decomposition of forsterite and magnesium-nickel silicate was undertaken by alkali fusion using NaOH at elevated temperatures. Raman spectra were measured for the reactions between the silicates and sodium hydroxide in-situ during the alkali fusion process. Meanwhile, the water-leaching residue of the fusion products was characterized by X-ray diffractometry and infrared spectroscopy. The results show that the magnesium ions in Mg_2SiO_4 can be liberated from the silica arrays successively by aggression of sodium hydroxide, giving rise to Na_2MgSiO_4 as an intermediate; whereas nickel ions seem to be released much easier from the arrays of $MgNiSiO_4$ than magnesium ions, and move out from their array sites prior to magnesium ions. The bindings between Mg—O and Ni—O in their silicates can be substituted by Na—O completely, and Na_4SiO_4 is one of the final products for the alkali fusion process.

Key words: Mg_2SiO_4 ; $MgNiSiO_4$; alkali fusion; reaction mechanism

金属镍由于具有良好的机械强度和延展性^[1]、高熔点、高化学稳定性、空气中抗氧化等特征成为现代航空工业、国防工业和人们生活中不可缺少的重要金属之一。随着镍需求量的增加以及世界镍硫化矿资源日益短缺, 如何高效率、低成本、无污染地利用镍的氧化矿资源——红土镍矿的重要性日益凸显。红土镍

矿资源储量约占全球镍资源的 72%, 镍红土矿主要有两种类型, 一种是褐铁矿型的红土矿, 另一种是硅酸盐型的红土矿。硅酸盐型的镍红土矿的主要构成是镁、铁的硅酸盐, 镍则以类质同相取代铁或镁存在于硅酸盐中, 镍的品位在 1%~2% 之间^[2~5]。

为了从硅酸盐矿物中有效地分离镍元素, 需要破

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613603); 上海市现代冶金与材料制备重点实验室开放课题资助项目(SELF-2009-02)

收稿日期: 2011-01-07; 修订日期: 2011-06-07

通信作者: 许 茜, 教授, 博士; 电话: 024-83684943; E-mail: qianxu201@mail.neu.edu.cn

坏其稳定的硅酸盐结构, 使镍元素可以从硅氧四面体组成的阵列束缚中释放出来。利用熔融碱或高浓度碱液可以提供成键的 OH⁻分解硅酸盐结构, 因此, 碱处理成为分解硅酸盐型矿物的有效方法之一。目前, 尽管人们在碱处理硅酸盐型矿物方面已经开展了许多研究工作, 但是研究主要集中在唯像学的范畴, 例如对碱处理工艺条件的优化, 以及利用宏观动力学研究碱处理过程的动力学方程、确定反应的控制步骤和反应的表观活化能^[6-8]。研究碱处理两性金属氧化物矿资源仍是一个尚需深入的领域, 特别是基于碱处理过程中矿相结构的转变、化学键的变化以及无机聚合物网络结构的重构等角度研究硅酸盐碱转化过程和反应机理, 将会帮助人们更深刻地理解碱处理硅酸盐型矿物的反应机理, 从而实现对碱分解过程的有效控制, 以利于后续的浸出过程。这对于高效利用硅酸盐型红土镍矿具有重要意义。

本文作者以溶液沉淀和固相反应相结合的方法合成 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄, 利用 X 射线衍射仪、红外光谱仪等对碱熔融后的水浸渣进行测试, 同时对熔融碱处理 Mg₂SiO₄ 过程进行拉曼光谱分析, 研究 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄ 在熔融 NaOH 中的反应机理和转化行为, 为碱熔融法高效处理低品位镍红土矿提供理论依据。

1 实验

实验所用 NaOH、Na₂SiO₃、MgCl₂、MgSO₄、MgO 和 NiO 均为分析纯。水为去离子水。采用水溶液沉淀法合成 MgSiO₃; 利用合成的 MgSiO₃ 与 MgO 和 NiO 分别在 1 200 °C, 10 h 和 1 100 °C, 5 h 固相反应制备 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄。

熔融 NaOH 分解 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄ 反应在镍坩埚中进行, 熔融碱处理采用两种实验方法, 其一是将一定量的固体氢氧化钠加入镍坩埚中, 加热至设定温度, 待氢氧化钠完全溶化后, 投入确定反应剂量的 Mg₂SiO₄ 或 MgNiSiO₄, 并开始对反应计时(称为投料式); 其二是将 Mg₂SiO₄ 与给定反应剂量的 NaOH 提前混合后, 一起加热至设定温度后开始计时(称为预先混料式)。反应经过一段时间后, 将反应体系降至室温并加水浸出, 通过离心分离得到含可溶性硅酸盐的浸出液和碱熔水浸渣。

水浸渣分别采用日本理学 Rigaku X 射线仪和 Nicolet 380 FT-IR 型智能傅立叶红外光谱仪分析; 碱熔融过程利用 Lab RAM HR-800 型拉曼光谱仪进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄ 合成与表征

图 1 所示为本研究合成 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄ 产物的 XRD 谱, 橄榄石相硅酸镁 Mg₂SiO₄(JCPDS file 71—1972) 和硅酸镁镍 MgNiSiO₄(JCPDS file 203017) 的标准 XRD 谱也示于图 1 中。

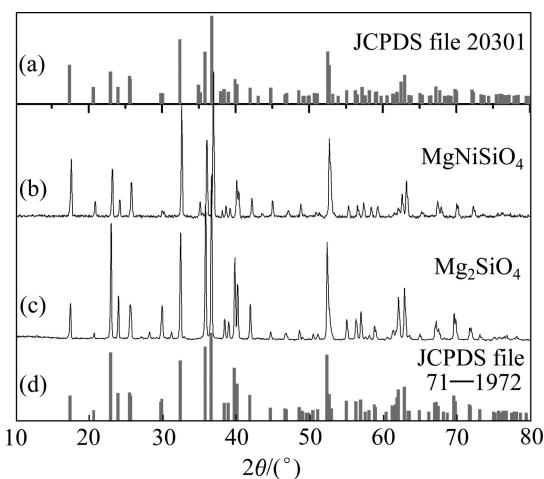


图 1 合成镁镍橄榄石和镁橄榄石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of olivines prepared: (a) MgNiSiO₄ standard JCP data; (b) Mg₂SiO₄ prepared; (c) MgNiSiO₄ prepared; (d) Forsterite standard JCP data

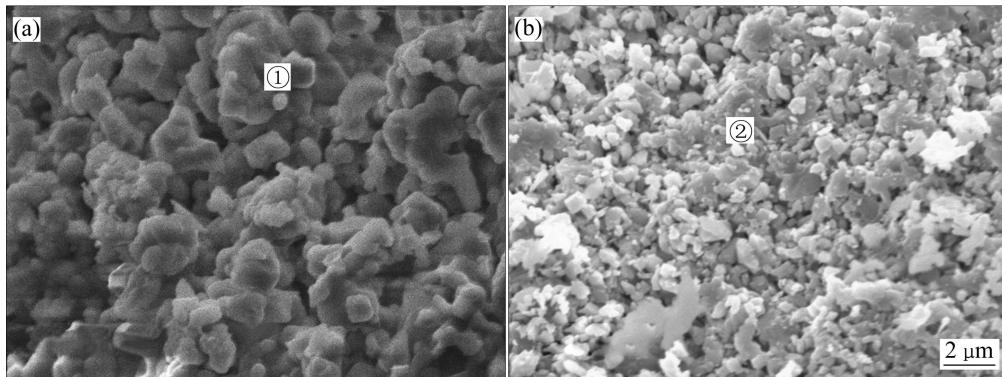
由图 1 可知: 橄榄石相的正硅酸镁和正硅酸镁镍 XRD 的标准谱非常相似, 但是, 橄榄石相的正硅酸镁镍 XRD 衍射峰整体向高角度方向略有移动。合成的正硅酸镁镍和正硅酸镁与其橄榄石相的 XRD 吻合很好; 两者相比, 合成的正硅酸镁镍 XRD 衍射峰较正硅酸镁的衍射峰也整体向高角度方向移动。合成的 MgNiSiO₄ 可以看成是 Mg₂SiO₄ 异质同相体。由于 Ni²⁺ 和 Mg²⁺ 半径相近, Ni²⁺ 可以部分取代 Mg²⁺, 占据了 Mg₂SiO₄ 晶体中 Mg 的晶格点阵位置, 导致样品的晶胞参数和晶胞 V 值改变(见表 1)、以及 XRD 衍射峰向高角度移动。在镁-镍橄榄石中, Mg²⁺ 和 Ni²⁺ 的分布部分有序。

图 2 所示为合成的正硅酸镁和正硅酸镁镍扫描 SEM 像, 并对 SEM 像中标出点的成分进行 EDS 能谱分析。对于图 2 中标出点①处, Mg、Si、O 的摩尔比近似为 1.9:1.0:3.8; 标出点②处, Mg、Ni、Si、O 的摩尔比为 1.0:0.9:1.0:4.3。结合 XRD 物相分析结果可以确定本研究依次合成了橄榄石型正硅酸镁和正硅酸镁镍。

表1 Mg₂SiO₄和MgNiSiO₄的晶胞参数比较**Table 1** Unit-cell parameters of Mg₂SiO₄ and MgNiSiO₄ prepared in this study

Crystal	Theoretical ¹⁾				Experimental			
	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³
Mg ₂ SiO ₄	4.757	10.226	5.995	291.59	4.754	10.231	5.998	291.73
MgNiSiO ₄	4.737	10.164	5.932	285.61	4.733	10.171	5.936	285.77

1) JCPDS file 71—1972.

**图2** 合成的正硅酸镁和正硅酸镁镍的SEM像**Fig. 2** SEM images of magnesium silicate(a) and magnesium-nickel silicate(b)

2.2 碱熔后水浸渣的XRD物相分析

图3(a)所示为在400 °C、15 min条件下Mg₂SiO₄碱熔融水浸渣的XRD谱。从XRD谱可以得到,对于不同碱矿比的体系经过15 min碱熔融反应,Mg₂SiO₄与熔融NaOH的反应产物中都可以发现Na₂MgSiO₄中间产物生成。反应可以表示为



虽然在XRD谱中未见Mg(OH)₂,仅出现MgO衍射峰,这是由于水浸渣在煅烧后Mg(OH)₂分解成MgO;但是,对未经煅烧的水浸渣红外光谱分析(见图4)明显可见Mg—OH键振动峰和Mg(OH)₂晶格的特征谱。对碱熔后水浸渣的XRD分析还可以看到增加碱量有助于Mg₂SiO₄转化成Mg(OH)₂。

当采用预先混料方式进行400 °C、15 min碱熔融反应后,Mg₂SiO₄-NaOH体系的反应产物经过水浸后煅烧,其XRD谱见图3(b)。结果显示水浸渣中仅含Mg(OH)₂的分解产物MgO,因此,可以断定几乎所有SiO₄⁴⁻都与Na⁺结合,生成可溶性的硅酸钠进入水溶液相。这是由于采用预先混料的实验方式,Mg₂SiO₄与NaOH反应时间远超过15 min,表明通过延长碱熔融的反应时间可以实现Mg₂SiO₄完全转化成可溶性硅酸钠。

图4所示为MgNiSiO₄在400 °C反应条件下(碱与原料摩尔比为10:1)碱熔融15 min后渣的XRD谱。由图4可以看出,MgNiSiO₄碱熔融反应后渣相的主要成分为Na₂MgSiO₄、NiO和少量MgNiSiO₄。由于Na₂MgSiO₄与Na₂NiSiO₄是异质同相,所以,MgNiSiO₄的碱熔融产物中也可能含有Na₂NiSiO₄。但是,其XRD谱中显示的氧化物的衍射峰明显偏向于NiO的衍射峰,说明MgNiSiO₄碱熔融反应过程中,Ni⁺应优先于Mg²⁺与NaOH中Na⁺交换,生成Ni(OH)₂,经煅烧后得到NiO。

2.3 碱熔融反应后的水浸渣红外光谱分析

图5所示为不同碱量时于400 °C、15 min碱熔融后水浸渣的红外光谱,以及室温下Mg₂SiO₄和Mg(OH)₂的红外光谱。其中,NaOH与Mg₂SiO₄质量比为30:1水浸渣经过600 °C煅烧,其余水浸渣经室温干燥。水浸渣的红外光谱在3 424 cm⁻¹附近的较宽吸收峰是浸出渣中所含吸附水的O—H伸缩振动^[9];在3 700 cm⁻¹处的吸收峰应为Mg—OH的伸缩振动,因为对于经过600 °C煅烧后的浸出渣未见该吸收峰,可能的原因是Mg(OH)₂经过煅烧后大部分分解成MgO。这一结果与WU等^[10]认为在3 700 cm⁻¹和3 424 cm⁻¹

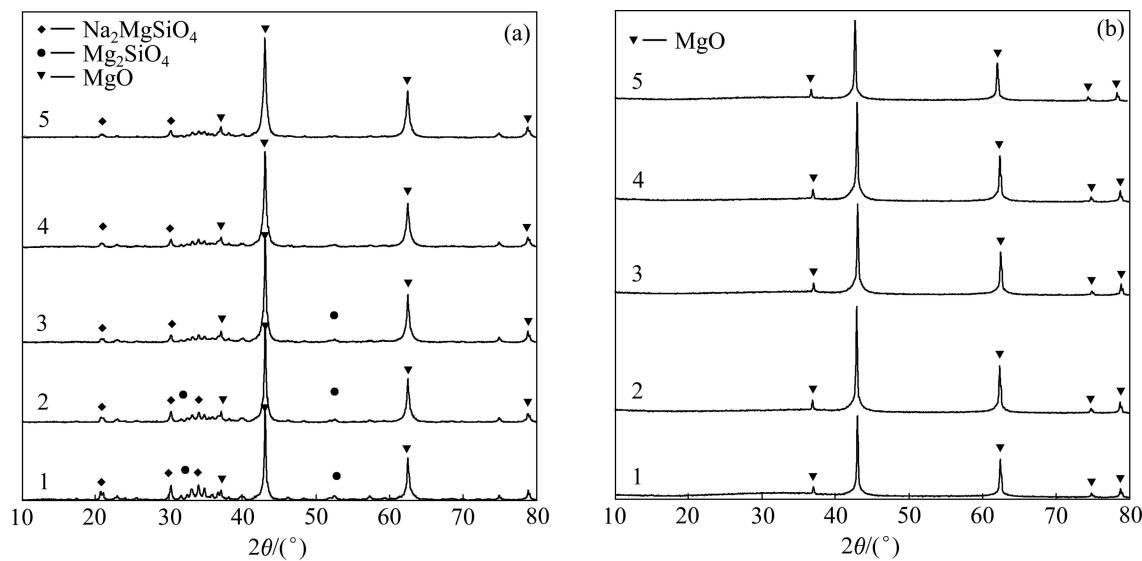


图3 在15 min、400 °C条件下Mg₂SiO₄碱熔融水浸渣的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of water-washing residue of Mg₂SiO₄ after alkali fusion at 400 °C for 15 min with different ratios of NaOH to Mg₂SiO₄: (a) Samples for dropping down to molten NaOH; (b) Samples for mixing with solid NaOH; 1—10:1; 2—15:1; 3—20:1; 4—25:1; 5—30:1

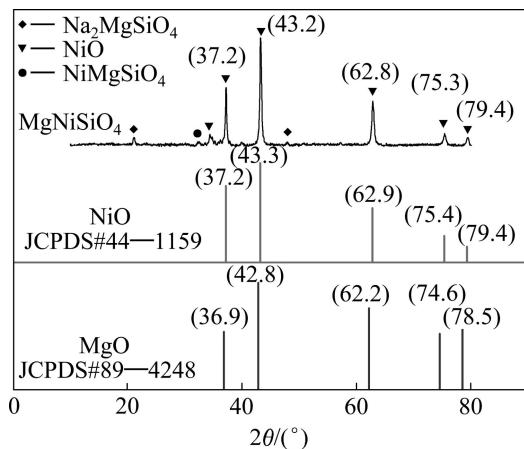


图4 在15 min、400 °C条件下MgNiSiO₄碱熔融后水浸渣的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of residue obtained from MgNiSiO₄ after alkali fusion of NaOH at 400 °C for 15 min (data within brackets show values of 2θ corresponding to peaks in XRD patterns)

附近吸收峰皆为O—H伸缩振动略有差别。1 651 cm⁻¹附近和1 443 cm⁻¹的吸收峰应属于Mg—OH的弯曲振动^[11];在1 000~800 cm⁻¹波数范围内出现的吸收峰为SiO₄的伸缩振动峰^[12],对于Mg₂SiO₄在994、898和839 cm⁻¹处依次出现明显较为锐利的吸收峰,但对于浸出渣相应位置的吸收峰变得平缓,峰值也变小。结合XRD分析结果,可以得出在浸出渣中SiO₄四面

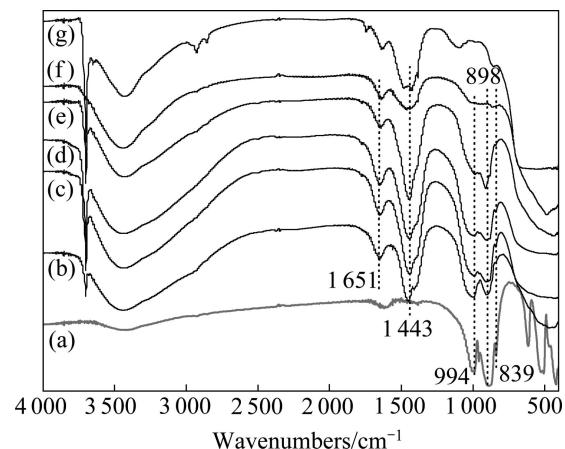


图5 在400 °C、15 min条件下Mg₂SiO₄-NaOH体系碱熔融后水浸渣的红外光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of residue of Mg₂SiO₄ after alkali fusion with NaOH with different mole ratios of NaOH to Mg₂SiO₄ at 400 °C for 15 min: (a) Mg₂SiO₄; (b) 10:1; (c) 15:1; (d) 20:1; (e) 25:1; (f) 30:1; (g) Mg(OH)₂

体存在于Mg₂SiO₄中、且浸出渣中硅酸盐含量较低是吸收峰变平缓和峰值减少的主要原因。在500 cm⁻¹附近,Mg₂SiO₄红外光谱表现的是SiO₄的弯曲振动,而浸出渣的红外光谱则呈现出Mg(OH)₂晶格平行振动的特征。通过对浸出渣的红外光谱分析可以得出,Mg₂SiO₄与熔融碱反应后得到的浸出渣表现出明显的Mg—OH键和Mg(OH)₂晶格的特征;并且SiO₄的伸

缩振动峰随着碱量的增加峰强逐渐减弱。可以推断 Mg_2SiO_4 经过碱熔融处理后，其中的 Mg 离子可以与 NaOH 中的 Na 离子交换，脱离其原有的硅酸盐阵列；且增加碱量有助于镁离子由 Mg_2SiO_4 转化成 $Mg(OH)_2$ 。

图 6 所示为 400 °C、15 min 不同碱量分解 $MgNiSiO_4$ 的产物经过水浸后的水浸渣煅烧后的红外光谱。与 Mg_2SiO_4 碱熔融后得到水浸渣的结果类似，其红外光谱在 3 424 cm^{-1} 附近的较宽吸收峰，对应其中吸附水中的 O—H 伸缩振动；但由于 $MgNiSiO_4$ 碱熔融后的水浸渣全部经 500 °C 煅烧，所以在 3 700 cm^{-1} 未出现与 M—OH 伸缩振动对应的锐利吸收峰。在 1 641 cm^{-1} 附近吸收峰应是镁镍橄榄石中的 Mg—O 的振动峰，而 $MgNiSiO_4$ 水浸渣的红外光谱在 1 641 cm^{-1} 附近只有很弱的吸收峰；但在 1 443 cm^{-1} 附近也出现明显的 Mg—OH 振动峰。 $MgNiSiO_4$ 在 997 和 884 cm^{-1} 可见 SiO_4 的伸缩振动峰，与 Mg_2SiO_4 结果非常相近；水浸渣的红外光谱在该频率范围内出现平缓和较宽的吸收峰，可能是由于体系中同时存在的 Na^+ 、 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 作用下使 SiO_4 弯曲振动峰呈现合并现象。在 500 cm^{-1} 附近， $MgNiSiO_4$ 红外光谱表现的是 SiO_4 的弯曲振动，而浸出渣的红外光谱在 440 cm^{-1} 呈现 Ni—OH 弯曲振动^[13]，与煅烧后浸出渣的 XRD 中呈现的主要氧化物为 NiO 结果相对应。表明 $MgNiSiO_4$ 在 400 °C，不同碱量熔融反应 15 min 的过程中与 NaOH 优先交换的阳离子为 Ni^{2+} 。

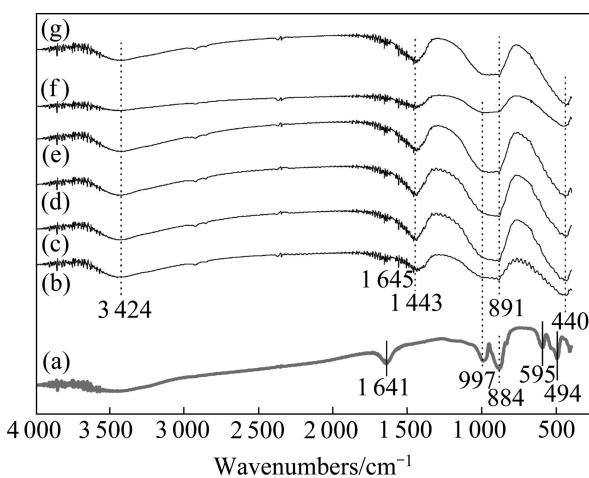


图 6 $MgNiSiO_4$ -NaOH 体系在 400 °C、15 min 下碱熔融后水浸渣的红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of residue of $MgNiSiO_4$ after alkali fusion with NaOH with different mole ratios of NaOH to $MgNiSiO_4$ at 400 °C for 15 min: (a) $MgNiSiO_4$; (b) 10:1; (c) 15:1; (d) 20:1; (e) 25:1; (f) 30:1; (g) 40:1

2.4 碱熔融反应原位拉曼光谱分析

图 7 所示为 NaOH 和 Mg_2SiO_4 按照摩尔比 4:1 预先混料升至不同温度时体系的拉曼光谱图。其中：25 °C 的拉曼光谱对应 NaOH 和 Mg_2SiO_4 混合体系在室温时的拉曼光谱以及室温时 $Mg(OH)_2$ 拉曼光谱，可以在 1 074、3 564 以及 3 630 cm^{-1} 处看到 NaOH 特征振动峰；而 795、824、859 cm^{-1} 处的振动峰归属于 Mg_2SiO_4 中的 SiO_4 岛状特征振动峰^[14-15]。当混合体系温度逐渐升高的过程中，NaOH 在 1 074 cm^{-1} 处的振动峰发生劈裂、以及劈裂峰合并、并且向低波数移动；由于随着 NaOH 与 Mg_2SiO_4 反应的进行，体系中 NaOH 逐渐消耗，使整个体系的拉曼光谱在 1 074 cm^{-1} 附近的 NaOH 特征峰值也逐渐减少。熔融的 NaOH 对 Mg_2SiO_4 中 SiO_4 岛状伸缩振动峰有明显的遮蔽效应，在 795 和 824 cm^{-1} 振动峰强度减弱甚至消失；碱熔产物的 SiO_4 岛状伸缩振动峰逐渐向低波数移动至 803 cm^{-1} 附近，这与岛状 SiO_4 键合的阳离子由钠离子过渡为镁离子相关，且镁的相对分子质量大于钠的相对分子质量。随着体系温度的升高和熔融碱的作用，岛状 SiO_4 与阳离子的键合方式如图 8 所示(结合前面 XRD 结果)。

SiO_4 岛状伸缩振动峰经历 Mg 和 Na 离子共同作用下的振动峰宽化，且向低波数移动，最终产物 Na_4SiO_4 中 SiO_4 岛状伸缩振动峰在 803 cm^{-1} ^[16]。同时发现，NaOH 在 1 074 cm^{-1} 处 OH 振动峰强度随着 Na_4SiO_4 中岛状 SiO_4 于 803 cm^{-1} 处伸缩振动峰的增强

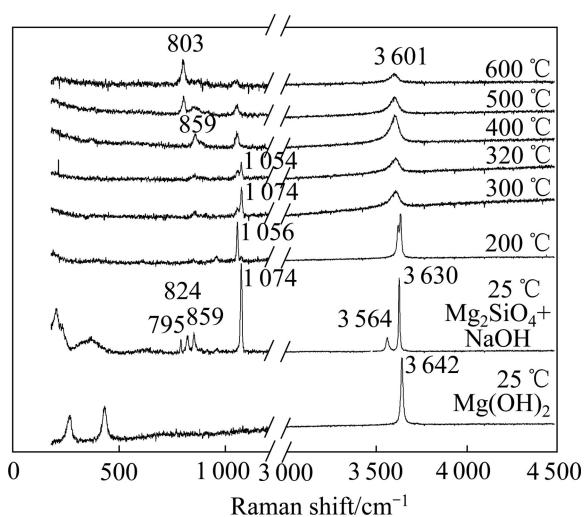


图 7 NaOH 和 Mg_2SiO_4 摩尔比为 4:1 时升至不同温度时的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of mixture of NaOH and Mg_2SiO_4 at different temperatures with mole ratio of NaOH to Mg_2SiO_4 of 4:1

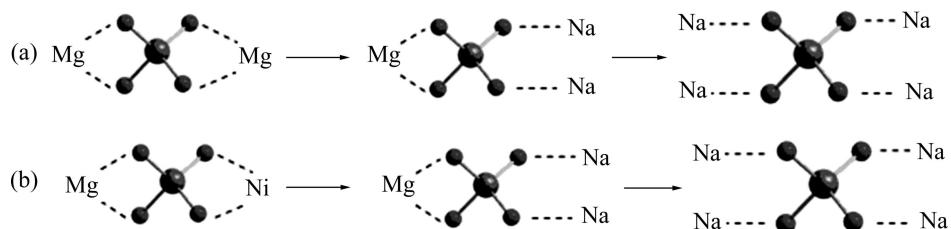


图 8 硅酸镁碱熔融活化过程示意图

Fig. 8 Schematic illustration of alkali process of forsterite(a) and magnesium-nickel silicate(b)

而减弱, 这说明碱熔融过程 NaOH 逐渐消耗; 虽然产物 Mg(OH)₂ 量会增加, 但是 Mg(OH)₂ 在 1 074 cm⁻¹ 附近无拉曼活性特征峰。在体系温度升至 400 ℃之后, 高频区 3 600 cm⁻¹ 附近拉曼峰应主要对应 Mg(OH)₂ 中 OH—的振动^[17]; 但由于在反应过程中同时存在 NaOH 和 Mg(OH)₂, 所以在高频区 OH 的拉曼特征峰出现明显宽化; Mg(OH)₂ 在 500 ℃以上将分解反应, 生成 MgO, 所以在 3 500 cm⁻¹ 附近 OH—的振动峰在 500 ℃以及更高的温度范围呈减弱趋势。

3 结论

1) 利用水溶液沉淀结合固相反应法依次合成 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄。XRD 的分析结果表明: 合成 Mg₂SiO₄ 和 MgNiSiO₄ 具有类似的晶体结构, 镍离子以异质同相的方式存在于 Mg₂SiO₄ 橄榄石相中。

2) 对 Mg₂SiO₄ 碱熔融后的水浸渣 XRD 和红外光谱 FT-IR 分析表明, NaOH 对 Mg₂SiO₄ 中 Mg²⁺ 的替换逐次进行, 其中间产物为 Na₂MgSiO₄。对碱熔融过程的拉曼光谱在线分析显示, 碱熔融过程中与岛状 SiO₄ 结合的阳离子 Mg²⁺ 逐次由 Na⁺ 替换, 对应岛状 SiO₄ 伸缩振动模式拉曼峰向低波数移动; Mg 离子经过碱熔融过程可以脱离 SiO₄ 阵列, 以 Mg(OH)₂ 或 MgO 的形式从其硅酸盐中得以释放。

3) 对 MgNiSiO₄ 碱熔融后的水浸渣 XRD 和红外光谱 FT-IR 分析结果表明, 碱熔融过程中 Na⁺ 对 MgNiSiO₄ 中阳离子的替换是有择优取向的, 将首先替换其中的 Ni²⁺, 生成中间产物 Na₂MgSiO₄。

REFERENCES

- [1] 刘 岩, 翟玉春, 王 虹. 镍生产工艺研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 79–81, 96.
- [2] 彭容秋, 任鸿九, 张训鹏. 镍冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 1–5.
- [3] CAO Yi-sheng. Status quo and prospects of nickel industry at home and abroad[J]. World Nonferrous Metals, 2005(10): 67–71.
- [4] HE Huan-hua. Present situation and development trend of world nickel industry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2001, 12(6): 1–3.
- [5] LIU Yao, CONG Zi-fan, WANG De-quan. Primary probe into normal atmospheric leaching of low-nickel laterites[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(5): 28–30.
- [6] CAO Lai-zong, LIU Dai-jun, GAO Li-hua, LIU Chang-hong, SHEN Qian. Experimental study on leaching vanadium by sub-molten salt method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2008, 29(2): 1–4.
- [7] ABDELKADER M, DAHER A, EL-KASHEF E. Novel decomposition method for zircon[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1/2): 577–580.
- [8] HIDETSUGU M. Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using sodium hydroxide[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003, 111(1294): 376–381.
- [9] TSAI M T. Synthesis of nanocrystalline enstatite fiber via alkoxide sol-gel process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(7): 1770–1772.
- [10] WU Xiang-feng, HU Guo-sheng, WANG Biao-bing, YANG

- Yun-feng. Synthesis and characterization of superfine magnesium hydroxide with monodispersity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 457–461.
- [11] 尤静林, 蒋国昌, 徐匡迪. 二硅酸钠晶体、玻璃及其熔体结构的拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(6): 797–799. YOU Jing-lin, JIANG Guo-chang, XU Kuang-di. High temperature Raman spectroscopic study of the structure of sodium disilicate crystal, glass and its melt[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, 20(6): 797–799.
- [12] ŚRODA M, PALUSZKIEWICZ C. The structural role of alkaline earth ions in oxyfluoride aluminosilicate glasses-infrared spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 48(2): 246–250.
- [13] 何则强, 孙新阳, 熊利芝, 刘文萍, 陈上, 吴显明, 黄可龙. 均匀沉淀法制备 NiO 超细粉末及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(z1): 301–305. HE Ze-qiang, SUN Xin-yang, XIONG Li-zhi, LIU Wen-ping, CHEN Shang, WU Xian-ming, HUANG Ke-long. Preparation and electrochemical properties of superfine NiO powders by homogeneous precipitation method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(z1): 301–305.
- [14] 蒋国昌, 尤静林, 吴永全, 侯怀宇, 陈辉. 硅酸盐熔体微结构单元的探讨[J]. 地质地球化学, 2003, 31(4): 80–86. JIANG Guo-chang, YOU Jing-lin, WU Yong-quan, HOU Huai-ju, CHEN Hui. A discussion on the micro-structural units of silicate melt[J]. *Geology-geochemistry*, 2003, 31(4): 80–86.
- [15] KOLESOV B A, TANSKAYA J V. Raman spectra and cation distribution in the lattice of olivines[J]. *Materials Research Bulletin*, 1996, 31(8): 1035–1044.
- [16] LIN Chung-cherng, CHEN Shin-fan, LIU Lin-gun. Anionic structure and elasticity of Na₂O-MgO-SiO₂ glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(4): 413–425.
- [17] WALRAFEN G E, DOUGLAS R T W. Raman spectra from very concentrated aqueous NaOH and from wet and dry, solid, and anhydrous molten, LiOH, NaOH, and KOH[J]. *J Chem Phys*, 2006, 124: 114504.

(编辑 龙怀中)