

氯化铵辅助三水碳酸镁水热法合成无水碳酸镁及其形成机理

赵航毅, 王余莲, 时天骄, 刘珈伊, 刘英杰, 陈滢珺, 张 瑞, 王琪浩, 陈 月, 朱益斌, 张 俊

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要:以菱镁矿为初始原料,经煅烧、水化、碳化、热解获得棒状三水碳酸镁前驱体,并以三水碳酸镁和氯化铵(NH_4Cl)为原料,采用水热法制备无水碳酸镁晶体,探索水热温度、水热时间及固液质量比对产物物相组成和微观形貌的影响及形成机理。结果表明: NH_4Cl 浓度为0.5 mol/L、水热温度为170 ℃、水热时间为11 h、固液质量比为1:30时,可获得平均直径为2~5 μm 的菱块状无水碳酸镁晶体。水热反应期间,添加剂 NH_4Cl 水解产生的 H^+ 加速无水碳酸镁的形成。

关键词:三水碳酸镁;无水碳酸镁;水热法;氯化铵

中图分类号:TQ132.2

文献标志码:A

Synthesis and formation mechanism of anhydrous magnesium carbonate by hydrothermal method of nesquehonite with assistance of ammonium chloride

ZHAO Hangyi, WANG Yulian, SHI Tianjiao, LIU Jiayi, LIU Yingjie, CHEN Yingjun,
ZHANG Rui, WANG Qihao, CHEN Yue, ZHU Yibin, ZHANG Jun

(College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Using magnesite as the initial raw material, the rod-shaped nesquehonite precursor was obtained by a calcination-hydration-carbonization-pyrolysis method. Using nesquehonite and NH_4Cl as raw materials, anhydrous magnesium carbonate crystals were prepared by hydrothermal method. The effects of hydrothermal temperature, hydrothermal time and solid-to-liquid mass ratio on the physical phase composition and microscopic morphology of the products were explored, and the formation mechanism was further investigated. The results show that when the concentration of NH_4Cl is 0.5 mol/L, the hydrothermal temperature is 170 ℃, the hydrothermal time is 11 h and the solid-to-liquid ratio is 1:30, rhombic anhydrous magnesium carbonate crystals with average diameters of 2~5 μm can be obtained. During the hydrothermal reaction, the H^+ produced by ammonium chloride hydrolysis accelerate the formation of anhydrous magnesium carbonate.

Keywords: nesquehonite; anhydrous magnesium carbonate; hydrothermal method; ammonium chloride

无水碳酸镁(MgCO_3)是 MgCO_3 正盐的单晶体,在自然界中主要以菱镁矿形式存在,属于方解石结构,三方晶系。因无水 MgCO_3 具有热分解温度高、吸热量大、分解产生大量二氧化碳(CO_2)、分解产物氧化镁(MgO)活性高、阻燃等优点,在绝热、耐高温、防火保温材料等领域具有极大应用前景^[1-4]。同时,无水 MgCO_3 晶体形貌多样、性价比高,是一种多功能精细无机材料^[5-6],常被用作功能陶瓷和碳阳极等材料的添加剂^[7-8]、合成多孔碳等分级结构材料的模板^[9-10]、药物和吸附材料的优良载体^[11-13]、镁合金的细化剂^[14-16],以及用作催化剂、烧结剂、模板剂、无机致孔剂等,具有重要的工业应用价值,在新材料领域倍受关注。

王晶等^[4]、Wang等^[17]以氯化镁为镁源,尿素为沉淀剂,柠檬酸钠为添加剂,于温度为180 ℃条件下

收稿日期:2022-05-09,修回日期:2022-07-17。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:51804200;国家级大学生创新创业训练计划项目,编号:202010144005。

第一作者简介:赵航毅(2000—),男,研究方向为微纳米碳酸镁系化合物制备。E-mail: 1500704556@qq.com。

通信作者简介:王余莲(1986—),女,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为矿物材料的制备及应用。E-mail: ylwang0908@163.com。

时天骄(1997—),男,硕士研究生,研究方向为微纳米碳酸镁系化合物制备。E-mail: michaelstj@163.com。

水热反应 24 h, 合成了平均粒径为 15 ~ 20 μm 的无规则花状和球状无水 MgCO_3 晶体, 但只初步解释了柠檬酸钠作用下晶体形貌演变规律。刘润静等^[18]以粒径为 200 ~ 300 nm 氢氧化镁配制成的浆液为镁源, 以柠檬酸钾为添加剂, 在温度为 120 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 0.3 ~ 0.7 MPa 的条件下, 持续通入 CO_2 气体, 水热反应 6 h, 获得了平均直径为 2 ~ 4 μm 的菱面体块状无水 MgCO_3 晶体, 并证实了钾离子对晶体生长具有促进作用, 但对原料粒径要求较高。党力等^[1]将硫酸镁、尿素、助剂氢氧化钠通过微波加热的方法制得无水 MgCO_3 , 该方法可以一步制得形貌规则、尺寸均一的无水 MgCO_3 。

田朋^[19]以六水氯化镁和碳酸氢铵为原料合成棒状三水碳酸镁 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 前驱体, 并以 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 通过 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和氯化铵 (NH_4Cl) 水热反应制备出无水 MgCO_3 。Kristian 等^[20]将 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与水 and 乙二醇的混合溶液混合, 在温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 时通入 CO_2 , 制得无水 MgCO_3 , 该方法工艺简单, 容易操作。王英伟等^[21]通过定转子反应器制得超细 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 并以此为原料进行水热反应, 获得无水 MgCO_3 晶体。沈兴等^[22]以轻烧菱镁矿粉和硫酸铵溶液为原料制备硫酸镁, 再将硫酸镁与碳酸铵溶液混合, 获得中间产物四水碳酸铵镁; 低温热解中间产物制得无水 MgCO_3 晶须, 该方法采用全循环工艺, 产物纯度较高, 但制备工艺复杂。Xing 等^[23]将尿素分别与金属镁粉、氢氧化镁、氯化镁、硫酸镁等不同镁源化合物在温度为 160 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行了持续 30 h 的水热反应, 制得无水 MgCO_3 粉体, 但反应时间较长。

目前, 国内外关于无水 MgCO_3 晶体的制备主要是以可溶性镁盐和碳酸盐等分析纯化学试剂为原料, 存在合成成本高、经济性不强、副产物易引发环境污染等问题。以菱镁矿天然矿物制备无水 MgCO_3 晶体, 具有原料来源广泛且成本低的优势, 具备工业放大生产的潜力且能极大地提高菱镁矿矿产附加值。 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热力学上属亚稳相, 常被用于生产碱式碳酸镁 ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的中间产品^[24]。本文中以菱镁矿为原料制备 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 并以此为前驱物合成微纳米级无水 MgCO_3 晶体, 探究水热温度、水热时间、固液质量比 ($m(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) : m(\text{去离子水})$) 等条件对产物微观形貌和物相组成的影响, 并分析 NH_4Cl 辅助下无水 MgCO_3 的形成机理。

1 实验

1.1 主要试剂材料和仪器设备

材料: NH_4Cl (天津市大茂化学试剂厂); 轻烧氧化镁粉 (辽宁菱镁矿煅烧获得, 化学组成见表 1 所示。轻烧氧化镁粉中含有少量 TFe、CaO、 SiO_2 等杂质, 经后续水化, 碳化和热解等处理, 可除去上述杂质)。

表 1 轻烧氧化镁粉的化学组成质量分数

Tab. 1 Chemical composition of light burned magnesia powder %			
MgO	CaO	SiO_2	TFe
82.70	1.50	7.86	0.34

仪器设备: UltimaIV 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司); S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司); Better Size2000 型激光粒度仪 (辽宁丹东百特仪器有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品表征

使用 X 射线衍射仪检测样品物相, 辐射源为铜靶 $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, 固体探测器, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 $10(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 5^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。采用扫描电镜观察喷金处理后产物的微观形貌。采用激光粒度仪检测产物粒度。

1.2.2 中间产物制备

取一定质量的轻烧氧化镁粉 (粒径小于 74 μm) 与水按一定质量比均匀混合, 于温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中水化反应 2 h, 获得氢氧化镁悬浊液, 冷却至 5 ~ 10 $^{\circ}\text{C}$ 。按一定速率向上述悬浊液中通入 CO_2 , 待溶液 pH 处于 7.0 ~ 7.5 时, 停止通气, 抽滤, 得到澄清重镁水溶液。将所得重镁水溶液于温度为 50 ~ 55 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热解 2 h, 抽滤, 并将滤饼于温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 6 h, 得到白色粉末 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2.3 中间产物表征

分别采用扫描电镜和激光粒度仪观察自制 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 微观形貌和粒度分布状况,自制 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的实物图和 SEM 图像如图 1 所示,粒度分布结果如图 2 所示。

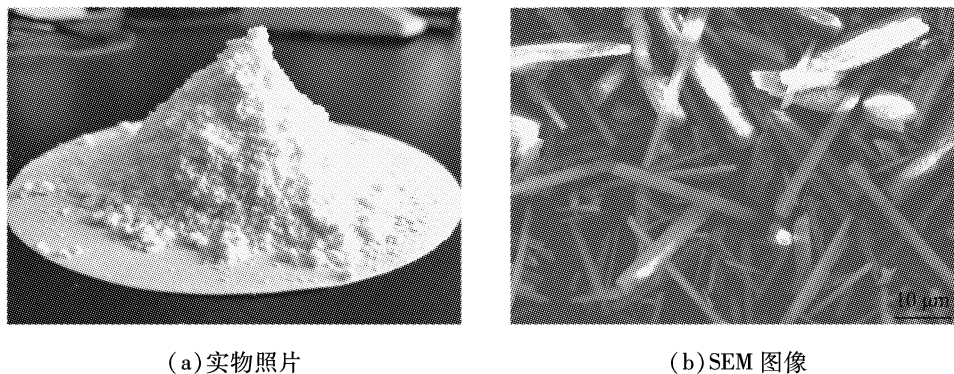


图 1 自制三水碳酸镁

Fig. 1 Self-made nesquehonite

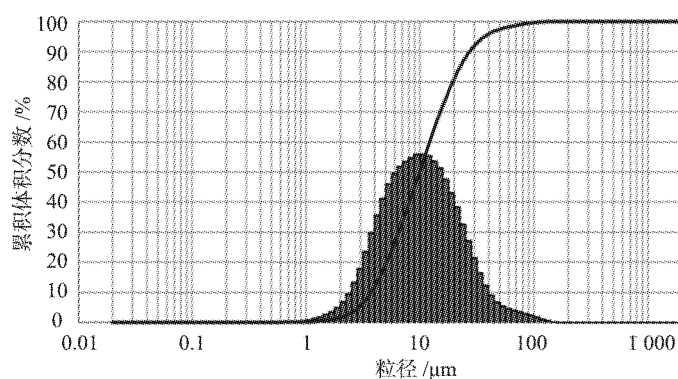


图 2 三水碳酸镁粒度分析曲线

Fig. 2 Grain size analysis curve of nesquehonite

如图 1、2 所示,所得中间产物为棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体,中位粒径 D_{50} 为 $9.941 \mu\text{m}$ 。

1.2.4 无水碳酸镁的制备

取一定量自制 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 置于水热釜中,加入去离子水,搅拌溶解,将水热釜于温度为 $130 \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下加热 $3 \sim 11 \text{ h}$,待反应结束冷却至室温,抽滤,洗涤,然后将所得滤饼于温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干 10 h ,获得白色粉末。无水 MgCO_3 的制备工艺流程图如图 3 所示。

2 结果与讨论

2.1 水热温度的影响

固定 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与水的质量比为 $1:30$, NH_4Cl 浓度为 0.5 mol/L ,水热时间为 7 h ,探究水热温度分别为 130 、 150 、 170 、 190 、 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 时对产物物相组成和微观形貌的影响,产物的 XRD 与 SEM 图像如图 4、5 所示。

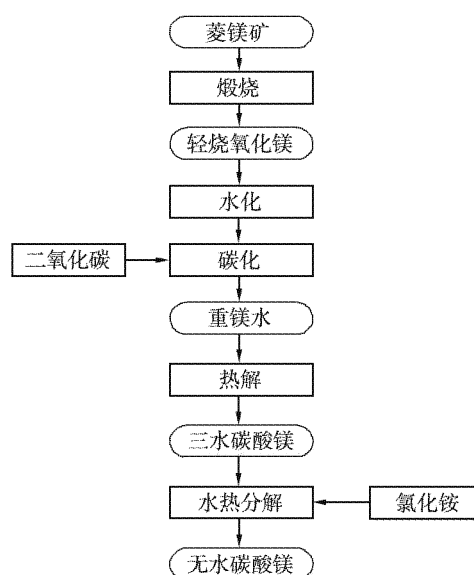


图 3 无水碳酸镁的制备工艺流程

Fig. 3 Preparation process flow chart of anhydrous magnesium carbonate

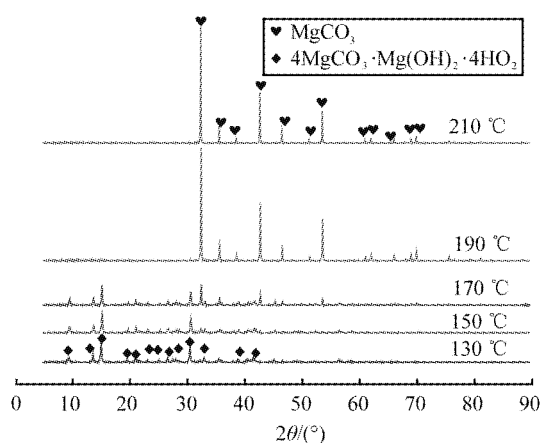


图 4 不同水热温度下所得产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of products obtained at different hydrothermal temperatures

由图 4 可知,水热温度为 130 °C 时,产物衍射峰与 414 型 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 70-0361) 标准衍射峰一一对应,表明此时产物主要为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。温度升高至 150 °C, 衍射

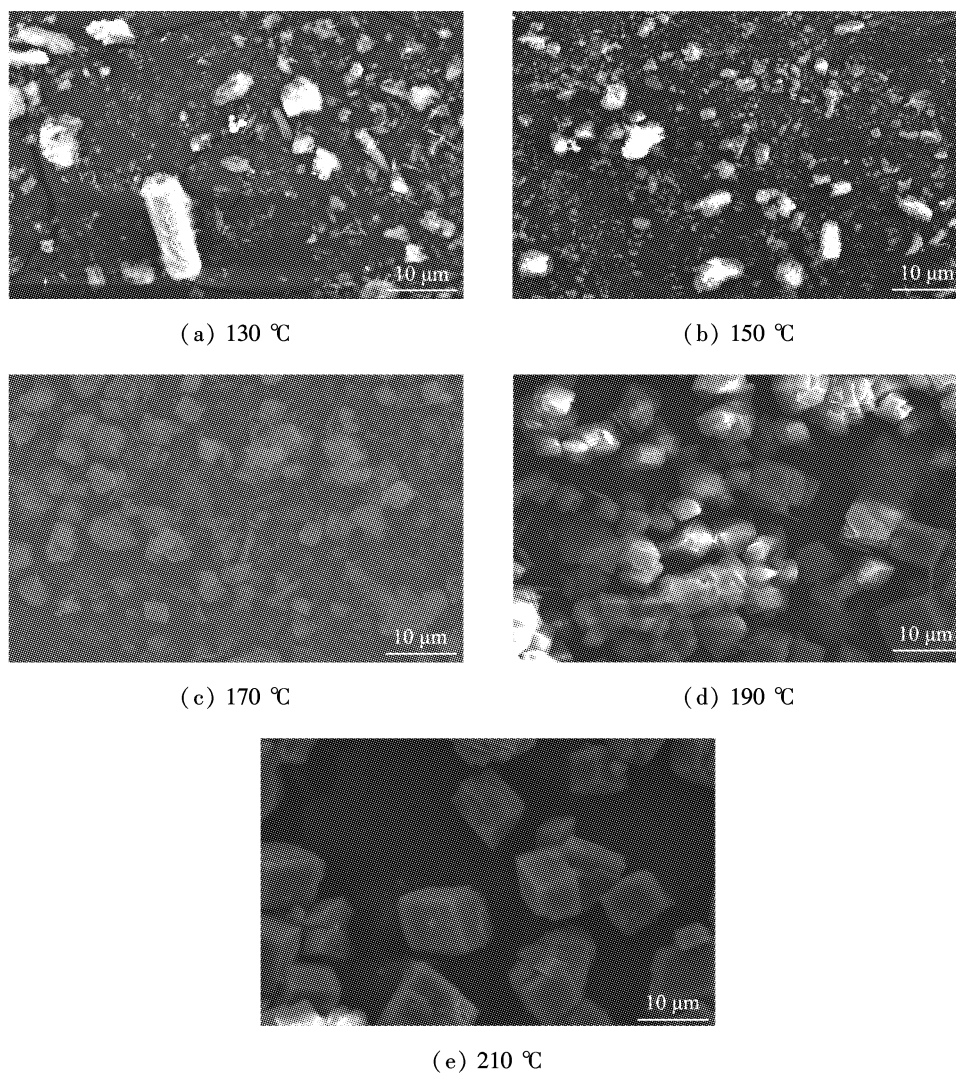


图 5 不同水热温度所得产物的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of products obtained at different hydrothermal temperatures

图谱中出现微弱的无水 MgCO_3 衍射峰。温度继续升高至 $170\text{ }^\circ\text{C}$, 无水 MgCO_3 衍射峰增强, 其中 2θ 分别为 32.63° 、 42.99° 、 53.88° 处的衍射峰与无水 MgCO_3 标准峰(JCPDS 03-0788)对应, 表明此时产物为无水 MgCO_3 和 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混合物。水热温度进一步升高至 $190 \sim 210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物的全部衍射峰与无水 MgCO_3 标准峰(JCPDS 03-0788)一一对应, 衍射峰形尖锐, 基底平滑, 无其他杂质峰存在^[25], 表明此条件下可获得结晶良好、纯度较高的无水 MgCO_3 晶体。

由图 5 可知, 水热温度为 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所得产物主要为絮状、棒状和片状等多形貌 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 如图 5(a) 所示。反应温度升高至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 产物中出现了少量菱状无水 MgCO_3 晶体, 如图 5(b) 所示。温度继续升高至 $170\text{ }^\circ\text{C}$, 产物主要是平均直径约为 $3 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 的立方块状无水 MgCO_3 晶体以及少量碎片状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 如图 5(c) 所示。温度进一步提高至 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 产物主要为表面光滑、分散性良好、平均直径约 $4 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的立方体状无水 MgCO_3 晶体, 如图 5(d) 所示。水热温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物全部为表面光滑、平均直径约为 $6 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 的菱块状无水 MgCO_3 晶体, 如图 5(e) 所示。

综上可知, 水热温度对产物物相组成、微观形貌及平均直径具有较大影响。考虑温度升高带来的能量消耗等, 选择温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 探究水热时间和固液比对产物物相组成、微观形貌和晶体平均直径的影响。

2.2 水热时间的影响

固定 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与水的质量比为 $1:30$, 水热温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$, NH_4Cl 浓度为 0.5 mol/L , 探究水热时间分别为 3 、 5 、 7 、 9 、 11 h 时对产物物相组成和微观形貌的影响, 产物的 XRD 与 SEM 图像如图 6、7 所示。

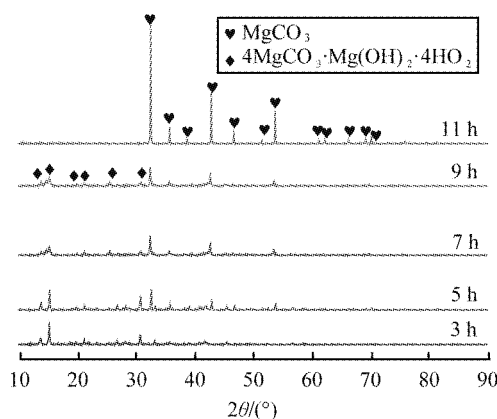


图 6 不同水热时间所得产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of products obtained at different hydrothermal times

观察图 6 可知, 水热时间为 3 h 时, 产物衍射峰与 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 特征峰对应。水热时间为 $5 \sim 9\text{ h}$ 时, 产物中同时存在 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和无水 MgCO_3 的衍射峰, 且随着时间延长, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰峰强减弱, 无水 MgCO_3 衍射峰增强, 表明水热时间延长, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 逐渐转变为无水 MgCO_3 。继续延长水热时间至 11 h , 产物衍射峰均与无水 MgCO_3 的标准特征峰一致, 峰基底平滑, 无其他杂峰, 表明所得产物为结晶良好的无水 MgCO_3 晶体。

由图 7(a) 可知, 水热时间为 3 h 时, 产物主要是絮状和颗粒状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。由图 7(b) 可知, 水热时间为 5 h 时, 产物中絮状与颗粒状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 减少, 出现少量的菱块状无水 MgCO_3 晶体, 但晶体分布不均匀, 这可能是由于前驱体反应不完全所致。由图 7(c) 可知, 水热时间延长至 7 h , 产物中菱块状无水 MgCO_3 晶体数量明显增加, 平均直径约为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 7(d) 可知, 水热时间进一步延长至 9 h 时, 产物主要为菱块状无水 MgCO_3 晶体。由图 7(e) 可知, 水热时间增加至 11 h 时, 所得无水 MgCO_3 晶体形状均匀, 表面光滑, 平均直径约为 $2 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$, 晶体之间存在少量团聚。

综上所述, 水热时间对产物物相组成和微观形貌具有重要影响, 随着水热时间的延长, 产物发生了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{无水 MgCO}_3$ 的相转变。

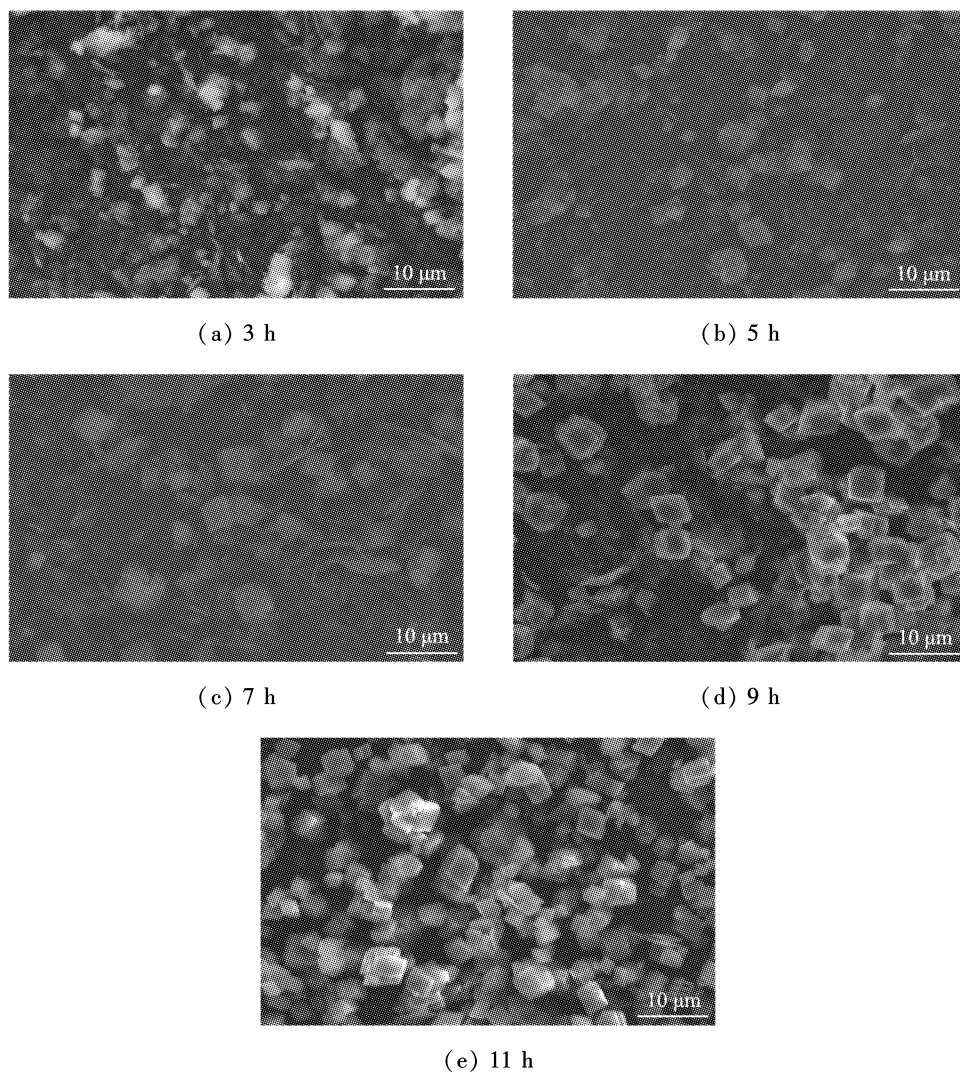


图 7 不同水热时间所得产物的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of products obtained at different hydrothermal time

2.3 固液质量比的影响

由对水热温度和水热时间讨论结果可知,水热温度为 170 ℃、水热时间为 9 h 时,难以获得单一物相的无水 MgCO_3 。为获得纯度较高的无水 MgCO_3 晶体,水热温度和水热时间保持不变,将添加剂 NH_4Cl 浓度增大至 0.75 mol/L,探究固液质量比分别为 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30 时对产物物相组成和微观形貌的影响,产物的 XRD 与 SEM 图像如图 8、9 所示。

由图 8 可知,不同固液质量比下所得产物的衍射峰均与无水 MgCO_3 的标准特征峰对应,且基底平滑,峰形尖锐,无其他杂峰,表明所得产物均为结晶良好的无水 MgCO_3 ,由此说明固液比对产物物相组成无明显影响。

如图 9 所示,不同固液质量比时所得产物均为表面光滑,形状均匀且平均直径约 2 ~ 5 μm 的菱块

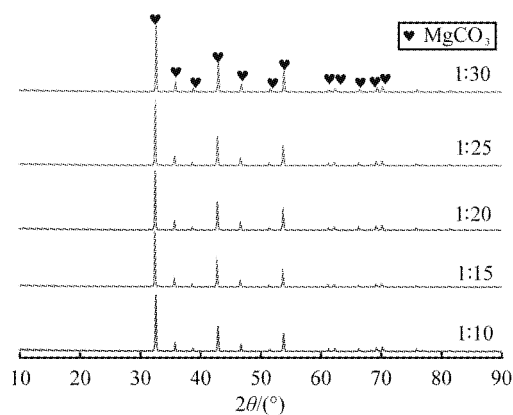


图 8 不同固液质量比下所得产物的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of products obtained under different solid-to-liquid mass ratios

状无水 MgCO_3 晶体。以上结果表明,固液质量比的改变对产物物相组成及微观形貌没有明显影响。

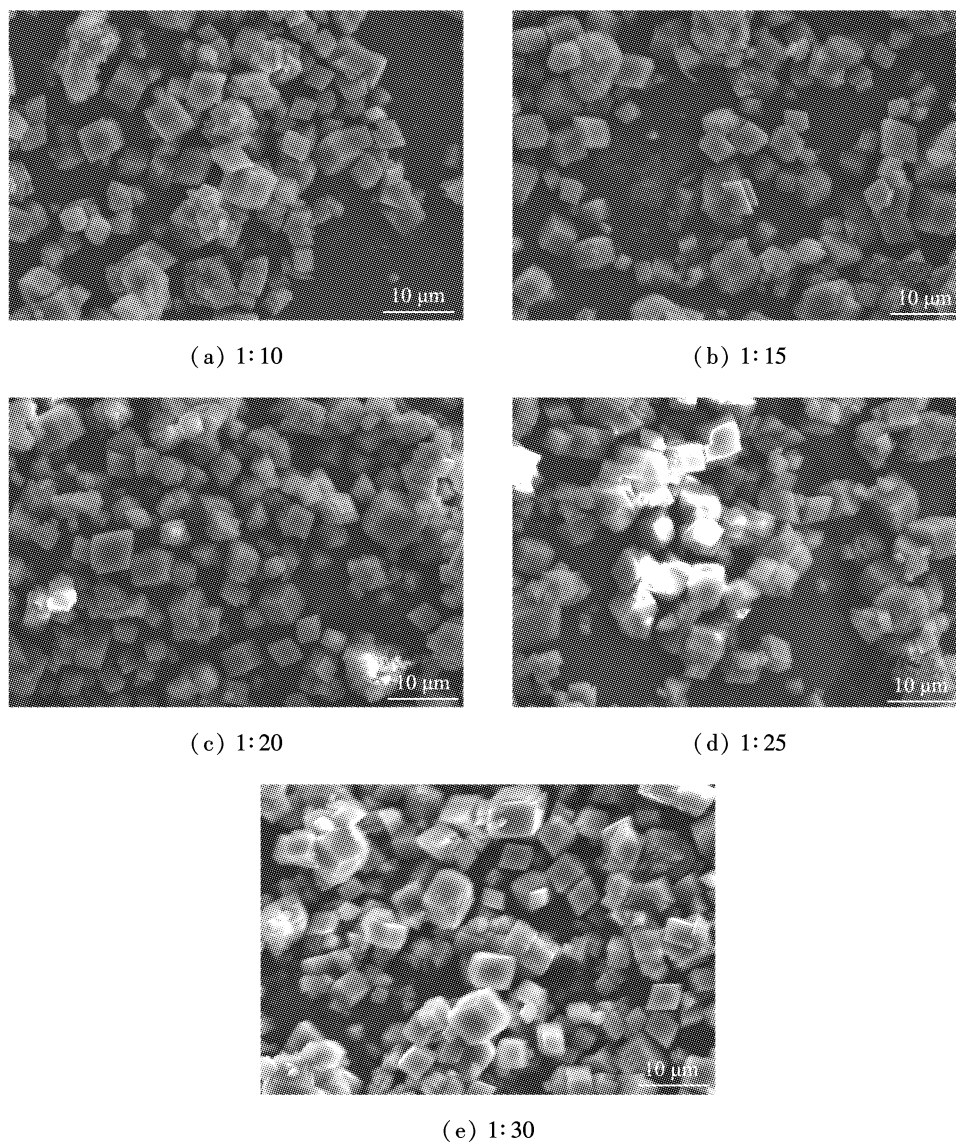


图9 不同固液质量比下所得产物的 SEM 图像

Fig.9 SEM images of products obtained under different solid-to-liquid ratios

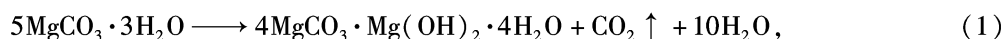
2.4 热重分析

将固液质量比为 1:30、水热温度为 170 $^{\circ}\text{C}$ 、水热时间为 9 h、 NH_4Cl 浓度为 0.75 mol/L 时所得无水 MgCO_3 进行热重分析,产物热重图如图 10 所示。

由图 10 可知,热分解温度低于 460 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品质量并未明显减少。热分解温度为 463 ~ 657 $^{\circ}\text{C}$ 时,图中出现了明显的失质量台阶,该阶段失质量分数达 62.06%,与理论失质量分数 52% 有一定偏差。推测产生上述现象的原因为,水热反应中,密闭水热釜因缺乏搅拌作用,导致水热体系传质不均,一定水热时间内,存在少量的未完全参与反应转化为无水 MgCO_3 的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 原料。

2.5 形成机理分析

由前述讨论与分析结果可知,三水碳酸镁-氯化铵体系下水热反应主要包括 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —无水 MgCO_3 的相转变过程,则反应离子方程式为



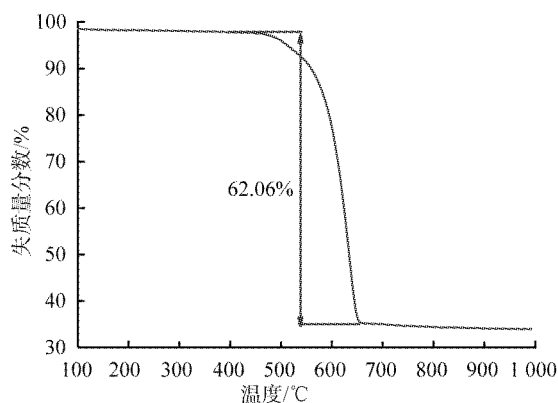
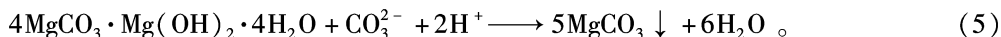
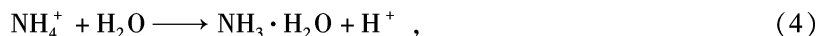


图10 无水碳酸镁的TG曲线

Fig. 10 TG curve of anhydrous magnesium carbonate



由于 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 属于热力学上的亚稳相,随着水热温度升高,棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体逐渐溶解,形成多孔棒状、絮状、球状等多形貌 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,并释放出 CO_2 ,见式(1)。当水热体系中加入 NH_4Cl 时, NH_4^+ 水解产生 H^+ ,见式(3)、(4)。由于 NH_4^+ 水解属吸热反应,提高水热温度,延长水热时间,升高水热釜内压力,均有利于 NH_4^+ 水解并不断地向水热溶液中释放更多的 H^+ ,加速 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 向无水 MgCO_3 转变,见式(5),从而促进无水 MgCO_3 晶体的形成。图11所示为 NH_4Cl 辅助下, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水热法制备无水 MgCO_3 的形成机理图。

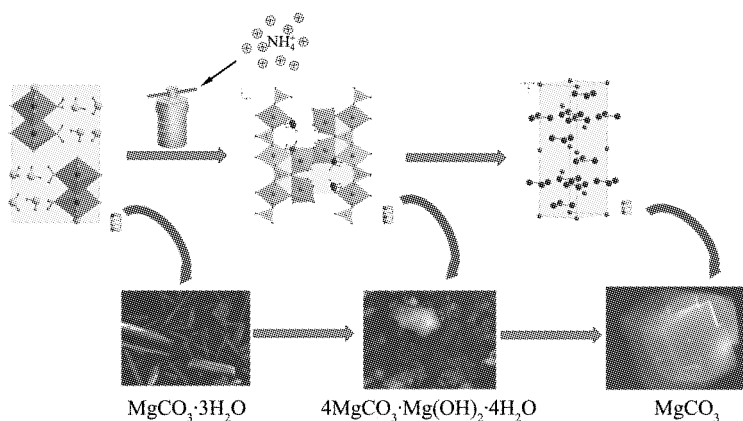


图11 三水碳酸镁水热法制备无水碳酸镁的机理图

Fig. 11 Mechanism diagram of anhydrous magnesium carbonate prepared by nesquehonite

3 结论

1)以菱镁矿为初始原料, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为中间产物, NH_4Cl 为添加剂,当水热温度为 170°C ,水热时间为 11 h ,固液质量比为 $1:30$ 时,可获得平均直径为 $2 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的菱块状无水 MgCO_3 晶体。

2) NH_4Cl 辅助下, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水热法制备无水 MgCO_3 时,固液质量比对产物的物相组成与微观形貌无明显影响;水热温度和水热时间则具有显著影响,水热产物经历了棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —多形貌 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —菱块状无水 MgCO_3 的相转变过程。

3) NH_4Cl 辅助下,升高水热温度与延长水热时间均有利于 NH_4^+ 离子水解生成 H^+ ,促进无水 MgCO_3 晶体生成。

参考文献 (References):

- [1] 党力, 乃学瑛, 董亚萍, 等. 微波法快速制备无水碳酸镁粉体[C]//中国化学会. 中国化学会第30届学术年会摘要集: 第三十六分会: 纳米材料合成与组装. 大连, 2016: 154.
- [2] SUCHANEK W L, RIMAN R E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders[J]. *Advances in Science and Technology*, 2006, 6(45): 184–195.
- [3] 王峻, 王晶, 柯庆, 等. 水热处理对无水碳酸镁微观结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(3): 327–333.
- [4] 王晶, 惠香, 田丁, 等. 花型无水碳酸镁制备及其热分解动力学[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(7): 1700–1704, 1717.
- [5] SWANSON E J, FRICKER K J, SUN M, et al. Directed precipitation of hydrated and anhydrous magnesium carbonates for carbon storage[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(42): 23440–23450.
- [6] LIANG W, LI Z M, YIN Y, et al. Single crystal growth, characterization and high-pressure Raman spectroscopy of impurity-free magnesite (MgCO_3) [J]. *Physics and Chemical of Minerals*, 2018, 45: 423–434.
- [7] HU S H, YE G T, CHEN L G, et al. Effect of micro-sized MgCO_3 addition on properties of MgAl_2O_4 spinel containing castables [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(13): 9891–9885.
- [8] 郑环, 刘卫, 张念炳. 碳酸镁添加剂对铝用炭阳极质量的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(6): 40–42.
- [9] 范景彪, 李志伟, 骆建敏, 等. 基于碳酸镁模板的氮掺杂多孔炭的制备及其电化学性能[J]. *材料研究学报*, 2018, 32(8): 599–606.
- [10] YAN J, HAN X X, ZHENG X Z, et al. One-step template/chemical blowing route to synthesize flake-like porous carbon nitride photocatalyst[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 94: 423–427.
- [11] ZHANG P, TORRE T Z G D L, WELCH K, et al. Supersaturation of poorly soluble drugs induced by mesoporous magnesium carbonate[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, 93: 468–474.
- [12] YANG J J, ALVEBRATT C, LU X, et al. Amorphous magnesium carbonate nanoparticles with strong stabilizing capability for amorphous ibuprofen[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2018, 548(1): 515–521.
- [13] 邢家领, 苏俊琪, 高恩军. 碳酸镁和氢氧化镁负载顺铂药物及其活性研究[J]. *沈阳化工大学学报*, 2018, 32(2): 118–122.
- [14] WANG L, KIM Y M, LEE J H, et al. Effect of magnesium carbonate on microstructure and rolling behaviors of AZ31 alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(3): 1485–1490.
- [15] CHEN T J, JIANG X D, YUAN H, et al. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by MgCO_3 [J]. *Materials Research*, 2011, 14(1): 43–53.
- [16] 陈体军, 王瑞权, 黄海军, 等. AM60B 镁合金的 MgCO_3 晶粒细化技术[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2012, 22(7): 1533–1539.
- [17] WANG J, HE Q N, GAO Z. The effect of different solvent on the microstructure of gibbsite during hydrothermal treatment [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 160/161/162: 76–80.
- [18] 刘润静. 碳酸镁行业现状及趋势分析[C]//中国无机盐工业协会镁化合物分会. 2019年全国镁化合物行业年会暨调结构、促融合、增效益、可持续发展论坛. 石家庄, 2019: 115–118.
- [19] 田朋. 碳酸镁模板化制备复杂微纳结构及性能表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [20] KRISTIAN S, LEIF O J, BAARD K, et al. Simple method for synthesis of magnesite(MgCO_3) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(4): 1002–1004.
- [21] 王英伟. 超细无水碳酸镁粉体的制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [22] 沈兴. 一种在循环介质中制取高纯度氧化镁或碳酸镁的方法: CN1362371A[P]. 2002–08–07.
- [23] XING Z, HAO Q, JU Z, et al. Synthesis of MgCO_3 microcrystals at 160 °C starting from various magnesium sources[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(12): 1401–1403.
- [24] 时天骄, 王余莲, 刘珈伊, 等. 共沉淀法制备三水碳酸镁晶体及生长机理[J]. *中国粉体技术*, 2021, 27(5): 120–127.
- [25] 刘珈伊, 王余莲, 时天骄, 等. 无水乙醇辅助低温直接法制备碱式碳酸镁晶体[J]. *中国粉体技术*, 2021, 27(1): 41–49.

(责任编辑: 吴敬涛)