



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105883867 B

(45)授权公告日 2017.07.18

(21)申请号 201610466785.0

审查员 吴晗

(22)申请日 2016.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105883867 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 梁文 胡志明 李和平

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

(51)Int.Cl.

C01F 5/24(2006.01)

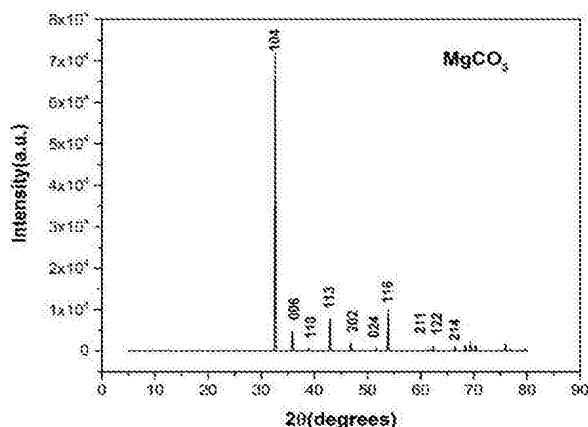
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,它包括:使用分析纯的三水碳酸镁粉末作为起始原料;使用压片机将三水碳酸镁粉末压成圆柱形,使用银箔将其包裹做成样品;将氯化钠研磨成200目以上的粉末,置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时;用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤2所述样品的氯化钠圆柱体样品;将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;将反应后的样品取出,清除样品表面银箔,即得到纯的无水碳酸镁;解决了现有技术采用水热法、CO₂气氛保护退火制备无水碳酸镁,但是其操作过程复杂、反应时间长,获得的碳酸镁具有纯度不高、化学稳定性不好容易吸水等技术问题。



1. 一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,它包括:

步骤1:使用分析纯的三水碳酸镁粉末作为起始原料;

步骤2:使用压片机将三水碳酸镁粉末压成圆柱形,使用银箔将其包裹做成样品;

步骤3:将氯化钠研磨成200目以上的粉末,置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时;

步骤4:用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤2所述样品的氯化钠圆柱体样品;

步骤5:将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;步骤5所述高温高压反应的温度为600℃-800℃,压力为1-3GPa,反应时间为1个小时;

步骤6:将反应后的样品取出,清除样品表面银箔,即得到纯的无水碳酸镁。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,其特征在于:步骤4所述的用烘干后的氯化钠粉末制备内含用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品的制备方法为:将氯化钠粉末在粉末压片机中压成氯化钠圆柱体,然后将用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置,再往用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体上加盖氯化钠粉末,然后在粉末压片机中1MPa条件下压实,得到内含用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品。

3. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,其特征在于:步骤5所述的将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

步骤5.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

步骤5.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

步骤5.3、在石墨加热炉中间放置用银箔包裹的样品;

步骤5.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

4. 根据权利要求3所述的一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,其特征在于:所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

5. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,其特征在于:步骤6所述纯的无水碳酸镁是单一物相,无杂质相。

6. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,其特征在于:步骤6所述纯的无水碳酸镁为三方结构,空间群为R-3c (no. 167),晶格参数 $a = 4-5 \text{ \AA}$, $c = 15-16 \text{ \AA}$ 。

一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于功能材料合成领域，尤其涉及一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法。

背景技术：

[0002] 在工业上，碳酸镁 (MgCO_3) 可作为一种重要的无机阻燃剂，具有无毒、热稳定好、无腐蚀性等优点，此外，还可用于食品加工、药品、橡胶等领域的添加剂。而目前市场所提供的碳酸镁产品，除天然的菱镁矿外，一般为三水碳酸镁和水合碱式碳酸镁。而天然存在的菱镁矿，由于极易和菱铁矿、菱锰矿等形成类质同象，常含有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等杂质，无法达到碳酸镁单一物相研究所需要的纯度。

[0003] 工业上以白云石、菱镁矿为原料，采用煅烧、碳化等过程，得到三水碳酸镁 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。在常压下，三水碳酸镁只能部分脱水，极易水解为碱式碳酸镁 ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，其过程为

[0004] $5 [\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

[0005] 对于此化学脱水、水解反应，TGA的研究结果表明，三水碳酸镁分子含有两分子结晶水和一分子结构水，加热过程容易脱去两分子结晶水，而最后一分子结构水极难脱去，会发生复杂的水解反应，生成水合碱式碳酸镁，从而无法得到无水碳酸镁 (MgCO_3)。

[0006] 现有技术制备无水碳酸镁的制备方法包括水热法、 CO_2 气氛保护退火等，但是其操作过程复杂、反应时间长，获得的碳酸镁具有纯度不高、化学稳定性不好容易吸水缺陷。

发明内容：

[0007] 本发明要解决的技术问题是：提供一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法，以解决现有技术采用水热法、 CO_2 气氛保护退火制备无水碳酸镁，但是其操作过程复杂、反应时间长，获得的碳酸镁具有纯度不高、化学稳定性不好容易吸水等技术问题。

[0008] 本发明技术方案：

[0009] 一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法，它包括：

[0010] 步骤1：使用分析纯的三水碳酸镁粉末作为起始原料；

[0011] 步骤2：使用压片机将三水碳酸镁粉末压成圆柱形，使用银箔将其包裹做成样品；

[0012] 步骤3、将氯化钠研磨成200目以上的粉末，置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时；

[0013] 步骤4、用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤2所述样品的氯化钠圆柱体样品；

[0014] 步骤5、将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应；

[0015] 步骤6、将反应后的样品取出，清除样品表面银箔，即得到纯的无水碳酸镁。

[0016] 步骤4所述的用烘干后的氯化钠粉末制备内含用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品的制备方法为：将氯化钠粉末在粉末压片机中压成氯化钠圆柱体，然后将用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置，再往用银箔包裹

的三水碳酸镁铁圆柱体上加盖氯化钠粉末,然后在粉末压片机中1MPa条件下压实,得到内含用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品。

[0017] 步骤5所述的将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

[0018] 步骤5.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0019] 步骤5.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

[0020] 步骤5.3、在石墨加热炉中间放置用银箔包裹的样品;

[0021] 步骤5.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0022] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0023] 步骤5所述高温高压反应的温度为600℃-800℃,压力为1-3GPa,反应时间为1个小时。

[0024] 步骤6所述纯的无水碳酸镁是单一物相,无杂质相。

[0025] 步骤6所述纯的无水碳酸镁为三方结构,空间群为R-3c (no.167),晶格参数 $a = 4-5 \text{ \AA}$, $c = 15-16 \text{ \AA}$ 。

[0026] 本发明的有益效果:

[0027] 本发明通过在高温高压的条件下,通过抑制三水碳酸镁的化学水解反应,使其完全脱水,可以成功地制备纯的无水碳酸镁,其化学反应为



[0029] 相比已报道的无水碳酸镁的制备方法,包括水热法、CO₂气氛保护退火等),高温高压的方法具有操作过程简单、反应时间极短等优势,获得的碳酸镁具有纯度高、化学稳定性好不易吸水等特点,该方法为碳酸镁单一物相的研究提供了重要保障;解决了现有技术采用水热法、CO₂气氛保护退火制备无水碳酸镁,但是其操作过程复杂、反应时间长,获得的碳酸镁具有纯度不高、化学稳定性不好容易吸水等技术问题。

附图说明:

[0030] 图1为本发明高温高压反应后获得的无水碳酸镁的粉末XRD图;

[0031] 图2为本发明高温高压反应后获得的无水碳酸镁的Raman光谱图。

具体实施方式:

[0032] 一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法,它包括:

[0033] 步骤1:使用分析纯的三水碳酸镁粉末作为起始原料;

[0034] 步骤2:使用压片机将三水碳酸镁粉末压成圆柱形,使用银箔将其包裹做成样品;

[0035] 步骤3、将氯化钠研磨成200目以上的粉末,置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时;

[0036] 步骤4、用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤2所述样品的氯化钠圆柱体样品;

[0037] 步骤5、将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0038] 步骤6、将反应后的样品取出,清除样品表面银箔,即得到纯的无水碳酸镁。

[0039] 步骤4所述的用烘干后的氯化钠粉末制备内含用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品的制备方法为:将氯化钠粉末在粉末压片机中压成氯化钠圆柱体,然后将用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置,再往用银箔包裹

的三水碳酸镁铁圆柱体上加盖氯化钠粉末,然后在粉末压片机中1MPa条件下压实,得到内含用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品。

[0040] 步骤5所述的将氯化钠圆柱体样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

[0041] 步骤5.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0042] 步骤5.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

[0043] 步骤5.3、在石墨加热炉中间放置用银箔包裹的样品;

[0044] 步骤5.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0045] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0046] 步骤5所述高温高压反应的温度为600℃-800℃,压力为1-3GPa,反应时间为1个小时。

[0047] 步骤6所述纯的无水碳酸镁是单一物相,无杂质相。

[0048] 步骤6所述纯的无水碳酸镁为三方结构,空间群为R-3c (no.167),晶格参数 $a = 4-5 \text{ \AA}$, $c = 15-16 \text{ \AA}$ 。

[0049] 实施例1

[0050] 以分析纯的三水碳酸镁作为起始原料,使用粉末压片机将三水碳酸镁(约0.30g)末压成圆柱体($\Phi 6\text{mm} \times 5\text{mm}$),使用银箔(0.025mm)将其包裹做成样品;以NaCl为传压介质,使用粉末压片机,将样品压入NaCl盐柱($\Phi 10\text{mm} \times 12\text{mm}$)中,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0051] ①32×32mm的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0052] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0053] ③石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0054] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氯化钠作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,氯化钠是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0055] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为1GPa,设定温度为600℃,反应时间为1h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面银箔,即可得到纯的碳酸镁样品。根据XRD结果和拉曼散射表征,通过本发明制备方法制备出的碳酸镁是单一物相,无杂质相。

[0056] 实施例2

[0057] 以分析纯的三水碳酸镁作为起始原料,使用粉末压片机将三水碳酸镁(约0.30g)末压成圆柱体($\Phi 6\text{mm} \times 5\text{mm}$),使用银箔(0.025mm)将其包裹做成样品;以NaCl为传压介质,使用粉末压片机,将样品压入NaCl盐柱($\Phi 10\text{mm} \times 12\text{mm}$)中,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0058] ①32×32mm的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0059] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0060] ③石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0061] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氯化钠作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,氯化钠是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0062] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为3GPa,设定温度为800℃,反应时间为1h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面银箔,即可得到纯的碳酸镁样品。根据XRD结果和拉曼散射表征,通过本发明制备方法制备出的碳酸镁是单一物相,无杂质相。

[0063] 实施例3

[0064] 以分析纯的三水碳酸镁作为起始原料,使用粉末压片机将三水碳酸镁(约0.30g)末压成圆柱体($\Phi 6\text{mm} \times 5\text{mm}$),使用银箔(0.025mm)将其包裹做成样品;以NaCl为传压介质,使用粉末压片机,将样品压入NaCl盐柱($\Phi 10\text{mm} \times 12\text{mm}$)中,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0065] ①32×32mm的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0066] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0067] ③石墨加热炉中间放内含三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0068] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据用银箔包裹的三水碳酸镁圆柱体的氯化钠圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氯化钠作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,氯化钠是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0069] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为2GPa,设定温度为700℃,反应时间为1h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面银箔,即可得到纯的碳酸镁样品。根据XRD结果和拉曼散射表征,通过本发明制备方法制备出的碳酸镁是单一物相,无杂质相。

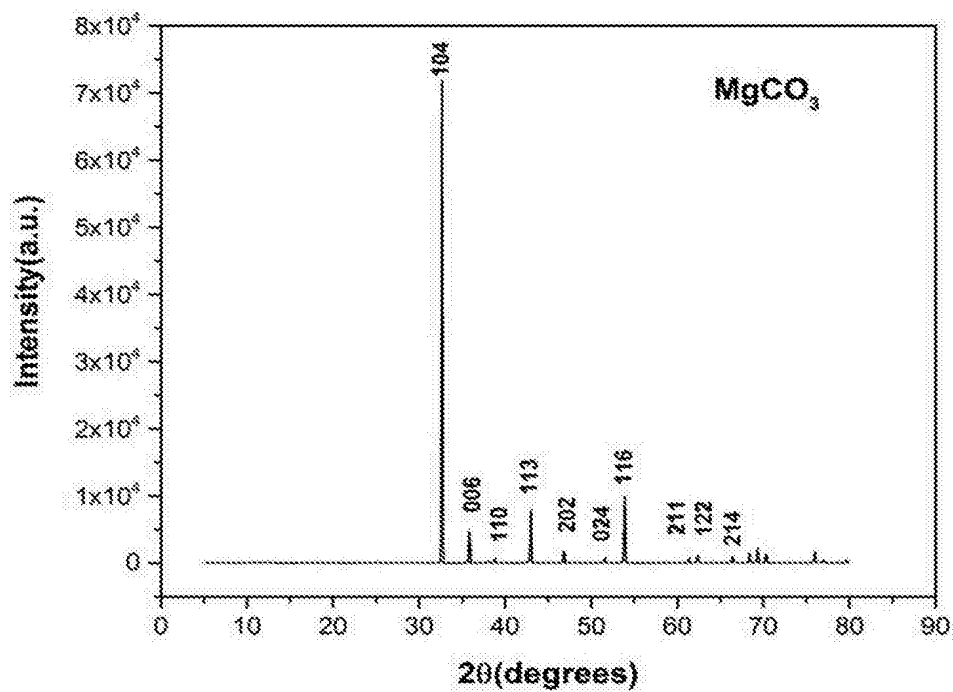


图1

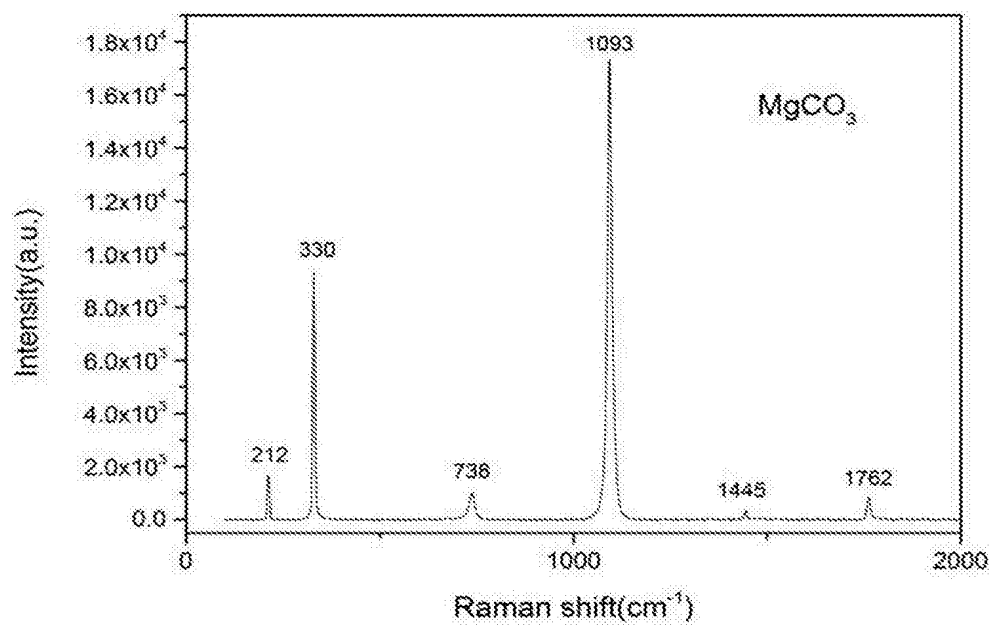


图2