

引用格式:崔万顺,文伟翔,高玉娟,等. L-天门冬氨酸镁制备高热稳定性三水碳酸镁晶体[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2023, 50(2): 63–69.

CUI WanShun, WEN WeiXiang, GAO YuJuan, et al. Preparation of nesquehonite crystals with high thermal stability from magnesium L-aspartate[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023, 50(2): 63–69.

L-天门冬氨酸镁制备高热稳定性三水碳酸镁晶体

崔万顺 文伟翔 高玉娟 闫平科* 白 阳

(山东理工大学 资源与环境工程学院, 淄博 255000)

摘 要:在二氧化碳转化为固体碳酸盐的存储过程中,碳酸镁盐所展现出的强大储碳能力使其备受关注。碳酸镁的种类繁多,其中水合碳酸镁是实现经济化固碳的可行性材料之一。受生物矿化的启发,采用 L-天门冬氨酸镁盐为原料,在不同反应温度下合成了高热稳定性的三水碳酸镁晶体,并采用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外吸收光谱(FT-IR)和热分析等手段对其进行表征分析。结果表明,随着反应温度的升高(30~82℃),三水碳酸镁晶体由单棒状变为放射状圆饼,当反应温度升高至 92℃时碳酸镁晶体分解成碱式碳酸镁;在 L-天门冬氨酸根的调控作用下,三水碳酸镁向碱式碳酸镁的相变过程受到抑制;与常规方法合成的三水碳酸镁晶体相比,本实验合成的三水碳酸镁晶体的初始分解温度升高至 85.51℃,分解释放 CO₂ 的温度升高至 440.23℃,其热稳定性显著提高。本研究通过仿生矿化方法提高了碳酸镁碳封存的稳定性和安全性,为间接 CO₂ 矿化法制备碳酸镁盐提供理论依据。

关键词:三水碳酸镁;稳定性;CO₂封存;L-天门冬氨酸镁

中图分类号: TQ132.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.02.008

引 言

自工业革命以来,二氧化碳排放量持续增加,导致全球气候变暖,其危害不断加剧。减少二氧化碳气体、开发碳封存技术成为当前的研究热点。在二氧化碳转化为固体碳酸盐的存储过程中,镁基碳酸盐引起了研究者的关注^[1-4]。三水碳酸镁晶体作为碳酸镁家族中的一员,其制备条件温和,晶体发育完整,力学性能良好,广泛应用于涂料、塑料填料、水处理等领域,具有潜在的市场价值和广阔的发展前景^[5-7]。

Lu 等^[8]采用海藻酸钠分子对三水碳酸镁晶体进行组装调控,制备出海胆状球形三水碳酸镁晶体,可作为空心球体材料的模板。谭瑞林等^[9]研究发现十二烷基磺酸钠(SDS)能够有效抑制三水碳酸镁晶体在(100)方向上的生长,并制备出高长径比的

三水碳酸镁晶须。Cheng 等^[10]和 Yang 等^[11]合成出多种形貌和尺寸的三水碳酸镁晶体,但三水碳酸镁晶体的热稳定性较低,当反应温度超过 60℃时,三水碳酸镁晶体受热分解向碱式碳酸镁物相转变^[12-14]。由于三水碳酸镁晶体的热分解温度低,不利于其在自然环境中长期存储二氧化碳。如何提高三水碳酸镁晶体的热稳定性,使其能够在较高的受热环境中稳定存在,成为实现其存储二氧化碳的瓶颈。本课题前期研究发现,生物有机分子 L-天门冬氨酸的调控作用有利于三水碳酸镁晶体的生长,并制备出毫米级的三水碳酸镁晶体^[15]。为了进一步研究 L-天门冬氨酸的调控机理,本文采用 L-天门冬氨酸镁为合成原料制备了高热稳定性的三水碳酸镁晶体,间接验证了 Mg²⁺与 L-天门冬氨酸根之间存在相互作用,可以为控制碳酸镁晶体的生长方向提供新的研究思路,同时为提高 CO₂ 矿化存储成三水碳酸镁的安全性奠定科学基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

L-天门冬氨酸镁(C₈H₁₂MgN₂O₈)、碳酸钠(纯度

收稿日期: 2022-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(51674137); 山东省面上基金(ZR2022ME013)

第一作者: 男, 1996 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: yanpingke@126.com

98%),购自国药控股化学试剂有限公司。

1.2 三水碳酸镁晶体的合成

分别配制 0.5 mol/L 的 L-天门冬氨酸镁溶液和碳酸钠溶液各 250 mL。将 L-天门冬氨酸镁溶液加入三口烧瓶中,将碳酸钠溶液以 10 mL/min 的速度滴入反应体系中,同时以 200 r/min 的速度搅拌使两种溶液充分混合,使 L-天门冬氨酸镁中的 Mg^{2+} 释放并与 CO_3^{2-} 在混合溶液中充分反应。在不同温度下反应 3 h 后生成沉淀(白色固体粉末),用去离子水反复洗涤 3 次,得到三水碳酸镁晶体。

1.3 表征与测试

采用 Bruker 公司的 D/MAX-2500 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测试样品的 XRD 谱图,Cu 靶辐射($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描速度为 $5(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$;采用 BIO-RAD 公司的 FTS3000 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试样品的红外吸收光谱,测试范围为 $500 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$;采用 Philips 公司的 XL30 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌;采用 NEZSCH 公司的 STA449 F5 型综合热分析仪测试样品的差式扫描量热(DSC)曲线和热重(TG)曲线。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对三水碳酸镁晶体相变稳定性的影响

为了明确在 L-天门冬氨酸的调控作用下反应温度对碳酸镁晶体物相和形貌变化的影响,采用 L-天门冬氨酸镁盐为原料在不同反应温度下合成了碳酸镁晶体,测试其 XRD 谱图和 SEM 图,结果分别如图 1 和图 2 所示。可以看出,在 L-天门冬氨酸的调控作用下,反应温度对所制备的碳酸镁晶体的物相和形貌有着显著影响。碳酸镁晶体所产生的变化过程分为两个阶段:第一阶段对应的温度是 $30 \sim 82^{\circ}\text{C}$,第二阶段对应的温度是 $82 \sim 92^{\circ}\text{C}$ 。在第一阶段,随着温度的升高,生成的碳酸镁晶体由单晶变为聚集形放射状晶簇,最终形成圆饼状晶簇;碳酸镁晶体的直径有所增加,生成的碳酸镁晶体组装体的尺寸由 $20\ \mu\text{m}$ 增加到 $350\ \mu\text{m}$ 左右,当反应温度从 30°C 升高到 82°C 时,L-天门冬氨酸根可以有序地促进三水碳酸镁晶体的生长和组装。同时,结合图 1 的 XRD 谱图可知,当反应温度为 $30 \sim 82^{\circ}\text{C}$ 时,生成的产物仍是三水碳酸镁晶体。在第二阶段,XRD 结果显示,当反应温度超过 82°C ($87 \sim 92^{\circ}\text{C}$) 时,反应产物出现碱式碳酸镁相。由于热力学的不稳定

性,碳酸镁晶体表面变得粗糙,组装体开始崩解,当温度升高至 92°C 时碳酸镁晶体全部分解为碱式碳酸镁粉末。

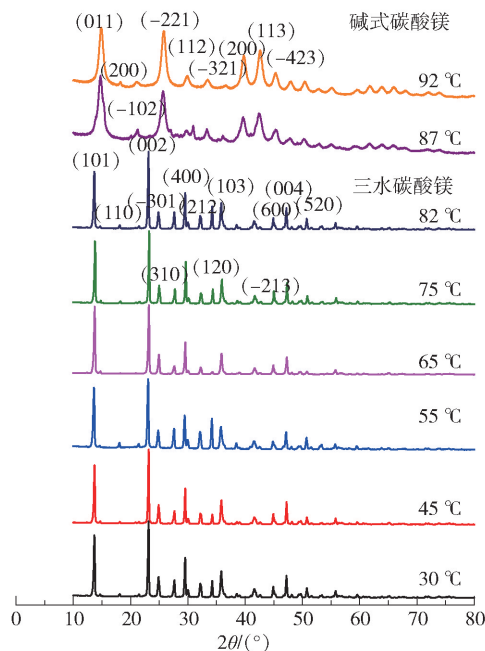


图 1 在不同温度下 L-天门冬氨酸镁与碳酸钠的反应产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the reaction products of magnesium L-aspartate and sodium carbonate at different temperatures

上述结果表明,随着反应温度升高至 $87 \sim 92^{\circ}\text{C}$,三水碳酸镁的特征峰(101)、(110)、(002)等强度逐渐减弱,同时碱式碳酸镁的特征峰(200)、(-221)逐渐出现,这表明在 L-天门冬氨酸的调控下,通过控制反应温度能够有效地抑制三水碳酸镁晶体向碱式碳酸镁物相的转变^[16-18]。

2.2 红外吸收光谱分析

按照 1.2 节的实验方法,将 L-天门冬氨酸镁改为无水氯化镁制备三水碳酸镁晶体,进行 FT-IR 分析,结果如图 3 所示。 $614.47\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的平面内弯曲振动模态, $853.8\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的平面外弯曲振动模态, $1\ 419.07\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 473.70\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 522.74\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的反对称拉伸振动模态, $1\ 647.65\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应水分子的羟基($-\text{OH}$)弯曲振动模态, $3\ 324.79\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 562.26\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应羟基和水分子的拉伸模态。同时,对 L-天门冬氨酸镁进行 FT-IR 分析,结果见图 3。 $663.88\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应游离的 $\text{Mg}-\text{O}$ 键的弯曲振动模态,

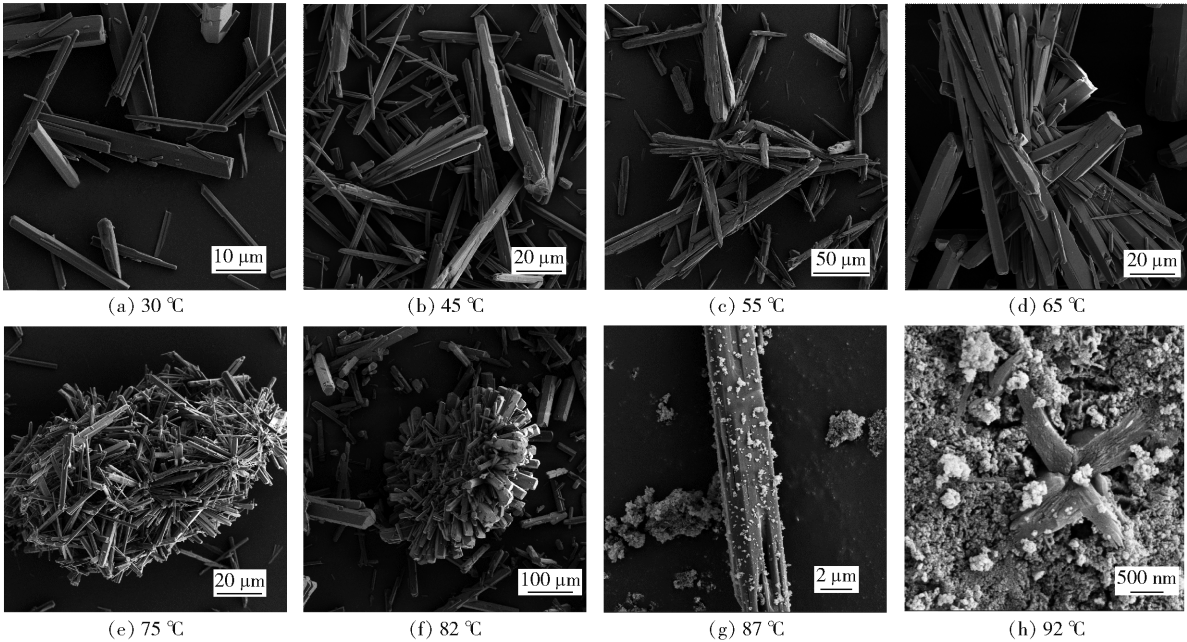


图 2 在不同温度下 L-天门冬氨酸镁与碳酸钠的反应产物的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the reaction products of magnesium L-aspartate and sodium carbonate at different temperatures

1 230. 20 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—O 键的伸缩振动, 1 353. 49 cm^{-1} 处的吸收峰为配合物 C—N 伸缩振动吸收峰, 1 621. 64 cm^{-1} 处的吸收峰为羧基的 C=O 键不对称伸缩振动吸收峰, 3 151. 11 cm^{-1} 处出现的宽吸收峰由 N—H 基团的拉伸振动和游离羟基—OH 的伸缩振动的吸收峰重叠形成。

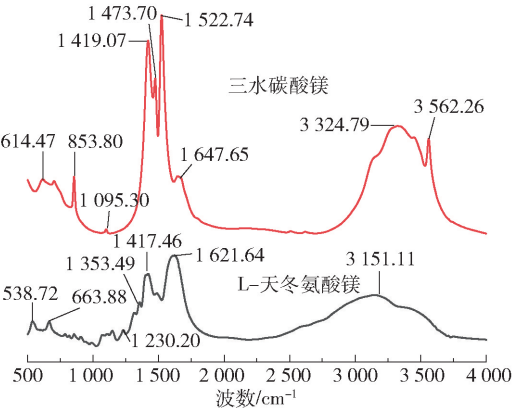


图 3 L-天门冬氨酸镁和三水碳酸镁的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of magnesium L-aspartate and magnesium carbonate trihydrate

为了进一步证实 L-天门冬氨酸根对碳酸镁晶体结构的影响, 对不同反应温度下生成的碳酸镁晶体进行 FT-IR 分析, 结果如图 4 所示。当反应温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ 时, 663. 39 cm^{-1} 处的吸收峰对应游离的 Mg—O 键的弯曲振动, 1 521. 74 cm^{-1} 、1 461. 13 cm^{-1} 、1 421. 40 cm^{-1} 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的反对

称拉伸振动模式, 3 407. 73 cm^{-1} 处出现的宽而强的振动峰对应羧酸二聚体形成氢键后的 O—H 伸缩振动和 NH_3^+ 官能团的 N—H 伸缩振动^[19-20]。当反应温度升高到 75 $^{\circ}\text{C}$ 时, 3 407. 73 cm^{-1} 、1 521. 74 cm^{-1} 和 1 461. 13 cm^{-1} 处的峰值分别移至 3 419. 08 cm^{-1} 、1 525. 48 cm^{-1} 和 1 468. 69 cm^{-1} , 1 421. 40 cm^{-1} 处吸收峰对应的反对称拉伸振动模式消失, 并且 1 468. 69 cm^{-1} 、1 525. 48 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增强, 同时在 673. 37 cm^{-1} 处出现的吸收峰由游离的 Mg—O 键的弯曲振动和 CO_3^{2-} 的平面内弯曲振动叠加形成。当温度升至 82 $^{\circ}\text{C}$ 时, 3 419. 08 cm^{-1} 和 1 468. 69 cm^{-1} 处的吸收峰分别移至 3 425. 86 cm^{-1} 和 1 471. 31 cm^{-1} 并且峰强度变弱, 1 525. 48 cm^{-1} 处对应的反对称拉伸振动模式和 673. 37 cm^{-1} 处对应的 Mg—O 键的弯曲振动消失, 证明 L-天门冬氨酸根与三水碳酸镁晶体表面的吸附减弱, 但仍可维持三水碳酸镁的稳定性。当温度升至 92 $^{\circ}\text{C}$ 时, 3 425. 86 cm^{-1} 和 1 471. 31 cm^{-1} 处的吸收峰分别移至 3 459. 19 cm^{-1} 和 1 470. 01 cm^{-1} , 并且峰宽变窄, 仅剩水合产物—OH 振动, 说明羧酸根和 NH_3^+ 不再作用于产物表面; 在 819. 66 cm^{-1} 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的平面外弯曲振动模式, 617. 10 cm^{-1} 处的吸收峰对应 CO_3^{2-} 的平面内弯曲振动模式, 此时 FT-IR 谱图所代表的产物应为碱式碳酸镁晶体。上述结果证明 L-天门冬氨酸根的存在影响三水碳酸镁晶体的稳定性^[21-23]。

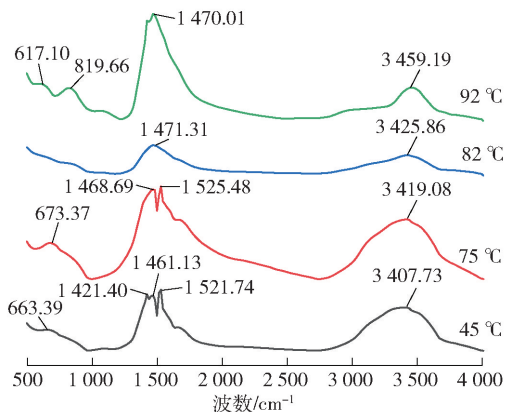


图4 在不同温度下 L-天门冬氨酸镁与碳酸钠的反应产物的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of the reaction products of magnesium L-aspartate and sodium carbonate at different temperatures

上述 FT-IR 谱图中 N—H 振动模式证明了 L-天门冬氨酸分子对三水碳酸镁晶体产生调控作用,对比分析发现,在 L-天门冬氨酸根的羧基作用下,羟基振动峰变得宽而强,表明—COO⁻和 N—H 官能团在三水碳酸镁晶体表面吸附,使得三水碳酸镁晶体在 82 °C 的高温下仍能保持稳定。由图 4 可知,随着反应温度的升高,羧酸二聚体的—OH 基团和 N—H 基团的振动峰位右移并且峰强度减弱,当反应温度升高至 92 °C 时,L-天门冬氨酸根在三水碳酸镁晶体表面的调控作用消失,三水碳酸镁受热分解为碱式碳酸镁。

2.3 热稳定性分析

为了进一步验证合成的三水碳酸镁的热稳定性,对 82 °C 条件下制备的三水碳酸镁进行综合热分析,结果如图 5 所示。由 DSC 和 TG 曲线可知,三水碳酸镁的分解过程分为两个阶段。第一阶段,在 85.51 °C 时三水碳酸镁开始分解,随着温度的升高,在 143.24 °C 和 183.45 °C 处出现双峰,表示 2H₂O 在这两个温度下逐一脱出,同时 TG 曲线显示在第一阶段三水碳酸镁的质量总损失率为 35.33% (理论值为 26.0%)。经分析推断,在第一阶段(85.5 ~ 330 °C)的质量损失标志着三水碳酸镁失去两个水分子以及部分结晶水^[24]。第二阶段,在 330 ~ 550 °C 的范围内三水碳酸镁的质量损失率为 36.52% (失去 3 分子水的理论值为 39.0%),表示其失去最后一分子结晶水,同时发生吸热反应,标志着碳酸镁晶体分解释放出 CO₂,并且第二阶段 MgCO₃ 分解释放 CO₂ 的温度(440.23 °C)高于常规的三水碳酸镁

晶体的分解温度^[24]。以上热分析结果表明,与常规方法制备的三水碳酸镁晶体^[24-28]相比,在 L-天门冬氨酸镁调控下制备的三水碳酸镁晶体的热稳定性显著提高,具体表现为:初始分解温度提高至 85.51 °C,脱水温度升高至 183.45 °C,分解释放 CO₂ 的温度提高至 440.23 °C,这为二氧化碳矿化封存的安全性提供了理论研究基础。

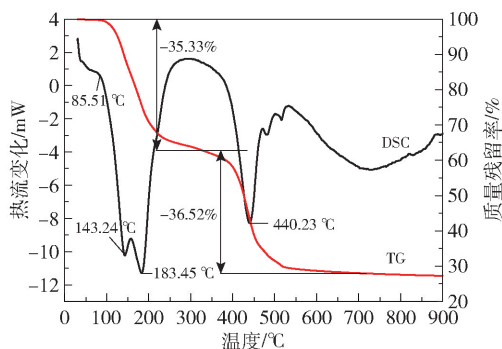


图5 L-天门冬氨酸镁合成产物的 DSC 和 TG 曲线

Fig. 5 DSC and TG curves of the products prepared from magnesium L-aspartate

2.4 L-天门冬氨酸根对碳酸镁晶体生长的调控机理分析

综合分析发现,在 L-天门冬氨酸根的调控作用下,反应体系中存在两个竞争反应:一个是 Mg²⁺与 CO₃²⁻之间的相互作用;另一个是 Mg²⁺与 L-天门冬氨酸的羧基的相互作用,使得在羧酸根基团的负电荷作用下三水碳酸镁晶面之间存在特定的界面分子识别作用,可诱导三水碳酸镁晶体成核,并调控三水碳酸镁晶体的结晶取向和组装方式,使之在垂直晶体核心方向上结晶生长形成棒状晶体,为满足能量最低的原则,不稳定的三水碳酸镁晶体开始团聚,形成饼状团聚体。L-天门冬氨酸根对碳酸镁晶体生长的调控机理如图 6 所示。

此外,随着反应温度的升高(30 ~ 82 °C),大量 L-天门冬氨酸根的双羧基暴露,带有负电荷的双羧基与特定的晶面结合,晶格位置被占据,溶液中的—OH 未能与之结合^[29-30],阻碍了三水碳酸镁分解成碱式碳酸镁,从而提高了三水碳酸镁的稳定性。当温度超过 85 °C 时,L-天门冬氨酸根受热分解,部分羧基开始分解,从特定的晶面脱离,三水碳酸镁表面开始裂解,趋于向碱式碳酸镁晶型转化。

3 结论

受生物矿化作用的启发,本文通过 L-天门冬氨

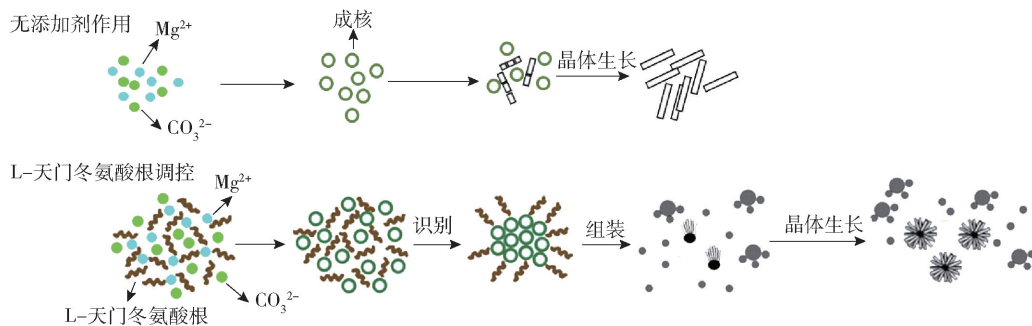


图 6 L-天门冬氨酸根对碳酸镁晶体生长的调控作用

Fig. 6 Regulating effect of L-aspartate on the growth of magnesium carbonate crystals

酸镁与碳酸钠反应合成碳酸镁晶体,间接验证了 Mg^{2+} 与 L-天门冬氨酸根之间存在相互作用,得出以下结论。

(1) Mg^{2+} 与 L-天门冬氨酸根发生络合作用,形成 O—Mg 络合键,有序地诱导三水碳酸镁晶体成核并发生自组装。在 L-天门冬氨酸根的调控下,随着反应温度的升高(30 ~ 82 °C),三水碳酸镁晶体的直径增大,并有序组装成放射状圆饼。

(2) 随着反应温度的升高(30 ~ 82 °C),大量天门冬氨酸根的双羧基暴露,带有负电荷的双羧基与特定晶面结合,晶格位置被占据,溶液中的—OH 未能与其结合,从而阻碍了三水碳酸镁分解成碱式碳酸镁。

(3) 综合热分析结果表明,与常规方法合成的三水碳酸镁晶体相比,本实验合成的三水碳酸镁晶体的初始分解温度升高至 85.51 °C,分解释放 CO_2 的温度升高至 440.23 °C,其热稳定性显著提高。

本研究提高了三水碳酸镁矿物的热稳定性,为 CO_2 间接矿化成碳酸盐矿物提供了一种稳定性和安全性较高的方法。此外,本文采用生物聚合金属盐直接参与反应,为解释有机分子添加剂诱导三水碳酸镁晶体的矿化提供新思路。

参考文献:

- [1] LACKNER K S. A guide to CO_2 sequestration[J]. Science, 2003, 300(5626): 1677–1678.
- [2] ALVES M, GRIGNARD B, MEREAU R, et al. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies [J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 2651–2684.
- [3] LIU M, ASGAR H, SEIFERT S, et al. Novel aqueous amine looping approach for the direct capture, conversion

- and storage of CO_2 to produce magnesium carbonate[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4: 1265–1275.
- [4] WEN H M, XIE J Y, ZHOU Y, et al. Straightforward synthesis of MTW-type magnesium silicalite for CO_2 fixation with epoxides under mild conditions[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9: 5725–5735.
- [5] LEE S G, HA J W, SOHN E H, et al. Synthesis of pillar and microsphere-like magnesium oxide particles and their fluoride adsorption performance in aqueous solutions[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34: 2738–2747.
- [6] SINKA M, SAHMENKO G, KORJAKINS A, et al. Lime-hemp concrete (LHC) enhancement using magnesium based binders[J]. Academic Journal of Civil Engineering, 2017, 35(2): 238–245.
- [7] CHEN Y M, LU X G, ZHAO F H, et al. A study on the biocompatibility of MgO coating prepared by anodic oxidation method on magnesium metal[J]. Journal of Bionic Engineering, 2020, 17: 76–91.
- [8] LU S S, CUI W S, WANG R, et al. Biomimetic mineralization and characterization of hierarchically structured hydrated magnesium carbonates: the effects of sodium alginate [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, 56: 101848.
- [9] 谭瑞林, 王余莲, 郭俊, 等. 十二烷基硫酸钠对三水碳酸镁晶体制备的影响[J]. 沈阳理工大学学报, 2020, 39(4): 1–5.
- TAN R L, WANG Y L, GUO J, et al. Influence of sodium dodecyl sulfate on preparation of nesquehonite crystals [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2020, 39(4): 1–5. (in Chinese)
- [10] CHENG W T, FANG L, CHENG H G, et al. Formation of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in the CO_2 mineralization system using $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as an intermediate at 20 °C [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 76: 215–222.

- [11] YANG C, SONG X F, SUN S Y, et al. Effects of sodium dodecyl sulfate on the oriented growth of nesquehonite whiskers[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24: 585 – 592.
- [12] 王余莲, 印万忠, 李昂, 等. 氯化钙对三水碳酸镁晶体结晶过程的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2018(5): 110 – 114.
- WANG Y L, YIN W Z, LI A, et al. Influence of calcium chloride on crystallization process of nesquehonite crystals [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(5): 110 – 114. (in Chinese)
- [13] LU S S, YAN P K, GAO Y J, et al. Insights into the structures, energies and electronic properties of nesquehonite surfaces by first-principles calculations [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(8): 3465 – 3473.
- [14] 刘珈伊, 王余莲, 时天骄, 等. 菱镁矿气泡模板法制备三水碳酸镁晶体及其生长机理[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 114 – 119.
- LIU J Y, WANG Y L, SHI T J, et al. Preparation and growth mechanism of nesquehonite crystal crystals by bubble template method with magnesite [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 114 – 119. (in Chinese)
- [15] 闫平科, 白扬, 孙得智, 等. L-天门冬氨酸对三水碳酸镁晶体合成的影响研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(9): 1703 – 1708.
- YAN P K, BAI Y, SUN D Z, et al. Effect of L-aspartic acid on the crystallization of magnesium sulfate[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(9): 1703 – 1708. (in Chinese)
- [16] DONG H L, UNLUER C, YANG E H, et al. Microstructure and carbon storage capacity of hydrated magnesium carbonates synthesized from different sources and conditions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 353 – 361.
- [17] LU S S, CUI W S, ZHANG C E, et al. Controllable biomimetic mineralization and characterization of hydrated magnesium carbonates using sodium carboxymethyl cellulose[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2022, 589: 126693.
- [18] GENG X, LV L, ZHANG T, et al. The regulating mechanism of MgCO₃ · 3H₂O whisker growth orientation with the presence of SDS [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 42: 101307.
- [19] HARRISON A L, MAVROMATIS V, OELKERS E H, et al. Solubility of the hydrated Mg-carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35°C: implications for CO₂ storage and the relative stability of Mg-carbonates[J]. *Chemical Geology*, 2019, 504: 123 – 135.
- [20] 曹端林, 徐春彦, 邢亚军. DL-天冬氨酸的合成及反应机理探讨[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2002, 10(2): 110 – 114.
- CAO D L, XU C Y, XING Y J. A study on mechanism and synthesis of DL-aspartic acid [J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2002, 10(2): 110 – 114. (in Chinese)
- [21] WILSON H W. Apparent integrated intensities and absorption coefficients for the 1 125 cm⁻¹ to 1 230 cm⁻¹ infrared region of phenol in the vapor phase[J]. *Analytical Chemistry*, 1974, 46(7): 962 – 963.
- [22] LIU Y F, HU J J, XIONG Z T, et al. Investigations on hydrogen desorption from the mixture of Mg(NH₂)₂ and CaH₂ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432: 298 – 302.
- [23] WAGNER J P, GILES S M, DUNCAN M A. Gas phase infrared spectroscopy of the H₂C = NH₂⁺ methaniminium cation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 726: 53 – 56.
- [24] 洪瑞祥, 刷鹤莲, 陈素琴, 等. 三水碳酸镁及其水合物——碱式碳酸镁某些物理化学性质的研究[J]. *化工学报*, 1983(2): 156 – 161.
- HONG R X, JU Y L, CHEN S Q, et al. The study for some physical and chemical properties of trihydrated magnesium carbonate and its hydrolytic product—basic magnesium carbonate[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 1983(2): 156 – 161. (in Chinese)
- [25] 闫平科, 张旭, 高玉娟, 等. 三水碳酸镁晶体向碱式碳酸镁转变过程研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(3): 700 – 704.
- YAN P K, ZHANG X, GAO Y J, et al. Study on the crystalline transition of nesquehonite to basic magnesium carbonate[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(3): 700 – 704. (in Chinese)
- [26] JAUFFRET G, MORRISOM J, GLASSER F P. On the thermal decomposition of nesquehonite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122: 601 – 609.
- [27] FERRINI V, DE VITO C, MIGNARDI S. Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO₂ with Mg chloride solution: its potential role in the sequestration of carbon dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168: 832 – 837.
- [28] 闫小星, 李云飞, 薛冬峰, 等. 基于水合碳酸镁结晶过程的化学键分析[J]. *人工晶体学报*, 2007, 36

(5): 991 – 999.

YAN X X, LI Y F, XUE D F, et al. Bonding analysis on the crystallization of magnesium carbonate hydrates [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(5): 991 – 999. (in Chinese)

[29] YAN C L, XUE D F. Novel self-assembled MgO nanosheet and its precursors[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(25): 12358 – 12361.

[30] XUE D F, ZOU L J, WANG L, et al. Crystallization behavior of magnesium salts: a summary of some experimental observations[J]. Modern Physics Letters B, 2009, 23(31): 3761 – 3768.

Preparation of nesquehonite crystals with high thermal stability from magnesium L-aspartate

CUI WanShun WEN WeiXiang GAO YuJuan YAN PingKe* BAI Yang
(School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: In the process of converting carbon dioxide into solid carbonate salts, magnesium carbonate has attracted significant attention because of its strong carbon storage capacity. There are many kinds of magnesium carbonate, among which hydrated magnesium carbonate is one of the feasible materials for economic carbon sequestration. Inspired by biomineralization, magnesium carbonate trihydrate (nesquehonite) crystals with high thermal stability were synthesized using magnesium L-aspartate as a raw material at different reaction temperatures. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared absorption spectroscopy (FT-IR) and thermal analysis. When the reaction temperature was increased from 30 to 82 °C, the morphology of the magnesium carbonate trihydrate crystals changed from single rods to radial round cakes. When the reaction temperature was further increased to 92 °C, the magnesium carbonate trihydrate crystals decomposed to give basic magnesium carbonate. In the presence of L-aspartate, the phase transition process from magnesium carbonate trihydrate to basic magnesium carbonate was inhibited. Compared with magnesium carbonate trihydrate crystals synthesized by the conventional method, the initial decomposition temperature of the magnesium carbonate trihydrate crystals synthesized in this work increased to 85.51 °C, the temperature at which CO₂ was released by decomposition increased to 440.23 °C, and the thermal stability was significantly improved. This work shows that biomimetic mineralization can improve the stability and security of magnesium carbonate carbon sequestration, and provides a theoretical basis for the preparation of magnesium carbonate by indirect CO₂ mineralization.

Key words: nesquehonite; stability; CO₂ storage; magnesium L-aspartate

(责任编辑: 于少云)