



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107651959 B

(45)授权公告日 2020.01.31

(21)申请号 201711066574.9

C04B 35/645(2006.01)

(22)申请日 2017.11.02

C04B 35/65(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107651959 A

(56)对比文件

CN 106115791 A, 2016.11.16, 第0008-0014段.

(43)申请公布日 2018.02.02

CN 101659403 A, 2010.03.03, 实施例1.

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所

CN 108352230 A, 2018.07.31, 第0185-0186段.

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

Tingting Gu et al. Probing

(72)发明人 尹远 翟双猛 李泽明

nonequivalent sites in iron phosphide

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

Fe₂P and its mechanism of phase

代理人 商小川

transition.《Eur. Phys. J. B》.2013, 第1-6页.

审查员 颜宏艳

(51) Int. Cl.

B01J 3/06(2006.01)

C04B 35/515(2006.01)

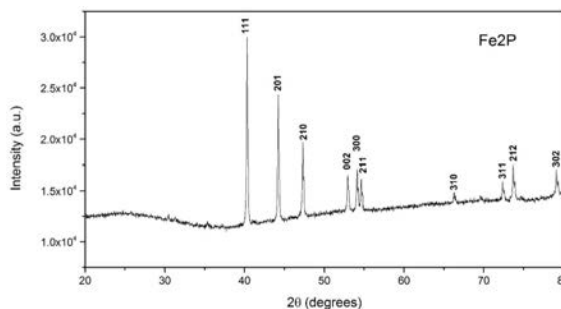
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种在高温高压下制备一磷化二铁Fe₂P的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下制备一磷化二铁的方法,它包括:使用分析纯的铁纳米粉和红磷粉末作为起始原料;将其按照摩尔比2:1在玛瑙研钵中使用酒精充分研磨混合;使用压片机将研磨后的混合粉末压成圆柱形样品;将氮化硼陶瓷棒加工成圆管,置于烘箱烘干;将圆柱形样品放入氮化硼圆管中,使用氮化硼陶瓷片将其上下密封后整体置于六面顶大压机进行高温高压反应;将反应后的样品取出,清除样品外部的氮化硼,即可得到纯的一磷化二铁块状样品;解决了现有技术中,反应变量不易控制、腐蚀石英管、反应时间长、产品纯度低、结晶度低、产品为粉末或小颗粒无法后期加工等技术问题。



1. 一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 的方法,它包括:

步骤1:使用分析纯的还原铁粉和红磷粉末作为起始原料;

步骤2:将铁纳米粉和红磷粉末按摩尔比2:1比例混合,放在研钵里,加入酒精,然后研磨直至液体全部挥发;

步骤3:使用压片机将研磨后的混合粉末放置到圆形模具中压片,得到圆柱形样品;

步骤4:将氮化硼BN陶瓷棒加工成圆管,置于烘箱中烘干;

步骤5:将步骤3中预压成型的样品放入步骤4中的氮化硼圆管中,使用氮化硼陶瓷片将其上下密封;

步骤6:将步骤5所制得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6所述的高压合成组装块中的方法包括:

步骤6.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

步骤6.2、在圆形通孔内套一个圆柱形的石墨加热炉;

步骤6.3、在石墨加热炉中间放置用氮化硼管包裹的样品;

步骤6.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封;

步骤6所述高温高压反应的温度为 800°C - 1200°C ,压力为1-3GPa,反应时间为1-5个小时;

步骤7:将反应后的样品取出,清除样品外部的氮化硼套子,即可得到纯的一磷化二铁块状样品。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 的方法,其特征在于:步骤5所述的具体制备方法为:将氮化硼陶瓷棒利用车床加工成长度10mm,外径10mm,内径6mm的圆管,作为包裹样品的套管,然后将步骤3所得的圆柱形样品放入其中,使用氮化硼陶瓷片将其上下密封。

3. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 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。

4. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 的方法,其特征在于:步骤7所述纯的一磷化二铁是单一物相,无杂质相,为六方结构,空间群为P-62m(no.189),晶格参数 $a = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 3.45 \text{ \AA}$,具有良好的金属光泽,是一种典型的合金材料。

一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 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一磷化二铁 Fe_2P 的方法。

背景技术

[0002] 在工业上,一磷化二铁 Fe_2P 又称磷化亚铁,是磷化工的副产物,广泛应用于冶金、冶炼、化工行业。超细磷铁粉具有导电、重防腐、抗海洋生物吸附、环保等特性,是油漆、涂料行业的新科技产品,特别是在替代锌粉上,有着环保、保护电焊工人健康、价格低、耐重腐蚀的优势。已广泛用于环氧富锌底漆、导电涂料,填料等,适应任何油漆涂料做防锈防腐颜料。同时,一磷化二铁是一种重要的多功能材料,其在催化、磁性等等方面的应用广受关注。早期的实验就已发现一磷化二铁是具有磁制冷效应的功能材料。一磷化二铁有低廉的生产成本,优良的性能,对它的研究和应用可以为磁制冷技术提供丰富的实验数据。

[0003] 目前市场上存在的一磷化二铁一部分来自于工业生产,但其中的杂相,如一磷化一铁、一磷化三铁、一硅化一铁等较多,对单相的纯的一磷化二铁成品难以控制和提纯。目前制备一磷化二铁的方法主要有管炉加热法、水热合成法和TPR-氢气气氛中程序升温还原法,以及公布号CN 102442652 A专利中的使用铁的磷酸盐作为前驱体硼氢化钾为还原剂,在氩气保护下制备一磷化二铁。这些方法的主要优缺点如下:

[0004] 采用管炉加热法,加热灼烧至 1000°C ,可以得到最终产物一磷化二铁。管式炉方法制备一磷化二铁存在以下缺点:反应的起始物红磷在加热到 400°C 左右就会升华,生成磷蒸汽,所以整个反应的磷含量难以控制,需要大量过量的单质磷;另外,高温条件下,磷蒸汽会与石英管发生反应,腐蚀加热管炉。

[0005] 水热合成法制备的一磷化二铁作为催化物催化性能较差,且水热法时间长,周期长。

[0006] TPR-氢气气氛中程序升温还原法使用过渡金属磷酸盐作为前驱体,具有低成本,安全性能高的优点,得到的产物较纯,应用广泛,但该方法的温度和反应时间需要严格控制,升温时间较长。

[0007] 使用铁的磷酸盐作为前驱体硼氢化钾为还原剂,在氩气保护下制备一磷化二铁,虽然也能得到较纯的一磷化二铁颗粒样品,但是生产工艺复杂,需要氩气保护,真空干燥时间太长,一般需要12小时以上,生产周期长,得到的产品颗粒小,不易后期加工。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是:一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 的方法,以解决现有技术操作过程复杂、加速实验设备老化、反应时间长、获得的一磷化二铁产品纯度低、结晶度低、为粉末状或者小颗粒,后期加工困难等技术问题。

[0009] 本发明的技术方案是:一种在高温高压下制备一磷化二铁 Fe_2P 的方法,它包括:

[0010] 步骤1:使用分析纯的还原铁粉和红磷粉末作为起始原料;

[0011] 步骤2:将铁纳米粉和红磷粉末按摩尔比2:1比例混合,放在研钵里,加入酒精,然后研磨直至液体全部挥发;

[0012] 步骤3:使用压片机将研磨后的混合粉末放置到圆形模具中压片,得到圆柱形样品;

[0013] 步骤4:将氮化硼BN陶瓷棒加工成圆管,置于烘箱中烘干;

[0014] 步骤5:将步骤3中预压成型的样品放入步骤4中的氮化硼圆管中,使用氮化硼陶瓷片将其上下密封;

[0015] 步骤6:将步骤5所制得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;

[0016] 步骤7:将反应后的样品取出,清除样品外部的氮化硼套子,即可得到纯的一磷化二铁块状样品。

[0017] 步骤5所述的具体制备方法为:将氮化硼陶瓷棒利用车床加工成长度10mm,外径10mm,内径6mm的圆管,作为包裹样品的套管,然后将步骤3所得的圆柱形样品放入其中,使用氮化硼陶瓷片将其上下密封。

[0018] 步骤6所述的高压合成组装块中的方法包括:

[0019] 步骤6.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0020] 步骤6.2、在圆形通孔内套一个圆柱形的石墨加热炉;

[0021] 步骤6.3、在石墨加热炉中间放置用氮化硼管包裹的样品;

[0022] 步骤6.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0023] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0024] 步骤6所述高温高压反应的温度为800℃-1200℃,压力为1-3GPa,反应时间为1-5个小时。

[0025] 步骤7所述纯的一磷化二铁是单一物相,无杂质相,为六方结构,空间群为 $P-62m$ (no.189),晶格参数 $a = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 3.45 \text{ \AA}$,具有良好的金属光泽,是一种典型的合金材料。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 采用分析纯铁纳米粉和红磷粉末作为起始原料,在高温高压下,采用固相反应法获得一磷化二铁样品,其原理为:

[0028] $2\text{Fe} + \text{P} \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}$

[0029] 1、本发明制备的一磷化二铁为纯度很高的单一相样品,由于高温高压实验样品被高密度的氮化硼陶瓷所包裹,是在密闭的腔体中进行的,这就避免了红磷的挥发损失,使得反应可以严格按照名义配比进行反应,得到纯的一磷化二铁。同时,高温高压条件加速了分子扩散的固相反应速率,使得反应能在一个小时内完成,大大地提高了合成效率。解决了常压合成法中红磷的挥发量很难控制,使得固相反应中红磷的名义配比损失,导致获得的一磷化二铁样品纯度较低的问题。

[0030] 2、本发明制备的一磷化二铁为高密度烧结块材样品,致密的块材样品能够加工打磨成电阻率测试所需的几何形状,为电阻率的研究提供保障。相比较,常压合成法烧结的一磷化二铁成形较差,样品中具有大量的空隙,公布号CN 102442652A专利制备的一磷化二铁颗粒小,不易后期加工,导致电阻率测试的困难。

[0031] 3、本发明制备的一磷化二铁为结晶度很好的样品。由于高压能够提高材料的分解温度,使得高温高压合成一磷化二铁的反应温度相比常压烧结要高的多,因此,较高的反应温度不仅完成了高温高压固相反应,同时也完成了样品的重结晶反应,使得一磷化二铁样品的结晶程度大幅度地提高。大晶粒的一磷化二铁样品为拉曼散射等光谱测试提供了保障。相比较,由于反应温度很低,常压合成法烧结的一磷化二铁结晶度很差,无法满足拉曼散射等光谱测试对样品结晶度的要求。

[0032] 综上,本发明克服了管炉加热法整个反应的磷含量难以控制,磷蒸汽会腐蚀加热管炉的问题;克服了水热合成法制备的一磷化二铁作催化性能较差,且水热法时间长的问题;克服了TPR-氢气气氛中程序升温还原法温度和反应时间需要严格控制,升温时间较长的问题;克服了公布号CN 102442652A专利中的方法生产周期长,得到的产品颗粒小,不易后期加工的问题。本发明的制备方法具有操作过程简单、时间快周期短、成本低、不易损害实验设备等优势,获得的一磷化二铁具有纯度高、块材可以加工等特点,该方法为一磷化二铁单一物相的研究提供了重要保障。另外,本发明所需的耗材,如石墨、氮化硼陶瓷比现有技术中石英管价格低,节约了成本。

附图说明

[0033] 图1是本发明实施例3所制备的一磷化二铁的XRD图;

[0034] 图2是本发明实施例3所制备的一磷化二铁的BSE图;

[0035] 图3是本发明实施例3所制备的一磷化二铁的拉曼图。

具体实施方式

[0036] 下面结合附图及具体的实施例对发明进行进一步介绍:

[0037] 实施案例1

[0038] 以分析纯的铁纳米粉(Fe)和红磷粉末(P)作为起始原料,将其按照摩尔比2:1在玛瑙研钵中使用酒精充分研磨混合,取铁磷混合粉末约0.30g使用粉末压片机将压成 $\Phi 6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 圆柱体,将氮化硼陶棒加工成长度10mm,外径10mm,内径6mm的氮化硼陶瓷管,置于烘箱中在150℃温度下烘干2小时,再将粉末圆柱体样置于氮化硼陶瓷管中,上下用2mm的氮化硼陶瓷片密封,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0039] ①32mm \times 32mm \times 32mm的叶腊石立方块中心钻一个直径为12mm的圆形通孔;

[0040] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为12mm,内径为10mm的石墨套管加热炉;

[0041] ③石墨套管加热炉中间放内含铁磷混合粉末的氮化硼圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0042] 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氮化硼圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氮化硼作传压介质,石墨套管作加热炉,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,氮化硼是一种加工性强的陶瓷材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力均匀,密封性好,且氮化硼十分稳定,不会污染破坏产物质量,是完成一磷化二铁制备最合适

的密封材料;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0043] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定温度为800℃,压力为1GPa,反应时间为5h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面的氮化硼,即可得到纯的一磷化二铁样品。X射线衍射电子探针分析的结果表明,通过本发明制备方法制备出的一磷化二铁是单一物相,无杂质相。

[0044] 实施案例2

[0045] 以分析纯的铁纳米粉(Fe)和红磷粉末(P)作为起始原料,将其按照摩尔比2:1在玛瑙研钵中使用酒精充分研磨混合,取铁磷混合粉末约0.30g使用粉末压片机将压成 $\phi 6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 圆柱体,将氮化硼陶棒加工成长度10mm,外径10mm,内径6mm的氮化硼陶瓷管,置于烘箱中在150℃温度下烘干2小时,再将粉末圆柱体样置于氮化硼陶瓷管中,上下用2mm的氮化硼陶瓷片密封,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0046] ①32mm \times 32mm \times 32mm的叶腊石立方块中心钻一个直径为12mm的圆形通孔;

[0047] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为12mm,内径为10mm的石墨套管加热炉;

[0048] ③石墨套管加热炉中间放内含铁磷混合粉末的氮化硼圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0049] 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氮化硼圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氮化硼作传压介质,石墨套管作加热炉,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实时监控,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,氮化硼是一种加工性强的陶瓷材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力均匀,密封性好,且氮化硼十分稳定,不会污染破坏产物质量,是完成一磷化二铁制备最合适的密封材料;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0050] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定温度为1200℃,压力为3GPa,反应时间为1h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面的氮化硼,即可得到纯的一磷化二铁样品。X射线衍射电子探针分析的结果表明,通过本发明制备方法制备出的一磷化二铁是单一物相,无杂质相。

[0051] 实施案例3

[0052] 以分析纯的铁纳米粉(Fe)和红磷粉末(P)作为起始原料,将其按照摩尔比2:1在玛瑙研钵中使用酒精充分研磨混合,取铁磷混合粉末约0.30g使用粉末压片机将压成 $\phi 6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 圆柱体,将氮化硼陶棒加工成长度10mm,外径10mm,内径6mm的氮化硼陶瓷管,置于烘箱中在150℃温度下烘干2小时,再将粉末圆柱体样置于氮化硼陶瓷管中,上下用2mm的氮化硼陶瓷片密封,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0053] ①32mm \times 32mm \times 32mm的叶腊石立方块中心钻一个直径为12mm的圆形通孔;

[0054] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为12mm,内径为10mm的石墨套管加热炉;

[0055] ③石墨套管加热炉中间放内含铁磷混合粉末的氮化硼圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0056] 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氮化硼圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氮化硼作传压介质,石墨套管作加热炉,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实时监控，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，氮化硼是一种加工性强的陶瓷材料，作为二级传压介质，使腔体中的压力均匀，密封性好，且氮化硼十分稳定，不会污染破坏产物质量，是完成一磷化二铁制备最合适的密封材料；③石墨炉作为加热炉，温度均匀性高。

[0057] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应，设定温度为1000℃，压力为2GPa，反应时间为3h。高温高压反应完成后，将得到的样品取出，清除样品表面的氮化硼，即可得到纯的一磷化二铁样品。X射线衍射电子探针分析的结果表明，通过本发明制备方法制备出的一磷化二铁是单一物相，无杂质相。BSE 图像表明本发明制备方法制备出的一磷化二铁为晶体结构，晶粒尺寸大，并完成了拉曼图谱测试。

[0058] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干简单推演或替换，都应当视为属于本发明的保护范围。

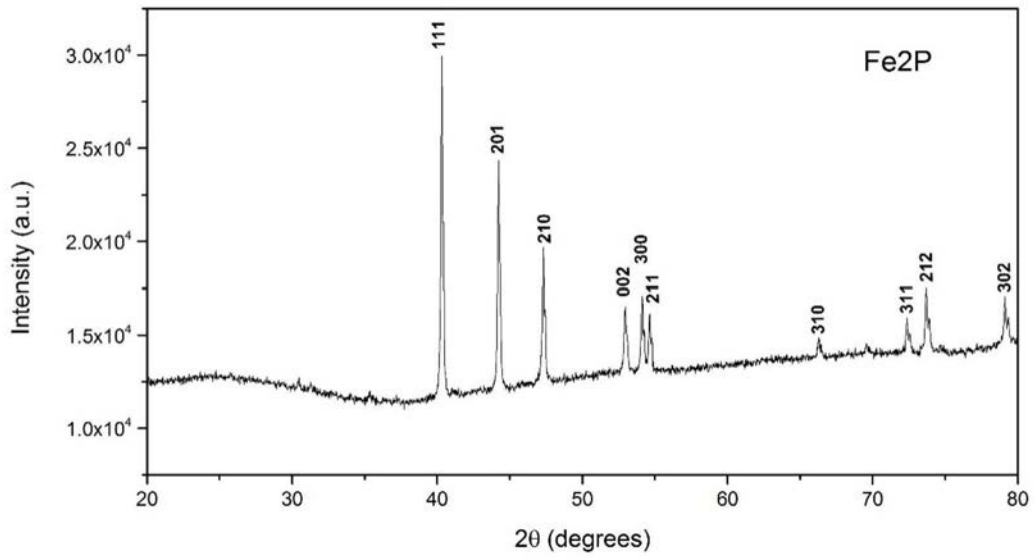


图1

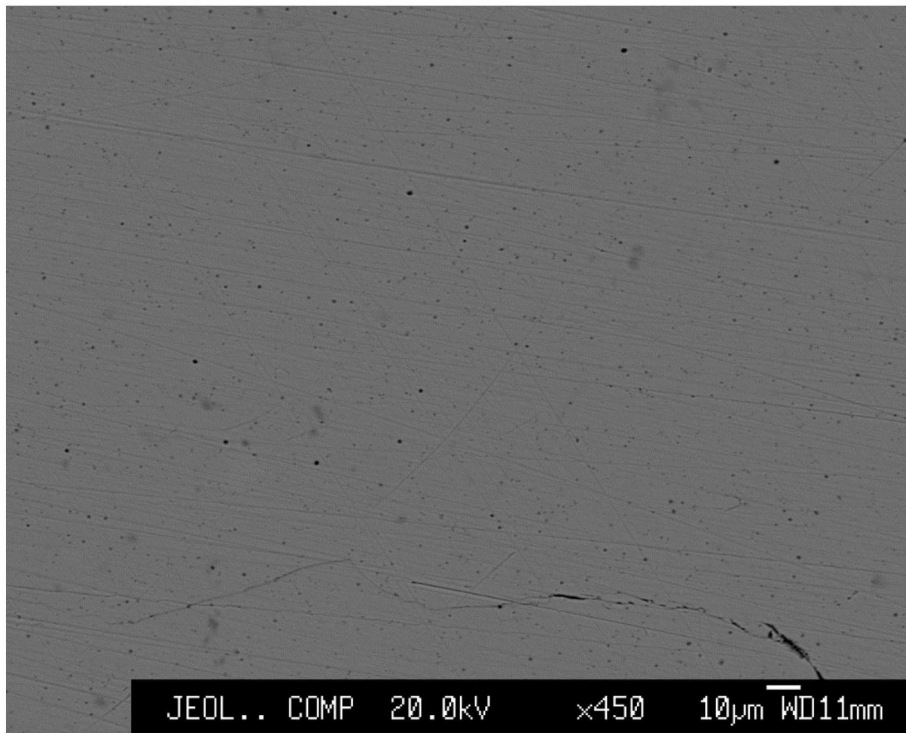


图2

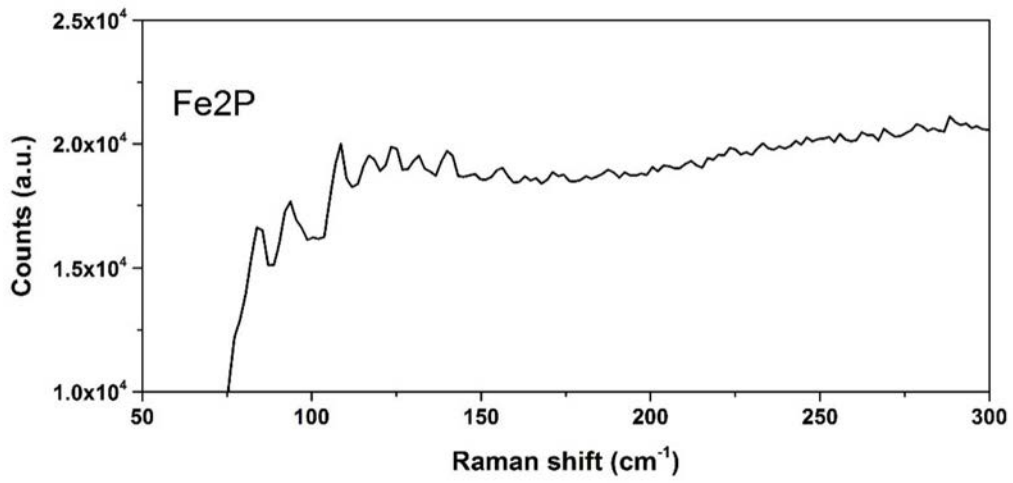


图3