



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112179968 A

(43) 申请公布日 2021.01.05

(21) 申请号 202011169429.5

(22) 申请日 2020.10.28

(71) 申请人 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 李和平 林森 崔灿 陈琳  
刘庆友

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所  
52100

代理人 张行超

(51) Int. Cl.

G01N 27/416 (2006.01)

G01N 21/65 (2006.01)

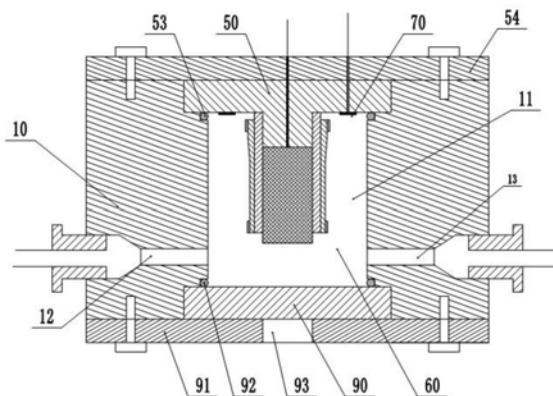
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,包括高温高压反应容器、电化学测量装置和拉曼光谱测量装置,高温高压反应容器具有反应腔体,电化学测量装置包括电极基座、工作电极组件、辅助电极组件和参比电极组件,拉曼光谱测量装置包括光学窗口和工作电极,工作状态下,通过工作电极组件、辅助电极组件和参比电极组件进行原位电化学测量;激光信号透过光学窗口聚焦在反应腔体内部的工作电极表面上,拉曼散射信号再透过所述光学窗口片,由拉曼探头接收,并传回拉曼光谱仪进行分析处理,进而,本发明可进行高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量,更好的满足研究需求。



1. 一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,包括反应容器(10)、进样管路(20)、流出管路(30)和参比管路(40),所述反应容器(10)具有一反应腔体(11),所述进样管路(20)和所述流出管路(30)均与所述反应腔体(11)相连,所述参比管路(40)与所述流出管路(30)相连,其特征在于,所述测量系统包括电化学测量装置和拉曼光谱测量装置,其中,所述电化学测量装置包括:

电极基座(50),安装在所述反应腔体(11)的一端开口上,所述电极基座(50)包括第一基体(51)和第二基体(52),所述第二基体(52)连接在所述第一基体(51)上;

工作电极组件(60),包括:

工作电极(61),设置在所述第二基体(52)的端部,所述端部为与所述第二基体(52)与所述第一基体(51)连接端的另一相对端,并且,所述工作电极(61)具有测试端(62),所述测试端(62)为所述工作电极(61)与所述第二基体(52)相近一端的另一相对端;

第一引线(63),所述第一引线(63)的一端与所述工作电极(61)相连,另一端穿过所述电极基座(50)后向外延伸;

预封组件(64),包括绝缘套(641)和紧箍件,所述绝缘套(641)套在所述第二基体(52)和所述工作电极(61)的外环面上,所述紧箍件套设于所述绝缘套(641)的外表面上;

辅助电极组件(70),包括:

辅助电极(71),设置在所述第一基体(51)的表面;

第二引线(72),所述第二引线(72)的一端与所述辅助电极(71)相连,另一端穿过所述第一基体(51)后向外延伸;

参比电极组件(80),包括:

参比电极(81),设置在所述参比管路(40)上;

第三引线(82),所述第三引线(82)的一端与所述参比电极(81)相连,另一端向外延伸;

所述拉曼光谱测量装置包括:

光学窗口片(90),安装在所述反应腔体(11)的一端开口上,并且,所述光学窗口片(90)与所述电极基座(50)相对设置;

拉曼光谱仪,包括拉曼探头,所述拉曼探头朝向所述光学窗口片(90);

其中,工作状态下,所述工作电极(61)和所述第二基体(52)延伸到所述反应腔体(11)内的流体中,所述工作电极(61)的测试端(62)与流体接触,并藉由所述紧箍件产生的微小应力形成初始密封,并依靠水流体自身压力挤压所述绝缘套(641),从而达到高压下的密封效果,使所述工作电极(61)处于准等静压状态;所述辅助电极(71)与所述反应腔体(11)内的流体接触;所述参比电极(81)与所述参比管路(40)上的流体接触;由所述第一引线(63)、所述第二引线(72)和所述第三引线(82)将测试信号引出;

激光信号由所述拉曼光谱仪的所述拉曼探头发,透过所述光学窗口片(90)聚焦在所述反应腔体(11)内部的样品表面上,拉曼散射信号再透过所述光学窗口片(90),由所述拉曼探头接收,并传回所述拉曼光谱仪进行分析处理。

2. 根据权利要求1所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其中,所述工作电极(61)和所述第二基体(52)为外径相同的圆柱状,所述绝缘套(641)为筒状。

3. 根据权利要求1所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其

中,所述预压组件还包括保护套(642),所述保护套(642)套设在所述绝缘套(641)外,并且,所述紧箍件套设在所述保护套(642)外;所述紧箍件为紧箍环(643),所述紧箍环(643)与所述保护套(642)为过盈连接。

4.根据权利要求1所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其中,

所述参比管路(40)上设有三通接头,所述三通接头包括三通管体(83)和插接头(84),所述插接头(84)固设与所述三通管体(83)的一个进出口上;

所述插接头(84)的内孔中安装有锥形绝缘密封件(86),所述参比电极(81)安装在所述锥形绝缘密封件(86)上。

5.根据权利要求1所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其特征在于,所述辅助电极(71)环绕在所述工作电极(61)的外围。

6.根据权利要求1所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其特征在于,所述反应腔体(11)的开口处设有第一台阶孔,所述第一基体(51)安装在所述第一台阶孔内,并且,在所述第一基体(51)的外端面设有第一法兰盘(54),所述第一法兰盘(54)通过紧固件固设于所述反应容器(10)上。

7.根据权利要求6所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其特征在于,在所述反应腔体(11)的开口处设有第二台阶孔,所述第二台阶孔位于所述第一台阶孔的里端,所述第二台阶孔内安装有第一密封装置(53),以使所述第一基体(51)与所述反应腔体(11)在安装后处于密封状态。

8.根据权利要求1所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其特征在于,所述反应腔体(11)的开口处设有第三台阶孔,所述光学窗口片(90)安装在所述第三台阶孔内,并且,在所述第三台阶孔的外端面设有第二法兰盘(91),所述第二法兰盘(91)通过紧固件固设于所述反应容器(10)上。

9.根据权利要求8所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其特征在于,在所述反应腔体(11)的开口处设有第四台阶孔,所述第四台阶孔位于所述第三台阶孔的里端,所述第二台阶孔内安装有第二密封装置(92),以使所述光学窗口片(90)与所述反应腔体(11)在安装后处于密封状态。

10.根据权利要求8所述的高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,其特征在于,在所述第二法兰盘(91)上设有观察通孔(93),所述观察通孔(93)垂直于所述光学窗口片(90)。

## 一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,属于拉曼、三电极电化学测量技术领域。

### 背景技术

[0002] 电化学测量技术是能应用在高温高压水流体环境中的少数几种原位研究方法之一,它以电信号作为激励和检测手段,通过对电流、电位和电荷测量来获得有关电极/电解质溶液界面的结构、电极过程的机理和动力学性质。由于其高的灵敏度,所以可探测在电化学界面发生的分子层的变化。但是传统电化学方法有一定的局限性,例如:它不具有表征具体分子的能力,无法适应深入至微观研究的要求,在复杂的多物种体系中,常规电化学方法仅可提供电极反应的各种微观信息的总和,难以准确地鉴别电极上的各反应物、中间物和产物并解释电化学反应机理。而拉曼光谱技术是表征具体分子物种的有效手段,把拉曼光谱方法与常规电化学方法相结合的谱学电化学已成为在分子水平上现场表征和研究电化学体系的重要手段,它在鉴定参与电化学过程的分子物种,研究电极表面吸附物种的取向和键接,确定表面膜组成和厚度等方面都具有无可比拟的优势。

[0003] 在常温常压条件下,拉曼光谱与电化学方法的结合已经开始被较为广泛地应用。然而在高温高压水流体环境下,由于其结构的复杂性和实施技术上的难度,二者之间的结合目前尚鲜有报导。

### 发明内容

[0004] 基于上述,本发明提供一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,以解决现有电化学-拉曼光谱测量装置无法在高温高压水流体环境中高效使用的问题。

[0005] 本发明的技术方案是:一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,包括反应容器、进样管路、流出管路和参比管路,所述反应容器具有一反应腔体,所述进样管路和所述流出管路均与所述反应腔体相连,所述参比管路与所述流出管路相连,所述测量系统包括电化学测量装置和拉曼光谱测量装置,其中,所述电化学测量装置包括:

电极基座,安装在所述反应腔体的一端开口上,所述电极基座包括第一基体和第二基体,所述第二基体连接在所述第一基体上;

工作电极组件,包括:

工作电极,设置在所述第二基体的端部,所述端部为与所述第二基体与所述第一基体连接端的另一相对端,并且,所述工作电极具有测试端,所述测试端为所述工作电极与所述第二基体相近一端的另一相对端;

第一引线,所述第一引线的一端与所述工作电极相连,另一端穿过所述电极基座后向外延伸;

预封组件,包括绝缘套和紧箍件,所述绝缘套套在所述第二基体和所述工作电极的外环面上,所述紧箍件套设于所述绝缘套的外表面上;

辅助电极组件,包括:

辅助电极,设置在所述第一基体的表面;

第二引线,所述第二引线的一端与所述辅助电极相连,另一端穿过所述第一基体后向外延伸;

参比电极组件,包括:

参比电极,设置在所述参比管路上;

第三引线,所述第三引线的一端与所述参比电极相连,另一端向外延伸;

所述拉曼光谱测量装置包括:

光学窗口片,安装在所述反应腔体的一端开口上,并且,所述光学窗口片与所述电极基座相对设置;

工作电极,即拉曼光谱测试对象,安装在在所述第二基体的端部;

其中,工作状态下,所述工作电极和所述第二基体延伸到所述反应腔体内的流体中,所述工作电极的测试端与流体接触,并藉由所述紧箍件产生的微小应力形成初始密封,并依靠水流体自身压力挤压所述绝缘套,从而达到高压下的密封效果,使所述工作电极处于准等静压状态;所述参比电极与所述参比管路上的流体接触;由所述第一引线、所述第二引线和所述第三引线将测试信号引出;

激光信号由所述拉曼光谱仪的所述拉曼探头发,透过所述光学窗口片聚焦在所述反应腔体内部的样品表面上,拉曼散射信号再透过所述光学窗口片,由所述拉曼探头接收,并传回所述拉曼光谱仪进行分析处理。

[0006] 在其中一个示例中,所述工作电极和所述第二基体为外径相同的圆柱状,所述绝缘套为筒状。

[0007] 在其中一个示例中,所述预压组件还包括保护套,所述保护套套设在所述绝缘套外,并且,所述紧箍件套设在所述保护套外;所述紧箍件为紧箍环,所述紧箍环与所述保护套为过盈连接。

[0008] 在其中一个示例中,所述参比管路上设有三通接头,所述三通接头包括三通管体和插接头,所述插接头固设与所述三通管体的一个进出口上;

所述插接头的内孔中安装有锥形绝缘密封件,所述参比电极安装在所述锥形绝缘密封件上。

[0009] 在其中一个示例中,所述辅助电极环绕在所述工作电极的外围。。

[0010] 在其中一个示例中,所述反应腔体的开口处设有第一台阶孔,所述第一基体安装在所述第一台阶孔内,并且,在所述第一基体的外端面设有第一法兰盘,所述第一法兰盘通过紧固件固设于所述反应容器上。

[0011] 在其中一个示例中,在所述反应腔体的开口处设有第二台阶孔,所述第二台阶孔位于所述第一台阶孔的里端,所述第二台阶孔内安装有第一密封装置,以使所述第一基体与所述反应腔体在安装后处于密封状态。

[0012] 在其中一个示例中,所述反应腔体的开口处设有第三台阶孔,所述光学窗口片安装在所述第三台阶孔内,并且,在所述第三台阶孔的外端面设有第二法兰盘,所述第二法兰

盘通过紧固件固设于所述反应容器上。

[0013] 在其中一个示例中,在所述反应腔体的开口处设有第四台阶孔,所述第四台阶孔位于所述第三台阶孔的里端,所述第二台阶孔内安装第二有密封装置,以使所述光学窗口片与所述反应腔体在安装后处于密封状态。

[0014] 在其中一个示例中,在所述第二法兰盘上设有观察通孔,所述观察通孔垂直于所述光学窗口片。

[0015] 本发明的有益效果是:本发明将电化学测量装置和拉曼光谱测量装置同时安装在高温高压反应容器上,二者的联合不仅可以了解电极/电解质溶液界面的结构、电极过程动力学性质,还可以鉴定参与电化学过程的分子物种,研究电极表面吸附物种的取向和键接,确定表面膜组成和厚度等。

[0016] 此外,本测量系统在测试前先通过紧箍件的预紧,使绝缘套、第二基体和工作电极达成初始密度;在电化学测试过程中,藉由反应釜水热体系的流体压力作用,尤其是流体与绝缘套的外表面接触并挤压绝缘套,使得绝缘套更加紧密的包裹第二基体和工作电极,进而实现高温高压水热体系下的水压密封。该系统与现有技术相比主要有优点:1、结构简单可靠,系统发生泄漏风险较低,实验成功率高;2、以热密封方式进行电极密封,高温高压容腔体内的温度梯度小,且可通过选择合适的密封绝缘材料使系统可在水超临界点以上的温度条件下长期工作;3、被测电极处于准等静压状态,避免了常规密封机构对被测电极造成较大差异应力导致被测电极的电化学行为偏离正常状态,从而提高了电化学测试的准确性,且该系统可用于开展易破碎脆性材料的研究,拓展了研究对象。

## 附图说明

[0017] 图1为高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统的结构示意图;

图2为图1中A-A向剖视图;

图3为图1中反应容器的结构示意图;

图4为电极基座、工作电极组件和辅助电极组件的结构示意图;

图5为图4的纵向剖视图;

图6为进样管路的端部结构图;

图7为参比电极组件的结构示意图;

附图标记说明:

10反应容器

11反应腔体,12进样通道、13流出通道,14参比通道;

20进样管路

21第一抽液泵,22阀门,23锥形体,24换热器;

30流出管路

31背压调节器;

40参比管路

41第二抽液泵;

50电极基座

51第一基体,52第二基体,53第一密封装置,54第一法兰盘;

60工作电极组件  
61工作电极,62测试端,63第一引线,64预封组件;  
641绝缘套,642保护套,643紧箍环;  
70辅助电极组件  
71辅助电极,72第二引线;  
80参比电极组件  
81参比电极,82第三引线,83三通管体,84插接头,85套筒,86锥形绝缘密封件;  
90光学窗口片,91第二法兰盘,92第二密封装置,93观察通孔。

## 具体实施方式

[0018] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0019] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0020] 请参阅图1至图7,本发明实施例一种高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统,包括反应容器10、进样管路20、流出管路30、参比管路40、电化学测量装置和拉曼光谱测量装置。

[0021] 反应容器10,是水热体系反应的主要场所。反应容器10包括反应腔体11、进样通道12、流出通道13和参比通道14,反应腔体11具有开口端,进样通道12的里端与反应腔体11相连,流出通道13的里端与反应腔体11相连,参比通道14的里端与流出通道13的中部相连。反应容器10可以采用钛材制作成型。

[0022] 进样管路20,主要用于将实验溶液输送到反应腔体11中。进样管路20的一端与进样通道12连通。在进样管路20上安装有第一抽液泵21,第一抽液泵21用于将实验溶液泵送到反应腔体11中。工作状态下,第一抽液泵21不断将实验用溶液抽送到反应腔体11中,形成流动式反应。

[0023] 在进样管路20上还安装有阀门22,可以实现物料输送的控制。在进样管路20上还安装有换热器24,可以实现对实验溶液的预加热。

[0024] 流出管路30,主要用于将反应腔体11中的溶液输送出去。流出管路30的一端与流出通道13连通。在流出管路30上安装有背压调节器31,背压调节器31用于调节反应腔体11内的溶液压力。工作状态下,反应腔体11内的溶液不断从流出管路30排出,并可用背压调节器31调节溶液压力。在流出管路30上还安装有阀门22,可以实现物料输送的控制。

[0025] 参比管路40,主要用于将参比溶液输送到流出管路30中。参比管路40的一端与参比通道14连通。在参比管路40上安装有第二抽液泵41,第二抽液泵41用于将内参比溶液泵送到流出管路30中。工作状态下,第二抽液泵41不断将参比溶液抽送到流出管路30中,并与反应腔体11流出的溶液混合。

[0026] 在参比管路40上还安装有阀门22,可以实现物料输送的控制。在参比管路40上还安装有换热器24,可以实现对参比溶液的预加热。

[0027] 在一个示例中,进样管路20与进样通道12、流出管路30与流出通道13,以及参比管路40与参比通道14的连接均采用锥形密封结构连接。例如,进样通道12的外端具有连接圆孔和锥形孔,连接圆孔位于反应容器10的端面,锥形孔与连接圆孔相通,连接圆孔设有内螺纹,进样管路20的连接端具有锥形体23,锥形体23与锥形孔匹配,当锥形体23插入到锥形孔后,通过一堵接头固定锥形体23,堵接头具有贯通的内孔和外螺纹,堵接头固设在连接圆孔内,而连接管路穿设在堵接头上的内孔中。

[0028] 流出管路30与流出通道13、参比管路40与参比通道14的连接结构均同进样管路20与进样通道12的一样。该种结构连接牢靠,密封效果较好。

[0029] 电化学测量装置,主要用于对水热体系进行电化学测量。包括电极基座50、工作电极组件60、辅助电极组件70和参比电极组件80。

[0030] 电极基座50,安装在反应容器10上。电极基座50包括第一基体51和第二基体52,第二基体52连接在第一基体51上。在一个示例中,第二基体52垂直连接在第一基体51上,第二基体52和第一基体51可以一体制作成型,第一基体51用于安装在反应容器10上,而第二基体52用于伸入到反应腔体11内。在电极基座50上设有通孔,该通孔贯穿第一基体51和第二基体52。电极基座50的材料可以选用氧化铝陶瓷。

[0031] 在反应腔体11的开口处设有第一台阶孔,第一基体51安装在第一台阶孔内,并且,在第一基体51的外端面设有法兰盘,法兰盘通过紧固件固设于反应容器10上,紧固件可以是螺栓。

[0032] 为了达成电极基座50与反应容器10的密封效果,在反应腔体11的开口处设有第二台阶孔,第二台阶孔位于第一台阶孔的下方,在第二台阶孔内安装有第一密封装置53,以使第一基体51与反应腔体11在安装后处于密封状态。第一密封装置53可以为空心金属密封圈。固定时,第二台阶孔的直角两面均抵靠在密封圈上,进而实现可靠的密封连接。

[0033] 工作电极组件60,用于获取反应腔体11内溶液的第一信号。工作电极组件60包括工作电极61、第一引线63和预封组件64。

[0034] 工作电极61安装在第二机体的端部。工作电极61具有测试端62,该测试端62为工作电极61与第二基体52相近一端的另一相对端,测试端62可以是端面,也可以是预定长度的部分工作电极61。工作状态下,测试端62位于反应釜内的水热体系中,并与流体接触,从而获取测试信号。工作电极61的材质可以为天然的单晶或块状导电性矿物,例如黄铁矿。工作电极61起到电化学测试的作用。

[0035] 第一引线63,用于引出测试信号。第一引线63的一端与工作电极61接触相连,另一端穿过电极基座50上的通孔后向外延伸。第一引线63可以为0.5mm的金丝。第一引线63上也可以套设绝缘陶瓷管,以起到绝缘保护的作用,避免与电极基座50直接接触,从而影响到测试的准确性。

[0036] 预封组件64,起到初步密封固定工作电极61的作用。预封组件64包括绝缘套641、保护套642和紧箍环643。绝缘套641套在第二基体52和工作电极61的外环面上,使第二基体52、工作电极61的外环面与外界隔离。绝缘套641的形状为筒状。工作状态时,绝缘套641包裹在第二基体52和工作电极61的外环面上,使第二基体52和工作电极61整体形成为一个完



整的电极。绝缘套641的材质可以为聚四氟乙烯或者滑石或者氮化硼或者叶蜡石。

[0037] 保护套642套在绝缘套641的绝缘套641外,起到保护绝缘套641的作用。保护套642的材质可以为金属材质,例如铜。紧箍件套设于保护套642的外表面上。紧箍件可以为紧箍环643,紧箍环643与绝缘套641为过盈连接,以给保护套642和绝缘套641预压力,进而使保护套642、绝缘套641、第二基体52和工作电极61形成为固定整体。紧箍环643可以是整体的环状结构,也可以是条状结构,可将其捆扎在保护套642外。紧箍环643的材质可以为铝材。也可以为其他的金属材料。紧箍环643的数量也可以为多个,例如2个、3个,分别紧箍在保护套642的不同部位。

[0038] 保护套642靠近第一基体51端的外壁厚度大于靠近工作电极61端的外壁厚度,并且从工作电极61端向第一基体51端逐渐过渡,紧箍件为两个,分别套设在保护套642的两端。测试时,可以将一个内径稍大的紧箍环643从工作电极61端穿入并逐渐向第一基体51端移动,并使紧箍环643最终固定在保护套642上靠近第一基体51的端部,再将另一个内径稍小的紧箍环643从工作电极61端穿入,并固定于工作电极61端外的保护套642外。该种结构可以避免紧箍环643在穿设过程中挤压被工作电极61,从而导致电极测试不准确的问题。此外,由于保护套642的两端各安装一个紧箍环643,也能有效保证被工作电极61的密封性。

[0039] 工作电极61和第二基体52均为外径相同的圆柱状,绝缘套641为筒状,该种结构能够提高水热体系中流体的挤压密封效果。

[0040] 辅助电极组件70,用于获取反应腔体11内溶液的第二信号。包括辅助电极71和第二引线72。

[0041] 辅助电极71安装在第一基体51的表面,并环绕在工作电极61的外围;在第一基体51上设有通孔,该通孔与安装第一引线63的通孔不同。第二引线72的一端与辅助电极71相连,另一端穿过从该通孔穿过第一基体51后向外延伸。第二引线72上也可以套设绝缘陶瓷管,以起到绝缘保护的作用,避免与第一法兰盘54直接接触,从而影响到测试的准确性。辅助电极71可以为铂电极,其由电极基座50第二基体52表面上涂覆的环状铂浆烧结而成,并通过电极基座50第一基体51内部烧结的铂丝与第二引线72相连。

[0042] 参比电极组件80,主要用于获取反应溶液的参比信号。包括参比电极81和第三引线82。

[0043] 参比电极81安装在参比管路40上,第三引线82的一端与参比电极81相连,另一端向外延伸。参比电极81为常规外置式参比电极81。

[0044] 具体的,在参比管路40上设有三通接头,三通接头的两个进出口分别与两侧参比管路40连接,而第三个进出口用于安装参比电极81,三通接头包括三通管体83和插接头84,插接头84具有贯通的内孔,插接头84固设在三通管体83的进出口上,例如在进出口上设有内螺纹,在插接头84上设有外螺纹,可将插接头84通过螺纹连接固定在三通管体83上。

[0045] 在插接头84的内孔中安装有套筒85和双锥形绝缘密封件86,套筒85安装在插接头84的内孔中,套筒85靠近进出口的内端为锥形孔,在锥形孔内安装有双锥形绝缘密封件86,双锥形绝缘密封件86的材料可以为聚四氟乙烯。参比电极81固设在双锥形绝缘密封件86内,并且其延伸到三通管体83的内部,以跟参比溶液接触,参比电极81的材质可以为银/氯化银电极丝。第三引线82的内端与参比电极81连接,第三引线82可以是银丝。

[0046] 拉曼光谱测量装置,主要用于分析高温高压水热体系中的具体分子表征。包括光

学窗口片90和拉曼光谱仪。

[0047] 光学窗口片90,安装在反应腔体11的一端开口上,并且,光学窗口片90与电极基座50相对设置。光学窗口片90可以是蓝宝石、金刚石薄片。

[0048] 在反应腔体11的开口处设有第三台阶孔,光学窗口片90安装在第三台阶孔内,并且,在光学窗口片90的外端面设有第二法兰盘91,第二法兰盘91通过紧固件固设于反应容器10上,紧固件可以是螺栓。

[0049] 为了提高光学窗口片90与反应容器10的密封效果,在反应腔体11的开口处设有第四台阶孔,第四台阶孔位于第三台阶孔的里端,在第四台阶孔内安装有第二密封装置92,以使光学窗口片90与反应腔体11在安装后处于密封状态。第二密封装置92可以为空心金属密封圈。固定时,第四台阶孔的直角两面均抵靠在密封圈上,进而实现可靠的密封连接。

[0050] 在第二法兰盘91上设有观察通孔93,观察通孔93垂直于光学窗口片90,并且,观察通孔93的与工作电极61正对,拉曼光谱仪的拉曼探头通过该观察通孔93朝向反应腔体11中。工作时,激光信号由拉曼光谱仪的拉曼探头发射,透过光学窗口片90聚焦在反应腔体11内部的样品表面上,拉曼散射信号再透过光学窗口片90,由拉曼探头接收,并传回拉曼光谱仪进行分析处理。

[0051] 上述高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统的使用方法包括:

#### 一、安装工作电极61和辅助电极71

1、将第一引线63穿过电极基座50后与工作电极61的一端相连;2、将绝缘套641套设在第二基体52和工作电极61的外环面上;3、将保护套642套在绝缘套641外;4、将紧箍件套设于绝缘套641的外表面上,预压使保护套642、绝缘套641、第二基体52和工作电极61初步固定达成初始密封;5、将第二引线72穿过电极基座50后与对电极相连;6、电极基座50固定安装在反应釜上,并使第二基体52、工作电极61、对电极、保护套642等延伸到反应腔体11的流体中,使工作电极61的测试端62与流体接触,使对电极与流体接触;7、测试时由第一引线63和第二引线72将测试信号引出测量。

#### [0052] 二、安装参比电极81

将参比电极81安装在参比管路40上,测试时由第三引线82将测试信号引出测量。

#### [0053] 三、安装光学窗口和拉曼探头

将光学窗口片90安装在反应腔体11上,并与电极基座50相对。

[0054] 工作时,由进样管路20将实验溶液输送到反应容器10中,由参比管路40将参比溶液输送到流出管路30上,流出反应腔体11的溶液和参比溶液混合后由流出管路30流出。在此过程中,第一引线63、第二引线72和第三引线82分别将测试信号引出,并接入电化学工作站上相应接头进行测试。同时,可以对样品施加一个电位,同时用拉曼光谱观察样品表面的物种信息。

[0055] 上述高温高压水流体环境中的原位电化学-拉曼光谱测量系统的优点在于:本发明将电化学测量装置和拉曼光谱测量装置同时安装在反应容器10上,二者的联合不仅可以了解电极/电解质溶液界面的结构、电极过程动力学性质,还可以鉴定参与电化学过程的分子物种,研究电极表面吸附物种的取向和键接,确定表面膜组成和厚度等。

[0056] 此外,本测量系统在测试前先通过紧箍件的预紧,使保护套642、绝缘套641、第二基体52和工作电极61达成初始密封;在电化学测试过程中,藉由反应釜水热体系的流体压

力作用,尤其是流体与保护套642的外表面接触并挤压保护套642,使得保护套642、绝缘套641更加紧密的包裹第二基体52和工作电极61,进而实现高温高压水热体系下的水压密封。该种结构与现有技术相比主要有优点:1,结构简单可靠,系统发生泄漏风险较低,实验成功率高;2,以热密封方式进行电极密封,高温高压容腔体内的温度梯度小,且可通过选择合适的密封绝缘材料使系统可在水超临界点以上的温度条件下长期工作;3,被测电极处于准等静压状态,避免了常规密封机构对被测电极造成较大差异应力导致被测电极的电化学行为偏离正常状态,从而提高了电化学测试的准确性,且该系统可用于开展易破碎脆性材料的研究,拓展了研究对象。

[0057] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

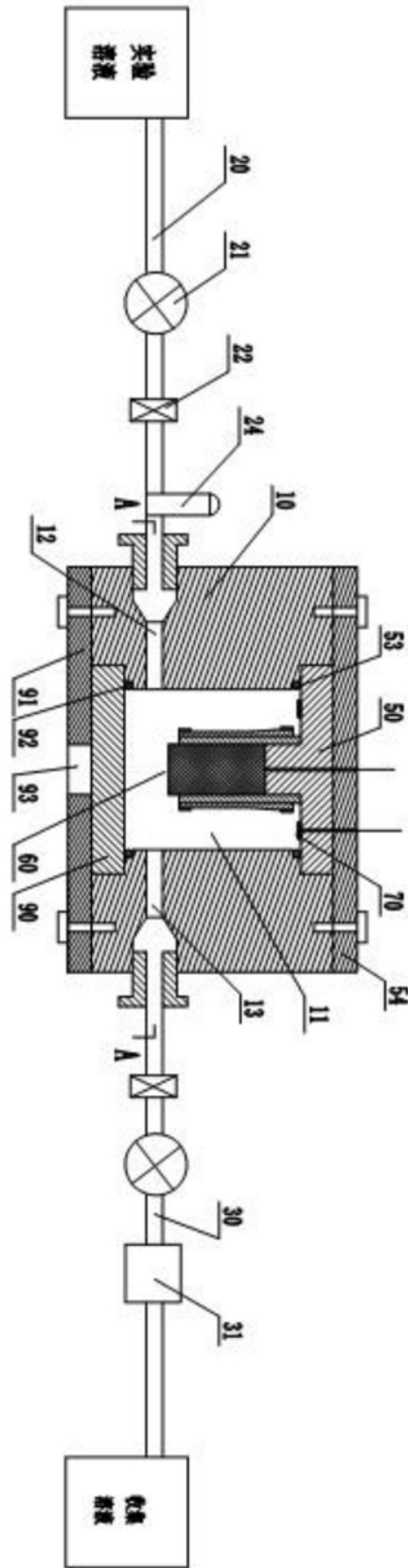


图1

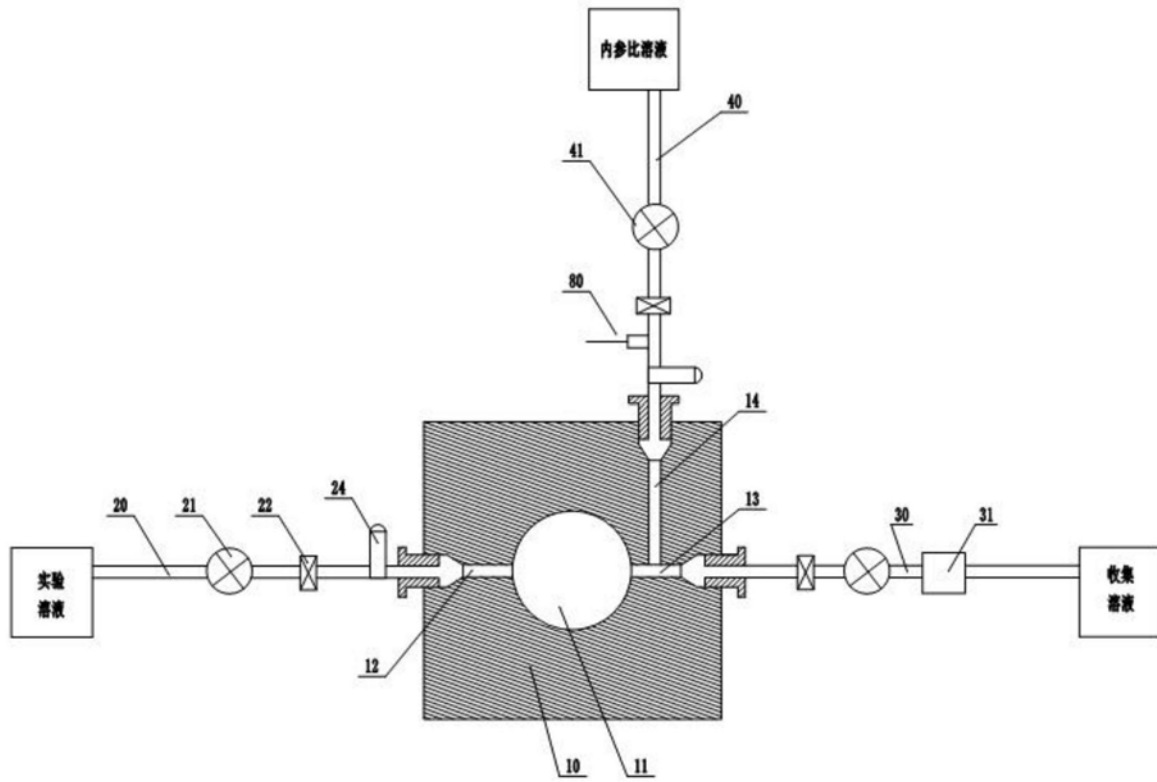


图2

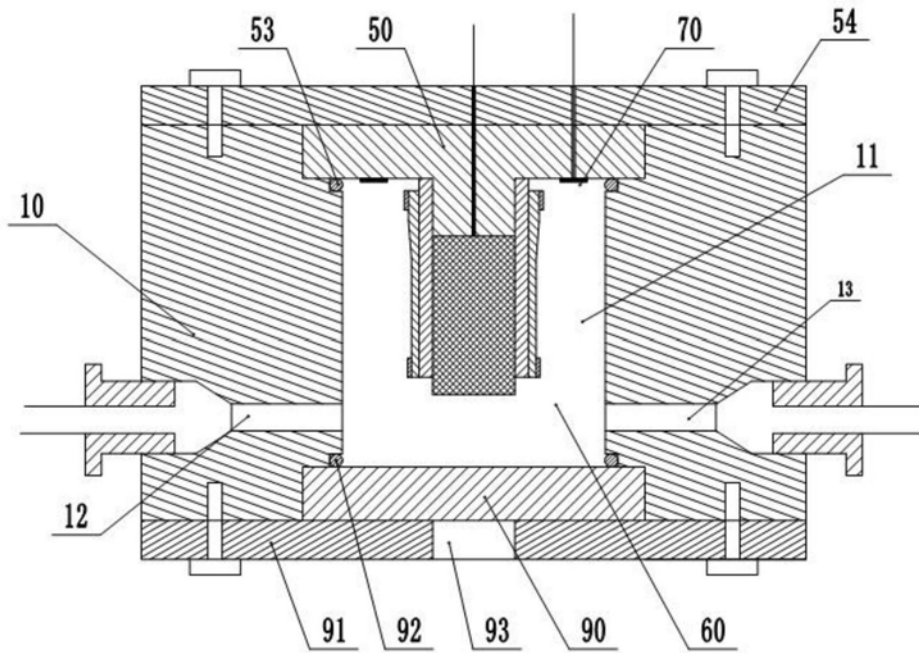


图3

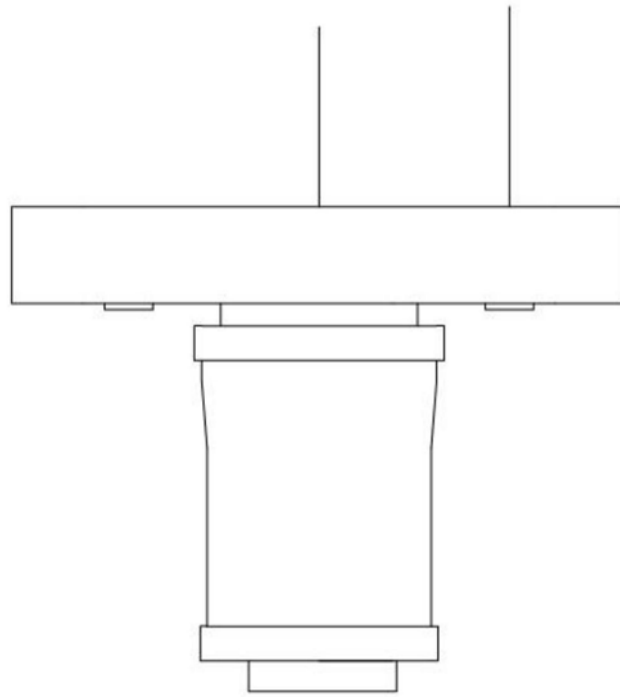


图4

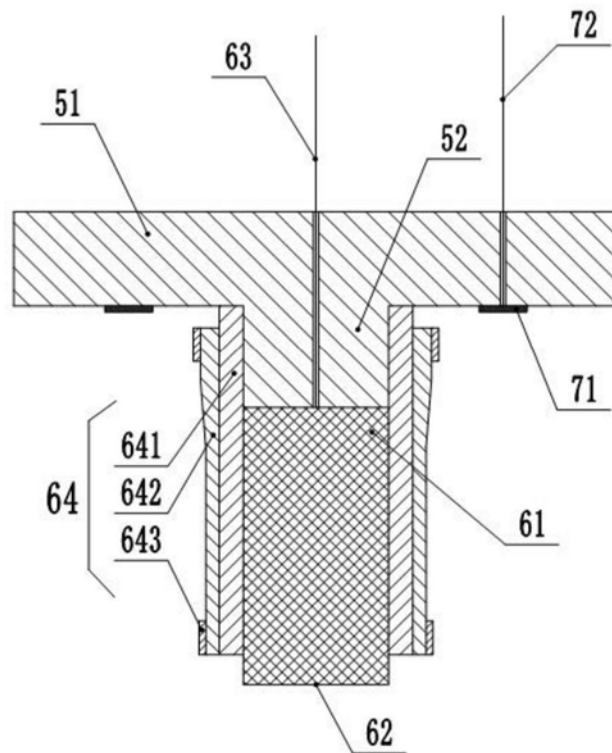


图5

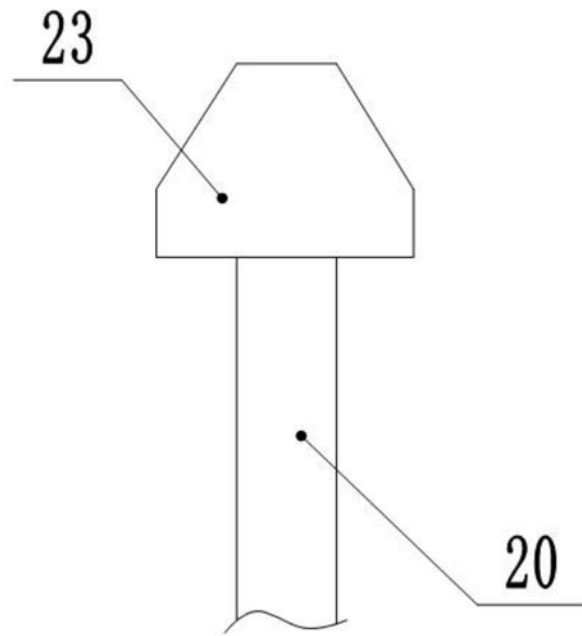


图6

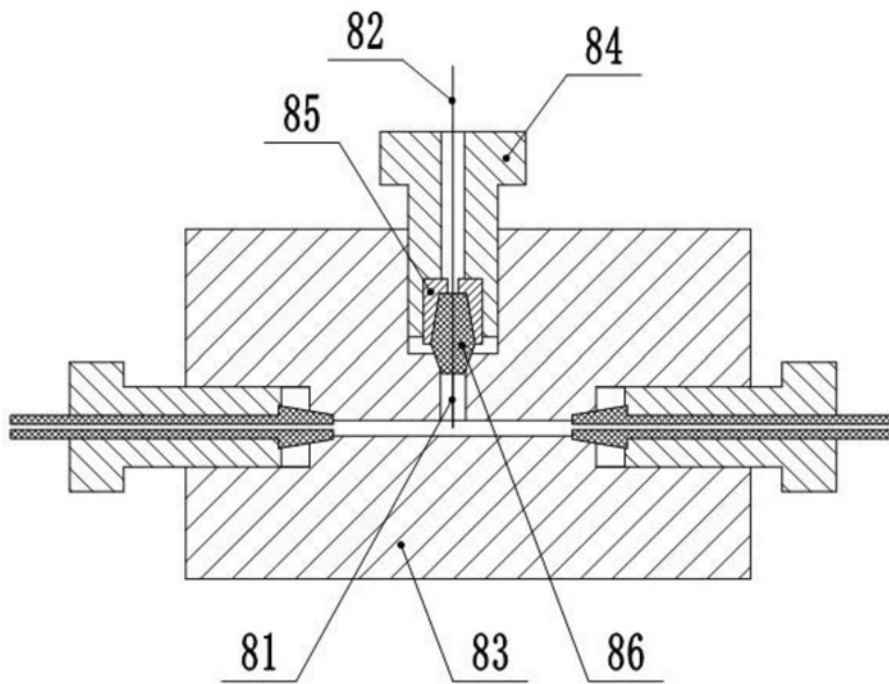


图7