



(21) 申请号 202110548169.0

审查员 张楠喆

(22) 申请日 2021.05.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113252755 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(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 林森 李和平 刘庆友 白明雄

(74) 专利代理机构 成都知棋知识产权代理事务

所(普通合伙) 51325

专利代理师 马超前

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

C01G 49/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法,该方法包含:(1)重结晶处理:将高纯四氧化三铁粉体放入石英管中,并置于一端封口的纯镍管中,加入少量水后将纯镍管另一端焊接密封,然后置于加热炉中,在550~650℃下进行重结晶;(2)将经重结晶处理后的四氧化三铁粉体在0.5MPa条件下压成四氧化三铁圆柱体,用铂箔包裹;(3)将氯化钠研磨成200目以上的粉末并烘干;(4)制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体;(5)将圆柱体放入高压组装块内,利用大腔体压力机,进行加温加压烧结;(6)经机械加工为圆柱体并打磨抛光,得高纯致密磁铁矿电极。本发明的制备方法能够得到高纯致密磁铁矿电极,具有很好的强度。

1. 一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,该方法包含:

(1) 高纯四氧化三铁粉体的重结晶处理:将高纯四氧化三铁粉体放入石英管中,并置于一端封口的纯镍管中,加入0.1~0.5mL的水后将纯镍管另一端焊接密封,然后置于加热炉中,在550~650℃下进行5~10天重结晶处理,之后取出粉体,并进行干燥;其中,所述高纯四氧化三铁粉体的纯度为99%;

(2) 将经重结晶处理后的四氧化三铁粉体在1MPa条件下压成四氧化三铁圆柱体,用铂箔、金箔或银箔包裹;

(3) 将氯化钠研磨成200目以上的粉末并烘干;

(4) 用烘干后的氯化钠粉末制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体;

(5) 将内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内,进行加温加压烧结;

(6) 烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体经机械加工为圆柱体并打磨抛光,得高纯致密磁铁矿电极。

2. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(1)中,干燥条件为:30~60℃下,5~30min。

3. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(3)中,将氯化钠的粉末于150℃烘干2h。

4. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(4)中,制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体的方法为:将氯化钠粉末在粉末压片机中压成圆柱状,然后将用铂箔包裹的四氧化三铁圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置,再加入氯化钠粉末覆盖,在粉末压片机中1MPa条件下压实,得到内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体。

5. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(5)中,将内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内,其实现方法包含:

(5.1) 选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

(5.2) 在通孔内套一个圆形的不锈钢加热炉;

(5.3) 在不锈钢加热炉中间放置内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体样品;

(5.4) 将圆形不锈钢加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

6. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(5)中,所述加温加压烧结为,将高压组装块放入6*600t六面顶压机中加温加压烧结,设定压力为0.2~2.0GPa,设定温度为200~700℃,反应时间10~90min。

7. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(5)中,所述高压组装块内设置有热电偶。

8. 根据权利要求1所述的高纯致密磁铁矿电极的制备方法,其特征在于,在步骤(6)中,烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体经机械加工为圆柱体并打磨抛光,包含:

(6.1) 将烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体用AB胶粘在钛棒上;

(6.2) 用磨床将烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体加工成圆柱;

(6.3) 将圆柱的端面抛光;

(6.4) 将抛光后的圆柱体在丙酮中超声清洗10~20min,自然晾干后放入惰性气体氛围或真空环境中保存。

一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磁铁矿电极的制备方法,具体涉及一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法。

背景技术

[0002] 磁铁矿是自然界中最重要的含铁矿物,磁铁矿的溶解演化过程涉及到铁元素的地球化学循环,是重要的地球化学过程。在金属腐蚀和防护研究领域,磁铁矿是铁基合金发生腐蚀后的重要产物,它对于延缓金属的腐蚀有重要的作用,因此,磁铁矿溶解、演化过程在金属腐蚀和防护领域是一个备受关注的课题。

[0003] 天然磁铁矿中含有很多杂质,如钒、钛等元素经常掺杂在磁铁矿晶格中,此外,磁赤铁矿、硫化物也常与磁铁矿共生,且难以区分筛选。磁铁矿中的掺杂元素以及共生矿物间的原电池化学作用会对磁铁矿溶解演化过程造成干扰,对实验结果造成极大的影响。因此,高纯磁铁矿电极的制备成为电化学腐蚀研究的必要条件。然而,极难找到纯度很高的天然块体磁铁矿作为研究对象。此外,磁铁矿硬度较大,性脆,延展性差,难以加工成电化研究所需要的电极。

[0004] 已有的磁铁矿块状电极制备技术是在常压下进行高温烧结或者对天然磁体矿块体进行加工成形。常压下高温烧结的磁铁矿电极具有较大的孔隙率,强度差,易碎。由于其较大的孔隙率,水可经孔隙渗入磁铁矿内部,一方面会形成缝隙腐蚀,干扰电化学实验结果,另一方面高压水会通过电极内部孔隙发生泄漏,无法进行高压水热条件下的电化学实验。此外,天然磁铁矿块体常与其它矿物共生,或者晶格中掺杂其它元素,均影响了电化学测试结果的准确性,且天然磁铁矿块体中常常发育有孔隙,高压下也会发生流体的泄漏。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法,解决了现有的磁铁矿电极因纯度低、孔隙率高、强度差而带来的电化学结果准确性差,且无法应用在高压水热环境中的问题,能够得到高纯致密磁铁矿电极,且具有很好的强度。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法,该方法包含:

[0007] (1) 高纯四氧化三铁粉体的重结晶处理:将高纯四氧化三铁粉体放入石英管中,并置于一端封口的纯镍管中,加入0.1~0.5mL的水(加水的目的是提供水蒸气,水的量需要控制,加入过多的水会导致镍管内压力过大,使镍管爆裂)后将纯镍管另一端焊接密封,然后置于加热炉中,在550~650℃下进行5~10天重结晶处理,之后取出粉体,并进行干燥;其中,所述高纯四氧化三铁粉体的纯度为99%(含有少量 Fe_2O_3 杂质);石英管未封闭,其作用是防止粉体与镍管直接接触,避免镍元素进入磁铁矿晶格,重结晶之后的粉体经粉晶XRD测试,其图谱中无杂峰;

[0008] (2) 将经重结晶处理后的四氧化三铁粉体在1MPa条件下压成四氧化三铁圆柱体,

用铂箔、金箔或银箔包裹；采用铂箔、金箔或银箔（惰性金属）隔离磁铁矿与传压介质，防止磁铁矿在高温环境（后续的烧结过程）下发生反应；

[0009] (3) 将氯化钠研磨成200目以上的粉末并烘干；

[0010] (4) 用烘干后的氯化钠粉末制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体；

[0011] (5) 将内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内，进行加温加压烧结；

[0012] (6) 烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体经机械加工为圆柱体并打磨抛光，得高纯致密磁铁矿电极。

[0013] 优选地，在步骤(1)中，干燥条件为：30~60℃下，5~30min。

[0014] 优选地，在步骤(3)中，将氯化钠的粉末于150℃烘干2h。

[0015] 优选地，在步骤(4)中，制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体的方法为：将氯化钠粉末在粉末压片机中压成圆柱状，然后将用铂箔包裹的四氧化三铁圆柱体放在氯化钠圆柱体（氯化钠作为传压介质，提供一个准等静压的环境）上表面的中间位置，再加入氯化钠粉末覆盖，在粉末压片机中1MPa条件下压实，得到内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体。

[0016] 优选地，在步骤(5)中，将内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内，其实现方法包含：

[0017] (5.1) 选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个圆形通孔；

[0018] (5.2) 在通孔内套一个圆形的不锈钢加热炉；

[0019] (5.3) 在不锈钢加热炉中间放置内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体样品；

[0020] (5.4) 将圆形不锈钢加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0021] 优选地，在步骤(5)中，所述加温加压烧结为，将高压组装块放入6*600t六面顶压机中加温加压烧结，设定压力为0.2~2.0GPa，设定温度为200~700℃，反应时间10~90min。

[0022] 优选地，在步骤(5)中，所述高压组装块内设置有热电偶。

[0023] 优选地，在步骤(6)中，烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体经机械加工为圆柱体并打磨抛光，包含：

[0024] (6.1) 将烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体用AB胶粘在钛棒上；

[0025] (6.2) 用磨床将烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体加工成圆柱；

[0026] (6.3) 将圆柱的端面抛光；

[0027] (6.4) 将抛光后的圆柱体在丙酮中超声清洗10~20min，自然晾干后放入惰性气体氛围或真空环境中保存。

[0028] 本发明的高纯致密磁铁矿电极的制备方法，解决了现有的磁铁矿电极因纯度低、孔隙率高、强度差而带来的电化学结果准确性差、可加工性差且无法应用在高压水热环境中的问题，具有以下优点：

[0029] 本发明在高温高压的条件下，以高纯四氧化三铁粉体为原料，通过固相扩散反应的重结晶方法，消除晶体颗粒间的界面，让晶体颗粒长大，使四氧化三铁粉体形成块材，并在四氧化三铁稳定存在的压力和温度范围（加温加压烧结步骤）内，达到所需的强度，并将其加工成形，成功制备出高纯致密磁铁矿电极，解决了现有的磁铁矿电极因纯度低、孔隙率

高、强度差而带来的电化学结果准确性差、无法应用在高压水热环境中的问题。本发明中的磁铁矿电极高纯、致密、强度高，避免了缝隙腐蚀和原电池作用的发生，提高了电化学测试准确度，且可用来进行高压水热条件下的电化学实验，目前已经在高压水热电化学实验中成功应用。

具体实施方式

[0030] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0031] 实施例1

[0032] 一种高纯致密磁铁矿电极的制备方法，包含：

[0033] (1) 将商品高纯四氧化三铁粉体进行重结晶处理，除去三氧化二铁杂质，并改善结晶程度；重结晶的处理方法为：将商品高纯四氧化三铁粉体放入石英管中，并置于一端封口的纯镍管中，加入少量水后将纯镍管另一端焊接密封，然后置于加热炉中，在550~650℃下进行5-10天重结晶处理，之后取出粉体，并在真空干燥箱内烘干保存备用；重结晶之后的粉体经粉晶XRD测试，其图谱中无杂峰；

[0034] (2) 称取重结晶处理后的四氧化三铁粉体0.6~0.8g，在粉末压片机中1MPa条件下压成四氧化三铁圆柱体后用铂箔包裹；

[0035] (3) 将氯化钠研磨成200目以上的粉末，置于烘箱中150℃温度烘干2小时；

[0036] (4) 用烘干后的氯化钠粉末制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体；

[0037] (5) 将内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内，进行加温加压烧结；

[0038] (6) 烧结完成后的样品经机械加工为圆柱体并打磨抛光，即得高纯致密磁铁矿电极。

[0039] 上述步骤(1)中，烘干条件为：30~60℃下，5~30min。

[0040] 本发明在四氧化三铁稳定存在的压力和温度范围内，通过固相扩散反应的重结晶方法，消除晶体颗粒间的界面，让晶体颗粒长大。

[0041] 上述步骤(4)中，制备内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体的方法为：将氯化钠粉末在粉末压片机中压成圆柱状，然后将用铂箔包裹的四氧化三铁圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置，再加入氯化钠粉末覆盖，在粉末压片机中1MPa条件下压实，得到内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体。

[0042] 上述步骤(5)中，将内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体放入高压组装块内，其实现方法包含：

[0043] (5.1) 选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个圆形通孔；

[0044] (5.2) 在通孔内套一个圆形的不锈钢加热炉；

[0045] (5.3) 在不锈钢加热炉中间放置内含四氧化三铁圆柱体的氯化钠圆柱体样品；

[0046] (5.4) 将圆形不锈钢加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0047] 上述步骤(5)中，加温加压烧结为，将高压组装块放入6*600t六面顶压机中加温加

压烧结,设定压力为0.2~2.0GPa,设定温度为200~700℃,反应时间10~90min。

[0048] 上述步骤(5)中,高压组装块内设置有热电偶。

[0049] 上述步骤(6)中,烧结完成后的样品经机械加工为圆柱体并打磨抛光即得高纯致密磁铁矿电极,其包含:

[0050] (6.1) 将烧结完成后的高纯致密磁铁矿块体用AB胶粘在钛棒上;

[0051] (6.2) 用磨床将烧结完成后的磁铁矿块体加工成圆柱;

[0052] (6.3) 将圆柱的端面抛光;

[0053] (6.4) 将抛光后的圆柱体在丙酮中超声清洗10~20min,自然晾干后放入惰性气体氛围或真空环境中保存备用。

[0054] 使用电子密度计(DH-1200,DAHON,日本)测量了制得的样品的密度为 $5.196 \pm 0.012 \text{g/cm}^3$,接近其理论密度。

[0055] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。