



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116106209 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 12

(21) 申请号 202310121095.1

(22) 申请日 2023.02.16

(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 岑凌 刘庆友 王帅

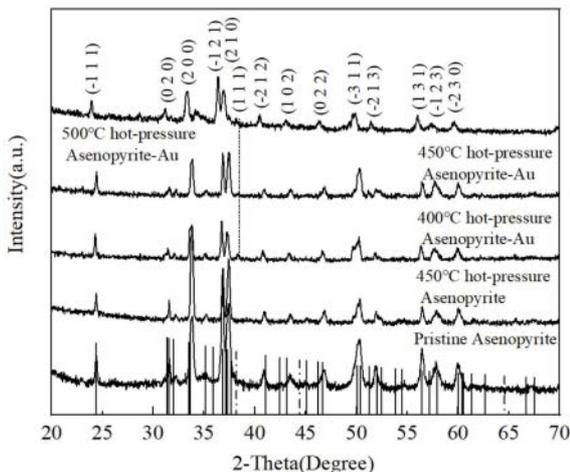
(74) 专利代理机构 北京盛广信合知识产权代理有限公司 16117
专利代理师 李娜

(51) Int. Cl.
G01N 17/02 (2006.01)
G01N 27/30 (2006.01)
B22F 1/12 (2022.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称
一种含金毒砂电极及其制备方法

(57) 摘要
本发明公开了一种含金毒砂电极及其制备方法，涉及含金毒砂制备技术领域。本发明以毒砂和金粉为原料，通过高温高压烧结，合成高纯、高致密和高导电性的块状含金毒砂，解决了现有的含金毒砂高脆性，延展性差以及电阻率较高等问题。本发明制备的毒砂矿物电极具备良好的致密性，能满足高温高压条件需求，为研究高温高压下毒砂矿物电化学腐蚀以及含金毒砂的成矿的过程提供了可能。



1. 一种含金毒砂电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将毒砂与金粉混合,将得到的混合物压制成型,并利用银箔包裹,得到银箔包裹成型混合物,之后利用氯化钠制备内含银箔包裹成型混合物的组合体,烧结,得到所述含金毒砂电极。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述毒砂为 $\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.01}\text{S}_{0.97}$,目数为200目以上,纯度 $\geq 99\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金粉粒径为 $5.5-9.0\mu\text{m}$,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述毒砂与金粉的质量比为9:1。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氯化钠在200目以上。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述压制成型的压力为5Mpa。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述烧结温度为 $400-500^\circ\text{C}$,压力为1Gpa,时间为220min。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述烧结温度为 400°C ,压力为1Gpa,时间为220min。

9. 如权利要求1-8任一项所述制备方法制备得到的含金毒砂电极。

一种含金毒砂电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含金毒砂制备技术领域,特别是涉及一种含金毒砂电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 毒砂(FeAsS),也称砷黄铁矿,是自然界中最丰富的含砷矿物之一(Silva et al., 2014),它广泛分布于金属硫化物矿床中,通常与硫化物矿物(如黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿)等矿物共生,同时,也是贵金属(如金和银)的载体矿物(Sun et al., 2001)。毒砂的风化会引起砷的释放,导致地表和地下水污染,威胁生态环境与人类的健康(Aposhian et al., 2004; Bunnell et al., 2007)。由于其电子结构(或化学键)是一种抗磁性半导体(Pearce et al., 2006),因此在风化过程中,其电化学氧化过程成为了研究的热点(Lin et al., 1996; Mikhlin et al., 2006; Deng et al., 2018)。此外,毒砂作为金矿床中常见的载金矿物(Zacharias et al., 2004),其时空分布、产状、成分、结构、赋金状态、地球化学特征等都蕴含着大量的成因信息。研究含金毒砂在高温水热体系中的电化学行为,有助于了解热液矿床的产生、组成及变化过程,并为高温湿法冶金和选矿工艺提供理论依据。因此,作为重要的载金含砷矿物,毒砂在地质、冶金、化学、环境等行业受到了广泛的关注。

[0003] 由于毒砂是自然界中重要的可见金宿主,研究含金毒砂的电化学行为对毒砂的电化学腐蚀,金的富集与活化行为都有重要的意义。同时,毒砂作为半导体矿物,金的掺入提高了毒砂的电导率,提升了毒砂作为工作电极研究电化学腐蚀过程的可靠性。如前所述,天然毒砂大多伴有其他共生的硫化物矿物,如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等。而共生的导电矿物间容易产生原电池效应,从而影响毒砂的电化学腐蚀实验结果(Urbano et al., 2008; Deng et al., 2018)。因此,需要合成高纯度的含金毒砂,以避免其他硫化物矿物的干扰。此外,为了在高温高压条件下研究含金毒砂的电化学腐蚀行为,需要毒砂具有良好的密封性能,以保证维持实验所需的高温高压状态。然而天然的含金毒砂性脆,易断裂,难以满足实验的要求。因此需要合成高纯且致密含金毒砂样品,以满足高温高压条件下研究含金毒砂各种行为的要求。

[0004] 对于合成砷黄铁矿来说,前人做了不少研究,Clark等(1960)通过研究Fe-As-S体系的相平衡关系,提出在600℃以上时,合成的毒砂具有着组成近似为 $Fe_{1.0}As_{1.1}S_{0.9}$ 的关系。Kretchmar和Scott(1976)以还原铁粉Fe和雄黄 As_4S_4 为原料,在石英管中高温加热合成毒砂,然而该反应进行得不彻底,转化率低。Wu和Delbove(1986)尝试使用Fe、As、S三种元素单质合成纯的毒砂,但最终的产物表明,磁黄铁矿先于毒砂沉淀,因此无法合成高纯的毒砂。随后,他们又以 Fe_2O_3 、As、S为原料,基于反应式(1),在500℃和0.2GPa的条件下合成毒砂,反应在不同尺寸的密封金管中进行,在反应的溶液中加入 $AuCl_3 \cdot 2H_2O$ 从而使金沉积在毒砂上,获得含金毒砂。

[0005] $Fe_2O_3(s) + 4As(s) + 2S \rightarrow 2FeAsS(s) + As_2O_3(s)$ (1)

[0006] 然而,该水热法合成的毒砂呈粉末状,最终产物三氧化二砷 As_2O_3 始终与毒砂作为主要产物存在,使得合成的毒砂不纯。在合成得到的含金毒砂中,随着As浓度的增加,Au的含量也在增加,但是Au的含量却无法定量控制。Kovalchuk等(2019)以FeAs、S和Au丝为原料,加入少量 Bi_2S_3 后,在温度为 $450^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 的 $AlCl_3/KBr/KI$ 熔体中进行的。这个方法得到的含金毒砂同样会有引入的Al,K,Br,I等杂质,同时,金的含量也无法定量控制。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种含金毒砂电极及其制备方法,以解决上述现有技术存在的问题,从而制备得到高纯、致密且性能优异的含金毒砂电极。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0009] 本发明提供一种含金毒砂电极的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 将毒砂与金粉混合,将得到的混合物压制成型,并利用银箔包裹,得到银箔包裹成型混合物,之后利用氯化钠制备内含银箔包裹成型混合物的组合体,烧结,得到所述含金毒砂电极。烧结完成后,去除表面银箔并进行打磨抛光处理。

[0011] 进一步地,所述毒砂为 $Fe_{1.00}As_{1.01}S_{0.97}$,目数为200目以上,纯度 $\geq 99\%$ 。

[0012] 进一步地,所述金粉粒径为 $5.5-9.0\mu m$,纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0013] 进一步地,所述毒砂与金粉的质量比为9:1。

[0014] 进一步地,所述氯化钠在200目以上。氯化钠还经烘干处理;优选的烘干温度为 $100^{\circ}C$,时间为5小时。

[0015] 进一步地,所述压制成型的压力为5Mpa;优选压制时间为2min。

[0016] 进一步地,所述烧结温度为 $400-500^{\circ}C$,压力为1Gpa,时间为220min。

[0017] 更进一步地,所述烧结温度为 $400^{\circ}C$,压力为1Gpa,时间为220min。

[0018] 烧结过程中,叶腊石作为传压介质,不锈钢片作为加热片。

[0019] 本发明还提供上述制备方法制备得到的含金毒砂电极。

[0020] 本发明提出了一种通过高温高压烧结,合成高纯且致密的块状含金毒砂的方法。本发明运用密度仪、电化学实验方法、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)对烧结的含金毒砂进行测定,结果表明,热压烧结的含金毒砂具有高纯度、导电性能良好,含金量可控等优点,能为高温高压下研究含金毒砂的电化学腐蚀提供合适的工作电极,同时能为高温高压下研究含金毒砂的地质过程提供高纯的样品。

[0021] 本发明公开了以下技术效果:

[0022] 本发明解决了现有含金毒砂高脆性,延展性差以及毒砂与其他硫化物矿物共生,导致影响电化学腐蚀结果等问题,制备得到高纯度含金毒砂电极,具有良好的保压性能。

[0023] 本发明制备的毒砂矿物电极具备良好的致密性,能满足高温高压条件需求,为研究高温高压下毒砂矿物电化学腐蚀以及含金毒砂的成矿的过程提供了可能。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获

得其他的附图。

[0025] 图1为热压烧结样品组装示意图；其中(a)为俯视图、(b)为剖面图；

[0026] 图2为原始毒砂与烧结含金毒砂的XRD图；

[0027] 图3为400℃(a)、450℃(b)、500℃(c)烧结的含金毒砂样品和450℃(d)下热压烧结的纯毒砂样品的二次电子图谱；

[0028] 图4为400℃(a1-a4)、450℃(b1-b4)、500℃(c1-c4)下热压烧结含金毒砂样品的面扫描图。

具体实施方式

[0029] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式，该详细说明不应认为是对本发明的限制，而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0030] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式，并非用于限制本发明。另外，对于本发明中的数值范围，应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0031] 除非另有说明，否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料，但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入，用以公开和描述与本文所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时，以本说明书的内容为准。

[0032] 在不背离本发明的范围或精神的情况下，可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化，这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0033] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等，均为开放性的用语，即意指包含但不限于。

[0034] 本发明采用砷黄铁矿粉末($\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.01}\text{S}_{0.97}$)和金粉(Au)为原料，采用高温高压烧结制备得到块体致密、高纯度、导电性能良好的含金毒砂电极，该含金毒砂电极的制备方法包括以下步骤：

[0035] (1) 挑选并清洗砷黄铁矿颗粒，研磨成200目以上的粉末；

[0036] (2) 将砷黄铁矿粉末与金粉按照质量比9:1的比例混合均匀；

[0037] (3) 称取烘干后的混合粉末样品在粉末压片机中以5MPa的压力压成圆柱体后用铝箔包裹；

[0038] (4) 将氯化钠研磨成200目以上的粉末，置于烘箱中100℃温度烘干5小时，用烘干后的氯化钠粉末制备内含包裹铝箔样品的圆柱组合体；

[0039] (5) 将该圆柱组合体放入立方体状的叶腊石中，进行烧结；

[0040] (6) 烧结完毕后去除样品表面铝箔，打磨抛光后获得块状含金毒砂。

[0041] 下面结合具体实施例对本发明进行更为详细的说明。

[0042] 实施例所用原始毒砂样品产自内蒙古自治区赤峰市；金粉购于上海阿拉丁生化科

技股份有限公司,粒径为5.5-9.0 μm ,纯度为99.99%;将氯化钠研磨成200目以上的粉末,并置于烘箱中,以100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度烘干5小时后备用。

[0043] 实施例1

[0044] (1) 将原始毒砂样品进行机械性粉碎、过筛。随后,将样品在显微镜下进行挑纯,用无水乙醇超声清洗15-20分钟,取出后继续在乙醇中研磨,过筛后获得200目以上的粉末,然后置于真空箱中干燥。将烘干后的毒砂保存于真空箱中,取出少量样品进行XRD测试,确定挑选出来的样品的纯度。

[0045] (2) 将毒砂粉末(纯度99.67%)与金粉按照质量比9:1的比例混合均匀,随后取一部分混合粉末($\sim 1.4\text{g}$),用直径为6mm的粉末压片机以5Mpa的压力压制2分钟,将其压成高约8mm,直径为6mm圆柱体,并用银箔将其包裹。用烘干后的氯化钠粉末制备内含包裹银箔样品的圆柱组合体,将该圆柱组合体放入立方体状的叶腊石中,使用不锈钢片作为加热片,在DS6 \times 1400吨大腔体压机上烧结。热压烧结样品组装示意图如图1所示。烧结完毕后取出样品,去除表面的银箔,随后打磨抛光后,获得烧结后的含金毒砂。对合成的块状含金毒砂进行扫描电镜和电子探针测试及XRD测试,以确定得到的含金毒砂样品的纯度。

[0046] 为了得到性能良好的合成含金毒砂样品,本发明研究了不同的温度、压力,以及烧结时间对合成样品的影响。经过一系列研究发现,在400 $^{\circ}\text{C}$ -500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度及1GPa的压力条件下,热压烧结220分钟,得到的块状的含金毒砂样品具有良好的致密性及导电性。

[0047] 本发明选取了400 $^{\circ}\text{C}$,450 $^{\circ}\text{C}$ 和500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,热压烧结成三个含金毒砂样品。通过扫描电子显微镜的背散射图与二次电子图观察这三个样品的表面形貌。通过扫描电镜的面扫描分析三个样品的Fe,As,S,Au元素的分布。通过电子探针显微分析法测定了三个温度下烧结试样的成分变化。通过粉晶X射线衍射分析了人工提纯的毒砂烧结前后的相态。运用阿基米德排水法测定了热压烧结毒砂样品的密度。用电化学方法测定了烧结试样的电导率。

[0048] 结果:通过自动密度分析仪测得在400 $^{\circ}\text{C}$,450 $^{\circ}\text{C}$,500 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结的含金毒砂样品的密度分别为6.272 g/cm^3 ,6.259 g/cm^3 ,6.267 g/cm^3 ,相比于原始毒砂的5.923 g/cm^3 ,有较为明显的提升;用电化学方法测定了在400 $^{\circ}\text{C}$,450 $^{\circ}\text{C}$,500 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结样品的电导率分别为441.111S/m,1002.004S/m,351.865S/m,相比于原始毒砂的180.538S/m,有非常明显的提升。

[0049] Pearce等人(2006)得出的毒砂电阻率为1-100 $\Omega \cdot \text{mm}$,相比之下,本发明烧结得到的金掺杂后的毒砂电阻率降低至0.998-2.842 $\Omega \cdot \text{mm}$,说明得到含金毒砂样品具有很好的电阻率,具有作为电极材料的优异性能。

[0050] 为了确定获得的含金毒砂样品的纯度,通过粉晶X射线衍射分析了烧结前后的毒砂与含金毒砂,XRD的结果表明(图2),烧结前后毒砂与含金毒砂的衍射峰都相同,与毒砂的标准峰位一一对应,说明在烧结过程中毒砂没有发生相变或分解成其他产物,具有较高的纯度。此外,在含金毒砂的XRD图谱中新增了一个峰,这与Au的标准峰对应,说明烧结过程中金成功的掺杂进入毒砂,达到了预期的效果。

[0051] 电子探针的结果也证明了在不同温度下烧结的含金毒砂样品的纯度(表1)。从烧结样品的数据中可知,400 $^{\circ}\text{C}$,450 $^{\circ}\text{C}$ 和500 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度下,它们的化学式分别为 $\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.04}\text{S}_{0.96}$, $\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.03}\text{S}_{0.93}$, $\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.04}\text{S}_{0.91}$,烧结样品的毒砂占比最低高达98.99%。从化学式可以看出,随着烧结温度的上升,相比于原始毒砂的,As/S也在上升,随着温度的

增加呈现砷多硫少的现象,这可能是由于毒砂中的S与包裹的银箔发生了反应,生成了 Ag_2S 。

[0052] 表1原始毒砂与烧结含金毒砂的平均主要元素(wt%)组成及化学式

样品	Fe (%)	As (%)	S (%)	As/S	化学式
原始毒砂	34.279	46.432	18.962	1.045	$\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.01}\text{S}_{0.97}$
[0053] 400℃ 热压烧结含金毒砂	33.677	46.859	18.451	1.083	$\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.04}\text{S}_{0.96}$
450℃ 热压烧结含金毒砂	34.108	47.256	18.066	1.116	$\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.03}\text{S}_{0.93}$
500℃ 热压烧结含金毒砂	34.168	47.799	17.863	1.142	$\text{Fe}_{1.00}\text{As}_{1.04}\text{S}_{0.91}$

[0054] 使用扫描电子显微镜下观察烧结含金毒砂的表面形貌(图3), (a)、(b)、(c)分别对应400℃, 450℃, 500℃下热压烧结的含金毒砂样品, (d)是450℃下热压烧结的纯毒砂样品。对比四组样品可以发现, (a)样品表面几乎没有裂痕,有少量的孔洞,相对光滑平整,毒砂矿颗粒分布紧密,金成功的掺杂进了毒砂中。(b)样品上部有明显的裂纹,孔洞的分布较为密集,直径较大,金也明显的掺入了毒砂中。(c)内部有成片的孔洞相连接,金的分布相对均匀,裂痕较少,金也成功的掺杂进入了毒砂中。(d)是450℃下热压烧结的纯毒砂样品,样品表面几乎没有孔洞,且毒砂呈小颗粒状拼接在一起。说明在500℃和450℃下热压烧结的含金毒砂样品不够致密。而400℃下热压烧结块状毒砂样品表面较为光滑平整,毒砂颗粒分布紧密。

[0055] 图4为400℃ (a1-a4), 450℃ (b1-b4), 500℃ (c1-c4)下热压烧结含金毒砂样品的Fe, As, S, Au四种元素的SEM面扫描图。从图中可以看出,三个温度下烧结的样品Fe, As, S元素分布均较为均匀, Au元素倾向于聚集分布。但是,对比S元素的分布图可以发现,随着烧结温度的升高, S元素的密度在下降,这与电子探针的结果相对应。因此,在比较完电子探针, SEM二次电子图谱与SEM面扫描图谱结果后,可知在400℃下热压烧结的含金毒砂效果相对更好。相比于450℃, 500℃下烧结的样品,其电导率与密度同样优异,但是由于烧结温度较低, S元素的流失几乎可以忽略,除去金外,毒砂纯度高达98.99%。此外, 400℃下热压烧结的含金毒砂表面也相较平整光滑。

[0056] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

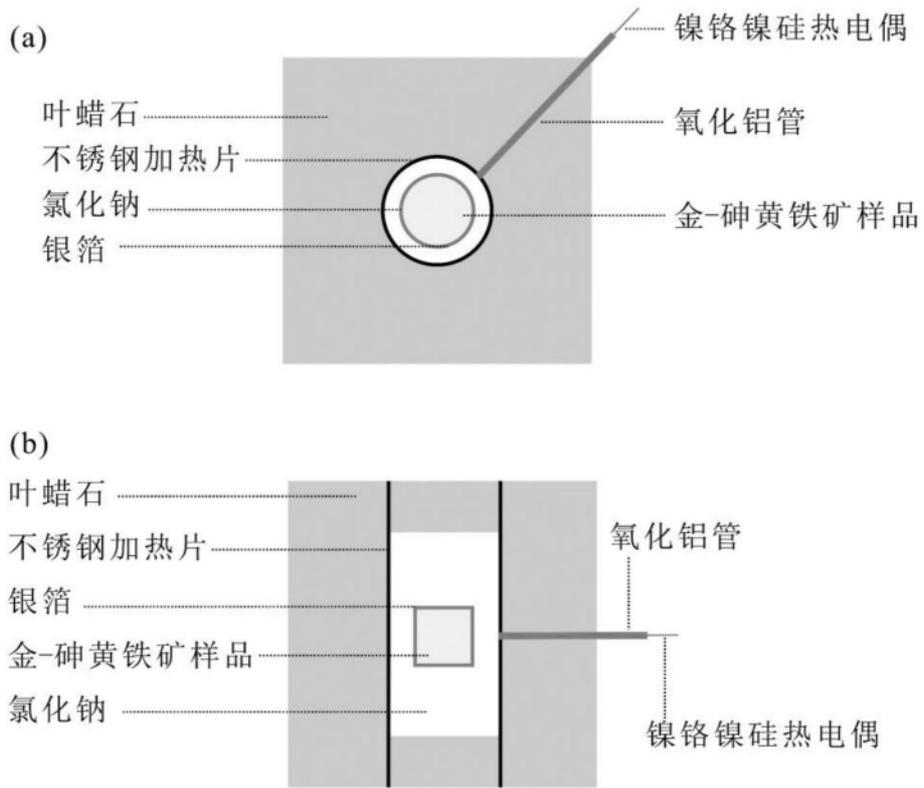


图1

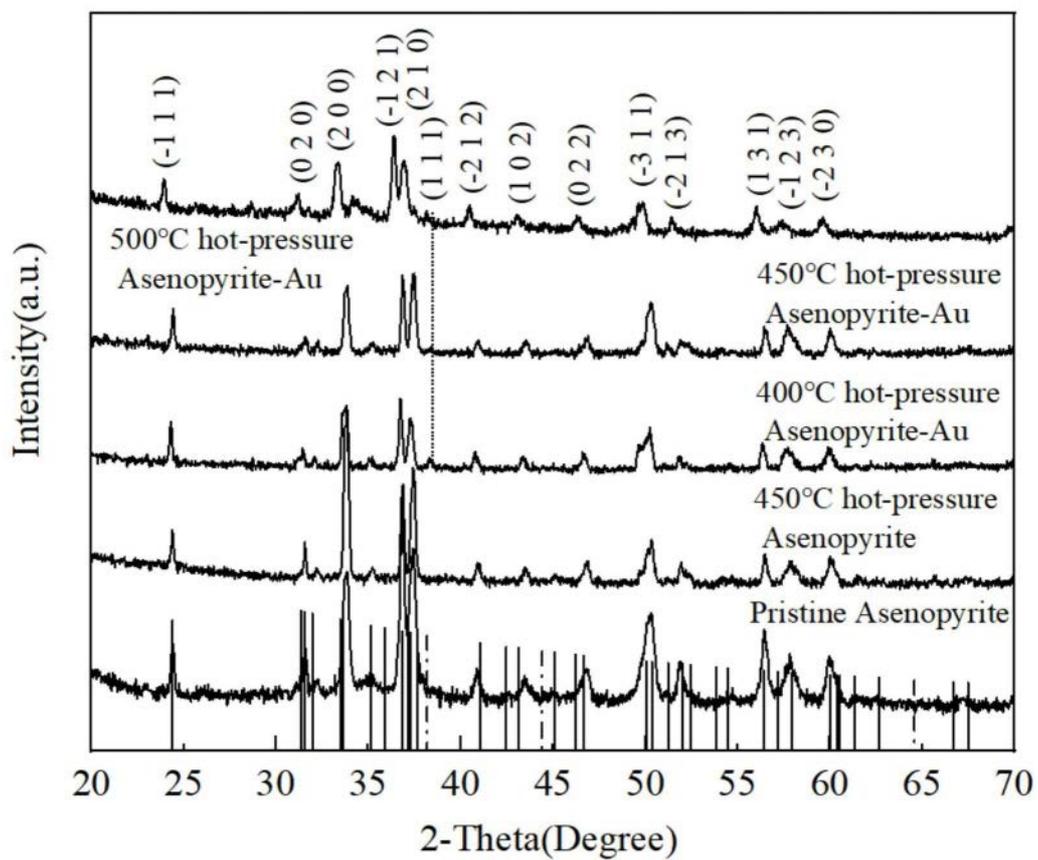


图2

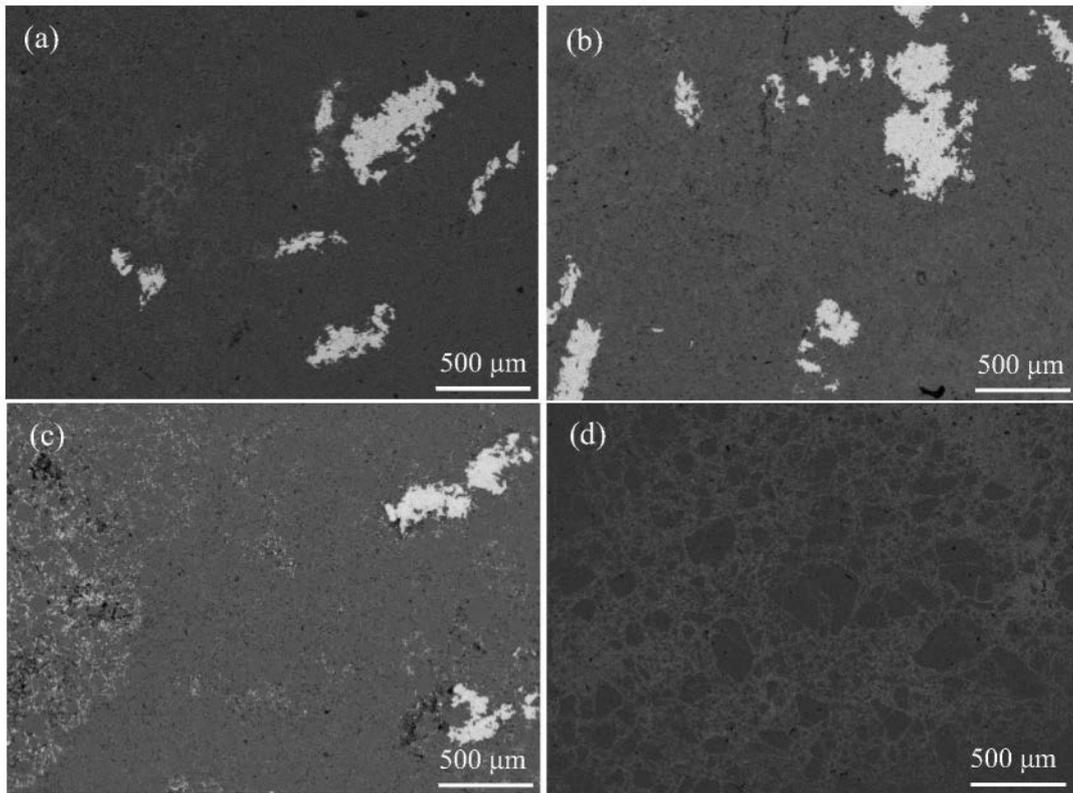


图3

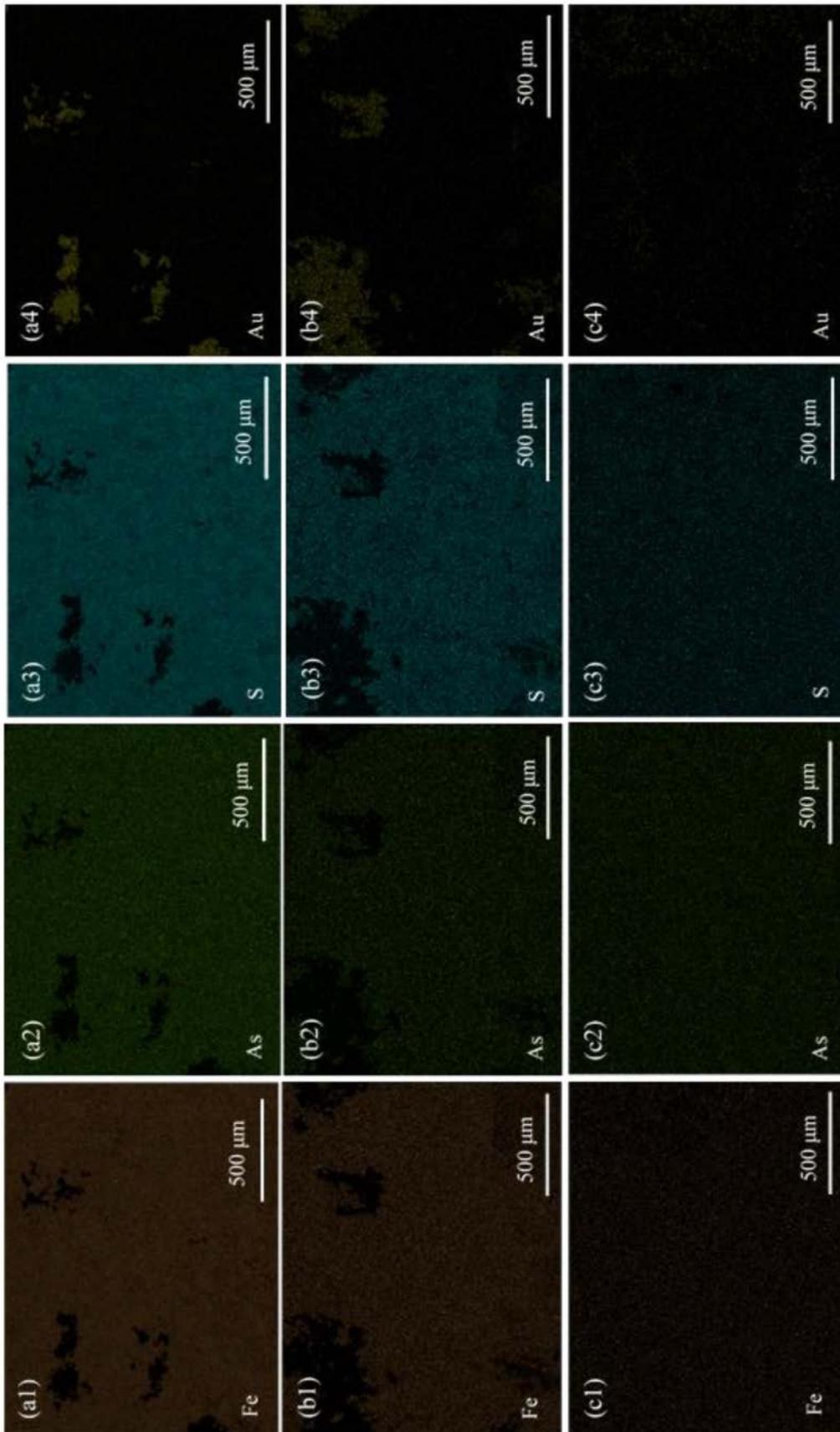


图4