



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106115791 B

(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201610470875.7

审查员 张超磊

(22)申请日 2016.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106115791 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(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 李和平 胡志明 梁文

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

(51)Int.Cl.

C01G 49/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法,它包括用分析纯的铁粉、四氧化三铁和氧化镁作为原料;按照化学计量摩尔比将原料称量,放在研钵里,加入酒精和丙酮为2:1的混合液,然后研磨直至液体全部挥发;将研磨后的原料放置到圆形模具中压片,得到圆柱形样品;将圆柱形样品放置到子母扣中进行密封;以h-BN为传压介质,将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中;将放置样品的高压合成组装块放置到六面顶压机进行高温高压反应;反应完成后,将子母扣打开,取出样品即为方镁铁矿样品;解决了采用管式炉中还原气氛法进行制备方镁铁矿,它存在反应时间长,往往需要几十个小时,并且制备复杂,合成的方镁铁矿纯度低、结晶程度差、颗粒小等技术问题。

1. 一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法,它包括:

步骤1、使用分析纯的铁粉、四氧化三铁和氧化镁作为原料;

步骤2、按照化学计量摩尔比将原料称量,放在研钵里,加入酒精和丙酮为2:1的混合液,然后研磨直至液体全部挥发;

步骤3、将研磨后的原料放置到圆形模具中压片,得到圆柱形样品,

步骤4、将圆柱形样品放置到子母扣中进行密封;所述子母扣的材料为纯铁,子扣尺寸为内径 $\Phi 5.2\text{mm}$ ×外径 $\Phi 5.7$ ×高3mm,母扣尺寸为内径 $\Phi 5.8\text{mm}$ ×外径 $\Phi 6.5\text{mm}$ ×高3.5mm;

步骤5、以h-BN为传压介质,将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中;步骤5所述的将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中的方法为:

步骤5.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

步骤5.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

步骤5.3、以h-BN为传压介质,在石墨加热炉中间放置用子母扣密封的样品;

步骤5.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封;

步骤6、将放置样品的高压合成组装块放置到六面顶压机进行高温高压反应;步骤6所述的高温高压反应,压力为1GPa-6GPa,所使用的温度为1000摄氏度-1500摄氏度,反应时间为1h。

步骤7、反应完成后,将子母扣打开,取出样品即为方镁铁矿样品。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法,其特征在于:步骤3所述的圆形模具的内径为 $\Phi 5\text{mm}$,长度为3毫米,圆柱形样品的尺寸为: $\Phi 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。

一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于矿物材料合成技术领域，尤其涉及一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法。

背景技术：

[0002] 方镁铁矿 $Mg_xFe_{1-x}O$ 是下地幔最主要的矿物相之一，含量仅次于铁镁硅酸盐钙钛矿。它在下地幔温压条件下的元素配分、自旋转变、弹性以及各种物理和化学性质是约束地球内部物相组成、结构构造、性状、相互作用和地球动力学过程的重要依据，因此，在地球科学研究领域方镁铁矿是极为重要的研究对象之一。

[0003] 目前，方镁铁矿的天然样品只能从来自下地幔的金刚石包体中得到，这样的样品极为稀少，不能满足实验室中研究的需求。因此，需要摸索流程细节以合成出具有多种含铁量、化学组成和晶体结构均一且颗粒较大的方镁铁矿多晶集合体样品，这对高质量地开展方镁铁矿的各种高温高压实验研究具有极为重要的意义。

[0004] 现有技术采用管式炉中还原气氛法进行制备方镁铁矿，它存在反应时间长，往往需要几十个小时，并且制备复杂，合成的方镁铁矿纯度低、结晶程度差、颗粒小等缺点。

发明内容：

[0005] 本发明要解决的技术问题：提供一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法，以解决现有技术采用管式炉中还原气氛法进行制备方镁铁矿，它存在反应时间长，往往需要几十个小时，并且制备过程复杂，合成的方镁铁矿纯度低、结晶程度差、颗粒小等技术问题。

[0006] 本发明技术方案：

[0007] 一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法，它包括：

[0008] 步骤1、使用分析纯的铁粉、四氧化三铁和氧化镁作为原料；

[0009] 步骤2、按照化学计量摩尔比将原料称量，放在研钵里，加入酒精和丙酮为2:1的混合液，然后研磨直至液体全部挥发；

[0010] 步骤3、将研磨后的原料放置到圆形模具中压片，得到圆柱形样品，

[0011] 步骤4、将圆柱形样品放置到子母扣中进行密封；

[0012] 步骤5、以h-BN为传压介质，将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中；

[0013] 步骤6、将放置样品的高压合成组装块放置到六面顶压机进行高温高压反应；

[0014] 步骤7、反应完成后，将子母扣打开，取出样品即为方镁铁矿样品。

[0015] 步骤3所述的圆形模具的内径为 $\phi 5\text{mm}$ ，长度为3毫米，圆柱形样品的尺寸为： $\phi 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。

[0016] 步骤4所述子母扣的材料为纯铁，子扣尺寸为内径 $\phi 5.2\text{mm} \times$ 外径 $\phi 5.7 \times$ 高3mm，

[0017] 母扣尺寸为内径 $\phi 5.8\text{mm} \times$ 外径 $\phi 6.5\text{mm} \times$ 高3.5mm。

[0018] 步骤5所述的将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中的方法为：

[0019] 步骤5.1、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5.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉；
- [0021] 步骤5.3、以h-BN为传压介质，在石墨加热炉中间放置用子母扣密封的样品；
- [0022] 步骤5.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。
- [0023] 步骤6所述的高温高压反应，压力为1GPa-6GPa，所使用的温度为1000℃-1500℃，反应时间为1h。
- [0024] 本发明的有益效果：
- [0025] 本发明在实验上，采用铁粉(Fe)、四氧化三铁(Fe_3O_4)和氧化镁(MgO)作为起始原料，在高温高压下，采用固相反应法获得方镁铁矿样品，其原理为：
- [0026] 如果不加保护气氛，铁极易被氧化为 Fe^{3+} ，在1000℃以上条件下，会和氧化镁固溶形成铁酸镁(MgFe_2O_4)，而无法得到方镁铁矿($\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$)，其反应为
- [0027] $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$
- [0028] 因此，本发明为了确保 Fe^{2+} 的稳定性，采用纯铁以及高压氛围来控制还原反应所需要的氧逸度，使得反应变为
- [0029] $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 + (1-x)\text{Fe} + 4x\text{MgO} \rightarrow 4\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$
- [0030] 从而成功地获得方镁铁矿($\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$)。
- [0031] 本发明利用分析纯铁的保护以及高温高压的固相反应来合成方镁铁矿的方法，相比现有技术采用管式炉中还原气氛法相比，最大的创新点在于提供了Fe-FeO缓冲气氛，使得还原反应过程中氧逸度的控制更为容易，同时极大地缩短了反应时间，由几十个小时缩短到一个小时，并且具有制备简单，合成的方镁铁矿纯度高、结晶程度好、颗粒大等优点，这为方镁铁矿的研究提供了重要保障，解决了现有技术采用管式炉中还原气氛法进行制备方镁铁矿，它存在反应时间长，往往需要几十个小时，并且制备复杂，合成的方镁铁矿纯度高、结晶程度差、颗粒小等技术问题。

具体实施方式：

- [0032] 一种在高温高压下制备方镁铁矿的方法，它包括：
- [0033] 步骤1、使用分析纯的铁粉、四氧化三铁和氧化镁作为原料；
- [0034] 步骤2、按照化学摩尔配比将原料称量，放在研钵里，加入酒精和丙酮为2:1的混合液，然后研磨直至液体全部挥发，使原料充分混合。
- [0035] 步骤3、为了让原料接触更紧密使反应充分进行，特将研磨后的原料放置到圆形模具中压片，得到圆柱形样品，
- [0036] 步骤4、将圆柱形样品放置到子母扣中进行密封；
- [0037] 步骤5、以h-BN为传压介质，将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中；
- [0038] 步骤6、将放置样品的高压合成组装块放置到六面顶压机进行高温高压反应；
- [0039] 步骤7、反应完成后，将子母扣打开，取出样品即为方镁铁矿样品。
- [0040] 步骤3所述的圆形模具的内径为 $\phi 5\text{mm}$ ，长度为3毫米，圆柱形样品的尺寸为： $\phi 5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。
- [0041] 步骤4所述子母扣的材料为纯铁，子扣尺寸为内径 $\phi 5.2\text{mm} \times$ 外径 $\phi 5.7 \times$ 高3mm，
- [0042] 母扣尺寸为内径 $\phi 5.8\text{mm} \times$ 外径 $\phi 6.5\text{mm} \times$ 高3.5mm。
- [0043] 子母扣的材料为纯铁，其目的是为了控制腔体中的氧逸度。

- [0044] 步骤5所述的将用子母扣密封的样品放置到高压合成组装块中的方法为：
- [0045] 步骤5.1、选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个圆形通孔；
- [0046] 步骤5.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉；
- [0047] 步骤5.3、以h-BN为传压介质，在石墨加热炉中间放置用子母扣密封的样品；
- [0048] 步骤5.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。
- [0049] 步骤6所述的高温高压反应，压力为1GPa-6GPa，所使用的温度为1000℃-1500℃，反应时间为1个小时。

[0050] 实施例1

[0051] 使用分析纯的铁粉Fe、四氧化三铁Fe₃O₄和氧化镁MgO作为起始原料。按照化学摩尔配比在电子天平上将原料称量，放在研钵里，加入酒精和丙酮2:1的混合液，然后研磨1h，直到液体全部挥发消失，让原料充分混合。将混合后的原料称量共0.2g并在Φ5mm模具中压片，所得样品片的尺寸Φ5mm×3mm。将样品片置于一个纯铁的子母扣中，将子母扣密封后做成样品。用六方氮化硼h-BN将子母扣包裹住，以h-BN为传压介质，将用六方氮化硼h-BN包裹住的子母扣样品组装在高压合成组装块中在六面顶大压机进行高温高压反应，设定压力为1GPa，设定温度为1000℃，反应时间为1h；反应完成后，用金刚石切割机将铁子母扣切开，取出样品，即得到方镁铁矿样品，其固溶度取决于初始化学计量配比。按照本发明方法制备出的方镁铁矿，经过XRD表征，该方法制备的方镁铁矿为立方结构，空间群为Fm-3m (no. 225)，晶格参数 $a = 3.5-4.5 \text{ \AA}$ ，XRD结果表明，所制备的方镁铁矿为单一物相。

[0052] 实施例2

[0053] 使用分析纯的铁粉(Fe)、四氧化三铁(Fe₃O₄)和氧化镁(MgO)作为起始原料。按照化学摩尔配比在电子天平上将原料称量，放在研钵里，加入酒精和丙酮2:1的混合液，然后研磨1h，直到液体全部挥发消失，让原料充分混合。将混合后的原料称量共0.2g并在Φ5mm模具中压片，所得样品片的尺寸Φ5mm×3mm。将样品片置于一个铁的子母扣中，子母扣密封后做成样品。用六方氮化硼h-BN将子母扣包裹住，以h-BN为传压介质，将用六方氮化硼h-BN包裹住的子母扣样品组装在高压合成组装块中在六面顶大压机进行高温高压反应，设定压力为3GPa，设定温度为1400℃，反应时间为1h；反应完成后，用金刚石切割机将铁子母扣切开，取出样品，即得到方镁铁矿样品，其固溶度取决于初始化学计量配比。按照本发明方法制备出的方镁铁矿，经过XRD表征，该方法制备的方镁铁矿为立方结构，空间群为Fm-3m (no. 225)，晶格参数 $a = 3.5-4.5 \text{ \AA}$ ，XRD结果表明，所制备的方镁铁矿为单一物相。

[0054] 实施例3

[0055] 使用分析纯的铁粉(Fe)、四氧化三铁(Fe₃O₄)和氧化镁(MgO)作为起始原料。按照化学摩尔配比在电子天平上将原料称量，放在研钵里，加入酒精和丙酮2:1的混合液，然后研磨1h，直到液体全部挥发消失，让原料充分混合。将混合后的原料称量共0.2g并在Φ5mm模具中压片，所得样品片的尺寸Φ5mm×3mm。将样品片置于一个铁的子母扣中，子母扣密封后做成样品。用六方氮化硼h-BN将子母扣包裹住，以h-BN为传压介质，将用六方氮化硼h-BN包裹住的子母扣样品组装在高压合成组装块中在六面顶大压机进行高温高压反应，设定压力为6GPa，设定温度为1600℃，反应时间为1h；反应完成后，用金刚石切割机将铁子母扣切开，取出样品，即得到方镁铁矿样品，其固溶度取决于初始化学计量配比。按照本发明方法制备出的方镁铁矿，经过XRD表征，该方法制备的方镁铁矿为立方结构，空间群为Fm-3m

(no.225), 晶格参数 $a = 3.5-4.5 \text{ \AA}$, XRD结果表明, 所制备的方镁铁矿为单一物相。