



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104777210 B

(45)授权公告日 2017.07.18

(21)申请号 201510178938.7

(22)申请日 2015.04.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104777210 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(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 林森 徐丽萍 张艳清
周丽 杨美琪 徐惠刚

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 吴无惧

(51)Int.Cl.
G01N 27/416(2006.01)

(56)对比文件
CN 103439384 A,2013.12.11,

CN 101470093 A,2009.07.01,
CN 103411879 A,2013.11.27,
CN 1882715 A,2006.12.20,
US 5516413 A,1996.05.14,
US 2006182651 A1,2006.08.17,
KR 20030033903 A,2003.05.01,
Haiying Hu 等.《Electrical conductivity of K-feldspar at high temperature and high pressure》.《Miner Petrol》.2014,第108卷
梁晓玲 等.《水热体系化学传感器的研究现状与发展》.《传感器与微系统》.2012,第31卷(第11期),
周丽 等.《水热体系中导电性矿物原电池反应原位测量方法的研究》.《矿物岩石地球化学通报》.2006,第26卷

审查员 瓮龙明

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

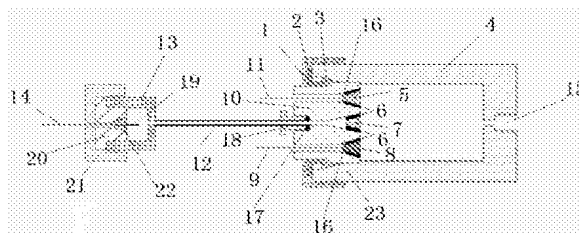
(54)发明名称

用于高压水热体系的三电极电化学测量系统及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于高压水热体系的三电极电化学测量系统及其制备方法,电极基座通过金属密封圈、密封圈压环和压紧螺帽固定在高温高压容腔体的安装孔内;在电极基座的轴向内端设有与外端三个通孔连通的三个锥孔,在这三个锥孔内分别安装有圆台状工作电极、圆台状辅助电极和圆台状多孔陶瓷,与安装圆台状多孔陶瓷的锥孔连通的通孔与参比电极毛细管连通,参比电极毛细管另一端与由参比电极螺帽、参比电极外壳、参比电极压环、圆台状参比电极绝缘密封件构成的参比电极腔体连通;本发明所形成的锥形自紧式密封机构使得本发明中工作电极、参比电极以及辅助电极在高压水热条件下能承受很高的温度与压力,并具有很好的密封效率和绝缘性能。

CN 104777210 B



1. 一种用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,包括高温高压容腔体(4)、电极基座(10)、参比电极引线(14)、工作电极、工作电极引线(11)、辅助电极和辅助电极引线(9),所述高温高压容腔体(4)一端设有内螺纹孔(15),另一端为开口端,其特征在于:所述高温高压容腔体(4)开口端设有安装孔(23),所述电极基座(10)通过金属密封圈(3)、密封圈压环(2)和压紧螺帽(1)固定在高温高压容腔体(4)的安装孔(23)内;在电极基座(10)的轴向外端设有三个通孔,这三个通孔与位于电极基座(10)轴向内端的三个锥孔的收敛端连通,在这三个锥孔内分别安装有圆台状工作电极(5)、圆台状辅助电极(8)和圆台状多孔陶瓷(7),其中圆台状工作电极(5)通过圆台状耐高温绝缘垫(16)和耐高温绝缘锥套(6)安装在锥孔内,连接圆台状工作电极(5)小端面的工作电极引线(11)穿过圆台状耐高温绝缘垫(16)和通孔引出,其中圆台状辅助电极(8)通过圆台状耐高温绝缘垫(16)和耐高温绝缘锥套(6)安装在锥孔内,连接圆台状辅助电极(8)小端面的辅助电极引线(9)穿过圆台状耐高温绝缘垫(16)和通孔引出,其中圆台状多孔陶瓷(7)通过耐高温绝缘锥套(6)安装在锥孔内;与安装圆台状多孔陶瓷(7)的锥孔连通的通孔外端设有螺纹沉孔,在该螺纹沉孔内安装有与通孔连通的参比电极毛细管(12),参比电极毛细管(12)另一端与由参比电极螺帽(21)、参比电极外壳(13)、参比电极压环(20)、圆台状参比电极绝缘密封件(22)构成的参比电极腔体连通,所述参比电极螺帽(21)通过参比电极压环(20)与参比电极外壳(13)连接,在参比电极压环(20)上开设的锥孔内安装有穿带有参比电极引线(14)的圆台状参比电极绝缘密封件(22),其中位于参比电极腔体内的参比电极引线(14)为Ag/AgCl参比电极丝(19),参比电极引线(14)的另一端通过参比电极压环(20)和参比电极螺帽(21)上的通孔引出;在所述参比电极腔体和参比毛细管(12)内填充有内参比溶液,所述圆台状耐高温绝缘垫(16)和耐高温绝缘锥套(6)的材料为叶蜡石、云母或氮化硼。

2. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:安装时所述电极基座(10)与安装孔(23)的中部在轴向剖面上呈外大内小的V型口,所述金属密封圈(3)安装在该V型口处。

3. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述参比电极毛细管(12)通过中空的连接螺丝(18)、压块(17)固定在电极基座(10)上的螺纹沉孔内,且压块(17)与参比电极毛细管(12)的底部固定连接。

4. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述圆台状工作电极(5)为惰性铂金电极,其中惰性铂金电极的主体材料为刚玉陶瓷,轴心含与刚玉陶瓷一同烧结成的铂丝,其两个端面分别有一层海绵状金属铂。

5. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述圆台状辅助电极(8)为惰性铂金电极,其中惰性铂金电极的主体材料为刚玉陶瓷,轴心含与刚玉陶瓷一同烧结成的铂丝,其两个端面分别有一层海绵状金属铂。

6. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述内参比溶液为KCl或NaCl溶液。

7. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述高温高压容腔体(4)和电极基座(10)材料为钛合金或镍基合金,所述参比电极外壳(13)、参比电极螺帽(21)、参比电极毛细管(12)和参比电极压环(20)材料为镍基合金、钛合金或不锈钢。

8. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述圆台状多孔陶瓷(7)材料为氧化锆、氧化铝或氧化锆/氧化铝复合陶瓷,所述圆台状参比电极绝缘密封件(22)材料为聚四氟乙烯。

9. 根据权利要求1所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述电极基座(10)上的锥孔、圆台状耐高温绝缘垫(16)、耐高温绝缘锥套(6)、圆台状工作电极(5)、圆台状辅助电极(8)、圆台状多孔陶瓷(7)、参比电极压环(20)和圆台状参比电极绝缘密封件(22)具有相同的锥角,为 $10-20^{\circ}$,彼此共同形成电极的锥形自紧式密封机构。

10. 如权利要求4或5所述的用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,其特征在于:所述惰性铂金电极的制备方法为:

步骤一:裁剪一定长度的铂丝,砂纸打磨后用去离子水清洗,再用乙醇超声清洗,然后置于烘箱中 $100-150^{\circ}\text{C}$ 烘干备用;

步骤二:使用氧化铝粉、阿拉伯树胶、去离子水配制固含量为 $30-70\%$ 的浆料,并将浆料在球磨机上球磨 $1-5\text{ h}$;

步骤三:将处理后的铂丝放置在模具中间,滴浆,放置 $5-20\text{ h}$ 后脱模修坯,得到柱状的氧化铝素坯;

步骤四:在高温炉中对氧化铝素坯进行烧结,烧结温度为 $1300-1600^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 $1-6\text{ h}$,得到具高机械强度、轴心含铂丝的 Al_2O_3 圆柱体;

步骤五:在磨床上将上述烧结成形的圆柱体加工成圆台并用磨片机打磨圆台的大小端面;

步骤六:将打磨好的圆台依次在稀 HCl 、无水乙醇或丙酮、去离子水中超声清洗 $10-20\text{ min}$,然后在 $100-150^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干;

步骤七:在烘干后的圆台两个端面上分别涂覆铂浆,并在高温炉中 $800-1000^{\circ}\text{C}$ 进行烧结即可。

用于高压水热体系的三电极电化学测量系统及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用于原位监测材料在高压水热体系中电化学腐蚀和高压水热体系与电相互作用的三电极电化学测量装置,属于电化学测量技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着火力发电厂、核电站的增多,超临界氧化、高温高压合成、高温高压电解等技术的发展,以及对深海热液系统的研究需要,越来越多的高压水热体系出现在人们的视野中,可以说,高压水热体系关系到了能源、环境、资源等各个领域。并且随着科学技术的发展,人类活动所涉及到的高压水热体系其温度和压力也越来越高,例如发电厂所用超超临界锅炉运行温度不低于593℃,压力不低于31 MPa。材料在高压水热体系中腐蚀动力学、热力学过程以及高压水热体系本身物理、化学性质是高压水热科学领域的重点研究目标。而三电极电化学测量技术是了解材料在流体中腐蚀行为以及流体本身物理、化学性质的一种重要方法,因此建立一种可满足现有要求的高压水热体系三电极电化学测量系统具有重要的意义。

[0003] 由于温度高、压力大、腐蚀性强等特点,建立可用于高压水热体系的三电极电化学测量系统,在实际操作中存在着诸多技术难题。如何将工作电极、参比电极以及辅助电极的电信号,以合适的密封机构,由高温高压区安全的引入常温常压区是其中最关键的技术。在各个电极同高温高压容腔体的对接过程中,不仅要求密封机构能够承受高温高压容腔体内部的温度和压力,而且还要求密封机构能够有效的将电极与高温高压容腔体相绝缘,以保证所测电信号的准确性。

[0004] 目前,在高压水热体系中使用的工作电极与辅助电极,通常由聚四氟乙烯、氟橡胶、硅胶、环氧树脂等既具有一定塑性和强度且有较好绝缘性能的密封材料与电极配合所形成的各种密封机构以冷密封和热密封的方式引出。在冷密封方式中,目前的通常办法是通过将高温高压容腔体的某一部位延伸至冷区以使密封在冷区完成,或在冷却系统的帮助下降低高温高压容腔体的某一部位冷却后再在此部位完成密封。目前能找到的以冷密封方式安装的电极其同时可达到的温度、压力纪录为528℃、34.5 MPa(D. D. Macdonald and L. B. Kriksunov, Probing the chemical and electrochemical properties of SCWO systems. *Electrochimica Acta*, 2001, 47: 775-790)。但是,该种密封方式会大大增加高温高压容腔体内的温度梯度,从而一方面使高温高压容腔体内流体几乎无法达到平衡,另一方面亦会使得电极响应偏离理想状态,因此使得利用冷密封方式电极所获得的电化学测量结果在稳定性甚至可靠性上受到了极大的挑战。热密封是将密封机构直接安装在高温压力容器高温区的一种密封方式,因此其不存在冷密封遇到的上述问题,但聚四氟乙烯、氟橡胶、硅胶、环氧树脂等各种密封材料在较高温度下会发生热分解、熔融以及强度显著降低等问题,因此严重地限制了电极的工作温度与压力,使得目前用于高压水热体系的各种热密封电极最高工作温度与压力难以超过400℃、40 MPa。

[0005] 用于高压水热体系的参比电极按电极安装方式可分为内置式和外置式两大类型。

内置式参比电极系指与工作电极处于相同温度、压力和水流体环境的参比电极。常用的内置式参比电极有Ag/AgCl参比电极(Jiahe Ai, Yingzi Chen, Mirna Urquidi-Macdonald and Digby D. Macdonald, *Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Passive Zirconium I. High-Temperature, Deaerated Aqueous Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154: 43 - 51), Pt伪参比电极(Y. F. Cheng and F. R. Steward, *Corrosion of carbon steels in high-temperature water studied by electrochemical techniques*. *Corrosion Science*, 2004, 46: 2405-2420)等。其中Ag/AgCl参比电极在高温环境中易发生氧化和水解,一般不在300℃以上的温度下使用,Pt伪参比电极虽然在使用中没有温度的限制,但是由于系统中的氢逸度并非保持恒定,Pt伪参比电极的电极电位也会发生变化,因此由Pt伪参比电极测量所得的数据在稳定性和可信度上都存在较大的问题。外置式参比电极是指借助高温高压容腔体或电极本身向常温区的延伸部分,将参比电极的电化学敏感单元安装于低温高压区的一种参比电极,其中最常用的是外置压力平衡型Ag/AgCl参比电极。低温高压区中与参比电极本身接触的内参比溶液同高温高压容腔体内的高温高压流体有两种连接方式,分别是非盐桥型(Hua Sun, Xinqiang Wu and En-Hou Han, *Effects of temperature on the protective property, structure and composition of the oxide film on Alloy 625*. *Corrosion Science*, 2009, 51: 2565-2572)与盐桥型(H.R. Zebardast, S. Rogak and E. Asselin, *Electrochemical detection of corrosion product fouling in high temperature and high pressure solution*. *Electrochimica Acta*, 2013, 100: 101-109)。其中非盐桥型是指借助高压泵,不断的将内参比溶液由外置式参比电极泵入高温高压容腔体内,从而使电极的电化学敏感单元总处于内参比溶液中。这种方式的优点在于由于体系内的流体总处于流动状态,难以建立起显著的液接电位,因此可基本消除液接电位对测量结果的影响。然而这种方式也存在明显的缺点:工作压力通常较低,不适用于非流动体系,泵入的内参比溶液可能会污染高温高压容腔体内的流体,流动的体系可能会使参比电极与工作电极或辅助电极之间产生难以把握的流动电位。盐桥型是指通过盐桥(多孔陶瓷或高分子聚合物)将内参比溶液同高温高压容腔体内的流体相连接,为了防止高温高压容腔体内流体因压力波动倒灌进入内参比液,在盐桥与盛装内参比溶液的容器内壁之间通常采用聚四氟乙烯密封或者以金属钎焊(Si Hyoung Oh, Chi Bum Bahn, Won Il Cho and Il Soon Hwang, *Theoretical analysis of the electrode potential of the newly designed KCl buffered external Ag/AgCl electrode*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151: 327-334)的方式达到密封的目的。盐桥型参比电极不存在上述非盐桥型参比电极的各种缺点,但是其弊端在于,用于密封盐桥的聚四氟乙烯在380℃以上即开始发生热分解,从而导致该类电极所能适用的水热样品的温度目前无法超过400℃,金属钎焊的密封方式虽然能承受较高的温度与压力,但是用于钎焊的金属(铜、黄铜等)通常化学惰性较差,在高压水热流体中难免腐蚀、溶解,进而对高压水热流体产生污染。

[0006] 鉴于高压水热体系中三电极电化学测量系统在能源、安全、资源等领域的极端重要性,以及目前用于高压水热体系三电极电化学测量系统所遇到的上述技术瓶颈,研发一种稳定可靠并能在更广温度、压力范围内使用的三电极电化学测量系统无疑对推动国内外

高压水热体系电化学及其相关技术的发展具有极为重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是：提供一种较宽温度、压力范围（室温-700℃、常压-100 MPa）内，可用于原位监测材料在高压水热体系中电化学腐蚀以及高压水热体系与电相互作用的装置，以解决现有技术在使用时存在的稳定性差、可靠性不足，以及工作温度、压力难以满足现有需求的问题。

[0008] 本发明的技术方案：一种用于高压水热体系的三电极电化学测量系统，包括高温高压容腔体、电极基座、参比电极引线、工作电极、工作电极引线、辅助电极和辅助电极引线，所述高温高压容腔体一端设有内螺纹孔，另一端为开口端，所述高温高压容腔体开口端设有安装孔，所述电极基座通过金属密封圈、密封圈压环和压紧螺帽固定在高温高压容腔体的安装孔内；在电极基座的轴向外端设有三个通孔，这三个通孔与位于电极基座轴向内端的三个锥孔的收敛端连通，在这三个锥孔内分别安装有圆台状工作电极、圆台状辅助电极和圆台状多孔陶瓷，其中圆台状工作电极通过圆台状耐高温绝缘垫和耐高温绝缘锥套安装在锥孔内，连接圆台状工作电极小端面的工作电极引线穿过圆台状耐高温绝缘垫和通孔引出，其中圆台状辅助电极通过圆台状耐高温绝缘垫和耐高温绝缘锥套安装在锥孔内，连接圆台状辅助电极小端面的辅助电极引线穿过圆台状耐高温绝缘垫和通孔引出，其中圆台状多孔陶瓷通过耐高温绝缘锥套安装在锥孔内；与安装圆台状多孔陶瓷的锥孔连通的通孔外端设有螺纹沉孔，在该螺纹沉孔内安装有与通孔连通的参比电极毛细管，参比电极毛细管另一端与由参比电极螺帽、参比电极外壳、参比电极压环、圆台状参比电极绝缘密封件构成的参比电极腔体连通，所述参比电极螺帽通过参比电极压环与参比电极外壳连接，在参比电极压环上开设的锥孔内安装有穿带有参比电极引线的圆台状参比电极绝缘密封件，其中位于参比电极腔体内的参比电极引线为Ag/AgCl参比电极丝，参比电极引线的另一端通过参比电极压环和参比电极螺帽上的通孔引出；在所述参比电极腔体和参比毛细管内填充有内参比溶液。

[0009] 安装时所述电极基座与安装孔的中部在轴向剖面上呈外大内小的V型口，所述金属密封圈安装在该V型口处。

[0010] 所述参比电极毛细管通过中空的连接螺丝、压块固定在电极基座上的螺纹沉孔内，且压块与参比电极毛细管的底部固定连接。

[0011] 所述圆台状工作电极为被研究材料或惰性铂金电极，其中惰性铂金电极的主体材料为刚玉陶瓷，轴心含与刚玉陶瓷一同烧结成的铂丝，其两个端面分别有一层海绵状金属铂。

[0012] 所述圆台状辅助电极为惰性铂金电极，其中惰性铂金电极的主体材料为刚玉陶瓷，轴心含与刚玉陶瓷一同烧结成的铂丝，其两个端面分别有一层海绵状金属铂。

[0013] 所述内参比溶液为KCl或NaCl溶液。

[0014] 所述高温高压容腔体和电极基座材料为钛合金或镍基合金，所述参比电极外壳、参比电极螺帽、参比电极毛细管和参比电极压环材料为镍基合金、钛合金或不锈钢。

[0015] 所述圆台状耐高温绝缘垫和耐高温绝缘锥套的材料为叶蜡石、云母或氮化硼，所述圆台状多孔陶瓷材料为氧化锆、氧化铝或氧化锆/氧化铝复合陶瓷，所述圆台状参比电极

绝缘密封件材料为聚四氟乙烯。

[0016] 所述电极基座上的锥孔、圆台状耐高温绝缘垫、耐高温绝缘锥套、圆台状工作电极、圆台状辅助电极、圆台状多孔陶瓷、参比电极压环和圆台状参比电极绝缘密封件具有相同的锥角,为 $10-20^{\circ}$,彼此共同形成本发明中电极的锥形自紧式密封机构。

[0017] 所述压紧螺帽、密封圈压环和连接螺丝材料为碳钢或不锈钢。

[0018] 所述金属密封圈材料为铜、金或钛。

[0019] 所述惰性铂金电极的制备方法为:

[0020] 步骤一:裁剪一定长度的铂丝,砂纸打磨后用去离子水清洗,再用乙醇超声清洗,然后置于烘箱中 $100-150^{\circ}\text{C}$ 烘干备用;

[0021] 步骤二:使用氧化铝粉、阿拉伯树胶、去离子水等材料配制固含量为 $30-70\%$ 的浆料,并将浆料在球磨机上球磨 $1-5\text{ h}$;

[0022] 步骤三:将处理后的铂丝放置在模具中间,滴浆,放置 $5-20\text{ h}$ 后脱模修坯,得到柱状的氧化铝素坯;

[0023] 步骤四:在高温炉中对氧化铝素坯进行烧结,烧结温度为 $1300-1600^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 $1-6\text{ h}$,得到具高机械强度、轴心含铂丝的 Al_2O_3 圆柱体;

[0024] 步骤五:在磨床上将上述烧结成形的圆柱体加工成圆台并用磨片机打磨圆台的大小端面;

[0025] 步骤六:将打磨好的圆台依次在稀 HCl 、无水乙醇或丙酮、去离子水中超声清洗 $10-20\text{ min}$,然后在 $100-150^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干;

[0026] 步骤七:在烘干后的圆台两个端面上分别涂覆铂浆,并在高温炉中 $800-1000^{\circ}\text{C}$ 进行烧结即可。

[0027] 本发明的有益效果:

[0028] 1、本发明中用来制作耐高温绝缘锥套和圆台状耐高温绝缘垫的叶蜡石、云母或氮化硼等密封材料在高温高压水热环境下硬度适中、热化学稳定性好、抗腐蚀,并具有很好的高温绝缘性能;作为圆台状工作电极和圆台状辅助电极使用的惰性铂金电极,由 Al_2O_3 粉末与电极引线作整体烧结制作而成,其轴心嵌入的电极引线绝缘环境好,与陶瓷本体之间的整体性强,圆台状工作电极和圆台状辅助电极即使在高温高压水热体系中亦具有很好的抗腐蚀性、高温机械强度;用于制作圆台状多孔陶瓷的氧化铝、氧化锆或者氧化铝/氧化锆复合陶瓷在高压水热环境中具有良好的抗腐蚀性和高温机械强度。不仅如此,本发明中用来承载和安装电极的电极基座及高温高压容腔体系镍基合金或钛合金制作而成,该类材料在高压水热环境中亦具有较好的抗腐蚀性和高温机械强度。因此,由前述耐高温绝缘锥套、圆台状耐高温绝缘垫、圆台状工作电极、圆台状辅助电极、圆台状多孔陶瓷以及基座上的锥孔所形成的锥形自紧式密封机构使得本发明中工作电极、参比电极以及辅助电极在高压水热条件下能承受很高的温度(例如: 700°C)与压力(例如: 100 MPa),并具有很好的密封效率和绝缘性能。

[0029] 2、本发明中的前述圆台状耐高温绝缘垫、耐高温绝缘锥套、圆台状工作电极、圆台状辅助电极、圆台状多孔陶瓷、工作电极引线以及辅助电极引线在组装至上述电极基座的锥孔后,各组成部件间紧密接触,具很好的整体性,不易散落和损坏,从而使得本发明电极可多次重复使用。

[0030] 3、本发明中作为圆台状工作电极和圆台状辅助电极使用的惰性铂金电极大圆面上经涂刷-烧结工艺制成的海绵状金属铂层,可大大增加电极与水热样品的有效接触面积,从而大幅度提高电极反应的交换电流密度和电化学测量信号的信噪比。

[0031] 4、本发明中圆台状多孔陶瓷和耐高温绝缘锥套配合形成的密封机构将冷区的内参比溶液与高温高压容腔体内高压水热流体隔离,不仅大大减弱了冷区与热区之间流体的热对流,降低了高温高压容腔体内高压水热流体的温度梯度,而且避免了聚四氟乙烯密封不能耐高于400℃高温和金属钎焊污染高温高压容腔体内高压水热流体的问题,从而提高了电化学测量的稳定性和可靠性。

[0032] 总之,本发明与现有各种用于高压水热体系的三电极电化学测量系统相比,其结构简单,性能稳定,测量结果可信度高,尤其可广泛用于更宽温压范围(常温-700℃、常压-100 MPa)的水热体系,从而突破性地解决了现有三电极电化学测量系统不适用400-700℃、40-100 MPa温度、压力范围的高压水热体系的问题。而且成功的避免了现有一些系统中存在的稳定性、可靠性不足以及样品污染、使用场合受限等问题。

附图说明

[0033] 图1是本发明的结构示意图。

具体实施方式

[0034] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图1对本发明作进一步地详细描述。

[0035] 采用钛合金或镍基合金制作高温高压容腔体4,高温高压容腔体4一端开设有内螺纹孔15,另一端为开口端。

[0036] 采用钛合金或镍基合金制作电极基座10,在电极基座10的一端开设有三个通孔,且在中间一个通孔的外端再开设螺纹沉孔,在另一端开设有三个锥孔,三个通孔与三个锥孔的收敛端连通。

[0037] 采用叶蜡石、云母或氮化硼制作圆台状耐高温绝缘垫16和耐高温绝缘锥套6。

[0038] 采用氧化锆、氧化铝或氧化锆/氧化铝复合陶瓷制作圆台状多孔陶瓷7。

[0039] 采用聚四氟乙烯制作圆台状参比电极绝缘密封件22。

[0040] 采用碳钢或不锈制作压紧螺帽1、密封圈压环2和连接螺丝18,其中连接螺丝18与电极基座10的螺纹沉孔相配合。

[0041] 采用镍基合金、钛合金或不锈钢制作参比电极外壳13、参比电极螺帽21、参比电极毛细管12和参比电极压环20。将参比电极毛细管12穿入连接螺丝18,再在参比电极毛细管12的底部侧面固定连接压块17。

[0042] 采用铜、金或钛制作金属密封圈3。

[0043] 内参比溶液选用一定浓度的KCl或NaCl溶液。

[0044] 采用被研究材料或惰性铂金来制作圆台状工作电极5,采用惰性铂金来制作圆台状辅助电极8,其中所使用惰性铂金电极的主体材料为刚玉陶瓷,其轴心含与刚玉陶瓷一同烧结成的导线,两个端面分别有一层海绵状金属铂,其制备包括以下主要步骤:1、裁剪一定长度的铂丝,砂纸打磨后用去离子水清洗,再用乙醇超声清洗,然后置于烘箱中100-150℃

烘干备用;2、使用氧化铝粉、阿拉伯树胶、去离子水等材料配制固含量为30-70%的浆料,并将浆料在球磨机上球磨1-5 h;3、将处理后的铂丝放置在模具中间,滴浆,放置5-20 h后脱模修坯,得到柱状的氧化铝素坯;4、在高温炉中对氧化铝素坯进行烧结,烧结温度为1300-1600℃,烧结时间为1-6 h,得到具高机械强度、轴心含铂丝的 Al_2O_3 圆柱体;5、在磨床上将上述烧结成形的圆柱体加工成圆台并用磨片机打磨圆台的大小端面;6、将打磨好的圆台依次在稀HCl、无水乙醇或丙酮、去离子水中超声清洗10-20 min,然后在100-150℃烘箱中烘干;7、在烘干后的圆台两个端面上分别涂覆铂浆,并在高温炉中800-1000℃进行烧结即可。

[0045] 参比电极引线14与Ag/AgCl参比电极丝19为一整体,两者合称为Ag/AgCl电极丝,其制备方法包括以下步骤:1、用细砂纸打磨一根银丝和一根铂丝以去除其表面氧化膜,用丙酮棉球或酒精棉球擦洗银丝和铂丝表面,再用蒸馏水对银丝和铂丝进行超声清洗;2、将银丝放入稀盐酸中活化5 ~ 30秒;3、将处理好的银丝和铂丝放入0.1-1.0 mol/L 的HCl溶液中,以银丝作正极,铂丝作负极,用电化学工作站施加0.5-6.0 mA直流电,电解10 min-5 h即可。

[0046] 本发明系统各零部件组装的主要步骤如下:

[0047] 步骤一:将工作电极引线11沿圆台状耐高温绝缘垫16的轴心通孔穿出,将穿有工作电极引线11的圆台状耐高温绝缘垫16压入电极基座10上不与螺纹沉孔相通锥孔的收敛端,然后在该锥孔内放入耐高温绝缘锥套6,接着用油压千斤顶将圆台状工作电极5压入该锥孔,通过测量确认圆台状工作电极5与工作电极引线11形成接触良好的电回路。

[0048] 步骤二:将辅助电极引线9沿圆台状耐高温绝缘垫16的轴心通孔穿出,将穿有辅助电极引线9的圆台状耐高温绝缘垫16压入电极基座10上另外一个不与螺纹沉孔相通锥孔的收敛端,然后在该锥孔内放入耐高温绝缘锥套6,接着用油压千斤顶将圆台状辅助电极8压入该锥孔,通过测量确认圆台状辅助电极8与辅助电极引线9形成接触良好的电回路。

[0049] 步骤三:将耐高温绝缘锥套6放入电极基座10上与内螺纹孔相通的锥孔,然后用油压千斤顶将圆台状多孔陶瓷7压入该锥孔。

[0050] 步骤四:将完成电极安装的电极基座10、金属密封圈3、密封圈压环2依次安装到高温高压容腔体4的开口端,然后安装压紧螺帽1并拧紧。

[0051] 步骤五:将Ag/AgCl电极丝沿圆台状参比电极绝缘密封件22的轴心通孔穿出,借助油压千斤顶将穿有Ag/AgCl电极丝的圆台状参比电极绝缘密封件22压入参比电极压环20右端的锥孔内。然后将完成Ag/AgCl电极丝安装的参比电极压环20放入参比电极外壳13左端的开口内,并借助参比电极螺帽21压紧。

[0052] 步骤六:将外置压力平衡型Ag/AgCl参比电极以及电极基座10上与螺纹沉孔相连的锥孔及通孔内注满内参比溶液,然后通过连接螺丝将外置压力平衡型Ag/AgCl参比电极连接到电极基座10上。至此,完成系统各零部件的组装。

[0053] 本发明系统的运行。首先通过高温高压容腔体4右端的内螺纹孔15将高温高压容腔体4与进样系统、压力监测系统相连;然后把高温高压容腔体4置入高温炉内,将高温炉的热电偶深入电极基座10中与工作电极5相连的通孔内,并使热电偶的测量端靠近工作电极5;接着将外置压力平衡型Ag/AgCl参比电极、工作电极引线11、辅助电极引线9引到远离高温炉的冷区,将工作电极引线11、辅助电极引线9、参比电极引线14分别与电化学工作站上相应的接头相连接;最后由进样系统向高温高压容腔体4泵入流体,开启高温炉,在达到预

定的温度和压力后,开始电化学测量即可。

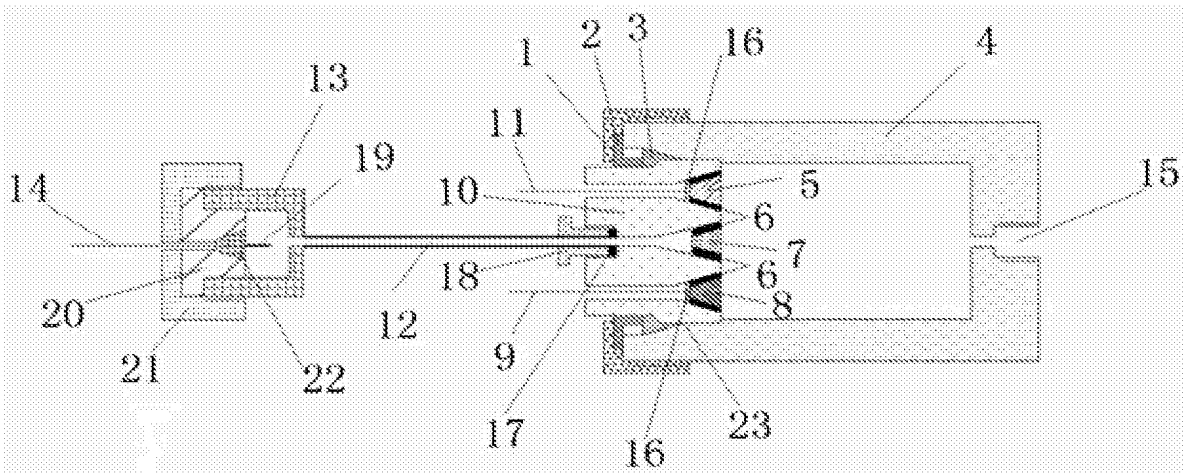


图1