



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106115790 B

(45)授权公告日 2017. 11. 07

(21)申请号 201610470874.2

(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 106115790 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 梁文 李和平

(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)

(56)对比文件

EP 0997436 A1,2000.05.03,全文.

JP 特開2001-233619 A,2001.08.28,全文.

CN 101100385 A,2008.01.09,全文.

CN 101935878 A,2011.01.05,全文.

CN 1451472 A,2003.10.29,全文.

CN 102491294 A,2012.06.13,全文.

Hans Christian Bruun Hansen等

.Synthesis and characterization of pyroaurite.《Applied Clay Science》.1995,第10卷第5-19页.

审查员 何云龙

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法,它使用分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁为原料;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;使用压片机将研磨后的原料混合物压成圆柱体,用银箔将其包裹做成样品;将氯化钠研磨成200目以上的粉末,置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时;用烘干氯化钠粉末制备内含银箔包裹的样品的氯化钠圆柱体;将其组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;将反应后的样品取出清除样品表面银箔即得菱镁铁矿;解决了现有技术采用水热法制备菱镁铁矿,存在的反应时间长,反应复杂、制备的菱镁铁矿结晶程度差等问题。

1. 一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法, 它包括:

步骤1、使用分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁作为起始原料;

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、使用压片机将研磨后的原料混合物压成圆柱体, 使用银箔将其包裹做成样品;

步骤4、将氯化钠研磨成200目以上的粉末, 置于烘箱中以150°C温度下烘干2小时;

步骤5、用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤3所述样品的氯化钠圆柱体样品;

步骤6、将样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应; 步骤6所述高温高压反应的温度为700°C -800°C, 压力为1-3GPa, 反应时间为2个小时;

步骤7、将反应后的样品取出, 清除样品表面银箔, 即得到纯的菱镁铁矿。

2. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法, 其特征在于: 步骤5所述的用烘干后的氯化钠粉末制备内含用银箔包裹的二水草酸亚铁和三水碳酸镁的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品的制备方法为: 将氯化钠粉末在粉末压片机中压成氯化钠圆柱体, 然后将用银箔包裹的原料混合物圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置, 再往用银箔包裹的原料混合物圆柱体上加盖氯化钠粉末, 然后在粉末压片机中1MPa条件下压实, 得到内含用银箔包裹的二水草酸亚铁和三水碳酸镁的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品。

3. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法, 其特征在于: 步骤6所述的将样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

步骤6.1、选取一块叶腊石块, 在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

步骤6.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

步骤6.3、在石墨加热炉中间放置用银箔包裹的样品;

步骤6.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

4. 根据权利要求2所述的一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法, 其特征在于: 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

5. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法, 其特征在于: 步骤7所述的纯的菱镁铁矿是单一物相, 无杂质相。

6. 根据权利要求1所述的一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法, 其特征在于: 步骤7所述的纯的菱镁铁矿为三方结构, 空间群为R-3c (no.167), 晶格参数 $a = 4-5 \text{ \AA}$, $c = 15-16 \text{ \AA}$ 。

一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于功能材料合成领域，尤其涉及一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法。

背景技术：

[0002] 地球的碳循环问题一直被广泛关注，而深部碳循环的研究尤其重要。在地球内部，碳的存在形式主要为碳酸盐、碳化铁、金刚石等，其中菱镁矿 ($MgCO_3$) 被认为是在下地幔的温度压力条件下最为稳定的碳储备的主要形式。研究表明，在下地幔存在的菱镁矿 ($MgCO_3$) 往往和菱铁矿 ($FeCO_3$) 类质同象形成菱镁铁矿 ($Mg_{1-x}Fe_xCO_3$)，而菱镁铁矿在高温高压下的自旋相变等物理性质对下地幔弹性、地震波波速的研究有着重要的价值。而天然存在的菱镁铁矿一般和菱锰矿、菱锌矿等形成类质同象，很难达到实验研究所需要的纯度，此外，无法控制研究所需要的铁镁固溶度 x 也是需要解决的一个难题。因此，探索人工合成高纯度菱镁铁矿的方法是研究菱镁铁矿必要的基础；目前，唯一报道的菱镁铁矿的合成是采用水热法进行制备，存在反应时间长，一般需要几十个小时，反应复杂、制备的菱镁铁矿结晶程度差等问题。

发明内容：

[0003] 本发明要解决的技术问题是：提供一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法，以解决现有技术采用水热法制备菱镁铁矿，存在的反应时间长，反应复杂、制备的菱镁铁矿结晶程度差等问题。

[0004] 本发明技术方案：

[0005] 一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法，它包括：

[0006] 步骤1、使用分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁作为起始原料；

[0007] 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；

[0008] 步骤3、使用压片机将研磨后的原料混合物压成圆柱体，使用银箔将其包裹做成样品；

[0009] 步骤4、将氯化钠研磨成200目以上的粉末，置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时；

[0010] 步骤5、用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤2所述的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品；

[0011] 步骤6、将样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应；

[0012] 步骤7、将反应后的样品取出，清除样品表面银箔，即得到纯的菱镁铁矿。

[0013] 步骤5所述的用烘干后的氯化钠粉末制备内含用银箔包裹的二水草酸亚铁和三水碳酸镁的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品的制备方法为：将氯化钠粉末在粉末压片机中压成氯化钠圆柱体，然后将用银箔包裹的原料混合物圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面

的中间位置,再往用银箔包裹的原料混合物圆柱体上加盖氯化钠粉末,然后在粉末压片机中1MPa条件下压实,得到内含用银箔包裹的二水草酸亚铁和三水碳酸镁的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品。

[0014] 步骤6所述的将步骤5的样品组装在高压合成组装块中的方法包括:

[0015] 步骤6.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个圆形通孔;

[0016] 步骤6.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉;

[0017] 步骤6.3、在石墨加热炉中间放置用银箔包裹的样品;

[0018] 步骤6.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0019] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0020] 步骤6所述高温高压反应的温度为700℃-800℃,压力为1-3GPa,反应时间为2个小时。。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] 本发明采用分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁混合物作为起始原料,在高温高压下,采用固相反应法获得菱镁铁矿,其原理为:

[0023] 在常压下还原性氛围中,由于菱铁矿(FeCO_3)热分解温度极低,二水草酸亚铁在200℃左右直接分解为氧化亚铁,无法获得菱铁矿(FeCO_3):

[0024] $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0025] 同时,三水碳酸镁只能部分脱水,极易水解为碱式碳酸镁($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),无法得到菱镁矿(MgCO_3),其过程为

[0026] $5[\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$

[0027] 但在本发明采用的高温高压条件下,菱铁矿(FeCO_3)的热稳定性被极大地提高,高压的还原氛围对 Fe^{2+} 起到保护作用,这使得二水草酸亚铁热分解变为

[0028] $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$

[0029] 从而成功地获得菱铁矿(FeCO_3)。

[0030] 同理,在高温高压的条件下,通过抑制三水碳酸镁的化学水解反应,使其完全脱水,可以成功地获得菱镁矿(MgCO_3),其化学反应为

[0031] $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温高压}} \text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

[0032] 在高温高压条件下,由二水草酸亚铁分解得到的菱铁矿(FeCO_3)和由三水碳酸镁分解得到的菱镁矿(MgCO_3)会发生固相反应形成菱镁铁矿 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$ 的固溶体,反应如下

[0033] $(1-x)\text{MgCO}_3 + x\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CO}_3$

[0034] 本发明利用高温高压固相反应合成菱镁铁矿的方法,获得的菱镁铁矿具有纯度高、结晶度好、化学稳定性好等特点,本发明的制备方法具有操作过程简单、反应时间短等优势。

[0035] 相比现有技术的水热法,最大的特点在于极大地缩短了反应时间,由几十个小时缩短到一个小时以内,同时具有组装结构简单,合成的菱镁铁矿结晶程度好等优点,这为菱镁铁矿的研究提供重要保障。解决了现有技术采用水热法制备菱镁铁矿,存在的反应时间长,反应复杂、制备的菱镁铁矿结晶程度差等问题。

具体实施方式：

[0036] 一种在高温高压下制备菱镁铁矿的方法，它包括：

[0037] 步骤1、使用分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁作为起始原料；

[0038] 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；

[0039] 步骤3、使用压片机将研磨后的原料混合物压成圆柱体，使用银箔将其包裹做成样品；

[0040] 步骤4、将氯化钠研磨成200目以上的粉末，置于烘箱中以150℃温度下烘干2小时；

[0041] 步骤5、用烘干后的氯化钠粉末制备内含步骤2所述的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品；

[0042] 步骤6、将样品组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应；

[0043] 步骤7、将反应后的样品取出，清除样品表面银箔，即得到纯的菱镁铁矿。

[0044] 步骤5所述的用烘干后的氯化钠粉末制备内含用银箔包裹的二水草酸亚铁和三水碳酸镁的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品的制备方法为：将氯化钠粉末在粉末压片机中压成氯化钠圆柱体，然后将用银箔包裹的原料混合物圆柱体放在氯化钠圆柱体上表面的中间位置，再往用银箔包裹的原料混合物圆柱体上加盖氯化钠粉末，然后在粉末压片机中1MPa条件下压实，得到内含用银箔包裹的二水草酸亚铁和三水碳酸镁的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品。

[0045] 步骤6所述的将步骤5的样品组装在高压合成组装块中的方法包括：

[0046] 步骤6.1、选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个圆形通孔；

[0047] 步骤6.2、在圆形通孔内套一个圆形的石墨加热炉；

[0048] 步骤6.3、在石墨加热炉中间放置用银箔包裹的样品；

[0049] 步骤6.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0050] 所述的高压合成组装块内设置有热电偶。

[0051] 步骤6所述高温高压反应的温度为700℃-800℃，压力为1-3GPa，反应时间为2个小时。。

[0052] 步骤7所述纯的菱镁铁矿是单一物相，无杂质相。

[0053] 步骤7所述纯的菱镁铁矿为三方结构，空间群为R-3c (no.167)，晶格参数 $a = 4-5 \text{ \AA}$ ， $c = 15-16 \text{ \AA}$ 。

[0054] 实施例1

[0055] 以分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁作为起始原料，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。使用粉末压片机将研磨后的原料混合物(约0.30g)末压成圆柱体($\Phi 6\text{mm} \times 5\text{mm}$)，使用银箔(0.025mm)将其包裹做成样品；以NaCl为传压介质，使用粉末压片机，将样品压入NaCl盐柱($\Phi 10\text{mm} \times 12\text{mm}$)中，完成高压组装块。高压组装块组装方式：

[0056] ①32×32mm的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔；

[0057] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm，内径为10mm的石墨加热炉；

[0058] ③石墨加热炉中间放内含原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0059] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据用银箔包裹的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氯化钠作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,氯化钠是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0060] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为1GPa,设定温度为700℃,反应时间为2h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面银箔,即可得到纯的菱镁铁矿样品,其固溶度取决于初始化学计量摩尔配比。根据XRD结果表征,通过本发明制备方法制备出的菱镁铁矿是单一物相,无杂质相。

[0061] 实施例2

[0062] 以分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁作为起始原料,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。使用粉末压片机将研磨后的原料混合物(约0.30g)末压成圆柱体(Φ 6mm \times 5mm),使用银箔(0.025mm)将其包裹做成样品;以NaCl为传压介质,使用粉末压片机,将样品压入NaCl盐柱(Φ 10mm \times 12mm)中,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0063] ①32 \times 32mm的叶腊石块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0064] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为10mm的石墨加热炉;

[0065] ③石墨加热炉中间放内含原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体,上下为用直径为10mm的叶腊石堵头进行封堵。

[0066] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据用银箔包裹的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氯化钠作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,氯化钠是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0067] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为2GPa,设定温度为800℃,反应时间为2h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面银箔,即可得到纯的菱镁铁矿样品,其固溶度取决于初始化学计量摩尔配比。根据XRD结果表征,通过本发明制备方法制备出的菱镁铁矿是单一物相,无杂质相。

[0068] 实施例3

[0069] 以分析纯的二水草酸亚铁和三水碳酸镁作为起始原料,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。使用粉末压片机将研磨后的原料混合物(约0.30g)末压成圆柱体(Φ 6mm \times 5mm),使用银箔(0.025mm)将其包裹做成样品;以NaCl为传压介质,使用粉末压片机,将样品压入NaCl盐柱

($\Phi 10\text{mm} \times 12\text{mm}$) 中,完成高压组装块。高压组装块组装方式:

[0070] ① $32 \times 32\text{mm}$ 的叶腊石块中心打直径为 14mm 的圆形通孔;

[0071] ②叶腊石块的圆形通孔里面套一个外径为 14mm ,内径为 10mm 的石墨加热炉;

[0072] ③石墨加热炉中间放内含原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体,上下为用直径为 10mm 的叶腊石堵头进行封堵。

[0073] 至此,高压组装块完成,其中高压组装块涉及到的尺寸可根据用银箔包裹的原料混合物圆柱体的氯化钠圆柱体样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶腊石和氯化钠作传压介质,石墨炉作加热炉,热电偶作控温装置。本发明高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过热电偶反馈的温度调节加热功率,从而改变温度,该方法可以实现对温度的即时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶腊石作为一级传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性,氯化钠是一种低剪切材料,作为二级传压介质,使腔体中的压力比较均匀,且其密封性好;③石墨炉作为加热炉,温度均匀性高。

[0074] 将组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,设定压力为 3GPa ,设定温度为 800°C ,反应时间为 2h 。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,清除样品表面银箔,即可得到纯的菱镁铁矿样品,其固溶度取决于初始化学计量摩尔配比。根据XRD结果表征,通过本发明制备方法制备出的菱镁铁矿是单一物相,无杂质相。