



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112624203 B

(45) 授权公告日 2021.08.31

(21) 申请号 202011471573.4

审查员 林泰城

(22) 申请日 2020.12.14

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112624203 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(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 聂信 万泉 夏勇 覃宗华

于文彬

(74) 专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所

(普通合伙) 52116

代理人 田常娟

(51) Int. Cl.

C01G 49/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,在持续搅拌下,将 Na_2S 溶液逐滴加入 FeSO_4 水溶液得到黑色 FeS 固体悬浮液;将固体悬浮液中加入 Na_2S 和单质硫粉的水溶液的沸液,随后在水热反应釜中反应,冷至室温后,将反应得到的固体物洗涤、干燥,即得到赤铁矿三方偏方面体双晶。本发明得到的赤铁矿三方偏方面体双晶,是第一次在实验室通过人工合成方法制备得到,为特殊形貌的赤铁矿类材料的制备提供了新的思路。本发明方法为一步水热反应法,工艺简单,操作方便,且有易于重复等优点。

1. 赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1,在持续搅拌下,将 Na_2S 溶液逐滴加入 FeSO_4 水溶液得到黑色 FeS 固体悬浮液;

步骤2,将步骤1中的固体悬浮液中加入 Na_2S 和单质硫粉的水溶液的沸液,随后在水热反应釜中反应,冷至室温后,将反应得到的固体物洗涤、干燥,即得到赤铁矿三方偏方面体双晶,所述 FeS 与步骤2中的 Na_2S 的物质的量之比 $\leq 1/2$ 。

2. 如权利要求1所述的赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,其特征在于,步骤1和步骤2中所述 Na_2S 的浓度为 $0.05\sim 1\text{mol/L}$ 。

3. 如权利要求1所述的赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,其特征在于,所述步骤1中的 FeSO_4 浓度为 $0.05\sim 1\text{mol/L}$ 。

4. 如权利要求1所述的赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,其特征在于,步骤2中所述单质硫粉的水溶液的浓度为 $0.05\sim 2\text{mol/L}$ 。

5. 如权利要求1所述的赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,其特征在于,所述水热反应温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$,水热反应时间为 $2\sim 120\text{h}$ 。

6. 如权利要求1所述的赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,其特征在于,步骤2中所述洗涤步骤依次为:用无氧水洗涤2次以上;用 1mol/L 的煮沸得 Na_2S 溶液洗涤3次以上;用 1mol/L 的 HCl 洗涤2次以上;用无水乙醇洗涤3次以上。

赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,属于矿物材料技术领域。

背景技术

[0002] 赤铁矿是自然界中最常见的铁矿物,其化学性质稳定且无毒,其广泛分布于表生矿床、土壤中及沉积物中。赤铁矿是一种具有合适的禁带宽度($E_g=2.1\text{eV}$)和较高的吸光系数(可吸收约40%的太阳光谱)的半导体材料和光伏材料,其较高的光催化及光电催化活性、太阳能综合利用效率使其在环保、能源等领域,如电化学传感器、光催化去除毒害有机污染物及致病微生物、光电催化水裂解制氢等,具有广阔的应用前景。同时,赤铁矿高的表面化学活性使其在环境中重金属离子的吸附去除方面也得到了广泛应用。

[0003] 天然赤铁矿中一般含有各种杂质且很难去除,通过天然矿物的直接研磨加工得到的产品通常纯度较低、品质较差,这显著制约了其应用。近年来,人们通过多种方法合成了赤铁矿薄膜及多种形貌的纳微米颗粒,如球状、双锥状等,其形貌对反应活性及应用具有显著影响。目前还未有关于具有特殊形貌的三方偏方面体双晶结构的赤铁矿合成方法的报道。

发明内容

[0004] 本发明地目的是为了改进现有技术的不足而提供赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,以解决现有技术没有合成赤铁矿三方偏方面体双晶的方法的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:赤铁矿三方偏方面体双晶的合成方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤1,在持续搅拌下,将 Na_2S 溶液逐滴加入 FeSO_4 水溶液得到黑色 FeS 固体悬浮液;

[0007] 步骤2,将步骤1中的固体悬浮液中加入 Na_2S 和单质硫粉的水溶液的沸液,随后在水热反应釜中反应,冷至室温后,将反应得到的固体物洗涤、干燥,即得到赤铁矿三方偏方面体双晶。

[0008] 进一步的,所述 Na_2S 的浓度为 $0.05\sim 1\text{mol/L}$ 。

[0009] 进一步的,所述步骤1中的 FeSO_4 浓度为 $0.05\sim 1\text{mol/L}$ 。

[0010] 进一步的,步骤2中所述单质硫粉的水溶液的浓度为 $0.05\sim 2\text{mol/L}$ 。

[0011] 进一步的,所述 FeS 与步骤2中的 Na_2S 的物质的量之比 $\leq 1/2$ 。

[0012] 进一步的,所述水热反应温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$,水热反应时间为 $2\sim 120\text{h}$ 。

[0013] 进一步的,步骤2中所述洗涤步骤依次为:用无氧水洗涤2次以上;用 1mol/L 的煮沸得 Na_2S 溶液洗涤3次以上;用 1mol/L 的 HCl 洗涤2次以上;用无水乙醇洗涤3次以上。

[0014] 本发明利用 Na_2S 溶液与亚铁离子反应得到 FeS 沉淀,再利用 Na_2S 溶液和单质硫粉与水混合并加热煮沸生成的多硫化物在高温下与 FeS 沉淀反应并生成赤铁矿三方偏方面体双晶。通过调控水热反应温度可以调节赤铁矿三方偏方面体双晶晶体生长速率及晶体大小;多硫化物在赤铁矿三方偏方面体双晶的形成过程中具有决定性作用,其主要作为赤铁矿晶

面引导剂和物相调节剂,通过 Na_2S 的浓度来调节多硫化物的浓度,改变多硫化物的浓度可以调节产物的物相组成及有无赤铁矿三方偏方面体双晶的生成。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0016] 1、本发明得到的赤铁矿三方偏方面体双晶,是第一次在实验室通过人工合成方法制备得到,为特殊形貌的赤铁矿类材料的制备提供了新的思路。

[0017] 2、本发明的赤铁矿三方偏方面体双晶制备方法为一步水热反应法,工艺简单,操作方便,且有易于重复等优点。

[0018] 3、本发明提供的赤铁矿三方偏方面体双晶对可见光具有良好的吸收效果,其在太阳能利用方面将具有一定的应用前景;且其对重金属离子具有较高的吸附速率,其在重金属污染治理方面具有潜在的应用价值。

附图说明:

[0019] 图1为为实施例1制备的赤铁矿三方偏方面体双晶的扫描电镜图。

[0020] 图2为对比实施例1制备的样品的扫描电镜图。

具体实施方式

[0021] 下面通过实施例对本发明技术方案做进一步详细描述,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0022] 实施例1

[0023] 步骤1,在持续搅拌下,将20mL浓度0.3mol/L的 Na_2S 溶液逐滴加入20mL浓度0.3mol/L的 FeSO_4 水溶液得到黑色 FeS 固体悬浮液;步骤2,随后向前述黑色固体悬浮液中加入20mL浓度0.6mol/L的 Na_2S 和浓度0.3mol/L的单质硫粉的混合水溶液的沸液,随后在水热反应釜中于200℃水热反应24h,冷至室温后,将反应后的固体进行洗涤、干燥,即得到赤铁矿三方偏方面体双晶,本实施例步骤2中 FeS 与 Na_2S 的物质的量之比为1/2。对其进行电镜扫描观察,结果见图1。

[0024] 图1给出的扫描电镜图片表明所得到的样品是由赤铁矿三方偏方面体双晶颗粒构成,其颗粒尺寸约为3 μm ,这表明成功制备了赤铁矿三方偏方面体双晶。

[0025] 实施例2

[0026] 步骤1,在持续搅拌下,将20mL浓度0.05mol/L的 Na_2S 溶液逐滴加入20mL浓度0.05mol/L的 FeSO_4 水溶液得到黑色 FeS 固体悬浮液;步骤2,随后向前述黑色固体悬浮液中加入20mL浓度0.8mol/L的 Na_2S 和浓度0.05mol/L的单质硫粉的混合水溶液的沸液,随后在水热反应釜中于100℃水热反应120h,冷至室温后,将反应后的固体进行洗涤、干燥,即得到赤铁矿三方偏方面体双晶,本实施例步骤2中 FeS 与 Na_2S 的物质的量之比为1/16。

[0027] 实施例3

[0028] 步骤1,在持续搅拌下,将20mL浓度1mol/L的 Na_2S 溶液逐滴加入20mL浓度1mol/L的 FeSO_4 水溶液得到黑色 FeS 固体悬浮液;步骤2,随后向前述黑色固体悬浮液中加入40mL浓度2mol/L的 Na_2S 和浓度2mol/L的单质硫粉的混合水溶液的沸液,随后在水热反应釜中于250℃水热反应2h,冷至室温后,将反应后的固体进行洗涤、干燥,即得到赤铁矿三方偏方面体双晶,本实施例步骤2中 FeS 与 Na_2S 的物质的量之比为1/4。

[0029] 对比实施例1:

[0030] 使用实施例1所述制备方法制备材料,不同之处是FeS与Na₂S的物质的量之比为1。图2为对所得产物进行扫描电子显微镜分析图,图中表明所得产物主要由黄铁矿立方体构成,而没有观察到赤铁矿三方偏方面体双晶的存在。

[0031] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

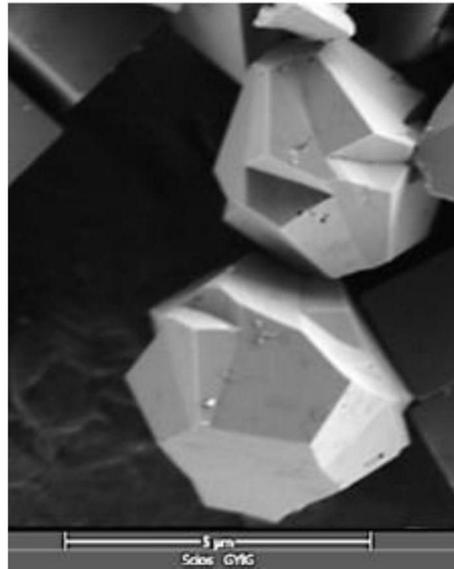


图1



图2