



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113388887 B

(45) 授权公告日 2022.03.29

(21) 申请号 202110686779.7

C30B 1/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.21

C30B 1/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113388887 A

(56) 对比文件

US 2006195002 A1, 2006.08.31

KR 101589559 B1, 2016.01.29

(43) 申请公布日 2021.09.14

CN 108642565 A, 2018.10.12

CN 109989109 A, 2019.07.09

(73) 专利权人 贵州师范学院

地址 550018 贵州省贵阳市乌当区高新路
115号

审查员 王晓燕

专利权人 中国科学院地球化学研究所

(72) 发明人 牛延慧 梁文 孟勇 替国祥

(74) 专利代理机构 北京化育知识产权代理有限公司 11833

代理人 尹均利

(51) Int. Cl.

C30B 29/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高温高压合成三方钡钙石BaCa(CO₃)₂晶体的方法

(57) 摘要

本发明公开了提供一种高温高压合成三方钡钙石BaCa(CO₃)₂晶体的方法,使用分析纯的碳酸钡BaCO₃和分析纯的碳酸钙CaCO₃以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料,通过高温高压反应得到三方钡钙石BaCa(CO₃)₂粉晶;使用三方钡钙石BaCa(CO₃)₂粉晶作为起始原料,在密封含水环境下进一步进行晶体生长,通过高温高压反应得到三方钡钙石BaCa(CO₃)₂晶体,晶体尺寸为100-200 μm,这为实验上利用单晶X射线研究三方钡钙石提供了保障。

1. 一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管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,高温高压反应条件分为两步:第一步,升压至3GPa,然后升温到850°C,保压保温6h后淬火;第二步,用30分钟以上时间缓慢卸压至1GPa,然后升温到700-800°C,保压保温2h后淬火,两步完成后,3分钟内快速卸压,取出样品;

步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶;

步骤5、使用三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入30 μL 去离子水,然后将铂金管使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤6、将步骤5中装有样品的h-BN管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,高温高压反应条件为,升压至1GPa,然后升温到800°C,保压保温48h后淬火,然后3分钟内快速卸压,取出样品;

步骤7、高温高压反应完成后,将样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,自然风干样品,即得三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体。

2. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,其特征在于,步骤2和步骤6所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

3. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,其特征在于,步骤3和步骤7所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径12mm、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置直径 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

4. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,其特征在于,步骤7所述得到的合成产物为三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$,无其他杂质。

5. 按照权利要求1所述的一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,其特征在于,步骤7所述得到的三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 为晶体,晶体尺寸为100-200 μm ,满足单晶X射线测试的要求,晶体呈现无色透明,表面包裹物呈现灰色,合成产物 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 为三方晶系,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 17-18 \text{ \AA}$ 。

一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及地球科学矿物学研究领域,涉及一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法。

背景技术

[0002] 钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 是一种广泛存在于自然界的碳酸盐矿物,在发现至今近两个世纪内,由于其晶体结构复杂、存在多种同质异像等原因,使得钡钙石的晶体结构仍然不完全清楚。其中,单斜相斜钡钙石,即C-型 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$,已经利用天然晶体样品完成单晶X射线表征,确定了晶体结构。相比较,Terada等学者早在1952年就描述了钡钙石的三方晶型,即R-型 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$,但因为缺少高质量的晶体样品,后续的研究并没有给出详细的晶体学分析。最近,Spahr等人在2019年报道了钡钙石三方相的合成方法,但得到的晶体太小,只有几个微米,无法满足单晶X射线要求,只能利用密度泛函计算得到晶体结构,但计算结果需要实验进一步去验证。然而,目前缺少人工合成方法来获得钡钙石三方相高质量、大尺寸的单晶样品,这使得无法从实验上确定三方钡钙石的晶体结构,成为矿物学难以解决的技术难题。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,以填补目前研究的空白。

[0004] 技术方案包括以下步骤:

[0005] 一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比1:1 研磨混合均匀作为起始原料;

[0007] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用 0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0008] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管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;

[0009] 步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶;

[0010] 步骤5、使用三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入30 μL 去离子水,然后将铂金管使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0011] 步骤6、将步骤5中装有样品的h-BN管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,高温高压反应完成后,将样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,

[0013] 自然风干样品,即得三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体。

[0014] 进一步的,步骤2和步骤6所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大

小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

[0015] 进一步的,步骤3和步骤7所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径 12mm 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置 10mm 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0016] 进一步的,步骤3所述高温高压反应条件分为两步:第一步,升压至 3GPa ,然后升温到 850°C ,保压保温 6h 后淬火;第二步,用 30 分钟以上时间缓慢卸压至 1GPa ,然后升温到 $700\text{--}800^\circ\text{C}$,保压保温 2h 后淬火,两步完成后, 3 分钟内快速卸压,取出样品。

[0017] 进一步的,步骤6所述高温高压反应条件为,升压至 1GPa ,然后升温到 800°C ,保压保温 48h 后淬火,然后 3 分钟内快速卸压,取出样品。

[0018] 进一步的,步骤7所述得到的合成产物为三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$,无其他杂质。

[0019] 进一步的,步骤8所述得到的三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 为晶体,晶体尺寸为 $100\text{--}200\mu\text{m}$,满足单晶X射线测试的要求,晶体呈现无色透明,表面包裹物呈现灰色。合成产物 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 为三方晶系,晶格参数 $a = 5\text{--}6 \text{ \AA}$, $c = 17\text{--}18 \text{ \AA}$ 。

[0020] 本发明的创新点和有益效果:

[0021] 本发明的创新点在于,首次合成了三方钡钙石的高质量、大尺寸的晶体,晶体尺寸为 $100\text{--}200\mu\text{m}$,解决了目前矿物学研究的技术难题,为实验上利用单晶 X射线研究三方钡钙石提供了保障。

[0022] 本发明专利的有益效果在于,目前对于钡钙石为什么存在多种同质异像的原因尚不清楚,本发明通过大量温度-压力条件尝试,发现钡钙石相的生成存在以下规律:

[0023] (1) 在常压下,碳酸钡 BaCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 按照摩尔比 $1:1$ 混合,在 700°C 经过 24h 长时间的烧结,发现产物依旧是起始原料的混合物,无法得到任何一种钡钙石相。而超过 700°C ,碳酸钙 CaCO_3 会发生分解。这表明,高温常压条件无法达到钡钙石相形成的活化能,而高温高压条件能够大幅度降低固相反应的活化能,促使碳酸钡 BaCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 按照摩尔比 $1:1$ 固溶形成钡钙石相。这就是固相法合成钡钙石相必须使用高温高压条件的原因。

[0024] (2) 在高压下,碳酸钡 BaCO_3 和碳酸钙 CaCO_3 能够按照摩尔比 $1:1$ 固溶形成钡钙石相,但是随着温度-压力条件不同,得到的钡钙石相的构型不同。在 3GPa 、 850°C 进行高温高压反应,生成产物和卸压速度有直接的关系:(a) 缓慢卸压,时间超过 15 分钟,通过粉末XRD鉴定,产物为钡钙石单斜相,即C-型 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$;(b) 快速卸压,时间在 3 分钟内,产物为钡钙石三方相,即R-型 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$;(c) 卸压时间在 $3\text{--}15$ 分钟内,产物为钡钙石单斜相和三方相的混合物。因此,实验上可以通过快速卸压的方法得到纯的钡钙石三方相,但是在 3 分钟内将压力从 3GPa 快速卸压到常压,对压机的碳化钨顶砧的损害非常大。事实上,从较高压力快速卸压会造成碳化钨顶砧出现裂痕。为了解决这一问题,将固溶反应压力条件确定为 1GPa ,然后 3 分钟内快速卸压,能确保碳化钨顶砧安全。实验表明, 1GPa 低压下固相反应确实能够得到纯的钡钙石三方相,然而又出现了新的问题:根据X射线物相鉴定结果,衍射峰严重展宽并且背景基线非常高,这表明样品结晶度非常差,存在大量非晶相。为进一步解决这些问题,固相反应实验将温度-压力条件设置成两段,第一段,在 3GPa 下完成固相反应生成钡钙石相,其具有很好的结晶度。第二段,缓慢卸压确保顶砧安全,当压力降低到 1GPa ,然后保压

升温退火使产物中钡钙石单斜相全部转化为三方相,然后淬火快速卸压,即可得到结晶度好的三方钡钙石纯相。以上是本发明高温高压实验条件设置的依据。

具体实施方式

[0025] 实施例1

[0026] 一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比1:1 研磨混合均匀作为起始原料;

[0028] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用 0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0029] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管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;

[0030] 步骤4、高温高压反应完成后,将步骤3中的样品取出,剥去样品表面金箔,研磨成粉末,得到三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶;

[0031] 步骤5、使用三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶作为起始原料,使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入 30 μL 去离子水,然后将铂金管使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN 为传压介质;

[0032] 步骤6、将步骤5中装有样品的h-BN管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;

[0033] 步骤7,高温高压反应完成后,将样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,自然风干样品,即得三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体。

[0034] 其中,步骤2和步骤6所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

[0035] 其中,步骤3和步骤7所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径12mm、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置10mm的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0036] 其中,步骤3所述高温高压反应条件分为两步:第一步,升压至3GPa,然后升温到850 $^\circ\text{C}$,保压保温6h后淬火;第二步,40分钟缓慢卸压至1GPa,然后升温到800 $^\circ\text{C}$,保压保温2h后淬火。两步完成后,3分钟内快速卸压,取出样品。步骤6所述高温高压反应条件为,升压至1GPa,然后升温到800 $^\circ\text{C}$,保压保温 48h后淬火,然后3分钟内快速卸压,取出样品。

[0037] 实施例2

[0038] 一种高温高压合成三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体的方法,包括以下步骤:

[0039] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡 BaCO_3 和分析纯的碳酸钙 CaCO_3 以摩尔比1:1 研磨混合均匀作为起始原料;

[0040] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,使用 0.02mm厚的金箔将圆柱形样品包裹作为样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0041] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管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；

[0042] 步骤4、高温高压反应完成后，将步骤3中的样品取出，剥去样品表面金箔，研磨成粉末，得到三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶；

[0043] 步骤5、使用三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 粉晶作为起始原料，使用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形，将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 的铂金管中，并加入 $30\mu\text{L}$ 去离子水，然后将铂金管使用焊枪密封，将铂金管置于h-BN管中，以h-BN为传压介质；

[0044] 步骤6、将步骤5中装有样品的h-BN管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；

[0045] 步骤7，高温高压反应完成后，将样品取出，使用金刚石切刀切开铂金管，自然风干样品，即得三方钡钙石 $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ 晶体。

[0046] 其中，步骤2和步骤6所述h-BN管的制作方法相同，具体操作为：在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管，将样品塞入管中，两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

[0047] 其中，步骤3和步骤7所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同，具体操作包括：选取一块叶腊石块，在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔；在圆形通孔内套一个外径 12mm 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉；在石墨加热炉中间放置 10mm 的h-BN管密封的样品；将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0048] 其中，步骤3所述高温高压反应条件分为两步：第一步，升压至 3GPa ，然后升温到 850°C ，保压保温 6h 后淬火；第二步， 30 分钟缓慢卸压至 1GPa ，然后升温到 700°C ，保压保温 2h 后淬火，两步完成后， 3 分钟内快速卸压，取出样品。

[0049] 其中，步骤6所述高温高压反应条件为，升压至 1GPa ，然后升温到 800°C ，保压保温 48h 后淬火，然后 3 分钟内快速卸压，取出样品。

[0050] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。