



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115821389 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(21) 申请号 202211643569.0

(22) 申请日 2022.12.20

(71) 申请人 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 代立东 胡海英

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100
专利代理师 商小川

(51) Int. Cl.

C30B 29/30 (2006.01)

C30B 1/12 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法,以固态的三角形菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末、液态的四异丙氧基钛(IV)、固态的草酸粉末、固态的 α 相针铁矿粉末、固态的氢氧化钛粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备圆柱体钒磁铁矿样品;以重量比4:1的 α 相针铁矿粉末和氢氧化钛粉末制作水源片;将水源片分别放到圆柱体钒磁铁矿样品的两端后一起放入双囊结构样品仓的内层套管,最后进行高温高压反应得到钒磁铁矿单晶;解决了目前的高温高压条件下钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿大颗粒单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶的实验样品。

1. 一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:以固态的三角形菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末、液态的四异丙氧基钛(IV)、固态的草酸粉末、固态的 α 相针铁矿粉末、固态的氢氧化钛粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备圆柱体钒磁铁矿样品;以重量比4:1的 α 相针铁矿粉末和氢氧化钛粉末制作水源片;将水源片分别放到圆柱体钒磁铁矿样品的两端后一起放入双囊结构样品仓的内层套管,最后进行高温高压反应得到钒磁铁矿单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:使用固态的透明-半透明的三角形菱铁矿晶体(纯度: $>99.99\%$)、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末(纯度: $>99.99\%$)、液态的四异丙氧基钛(IV)(纯度: $>99.99\%$)、固态的草酸粉末(纯度: $>99.99\%$)、固态的 α 相针铁矿粉末(纯度: $>99\%$)、固态的氢氧化钛粉末(纯度: $>99\%$)和液态的稀硝酸(浓度:10%)。

3. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:所述圆柱体钒磁铁矿样品的制备方法包括:

步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升放入缺口烧杯中;

步骤2、称量出5.0克高三角形菱铁矿晶体加入1缺口烧杯中,并放入磁力搅拌转子;

步骤3、用玻璃表面皿将缺口烧杯口盖上,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、700转/分钟转速和反应72小时;

步骤4、按照钒磁铁矿 $\text{Fe}(\text{V},\text{Ti})_2\text{O}_4$ 化学计量比,称量出22.8874克双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末和200毫升液态的四异丙氧基钛(IV),分别加入缺口烧杯中;

步骤5、将缺口烧杯盖上玻璃表面皿;

步骤6、将缺口烧杯放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速搅拌48小时;

步骤7、称量出2克固态草酸粉末放入缺口烧杯;

步骤8、将缺口烧杯再次放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,设置高温磁力搅拌热盘的条件参数为 80°C 、1000转/分钟转速搅拌时间36小时;

步骤9、移除缺口烧杯的玻璃表面皿,将高温磁力搅拌热盘温度调高至 110°C ,直至整个缺口烧杯内的混合溶液全部蒸干;

步骤10、取出缺口烧杯内的磁力搅拌转子,并将表面粘合的粉末样品全部清理到烧杯里,用药勺将缺口烧杯内的混合粉末全部取出放在石墨坩埚中;

步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚,借助于常压高温条件的马弗炉,以 $300^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 1150°C ,恒温5小时;

步骤12、以 $200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的降温速率,将马弗炉内石墨坩埚中的混合样品粉末降至室温;

步骤13、将样品粉末置于刚玉研钵中研磨1小时;

步骤14、将样品粉末混合物冷压成 $\Phi 10.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 的样品圆片共3片,将冷压好的3片样品圆片垂直叠加在一起,放置在石墨坩埚的底部;

步骤15、在装有3片叠加样品的石墨坩埚悬挂在高温气氛炉的正中间,连接石墨坩埚的铂铑金属丝两端固定在竖直的四孔氧化铝管上,四孔氧化铝管上端固定在随时可以放入和拉出炉体的圆盖子的正中间;

步骤16、在高温气氛炉侧面放置一个盛有二次去离子纯净冷水的不锈钢容器;

步骤17、在高温氧气氛炉炉体的最顶端与氩气惰性气体钢瓶、比例可调的一氧化碳和二氧化碳钢瓶相互连通；

步骤18、打开氩气惰性气体阀门，持续充气30分钟；在氩气惰性气体保护下以400℃/小时的升温速率，将样品进行高温煅烧至800℃；

步骤19、待炉体内温度800℃后，切换一氧化碳气瓶和二氧化碳气瓶的控制阀门，使通过样品氧气氛炉内的一氧化碳和二氧化碳的体积比达到4:1；

步骤20、再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1600℃，恒温焙烧15分钟，熔化成玻璃态的钒磁铁矿；

步骤21、恒温焙烧15分钟后，将装有样品的石墨坩埚、四孔氧化铝管和炉体上圆盖一起拉出炉体，直接浸没在不锈钢容器中淬火成钒磁铁矿玻璃；

步骤22、将淬火后的玻璃态钒磁铁矿样品从石墨坩埚中取出，在刚玉研钵中进行研磨成细粒和成分均一的样品粉末；将玻璃态钒磁铁矿粉末放置在200℃条件下的真空干燥箱，干燥12小时；

步骤23、在冷等静压机上将玻璃态钒磁铁矿粉末采用碳化钨磨具冷压成型，冷压成 Φ 4.0mm(直径) \times 4.0mm(高度)的圆柱体钒磁铁矿样品。

4. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法，其特征在于：水源片的制备方法为：

步骤24、在冷等静压机上，按4:1重量比将 α 相针铁矿粉末和氢氧化钛粉末采用碳化钨磨具冷压成型，冷压成 Φ 4.0mm(直径) \times 0.1mm(高度)的水源片两片。

5. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法，其特征在于：将水源片分别放到圆柱体钒磁铁矿样品的两端后一起放入双囊结构样品仓的内层套管，最后进行高温高压反应得到钒磁铁矿单晶的方法包括：

步骤25、将圆柱体钒磁铁矿样品和两片水源片密封在内层套管为石墨管和外层套管为金钼合金管的双囊结构的实验样品仓中；密封时两片水源片放置在圆柱体钒磁铁矿样品两端；

步骤26、将双囊结构样品仓放在实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上，设定升压速率和升温速率分别为0.5GPa/小时和10℃/分钟，将压力和温度分别升至4.0GPa和1250℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压72小时；

步骤27、再以3℃/分钟的降温速率将样品腔体内的温度从1250℃降低至800℃，恒温1小时；再以5℃/分钟的降温速率，将样品腔体内的温度从800℃降低至室温；

步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.5GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压；

步骤29、高温高压制备反应完成后，将样品从Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上取出，去除包裹样品的双囊结构样品仓的石墨管和金钼合金管，采用金刚石线切割仪把圆柱状样品从正中间切开，在20倍数的奥林巴斯显微镜下挑选出钒磁铁矿单晶。

6. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法，其特征在于：高温高压反应时，采用两组钨铼热电偶来进行温度标定；每一组钨铼热电偶由两种材质不同的钨铼合金组成的，化学组成为 $W_{95\%}Re_{5\%}$ 和 $W_{74\%}Re_{26\%}$ ；每一组钨铼热电偶对称

安放在石墨管和金钼合金管组成的双囊结构样品仓的上下两端。

一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物单晶样品合成的技术领域,尤其涉及一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法。

背景技术

[0002] 通常,在尖晶石族氧化物矿物(化学通式可表示为 AB_2O_4)定名中,有一类比较特殊的钛铁晶石亚族尖晶石,它既涵盖了典型的“2-3型”结构尖晶石-钒磁铁矿(FeV_2O_4),又涵盖了“4-2型”结构尖晶石-钛铁晶石($TiFe_2O_4$)。在自然界中,作为重要的含钒的钛铁晶石亚族端元组分-钒磁铁矿,其氧化物化学组成百分比可表示为: $FeO/(FeO+V_2O_3) = 32.40\%$ 和 $Cr_2O_3/(MgO+Cr_2O_3) = 67.60\%$ 。由于钒磁铁矿成分中具有含量非常高的钒元素,钒磁铁矿是工业化提取和冶炼钒元素的重要原料。通常,钒磁铁矿是也自然界中最典型的正尖晶石型结构的氧化物矿物,对应的单位晶胞中,具有反尖晶石型结构的钒磁铁矿所处的立方最紧密堆积占比为0,表现出极为明显的正尖晶石型结构的物理化学特性。

[0003] 通常,自然界出露的天然钒磁铁矿,是一种具有蓝灰的晶体表面颜色、金属光泽、硬度中等(~ 5)、等轴晶系、六八面体晶型、呈现出明显的半自形粒状或片晶结构的尖晶石族矿物。野外区域地质资料研究,表明富含钒的磁铁矿矿产资源矿区,常出露的最具典型的矿床岩体,主要涵盖如下四种:(1)以苏长岩、斜长岩等长英质岩石为主要岩体标志,常呈现出明显的堆晶结构,在历经深成基性岩浆分异过程中,进而形成苏长岩-斜长岩杂岩体;(2)以纯橄岩、方辉橄岩、橄岩、二辉橄岩等超镁铁质-镁铁质的超基性岩为主要岩体标志,常呈现出岩盘、岩床或似层状岩体的时空分布,进而形成超镁铁质-镁铁质的超基性杂岩体;(3)以辉石岩、辉长岩等产自造山带、裂谷及洋中脊地质构造环境岩石为主要岩体标志,常呈现出明显的嵌晶结构、包含结构、反应边结构等,进而形成环状超镁铁质岩-辉长岩类杂岩体,又称之为阿拉斯加型环状杂岩体;(4)以石英闪长岩、花岗闪长岩、英云闪长岩等显晶质中酸性深成岩为主要岩体标志,常呈现出岩床、岩脉、岩株、岩席等小型层伴生岩体的时空分布,进而形成侵入型的闪长岩杂岩体。与钒磁铁矿矿床相互伴生的矿床较多,譬如,铬铁矿矿床、铜镍硫化物矿床、铂族元素矿床等,而钒磁铁矿矿产资源主要形成于晚期岩浆矿床、岩浆分异矿床和高温热液矿床中。在自然界中,可见到的钒磁铁矿矿石结构构造类型多种多样,譬如,堆积结构、嵌晶结构、出溶结构、堆晶结构、海绵陨铁结构、填隙结构等;块状构造、条带状构造、浸染状构造等均有广泛地出露。在这些结构构造各异的天然钒磁铁矿矿产资源中,与之伴生的主要矿石矿物主要包括:金属硫化物矿物(诸如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等)、钛磁铁矿、钛铁矿等硫化物和尖晶石族氧化物矿物,主要的脉石矿物主要包括:橄榄石、辉石、斜长石等广泛存在于地球深部壳幔圈层的镁铁质的岛状结构的硅酸盐矿物、钙铝质的链状结构的硅酸盐矿物以及钠铝质的(或钾铝的)架状结构的硅酸盐矿物。除此之外,零价态的钒是一种具有重量轻、延展性好、无磁性、难熔、难挥发、不易被氧化、质地坚硬等独特物理化学特性的金属元素。常被作为现代化生产和工业制造领域中最重要金属添加剂,由于微量金属钒元素的加入,将会极大提升合金铸件产品的抗震性、

延展性、机械韧性、抗腐蚀性、抗氧化性、耐高温性、屈服强度、弯曲性等优越性能,因此钒元素被赋予“金属维生素”、“化学面包”、“现代工业的味精”等多个美誉。金属元素钒在新型玻璃、医药学、新型轻质材料、微电子电路、大型集成电路、化学化工、冶金冶炼、航天飞行器、航空发动机、特种钢材、新能源汽车、半导体器件、高性能芯片等众多关乎国家经济发展命脉和国防科工业进步的重要领域中,均具有极为广泛的应用。

[0004] 在钒铁矿晶体结构中,位于第4周期和第IVB族的过渡族金属钛元素,很容易占据八面体位置,进而形成B位三价阳离子的类质同象替换。由于在钒铁矿中,晶格位置的金属钒元素(其化合价:+3)和掺杂的过渡族金属钛元素(其化合价:+4),具有完全不同的化合价,因此该类质同象替换属于不等价的类质同象替换。通常,钛元素主要的化合价有-1、0、+2、+3和+4,是一种典型的重量轻、密度小、机械强度高、耐湿氯气腐蚀强和高熔点的难熔稀有金属元素,在汽车制造、航空航天、高速铁路、电子电路、国防科工业等国家高新技术产业中有重要的应用。在自然界中,钛元素含量相对丰富,含量居第十位,但钛矿产资源分布较为分散且难以提取。富含钛的矿石主要包括四方晶系的金红石(TiO_2)和三方晶系的钛铁矿($FeTiO_3$),在地壳和岩石圈中,具有极为广泛的分布。此外,在生命体、水体、土壤和岩石中,均发现很高含量的稀有元素钛。已有的地质资料研究表明,作为含钛的金红石族四方晶系的氧化物矿物-金红石,我国的金红石岩矿床广泛分布在湖北省枣阳的大阜山、山西省代县的碾子沟、河南省新县的杨冲和山东省莱西县的刘家庄。其中,湖北省是我国金红石矿产资源的表内储量最丰富的省份,高达534.43万吨,占全国金红石矿产资源的总表内储量(750.86万吨)超过70%。作为含钛的刚玉族三方晶系的氧化物矿物-钛铁矿,全世界范围内,比较著名的大型或超大型的钛铁矿矿产资源产地主要包括:俄罗斯的伊尔门山、挪威的克拉格勒、美国怀俄明州的铁山、加拿大魁北克的埃拉德湖、中国四川攀枝花铁矿等地。光学显微镜结构观察结果,表明野外采集的天然钛铁矿单晶颗粒,呈现出一种粒状的或片状的显微晶体结构,与磁铁矿相互伴生,广泛分布于磁铁矿单晶颗粒之间或裂隙中。

[0005] 除此之外,在元素周期表中,同为过渡族金属元素的钛(元素符号:Ti,第四周期和IVB族,原子序数:22)和钒(元素符号:V,第四周期和VB族,原子序数:23),元素排序彼此相邻,原子半径比较接近,且均为变价金属元素,因此在自然界中形成了很多的钒钛伴生金属矿产和大型稀土金属矿床。在我国,已探明的钒钛稀土金属矿床的资源储量极为丰富,且分布非常广泛,涵盖了花岗岩型、伟晶岩型、斑岩型、石英脉型、矽卡岩型、沉积变质型、接触交代型等多种类型的稀土金属元素矿化特征与成矿模式的矿床,均有广泛出露。譬如,在四川省攀西地区发现的川颠黔峨眉山大火成岩省出露于中晚二叠世地层地层的钒钛磁铁矿矿床、内蒙古白云鄂博地区稀土矿矿床-白云鄂博超大型钒钛磁铁矿岩浆矿床、河北省宣化市-承德市-北票市深断裂带的震旦纪地层出露的大庙钒钛磁铁矿成矿带等三大举世闻名的大型或者超大型钒钛磁铁矿矿床。已有的区域地质资料研究,表明位于我国四川省攀西地区发现的特大钒钛磁铁矿矿床,位于康滇地轴中段西源的安宁河深断裂带,含矿岩体主要为辉长岩,长约35km和宽约2km,北东走向,倾角为 50° - 60° 的一类单斜状岩体,岩体分异较好。四川省攀西地区特大钒钛磁铁矿矿床,是一种极为典型的层状的晚期岩浆结晶分异矿床,其矿产资源分布具有明显的韵律结构,随着地层厚度增加,矿物颗粒粒度增大,且含矿性和岩石基性程度增高,呈现出多种矿产相互伴生特征。该特大钒钛磁铁矿矿床的矿石矿物中,主要以富含钒的和富含钛的磁铁矿、钛铁矿、磁铁矿、钛铁晶石、贵尖晶石、锐钛矿、

钙钛矿等氧化物矿物为主,还包括富含辉钼矿、磁黄铁矿、硫镍钴矿、镍黄铁矿、砷铂矿等金属硫化物矿物。四川省攀西地区特大钒钛磁铁矿矿床中矿石分布,具有海绵陨铁结构,以班杂状构造、块状构造和层状构造为主。在矿石中的金属钒元素,大多以类质同象形式赋存,含矿岩体规模大,矿石资源量丰富,钒元素的工业品位高,且可供同时综合利用的多种过渡族的稀土金属元素的关键矿产相互伴生,工业价值巨大。

[0006] 具有尖晶石结构的钒磁铁矿的分子结构中,并不含有水分子或者羟基,表现出明显的名义无水矿物性质。但是,前人关于高温高压条件下尖晶石红外光谱的水溶解度实验结果表明,尖晶石可溶解水的量,最高可达上百个ppm。水是地球内部各主要圈层,尤其是从410km到660km(对应的压力和温度:16.0-23.0GPa和1450-1800°C)的地幔转换带区域,最重要的挥发份组成成分之一。已有的高温高压条件下矿物岩石的电导率、布里渊散射弹性波速、热扩散系数、热电导率、真空傅里叶变换红外光谱等物理学性质和谱学的实验研究结果,表明名义无水矿物中的微量水,可提高矿物岩石的物性和谱学性质参数几个数量级,对其矿物物理学性质有极为重要的影响。纵观国内外实验室材料科学领域采用的人工合成钒磁铁矿,主要采用方法包括:高温固相反应法、高分子凝胶法、氨水化学共沉淀法、微乳液法、金属醇盐溶胶-凝胶法、冻结干燥法、高能球磨法、高压粉体水热法等。由于现有的这些合成技术,大多均采用简单的溶液化学反应或直接的样品粉体的颗粒物理研磨,再进行高温烧结,对于制备纳米粒度的钒磁铁矿晶体较为适用。由于高温高压实验地球科学领域研究中,通常需要微米级粒度或者更大的颗粒的矿物单晶实验样品,显而易见以往材料合成获得的纳米级钒磁铁矿样品,未能达到样品最小粒度尺寸要求,迄今为止尚无一个有效的合成方法。以往更多的地球科学研究者,亦通常采用天然钒磁铁矿样品取代人工合成样品,去完成高温高压实验地球科学研究的需求,然而这些天然样品存在明显的过渡族金属元素钛分布不均一性的弊端。因此,有效地合成出一种大颗粒的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶且满足各式高温高压实验室模拟的地球科学研究需求,尤其是高压下钒磁铁矿单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究,变得尤为迫切。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法,以解决目前的高温高压条件下钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿大颗粒单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶的实验样品。

[0008] 本发明的技术方案是:

[0009] 一种高温高压下钛掺杂和高含水钒磁铁矿单晶的制备方法,以固态的三角形菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末、液态的四异丙氧基钛(IV)、固态的草酸粉末、固态的 α 相针铁矿粉末、固态的氢氧化钛粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备圆柱体钒磁铁矿样品;以重量比4:1的 α 相针铁矿粉末和氢氧化钛粉末制作水源片;将水源片分别放到圆柱体钒磁铁矿样品的两端后一起放入双囊结构样品仓的内层套管,最后进行高温高压反应得到钒磁铁矿单晶。

[0010] 使用固态的透明-半透明的三角形菱铁矿晶体(纯度:>99.99%)、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末(纯度:>99.99%)、液态的四异丙氧基钛(IV)(纯度:>99.99%)、固态的草酸粉末(纯度:>99.99%)、固态的 α 相针铁矿粉末(纯度:>99%)、固态的氢氧化钛粉末

(纯度:>99%)和液态的稀硝酸(浓度:10%)

[0011] 所述圆柱体钒磁铁矿样品的制备方法包括:

[0012] 步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升放入缺口烧杯中;

[0013] 步骤2、称量出5.0克高三角形菱铁矿晶体加入1缺口烧杯中,并放入磁力搅拌转子;

[0014] 步骤3、用玻璃表面皿将缺口烧杯口盖上,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、700转/分钟转速和反应72小时;

[0015] 步骤4、按照钒磁铁矿 $\text{Fe}(\text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 化学计量比,称量出22.8874克双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末和200毫升液态的四异丙氧基钛(IV),分别加入缺口烧杯中;

[0016] 步骤5、将缺口烧杯盖上玻璃表面皿;

[0017] 步骤6、将缺口烧杯放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速搅拌48小时;

[0018] 步骤7、称量出2克固态草酸粉末放入缺口烧杯;

[0019] 步骤8、将缺口烧杯再次放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,设置高温磁力搅拌热盘的条件参数为80℃、1000转/分钟转速搅拌时间36小时;

[0020] 步骤9、移除缺口烧杯的玻璃表面皿,将高温磁力搅拌热盘温度调高至110℃,直至整个缺口烧杯内的混合溶液全部蒸干;

[0021] 步骤10、取出缺口烧杯内的磁力搅拌转子,并将表面粘合的粉末样品全部清理到烧杯里,用药勺将缺口烧杯内的混合粉末全部取出放在石墨坩埚中;

[0022] 步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚,借助于常压高温条件的马弗炉,以300℃/小时的升温速率,升高温度至1150℃,恒温5小时;

[0023] 步骤12、以200℃/小时的降温速率,将马弗炉内石墨坩埚中的混合样品粉末降至室温;

[0024] 步骤13、将样品粉末置于刚玉研钵中研磨1小时;

[0025] 步骤14、将样品粉末混合物冷压成 $\Phi 10.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 的样品圆片共3片,将冷压好的3片样品圆片垂直叠加在一起,放置在石墨坩埚的底部;

[0026] 步骤15、在装有3片叠加样品的石墨坩埚悬挂在高温氧气氛炉的正中间,连接石墨坩埚的铂铑金属丝两端固定在竖直的四孔氧化铝管上,四孔氧化铝管上端固定在随时可以放入和拉出炉体的圆盖子的正中间;

[0027] 步骤16、在高温氧气氛炉侧面放置一个盛有二次去离子纯净冷水的不锈钢容器;

[0028] 步骤17、在高温氧气氛炉炉体的最顶端与氩气惰性气体钢瓶、比例可调的一氧化碳和二氧化碳钢瓶相互连通;

[0029] 步骤18、打开氩气惰性气体阀门,持续充气30分钟;在氩气惰性气体保护下以400℃/小时的升温速率,将样品进行高温煅烧至800℃;

[0030] 步骤19、待炉体内温度800℃后,切换一氧化碳气瓶和二氧化碳气瓶的控制阀门,使通过样品氧气氛炉内的一氧化碳和二氧化碳的体积比达到4:1;

[0031] 步骤20、再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1600℃,恒温焙烧15分钟,熔化成玻璃态的钒磁铁矿;

[0032] 步骤21、恒温焙烧15分钟后,将装有样品的石墨坩埚、四孔氧化铝管和炉体上圆盖

一起拉出炉体,直接浸没在不锈钢容器中淬火成钒磁铁矿玻璃;

[0033] 步骤22、将淬火后的玻璃态钒磁铁矿样品从石墨坩埚中取出,在刚玉研钵中进行研磨成细粒和成分均一的样品粉末;将玻璃态钒磁铁矿粉末放置在200℃条件下的真空干燥箱,干燥12小时;

[0034] 步骤23、在冷等静压机上将玻璃态钒磁铁矿粉末采用碳化钨磨具冷压成型,冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度)的圆柱体钒磁铁矿样品。

[0035] 水源片的制备方法为:

[0036] 步骤24、在冷等静压机上,按4:1重量比将 α 相针铁矿粉末和氢氧化钛粉末采用碳化钨磨具冷压成型,冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度)的水源片两片。

[0037] 将水源片分别放到圆柱体钒磁铁矿样品的两端后一起放入双囊结构样品仓的内层套管,最后进行高温高压反应得到钒磁铁矿单晶的方法包括:

[0038] 步骤25、将圆柱体钒磁铁矿样品和两片水源片密封在内层套管为石墨管和外层套管为金钽合金管的双囊结构的实验样品仓中;密封时两片水源片放置在圆柱体钒磁铁矿样品两端;

[0039] 步骤26、将双囊结构样品仓放在实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上,设定升压速率和升温速率分别为0.5GPa/小时和10℃/分钟,将压力和温度分别升至4.0GPa和1250℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时;

[0040] 步骤27、再以3℃/分钟的降温速率将样品腔体内的温度从1250℃降低至800℃,恒温1小时;再以5℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从800℃降低至室温;

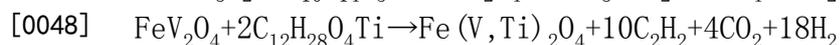
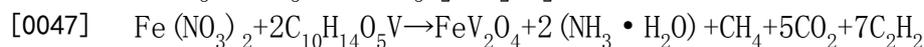
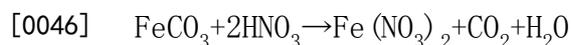
[0041] 步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.5GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压;

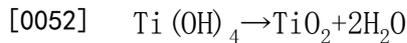
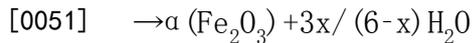
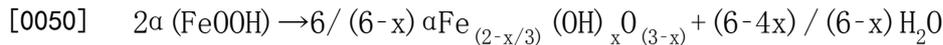
[0042] 步骤29、高温高压制备反应完成后,将样品从Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上取出,去除包裹样品的双囊结构样品仓的石墨管和金钽合金管,采用金刚石线切割仪把圆柱状样品从正中间切开,在20倍数的奥林巴斯显微镜下挑选出钒磁铁矿单晶。

[0043] 高温高压反应时,采用两组钨铼热电偶来进行温度标定;每一组钨铼热电偶由两种材质不同的钨铼合金组成的,化学组成为 $\text{W}_{95\%}\text{Re}_{5\%}$ 和 $\text{W}_{74\%}\text{Re}_{26\%}$;每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓的上下两端。

[0044] 本发明有益效果是:

[0045] 本发明有机结合普通地质学、矿床学、结晶学、矿物学、成因矿物学、矿床矿物学、岩石地球化学、同位素地球化学、稀土元素地球化学、微量元素地球化学、高等地球化学、岩石地球化学、野外实验岩石学、区域构造地质学、火成岩岩石学、沉积岩岩石学、变质岩岩石学、矿物晶体结构化学、矿山地质学、经济地质学、晶体化学、地层学、矿田构造地质学、矿相学、勘探地球物理学、地球深部物质科学、高压矿物物理学等相关的地球科学学科背景,采用实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备,在高温高压条件下模拟钛掺杂的和富含水的钒磁铁矿单晶的形成过程,本发明涉及主要化学反应方程式为:





[0053] 本发明,所选的初始原料菱铁矿[化学分子式: FeCO_3 ,又名碳酸亚铁]是一种浅灰白的、玻璃光泽的和透明-半透明的三角形结晶状固态物质,其化学性能稳定、几乎不溶于或微溶于水、易溶解于稀酸溶液并发泡。选择三角形结晶状菱铁矿晶体,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的钒磁铁矿中提供铁元素的绝佳原料。初始原料双戊二酮酸合氧化钒(IV)[又名:乙酰丙酮氧钒、双乙酰丙酮氧化钒(IV)或者氧化二乙酰丙酮合钒,化学分子式: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$],是一种蓝色的固态晶体粉末,可溶解于乙醇、丙酮、乙醚、氯仿、苯等溶剂中,常应用于无机合成的中间体、涂料干燥剂、颜料、工业催化剂等领域中。由于双戊二酮酸合氧化钒(IV)的水化学活性较高和溶于稀硝酸溶液,因此双戊二酮酸合氧化钒(IV)是人工合成的钒磁铁矿中提供过渡族金属元素钒的绝佳原料。初始原料四异丙氧基钛(IV)[又名:钛酸四丙酯、钛酸四正丙酯或者四异丙基钛酸酯,化学分子式: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$],是一种无色的液态的有机化合物,空气中易吸潮并发生水解,有较高的水化学活性,易溶于矿物油、异丙醇、己烷、环己烷和苯、甲苯等有机溶液中。四异丙氧基钛(IV)主要用于机合成中的酯交换反应和缩合反应的催化剂,以及制备和生产金属或橡胶制品的粘合剂、附着力促进剂、齐格勒催化剂等领域,均具有极为广泛的应用。由于四异丙氧基钛(IV)的水化学活性高和溶于稀硝酸溶液,因此四异丙氧基钛(IV)是人工合成的钒磁铁矿中提供稀有的微量过渡族金属元素钛的绝佳原料。初始原料固态的 α 相针铁矿[分子式: FeOOH],是一种典型的含铁的含水矿物,前人的一种学术观点认为: α 相针铁矿在温度 270°C 时,发生脱水反应,直接生成赤铁矿,同时释放出大量的水;另外一种学术观点认为: α 相针铁矿在温度 238°C 时,发生第一次脱水反应,产物是超结构赤铁矿[分子式: $\text{Fe}_{(2-x/3)}(\text{OH})_x\text{O}_{(3-x)}$],而超结构赤铁矿在温度 800°C 时,发生第二次脱水反应,生成赤铁矿,同时释放出大量的水。初始原料固态的氢氧化钛[分子式: $\text{Ti}(\text{OH})_4$],是一种典型的含钛的含水白色粉末物质,属于既可溶于酸又可溶于碱的两性氧化物,可用作媒染剂、乙炔聚合催化剂等。在温度高于 650°C 时,氢氧化钛发生脱水反应,生成金红石(TiO_2),同时释放出大量的水。在高压样品腔体内,放置按照一定配比含水物质的 α 相针铁矿和氢氧化钛,高温高压条件下会发生脱水反应,产生大量的水,为合成钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶提供很好的水源。本发明所涉及的化学反应产物中,得到的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CH_4 、 C_2H_2 、 CO_2 和 H_2 ,均是高温易挥发物质。

[0054] 本发明需要合成钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶,合成出的样品中含有与钛矿产资源开发和综合利用相匹配的钛掺杂的钒磁铁矿单晶,并将其广泛应用于高温高压条件下矿物岩石物理化学性质的成岩成矿实验模拟研究中。相比自然界出露的天然钒磁铁矿样品可能存在铁离子、钴离子、钛离子等杂质离子替代,本发明钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶的制备过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶为纯净物,化学稳定性好,为钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶的物理性质参数测量,尤其探究高压下钒磁铁矿单晶矿物物理化学性质的晶轴各向异性和晶格优选方位研究提供了重要的实验样品保障。

[0055] 相比前人可见到的人工合成的钒磁铁矿单晶,采用的高温固相反应法、高分子凝

胶法、氨水化学共沉淀法、微乳液法、金属醇盐溶胶-凝胶法、冻结干燥法、高能球磨法、高压粉末水热法等等合成方法,本发明的制备方法具有操作过程简单、反应时间短等明显优势,获得的钒铁矿单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越物理化学性能。尤为重要的是,钒铁矿合成产物的钒含量高(7500-8500ppm wt%)和水含量高(300-400ppm),而且钒含量和水含量完全可以控制。钒铁矿单晶颗粒尺寸大,完全可以满足高温高压条件下金刚石压腔高压设备上的电导率、同步辐射X射线衍射、共聚焦拉曼光谱、真空傅里叶变换红外光谱等高温高压下单晶矿物物性和谱学实验模拟的样品需求,该方法为钒掺杂的和高含水的钒铁矿单晶的物理学性质参数测量,尤其探究在高压下单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究提供了重要的实验样品保障,突破了现有钒铁矿单晶合成的技术瓶颈。

具体实施方式

[0056] 本发明制备方法,它包括:

[0057] 使用固态的透明-半透明的三角形菱铁矿晶体(纯度:>99.99%)、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末(纯度:>99.99%)、液态的四异丙氧基钛(IV)(纯度:>99.99%)、固态的草酸粉末(纯度:>99.99%)、固态的 α 相针铁矿粉末(纯度:>99%)、固态的氢氧化钛粉末(纯度:>99%)和液态的稀硝酸(浓度:10%),作为起始原料。

[0058] 本发明所选的初始物质的高纯度菱铁矿晶体是一种浅灰白的和玻璃光泽的固态物质,其化学性能稳定、几乎不溶于或微溶于水、易溶解于稀酸溶液并发泡。选择三角形结晶状菱铁矿晶体,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的钒铁矿中提供铁元素的绝佳原料。

[0059] 本发明所选的初始物质的高纯度双戊二酮酸合氧化钒(IV)是一种蓝色的固态晶体粉末,可溶解于乙醇、丙酮、乙醚、氯仿、苯等溶剂中,常应用于无机合成的中间体、涂料干燥剂、颜料、工业催化剂等领域中。由于双戊二酮酸合氧化钒(IV)的水化学活性较高和溶于稀硝酸溶液,因此双戊二酮酸合氧化钒(IV)是人工合成的钒铁矿中提供过渡族金属元素钒的绝佳原料。

[0060] 本发明所选的初始物质的高纯度四异丙氧基钛(IV)是一种无色的液态的有机化合物,空气中易吸潮并发生水解,有较高的水化学活性,易溶于矿物油、异丙醇、己烷、环己烷和苯、甲苯等有机溶液中。四异丙氧基钛(IV)主要用于机合成中的酯交换反应和缩合反应的催化剂,以及制备和生产金属或橡胶制品的粘合剂、附着力促进剂、齐格勒催化剂等领域,均具有极为广泛的应用。由于四异丙氧基钛(IV)的水化学活性高和溶于稀硝酸溶液,因此四异丙氧基钛(IV)是人工合成的钒铁矿中提供稀有微量金属元素钛的绝佳原料。

[0061] 本发明所选的初始物质的高纯度固态草酸是一种金属物质的螯合剂,其目的在于草酸粉末对矿物质的生物有效性有极大影响,具有极强的配合作用,当草酸与过渡族正三价钒离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成正三价钒离子的络合物溶胶;同时,草酸与过渡族金属阳离子钛结合时,由于其配合作用,形成可溶性过渡族金属阳离子钛的配合物,具有正四价钛的金属阳离子在酸溶液中的溶解能力将显著增强,使其充分溶解在稀硝酸溶液中。本发明所选的初始物质的高纯度固态 α 相针铁矿是一种典型的含铁的含水矿物,前人的一种学术观点认为: α 相针铁矿在温度270°C时,发生脱水反应,直接生成赤铁矿,同时释放出大量的水;另外一种学术观点认为: α 相针铁矿在温度238°C

时,发生第一次脱水反应,产物是超结构赤铁矿[分子式: $\text{Fe}_{(2-x/3)}(\text{OH})_x\text{O}_{(3-x)}$],而超结构赤铁矿在温度 800°C 时,发生第二次脱水反应,生成赤铁矿,同时释放出大量的水。本发明所选的初始物质的高纯度固态氢氧化钛是一种典型的含钛的含水白色粉末物质,属于既可溶于酸又可溶于碱的两性氧化物,可用作媒染剂、乙炔聚合催化剂等。在温度高于 650°C 时,氢氧化钛发生脱水反应,生成金红石(TiO_2),同时释放出大量的水。

[0062] 本发明所选的初始物质稀硝酸(浓度:10%),如硝酸浓度过低,因其溶解能力有限,可能导致固态的菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末、液态的四异丙氧基钛(IV)和固态的草酸粉末有残留;如硝酸浓度过高,因其氧化性增强,而导致样品中的菱铁矿晶体直接发生快速氧化反应或直接分解,并产生浓烟,可能给制备带来一定的危险性。

[0063] 步骤1、打开化学通风橱,选一支标准体积的100毫升的容量瓶,准确称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升,将玻璃移液棒放在500毫升的缺口烧杯中,沿着移液棒将液体稀硝酸,小心全部移到烧杯中,选择缺口烧杯作为反应容器主要考虑烧杯在玻璃表面皿盖上后,亦不至于完全密封,产生的气体在通风橱中很容易挥发掉。

[0064] 步骤2、在10微克的高精度分析天平上,准确称量出5.0克高纯度的透明-半透明的三角形菱铁矿晶体,将其小心加入10%浓度的稀硝酸溶液的缺口烧杯中,放入磁力搅拌转子。

[0065] 步骤3、用玻璃表面皿,将装有固态的菱铁矿晶体的稀硝酸溶液的缺口烧杯口盖上,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,为了使初始物料固态的菱铁矿晶体充分溶解在稀硝酸溶液中,同时使其发生水解反应和酸化反应,反应条件为常温、700转/分钟转速和反应时间72小时。

[0066] 步骤4、按照钒磁铁矿 $\text{Fe}(\text{V},\text{Ti})_2\text{O}_4$ 化学计量比,在高精度的分析天平上准确称量出22.8874克高纯度的固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末和200毫升高纯度的液态的四异丙氧基钛(IV),将其小心分别加入含菱铁矿晶体的稀硝酸溶液中。

[0067] 步骤5、将含有固态的菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末和液态的四异丙氧基钛(IV)的稀硝酸溶液烧杯中,盖上玻璃表面皿,以保证反应产生的气体从烧杯缺口中挥发掉,同时避免烧杯内初始物料的稀硝酸溶液在高速搅拌过程喷溅出,从而产生危险和影响钒磁铁矿单晶合成的精度。

[0068] 步骤6、将装有密封的初始物料的稀硝酸混合液和磁力搅拌转子的烧杯,放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速和搅拌时间48小时条件下,使初始物料固态的菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末和液态的四异丙氧基钛(IV),全部溶解在稀硝酸溶液的混合液中,无任何残留。同时,使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CH_4 、 C_2H_2 、 CO_2 、 H_2 等挥发物质,更容易在通风橱内挥发掉。

[0069] 步骤7、在高精度的分析天平上,准确称量出2克高纯度的固态草酸粉末,在含固态的菱铁矿晶体、固态的双戊二酮酸合氧化钒(IV)粉末和液态的四异丙氧基钛(IV)的稀硝酸溶液中,加入作为重要金属螯合剂的高纯度草酸粉末,其目的在于草酸粉末对矿物质的生物有效性有极大影响,具有极强的配合作用,当草酸与过渡族正三价钒离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成正三价钒离子的络合物溶胶;同时,草酸与过渡族金属阳离子钛结合时,由于其配合作用,形成可溶性过渡族金属阳离子钛的配合物,具有正四价钛的金属阳离子在酸溶液中的溶解能力将显著增强,使其充分溶解在稀硝酸溶液

中。

[0070] 步骤8、将混合液的缺口烧杯再次放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,设置高温磁力搅拌热盘的条件参数为80℃、1000转/分钟转速和搅拌时间36小时,使得所有初始试剂在稀硝酸和草酸的混合溶液共同作用下,形成均匀的溶胶。

[0071] 步骤9、移除烧杯的玻璃表面皿,将高温磁力搅拌热盘温度,调高至110℃,直至整个缺口烧杯内的混合溶液,全部蒸干。

[0072] 步骤10、取出高温磁力搅拌热盘上缺口烧杯内的磁力搅拌转子,并将其表面粘合的粉末样品全部清理到烧杯里,用药勺将缺口烧杯内的混合粉末,小心全部取出,放在石墨坩埚中。使用石墨坩埚的目的就在于组成石墨坩埚的碳,在高温煅烧过程不可避免地产生一定浓度的一氧化碳和二氧化碳,进而控制石墨坩埚内钒磁铁矿样品的氧逸度,最终实现约束钒磁铁矿样品的变价金属阳离子铁、钒和钛的价态。

[0073] 步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚,借助于常压高温条件的马弗炉,以较低的300℃/小时的升温速率,升高温度至1150℃,恒温5小时。比较缓慢的高温煅烧速率和较长的恒温时间,其目的在于更有利于控制石墨样品仓内的氧气氛,更有利于完全去除混合物粉末中残留的硝酸、草酸和其它的有机物。

[0074] 步骤12、以200℃/小时的降温速率,马弗炉内的石墨坩埚的混合样品粉末降至室温,相比升温速率,选择较为缓慢的降温速率,更容易形成蜂窝状松散的样品粉末,小心取出混合物样品粉末。

[0075] 步骤13、将蜂窝状松散的钒磁铁矿样品粉末置于超硬的加厚刚玉研钵中,将其充分研磨1小时,获得细粒化的和均匀化的粉末实验样品。

[0076] 步骤14、将均匀的和细粒的钒磁铁矿粉末样品混合物,借助于不锈钢压片机的高精度的碳化钨磨具尺寸 $\Phi 10.0\text{mm} \times 10.0\text{mm}$,将冷压成 $\Phi 10.0\text{mm} \times 3.0\text{mm}$ 的样品圆片共3片。将冷压好的3片样品混合物,垂直叠加在一起,小心放置在石墨坩埚的底部。

[0077] 步骤15、在装有3片叠加样品的石墨坩埚壁上,采用高速电钻对称地钻出两个孔径是1.0毫米的对称圆孔。小心将0.5毫米的铂铑合金丝,穿过两个1.0毫米的石墨坩埚壁对称圆孔,使其悬挂在高温氧气氛炉的正中间。连接石墨坩埚的铂铑金属丝两端,固定在竖直的0.6毫米孔径的四孔氧化铝管上,四孔氧化铝管的外径为5.0毫米和长度为40厘米。四孔氧化铝管上端固定在随时可以放入和拉出炉体的圆盖子的正中间。

[0078] 步骤16、在高温氧气氛炉侧面,提前放置一个盛有3升的二次去离子纯净的冷水不锈钢容器,其目的在于将盛有样品的石墨坩埚,在极高的温度下,可将样品直接从高温氧气氛炉中拉出,并快速浸没在3升的二次去离子水的冷水不锈钢容器中,使其快速冷却,其主要目的在于避免炉体缓慢降温过程中钒磁铁矿样品所含的变价元素铁、钒和钛,再次被氧化/还原、很好实现样品快速淬火以及完整地保留玻璃态的钒磁铁矿样品。

[0079] 步骤17、在高温氧气氛炉的炉体的最顶端,与氩气惰性气体钢瓶、比例可调的一氧化碳和二氧化碳钢瓶相互连通,通过气压计来控制通入样品仓内气体的量,且在样品高温煅烧过程中,每一种气体可以通过阀门进行随时切换和调节。本发明,采用氩气惰性气体,其目的在炉体温度低于800℃时,提供绝对还原的氧气氛环境。

[0080] 本发明采用比例可调的一氧化碳和二氧化碳,其目的在于炉体温度高于800℃时,可以很好控制样品高温煅烧过程中氧逸度。如炉体温度高于800℃时,继续通入氩气惰性气

体,将会导致样品仓内过还原,可能会使变价元素铁、钒和钛依次被还原成金属铁、金属钒和金属钛,因此在温度高于800℃,我们采用比例可调的一氧化碳和二氧化碳混合气体控制高温氧气氛炉腔体内样品氧逸度,其反应原理为 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ 可以很好实现调节样品腔体内的任意氧气分压,进而实现控制钛掺杂的和富含水的钒磁铁矿单晶中含变价金属元素铁、钒和钛的价态。

[0081] 本发明高温氧气氛炉炉体的最高额定温度1800℃。打开高温氧气氛炉的循环冷却水,以降低炉体的上下温度,避免整个炉体温度过高,可能引起一氧化碳和二氧化碳泄漏,从而引发危险。

[0082] 打开高灵敏度的氩气、一氧化碳和二氧化碳浓度的监测报警器,为避免氧气氛炉高温煅烧过程中发生气体泄漏,保证操作人员安全。

[0083] 步骤18、打开氩气惰性气体阀门,旋转气体气压计控制的指针按钮,持续充气30分钟,其目的在于适当驱逐样品仓内的多余空气。在氩气惰性气体保护下,以400℃/小时的升温速率,将样品进行高温煅烧至800℃。

[0084] 步骤19、待炉体内温度800℃后,快速切换一氧化碳气瓶和二氧化碳气体控制阀门,旋转气体气压计控制的指针按钮,使通过样品氧气氛炉内的一氧化碳和二氧化碳的体积比达到4:1,其目的在高温煅烧过程中,该体积比的一氧化碳和二氧化碳混合气体,可很好地调节样品仓内的氧逸度。

[0085] 步骤20、待体积比4:1的一氧化碳和二氧化碳控制样品仓内氧逸度的混合气体气流达到稳定后,该步骤需要的时间大约3-5分钟,再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1600℃,恒温焙烧15分钟,使之熔化成玻璃态的钒磁铁矿。在高温氧气氛炉升温过程中,针对从室温-800℃以及800℃-1600℃的不同温度区间范围内,分别对样品仓采用400℃/小时和200℃/小时的两段完全不同的升温速率。本发明,随着高温氧气氛炉内样品仓的温度升高,施以较为缓慢的升温速率,将更有利于钛掺杂的钒磁铁矿中Fe-O、V-O、Ti-O等较强离子键的形成;将更加精准地实现高温氧气氛炉内样品仓的温度控制;将完全可以避免由于样品仓热传递不平衡,导致炉体内局部区域的温度过高,进而很容易损坏氧气氛炉发热体等多重目的。

[0086] 本发明一氧化碳和二氧化碳混合气体控制氧气氛的高温焙烧过程目的在于:为本发明实现合成大颗粒的钛掺杂的和富含水的钒磁铁矿单晶,提供更加纯净的钒磁铁矿玻璃态物质;氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价金属元素铁、钒和钛的价态;较高的1600℃煅烧温度,可确保在马弗炉高温煅烧后可能少量残留的挥发份、硝酸、草酸、有机物等影响样品制备的物质,均已全部挥发完全。

[0087] 恒温焙烧15分钟,采用相对较短的焙烧时间,因为在温度高于1550℃条件下钒磁铁矿粉末会发生快速熔化。如果焙烧时间过短,在钒磁铁矿熔化产物中可能存在一些初始物粉末的残留,严重影响制备产物钒磁铁矿样品的化学组分;如果焙烧时间过短,不利于铁离子、钒离子、钛离子等金属阳离子充分的化学扩散,亦不利于钒磁铁矿中较强的离子键Fe-O、V-O、Ti-O等形成稳固的化学键;如果焙烧时间过短,掺杂的过渡族金属钛元素在钒磁铁矿中发生分层、分异等元素分布不均匀现象,从而严重影响制备效果;如果焙烧时间过短,使之产物的密度降低,可能很难形成高致密性的钒磁铁矿玻璃。然而,焙烧时间高于15分钟可能在导致熔化过于充分,从而导致钒磁铁矿样品牢牢附着在石墨坩埚壁上,难以清

理干净,同时也会增加样品制备成本。

[0088] 步骤21、待样品在温度1600℃恒温焙烧15分钟后,将装有样品的石墨坩埚、四孔氧化铝管和炉体上圆盖,一起拉出炉体,直接浸没在盛有3升的二次去离子纯净的冷水不锈钢容器中,使其快速淬火成钒磁铁矿玻璃,快速淬火目的在于很好保存了高温下成分均匀的玻璃态钒磁铁矿样品。

[0089] 步骤22、将淬火后的玻璃态钒磁铁矿样品,从石墨坩埚中小心取出,在刚玉研钵中,进行充分研磨,使其成细粒的和成分均一的样品粉末。将玻璃态钒磁铁矿粉末,放置在200℃条件下的真空干燥箱,干燥12小时。

[0090] 步骤23、在冷等静压机上,将钒磁铁矿玻璃粉末,采用高精度的Φ4.0mm(直径)×10.0mm的碳化钨磨具,进行冷压成型,将冷压成Φ4.0mm(直径)×4.0mm(高度)的圆柱体钒磁铁矿样品。

[0091] 为得到高水含量的钒磁铁矿本发明采用重量比4:1的α相针铁矿粉末(分子式:FeOOH)和氢氧化钛粉末(分子式:Ti(OH)₄)作为水源。选择α相针铁矿和氢氧化钛的混合物作为水源,主要基于如下考虑:首先,α相针铁矿和氢氧化钛均是典型的含水物质,且脱水温度较低,高纯度的固态α相针铁矿是一种典型的含铁的含水矿物,前人的一种学术观点认为:α相针铁矿在温度270℃时,发生脱水反应,直接生成赤铁矿,同时释放出大量的水;另外一种学术观点认为:α相针铁矿在温度238℃时,发生第一次脱水反应,产物是超结构赤铁矿[分子式:Fe_(2-x/3)(OH)_xO_(3-x)],而超结构赤铁矿在温度800℃时,发生第二次脱水反应,生成赤铁矿,同时释放出大量的水。而高纯度固态氢氧化钛是一种典型的含钛的含水白色粉末物质,属于既可溶于酸又可溶于碱的两性氧化物,可用作媒染剂、乙炔聚合催化剂等。在温度高于650℃时,氢氧化钛发生脱水反应,生成金红石(TiO₂),同时释放出大量的水,因此该脱水温度条件,是在高温高压条件下制备钛掺杂的钒磁铁矿单晶过程的较低温度区间上,即可实现,充分保障了钛掺杂的钒磁铁矿单晶处在富水环境的时间足够长,以确保样品晶格水的充分扩散和晶格占位的形成。其次,α相针铁矿和氢氧化钛均是富铁的和富钛的物质,可很好地控制高温高压条件下样品腔体内钛掺杂的和富含水的钒磁铁矿单晶制备过程中主要晶格占位的铁活度和钛活度。最后,安放在样品两端的重量比4:1的α相针铁矿和氢氧化钛,水源物质组合的脱水最终产物为赤铁矿、金红石等氧化物矿物,所有这些产物均不会与样品发生化学反应,确保钛掺杂的和富含水的钒磁铁矿单晶制备的样品纯度。此外,通过调整提供水源含水物质的α相针铁矿和氢氧化钛的重量比以及相对应的水源片的高度,可实现调节钛掺杂的和富含水的钒磁铁矿单晶样品中的水含量。

[0092] 步骤24、在冷等静压机上,按4:1重量比,将α相针铁矿粉末和氢氧化钛粉末,采用高精度的Φ4.0mm(直径)×10.0mm的碳化钨磨具,进行冷压成型,将冷压成Φ4.0mm(直径)×0.1mm(高度)的水源片两片。

[0093] 步骤25、将圆柱体钒磁铁矿样品(尺寸:Φ4.0mm(直径)×4.0mm(高度))和两片水源片(尺寸:Φ4.0mm(直径)×0.1mm(高度)),依次密封在内层套管-石墨管(尺寸:Φ4.4mm(外径)×4.4mm(高度),壁厚为0.2mm)和外层套管-金钽合金管(尺寸:Φ4.6mm(外径)×4.6mm(高度),壁厚为0.1mm)的双囊结构的实验样品仓中。本发明,钛掺杂的钒磁铁矿样品,安放在石墨内层套管的正中间;而4:1重量比的α相针铁矿和氢氧化钛的两片水源片,安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端。

[0094] 本发明该双囊结构样品仓的内层套管,采用石墨作为密封材料,主要目的在于控制样品腔内维持在一氧化碳和二氧化碳的氧逸度值控制的范围内,最终实现约束钒磁铁矿样品中的变价金属元素铁、钒和钛的价态。

[0095] 本发明双囊结构样品仓的外层套管,采用金钽合金作为密封材料,主要目的在于:首先,采用金钽合金密封,隔绝样品与周边其它传压材料之间的物质或元素交换,有效避免高温高压条件下钒磁铁矿样品制备过程中样品发生污染;其次,采用金钽合金密封,可有效避免高温高压条件下钒磁铁矿样品制备过程中,水从样品管中逃逸;最后,本发明,采用由石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓,形成更加密闭的氧气氛环境,更好地控制样品仓内的氧逸度,从而更加有效地约束钒磁铁矿样品的变价金属元素铁、钒和钛的价态。

[0096] 步骤26、钒磁铁矿是地球与其它类地行星中下地壳和上地幔区域中重要的富铁的和富钒的重要氧化物矿物之一,为真实模拟地球及其它类地行星中下地壳深度钒磁铁矿的生长环境,以及反演钒磁铁矿矿物相的稳定存在的温度和压力条件,将装有石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓,放在实验室Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上,设定升压速率和升温速率分别为0.5GPa/小时和10°C/分钟,将压力和温度分别升至4.0GPa和1250°C条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时。

[0097] 本发明所选的4.0GPa的高压以及1250°C的烧结温度的制备工艺,完全基于钒磁铁矿本身的物理化学性质而设计的。具体目的如下:首先,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,完全可以保证从初始物的玻璃态钒磁铁矿,到钒磁铁矿晶体相的完全矿物相转变,且最终产物钒磁铁矿晶体矿物相在该温压条件可稳定存在;其次,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,使铁离子、钒离子、钛离子等金属阳离子的自扩散系数和化学扩散系数明显增加,从而实现钒磁铁矿晶体中四价的金属钛离子对三价的钒离子的不等价类质同象替换,并反应完全和无游离态的钛元素残留,进而形成完美的过渡族金属元素钛掺杂的钒磁铁矿单晶样品;其次,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,完全可以确保Fe-O、V-O、Ti-O等稳固的化学键形成,从而避免掺杂的过渡族金属钛元素在钒磁铁矿中发生分层、分异等元素分布不均匀现象,进而实现均匀的等轴晶系的钛掺杂的钒磁铁矿单晶;其次,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,使重量比4:1的 α 相针铁矿和氢氧化钛的含水物质组合发生脱水反应,而产生大量的水,最终的脱水产物为赤铁矿、金红石等混合氧化物矿物。该脱水温度条件,是在高温高压条件下制备钛掺杂的钒磁铁矿单晶过程的较低温度区间上,即可实现,充分保障了钛掺杂的钒磁铁矿单晶处在富水环境的时间足够长,以确保样品晶格水的充分扩散和晶格占位的形成。由于钛掺杂的钒磁铁矿单晶处在富水环境的时间足够长,将明显提升水在样品仓中的钛掺杂的钒磁铁矿单晶中充分扩散,进而确保最终产物钒磁铁矿单晶样品中具有较高的含水量;最后,该高温高压条件、较为缓慢的升压升温速率和较长的恒温恒压反应时间的制备工艺,使最终制备产物钒磁铁矿单晶中的钛元素分布更加均匀,同时使得产物的密度增大、强度增加和粒度增大,从而制备出具有元素分布均匀的、机械强度高、密度大等优越物理化学性能的钛掺杂的和高含水的大颗粒等轴晶系的钒磁铁矿单晶样品。

[0098] 温度采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行精确标定。钨铼热电偶具有温度-电势线性关系好、热稳定性可靠、价格便宜等优点,可实现温度标定范围0-2300°C,广泛应用于

高压矿物物理学实验、高新冶金工业、高温电子热电系统结构工程、空间运载工具、核反应堆等领域超高温的温度标定。每一组钨铼热电偶是由两种材质不同的钨铼合金组成的,其化学组成为 $W_{95\%}Re_{5\%}$ 和 $W_{74\%}Re_{26\%}$ 。将直径为0.1毫米的不同材质的钨铼热电偶金属丝,一端搭在一起,并用台钳将其悬成麻花状;将直径为0.1毫米的不同材质的钨铼热电偶金属丝的另外一端,分别接在大功率的焊接稳压直流电源的正负极上。调节大功率的焊接稳压直流电源的输出电流控制旋钮,使之在金属丝上通入较大的电流,使麻花状的钨铼高温热电偶丝,完全浸没在饱和氯化钠溶液中,将其熔化,并焊接成球状,去除球状热电偶丝表面的氧化层。采用上述相同的技术方案,分别制备出两组钨铼热电偶,并将每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管和金钽合金管组成的双囊结构样品仓的上下两端。本发明,采用样品仓上下两端分别安放钨铼双热电偶,该技术即可实现样品腔体内的温度精确标定,还可精确指示样品仓上下两端的温度梯度,确保钒磁铁矿样品合成过程中样品处于一个稳定的恒温区。

[0099] 步骤27、在4.0GPa和1250℃条件下,恒温恒压72小时后,以3℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从1250℃降低至800℃,恒温1小时;再以5℃/分钟的降温速率,将样品腔体内的温度从800℃降低至室温。采用阶梯式降温及相对于样品制备的升温速率(10℃/分钟),以较为缓慢的恒压降温速率,将进一步提升钒元素分布均匀的、机械强度高的和密度大的钛掺杂的钒磁铁矿单晶样品的优越物理化学性能,完全避免因过快的降温速率而导致样品产生应力不均匀,进而导致钒磁铁矿晶体出现裂纹和破损,并且该制备工艺将更有利于大颗粒的钒磁铁矿单晶的晶体生长,从而实现百微米级的钒磁铁矿大颗粒单晶样品的制备。

[0100] 步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后,以0.5GPa/小时降压速率,将样品腔体内的压力从4.0GPa降低至常压。此外,本发明,热压烧结获得钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶样品制备工艺,制备过程纯净,无任何来自样品本身、高压样品组装等可能杂质物质的引入。

[0101] 步骤29、高温高压制备反应完成后,将样品从Kawai-1000t典型的6-8型多面顶大腔体高温高压设备上取出。小心去除包裹样品的双囊结构样品仓的石墨管和金钽合金管,采用高精度的金刚石线切割仪,把圆柱状样品从正中间切开。在20倍数的高精度奥林巴斯显微镜下,挑选出钒磁铁矿单晶。

[0102] 本发明所获得的钒磁铁矿单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的钒磁铁矿单晶分子式为 FeV_2O_4 ;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的钒磁铁矿单晶中钛含量为7826ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的钒磁铁矿单晶样品的水含量326ppm wt,具有较高的水含量。

[0103] 本发明所获得的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶为立方晶系,空间群为Fd3m(no.227),晶格参数为 $a = b = c = 8.4528 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,晶胞体积为 603.991 \AA^3 ,平均粒径尺寸为189微米,最大粒径尺寸为591微米。

[0104] 本发明得到的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶样品纯度高、粒径尺寸大、化学性能稳定、机械强度高、优异性能,尤为重要,钛含量高(7826ppm wt%),而且钒磁铁矿单晶中的钛含量完全可以控制。通过改变加入的初始物质液态的高纯度四异丙氧基钛(IV)的化学试剂量从191.6611毫升到217.2159毫升,最终实现得到的钛掺杂的和高含水的

钒磁铁矿单晶样品中的对应钛含量从7500ppm wt%到8500ppm wt%；通过改变提供水源的含水物质固态的 α 相针铁矿粉末和固态的氢氧化钛粉末的重量比以及调整对应的两水源片的不同高度,进而达到控制封闭在石墨管和金钼合金管组成的双囊结构样品仓的含水物质脱水反应产生的总水量,最终实现调节钒磁铁矿单晶中的水含量。得到的钛掺杂的和高含水的钒磁铁矿单晶样品完全可以满足地球与其它类地行星中下地壳和上地幔区域矿物在高温高压条件下物理学实验模拟的需求,突破了现有的钒磁铁矿单晶合成的技术瓶颈,为探究高温高压条件下地球与其它类地行星中下地壳和上地幔区域的单晶矿物晶格优选方位和晶轴各向异性研究提供了重要的实验样品支撑。