



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115852469 A

(43) 申请公布日 2023.03.28

(21) 申请号 202211551729.9

(22) 申请日 2022.12.05

(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 1/12 (2006.01)

C30B 29/26 (2006.01)

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

高温高压下锰掺杂和高含水的镍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锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,包括以固态的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末、固态的透明红褐色的薄片状柠檬酸铁(III)晶体、固态的草酸粉末、固态的粉红色硬酯酸锰粉末、固态的氢氧化镍粉末、固态的天然水锰矿粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备出镍磁铁矿粉末样品混合物圆片;镍磁铁矿粉末样品混合物圆片经过高温氧气氛炉进行煅烧淬火后制备出圆柱体镍磁铁矿样品;将水源片放置在圆柱体镍磁铁矿样品两端后一起密封进行高温高压反应得到镍磁铁矿单晶;有效地合成出一种大颗粒的锰掺杂的和高水含量的镍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。

1. 一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:所述方法包括:以固态的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末、固态的透明红褐色的薄片状柠檬酸铁(III)晶体、固态的草酸粉末、固态的粉红色硬酯酸锰粉末、固态的氢氧化镍粉末、固态的天然水锰矿粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备出镍磁铁矿粉末样品混合物圆片;镍磁铁矿粉末样品混合物圆片经过高温氧气氛炉进行煅烧淬火后制备出圆柱体镍磁铁矿样品;将水源片放置在圆柱体镍磁铁矿样品两端后一起密封进行高温高压反应得到镍磁铁矿单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:固态的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末纯度>99.99%、固态的透明红褐色的薄片状柠檬酸铁(III)晶体纯度>99.9%、固态的草酸粉末纯度>99.99%、固态的粉红色硬酯酸锰粉末纯度>99.99%、固态的氢氧化镍粉末纯度>99%、固态的天然水锰矿粉末纯度>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锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:镍磁铁矿粉末样品混合物圆片的制备方法包括:

步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升放入缺口烧杯;

步骤2、称量出5.0克淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末放入缺口烧杯中,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,将缺口烧杯放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温下以700转/分钟转速反应72小时;

步骤4、按照镍磁铁矿(Ni,Mn)Fe₂O₄化学计量比,称量出19.5343克固态柠檬酸铁(III)晶体和60毫克固态硬酯酸锰粉末分别加入含碱式碳酸镍的稀硝酸溶液中;

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,在常温以800转/分钟转速搅拌48小时;

步骤7、称量出2克固态草酸粉末加入缺口烧杯;

步骤8、将缺口烧杯放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,在80℃、以1000转/分钟转速搅拌36小时;

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;

步骤10、取出缺口烧杯内的混合粉末,放在石墨坩埚中;

步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚放入马弗炉,以300℃/小时的升温速率,升高温度至1100℃,恒温5小时;

步骤12、以200℃/小时的降温速率将混合物粉末降至室温,取出混合物粉末;

步骤13、将混合物粉末置于加厚刚玉研钵中研磨1小时,获得镍磁铁矿粉末样品混合物;

步骤14、将镍磁铁矿粉末样品混合物,借助于不锈钢压片机的碳化钨磨具冷压成Φ10.0mm×3.0mm的样品圆片共3片。

4. 根据权利要求1所述的一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:镍磁铁矿粉末样品混合物圆片经过高温氧气氛炉进行煅烧淬火后制备出

圆柱体镍磁铁矿样品的方法包括：

步骤15、将样品圆片3片叠加放入石墨坩埚底部，在石墨坩埚壁上开设对称圆孔；用铂铑合金丝穿过石墨坩埚壁对称圆孔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炉体的圆盖子的正中间；

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；

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；

步骤18、打开氩气惰性气体钢瓶阀门持续充气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体控制阀门，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、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，再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1450℃，恒温焙烧15分钟；

步骤21、待样品在温度1450℃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，直接浸没在二次去离子纯净冷水的不锈钢容器中，淬火成玻璃态镍磁铁矿样品；

步骤22、将淬火后的玻璃态镍磁铁矿样品从石墨坩埚中取出，放在刚玉研钵中进行研磨，使成细粒的和成分均一的玻璃态镍磁铁矿粉末，玻璃态镍磁铁矿粉末放置在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，将镍磁铁矿玻璃粉末采用碳化钨磨具进行冷压成型，冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度) 的圆柱体镍磁铁矿样品。

5. 根据权利要求1所述的一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法，其特征在于：将水源片放置在圆柱体镍磁铁矿样品两端后一起密封进行高温高压反应得到镍磁铁矿单晶的方法包括：

步骤24、在冷等静压机上，按4:1重量比将氢氧化镍粉末和天然水锰矿粉末采用碳化钨磨具进行冷压成型，冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度) 的水源片两片；

步骤25、将圆柱体镍磁铁矿样品和两片水源片密封在内层套管-石墨管的双囊结构的实验样品仓中；圆柱体镍磁铁矿样品安放在石墨内层套管的正中间；两片水源片安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端；双囊结构样品仓的外层套管，采用金钽合金作为密封材料；

步骤26、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℃/分钟，将压力和温度分别升至3.0GPa和1100℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压72小时；

步骤27、在3.0GPa和1100℃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1100℃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3.0GPa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,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,挑选出镍磁铁矿单晶。

6.根据权利要求1所述的一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,其特征在于:高温高压反应时,温度采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行标定;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 $W_{74\%}Re_{26\%}$;钨铼热电偶分别安装在样品仓上下两端。

高温高压下锰掺杂和高含水的镍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锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法。

背景技术

[0002] 作为尖晶石族矿物的磁铁矿亚族的重要端元组分-镍磁铁矿,其化学成分分子式为 NiFe_2O_4 ,是富含镍的和富含铁的重要氧化物矿物。镍磁铁矿矿物学氧化物化学组成百分比可表示为: $\text{NiO}/(\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)=31.9\%$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{NiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)=68.1\%$ 。通常,镍磁铁矿是自然界中最为典型的反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镍磁铁矿所处的立方最紧密堆积占比为1,表现出极为明显的反尖晶石型结构的物理化学特性。已有的地质资料研究表明,产自南非共和国的巴伯顿蛇绿岩带的基性-超基性熔岩的波拿库德镍矿床中,发现了大量富镍的尖晶石矿物(NiFe_2O_4)。该蛇绿岩带,主要由地表出露蛇纹岩和片岩组成,锆石的铀-铅同位素定年结果为3250~3347百万年。波拿库德镍矿床中,年代地层学实验结果证实,典型的镍磁铁矿是源自距今3.4-3.6亿年的太古代地层;野外实验岩石学、晶体化学和莫斯科波谱学结果证实,蛇绿岩带中的镍磁铁矿,与钴铁尖晶石(NiFe_2O_4)、铁尖晶石(FeAl_2O_4)、磁铁矿(Fe_3O_4)等尖晶石族矿物相伴生。此外,地质学家基于球粒陨石的铂族元素的放射性铷-锶同位素结果,揭示镍磁铁矿亦可能是来自地球早期形成过程的大碰撞成因产生的部分熔融陨石碎片,并且这些熔融陨石碎片在划过大气层,发生快速淬灭过程中,形成了地表出露的花岗变晶状的晶体结构。

[0003] 在镍磁铁矿结构中,过渡族的金属元素锰是很容易占据四面体位置,进而形成A位二价阳离子的类质同象替换。由于在镍磁铁矿中,晶格位置的镍元素和掺杂的锰元素,具有相同的正二价化合价,因此该类质同象替换属于等价类质同象替换。锰元素(Mn),位于元素周期表的第4周期和第VIII族,原子序数为25,原子量为54.94,其最外层电子排布为 $3d^54s^2$,是一种银白色金属,其常见的化合物价态包括:+2、+4、+6和+7。在地壳中,锰元素的丰度为0.1%,而在大洋底部有大量的锰结核矿出露。地球上,含锰的主要矿物有软锰矿($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、黑锰矿(Mn_3O_4)和锰结核。已有的地质学家研究表明,锰结核,又被称作多金属结核、锰矿球、锰矿团、锰瘤等,作为大洋底部锰元素的重要存在形式,其主要成分为难溶性的高锰酸亚钛、高锰酸铁、高锰酸铝等高锰酸盐,关于锰结核的物质来源成因主要包括:(1)来自陆地、大陆或者岛屿的岩石风化而释放出的锰元素,在海水流动作用下,带到大洋底部,并发生沉淀;(2)来自火山喷发,岩浆喷发产生大量的气体与海水发生相互作用,进而从熔岩中搬运一定的锰元素,在海水中沉积;(3)来自浮游生物,富含微量锰金属元素的硅藻、细菌等浮游生物死亡后,发生尸体分解,锰等金属元素亦随之进入海水并发生沉淀;(4)来自陨石尘埃,已有行星学研究表明,地球在早期形成过程中,每年有富含金属锰元素的近5000吨陨石尘埃坠落到地球表面,陨石尘埃分解后,进入海水,并发生沉淀。

[0004] 具有尖晶石结构的镍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℃)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镍磁铁矿,主要采用方法包括:氨水或碳酸盐共沉淀法、微乳液法、高温固态烧结法、高压水热合成法、金属醇盐溶胶-凝胶法、冻结干燥法等。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镍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镍磁铁矿样品,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,亦通常采用天然镍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微量元素锰分布不均一性的弊端。因此,有效地合成出一种大颗粒的锰掺杂的和高水含量的镍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,尤其是高压下镍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

[0005] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,以彻底解决目前的高温高压条件下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿大颗粒单晶的制备技术空白,以获取大颗粒的锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的实验样品。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,所述方法包括:以固态的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末、固态的透明红褐色的薄片状柠檬酸铁(III)晶体、固态的草酸粉末、固态的粉红色硬酯酸锰粉末、固态的氢氧化镍粉末、固态的天然水锰矿粉末和液态的稀硝酸作为起始原料制备出镍磁铁矿粉末样品混合物圆片;镍磁铁矿粉末样品混合物圆片经过高温氧气气氛炉进行煅烧淬火后制备出圆柱体镍磁铁矿样品;将水源片放置在圆柱体镍磁铁矿样品两端后一起密封进行高温高压反应得到镍磁铁矿单晶。

[0008] 固态的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末纯度>99.99%、固态的透明红褐色的薄片状柠檬酸铁(III)晶体纯度>99.9%、固态的草酸粉末纯度>99.99%、固态的粉红色硬酯酸锰粉末纯度>99.99%、固态的氢氧化镍粉末纯度>99%、固态的天然水锰矿粉末纯度>99%)和液态的稀硝酸浓度:10%。

[0009] 镍磁铁矿粉末样品混合物圆片的制备方法包括:

[0010] 步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升放入缺口烧杯;

[0011] 步骤2、称量出5.0克淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末放入缺口烧杯中,放入磁力搅拌转子;

[0012] 步骤3、用玻璃表面皿将缺口烧杯口盖上,将缺口烧杯放置在通风橱内的高温磁力搅拌热盘上,在常温下以700转/分钟转速反应72小时;

- [0013] 步骤4、按照镍磁铁矿 (Ni, Mn) Fe₂O₄ 化学计量比,称量出19.5343克固态柠檬酸铁(III)晶体和60毫克固态硬酯酸锰粉末分别加入含碱式碳酸镍的稀硝酸溶液中;
- [0014] 步骤5、将缺口烧杯盖上玻璃表面皿;
- [0015] 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,在常温以800转/分钟转速搅拌48小时;
- [0016] 步骤7、称量出2克固态草酸粉末加入缺口烧杯;
- [0017] 步骤8、将缺口烧杯放在通风橱的高温磁力搅拌热盘上,盖上玻璃表面皿,在80℃、以1000转/分钟转速搅拌36小时;
- [0018] 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;
- [0019] 步骤10、取出缺口烧杯内的混合粉末,放在石墨坩埚中;
- [0020] 步骤11、将装有混合物粉末的石墨坩埚放入马弗炉,以300℃/小时的升温速率,升高温度至1100℃,恒温5小时;
- [0021] 步骤12、以200℃/小时的降温速率将混合物粉末降至室温,取出混合物粉末;
- [0022] 步骤13、将混合物粉末置于加厚刚玉研钵中研磨1小时,获得镍磁铁矿粉末样品混合物;
- [0023] 步骤14、将镍磁铁矿粉末样品混合物,借助于不锈钢压片机的碳化钨磨具冷压成Φ10.0mm×3.0mm的样品圆片共3片。
- [0024] 镍磁铁矿粉末样品混合物圆片经过高温氧气氛炉进行煅烧淬火后制备出圆柱体镍磁铁矿样品的方法包括:
- [0025] 步骤15、将样品圆片3片叠加放入石墨坩埚底部,在石墨坩埚壁上开设对称圆孔;用铂铑合金丝穿过石墨坩埚壁对称圆孔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炉体的圆盖子的正中间;
- [0026] 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;
- [0027] 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;
- [0028] 步骤18、打开氩气惰性气体钢瓶阀门持续充气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℃;
- [0029] 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体控制阀门,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;
- [0030] 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,再以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1450℃,恒温焙烧15分钟;
- [0031] 步骤21、待样品在温度1450℃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,直接浸没在二次去离子纯净冷水的不锈钢容器中,淬火成玻璃态镍磁铁矿样品;
- [0032] 步骤22、将淬火后的玻璃态镍磁铁矿样品从石墨坩埚中取出,放在刚玉研钵中进行研磨,使成细粒的和成分均一的玻璃态镍磁铁矿粉末,玻璃态镍磁铁矿粉末放置在200℃

条件下的真空干燥箱干燥12小时；

[0033] 步骤23、在冷等静压机上，将镍磁铁矿玻璃粉末采用碳化钨磨具进行冷压成型，冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度) 的圆柱体镍磁铁矿样品。

[0034] 将水源片放置在圆柱体镍磁铁矿样品两端后一起密封进行高温高压反应得到镍磁铁矿单晶的方法包括：

[0035] 步骤24、在冷等静压机上，按4:1重量比将氢氧化镍粉末和天然水锰矿粉末采用碳化钨磨具进行冷压成型，冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度) 的水源片两片；

[0036] 步骤25、将圆柱体镍磁铁矿样品和两片水源片密封在内层套管-石墨管的双囊结构的实验样品仓中；圆柱体镍磁铁矿样品安放在石墨内层套管的正中间；两片水源片安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端；双囊结构样品仓的外层套管，采用金钽合金作为密封材料；

[0037] 步骤26、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℃/分钟，将压力和温度分别升至3.0GPa和1100℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压72小时；

[0038] 步骤27、在3.0GPa和1100℃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1100℃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；

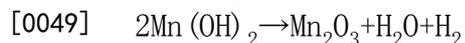
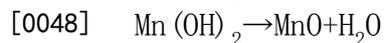
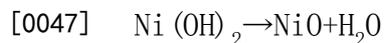
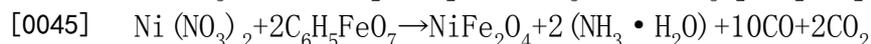
[0039] 步骤28、待样品腔体内的温度降低至室温后，以0.5GPa/小时降压速率，将样品腔体内的压力从3.0GPa降低至常压；

[0040] 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，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，挑选出镍磁铁矿单晶。

[0041] 高温高压反应时，温度采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行标定；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 $\text{W}_{95\%}\text{Re}_{5\%}$ 和 $\text{W}_{74\%}\text{Re}_{26\%}$ ；钨铼热电偶分别安装在样品仓上下两端。

[0042] 本发明的有益效果：

[0043] 本发明有机结合矿床学、矿相学、海洋地质学、年代地层学、同位素年代学、稀土元素地球化学、野外实验岩石学、矿物晶体化学、矿物莫斯波尔谱学、结晶学、矿物学、岩浆岩石学、沉积岩石学、变质岩岩石学、地球深部物质科学、矿物材料科学、纳米地球化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锰掺杂的和富含水的镍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：



[0050] 本发明,所选的初始原料碱式碳酸镍[化学分子式: $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]是一种淡绿色的固态无机化合物粉末,其化学性能稳定、微溶于水、可溶于稀酸和氨水,主要应用于特种阴极镀镍薄膜、镍盐等的制备和生产。选择碱式碳酸镍固态粉末,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的镍磁铁矿中提供镍元素的绝佳原料。初始原料柠檬酸铁(III)[又名:柠檬酸三铁,化学分子式: $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7$]是一种透明红褐色的薄片状晶体的固态无机化合物,不溶于乙醇,可溶于水和稀酸。柠檬酸铁(III),作为一种典型的可食用性柠檬酸盐,在食品学研究领域,可用于铁质强化剂、酸味剂、营养增补剂等;在医药学研究领域,可用于监测铁代谢异常、造血功能等放射性医药品。选择柠檬酸铁(III)晶体,由于其遇稀酸溶液很容易分解和化学反应活性强的优越特性,因此是人工合成的镍磁铁矿中提供铁元素的绝佳原料。初始原料硬酯酸锰[化学分子式: $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Mn}$]是一种粉红色的粉末状固态物质,不溶于水,溶于乙醚、氯仿、石油等物质,遇芳香族或脂肪烃生成胶状,与强酸易分解。本发明,选择粉红色固态的硬酯酸锰粉末,由于其溶于稀硝酸溶液,因此是人工合成的镍磁铁矿中提供微量元素锰的绝佳原料。所选的初始原料氢氧化镍[分子式: $\text{Ni}(\text{OH})_2$],属于一种典型富镍的含水的粉末状固态物质,氢氧化镍在温度 230°C 时,发生脱水反应,生成氧化镍(NiO),同时释放出大量的水,在温度达到 450°C 时,含水矿物氢氧化镍发生完全脱水。所选的初始原料水锰矿[分子式: $\text{Mn}(\text{OH})_2$],属于一种典型的富锰的含水矿物,水锰矿在温度 300°C 时,发生第一次脱水反应,生成软锰矿(MnO);当温度升高至 560°C 时,会发生第二次脱水反应,生成三氧化二锰,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氢氧化镍和水锰矿,高温高压条件下会发生脱水反应,产生大量的水,为合成锰掺杂的和高含水的镍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 、 CO 和 H_2 ,均是高温易挥发物质。

[0051] 本发明需要合成含水量较高的锰掺杂镍磁铁矿大颗粒单晶,合成出的样品中含有与镍矿产资源开发和综合利用相匹配的锰掺杂的镍磁铁矿单晶,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镍磁铁矿样品可能存在镁离子、锰离子、锌离子等杂质离子替代,本发明锰掺杂的和高含水的镍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,得到的锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶为纯净物,化学稳定性好,为锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶的物理性质参数测量,尤其探究高压下镍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。

[0052] 相比前人可见到的人工合成的镍磁铁矿单晶,采用的氨水或碳酸盐共沉淀法、微乳液法、高温固态烧结法、高压水热合成法、金属醇盐溶胶-凝胶法、冻结干燥法等合成方法,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,获得的镍磁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,镍磁铁矿合成产物的锰含量高(2000-3000ppm wt%)和水含量高(300-600ppm),而且锰含量和水含量完全可以控制。镍磁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,该方法为锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶的物理性质参数测量,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,突破了现有镍磁铁矿单晶合成的技术瓶颈。

具体实施方式

[0053] 一种高温高压下锰掺杂和高含水的镍磁铁矿单晶的制备方法,它包括:

[0054] 使用固态的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末(纯度: $>99.99\%$)、固态的透明红褐色的薄片状柠檬酸铁(III)晶体(纯度: $>99.9\%$)、固态的草酸粉末(纯度: $>99.99\%$)、固态的粉红色硬酯酸锰粉末(纯度: $>99.99\%$)、固态的氢氧化镍粉末(纯度: $>99\%$)、固态的天然水锰矿粉末(纯度: $>99\%$)和液态的稀硝酸(浓度:10%),作为起始原料。

[0055] 本发明所选的初始物质高纯度的固态碱式碳酸镍是一种淡绿色的无机化合物粉末,其化学性能稳定、微溶于水、可溶于稀酸和氨水,主要应用于特种阴极镀镍薄膜、镍盐等的制备和生产。此外,在工业制药、食品添加剂等亦有广泛的应用。选择碱式碳酸镍固态粉末,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的镍磁铁矿中提供镍元素的绝佳原料。

[0056] 本发明所选的初始物质高纯度固态的柠檬酸铁(III)是一种透明红褐色的薄片状晶体的无机化合物,不溶于乙醇,可溶于水和稀酸。柠檬酸铁(III),作为一种典型的可食用性柠檬酸盐,在食品学研究领域,可用于铁质强化剂、酸味剂、营养增补剂等;在医药学研究领域,可用于监测铁代谢异常、造血功能等放射性医药品。选择柠檬酸铁(III)晶体,由于其遇稀酸溶液很容易分解和化学反应活性强的优越特性,因此是人工合成的镍磁铁矿中提供铁元素的绝佳原料。

[0057] 本发明所选的初始物质的高纯度固态的草酸,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,当草酸与正二价镍离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成正二价镍离子的络合物溶胶;同时,草酸与过渡族金属阳离子锰结合时,由于其配合作用,形成可溶性过渡族金属阳离子的配合物,具有二价锰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。

[0058] 本发明所选的初始物质的高纯度固态氢氧化镍,属于一种典型富镍的含水的粉末状物质,氢氧化镍在温度 230°C 时,发生脱水反应,生成氧化镍,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水锰矿,属于一种典型的富锰的含水矿物,水锰矿在温度 300°C 时,发生第一次脱水反应,生成软锰矿;当温度升高至 560°C 时,会发生第二次脱水反应,生成三氧化二锰,同时释放出大量的水。

[0059] 本发明所选的初始物质的稀硝酸(浓度:10%),如硝酸浓度过低,因其溶解能力有限,可能导致碱式碳酸镍、柠檬酸铁(III)、硬酯酸锰和草酸粉末有残留;如硝酸浓度过高,因其氧化性增强,而导致样品中的碱式碳酸镍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。

[0060] 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。

[0061] 步骤2、在10微克的高精度分析天平上,准确称量出5.0克高纯度的淡绿色碱式碳酸镍无机化合物粉末,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。

[0062] 步骤3、用玻璃表面皿,将装有固态碱式碳酸镍粉末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碱式碳酸镍粉末,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

[0063] 步骤4、按照镍磁铁矿 $(\text{Ni}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 化学计量比,在高精度的分析天平上准确称量出19.5343克高纯度的固态柠檬酸铁(III)晶体和60毫克高纯度的固态硬酯酸锰粉末,将其小心分别加入含碱式碳酸镍的稀硝酸溶液中。

[0064] 步骤5、将含有固态的碱式碳酸镍粉末、固态的柠檬酸铁(III)晶体和固态的硬酯酸锰粉末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镍磁铁矿单晶合成的精度。

[0065] 步骤6、将装有密封的初始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,使初始物料固态的碱式碳酸镍粉末、固态的柠檬酸铁(III)晶体和固态的硬酯酸锰粉末,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 、 CO 和 H_2 等挥发物质,更容易在通风橱内挥发掉。

[0066] 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,在含固态的碱式碳酸镍粉末、固态的柠檬酸铁(III)晶体和固态的硬酯酸锰粉末的稀硝酸溶液中,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,当草酸与正二价镍离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成正二价镍离子的络合物溶胶;同时,草酸与过渡族金属二价阳离子锰结合时,由于其配合作用,形成可溶性过渡族金属二价阳离子锰的配合物,具有正二价锰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。

[0067] 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°C 、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。

[0068] 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°C ,直至整个缺口烧杯内的混合溶液,全部蒸干。

[0069] 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镍磁铁矿样品的氧逸度,最终实现约束镍磁铁矿样品的变价金属阳离子镍、铁和锰的价态。

[0070] 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 $300^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,升高温度至 1100°C ,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。

[0071] 步骤12、以 $200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 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。

[0072] 步骤13、将蜂窝状松散的镍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。

[0073] 步骤14、将均匀的和细粒的镍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。

[0074] 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。

[0075] 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变价元素镍、铁和锰,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镍磁铁矿样品等。

[0076] 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°C 时,提供绝对还原的氧气氛环境。

[0077] 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°C 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°C 时,继续通入氩气惰性气体,将会导致样品仓内过还原,可能会使变价元素镍、铁和锰依次还原成金属镍、铁和锰,因此在温度高于 800°C ,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,进而实现控制锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶中含变价金属元素镍、铁和锰的价态。

[0078] 高温氧气氛炉炉体的最高额定温度 1800°C 。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。

[0079] 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。

[0080] 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 $400^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的升温速率,将样品进行高温煅烧至 800°C 。

[0081] 步骤19、待炉体内温度 800°C 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。

[0082] 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1450℃,恒温焙烧15分钟,使之熔化成玻璃态的镍磁铁矿。在高温氧气气氛炉升温过程中,针对从室温-800℃以及800℃-1450℃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,将更有利于锰掺杂的镍磁铁矿单晶中Ni-O、Fe-O、Mn-O等较强离子键的形成;将更加精准地实现高温氧气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气氛炉发热体等多重目的。

[0083] 此一氧化碳和二氧化碳混合气体控制氧气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锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶,提供更加纯净的镍磁铁矿玻璃态物质;氧气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镍、铁和锰的价态;较高的1450℃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。

[0084] 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1400℃下镍磁铁矿粉末会发生快速熔化。如果焙烧时间过短,在镍磁铁矿熔化产物中可能存在一些初始物粉末的残留,严重影响制备产物镍磁铁矿样品的化学组分;如果焙烧时间过短,不利于镍离子、铁离子、锰离子等金属阳离子充分的化学扩散,亦不利于镍磁铁矿中较强的离子键Ni-O、Fe-O、Mn-O等形成稳固的化学键;如果焙烧时间过短,掺杂的锰元素在镍磁铁矿中发生分层、分异等分布不均匀现象,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镍磁铁矿玻璃。然而,焙烧时间高于15分钟可能在导致熔化过于充分,从而导致镍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。

[0085] 步骤21、待样品在温度1450℃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,使其快速淬火成镍磁铁矿玻璃,快速淬火目的在于很好保存了高温下成分均匀的玻璃态镍磁铁矿样品。

[0086] 步骤22、将淬火后的玻璃态镍磁铁矿样品,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。将玻璃态镍磁铁矿粉末,放置在200℃条件下的真空干燥箱,干燥12小时。

[0087] 步骤23、在冷等静压机上,将镍磁铁矿玻璃粉末,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)的圆柱体镍磁铁矿样品。

[0088] 为得到高水含量的镍磁铁矿,我们采用重量比4:1的氢氧化镍粉末(分子式: $\text{Ni}(\text{OH})_2$)和天然水锰矿粉末(分子式: $\text{Mn}(\text{OH})_2$)作为水源。选择氢氧化镍和水锰矿的混合物作为水源,主要基于如下考虑:首先,氢氧化镍和水锰矿均是典型的含水物质,且脱水温度较低,氢氧化镍的脱水温度为230℃,而氢氧化锰的两步脱水温度分别为300℃和560℃,因此该脱水温度条件,是在高温高压条件下制备锰掺杂的镍磁铁矿单晶过程的较低温度区间上,即可实现,充分保障了锰掺杂的镍磁铁矿单晶处在足够长的水环境下,以确保样品晶格

水的充分扩散和晶格占位的形成;其次,氢氧化镍和水锰矿均是富镍的和富锰的物质,可很好地控制高温高压条件下样品腔体内锰掺杂的和富含水的镍磁铁矿单晶制备过程中的镍活度和锰活度;最后,安放在样品两端的重量比4:1的氢氧化镍和天然水锰矿,水源物质组合的脱水产物为氧化镍、软锰矿和三氧化二锰,均不会与样品发生化学反应,确保锰掺杂的和富含水的镍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氢氧化镍和天然水锰矿的重量比以及相对应的水源片的高度,可实现调节锰掺杂的镍磁铁矿单晶样品中的水含量。

[0089] 步骤24、在冷等静压机上,按4:1重量比,将氢氧化镍粉末和天然水锰矿粉末,采用高精度的 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 10.0\text{mm}$ 的碳化钨磨具,进行冷压成型,将冷压成 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度)的水源片两片。

[0090] 步骤25、将圆柱体镍磁铁矿样品(尺寸: $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 4.0\text{mm}$ (高度))和两片水源片(尺寸: $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.1\text{mm}$ (高度)),依次密封在内层套管-石墨管(尺寸: $\Phi 4.4\text{mm}$ (外径) $\times 4.4\text{mm}$ (高度),壁厚为 0.2mm)和外层套管-金钽合金管(尺寸: $\Phi 4.6\text{mm}$ (外径) $\times 4.6\text{mm}$ (高度),壁厚为 0.1mm)的双囊结构的实验样品仓中。本发明,锰掺杂的镍磁铁矿样品,安放在石墨内层套管的正中间;而4:1重量比的氢氧化镍和天然水锰矿的两片水源片,安放在石墨内层套管贴近样品的对称两端。

[0091] 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,最终实现约束镍磁铁矿样品的变价金属元素镍、铁和锰的价态。

[0092] 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镍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镍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镍磁铁矿样品的变价金属元素镍、铁和锰的价态。

[0093] 步骤26、镍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镍的和富铁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镍磁铁矿的生长环境,以及反演镍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 3.0GPa 和 1100°C 条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时。

[0094] 本发明所选的 3.0GPa 的高压以及 1100°C 的烧结温度的制备工艺,完全基于镍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镍磁铁矿玻璃相粉末,到镍磁铁矿晶体相的完全矿物相转变,且最终产物镍磁铁矿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,使镍离子、铁离子、锰离子等金属阳离子的自扩散和化学扩散系数明显增加,从而实现镍磁铁矿晶体中锰离子对金属镍离子的类质同象替换,并反应完全和无游离态的锰元素残留,进而形成完美的过渡族金属元素锰掺杂的镍磁铁矿单晶样品;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Ni-O、Fe-O、Mn-O等稳固的化学键形成,从而避免掺杂的锰元素在镍磁铁矿中发生分层、分异等分布不均匀现象,进而实现均匀的等轴晶系的锰掺杂的镍磁铁矿单晶样品;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,使重量比4:1的氢氧化镍和天然水锰矿的含水物质组合发生脱水反应,而产生大量的水,最终的脱水产物为氧化镍和三氧化二锰的混合氧化物,同时使水在样品仓中的锰掺杂的镍磁铁矿单晶中充分扩散,进而确保镍磁铁矿样品中具有足够高的含水量;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,使最终制备产物镍磁铁矿中的锰元素分布更加均匀,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锰掺杂的和高含水的大颗粒等轴晶系的镍磁铁矿单晶样品。

[0095] 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℃,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,分别制备出两组热钨铼热电偶,并将每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管和金钯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,确保镍磁铁矿样品合成过程中样品处于一个稳定的恒温区。

[0096] 步骤27、在3.0GPa和1100℃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1100℃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,将进一步提升锰元素分布均匀的、机械强度高的和密度大的锰掺杂的镍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,进而导致镍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镍磁铁矿单晶的晶体生长,从而实现百微米级的镍磁铁矿大颗粒单晶样品的制备。

[0097] 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3.0GPa降低至常压。此外,本发明,热压烧结获得锰掺杂的和高含水的镍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。

[0098] 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钯合金管,

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,挑选出镍磁铁矿单晶。

[0099] 本发明所获得的镍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,获得的镍磁铁矿单晶分子式为 NiFe_2O_4 ;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的镍磁铁矿单晶中锰含量为2419ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的镍磁铁矿单晶样品的水含量472ppm wt,具有较高的水含量。

[0100] 本发明所获得的锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶为立方晶系,空间群为Fd3m (no.227),晶格参数为 $a=b=c=8.3629 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,晶胞体积为 584.852 \AA^3 ,平均粒径尺寸为162微米,最大粒径尺寸为520微米。

[0101] 本发明得到的锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶纯度高、粒径尺寸大、化学性能稳定、机械强度高、机械强度高等优越性能,尤为重要,锰含量高(2419ppm wt%),而且镍磁铁矿单晶中的锰含量完全可以控制。通过改变加入的初始物质固态的高纯度硬酯酸锰粉末的化学试剂量从49.5959毫克到74.3940毫克,最终实现得到的锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶样品中的对应锰含量从2000ppm wt%到3000ppm wt%;通过改变提供水源的含水物质氢氧化镍粉末和天然水锰矿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,最终实现调节镍磁铁矿样品中的水含量。得到的锰掺杂的和高含水的镍磁铁矿单晶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,突破了现有的镍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。