



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115928184 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 07

(21) 申请号 202310025445.4

(22) 申请日 2023.01.09

(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 许金贵 周文戈 范大伟

(74) 专利代理机构 北京盛询知识产权代理有限公司 11901
专利代理师 蔺巍

(51) Int. Cl.

C30B 1/12 (2006.01)

C30B 1/10 (2006.01)

C30B 29/10 (2006.01)

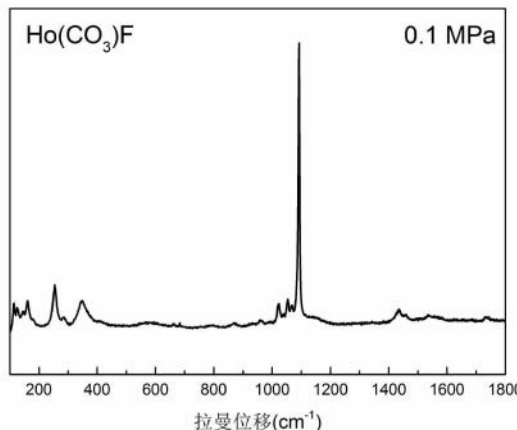
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,属于矿物单晶样品合成技术领域。所述合成方法的步骤包括:将 HoCl_3 、 NaF 和 Na_2CO_3 按化学反应计量摩尔比混合,在高压条件下梯度升温进行反应,制得氟碳钬矿单晶。本发明制备的氟碳钬矿单晶颗粒尺寸大,完全可以满足样品单晶X射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、差热分析等模拟实验的样品需求,突破了现有重稀土氟碳钬矿单晶合成的技术瓶颈。



1. 一种高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 HoCl_3 、 NaF 和 Na_2CO_3 按化学反应计量摩尔比混合,在高压条件下梯度升温进行反应,制得氟碳钬矿单晶;

所述高压条件的压力为1.2~1.8GPa;

所述梯度升温的程序为:先升至200-250℃,保温30min,再升至350-400℃,保温30min,然后升至550-600℃,保温30min,最后升至700~800℃,保温100h。

2. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,其特征在于,所述 HoCl_3 的原料为纯度>99.99%的 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末;所述 NaF 的原料为纯度>99.99%的 NaF 粉末; Na_2CO_3 的原料为纯度>99.99%的 Na_2CO_3 粉末。

3. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,其特征在于,所述 HoCl_3 、 NaF 和 Na_2CO_3 的化学反应计量摩尔比为1:1:1。

4. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,其特征在于,所述高压条件的升压速率为0.3GPa/20min;所述梯度升温的升温速率为20℃/min。

5. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,其特征在于,所述反应在高温高压合成组装块中进行,所述高温高压合成组装块的结构由内到外依次包括:装载样品的样品管、绝缘管、测温装置、加热管和传压介质。

6. 根据权利要求5所述的高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,其特征在于,所述样品管为Pt样品管;所述测温装置为S型热电偶;所述绝缘管为氮化硼绝缘管;所述加热管为石墨加热管;所述传压介质为叶腊石。

一种高温高压下合成氟碳钆矿单晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及矿物单晶样品合成技术领域,特别涉及一种高温高压下合成氟碳钆矿单晶的方法。

背景技术

[0002] 根据国际纯粹与应用化学联合会给稀土元素的定义,稀土元素(Rare Earth Element,简称REE)是门捷列夫元素周期表中原子序数57~71的15个镧系元素(La—Lu),外加电子结构与化学性质相似、原子序数分别为21和39的2个化学元素钪(Sc)和钇(Y)的统称。除钪(Sc)和钷(Pm)外,其他15个元素常常共生。

[0003] 稀土是现代工业的“维生素”,是全球21世纪竞相争夺的战略性矿产资源,也是关键的国家战略资源,广泛应用于现代工业,在新材料、新能源、信息技术等新兴产业具有不可替代的重大用途。目前,自然界已经发现的稀土矿物有250种以上,其中稀土金属元素含量较高的矿物有60多种,最主要的稀土矿物有独居石、氟碳铈矿、氟菱钙铈矿、磷钇矿、硅铈钇矿、褐钇铋矿等20余种。

[0004] 稀土氟碳酸盐矿物是一类非常重要的稀土矿物,在许多大型稀土矿床中,稀土氟碳酸盐矿物都是主要的矿石矿物。在稀土氟碳酸盐矿物中,氟碳铈矿是分布最广的稀土矿物之一,是提取稀土元素的主要矿物。

[0005] 目前,常把稀土元素分为轻、中、重三组,轻稀土为镧、铈、镨和钕四个元素,中稀土为钐、铈、钆、铽和镱五个元素,重稀土为铥、镱、铪、铌、钽和铀六个元素。

[0006] 目前,对于常见的轻稀土氟碳铈矿,如氟碳铈矿(铈)、氟碳铈矿(镧)、氟碳铈矿(镨)、氟碳铈矿(钕)等,人们已对它们的化学合成、晶体结构、热力学性质以及溶解度等进行了较为详细的研究工作。然而,目前对于大多数重稀土氟碳铈矿(如氟碳铈矿(铥)、氟碳铈矿(镱)、氟碳铈矿(铪)、氟碳铈矿(铌)、氟碳铈矿(钽)等)的晶体结构和热力学性质并没有得到很好的研究,这大大阻碍了我们对自然界中稀土元素的富集、迁移和成矿,以及轻、重稀土分异机制的认识。

[0007] 钆在地壳中的含量为0.000115%,与其它稀土元素一起存在于独居石和稀土矿中。钆具有令人难以置信的磁性,氧化钆是已知顺磁性最强的物质,钆的化合物可做新型铁磁材料的添加剂,碘化钆用于制造金属卤素灯-钆灯,钆激光在医学领域也应用非常广泛。

[0008] 钆元素:原子序数67,相对原子质量164.93,外观为银白色,熔点1474℃,密度8.79g/cm³,易被氧气氧化,具有一定的延展性,用途包括作为钇铝石榴石的添加剂、金属卤素灯添加剂和铁磁材料添加剂等。

[0009] 前人对氟碳铈矿(钆)的形成机制研究较少,至今并无人工氟碳铈矿(钆)单晶的生长及其晶体结构数据的报道。因此,探索人工合成高纯度氟碳铈矿(钆)单晶的方法是进一步深入研究氟碳铈矿(钆)的晶体结构特征及形成机制的重要前提和基础。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,以解决目前氟碳钬矿单晶生长困难的技术难题,同时,该方法具有实验操作简单、实验条件易控制等特点。本发明所述氟碳钬矿单晶为与氟碳铈矿单晶具有相似晶型的物质,也称为氟碳铈矿(钬)。

[0011] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

[0012] 本发明技术方案之一:提供一种高温高压下合成氟碳钬矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0013] 将 HoCl_3 、 NaF 和 Na_2CO_3 按化学反应计量摩尔比混合,在高压条件下梯度升温进行反应,制得氟碳钬矿单晶;

[0014] 所述高压条件的压力为1.2~1.8GPa;

[0015] 所述梯度升温的程序为:先升至200-250℃,保温30min,再升至350-400℃,保温30min,然后升至550-600℃,保温30min,最后升至700~800℃,保温100h。

[0016] 优选地,所述 HoCl_3 的原料为纯度>99.99%的 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末;所述 NaF 的原料为纯度>99.99%的 NaF 粉末; Na_2CO_3 的原料为纯度>99.99%的 Na_2CO_3 粉末。

[0017] 本发明结合地球化学、结晶学与矿物学等相关学科知识背景,即在地球内部氧化还原条件下缓慢形成氟碳钬矿的原理,采用实验室大腔体压机实验设备,在高温高压条件下模拟氟碳钬矿单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:

[0018] $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ho}(\text{CO}_3)\text{F} + 3\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0019] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固体的氯化钬(III)六水合物[分子式: $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]提供了合成氟碳钬矿单晶必不可少的钬元素。初始原料固体的氟化钠[分子式: NaF]提供了合成氟碳钬矿单晶必不可少的氟元素。初始原料固体的无水碳酸钠[分子式: Na_2CO_3]提供了合成氟碳钬矿单晶必不可少的碳酸根。

[0020] 优选地,所述 HoCl_3 、 NaF 和 Na_2CO_3 的化学反应计量摩尔比为1:1:1。

[0021] 优选地,所述高压条件的升压速率为0.3GPa/20min;所述梯度升温的升温速率为20℃/min。

[0022] 优选地,所述反应在高温高压合成组装块中进行,所述高温高压合成组装块的结构由内到外依次包括:装载样品的样品管、绝缘管、测温装置、加热管和传压介质。

[0023] 更优选地,所述样品管为Pt样品管;所述测温装置为S型热电偶;所述绝缘管为氮化硼绝缘管;所述加热管为石墨加热管;所述传压介质为叶腊石。

[0024] 本发明所用S型热电偶即为铂铑10-铂热电偶,为贵金属热电偶,其正极(SP)的名义化学成分为铂铑合金,其中含铑为10%,含铂为90%,负极(SN)为纯铂。该热电偶长期最高使用温度为1300℃,短期最高使用温度为1600℃。S型热电偶在热电偶系列中具有准确度最高,稳定性最好,测温区间宽,使用寿命长等优点。它的物理,化学性能良好,热电势稳定性及在高温下抗氧化性能好,适用于氧化性和惰性气氛中。使用S型热电偶可准确测定样品管内的温度。

[0025] 本发明的高温高压合成组装块中涉及到的尺寸可根据装在铂金样品管中的样品的尺寸来具体确定;该组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,S型热电偶作控温装置。优点有:①使用S型热电偶控温,加热系统通过S型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实时监控,适用于对温度测量精度要求高的实验;②叶蜡石作为传压介质,具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性;③石墨管作为加热炉,温度均匀性高。

[0026] 本发明的有益技术效果如下:

[0027] 按照本发明的合成方法,合成得到的氟碳铈矿单晶为单一物相,无杂质相,相比天然的氟碳铈矿样品可能存在一些类质同象的其他稀土元素杂质替代,本发明氟碳铈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,得到的氟碳铈矿单晶为纯净物,化学稳定性好,不仅解决了目前氟碳铈矿单晶生长困难的技术难题,也为氟碳铈矿单晶的晶体结构等物理化学性质参数测量提供了重要的实验样品保障。

[0028] 本发明制备的氟碳铈矿单晶颗粒尺寸大,完全可以满足样品单晶X射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、差热分析等模拟实验的样品需求,突破了现有重稀土氟碳铈矿单晶合成的技术瓶颈。

附图说明

[0029] 图1为本发明实施例1中高温高压合成组装块的示意图。

[0030] 图2为本发明实施例1合成的氟碳铈矿单晶的显微照片图。

[0031] 图3为本发明实施例1合成的氟碳铈矿单晶的拉曼图谱。

[0032] 图4为本发明实施例1合成的氟碳铈矿单晶的同步辐射单晶衍射图谱。

具体实施方式

[0033] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。

[0034] 另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值,以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0035] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。

[0036] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0037] 本发明实施例及对比例中所用 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 NaF 粉末和 Na_2CO_3 粉末均为分析纯,纯度 $>99.99\%$ 。

[0038] 实施例1

[0039] 以分析纯的 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaF 和 Na_2CO_3 粉末按化学计量摩尔比1:1:1配料研磨混合均匀作为起始原料,在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀,使用粉末压片机将混合物粉末(约180mg)压制成圆柱体($\Phi 4\text{mm} \times 4\text{mm}$),将样品塞入 $\Phi 4\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.2mm的铂金管中,两端使用焊枪密封。在车床上将叶蜡石块中心钻一个孔,然后先将圆形石墨加热管塞入孔中,再

在叶蜡石块的侧边中心位置钻一个小孔,接着将氮化硼绝缘管塞入圆形石墨加热管中,随后将铂金样品管塞入氮化硼绝缘管的中间,接着将S型热电偶从叶蜡石块侧边小孔中插入到氮化硼绝缘管的外壁位置,最后在圆形石墨加热管上下两端用叶蜡石堵头密封,完成高温高压合成组装块。

[0040] 高温高压合成组装块具体组装方式:

[0041] ①32.5mm×32.5mm×32.5mm的叶蜡石立方块中心打直径为14mm的圆形通孔;

[0042] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为14mm,内径为12mm的石墨加热管;

[0043] ③32.5mm×32.5mm×32.5mm的叶蜡石立方块侧边中心打直径为2mm的圆形小孔;

[0044] ④在石墨加热管内放置一个外径为12mm,内径为4mm的氮化硼绝缘管;

[0045] ⑤氮化硼绝缘管中间放置铂金样品管,上下为用直径为4mm的氮化硼堵头进行密封;

[0046] ⑥在叶蜡石块侧边2mm的圆形小孔中将S型热电偶插入到氮化硼绝缘管的外壁位置。

[0047] 至此,高温高压合成组装块完成,组装完成的高温高压合成组装块的示意图见图1。将高温高压合成组装块放入六面顶大压机中进行高温高压反应,压力设置为以0.3GPa/20min的升压速率升至1.2GPa,温度设定为以20℃/min的速率先升至200℃,保温30min,再升至400℃,保温30min,然后升至600℃,保温30min,最后升至700℃,保温100h。高温高压反应完成后,将得到的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金管,将样品自然风干后,在体视显微镜下挑选氟碳铈矿单晶。

[0048] 本发明实施例1合成的氟碳铈矿单晶为六方晶系结构,空间群为P-62c,晶胞参数 $a=6.85115(15)$ Å, $c=9.5032(3)$ Å, $V=386.30(2)$ Å³,晶体呈现六方板状,平均尺寸100μm,最大尺寸200μm。

[0049] 图2为实施例1合成的氟碳铈矿单晶的显微照片图。

[0050] 图3为实施例1合成的氟碳铈矿单晶的拉曼图谱。

[0051] 图4为实施例1合成的氟碳铈矿单晶的同步辐射单晶衍射图谱。

[0052] 实施例2

[0053] 与实施例1相比,区别仅在于,高温高压反应的参数设置调整为:压力设置为以0.3GPa/20min的升压速率升至1.6GPa,温度设定为以20℃/min的速率先升至200℃,保温30min,再升至400℃,保温30min,然后升至600℃,保温30min,最后升至750℃,保温100h。

[0054] 实施例3

[0055] 与实施例1相比,区别仅在于,高温高压反应的参数设置调整为:压力设置为以0.3GPa/20min的升压速率升至1.8GPa,温度设定为以20℃/min的速率先升至200℃,保温30min,再升至400℃,保温30min,然后升至600℃,保温30min,最后升至800℃,保温100h。

[0056] 实施例2~3合成的氟碳铈矿单晶与实施例1相同。

[0057] 对比例1

[0058] 与实施例1相比,区别仅在于,高温高压反应的参数设置调整为:压力设置为以0.3GPa/20min的升压速率升至1.2GPa,温度设定为以20℃/min的速率先升750℃,保温100h。

[0059] 可以观察到的是,在该条件下,不能合成得到氟碳铈矿单晶。

[0060] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

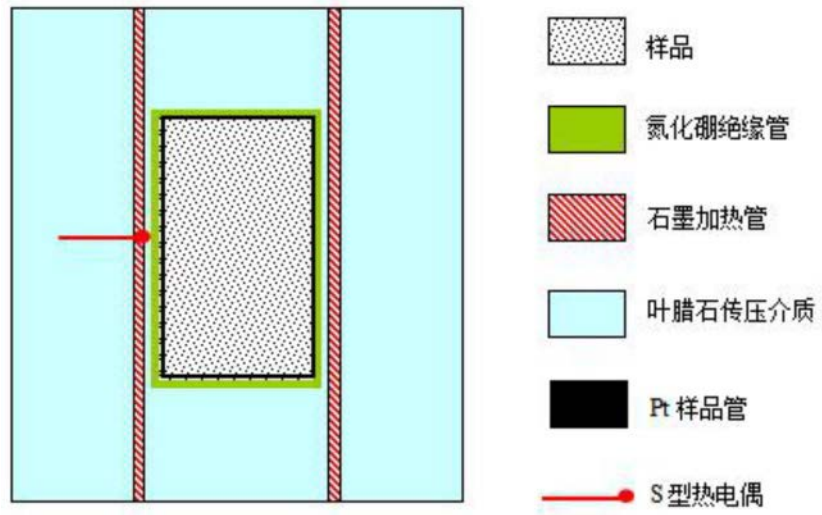


图1

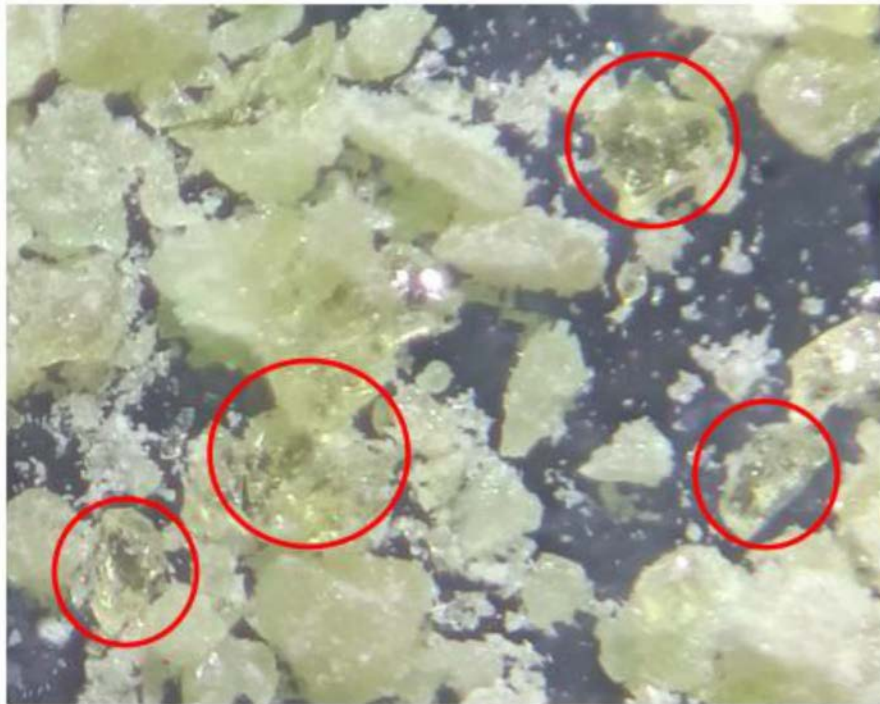


图2

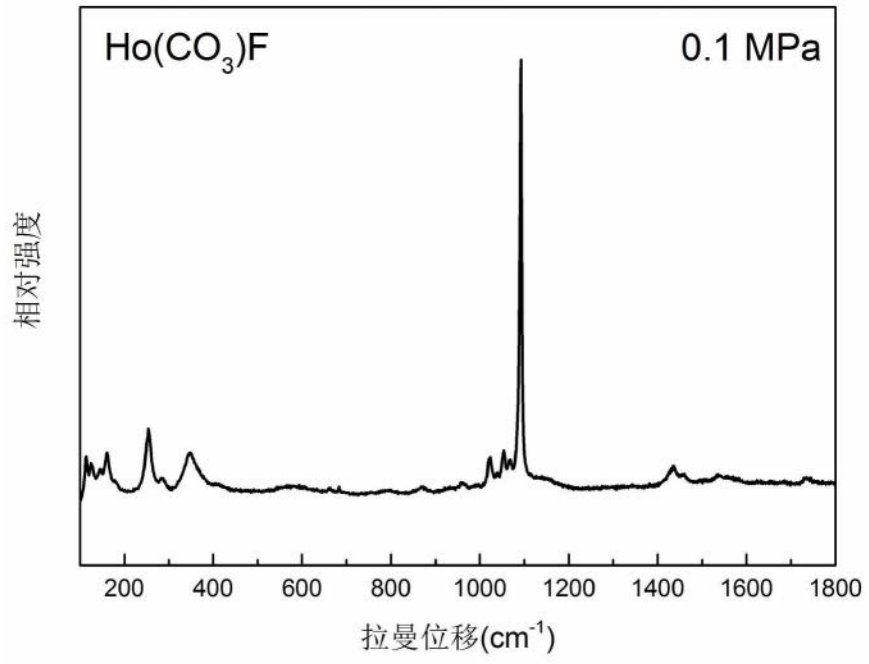


图3

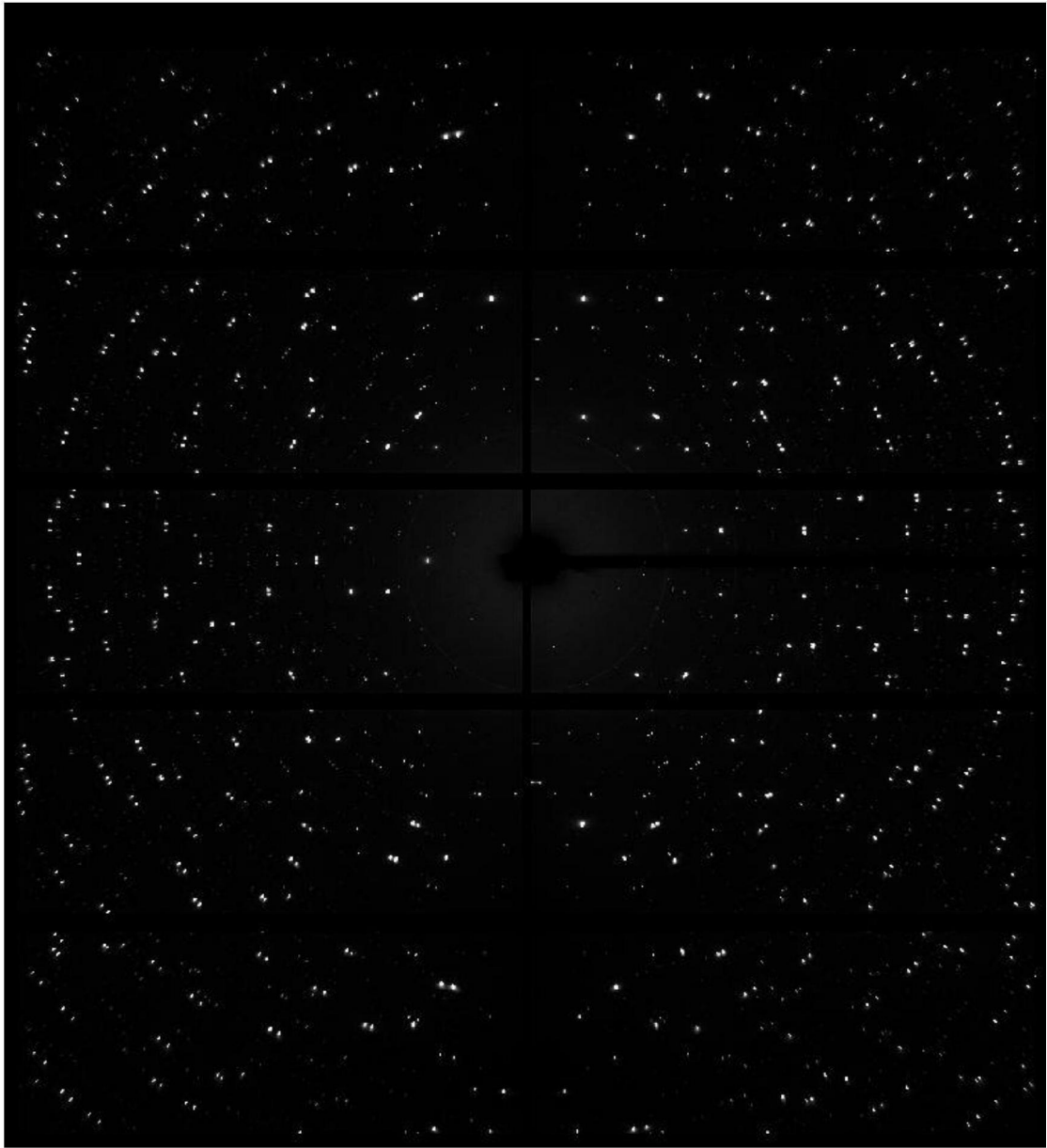


图4