



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115928185 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(21) 申请号 202310025522.6

(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 范大伟 周文戈 许金贵

(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)

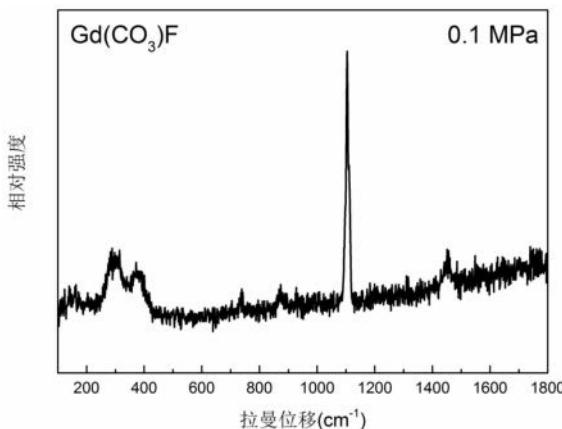
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种高温高压下合成氟碳钷矿单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下合成氟碳钷矿单晶的方法,涉及稀土矿技术领域。本发明以 $GdCl_3$ 、NaF和 $NaHCO_3$ 为原料,在预定压力下进行阶段式升温反应,得到的氟碳钷矿单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前氟碳钷矿单晶生长困难的技术难题。另外,本发明的方法具有操作简单、条件容易控制等优势。



1. 一种合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 GdCl_3 、 NaF 和 NaHCO_3 按照化学反应摩尔剂量比混合,在压力条件下,将得到的混合物在第一温度、第二温度和第三温度下分别保温45min,之后在第四温度下保温80-100h,得到所述氟碳钷矿单晶;

所述第一温度为150-200℃,所述第二温度为350-400℃,所述第三温度为550-600℃;所述第四温度为700-800℃。

2. 根据权利要求1所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,所述压力条件的压力值为2.0GPa。

3. 根据权利要求1所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,常压下,以0.5GPa/30min的升压速率将压力升至预设压力值。

4. 根据权利要求1所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,所述 GdCl_3 、 NaF 和 NaHCO_3 的纯度均>99.99%。

5. 根据权利要求1所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,控制升温速率为20℃/min,使温度从第一温度依次升温至第二温度、第三温度、第四温度。

6. 根据权利要求1所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,所述混合物的保温过程在大腔体压机中进行。

7. 根据权利要求6所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,混合物置于高温高压合成组装块中;所述高温高压合成组装块包括作为传压介质的叶蜡石、作为加热炉的石墨管以及控温用热电偶。

8. 根据权利要求7所述的合成氟碳钷矿单晶的方法,其特征在于,所述热电偶为K型热电偶。

一种高温高压下合成氟碳钷矿单晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土矿技术领域,特别是涉及一种高温高压下合成氟碳钷矿单晶的方法。

背景技术

[0002] 稀土有优异的光、电、磁等物理化学特性,可与其他材料合成各种性能优异、品种繁多的新型高性能复合材料,被广泛应用于国防工业、电子产业、新能源等领域,是一类重要的关键性战略资源,被誉为新材料的“宝库”。

[0003] 全球稀土资源储量丰富,已查明资源储量超过2亿吨。然而,全球的稀土资源主要以轻稀土为主,中重稀土是稀缺的宝贵资源。

[0004] 氟碳铈矿,即稀土氟碳酸盐(REFCO_3),是最具商业价值的稀土矿物之一。氟碳铈矿含有四种主要的轻稀土元素:镧、铈、镨和钕,约占氟碳铈矿稀土含量的98%,还有少量的中、重稀土元素钆、铈、钷和铽。因此,研究中、重稀土端元氟碳铈矿热力学性质及热稳定性,对厘清中、重稀土端元氟碳铈矿的形成条件、天然复杂组分的氟碳铈矿热力学性质极为重要,同时也是判断中、重稀土能否结晶成矿不可或缺的基础。

[0005] 前人的研究大多围绕轻稀土氟碳铈矿展开研究,但自然界中重稀土氟碳铈矿很少产出的原因并未有较完整的解释。同时高温合成的稀土氟碳酸盐,特别是中、重稀土端元氟碳铈矿的合成方法,以及合成产物的粒径、形貌以及表征等都没有详细的说明。同时,中、重稀土端元氟碳铈矿的热力学数据也不完整,标准熵、标准生成焓、标准生成吉布斯函数等重要数据较为缺乏,其热稳定性研究也相对较少,需要更多实验来检验,以获得中、重稀土端元氟碳铈矿的稳定温压范围。

[0006] 钷在地壳中的含量为0.000636%,主要存在于独居石和氟碳铈矿中。钷在医疗、工业、核能等领域广泛应用。因此,探索人工合成高纯度氟碳铈矿(钷)单晶的方法是进一步深入研究氟碳铈矿(钷)的晶体结构特征以及中稀土氟碳酸盐矿物形成机制的重要前提和基础。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种高温高压下合成氟碳钷矿单晶的方法,以解决上述现有技术存在的问题,以解决目前中稀土氟碳铈矿单晶生长困难的技术难题,同时,该方法具有操作简单、条件易控制等特点。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0009] 本发明提供一种合成氟碳钷矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0010] 将 GdCl_3 、 NaF 和 NaHCO_3 按照化学反应摩尔剂量比混合,在压力条件下,将得到的混合物在第一温度、第二温度和第三温度下分别保温45min,之后在第四温度下保温80-100h,得到所述氟碳钷矿单晶;

[0011] 所述第一温度为150-200℃,所述第二温度为350-400℃,所述第三温度为550-600

℃;所述第四温度为700-800℃。

[0012] 进一步地,所述压力条件的压力值为2.0GPa。

[0013] 进一步地,常压下,以0.5GPa/30min的升压速率将压力升至预设压力值。

[0014] 进一步地,所述GdCl₃、NaF和NaHCO₃的摩尔比为1:1:1。

[0015] 进一步地,所述GdCl₃、NaF和NaHCO₃的纯度等级为分析纯及以上。

[0016] 进一步地,所述GdCl₃、NaF和NaHCO₃的纯度均>99.99%。

[0017] 进一步地,控制升温速率为20℃/min,使温度从第一温度依次升温至第二温度、第三温度、第四温度。

[0018] 进一步地,所述混合物的保温过程在大腔体压机中进行。

[0019] 进一步地,混合物置于高温高压合成组装块中;所述高温高压合成组装块包括作为传压介质的叶蜡石、作为加热炉的石墨管以及控温用热电偶。

[0020] 进一步地,所述热电偶为K型热电偶。

[0021] 本发明中,氟碳钷矿为重稀土氟碳钷矿(钷)。

[0022] 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钷矿(钷)的原理,在高温高压条件下模拟中稀土氟碳钷矿单晶的形成过程,本发明采用大腔体压机设备,涉及的主要化学反应方程式为:

[0023]
$$\text{GdCl}_3 + \text{NaF} + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Gd}(\text{CO}_3)\text{F} + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$

[0024] 本发明公开了以下技术效果:

[0025] 本发明合成方法具有操作简单、温度和压力条件容易控制等优势,并且获得的氟碳钷矿(钷)单晶样品具有纯度高、结晶度好以及化学稳定性好等诸多特点,解决了目前人工合成氟碳钷矿(钷)单晶方法所欠缺的技术难题。同时,获取的氟碳钷矿(钷)单晶样品的矿物晶体结构数据,也为模拟中稀土氟碳钷矿的化学稳定性和中稀土氟碳酸盐矿物的形成机制研究工作提供了保障。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为本发明高温高压样品合成组装的一种情况示意图;

[0028] 图2为实施例1合成的重稀土氟碳钷矿(钷)单晶样品显微照片图;

[0029] 图3为实施例1合成的重稀土氟碳钷矿(钷)单晶样品的拉曼图谱;

[0030] 图4为实施例1合成的重稀土氟碳钷矿(钷)单晶样品的同步辐射单晶衍射图谱。

具体实施方式

[0031] 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。

[0032] 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。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。

[0033] 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。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本发明所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0034] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0035] 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。

[0036] 本发明高温高压合成氟碳钷矿,包括如下步骤:

[0037] 步骤1,使用 $GdCl_3$ 、NaF、 $NaHCO_3$ 粉末作为起始原料,按化学计量摩尔比1:1:1在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀;

[0038] 步骤2,使用压片机将混合物粉末压制成型,然后将压制成型后的样品填充于铂金样品管中,两端使用焊枪密封;

[0039] 步骤3,将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中;

[0040] 步骤4,将高温高压合成组装块置于六面顶大压机中进行高温高压反应,高温高压反应过程为:

[0041] 常压下,以0.5GPa/30min的升压速率,将压力升高到预设最高压力(2.0GPa),然后阶梯加热:以20°C/min的升温速率,将温度分别升至200°C、400°C、600°C和最高温度(700-800°C),在200°C、400°C、600°C温度下分别保温45min,在最高温度下反应80-100h。

[0042] 步骤5,将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金样品管,得到氟碳钷矿(钷)单晶。

[0043] 步骤5得到的氟碳钷矿(钷)单晶是单一物相,无杂质相。

[0044] 本发明制备得到的氟碳钷矿(钷)单晶为六方晶系结构,空间群为P-62c,晶胞参数 $a=6.9134(1) \text{ \AA}$, $c=9.5771(5) \text{ \AA}$, $V=396.42(2) \text{ \AA}^3$,晶体呈现短柱状,平均尺寸30 μm ,最大尺寸60 μm 。

[0045] 其中,步骤3中将铂金样品管组装于高温高压合成组装块的操作为:

[0046] 在车床上将叶蜡石块中心钻一个孔,然后将石墨加热管塞入孔中,接着将氧化铝绝缘管塞入石墨加热管中,接着将铂金样品管塞入氧化铝绝缘管的中间,最后在石墨加热管上下两端用叶蜡石堵头密封。

[0047] 该高温高压合成组装块内放置有热电偶。高温高压时,样品腔体内的温度采用K型热电偶来进行标定。K型热电偶作为一种温度传感器,K型热电偶通常和显示仪表,记录仪表和电子调节器配套使用。K型热电偶可以直接测量各种生产中从0°C到1300°C范围的液体蒸汽和气体介质以及固体的表面温度。正极(KP)的名义化学成分为:Ni:Cr=90:10,负极(KN)的名义化学成分为:Ni:Si=97:3,其使用温度为-200°C~1300°C。K型热电偶具有线性度

好,热电动势较大,灵敏度高,稳定性和均匀性较好,抗氧化性能强,价格便宜等优点,被广泛使用。将每一组K型热电偶对称放置在样品腔外壁(氧化铝绝缘管外壁)的中间,即实现样品腔内的温度标定。

[0048] 本发明的高温高压组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,热电偶作控温装置。

[0049] 高温高压组装块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,图1为本发明高温高压样品合成组装的一种情况示意图。本发明高温高压组装块的优点是:①使用热电偶控温,加热系统通过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。

[0050] 下面结合实施例对本发明进行进一步详细的说明。

[0051] 本发明实施例中: GdCl_3 粉末纯度 $>99.99\%$ 、 NaF 粉末纯度 $>99.99\%$ 、 NaHCO_3 粉末纯度 $>99.99\%$ 。

[0052] 实施例1

[0053] (1)以 GdCl_3 、 NaF 和 NaHCO_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;

[0054] (2)使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体($\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$),将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、壁厚 0.1mm 的铂金管中,两端使用焊枪密封;

[0055] (3)将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中:

[0056] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为 12mm 的圆形通孔;

[0057] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为 12mm ,内径为 10mm 的石墨加热管;

[0058] ③在石墨加热管内放置一个外径为 10mm ,内径为 5mm 的氧化铝绝缘管;

[0059] ④氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管,上下为用直径为 5mm 的叶蜡石堵头进行密封;

[0060] (4)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,(反应过程通过热电偶控温):常压下,以 $0.5\text{GPa}/30\text{min}$ 的升压速率,将压力升高到预设最高压力(2.0GPa),然后阶梯加温:以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,将温度分别升至 200°C 、 400°C 、 600°C 和最高温度(700°C),在 200°C 、 400°C 、 600°C 温度下分别保温 45min ,在最高温度下反应 100h 。

[0061] (5)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样品管,将样品自然风干后,在体视显微镜下取出氟碳铈矿(钷)单晶。

[0062] 实施例1得到的氟碳铈矿(钷)单晶为六方晶系结构,空间群为 $P-62c$,晶胞参数 $a=6.9134(1)\text{ \AA}$, $c=9.5771(5)\text{ \AA}$, $V=396.42(2)\text{ \AA}^3$,晶体呈现短柱状,平均尺寸 $30\mu\text{m}$,最大尺寸 $60\mu\text{m}$ 。

[0063] 图2为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(钷)单晶样品显微照片图;

[0064] 图3为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(钷)的拉曼图谱;

[0065] 图4为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(钷)的同步辐射单晶衍射图谱。

[0066] 实施例2

[0067] (1)以 GdCl_3 、 NaF 和 NaHCO_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；

[0068] (2) 使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体 ($\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$)，将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、壁厚 0.1mm 的铂金管中，两端使用焊枪密封；

[0069] (3) 将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中：

[0070] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为 12mm 的圆形通孔；

[0071] ② 叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为 12mm ，内径为 10mm 的石墨加热管；

[0072] ③ 在石墨加热管内放置一个外径为 10mm ，内径为 5mm 的氧化铝绝缘管；

[0073] ④ 氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管，上下为用直径为 5mm 的叶蜡石堵头进行密封；

[0074] (4) 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，(反应过程通过热电偶控温)：常压下，以 $0.5\text{GPa}/30\text{min}$ 的升压速率，将压力升高到预设最高压力 (2.0GPa)，然后阶梯加温：以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，将温度分别升至 200°C 、 400°C 、 600°C 和最高温度 (750°C)，在 200°C 、 400°C 、 600°C 温度下分别保温 45min ，在最高温度下反应 90h 。

[0075] (5) 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样品管，将样品自然风干后，在体视显微镜下取出氟碳铈矿 (钷) 单晶。

[0076] 实施例3

[0077] (1) 以 GdCl_3 、 NaF 和 NaHCO_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；

[0078] (2) 使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体 ($\Phi 5\text{mm} \times 5\text{mm}$)，将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、壁厚 0.1mm 的铂金管中，两端使用焊枪密封；

[0079] (3) 将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中：

[0080] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为 12mm 的圆形通孔；

[0081] ② 叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为 12mm ，内径为 10mm 的石墨加热管；

[0082] ③ 在石墨加热管内放置一个外径为 10mm ，内径为 5mm 的氧化铝绝缘管；

[0083] ④ 氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管，上下为用直径为 5mm 的叶蜡石堵头进行密封；

[0084] (4) 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，(反应过程通过热电偶控温)：常压下，以 $0.5\text{GPa}/30\text{min}$ 的升压速率，将压力升高到预设最高压力 (2.0GPa)，然后阶梯加温：以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率，将温度分别升至 200°C 、 400°C 、 600°C 和最高温度 (800°C)，在 200°C 、 400°C 、 600°C 温度下分别保温 45min ，在最高温度下反应 100h 。

[0085] (5) 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样品管，将样品自然风干后，在体视显微镜下取出氟碳铈矿 (钷) 单晶。

[0086] 对比例1

[0087] 与实施例1不同之处仅在于，不采用阶段式升温方式，步骤(4)的高温高压反应过程为：

[0088] 在 700°C 、压力为 2.0GPa 下，反应 100h 。

[0089] 结果显示，铂金样品管内的粉末样品固结成块状，并未形成单晶样品，并且块状样品也并非为氟碳铈矿 (钷)，不采用阶段式升温方式无法合成氟碳铈矿 (钷) 单晶样品。

[0090] 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。

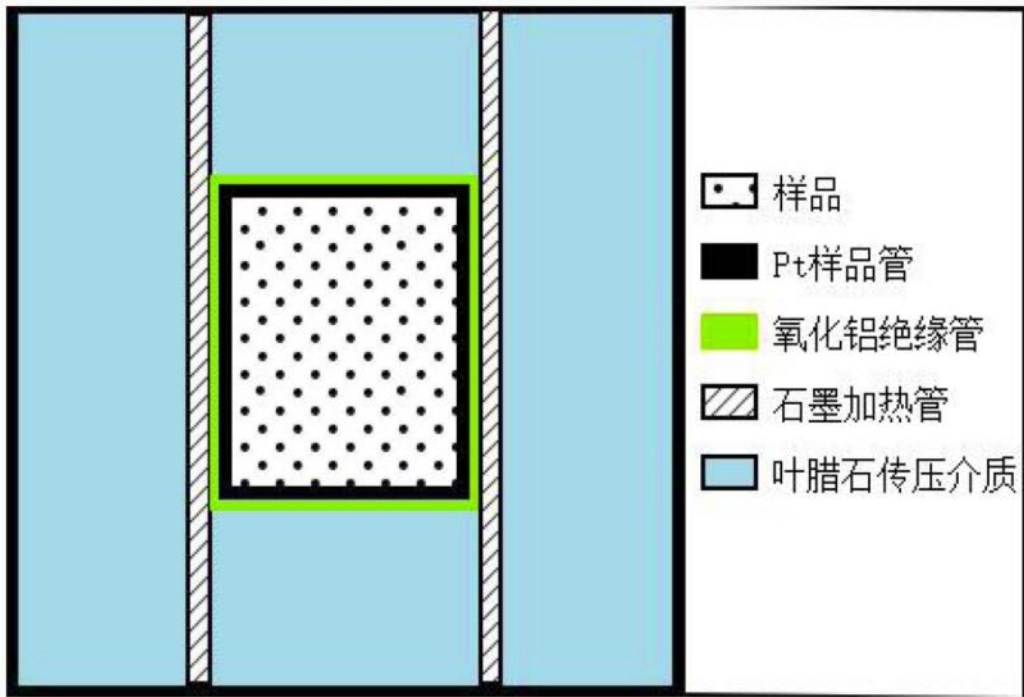


图1



图2

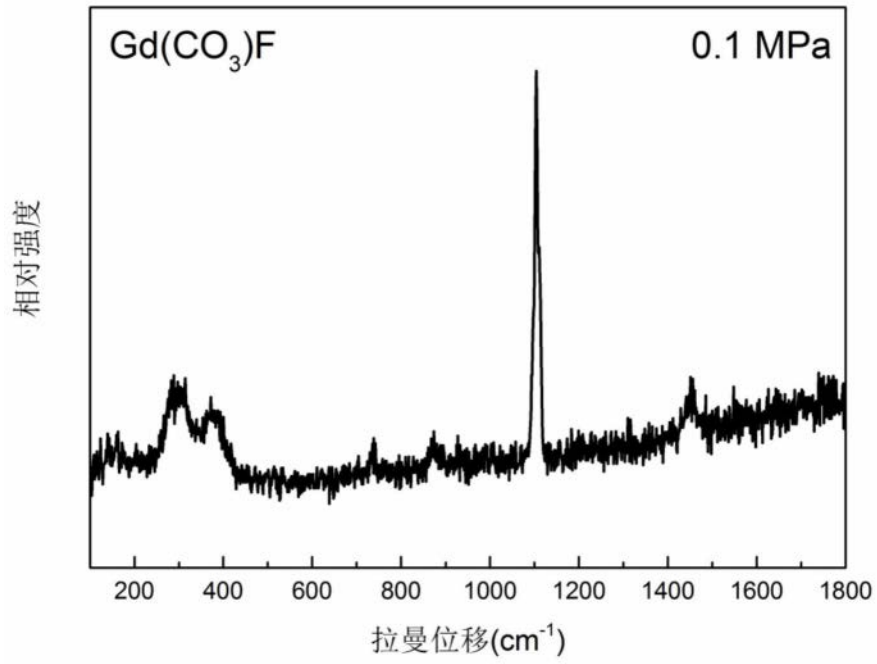


图3

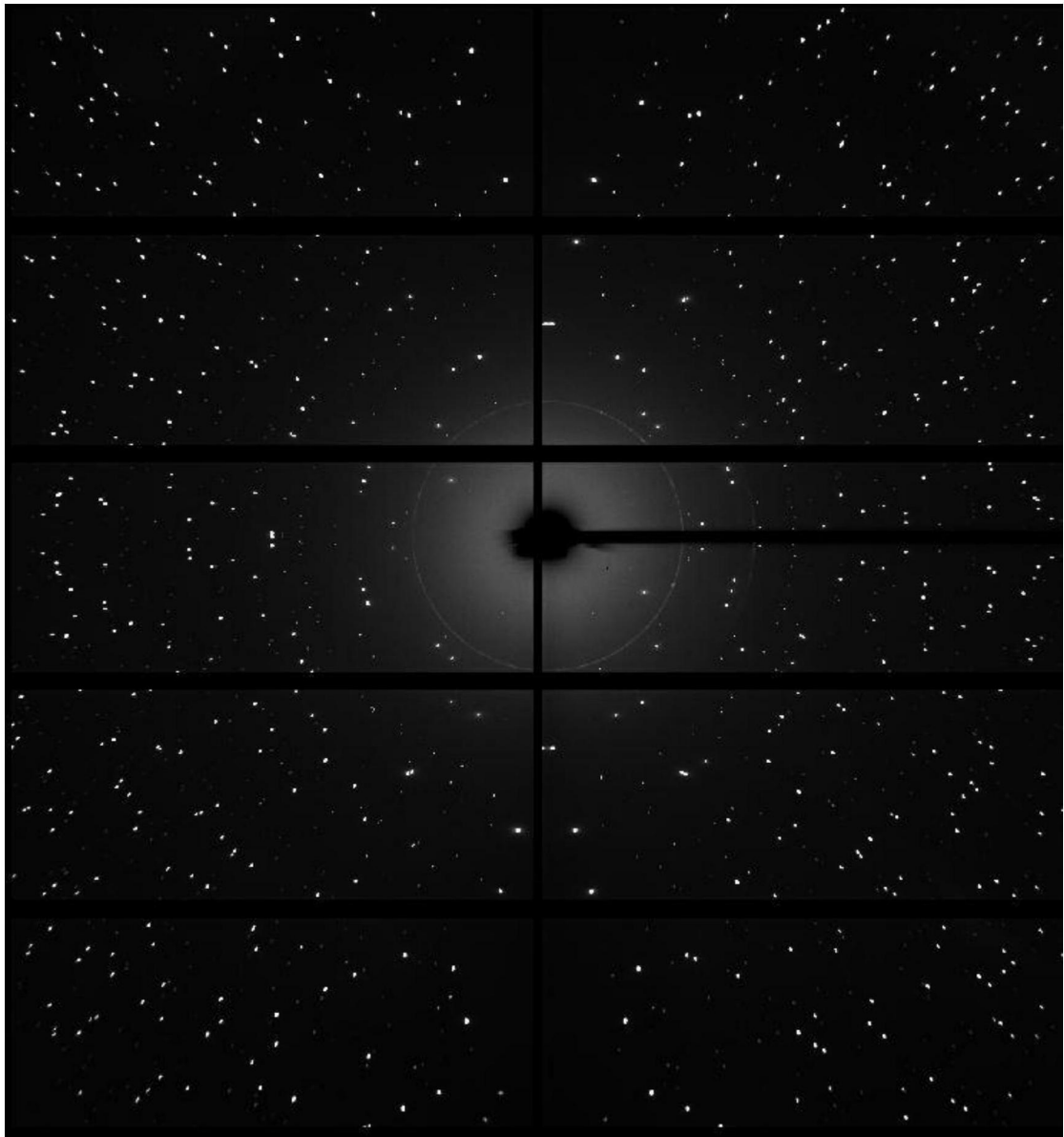


图4