



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115928186 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(21) 申请号 202310025859.7

(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)

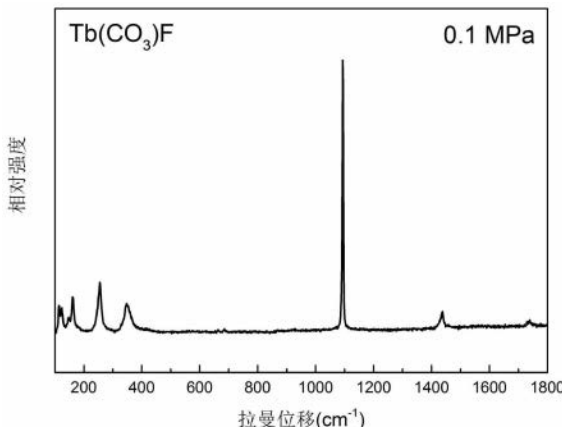
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种高温高压下合成氟碳铽矿单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下合成氟碳铽矿单晶的方法,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 $TbCl_3$ 、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,制得氟碳铽矿单晶。本发明在制备氟碳铽矿单晶的过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的氟碳铽矿单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前中稀土氟碳铽矿单晶生长困难的技术难题。



1. 一种高温高压下合成氟碳铽矿单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 $TbCl_3$ 、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,制得氟碳铽矿单晶;

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700~900℃,保温50~100h。

2. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳铽矿单晶的方法,其特征在于,所述 $TbCl_3$ 的原料为纯度>99.99%的 $TbCl_3$ 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铽矿单晶的方法,其特征在于,所述 $TbCl_3$ 、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铽矿单晶的方法,其特征在于,所述高压条件的升压速率为0.2GPa/15min;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铽矿单晶的方法,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铽矿单晶的方法,其特征在于,所述样品管为Pt样品管;所述测温装置为K型热电偶;所述绝缘管为氧化铝绝缘管;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铽矿单晶的方法

### 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铽矿单晶的方法。

### 背景技术

[0002] 稀土元素(REE)包括镧系元素、钪和钇共17种元素,稀土因其独特而优异的磁、光、电、催化等物理化学特性,是公认的未来科技发展必须依赖的关键战略金属,被誉为“现代工业维生素”和“21世纪新材料宝库”,在新能源汽车、风力发电、新型显示与照明、工业机器人、电子信息、航空航天、节能环保及高端装备制造等战略性新兴产业中均发挥着不可或缺的核心关键作用。

[0003] 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。

[0004] 通常把稀土元素分为轻、中、重三组,轻稀土为镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)和钕(Nd)四个元素,中稀土为钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)和镝(Dy)五个元素,重稀土为铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu)和钇(Y)六个元素。

[0005] 目前,对于常见的轻稀土氟碳铈矿,如氟碳铈矿(镧)、氟碳铈矿(铈)、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,目前对于大多数中稀土氟碳铈矿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、迁移和成矿机制的认识。

[0006] 铽(Tb)是镧系元素中的一员,属于稀土金属。铽的贵重性和其具有的许多优异特性,使其在一些应用领域处于无可取代的地位。它在农业、工业、畜牧业、医药卫生、高新技术产业等领域得到广泛应用。铽(Tb)主要存在于独居石和氟碳铈矿中,少量存在于磷铈钍砂和硅铈钍矿中。

[0007] 前人对中稀土氟碳铈矿(铽)的形成机制研究较少,至今并无人工氟碳铈矿(铽)单晶的生长及其晶体结构数据的报道。同时,高温高压条件下中稀土氟碳铈矿(铽)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。因此,探索人工合成高纯度中稀土氟碳铈矿(铽)单晶的方法是进一步深入研究氟碳铈矿(铽)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

[0008] 本发明的目的在于提供一种高温高压下合成氟碳铽矿单晶的方法,以解决目前氟碳铽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。本发明所述氟碳铽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(铽)。

[0009] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

[0010] 本发明技术方案之一:提供一种高温高压下合成氟碳铽矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0011] 将 $TbCl_3$ 、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,制得氟碳铽矿单晶;

[0012] 所述高压条件的压力为1.2~1.8GPa;

[0013] 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700~900℃,保温50~100h。

[0014] 优选地,所述 $TbCl_3$ 的原料为纯度>99.99%的 $TbCl_3$ 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。

[0015] 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铽矿的原理,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铽矿单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:

[0016]  $TbCl_3 + NaF + Na_2CO_3 \rightarrow Tb(CO_3)F + 3NaCl$ 。

[0017] 优选地,所述 $TbCl_3$ 、NaF和 $Na_2CO_3$ 的化学反应计量摩尔比为1:1:1。

[0018] 优选地,所述梯度升温的升温速率为20℃/min。

[0019] 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。

[0020] 更优选地,所述样品管为Pt样品管;所述测温装置为K型热电偶;所述绝缘管为氧化铝绝缘管;所述加热管为石墨加热管;所述传压介质为叶腊石。

[0021] 本发明所用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℃到1300℃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℃~1300℃。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。使用K型热电偶可准确测定样品管内的温度。

[0022] 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,叶腊石作传压介质,石墨管作加热炉,K型热电偶作控温装置。优点有:①使用K型热电偶控温,加热系统通过K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叶腊石作为传压介质,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。

[0023] 本发明的有益技术效果如下:

[0024] 按照本发明的合成方法,合成得到的氟碳铽矿单晶为单一物相,无杂质相。相比天然的氟碳铽矿,因其含有其他杂质,现有报道检测出天然的氟碳铽矿纯净度很难达到70%;而本发明在制备氟碳铽矿单晶的过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的氟碳铽矿单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前中稀土氟碳铽矿单晶生长困难的技术难题。另外,本发明的方法还具有操作过程简单、实验条件容易控制等优势。

## 附图说明

- [0025] 图1为本发明实施例1中高温高压合成组装块的示意图。
- [0026] 图2为本发明实施例1合成的氟碳铽矿单晶的显微照片图。
- [0027] 图3为本发明实施例1合成的氟碳铽矿单晶的拉曼图谱。
- [0028] 图4为本发明实施例1合成的氟碳铽矿单晶的同步辐射单晶衍射图谱。

## 具体实施方式

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 本发明实施例及对比例中所用 $TbCl_3$ 粉末、NaF粉末和 $Na_2CO_3$ 粉末均为分析纯,纯度 $>99.99\%$ 。

[0034] 实施例1

[0035] 以分析纯的 $TbCl_3$ 、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压制成圆柱体( $\Phi 5mm \times 5mm$ ),将样品塞入 $\Phi 5mm$ 、高5mm、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,接着将氧化铝绝缘管塞入圆形石墨加热管中,随后将铂金样品管塞入氧化铝绝缘管的中间,接着将K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。

[0036] 高温高压合成组装块具体组装方式:

- [0037] ① $32.5mm \times 32.5mm \times 32.5mm$ 的叶蜡石立方块中心打直径为12mm的圆形通孔;
- [0038] 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;
- [0039] ③ $32.5mm \times 32.5mm \times 32.5mm$ 的叶蜡石立方块侧边中心打直径为2mm的圆形小孔;
- [0040] ④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;
- [0041] ⑤氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管,上下为用直径为5.4mm的氧化铝堵头进行密封;
- [0042] ⑥在叶蜡石块侧边2mm的圆形小孔中将K型热电偶插入到氧化铝绝缘管的外壁位置。

[0043] 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0.2GPa/15min的升压速率升至1.8GPa,温度设定为以20°C/min的速率先升至200°C,保温30min,再升至400°C,保温30min,然后升至600°C,保温30min,最后升至900°C,保温80h。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铽矿单晶。

[0044] 本发明实施例1合成的氟碳铽矿单晶为六方晶系结构,空间群为P-62c,晶胞参数 $a=6.9033(2)$  Å,  $c=9.5690(3)$  Å,  $V=394.92(2)$  Å<sup>3</sup>,晶体呈现六方板状,平均尺寸30μm,最大尺寸600μm。

[0045] 图2为实施例1合成的氟碳铽矿单晶的显微照片图。

[0046] 图3为实施例1合成的氟碳铽矿单晶的拉曼图谱。

[0047] 图4为实施例1合成的氟碳铽矿单晶的同步辐射单晶衍射图谱。

[0048] 实施例2

[0049] 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0.2GPa/15min的升压速率升至1.6GPa,温度设定为以20°C/min的速率先升至200°C,保温30min,再升至400°C,保温30min,然后升至600°C,保温30min,最后升至750°C,保温100h。

[0050] 实施例3

[0051] 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0.2GPa/15min的升压速率升至1.6GPa,温度设定为以20°C/min的速率先升至200°C,保温30min,再升至400°C,保温30min,然后升至600°C,保温30min,最后升至900°C,保温90h。

[0052] 实施例4

[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0.2GPa/15min的升压速率升至1.6GPa,温度设定为以20°C/min的速率先升至200°C,保温30min,再升至400°C,保温30min,然后升至600°C,保温30min,最后升至800°C,保温90h。

[0054] 实施例5

[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0.2GPa/15min的升压速率升至1.2GPa,温度设定为以20°C/min的速率先升至200°C,保温30min,再升至400°C,保温30min,然后升至600°C,保温30min,最后升至700°C,保温100h。

[0056] 实施例2~5合成的氟碳铽矿单晶与实施例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0.2GPa/15min的升压速率升至1.8GPa,温度设定为以20°C/min的速率升至900°C,保温80h。

[0059] 可以观察到的是,在该条件下,不能合成得到氟碳铽矿单晶。

[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。

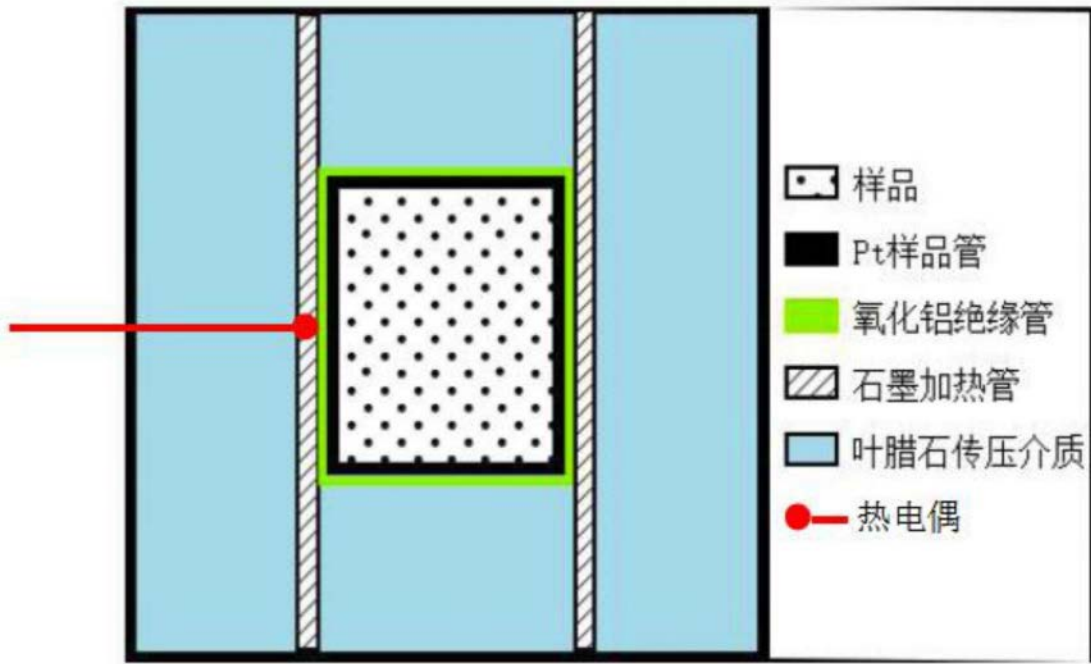


图1



图2

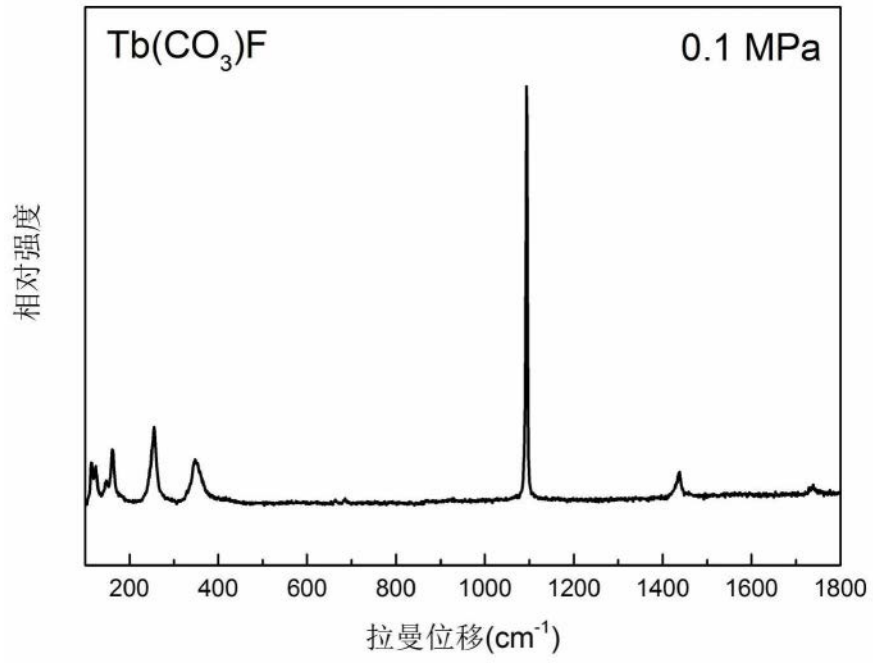


图3



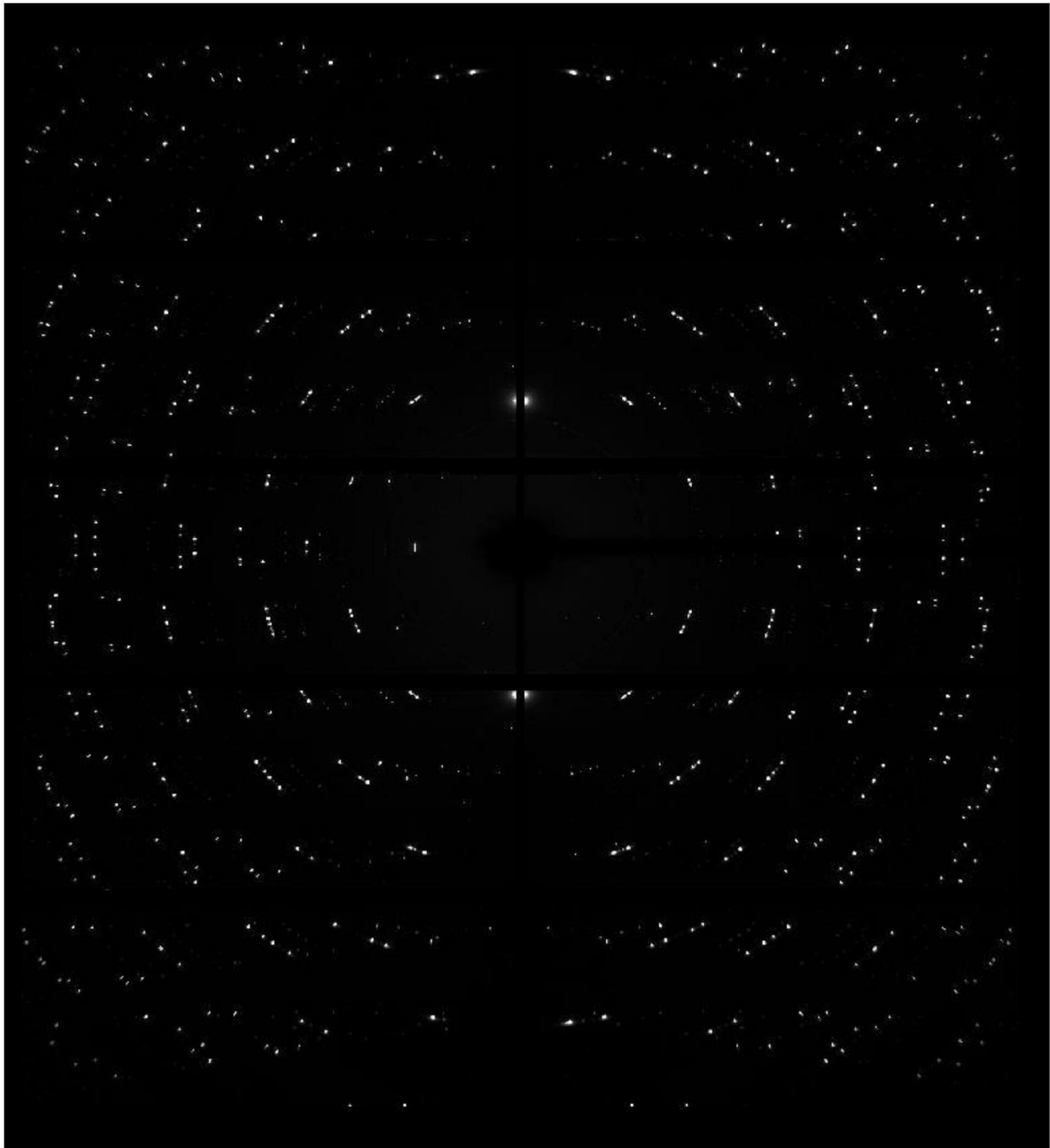


图4