



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116024660 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(21) 申请号 202211350007.7

(22) 申请日 2022.10.31

(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 胡海英 代立东

(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 29/22 (2006.01)
C30B 1/02 (2006.01)

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,以固态的透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体、固态的异丙醇铝粉末、固态的草酸粉末、液态的叔丁醇钛和液态的稀硝酸为起始原料,根据铁尖晶石化学计量比配料,制备出铁尖晶石粉末样品;将铁尖晶石粉末样品制备出样品圆片垂直叠加在一起放置在石墨坩埚中放入高温氧气气氛炉进行高温煅烧淬火后得到玻璃态铁尖晶石样品;将玻璃态铁尖晶石样品研磨成粉冷压成圆柱体样品,圆柱体样品用石墨管封装后放入高温高压设备内进行高温高压反应后得到钛掺杂的无水铁尖晶石单晶;解决了现有技术制备的铁尖晶石样品不能满足高温高压实验矿物学研究所需的微米级及粒度更大的矿物实验样品等技术问题。

1. 一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,其特征在于:所述方法包括:以固态的透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体、固态的异丙醇铝粉末、固态的草酸粉末、液态的叔丁醇钛和液态的稀硝酸为起始原料,根据铁尖晶石化学计量比配料,制备出铁尖晶石粉末样品;将铁尖晶石粉末样品混合物制备出样品圆片垂直叠加在一起放置在石墨坩埚中放入高温氧气氛炉进行高温煅烧,淬火后得到玻璃态铁尖晶石样品;将玻璃态铁尖晶石样品研磨成粉冷压成圆柱体样品,圆柱体样品用石墨管封装后放入高温高压设备内进行高温高压反应后得到钛掺杂的无水铁尖晶石单晶。

2. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,其特征在于:所述固态的透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体纯度>99.99%,固态的异丙醇铝粉末纯度>99.99%,固态的草酸粉末纯度>99.99%,液态的叔丁醇钛纯度>99.99%,液态的稀硝酸浓度为10%。

3. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,其特征在于:铁尖晶石粉末样品的制备方法包括:

步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升倒入缺口烧杯中;

步骤2、称量出5.0克透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体加入缺口烧杯中,并在缺口烧杯放入磁力搅拌转子;

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、按照铁尖晶石 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 化学计量比,称量出17.6297克固态异丙醇铝粉末和130微升液态叔丁醇钛,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、将烧杯放置在通风的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速下搅拌48小时;

步骤7、称量出2克固态草酸粉末放入缺口烧杯中;

步骤8、再将缺口烧杯放在通风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℃和1000转/分钟转速下搅拌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℃,直至缺口烧杯内的混合溶液全部蒸干;

步骤10、将蒸干后的混合粉末取出放入石墨坩埚中;

步骤11、将石墨坩埚放入马弗炉后以300℃/小时的升温速率,升高温度至1100℃,恒温5小时;

步骤12、以200℃/小时的降温速率将马弗炉中石墨坩埚内的混合样品粉末降至室温;取出混合物样品粉末;

步骤13、将混合物样品粉末放入刚玉研钵中研磨1小时得到铁尖晶石粉末样品。

4. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,其特征在于:将铁尖晶石粉末样品混合物制备出样品圆片垂直叠加在一起放置在石墨坩埚中放入高温氧气氛炉进行高温煅烧,淬火后得到玻璃态铁尖晶石样品的方法包括:

步骤14、将铁尖晶石粉末样品通过不锈钢压片机的碳化钨磨具,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,放置在石墨坩埚中;

步骤15、将石墨坩埚悬挂在高温氧气氛炉的正中间；

步骤16、在高温氧气氛炉侧面放置一个盛有3升以上二次去离子水的不锈钢容器；

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，旋转气体气压计控制的指针按钮，持续充气30分钟后，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，旋转气体气压计控制指针按钮，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；

步骤20、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，以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1500℃，恒温焙烧15分钟；

步骤21、样品在温度1500℃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进行淬火，得到玻璃态铁尖晶石样品。

5. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法，其特征在于：将玻璃态铁尖晶石样品研磨成粉，冷压成圆柱体样品的方法包括：

步骤22、将玻璃态铁尖晶石样品从石墨坩埚中取出，在刚玉研钵中进行研磨得到细粒的和成分均一的样品粉末，将玻璃态铁尖晶石样品粉末放置在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，将干燥后的玻璃态铁尖晶石样品粉末采用Φ4.0mm(直径)×10.0mm的碳化钨磨具，进行冷压成型，冷压成Φ4.0mm×4.0mm的圆柱体样品。

6. 根据权利要求1所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法，其特征在于：圆柱体样品用石墨管封装后放入高温高压设备内进行高温高压反应后得到钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的方法包括：

步骤24、将圆柱体铁尖晶石样品密封在Φ4.0mm×4.4mm，壁厚为0.2mm的石墨管内，石墨管的上和下两端采用Φ4.0mm×0.2mm的石墨片封堵；

步骤25、将封堵后的石墨管高放入温高压设备内；

步骤26、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1050℃条件下，进行热压烧结，反应时间为恒温恒压72小时；

步骤27、恒温恒压72小时后，以3℃/分钟的降温速率，将腔体内的温度从1050℃降低至800℃，恒温1小时；再以5℃/分钟的降温速率，将腔体内的温度从800℃降低至室温；

步骤28、温度降低至室温后，以0.5GPa/小时降压速率，将腔体内的压力从3.0GPa降低至常压；

步骤29、高温高压制备反应完成后，将样品从高温高压设备上取出，去除包裹样品的石墨管挑选出无水铁尖晶石单晶。

7. 根据权利要求6所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法，其特征在于：高温高压反应时，采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行温度标定，每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管样品腔的上下两端；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 $W_{74\%}Re_{26\%}$ 。

8. 根据权利要求3所述的一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法，其

特征在于:通过改变加入的初始物质中液态叔丁醇钛的化学试剂量从107.7774微升到143.7031微升,得到的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶样品中的对应钛含量从6000ppm wt%到8000ppm wt%。

一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法

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的无水铁尖晶石单晶的制备方法。

背景技术

[0002] 作为氧化物矿物中,重要组分的尖晶石族矿物,是一种具有典型的尖晶石结构的化合物,其化学通式可表示为 AB_2X_4 。其中,A代表自然界中常见的正二价金属阳离子,诸如二价镁离子(Mg^{2+})、二价铁离子(Fe^{2+})等;B代表自然界常见的正三价金属阳离子或正四价阳离子,诸如三价铝离子(Al^{3+})、三价铬离子(Cr^{3+})、四价钛离子(Ti^{4+})等;X为负二价阳离子(O^{2-})。

[0003] 铁尖晶石,其化学成分分子式为 $FeAl_2O_4$,是富含铁的和富含铝的重要氧化物矿物,亦是具有等轴晶系的尖晶石族矿物中的重要端元组分。铁尖晶石矿物学氧化物化学组成百分比可表示为: $FeO/(FeO+Al_2O_3) = 41.3\%$ 和 $Al_2O_3/(FeO+Al_2O_3) = 58.7\%$,是自然界中较为常见的尖晶石族矿物。在相同温度条件下,铁尖晶石一种性能优异的红外辐射材料,其辐射出射度与相同波长下绝对黑体的辐射出射度的比值高,表现出极高的发射率,对地球表面的温度具有极其重要的影响。在当今全球能源危机的背景下,作为一种典型的节能材料,铁尖晶石红外辐射材料,亦备受众多国内外研究者的高度关注。

[0004] 在铁尖晶石结构中,过渡族的金属元素钛是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。由于在铁尖晶石中,被取代的铝元素和钛元素的化合价存在明显差异,因此该类质同象替换属于不等价替换。钛元素(Ti),位于元素周期表的第4周期和第IVB族,是一种典型的过渡族关键稀有金属,其常见的化合物价态主要有+2、+3和+4。钛元素在地壳中分布非常广泛,在地壳元素丰度最高的十大元素中,排名第九位。通常,钛元素具有高熔点、轻比重、耐腐蚀性、高光折射性、较高的机械强度等独特的物理化学特性,由于这些特有的光物理化学性能以及在防腐涂料中的广泛应用,亦被称之为“颜料之王”,因此野外矿山开采出的钛矿产资源是提取和制备金属钛及钛制品、钛渣、人工合成金红石、钛白粉、焊条、海绵态钛、人工涂料等最重要的原料。

[0005] 作为一种典型的名义无水矿物,铁尖晶石分子结构中并不含有水分子或者羟基,是地球深部中下地壳和上地幔区域普遍存在的氧化物族高压矿物。已有的实验室高温高压实验模拟和理论计算的矿物物理学模拟结果,表明在深度从410km到660km,对应的压力和温度:16.0-23.0GPa和1450-1800℃的地幔转换带区域广泛存在的电学性质和弹性波传播速度的异常现象,是尖晶石与后尖晶石发生矿物相转变所导致的。纵观国内外实验室材料科学领域采用的人工合成铁尖晶石,主要采用方法包括:共沉淀法、溶胶凝胶法、固态烧结法、高温水热法、化学交换微乳胶法等,由于现有的这些合成技术,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,对于纳米级粒度的铁尖晶石较为适用。由于高温高压实验矿物学研究,通常需要微米级及粒度更大的矿物实验样品,显而易见以往材料合成获得的纳米级铁尖晶石样品,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。以往地球科学研究者,亦通常采用天然铁尖晶石样品取代人工合成样品,去完成高温高压实验矿物研究的需求,然而天然样品存在明显的微量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无水铁尖晶石单晶且满足各式高温高压实验室模拟的科学研究需求,尤其是高压下铁尖晶石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

[0006] 本发明要解决的技术问题是:提供一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,以解决现有技术制备的铁尖晶石样品不能满足高温高压实验矿物学研究所需的微米级及粒度更大的矿物实验样品等技术问题,以获取大颗粒的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的实验样品。

[0007] 本发明的技术方案是:

[0008] 一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,所述方法包括:以固态的透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体、固态的异丙醇铝粉末、固态的草酸粉末、液态的叔丁醇钛和液态的稀硝酸为起始原料,根据铁尖晶石化学计量比配料,制备出铁尖晶石粉末样品;将铁尖晶石粉末样品混合物制备出样品圆片垂直叠加在一起放置在石墨坩埚中放入高温氧气氛炉进行高温煅烧,淬火后得到玻璃态铁尖晶石样品;将玻璃态铁尖晶石样品研磨成粉冷压成圆柱体样品,圆柱体样品用石墨管封装后放入高温高压设备内进行高温高压反应后得到钛掺杂的无水铁尖晶石单晶。

[0009] 固态的透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体纯度>99.99%,固态的异丙醇铝粉末纯度>99.99%,固态的草酸粉末纯度>99.99%,液态的叔丁醇钛纯度>99.99%,液态的稀硝酸浓度为10%。

[0010] 粉末样品的制备方法包括:

[0011] 步骤1、称量出浓度为10%的稀硝酸60毫升倒入缺口烧杯中;

[0012] 步骤2、称量出5.0克透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体加入缺口烧杯中,并在缺口烧杯放入磁力搅拌转子;

[0013] 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;

[0014] 步骤4、按照铁尖晶石 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 化学计量比,称量出17.6297克固态异丙醇铝粉末和130微升液态叔丁醇钛,分别加入缺口烧杯中;

[0015] 步骤5、将缺口烧杯盖上玻璃表面皿;

[0016] 步骤6、将烧杯放置在通风的高温磁力搅拌热盘上,在常温、800转/分钟转速下搅拌48小时;

[0017] 步骤7、称量出2克固态草酸粉末放入缺口烧杯中;

[0018] 步骤8、再将缺口烧杯放在通风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℃和1000转/分钟转速下搅拌36小时;

[0019] 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℃,直至缺口烧杯内的混合溶液全部蒸干;

[0020] 步骤10、将蒸干后的混合粉末取出放入石墨坩埚中;

- [0021] 步骤11、将石墨坩埚放入马弗炉后以300℃/小时的升温速率,升高温度至1100℃,恒温5小时;
- [0022] 步骤12、以200℃/小时的降温速率将马弗炉中石墨坩埚内的混合样品粉末降至室温;取出混合物样品粉末;
- [0023] 步骤13、将混合物样品粉末放入刚玉研钵中研磨1小时得到铁尖晶石粉末样品。
- [0024] 石粉末样品混合物制备出样品圆片垂直叠加在一起放置在石墨坩埚中放入高温氧气氛炉进行高温煅烧,淬火后得到玻璃态铁尖晶石样品的方法包括:
- [0025] 步骤14、将铁尖晶石粉末样品通过不锈钢压片机的碳化钨磨具,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,放置在石墨坩埚中;
- [0026] 步骤15、将石墨坩埚悬挂在高温氧气氛炉的正中间;
- [0027] 步骤16、在高温氧气氛炉侧面放置一个盛有3升以上二次去离子水的不锈钢容器;
- [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,旋转气体气压计控制的指针按钮,持续充气30分钟后,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体控制阀门,旋转气体气压计控制指针按钮,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;
- [0031] 步骤20、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,以200℃/小时的升温速率将炉体内样品仓的温度升高至1500℃,恒温焙烧15分钟;
- [0032] 步骤21、样品在温度1500℃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进行淬火,得到玻璃态铁尖晶石样品。
- [0033] 将玻璃态铁尖晶石样品研磨成粉,冷压成圆柱体样品的方法包括:
- [0034] 步骤22、将玻璃态铁尖晶石样品从石墨坩埚中取出,在刚玉研钵中进行研磨得到细粒的和成分均一的样品粉末,将玻璃态铁尖晶石样品粉末放置在200℃条件下的真空干燥箱,干燥12小时;
- [0035] 步骤23、在冷等静压机上,将干燥后的玻璃态铁尖晶石样品粉末采用 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 10.0\text{mm}$ 的碳化钨磨具,进行冷压成型,冷压成 $\Phi 4.0\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ 的圆柱体样品。
- [0036] 圆柱体样品用石墨管封装后放入高温高压设备内进行高温高压反应后得到钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的方法包括:
- [0037] 步骤24、将圆柱体铁尖晶石样品密封在 $\Phi 4.0\text{mm} \times 4.4\text{mm}$,壁厚为0.2mm的石墨管内,石墨管的上和下两端采用 $\Phi 4.0\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 的石墨片封堵;
- [0038] 步骤25、将封堵后的石墨管高放入温高压设备内;
- [0039] 步骤26、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1050℃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、恒温恒压72小时后,以3℃/分钟的降温速率,将腔体内的温度从1050℃降

低至800℃,恒温1小时;再以5℃/分钟的降温速率,将腔体内的温度从800℃降低至室温;

[0041] 步骤28、温度降低至室温后,以0.5GPa/小时降压速率,将腔体内的压力从3.0GPa降低至常压;

[0042] 步骤29、高温高压制备反应完成后,将样品从高温高压设备上取出,

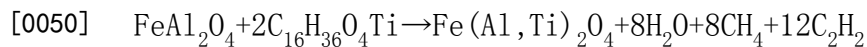
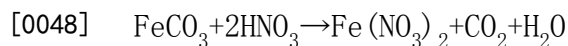
[0043] 去除包裹样品的石墨管挑选出无水铁尖晶石单晶。

[0044] 高温高压反应时,采用两组耐高温的钨铼热电偶来进行温度标定,每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管样品腔的上下两端;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 $W_{74\%}Re_{26\%}$ 。

[0045] 通过改变加入的初始物质中液态叔丁醇钛的化学试剂量从107.7774微升到143.7031微升,得到的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶样品中的对应钛含量从6000ppm wt%到8000ppm wt%。

[0046] 本发明的有益效果:

[0047] 本发明有机结合造岩矿物矿相学、结晶学、矿物学、晶体结构学、矿床学、矿山地质学、矿田地质学、构造地质学、野外实验岩石学、宝石学、地球深部物质科学、晶体光性矿物学、高压矿物物理学、点缺陷物理化学、固体地球物理学、高压实验矿物学、矿床地质学、结晶学、晶体光学、构造地质学、勘探地质学、岩浆岩石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无水铁尖晶石单晶的形成过程,本发明涉及主要化学反应方程式为:



[0051] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料碳酸亚铁[化学分子式: $FeCO_3$,又名菱铁矿]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体物质,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。选择三角形结晶状碳酸亚铁晶体,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的铁尖晶石中提供铁元素的绝佳原料。初始原料异丙醇铝[化学分子式: $C_9H_{21}AlO_3$]是一种白色的和四聚物的粉末状固体物质,具有强吸湿性的物质,很强的化学反应活性,遇水很容易分解。选择异丙醇铝粉末,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,因此是人工合成的铁尖晶石中提供铝元素的绝佳原料。初始原料叔丁醇钛[化学分子式: $C_{16}H_{36}O_4Ti$,又名钛酸四丁酯或四丁基钛酸酯]是一种淡黄色的和透明的液体物质,除不溶于丙酮外,可溶于大多数有机溶剂。本发明,选择液态的叔丁醇钛,由于其很容易溶解于稀硝酸溶液,因此是人工合成的铁尖晶石中提供微量元素钛的绝佳原料。本发明所涉及的化学反应产物中,得到的 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 CH_4 、 C_2H_2 、 CO_2 、 CO 和 H_2 ,均是高温易挥发物质。

[0052] 本发明需要合成钛含量较高的无水的铁尖晶石大颗粒单晶,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铁尖晶石单晶,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铁尖晶石样品可能存在钛离子、钒离子、铬离子等杂质离子替代,本发明钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶为纯净物,化学稳定性好,为钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的物理学性

质参数测量,尤其探究高压下尖晶石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。

[0053] 相比前人可见到的人工合成的铁尖晶石单晶,采用的共沉淀法、溶胶凝胶法、固态烧结法、高温水热法、化学交换微乳胶法等合成方法,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,获得的铁尖晶石单晶具有纯度高、尺寸大、化学性能稳定等优越物理化学性能。尤为重要的是,铁尖晶石合成产物的钛含量高(6000-8000ppm wt%),而且钛含量完全可以控制。铁尖晶石单晶颗粒尺寸大,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,该方法为钛掺杂的无水铁尖晶石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,突破了现有铁尖晶石单晶合成的技术瓶颈。

具体实施方式

[0054] 一种高温高压下钛掺杂的无水铁尖晶石单晶的制备方法,它包括:

[0055] 使用固态的透明-半透明的三角形碳酸亚铁晶体(纯度:>99.99%)、固态的异丙醇铝粉末(纯度:>99.99%)、固态的草酸粉末(纯度:>99.99%)、液态的叔丁醇钛(纯度:>99.99%)和液态的稀硝酸(浓度:10%),作为起始原料。

[0056] 本发明所选的初始物质的高纯度碳酸亚铁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。选择三角形结晶状碳酸亚铁晶体,由于其性能稳定和易溶于稀酸的优越特性,因此是人工合成的铁尖晶石中提供铁元素的绝佳原料。本发明所选的初始物质的高纯度固态的异丙醇铝粉末是一种白色的和四聚物的物质,具有强吸湿性的物质,很强的化学反应活性,遇水很容易分解。选择异丙醇铝粉末,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,因此是人工合成的铁尖晶石中提供铝元素的绝佳原料。本发明所选的初始物质的高纯度叔丁醇钛是一种淡黄色的和透明的液体物质,除不溶于丙酮外,可溶于大多数有机溶剂。本发明,选择液态的叔丁醇钛,由于其很容易溶解于稀硝酸溶液,因此是人工合成的铁尖晶石中提供微量元素钛的绝佳原料。

[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,当草酸与亚铁离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成亚铁离子的络合物溶胶;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的配合物,具有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,可能导致碳酸亚铁、异丙醇铝和草酸粉末有残留;如硝酸浓度过高,因其氧化性增强,而导致样品中的亚铁硝酸盐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。

[0058] 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。

[0059] 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-半透明的三角形碳酸亚铁晶体,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。

[0060] 步骤3、用玻璃表面皿,将装有固态碳酸亚铁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碳酸亚铁晶体,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。

[0061] 步骤4、按照铁尖晶石 $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 化学计量比,在高精度的分析天平上准确称量出17.6297克高纯度的固态异丙醇铝粉末和130微升高纯度的液态叔丁醇钛,将其小心分别加入含碳酸亚铁的稀硝酸溶液中。

[0062] 步骤5、将含有固态的碳酸亚铁晶体、固态的异丙醇铝粉末和液态的叔丁醇钛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铁尖晶石合成的精度。

[0063] 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,使初始物料液态的叔丁醇钛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。

[0064] 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,在含固态的碳酸亚铁晶体、固态的异丙醇铝粉末和液态的叔丁醇钛的稀硝酸溶液中,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,当草酸与亚铁离子结合时,可极大降低其溶解能力,进而在稀硝酸溶液中形成亚铁离子的络合物溶胶;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的配合物,具有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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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,进而控制铁尖晶石石墨坩埚内的氧逸度,最终实现约束铁尖晶石样品的变价金属阳离子铁和钛的价态。

[0068] 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1100℃,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。

[0069] 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。

[0070] 步骤13、将蜂窝状松散的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实验粉末样品。

[0071] 步骤14、将均匀的和细粒的铁尖晶石粉末样品混合物,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,放置在石墨坩埚中。

[0072] 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0.8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。

[0073] 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铁尖晶石样品等。

[0074] 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。

[0075] 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和钛还原成金属铁和金属钛,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,进而实现钛掺杂的无水铁尖晶石单晶中含变价铁和钛元素的价态。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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℃。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。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1500℃,恒温焙烧15分钟,使之熔化成玻璃态的铁尖晶石。高温氧气氛炉升温过程中,从室温-800℃以及800℃-1500℃的不同温度区间范围内,分别对样品仓采用400℃/小时和200℃/小时的两段不同的升温速率,其目的在于随着样品仓内温度的升高,施以较为缓慢的升温速率,将更有利于钛掺杂的铁尖晶石中Fe-O、Al-O、Ti-O等较强离子键的形成。

[0079] 此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无水铁尖晶石单晶,提供更加纯净的铁尖晶石玻璃态物质;氧气氛条件下的高温煅烧可更好地控制产物中变价元素铁和钛的金属价态;较高的1500℃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。

[0080] 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1450℃下铁尖晶石粉末会发生快速熔化,如果焙烧时间过短,在铁尖晶石熔化产物中可能存在一些初始物粉末的残留,严重影响制备产物铁尖晶石样品的化学组分;如果焙烧时间过短,不利于亚铁离子、铝离子、钛离子等金属阳离子充分的化学扩散,亦不利于铁尖晶石中较强的离子键Fe-O、Al-O、Ti-O等形成稳固的化学键;如果焙烧时间过短,掺杂的钛元素在铁尖晶石中发生分层、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铁尖晶石玻璃;然而,焙烧高于15分钟可能在导致熔化过于充分,从而导致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。

[0081] 步骤21、待样品在温度1500℃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,使其快速淬火成铁尖晶石玻璃,快速淬火目的在于很好保存了高温下成分均匀的玻璃态铁尖晶石样品。

[0082] 步骤22、将淬火后的玻璃态铁尖晶石样品,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。将玻璃态铁尖晶石粉末,放置在200℃条件下的真空干燥箱,干燥12小时。

[0083] 步骤23、在冷等静压机上,将铁尖晶石玻璃粉末,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 $\Phi 4.0\text{mm} \times 4.0\text{mm}$ 的圆柱体样品。

[0084] 步骤24、将圆柱体铁尖晶石样品,密封在 $\Phi 4.0\text{mm}$ (内径) $\times 4.4\text{mm}$ (高厚为0.2mm)的石墨管内,样品管的上和下两端采用 $\Phi 4.0\text{mm}$ (直径) $\times 0.2\text{mm}$ (高度)的石墨片,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,最终实现约束铁尖晶石样品的变价元素铁和钛的价态。

[0085] 步骤25、铁尖晶石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铝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铁尖晶石的生长环境,以及反演铁尖晶石矿物相的稳定存在的温度和压力条件,将装有样品石墨管,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1050℃条件下,进行热压烧结,反应时间为恒温恒压72小时。

[0086] 本发明所选的3.0GPa的高压以及1050℃的烧结温度的制备工艺,是基于铁晶石本身的物理化学性质而设计的。

[0087] 具体目的如下:

[0088] 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铁尖晶石玻璃相粉末,到铁尖晶石晶体相的完全矿物相转变,且最终产物铁尖晶石相矿物相在该温压条件可稳定存在;

[0089] 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、铝离子、钛离子等金属阳离子的自扩散和化学扩散系数明显增加,从而实现铁尖晶石晶体中钛离子对金属铝离子的类质同象替换,并反应完全并无游离态的钛元素残留,进而形成完美的稀土元素钛掺杂的铁尖晶石单晶样品;

[0090] 再次,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、Al-O、Ti-O等稳固的化学键形成,从而避免掺杂的钛元素在铁尖晶石中发生分层、分异等分布不均匀现象,进而实现均匀的等轴晶系的钛掺杂的铁尖晶石单晶样品;

[0091] 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,使最终制备产物铁尖晶石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大颗粒的等轴晶系铁尖晶石单晶样品。

[0092] 本发明高温高压反应时候,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,并用台钳将其悬在一起,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36福特的稳压电源的正负极上。旋转稳压电源按钮,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,去除球状热电偶丝的氧化层,制备出两组热钨铼热电偶,将每一组钨铼热电偶对称安放在石墨管样品腔的上下两端。本发明每一组钨铼热电偶采用上下两端安放双热电偶,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,确保铁尖晶石样品合成过程样品处于一个稳定的恒温区。

[0093] 步骤27、在3.0GPa和1050℃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1050℃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,将进一步提升元素分布均匀的、机械强度高和密度大的钛掺杂的铁尖晶石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,进而导致铁尖晶石晶体裂纹和破损,并且该制备工艺将更有利于大颗

粒的铁尖晶石单晶的晶体生长,从而实现百微米级的铁尖晶石大颗粒单晶样品的制备。

[0094] 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。

[0095] 此外,本发明的热压烧结获得钛掺杂的无水尖晶石样品制备工艺,制备过程纯净,无任何来自样品本身、高压样品组装等可能水源物质的引入。

[0096] 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石墨管,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,挑选出铁尖晶石单晶。

[0097] 本发明所获得的铁尖晶石单晶是单一物相,无任何其他杂质相;电子探针(EPMA)检测结果,获得的铁尖晶石单晶分子式为 FeAl_2O_4 ;多功能离子质谱仪(ICP-MS)检测结果,获得的铁尖晶石单晶中钛含量为7237ppm wt%;真空傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测结果,获得的铁尖晶石样品的水含量低于8ppm wt%,具有较低的水含量,属于无水的氧化物矿物。

[0098] 本发明所获得的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶为立方晶系,空间群为 $Fd\bar{3}m$ (no.227),晶格参数为 $a=b=c=8.1042\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,晶胞体积为 532.324 \AA^3 ,平均粒径尺寸为137微米,最大粒径尺寸为352微米。

[0099] 本发明发明得到的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶纯度高、粒径尺寸大、化学性能稳定、机械强度高优越性能,尤为重要,钛含量高(7237ppm wt%),而且铁尖晶石中的钛含量完全可以控制。通过改变加入的初始物质液态叔丁醇钛的化学试剂量从107.7774微升到143.7031微升,最终实现得到的钛掺杂的无水铁尖晶石单晶样品中的对应钛含量从6000ppm wt%到8000ppm wt%。得到的钛掺杂的无水铁尖晶石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,突破了现有的铁尖晶石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。