



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116240617 A

(43) 申请公布日 2023.06.09

(21) 申请号 202310025524.5

(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)

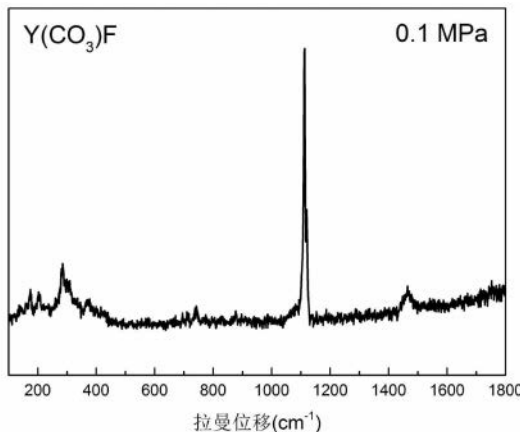
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法,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 $YCl_3$ 、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,制得氟碳钇矿单晶。本发明生长氟碳钇矿单晶的过程中,实验室环境纯净,试样处于密封环境中,不与杂质接触,得到的氟碳钇矿单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前氟碳钇矿单晶生长困难的技术难题。



1. 一种高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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,制得氟碳钇矿单晶;

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100~150℃,保温30min,再升至250~300℃,保温30min,然后升至450~500℃,保温30min,最后升至600~900℃,保温90~100h。

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

3. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法,其特征在于,所述 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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钇矿单晶的方法,其特征在于,所述高压条件的升压速率为0.2GPa/30min;所述梯度升温的升温速率为10℃/min。

5. 根据权利要求1所述的高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法,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钇矿单晶的方法,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钷矿单晶的方法

### 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钷矿单晶的方法。

### 背景技术

[0002] 稀土元素,是元素周期表中镧系元素加铈和钷共17种元素的统称。根据原子序数,稀土元素进一步分为轻稀土元素、中稀土和重稀土元素。除铈以外,其他16种元素在离子半径和地球化学行为方面非常相似。

[0003] 稀土元素是关键的国家战略资源,广泛应用于钢铁、玻璃、陶瓷、电子、石油等各种行业,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。由于稀土元素在高新产业及国防工业中具有重要应用,世界各国均十分重视稀土矿床的科学研究及勘查工作。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、磷钷矿、硅铈矿、褐钷铈矿等20余种。重稀土元素亦被称为“工业味精”。

[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,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(铈)、氟碳铈矿(钆)、氟碳铈矿(铽)、氟碳铈矿(铈)、氟碳铈矿(镱)、氟碳铈矿(镱)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。

[0006] 钷元素:原子序数39,相对原子质量88.90,外观为银白色,熔点1522℃,密度4.68g/cm<sup>3</sup>,用途包括作合金的添加剂、陶瓷材料、耐高喷涂材料、反应堆燃料的稀释剂、永磁材料添加剂等。它是第一个被发现的稀土金属元素,有延展性;与热水能起反应,易溶于稀酸;可制特种玻璃和合金。钷和另一稀土元素铈是稀土元素中在地壳中含量较大的两种元素,因而它们在稀土元素中首先被发现。钷在地壳中的含量约为 $2.8 \times 10^{-30}\%$ ,是稀土元素中含量最丰富的元素之一。

[0007] 氧化钷可制特种玻璃及陶瓷,并用作催化剂。主要用作制造微波用磁性材料和军工用重要材料,也用作光学玻璃、陶瓷材料添加剂、大屏幕电视用高亮度荧光粉和其他显像管涂料。还用于制造薄膜电容器和特种耐火材料,以及高压水银灯、激光、储存元件等的磁泡材料。

[0008] 前人对氟碳铈矿(钷)的形成机制研究较少,至今并无人工氟碳铈矿(钷)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(钷)单晶的方法是进一步深入研究氟碳铈矿(钷)的晶体结构特征及形成机制的重要前提和基础。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法,以解决目前氟碳钇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。本发明所述氟碳钇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(钇)。

[0010] 为实现上述目的,本发明提供了如下技术方案:

[0011] 本发明技术方案之一:提供一种高温高压下合成氟碳钇矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0012] 将 $YCl_3$ 、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,制得氟碳钇矿单晶;

[0013] 所述高压条件的压力为1.2~1.8GPa;

[0014] 所述梯度升温的程序为:先升至100~150℃,保温30min,再升至250~300℃,保温30min,然后升至450~500℃,保温30min,最后升至600~900℃,保温90~100h。

[0015] 优选地,所述 $YCl_3$ 的原料为纯度>99.99%的 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 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。

[0016] 本发明结合稀土矿物学、晶体化学、稀土元素地球化学、结晶学与矿物学、晶体光学、光性矿物学、晶体材料学等相关学科背景,即在地球内部氧化还原条件下缓慢形成氟碳钇矿的原理,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钇矿单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:

[0017]  $YCl_3 \cdot 6H_2O + NaF + Na_2CO_3 \rightarrow Y(CO_3)F + 3NaCl + 6H_2O$ 。

[0018] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固体的氯化钇(III)六水合物[分子式: $YCl_3 \cdot 6H_2O$ ]提供了合成氟碳钇矿单晶必不可少的钇元素。初始原料固体的氟化钠[分子式:NaF]提供了合成氟碳钇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: $Na_2CO_3$ ]提供了合成氟碳钇矿单晶必不可少的碳酸根。

[0019] 优选地,所述 $YCl_3$ 、NaF和 $Na_2CO_3$ 的化学反应计量摩尔比为1:1:1。

[0020] 优选地,所述高压条件的升压速率为0.2GPa/30min;所述梯度升温的升温速率为10℃/min。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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,适用于氧化性和惰气氛中。使用S型热电偶可准确测定样品管内的温度。

[0024] 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,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。

[0025] 本发明的有益技术效果如下：

[0026] 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中可能存在一些类质同象的杂质替代，本发明生长氟碳铈矿单晶的过程中，实验室环境纯净，试样处于密封环境中，不与杂质接触，得到的氟碳铈矿单晶为纯净物，化学稳定性好，解决了目前氟碳铈矿单晶生长困难的技术难题。另外，本发明的方法具有操作过程简单、实验条件容易控制等优势。

### 附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1中高温高压合成组装块的示意图。

[0028] 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。

[0029] 图3为本发明实施例1合成的氟碳铈矿单晶的拉曼图谱。

[0030] 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

[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。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。

[0032] 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。

[0034] 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。

[0035] 本发明实施例及对比例中所用 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 粉末、NaF粉末和 $Na_2CO_3$ 粉末均为分析纯，纯度 $>99.99\%$ 。

[0036] 实施例1

[0037] 以分析纯的 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 、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( $\Phi 4mm \times 4mm$ )，将样品塞入 $\Phi 4mm$ 、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。

[0038] 高温高压合成组装块具体组装方式:

[0039] 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;

[0040] 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;

[0041] 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;

[0042] 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;

[0043] 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;

[0044] 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。

[0045] 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/30min的升压速率升至1.2GPa,温度设定为以10°C/min的速率先升至100°C,保温30min,再升至300°C,保温30min,然后升至500°C,保温30min,最后升至600°C,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钷矿单晶。

[0046] 本发明实施例1合成的氟碳钷矿单晶为六方晶系结构,空间群为P-62c,晶胞参数 $a=6.7945(1) \text{ \AA}$ ,  $c=9.4850(2) \text{ \AA}$ ,  $V=379.21(1) \text{ \AA}^3$ ,晶体呈现粒状,平均尺寸约30 $\mu\text{m}$ ,最大尺寸500 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 图2为实施例1合成的氟碳钷矿单晶的显微照片图。

[0048] 图3为实施例1合成的氟碳钷矿单晶的拉曼图谱。

[0049] 图4为实施例1合成的氟碳钷矿单晶的同步辐射单晶衍射图谱。

[0050] 实施例2

[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/30min的升压速率升至1.4GPa,温度设定为以10°C/min的速率先升至100°C,保温30min,再升至300°C,保温30min,然后升至500°C,保温30min,最后升至700°C,保温95h。

[0052] 实施例3

[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/30min的升压速率升至1.6GPa,温度设定为以10°C/min的速率先升至100°C,保温30min,再升至300°C,保温30min,然后升至500°C,保温30min,最后升至800°C,保温90h。

[0054] 实施例4

[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/30min的升压速率升至1.8GPa,温度设定为以10°C/min的速率先升至100°C,保温30min,再升至300°C,保温30min,然后升至500°C,保温30min,最后升至900°C,保温90h。

[0056] 实施例2~4合成的氟碳钷矿单晶与实施例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/30min的升压速率升至1.2GPa,温度设定为以10°C/min的速率先升600°C,保温

100h。

[0059] 可以观察到的是,在该条件下,不能合成得到氟碳钷矿单晶。

[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。

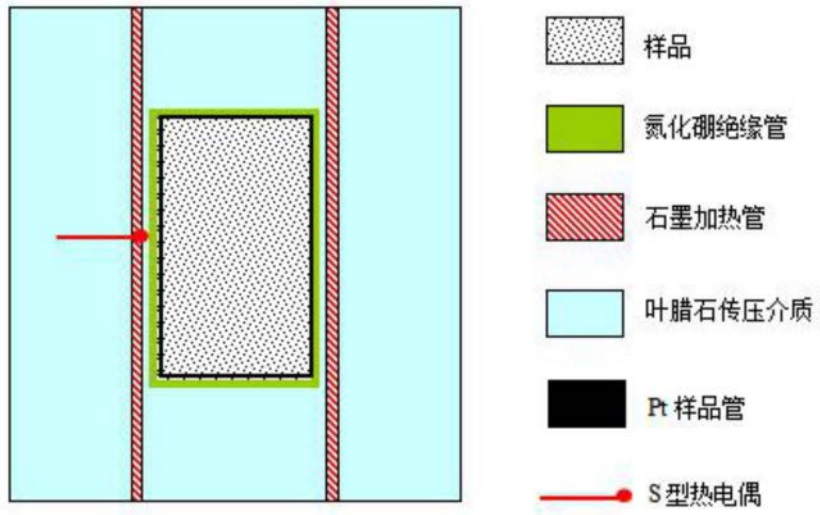


图1

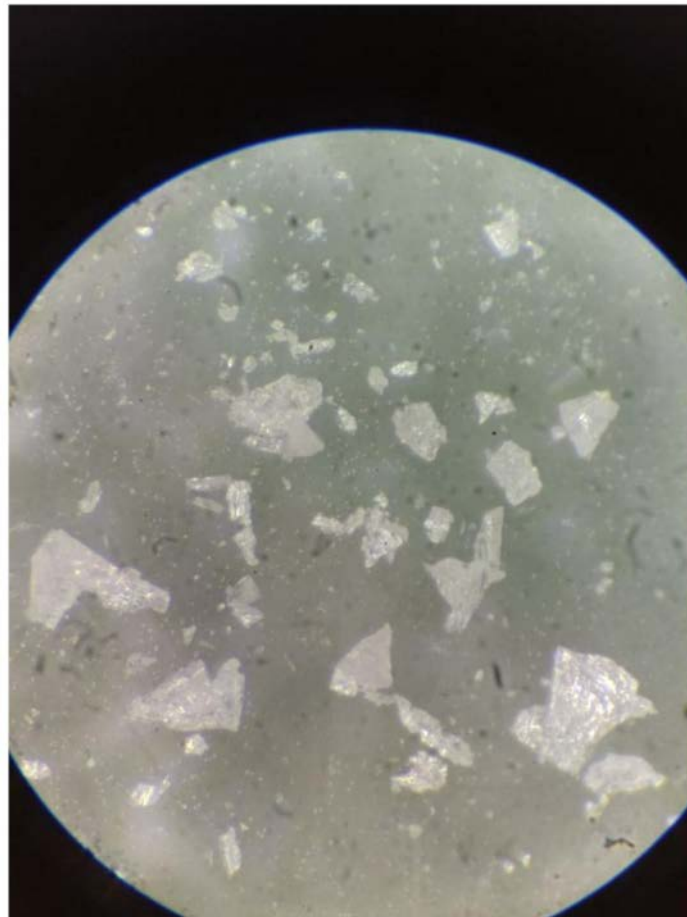


图2



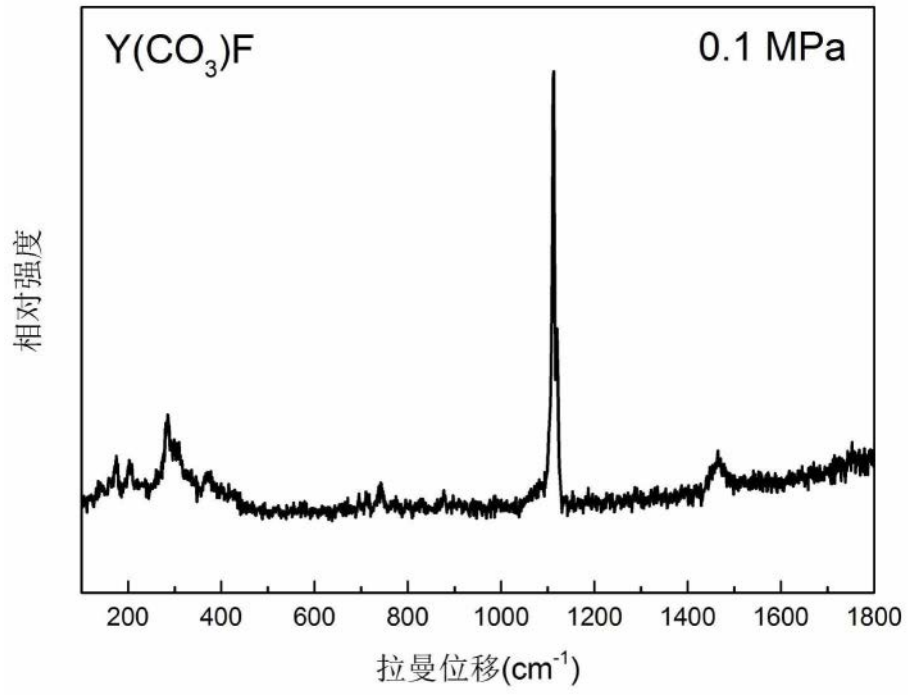


图3

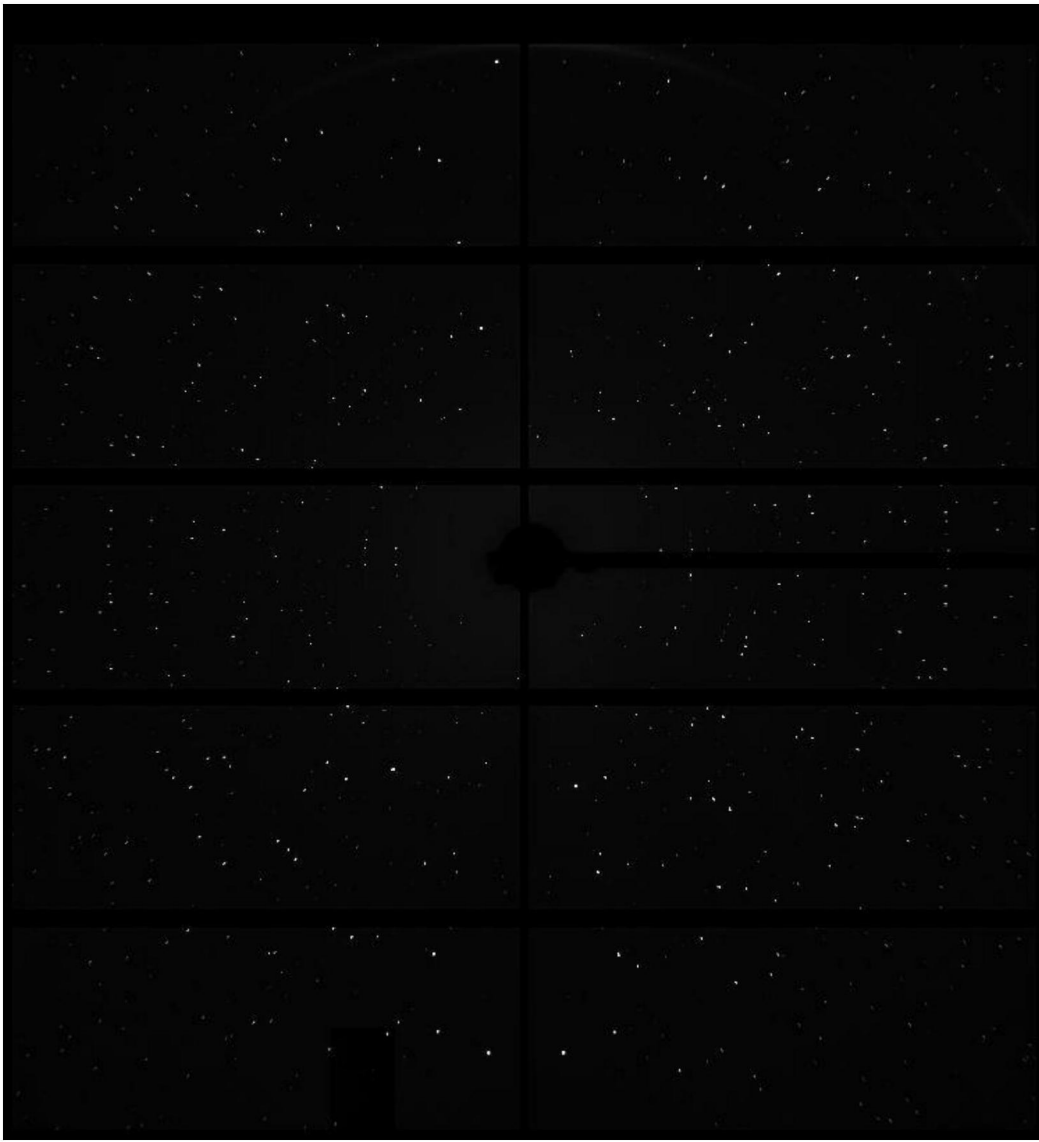


图4