



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108588835 B

(45)授权公告日 2019.07.26

(21)申请号 201810622463.X

C30B 1/12(2006.01)

(22)申请日 2018.06.15

C30B 1/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108588835 A

(56)对比文件

CN 107447257 A,2017.12.08,

CN 107512741 A,2017.12.26,

CN 107640787 A,2018.01.30,

(43)申请公布日 2018.09.28

(73)专利权人 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

审查员 王富强

(72)发明人 梁文 李和平 尹远 李瑞

李泽明 刘喜强

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

(51)Int.Cl.

C30B 29/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法

(57)摘要

本发明公开了一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,以使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料,通过500-800℃,压力1-3GPa,反应时间12h的高温高压反应得到的碳酸钡铁粉晶样品,再将碳酸钡铁粉晶样品和无水草酸以摩尔比1:0.1研磨混合制成样品,再进行700-900℃,压力3GPa,反应时间100h的高温高压反应,制得碳酸钡铁单晶样品,高温高压的方法具有操作过程简单、实验条件容易控制等优势,获得的碳酸钡铁样品具有纯度高、结晶度好、化学稳定性好和不易吸水等特点,解决了目前人工合成碳酸钡铁、单晶生长方法的欠缺的技术难题。

1. 一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,所述高温高压反应的温度为 $500\text{--}800^\circ\text{C}$,压力为 $1\text{--}3\text{GPa}$,反应时间为 12h ;

步骤4、将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶样品;

步骤5、将步骤4中的碳酸钡铁粉晶样品和无水草酸以摩尔比1:0.1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚 0.1mm 的铂金管中,并加入 $60\mu\text{L}$ 去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

步骤6、将步骤5中的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,所述高温高压反应的温度为 $700\text{--}900^\circ\text{C}$,压力为 3GPa ,反应时间为 100h ;

步骤7、将步骤6中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,自然风干样品,即得碳酸钡铁单晶。

2. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,其特征在于,步骤1中所述合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为 1GPa , 550°C , 1h 。

3. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,其特征在于,步骤2和步骤4所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为 2mm 的h-BN片密封。

4. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,其特征在于,步骤3和步骤6所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:

步骤3.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;

步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;

步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;

步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

5. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,其特征在于,步骤4所述得到的碳酸钡铁粉晶样品为单一物相,无杂质相。

6. 按照权利要求1所述的一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,其特征在于,步骤7所述碳酸钡铁为三方结构,空间群为 $R\text{-}3\text{m}$,晶格参数 $a = 5\text{--}6 \text{ \AA}$, $c = 16\text{--}18 \text{ \AA}$ 。

一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及地球科学高温高压研究领域,具体涉及一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法。

背景技术

[0002] 近些年,随着地球环境保护的广泛关注,碳酸盐矿物的结构性质研究已经成为探讨地球碳储备、碳循环、温室效应以及燃料能源的重要课题。研究表明,在自然界除了存在传统的方解石型碳酸盐矿物,还存在富存重金属元素的双碳酸盐矿物,它们的热稳定性和酸腐蚀性对地球表面的重金属元素循环和环境污染保护等问题有着及其重要的研究价值。相比传统碳酸盐矿物的简单晶体结构,双碳酸盐矿物具有更为复杂的层状有序晶体结构,但它们的自然成因目前尚不清楚。根据双碳酸盐矿物中同位素的分馏效应,可以追溯它们的自然起源。然而,这需要知道它们的分馏因子及其与化学组成和晶体结构的关系。因此,双碳酸盐的化学组成和晶体结构是研究其性质和成因的基础,而探索人工单晶生长方法和晶体结构是不可或缺的重要环节。

[0003] 目前在自然界和实验室发现的重金属双碳酸盐矿物主要有碳酸钡镁 (BaMg) CO₃、碳酸钡锰 (BaMn) CO₃粉晶样品等。相比较,碳酸钡铁 (BaFe) CO₃非常特殊。热力学理论计算曾预言碳酸钡铁是一种和碳酸钡镁结构相似的矿物,同时具有相似的热稳定性和化学稳定性,但碳酸钡铁尚未在自然界和实验室发现。由于人工合成碳酸钡铁单晶生长方法的欠缺,缺少碳酸钡铁单晶样品,无法在实验室模拟碳酸钡铁的化学稳定性和探寻其自然成因,无法找到和理论计算相符的实验依据,这使得关于碳酸钡铁的实验研究目前还是空白。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:提供一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,以解决目前碳酸钡铁单晶样品无法人工合成的难题。

[0005] 本发明的技术方案是:一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料;

[0007] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3$ mm圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0008] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0009] 步骤4、将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶样品;

[0010] 步骤5、将步骤4中的碳酸钡铁粉晶样品和无水草酸以摩尔比1:0.1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3$ mm圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5$ mm、厚0.1mm的铂金管中,并加入60 μ L去

离子水, 铂金管两端使用焊枪密封, 将铂金管置于h-BN管中, 以h-BN为传压介质;

[0011] 步骤6、将步骤5中的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应;

[0012] 步骤7, 将步骤6中的样品取出, 使用金刚石切刀切开铂金管, 自然风干样品, 即得碳酸钡铁单晶。

[0013] 步骤1中所述合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的, 其反应条件为1GPa, 550°C, 1h。

[0014] 步骤2和步骤4所述h-BN管的制作方法相同, 具体操作为: 在车床上将大小为Φ10mm的h-BN棒中心钻Φ5mm的孔作成h-BN管, 将样品塞入管中, 两端拿Φ5mm厚度为2mm的h-BN片密封。

[0015] 步骤3和步骤6所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同, 具体操作包括:

[0016] 步骤3.1、选取一块叶腊石块, 在叶腊石块中心打一个Φ12mm圆形通孔;

[0017] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径Φ12mm、内径Φ10mm的圆形石墨加热炉;

[0018] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置Φ10mm的h-BN管密封的样品;

[0019] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0020] 步骤3所述高温高压反应的温度为500-800°C, 压力为1-3GPa, 反应时间为12h。

[0021] 步骤4所述得到的碳酸钡铁粉晶样品为单一物相, 无杂质相。

[0022] 步骤6所述高温高压反应的温度为700-900°C, 压力为3GPa, 反应时间为100h。

[0023] 步骤7所述碳酸钡铁为三方结构, 空间群为R-3m, 晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-18 \text{ \AA}$ 。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 本发明利用地球化学的知识背景, 即在沉积岩中一定的温度压力的条件下, 在水和一定量的二氧化碳存在的环境作用下, 缓慢形成白云石的原理, 在实验室高温高压、有水 and 二氧化碳存在的条件下, 模拟这一过程:

[0026] $\text{BaCO}_3 + \text{FeCO}_3 \rightarrow (\text{BaFe})\text{CO}_3$

[0027] $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$

[0028] 其中, 一定量的草酸提供碳酸钡铁能够稳定存在的CO₂氛围, 同时加入了大量的去离子水为高温高压单晶生长提供了必要的水的流体。

[0029] 高温高压的方法具有操作过程简单、实验条件容易控制等优势, 获得的碳酸钡铁样品具有纯度高、结晶度好、化学稳定性好和不易吸水等特点, 解决了目前人工合成碳酸钡铁、单晶生长方法的欠缺的技术难题, 确定了最基础的碳酸钡铁的矿物晶体学结构数据, 为实验室模拟碳酸钡铁的化学稳定性、探寻其自然成因以及各项异性的物理/化学性质研究提供了基础的单晶样品的保障。

具体实施方式

[0030] 为使本发明的内容、技术方案和优点更加清楚明白, 以下结合具体实施例进一步阐述本发明, 这些实施例仅用于说明本发明, 而本发明不仅限于以下实施例。

[0031] 实施例1:

[0032] 一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法, 包括以下步骤:

[0033] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料,合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa, 550°C, 1h;

[0034] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末,约0.25g,压成 $\Phi 5 \times 3$ mm圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0035] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为500°C,压力为1GPa,反应时间为12h;

[0036] 步骤4、将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶样品,得到的碳酸钡铁粉晶样品为单一物相,无杂质相;

[0037] 步骤5、将步骤4中的碳酸钡铁粉晶样品和无水草酸以摩尔比1:0.1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3$ mm圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5$ mm、厚0.1mm的铂金管中,并加入60 μ L去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0038] 步骤6、将步骤5中的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为700°C,压力为3GPa,反应时间为100h;

[0039] 步骤7,将步骤6中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,自然风干样品,即得碳酸钡铁单晶,碳酸钡铁单晶为三方结构,空间群为R-3m,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-18 \text{ \AA}$ 。

[0040] 步骤2和步骤4所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10$ mm的h-BN棒中心钻 $\Phi 5$ mm的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5$ mm厚度为2mm的h-BN片密封。

[0041] 步骤3和步骤6所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:

[0042] 步骤3.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12$ mm圆形通孔;

[0043] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12$ mm、内径 $\Phi 10$ mm的圆形石墨加热炉;

[0044] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10$ mm的h-BN管密封的样品;

[0045] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0046] 实施例2:

[0047] 一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,包括以下步骤:

[0048] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料,合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa, 550°C, 1h;

[0049] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末,约0.25g,压成 $\Phi 5 \times 3$ mm圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0050] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为600°C,压力为2GPa,反应时间为12h;

[0051] 步骤4、将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶样品,得到的碳酸钡铁粉晶样品为单一物相,无杂质相;

[0052] 步骤5、将步骤4中的碳酸钡铁粉晶样品和无水草酸以摩尔比1:0.1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3$ mm圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5$ mm、厚0.1mm的铂金管中,并加入60 μ L去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0053] 步骤6、将步骤5中的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为800℃,压力为3GPa,反应时间为100h;

[0054] 步骤7,将步骤6中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,自然风干样品,即得碳酸钡铁单晶,碳酸钡铁单晶为三方结构,空间群为R-3m,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-18 \text{ \AA}$ 。

[0055] 步骤2和步骤4所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

[0056] 步骤3和步骤6所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:

[0057] 步骤3.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;

[0058] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;

[0059] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;

[0060] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0061] 实施例3:

[0062] 一种在高温高压下合成碳酸钡铁单晶的方法,包括以下步骤:

[0063] 步骤1、使用分析纯的碳酸钡和合成的碳酸亚铁以摩尔比1:1研磨混合均匀作为起始原料,合成的碳酸亚铁是利用高温高压直接分解草酸亚铁制备的,其反应条件为1GPa, 550℃, 1h;

[0064] 步骤2、使用压片机将步骤1中的混合物粉末,约0.25g,压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后使用金箔包裹制成样品,将制成的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0065] 步骤3、将步骤2中装有样品的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为800℃,压力为3GPa,反应时间为12h;

[0066] 步骤4、将步骤3中反应后的样品取出,剥去金箔,研磨成粉末,得到碳酸钡铁粉晶样品,得到的碳酸钡铁粉晶样品为单一物相,无杂质相;

[0067] 步骤5、将步骤4中的碳酸钡铁粉晶样品和无水草酸以摩尔比1:0.1研磨混合,并用压片机压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,将圆柱形样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,并加入60 μL 去离子水,铂金管两端使用焊枪密封,将铂金管置于h-BN管中,以h-BN为传压介质;

[0068] 步骤6、将步骤5中的h-BN管组装在高压合成组装块中并放置在六面顶大压机进行高温高压反应,高温高压反应的温度为900℃,压力为3GPa,反应时间为100h;

[0069] 步骤7,将步骤6中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,自然风干样品,即得碳酸钡铁单晶,碳酸钡铁单晶为三方结构,空间群为R-3m,晶格参数 $a = 5-6 \text{ \AA}$, $c = 16-18 \text{ \AA}$ 。

[0070] 步骤2和步骤4所述h-BN管的制作方法相同,具体操作为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

[0071] 步骤3和步骤6所述的将h-BN管组装在高压合成组装块中的方法相同,具体操作包括:

[0072] 步骤3.1、选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个 $\Phi 12\text{mm}$ 圆形通孔;

[0073] 步骤3.2、在圆形通孔内套一个外径 $\Phi 12\text{mm}$ 、内径 $\Phi 10\text{mm}$ 的圆形石墨加热炉;

[0074] 步骤3.3、在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;

[0075] 步骤3.4、将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封。

[0076] 本发明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叶腊石作为一级传压介质，具有很好的传压性、机械加工性、耐热保温性和绝缘性，h-BN是一种低剪切材料，作为二级传压介质，使腔体中的压力比较均匀，且其密封性好；③石墨炉作为加热炉，温度均匀性高。