



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109930194 B

(45)授权公告日 2020.02.28

(21)申请号 201910341661.3

C01F 17/20(2020.01)

(22)申请日 2019.04.26

审查员 游巧

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109930194 A

(43)申请公布日 2019.06.25

(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

(72)发明人 梁文 李和平 李瑞 尹远 孟勇

(74)专利代理机构 贵阳易博皓专利代理事务所
(普通合伙) 52116

代理人 张浩宇

(51)Int.Cl.

C30B 1/12(2006.01)

C30B 29/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法

(57)摘要

本发明公布了一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法,包括以下步骤:步骤一、羟基碳酸钐粉晶的合成:使用分析纯的十水草酸钐研磨均匀作为起始原料用铝箔包裹置于h-BN管中进行高温高压反应,获得羟基碳酸钐粉晶样品;步骤二、羟基碳酸钐的生长:将所述羟基碳酸钐粉晶样品和分析纯的氢氧化钠按照摩尔比1:0.1研磨均匀作为起始原料用铂金密封的样品置于h-BN管中进行高温高压反应,获得羟基碳酸钐单晶样品,获得了高质量、大尺寸、无杂质的单晶样品,解决了目前稀土碳酸盐单晶样品难以人工合成的技术问题,为后续羟基碳酸钐的晶体结构的定量研究以及各向异性的物理/化学性质的研究提供重要保障。

1. 一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、羟基碳酸钐粉晶的合成:

步骤1.1:使用分析纯的十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 研磨均匀作为起始原料,使用压片机将研磨后的粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将样品用银箔包裹;

步骤1.2:将银箔包裹的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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,化学反应方程式为:



步骤1.3:将步骤1.2中反应后的样品取出,剥去表面的银箔,获得 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粉晶样品;

步骤二:羟基碳酸钐的生长

步骤2.1:将所述 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粉晶样品和分析纯的含羟基的碱性介质按照摩尔比1:0.1研磨均匀作为起始原料;

步骤2.2:将步骤2.1中的粉末混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,加入40 μL 去离子水,两端使用焊枪密封,将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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;

步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面残留的含羟基碱性介质,自然风干,获得 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶样品。

2. 根据权利要求1中所述的一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法,其特征在于,步骤1.2中高温高压反应的反应温度为 700°C - 800°C ,压力为3GPa,反应时间为1h。

3. 根据权利要求1中所述的一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法,其特征在于,步骤2.1中含羟基的碱性介质为氢氧化钠NaOH水溶液。

4. 根据权利要求1中所述的一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法,其特征在于,步骤2.2中高温高压反应的反应温度为 800°C ,压力为3GPa,反应时间为24h。

一种高温高压下生长羟基碳酸钐Sm(OH)CO₃单晶的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高温高压下生长羟基碳酸钐Sm(OH)CO₃单晶的方法,属于地球科学矿物学研究领域。

背景技术

[0002] 内蒙古白云鄂博稀土矿床是中国最大的稀土矿床,已探明储量达7900万余吨,占全国总储量的85%以上,占世界总储量的40%,其富存的稀土矿物主要以轻稀土为主,如氟碳铈矿、独居石、氟碳钙铈矿、氟碳铈钒矿等稀土矿物,富含镧、铈、钐、钕等多种稀土元素。白云鄂博稀土矿床具有与众不同的成矿条件和成岩成矿环境,研究其成因和成矿机理,对稀土找矿和理论研究具有普遍意义。

[0003] 钐作为常见的轻稀土元素,最常见的以(La,Ce,Sm){(OH),F}CO₃的稀土碳酸盐矿物形式存在,其中结构中稀土种类和成分有关,而羟基和F的替代与成矿环境有关。因此,含钐碳酸盐简单体系Sm(OH)CO₃和SmFCO₃的定量研究是研究复杂钐稀土碳酸盐矿物以及成矿环境的基础。其中,对Sm(OH)CO₃粉晶合成、单晶生长、熔体等物理化学性质的研究和探寻其自然成因对探索稀土碳酸盐成矿机制有着极其重要的研究价值。现有技术只有水热法为主制备稀土碳酸盐,但是其操作过程复杂、反应时间长,获得的粉晶样品颗粒非常小,结晶程度很差,无法满足常规的微区成分分析和光谱学测试。同时,由于无法获取大尺寸、高质量的单晶样品,导致无法进行晶体结构和化学成分之间的定量研究以及各向异性的物理/化学性质的研究。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对上述问题,提供一种高温高压下生长羟基碳酸钐 Sm(OH)CO₃单晶的方法,以解决目前现有技术无法制备稀土碳酸盐单晶和水热法只能制备稀土碳酸盐粉晶,无法进行晶体结构和化学成分之间的定量研究以及各向异性的物理/化学性质的研究的问题。

[0005] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的:

[0006] 一种高温高压下生长羟基碳酸钐Sm(OH)CO₃单晶的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一、羟基碳酸钐粉晶的合成:

[0008] 步骤1.1:使用分析纯的十水草酸钐Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O研磨均匀作为起始原料,使用压片机将研磨后的粉末压成Φ5×3mm圆柱形,然后将样品用银箔包裹;

[0009] 步骤1.2:将银箔包裹的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在 h-BN管的样品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,化学反应方程式为:

[0010]
$$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{CO} + \text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$$

[0011] 步骤1.3:将步骤1.2中反应后的样品取出,剥去表面的银箔,获得Sm(OH)CO₃粉晶样品;

[0012] 步骤二:羟基碳酸钆的生长

[0013] 步骤2.1:将所述Sm(OH)CO₃粉晶样品和分析纯的含羟基的碱性介质按照摩尔比1:0.1研磨均匀作为起始原料,含羟基的碱性介质为NaOH、KOH、NH₄OH 中的一种;

[0014] 步骤2.2:将步骤2.1中的粉末混合物粉末压成Φ5×3mm圆柱形,然后将样品塞入Φ5mm、厚0.1mm的铂金管中,加入40μL去离子水,两端使用焊枪密封,将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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;

[0015] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面残留的含羟基碱性介质,自然风干,获得Sm(OH)CO₃单晶样品。

[0016] 进一步的,步骤1.2中高温高压反应的反应温度为700℃-800℃,压力为3GPa,反应时间为1h,反应温度低于700℃或高于800℃都生成不了Sm(OH)CO₃,生成的是其它物质。

[0017] 进一步的,步骤2.1中含羟基的碱性介质为氢氧化钠NaOH水溶液,氢氧化钠NaOH的稳定性最好。

[0018] 进一步的,步骤2.2中高温高压反应的反应温度为800℃,压力为3GPa,反应时间为24h。

[0019] 本发明的原理是:

[0020] 羟基碳酸钆粉晶合成:通过大量实验探索,我们首次发现十水草酸钆在3GPa、700℃-800℃高温高压下会部分脱水分解生成羟基碳酸钆粉晶,其反应方程式为:

[0021] $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{CO} + \text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0022] 我们发现羟基碳酸钆在高温高压下的稳定性比碳酸钆Sm₂(CO₃)₃高,使得反应趋向于部分脱水生成羟基碳酸钆。高温高压的方法合成羟基碳酸钆粉晶,具有操作过程简单、实验条件容易控制、反应时间相当短等优势,获得的羟基碳酸钆粉晶样品具有纯度高、结晶度好等优点;

[0023] 羟基碳酸钆单晶生长:羟基碳酸钆的结晶成核和生长速率强烈地依赖于介质。在富含羟基的碱性介质如氢氧化钠水溶液中,羟基碳酸钆才能够溶解、结晶、成核并且快速生长。相反,在酸性介质(如起始原料中添加草酸)和中性介质中,无法获得羟基碳酸钆的单晶。

[0024] 本发明与现有技术相比,具有明显的有益效果:

[0025] 一种高温高压下生长羟基碳酸钆Sm(OH)CO₃单晶的方法,提出羟基碳酸钆单晶的生长原理,获得了高质量、大尺寸、无杂质的单晶样品,解决了目前稀土碳酸盐单晶样品难以人工合成的技术问题,为后续羟基碳酸钆的晶体结构的定量研究以及各向异性的物理/化学性质的研究提供重要保障。

[0026] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明。

具体实施方式

[0027] 实施例1

[0028] 一种高温高压下生长羟基碳酸钆Sm(OH)CO₃单晶的方法,包括以下步骤:

[0029] 步骤一、羟基碳酸钆粉晶的合成:

[0030] 步骤1.1:使用分析纯的十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 研磨均匀作为起始原料,使用压片机将研磨后的粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将样品用银箔包裹;

[0031] 步骤1.2:将银箔包裹的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在 h-BN管的样品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;

[0032] 步骤1.3:将步骤1.2中反应后的样品取出,剥去表面的银箔,获得 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粉晶样品;

[0033] 步骤二:羟基碳酸钐的生长

[0034] 步骤2.1:将所述 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粉晶样品和分析纯的氢氧化钠 NaOH 水溶液按照摩尔比1:0.1研磨均匀作为起始原料;

[0035] 步骤2.2:将步骤2.1中的粉末混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,加入40 μL 去离子水,两端使用焊枪密封,将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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;

[0036] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面残留的氢氧化钠,自然风干,获得 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶样品。

[0037] 步骤1.2中高温高压反应的反应温度为700 $^\circ\text{C}$,压力为3GPa,反应时间为1h。

[0038] 步骤2.2中高温高压反应的反应温度为800 $^\circ\text{C}$,压力为3GPa,反应时间为24h。

[0039] 步骤1.2和步骤2.2中将样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质的具体操作均为:在车床上将大小为 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN棒中心钻一个 $\Phi 5\text{mm}$ 的孔作成h-BN管,将圆柱状样品塞入管中,两端拿 $\Phi 5\text{mm}$ 厚度为2mm的h-BN片密封。

[0040] 步骤1.2和步骤2.2中所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法均为: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;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;在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封,高压合成组装块内设置有热电偶。

[0041] 实施例2

[0042] 一种高温高压下生长羟基碳酸钐 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 单晶的方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤一、羟基碳酸钐粉晶的合成:

[0044] 步骤1.1:使用分析纯的十水草酸钐 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 研磨均匀作为起始原料,使用压片机将研磨后的粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将样品用银箔包裹;

[0045] 步骤1.2:将银箔包裹的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在 h-BN管的样品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;

[0046] 步骤1.3:将步骤1.2中反应后的样品取出,剥去表面的银箔,获得 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粉晶样品;

[0047] 步骤二:羟基碳酸钐的生长

[0048] 步骤2.1:将所述 $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粉晶样品和分析纯的氢氧化钠 NaOH 水溶液按照摩尔比1:0.1研磨均匀作为起始原料;

[0049] 步骤2.2:将步骤2.1中的粉末混合物粉末压成 $\Phi 5 \times 3\text{mm}$ 圆柱形,然后将样品塞入 $\Phi 5\text{mm}$ 、厚0.1mm的铂金管中,加入40 μL 去离子水,两端使用焊枪密封,将铂金密封的样品置

于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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;

[0050] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面残留的氢氧化钠,自然风干,获得Sm(OH)CO₃单晶样品。

[0051] 步骤1.2中高温高压反应的反应温度为750℃,压力为3GPa,反应时间为1h。

[0052] 步骤2.2中高温高压反应的反应温度为800℃,压力为3GPa,反应时间为24h。

[0053] 步骤1.2和步骤2.2中将样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质的具体操作均为:在车床上将大小为Φ10mm的h-BN棒中心钻一个Φ5mm的孔作成h-BN管,将圆柱状样品塞入管中,两端拿Φ5mm厚度为2mm的h-BN片密封。

[0054] 步骤1.2和步骤2.2中所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方法均为:选取一块叶腊石块,在叶腊石块中心打一个Φ12mm圆形通孔;在圆形通孔内套一个外径Φ12mm、内径Φ10mm的圆形石墨加热炉;在石墨加热炉中间放置Φ10mm的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封,高压合成组装块内设置有热电偶。

[0055] 实施例3

[0056] 一种高温高压下生长羟基碳酸钐Sm(OH)CO₃单晶的方法,包括以下步骤:

[0057] 步骤一、羟基碳酸钐粉晶的合成:

[0058] 步骤1.1:使用分析纯的十水草酸钐Sm₂(C₂O₄)₃·10H₂O研磨均匀作为起始原料,使用压片机将研磨后的粉末压成Φ5×3mm圆柱形,然后将样品用银箔包裹;

[0059] 步骤1.2:将银箔包裹的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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;

[0060] 步骤1.3:将步骤1.2中反应后的样品取出,剥去表面的银箔,获得Sm(OH)CO₃粉晶样品;

[0061] 步骤二:羟基碳酸钐的生长

[0062] 步骤2.1:将所述Sm(OH)CO₃粉晶样品和分析纯的氢氧化钠NaOH水溶液按照摩尔比1:0.1研磨均匀作为起始原料;

[0063] 步骤2.2:将步骤2.1中的粉末混合物粉末压成Φ5×3mm圆柱形,然后将样品塞入Φ5mm、厚0.1mm的铂金管中,加入40μL去离子水,两端使用焊枪密封,将铂金密封的样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质,将装在h-BN管的样品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;

[0064] 步骤2.3:将步骤2.2中的样品取出,使用金刚石切刀切开铂金管,倒出样品,样品呈糊状,将糊状样品用超声清洗单晶表面残留的氢氧化钠,自然风干,获得Sm(OH)CO₃单晶样品。

[0065] 步骤1.2中高温高压反应的反应温度为800℃,压力为3GPa,反应时间为1h。

[0066] 步骤2.2中高温高压反应的反应温度为800℃,压力为3GPa,反应时间为24h。

[0067] 步骤1.2和步骤2.2中将样品置于h-BN管中,以h-BN为传压介质的具体操作均为:在车床上将大小为Φ10mm的h-BN棒中心钻一个Φ5mm的孔作成h-BN管,将圆柱状样品塞入管中,两端拿Φ5mm厚度为2mm的h-BN片密封。

[0068] 步骤1.2和步骤2.2中所述的将装在h-BN管的样品组装在高压合成组装块中的方

法均为: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;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;在石墨加热炉中间放置 $\Phi 10\text{mm}$ 的h-BN管密封的样品;将圆形石墨加热炉上下两端用叶腊石堵头密封,高压合成组装块内设置有热电偶。