



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115928187 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 07

(21) 申请号 202310025878.X

(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)

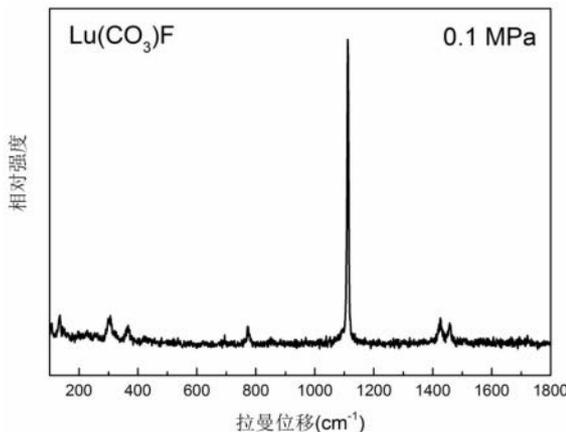
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种高温高压下合成氟碳镧矿单晶的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压下合成氟碳镧矿单晶的方法,涉及稀土矿技术领域。本发明以 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为原料,在预定压力下进行阶段式升温反应,得到的氟碳镧矿单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前氟碳镧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、条件容易控制等优势。



1. 一种合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 以化学反应摩尔剂量比混合,在压力条件下,将得到的混合物在第一温度、第二温度和第三温度下分别保温60min,之后在第四温度下保温50-80h,得到所述氟碳镧矿单晶;

所述第一温度为200-300℃,所述第二温度为400-450℃,所述第三温度为600-650℃;所述第四温度为800-950℃。

2. 根据权利要求1所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,所述压力条件的压力值为1.6-2.0GPa。

3. 根据权利要求1所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,常压下,以0.2GPa/15min的升压速率将压力升至预设压力值。

4. 根据权利要求1所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,所述 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的纯度均>99.99%。

5. 根据权利要求1所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,控制升温速率为10℃/min,使温度从第一温度依次升温至第二温度、第三温度、第四温度。

6. 根据权利要求1所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,所述混合物的保温过程在大腔体压机中进行。

7. 根据权利要求6所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,混合物置于高温高压合成组装块中;所述高温高压合成组装块包括作为传压介质的叶蜡石、作为加热炉的石墨管以及控温用热电偶。

8. 根据权利要求7所述的合成氟碳镧矿单晶的方法,其特征在于,所述热电偶为S型热电偶。

## 一种高温高压下合成氟碳镧矿单晶的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及稀土矿技术领域,特别是涉及一种高温高压下合成氟碳镧矿单晶的方法。

### 背景技术

[0002] 稀土元素作为现代工业的“维生素”,是当今社会重要的战略资源,广泛应用于现代工业,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。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、磷钇矿、硅铈矿、褐钇铈矿等20余种。

[0003] 稀土的工业矿物主要是氟碳酸稀土的氟碳铈矿和磷酸稀土的独居石和磷钇矿。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] 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(铽)、氟碳铈矿(钇)、氟碳铈矿(镱)、氟碳铈矿(镱)、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,这大大阻碍了人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。

[0005] 镧元素:原子序数71,相对原子质量174.96,光泽介于银和铁之间,是稀土元素中最硬和最致密的金属,熔点1663℃,密度9.84g/cm<sup>3</sup>,在空气中比较稳定,可以作为石油化工的催化剂、磁泡贮存器的原料、特殊合金的原料等。

[0006] 镧是所有稀土中最重和最大的分子,同时也是最坚硬和最耐腐蚀的分子。镧可以用于制造某些特殊合金,如镧铝合金可用于中子活化分析。镧也可以用于石油裂化、烷基化、氢化和聚合反应的催化剂。此外,在一些激光晶体如钇铝石榴石中掺杂镧,可以改善它的激光性能和光学均匀性。除此之外,镧还能用于荧光粉:钽酸镧是目前已知最为致密的白色材料,是X射线荧光粉的理想材料。<sup>177</sup>Lu是一种人工合成的放射性核素,可以用于肿瘤的放射性治疗。

[0007] 像其他稀土金属一样,镧被认为是低程度的毒性,但它的化合物应小心处理,例如氟镧吸入是很危险的,以及化合物易刺激皮肤。硝酸镧也是危险的,因为它可能会发生爆炸和燃烧。氧化物镧粉末是有毒物质,如果经吸入或食入会很危险。

[0008] 前人对氟碳铈矿(镧)的形成机制研究较少,至今并无人工氟碳铈矿(镧)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(镧)单晶的方法是进一步深入研究氟碳铈矿(镧)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] 本发明的目的是提供一种高温高压下合成氟碳镧矿单晶的方法,以解决目前重稀土氟碳铈矿单晶生长困难的技术难题,同时,该方法具有操作简单、条件易控制等特点。

[0010] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0011] 本发明提供一种合成氟碳镧矿单晶的方法,包括以下步骤:

[0012] 将 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 以化学反应摩尔剂量比混合,在压力条件下,将得到的混合物在第一温度、第二温度和第三温度下分别保温60min,之后在第四温度下保温50-80h,得到所述氟碳镧矿单晶;

[0013] 所述第一温度为200-300℃,所述第二温度为400-450℃,所述第三温度为600-650℃;所述第四温度为800-950℃。

[0014] 进一步地,所述压力条件的压力值为1.6-2.0GPa。

[0015] 进一步地,常压下,以0.2GPa/15min的升压速率将压力升至预设压力值。

[0016] 进一步地,所述 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的纯度等级为分析纯及以上。

[0017] 进一步地,所述 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的纯度均>99.99%。

[0018] 进一步地,控制升温速率为10℃/min,使温度从第一温度依次升温至第二温度、第三温度、第四温度。

[0019] 进一步地,所述混合物的保温过程在大腔体压机中进行。

[0020] 进一步地,混合物置于高温高压合成组装块中;所述高温高压合成组装块包括作为传压介质的叶蜡石、作为加热炉的石墨管以及控温用热电偶。

[0021] 进一步地,所述热电偶为S型热电偶。

[0022] 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铈矿(镧)的原理,在高温高压条件下模拟氟碳铈矿(镧)单晶的形成过程,本发明涉及的主要化学反应方程式为:

[0023]  $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{CO}_3)\text{F} + 3\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$

[0024] 本发明在高温高压条件下,所选的初始原料固体的氯化镧(III)六水合物[分子式: $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]提供了合成氟碳铈矿(镧)单晶必不可少的镧元素。初始原料固体的氟化钠[分子式: $\text{NaF}$ ]提供了合成氟碳铈矿(镧)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: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ]提供了合成氟碳铈矿(镧)单晶必不可少的碳酸根。

[0025] 采用本发明的温度和压力条件及相应的阶梯式升温方式,可以促进 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 分解,不仅可以在样品腔体内形成流体环境,而且可以促进反应进行,进而促进单晶样品的生长。

[0026] 本发明公开了以下技术效果:

[0027] 相比天然的氟碳铈矿(镧),因其含有其他杂质,现有报道检测出天然的氟碳铈矿(镧)纯净度很难达到70%。本发明生长氟碳铈矿(镧)单晶的过程得到的氟碳铈矿(镧)单晶为纯净物,化学稳定性好,解决了目前氟碳铈矿(镧)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、条件容易控制等优势。

## 附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0029] 图1为本发明高温高压样品合成组装的一种情况示意图;

[0030] 图2为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(镧)单晶样品显微照片图;

[0031] 图3为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(镧)单晶样品的拉曼图谱;

[0032] 图4为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(镧)单晶样品的同步辐射单晶衍射图谱。

## 具体实施方式

[0033] 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。

[0034] 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。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。

[0035] 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。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本文所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0036] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本发明说明书和实施例仅是示例性的。

[0037] 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。

[0038] 本发明高温高压合成氟碳铈矿,包括如下步骤:

[0039] 步骤1,使用 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末作为起始原料,按化学计量摩尔比1:1:1在玛瑙研钵中充分研磨混合均匀;

[0040] 步骤2,使用压片机将混合物粉末压制成型,然后将压制成型后的样品填充于铂金样品管中,两端使用焊枪密封;

[0041] 步骤3,将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中;

[0042] 步骤4,将高温高压合成组装块置于六面顶大压机中进行高温高压反应,高温高压反应过程为:

[0043] 常压下,以0.2GPa/15min的升压速率,将压力升高到预设最高压力(1.6-2.0GPa),然后阶梯加热:以10°C/min的升温速率,将温度分别升至200°C、400°C、600°C和最高温度(800-950°C),在200°C、400°C、600°C温度下分别保温60min,在最高温度下反应50-80h。

[0044] 步骤5,将反应后的样品取出,使用金刚石切刀打开铂金样品管,得到氟碳铈矿(镧)单晶。

[0045] 步骤5得到的氟碳铈矿(镧)单晶是单一物相,无杂质相。

[0046] 本发明制备得到的氟碳铈矿(镧)单晶为六方晶系结构,空间群为 $P6_3/m$ ,晶胞参数 $a=7.4337(1)\text{Å}$ ,  $c=15.2152(2)\text{Å}$ ,  $V=728.15(2)\text{Å}^3$ ,晶体呈现颗粒状,平均尺寸50-80 $\mu\text{m}$ ,最大尺寸100 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 其中,步骤3中将铂金样品管组装于高温高压合成组装块的操作为:

[0048] 在车床上将叶蜡石块中心钻一个孔,然后将石墨加热管塞入孔中,接着将氧化铝绝缘管塞入石墨加热管中,接着将铂金样品管塞入氧化铝绝缘管的中间,最后在石墨加热管上下两端用叶蜡石堵头密封。

[0049] 该高温高压合成组装块内放置有热电偶。高温高压时,样品腔体内的温度采用S型热电偶来进行标定。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 $^{\circ}\text{C}$ ,短期最高使用温度为1600 $^{\circ}\text{C}$ 。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,适用于氧化性和惰性气氛中。将每一组S型热电偶对称放置在样品腔外壁(氧化铝绝缘管外壁)的中间,即实现样品腔内的温度标定。

[0050] 本发明的高温高压组装块中,叶蜡石作传压介质,石墨管作加热炉,热电偶作控温装置。

[0051] 高温高压组装块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,图1为本发明高温高压样品合成组装的一种情况示意图。

[0052] 本发明高温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。

[0053] 下面结合实施例对本发明进行进一步详细的说明。

[0054] 本发明实施例中: $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末纯度 $>99.99\%$ 、 $\text{NaF}$ 粉末纯度 $>99.99\%$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 粉末纯度 $>99.99\%$ 。

[0055] 实施例1

[0056] (1)以 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaF}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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;

[0057] (2)使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体( $\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ ),将样品塞入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中,两端使用焊枪密封;

[0058] (3)将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中:

[0059] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为16mm的圆形通孔;

[0060] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为16mm,内径为14mm的石墨加热管;

[0061] ③在石墨加热管内放置一个外径为14mm,内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0062] ④氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管,上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封;

[0063] (4) 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, (反应过程通过热电偶控温): 常压下, 以0.2GPa/15min的升压速率, 将压力升高到预设最高压力(1.6GPa), 然后阶梯加温: 以10℃/分钟的升温速率, 将温度分别升至200℃、400℃、600℃和最高温度(800℃), 在200℃、400℃、600℃温度下分别保温60min, 在最高温度下反应80h。

[0064] (5) 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样品管, 将样品自然风干后, 在体视显微镜下取出氟碳铈矿(镧)单晶。

[0065] 实施例1制备得到的氟碳铈矿(镧)单晶为六方晶系结构, 空间群为 $P6_3/m$ , 晶胞参数 $a=7.4337(1) \text{ \AA}$ ,  $c=15.2152(2) \text{ \AA}$ ,  $V=728.15(2) \text{ \AA}^3$ , 晶体呈现颗粒状, 平均尺寸50-80 $\mu\text{m}$ , 最大尺寸100 $\mu\text{m}$ 。

[0066] 图2为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(镧)单晶样品的显微照片图;

[0067] 图3为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(镧)单晶样品的拉曼图谱;

[0068] 图4为实施例1合成的重稀土氟碳铈矿(镧)单晶样品的同步辐射单晶衍射图谱。

[0069] 实施例2

[0070] (1) 以 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaF和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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;

[0071] (2) 使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体( $\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ ), 将样品塞入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中, 两端使用焊枪密封;

[0072] (3) 将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中:

[0073] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为16mm的圆形通孔;

[0074] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为16mm, 内径为14mm的石墨加热管;

[0075] ③在石墨加热管内放置一个外径为14mm, 内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0076] ④氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管, 上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封;

[0077] (4) 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, (反应过程通过热电偶控温): 常压下, 以0.2GPa/15min的升压速率, 将压力升高到预设最高压力(1.6GPa), 然后阶梯加温: 以10℃/分钟的升温速率, 将温度分别升至200℃、400℃、600℃和最高温度(850℃), 在200℃、400℃、600℃温度下分别保温60min, 在最高温度下反应70h。

[0078] (5) 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样品管, 将样品自然风干后, 在体视显微镜下取出氟碳铈矿(镧)单晶。

[0079] 实施例3

[0080] (1) 以 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaF和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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;

[0081] (2) 使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体( $\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ ), 将样品塞入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中, 两端使用焊枪密封;

[0082] (3) 将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中:

[0083] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为16mm的圆形通孔;

[0084] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为16mm, 内径为14mm的石墨加热管;

[0085] ③在石墨加热管内放置一个外径为14mm, 内径为4.5mm的氧化铝绝缘管;

[0086] ④氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管, 上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行

密封；

[0087] (4) 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，(反应过程通过热电偶控温)：常压下，以0.2GPa/15min的升压速率，将压力升高到预设最高压力(1.6GPa)，然后阶梯加温：以10℃/分钟的升温速率，将温度分别升至200℃、400℃、600℃和最高温度(900℃)，在200℃、400℃、600℃温度下分别保温60min，在最高温度下反应60h。

[0088] (5) 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样品管，将样品自然风干后，在体视显微镜下取出氟碳铈矿(镨)单晶。

[0089] 实施例4

[0090] (1) 以 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaF和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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；

[0091] (2) 使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体( $\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ )，将样品塞入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中，两端使用焊枪密封；

[0092] (3) 将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中：

[0093] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为16mm的圆形通孔；

[0094] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为16mm，内径为14mm的石墨加热管；

[0095] ③在石墨加热管内放置一个外径为14mm，内径为4.5mm的氧化铝绝缘管；

[0096] ④氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管，上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封；

[0097] (4) 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，(反应过程通过热电偶控温)：常压下，以0.2GPa/15min的升压速率，将压力升高到预设最高压力(1.8GPa)，然后阶梯加温：以10℃/分钟的升温速率，将温度分别升至200℃、400℃、600℃和最高温度(900℃)，在200℃、400℃、600℃温度下分别保温60min，在最高温度下反应60h。

[0098] (5) 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样品管，将样品自然风干后，在体视显微镜下取出氟碳铈矿(镨)单晶。

[0099] 实施例5

[0100] (1) 以 $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaF和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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；

[0101] (2) 使用粉末压片机将混合物粉末压制成圆柱体( $\Phi 4.5\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ )，将样品塞入 $\Phi 4.5\text{mm}$ 、高4mm、壁厚0.1mm的铂金管中，两端使用焊枪密封；

[0102] (3) 将铂金样品管组装于高温高压合成组装块中：

[0103] ① $32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm} \times 32.5\text{mm}$ 的叶蜡石块中心打直径为16mm的圆形通孔；

[0104] ②叶蜡石块的圆形通孔里面套一个外径为16mm，内径为14mm的石墨加热管；

[0105] ③在石墨加热管内放置一个外径为14mm，内径为4.5mm的氧化铝绝缘管；

[0106] ④氧化铝绝缘管中间放置铂金样品管，上下为用直径为4.5mm的叶蜡石堵头进行密封；

[0107] (4) 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，(反应过程通过热电偶控温)：常压下，以0.2GPa/15min的升压速率，将压力升高到预设最高压力(2.0GPa)，然后阶梯加温：以10℃/分钟的升温速率，将温度分别升至200℃、400℃、600℃和最高温度(950℃)，在200℃、400℃、600℃温度下分别保温60min，在最高温度下反应50h。

[0108] (5) 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样品管,将样品自然风干后,在体视显微镜下取出氟碳铈矿(镧)单晶。

[0109] 对比例1

[0110] 与实施例1不同之处仅在于,不采用阶段式升温方式,步骤(4)的高温高压反应过程为:

[0111] 在800°C,压力为1.6GPa下反应80h。

[0112] 结果显示,铂金样品管内的粉末样品固结成块状,并未形成单晶样品,并且块状样品也并非氟碳铈矿(镧),不采用阶段式升温方式无法合成氟碳铈矿(镧)单晶样品。

[0113] 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。

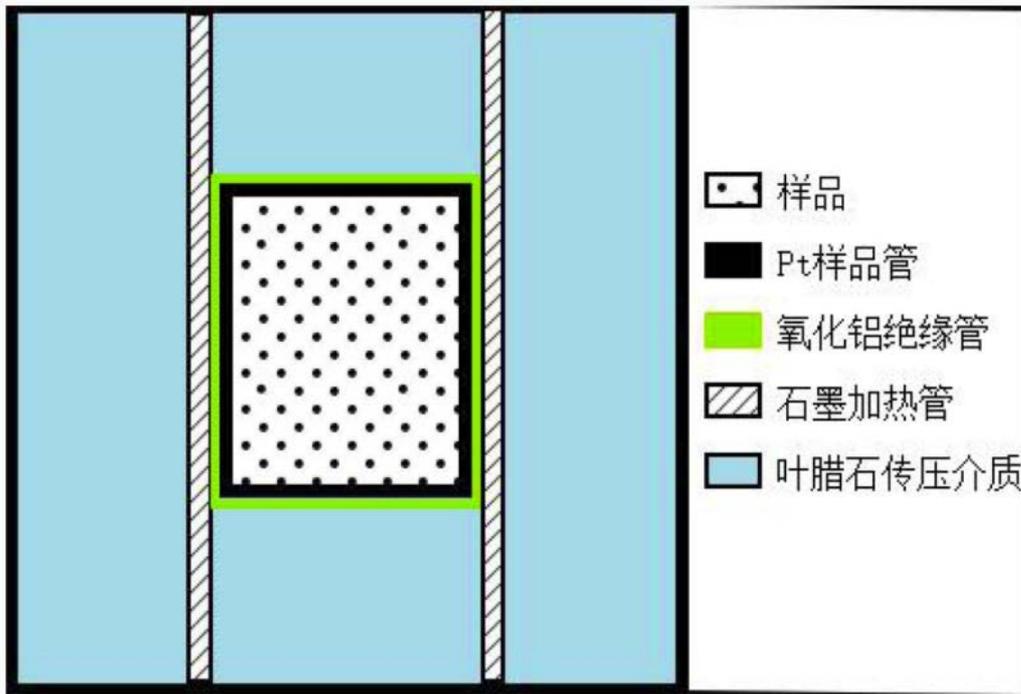


图1

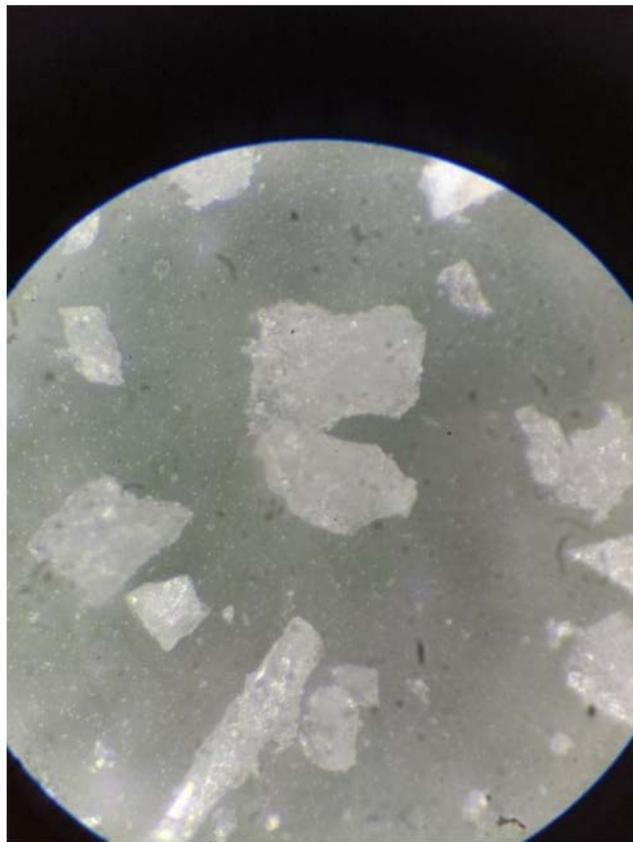


图2

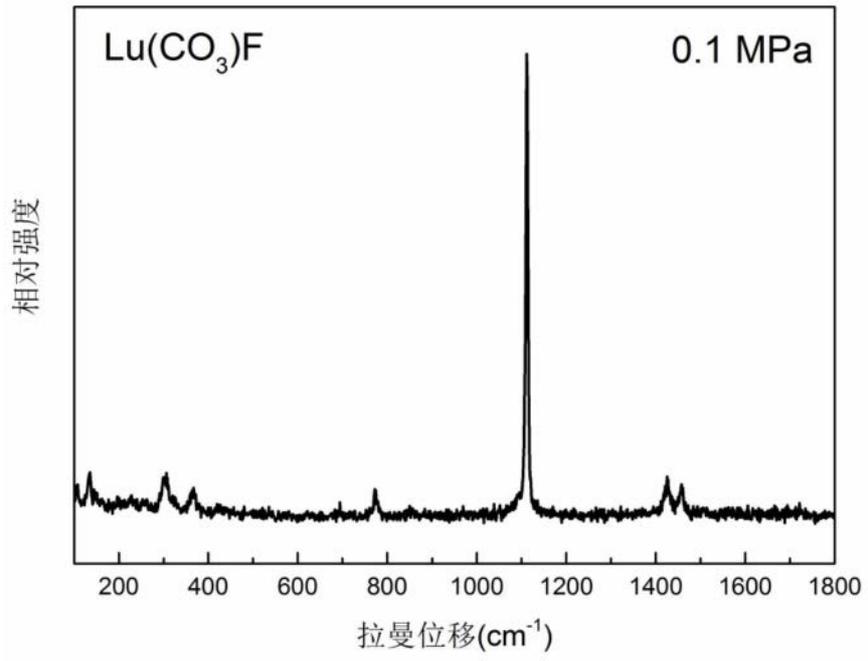


图3

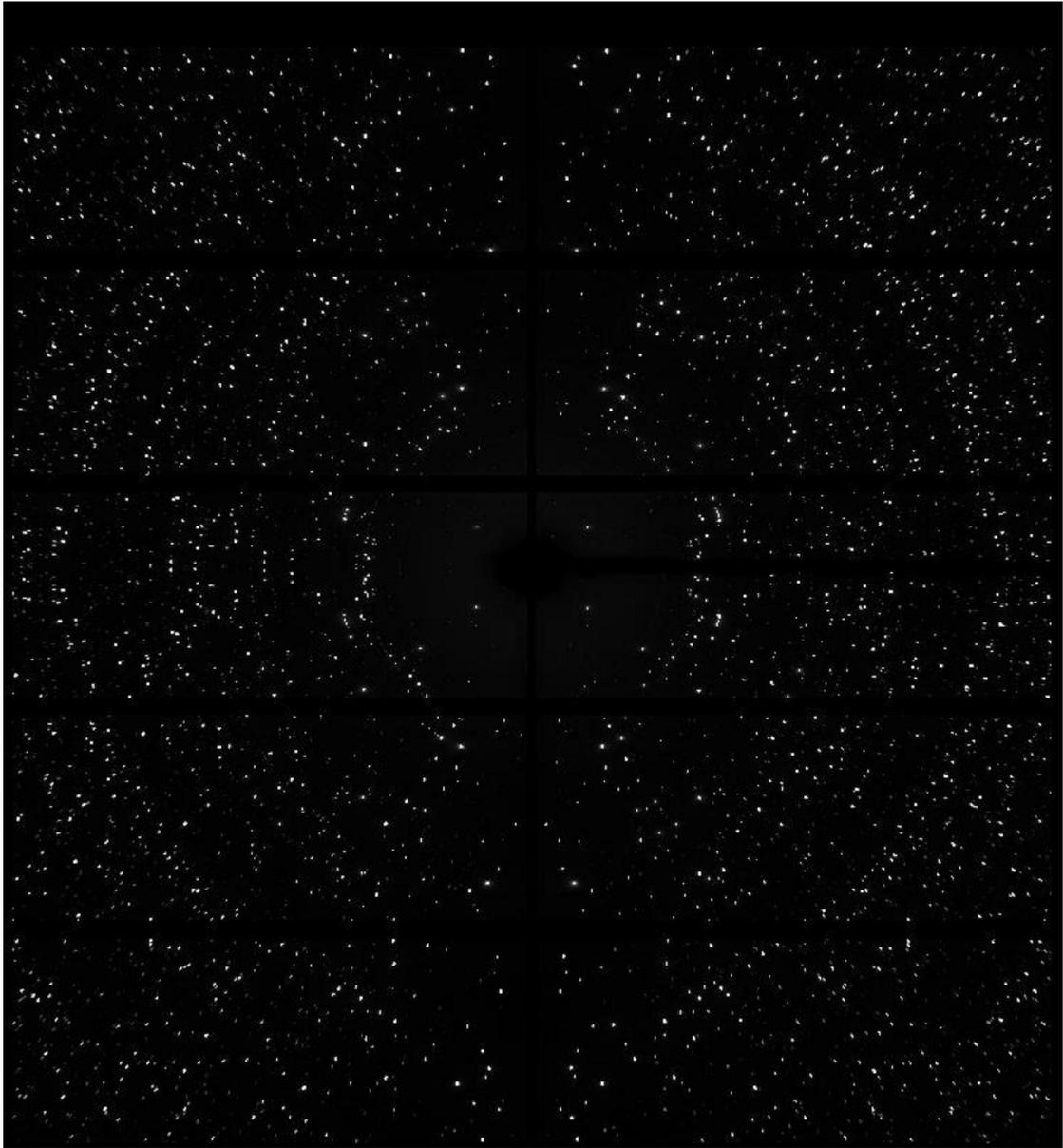


图4