

Mg(IO₃)₂-LiIO₃-HIO₃ 三元系的相关关系

梁敬魁 俞育德

(中国科学院物理研究所)

1981年2月18日收到

一、引言

碘酸盐晶体由于存在着未成键的电子对,通常不具有对称中心,因而在电光和非线性光学效应方面具有广泛应用的可能性。同时,大部分碘酸盐晶体的空间堆积系数较低,约为50%左右,这就为离子在晶体中运动提供了可能性。所以,碘酸盐晶体作为快离子电导材料也是十分值得探讨的。

我们在研究 LiIO₃-HIO₃ 二元系时发现,这一系统存在着与 α-LiIO₃ 同晶型的化合物 Li₂H(IO₃)₃^[1]。其结构特点是:点阵常数 *a* 比 α-LiIO₃ 大; *c* 比 α-LiIO₃ 小; IO₃ 根的键角比 α-LiIO₃ 大。Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 体系是一新型的连续固溶体体系^[2],晶体结构、空间群、畸变方向等随成分,也即随结构中的空位而变化。为探明 HIO₃ 对 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 体系的晶体结构、畸变度、稳定性以及性能的影响,本文用 X 射线衍射与热学分析等方法研究了 Mg(IO₃)₂-LiIO₃-HIO₃ 三元系的相关关系和晶体结构。

二、实验部分

1. 样品的制备

将 Mg(IO₃)₂·4H₂O 单晶体, α-LiIO₃ 单晶体和分析化学纯的 I₂O₅ 分别溶于去离子水中,配制当量溶液,将各种不同配比成分的溶液,在烘箱中 70℃ 烘干,烘干后所得的粉末研细混匀后,压成小饼,在 100℃ 上下进行不同时间的恒温烧结,以合成试样。

2. 相组分分析与热学实验

用 Guinier 单色聚焦相机进行相分析,加 NaCl 或 Si 作内标进行点阵常数的测量。热学分析是在国产 CR-G 型微差热分析仪和日本岛津 DT-2A 热分析仪热天平上进行,以判断试样中 HIO₃ 的分解温度。

三、结果与讨论

1. Mg(IO₃)₂-HIO₃ 系统

在不同热处理条件下所得的相组分见表 1。

以 Mg(IO₃)₂ 为基的固溶体点阵常数随 HIO₃ 成分的变化不显著。Mg(IO₃)₂·4H₂O 与 HIO₃ 的作用是明显的,随 HIO₃ 含量的增加,

表 1 H_xMg_{10-x}(IO₃)_{20-x} 不同热处理的相分布

成分 <i>x</i>	热 处 理 条 件			
	100℃ 1天	100℃ 5天	100℃ 10天	120℃ 5天
0	θ	θ	θ	θ
1	α ₁ + θ	α ₁ + θ	α ₁ + θ	α ₁
2	α ₁ + θ	α ₁	α ₁	α ₁ + ω
3	α ₁	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω
4	α ₁	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω
5	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω
6	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω
7	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω
8	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω	α ₁ + ω

α₁——以 Mg(IO₃)₂ 为基的固溶体; θ——Mg(IO₃)₂·4H₂O; ω——HIO₃ 的分解产物,时而为 I₂O₅ 或 HI₃O₈, 时而为 I₂O 与 HI₃O₈ 的两相混合,但不出现 HIO₃ 的衍射线。

Mg(IO₃)₂·4H₂O 的脱水温度下降。同时,由于 Mg(IO₃)₂ 的存在也降低了 HIO₃ 的分解温度。对于 Mg(IO₃)₂ 固溶体试样,热学分析也不同于

HIO₃ 的分解过程。用 5℃/min 或 10℃/min 速度升温, 进行热失重实验, 结果表明, 在 260—350℃ 范围, HIO₃ 同时全部分解。在富 HIO₃ 部分, 在 100℃ 上下如进行长时间热处理, 可观察到 HIO₃ 分解的产物 HI₂O₈ 或 I₂O₅ 相。从 X 射线衍射峰形情况来看, 含 HIO₃ 的 Mg(IO₃)₂ 固溶体不同于 Mg(IO₃)₂。Mg(IO₃)₂ 的结构特点是由于结构空位的存在, 沿 Z 轴稍有畸变, 由不均匀的点阵间隔 c 所组成, 这表现在 $(00l)$ 或 $l > h, k$ 的 (hkl) 衍射线加宽, 这种加宽现象由于 LiIO₃ 的溶入更加严重^[2]。但当 HIO₃ 与 Mg(IO₃)₂ 形成固溶体时, $(00l)$ 或 $l > h, k$ 的 (hkl) 衍射线变得明显尖锐, 而同时 $(h\bar{k}0)$ 衍射线变得模糊而加宽, 也就是说, HIO₃ 的溶入使得 Mg(IO₃)₂ 固溶体沿 Z 轴点阵常数的不均匀性减小, 同时引起了 X-Y 平面的畸变。

HIO₃ 的存在可以降低 Mg(IO₃)₂ · 4H₂O 的稳定性, 使 Mg(IO₃)₂ · 4H₂O 容易脱水, 因而在酸性水溶液中有可能生长出 Mg(IO₃)₂ 单晶体。Mg(IO₃)₂ 与 LiIO₃ 同晶型, Mg(IO₃)₂ 单晶体的获得对研究其电光和非线性光学性能, 以及离子电导类型和导电率的大小都是十分有意义的。

2. 含 10mol% HIO₃ 的 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 截面

这一体系每相隔 10mol% LiIO₃ 制备一试验品, 共配制 10 个样品, 其成分分别为 H₁Mg_{9-x}

Li_x(IO₃)_{10-x} ($x = 0, 1, 2, \dots, 9$)。这一截面的相分布见表 2。

图 1 是含 10mol% HIO₃ 的 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 截面 $\alpha_1, \alpha', \alpha$ 与 α_2 相点阵常数随成分的变化。如同 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 二元系^[2], 把 $\alpha_1, \alpha', \alpha$ 相看成是由于空位数量与分布的不同而引起畸变的连续过程, 其点阵常数随成分的变化与 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 系统 430℃ 焙炼情况相似。随 LiIO₃ 含量的增加, 点阵常数 c 开始时加大, 然后减小, 而 a 则先减小后增加。 α_2 相的点阵常数则基本上保持不变。对于同一成分, 热处理条件的不同, 点阵常数略有差异, 这可能是由于热处理条件不同, 晶体完整性的差异给点阵常数带来的影响。

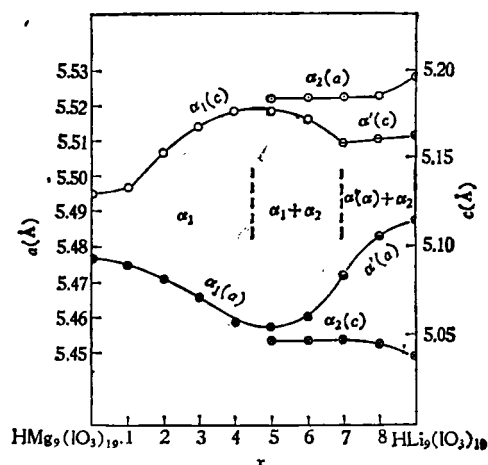


图 1 HMg_{9-x}Li_x(IO₃)_{10-x} 点阵常数 a 与 c 随成分的变化

从衍射线峰形的特征来看, LiIO₃ 与 HIO₃ 对 Mg(IO₃)₂ 为基的固溶体, 沿 Z 轴的点阵常数不均匀性起着相反的影响。随着 LiIO₃ 含量的增加, 沿 Z 轴的点阵常数不均匀性明显增大, $(00l)$ 衍射线变得宽而弥散。对于以 Li₂H(IO₃)₃ 为基的 α_2 相, 随 Mg(IO₃)₂ 含量的增加, α_2 相晶体的完整性下降。含 10mol% HIO₃ 的截面, 沿 X-Y 平面畸变的 α' 相区比 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 二元系的 α' 相区小, 扩大了以 Mg(IO₃)₂ 为基的固溶体相区。

3. 含 30mol% HIO₃ 的 Mg(IO₃)₂-LiIO₃ 截面

这一截面每隔 10mol% LiIO₃ 配制一个试

表 2 H₁Mg_{9-x}Li_x(IO₃)_{10-x} 不同热处理的相分布

成份 x	热处理条件			
	100℃ 1天	100℃ 5天	100℃ 10天	120℃ 5天
0	$\alpha_1 + \theta$	$\alpha_1 + \theta$	$\alpha_1 + \theta$	α_1
1	$\alpha_1 + \theta$	$\alpha_1 + \theta$	$\alpha_1 + \theta$	α_1
2	$\alpha_1 + \theta$	$\alpha_1 + \theta$	α_1	α_1
3	$\alpha_1 + \theta$	α_1	α_1	α_1
4	$\alpha_1 + \theta$	α_1	α_1	α_1
5	$\alpha_1 + \alpha_2 + \theta$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$
6	$\alpha_1 + \alpha_2 + \theta$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2$
7	$\alpha' + \alpha_2 + \theta$	$\alpha' + \alpha_2$	$\alpha' + \alpha_2$	$\alpha' + \alpha_2$
8	$\alpha' + \alpha_2$	$\alpha' + \alpha_2$	$\alpha' + \alpha_2$	$\alpha' + \alpha_2$
9	$\alpha + \alpha_2$	$\alpha + \alpha_2$	$\alpha + \alpha_2$	$\alpha + \alpha_2$

α_2 ——以 Li₂H(IO₃)₃ 为基的固溶体; α' ——Mg₂Li_{1-x}IO₃ 固溶体沿 X-Y 平面畸变; α ——以 α -LiIO₃ 为基的固溶体。

品,其成分分别为 $H_3Mg_{7-x}Li_x(IO_3)_{17-x}$, 这一截面的相分布见表 3.

表 3 $H_3Mg_{7-x}Li_x(IO_3)_{17-x}$ 不同热处理的相分布

成份 x	热 处 理 条 件		
	100℃ 1天	100℃ 5天	100℃ 10天
0	$\alpha_1 + \theta$	α_1	$\alpha_1 + \omega$
1	α_1	α_1	$\alpha_1 + \omega$
2	α_1	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \omega$
3	α_1	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \omega$
4	α_1	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \omega$
5	$\alpha_1 + \alpha_2$	$\alpha_1 + \alpha_2 + \omega$	$\alpha_2 + \alpha_1 + \omega$
6	$\alpha_2 + \alpha_1$	$\alpha_2 + \alpha_1 + \omega$	$\alpha_2 + \alpha_1 + \omega$
7	α_2	α_2	α_2

晶体的点阵常数随成分的变化见图 2. 从图 2 可见, 以 $Mg(IO_3)_2$ 为基的 α_1 相, 或是以 $Li_2H(IO_3)_3$ 为基的 α_2 相, 在单相区内它们的点阵常数 a 都随 $LiIO_3$ 含量增加而减小, c 增加. 晶胞体积无论是 α_1 相, 还是 α_2 相, 当 HIO_3 含量恒定时, 基本上不随成分而变. 而 α_2 相随 HIO_3 含量的增加, 晶胞体积稍略缩小.

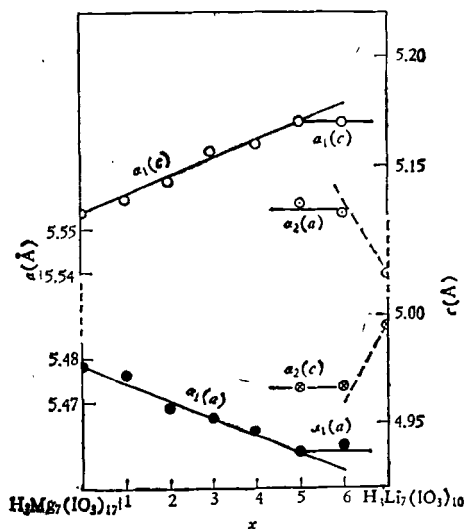


图 2 $H_3Mg_{7-x}Li_x(IO_3)_{17-x}$ 晶体的点阵常数 $a-c$ 随成分的变化

随着 HIO_3 含量的增加, $Mg(IO_3)_2-LiIO_3-HIO_3$ 热稳定性下降, 含 30mol% HIO_3 的试样, 当温度超过 100℃, 长时间热处理时, α_1 相就要分解, 出现 HIO_3 分解的产物 I_2O_5 或 HI_3O_8 . 但从晶体点阵常数随成分的变化情况来看, 只

可能 $H_3Mg_2Li_5(IO_3)_{12}$ 与 $H_3MgLi_6(IO_3)_{11}$ 两成分属于三相, 它们的点阵常数不随成分而异. 这一截面的其他成分应为单相或两相.

4. $Mg(IO_3)_2-LiIO_3-HIO_3$ 赝三元系室温截面

试样在 100℃ 上下长时间烧结合成, 物相分析用 Guinier-de Wolff 单色聚焦相机, 所得结果示于图 3. 图 3 是 $Mg(IO_3)_2-LiIO_3-HIO_3$ 赝三元系常温截面图.

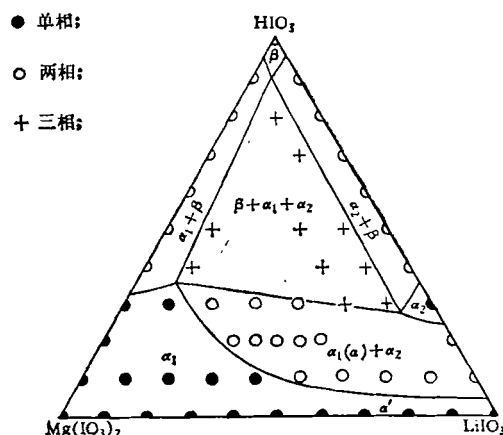


图 3 $Mg(IO_3)_2-LiIO_3-HIO_3$ 赝三元系室温截面图 (β 为 HIO_3 的固溶体)

从图 3 可见: 存在着十分宽广的, 属于畸变型的固溶体区域, 这一区域包括 α_1 , α' 和 α 相. α_1 相是以 $Mg(IO_3)_2$ 为基的固溶体, 其空间群为 $P6_3$, 沿 Z 轴由不均匀的点阵间隔所组成. α' 相是沿 X-Y 方向发生畸变的固溶体, 其空间群为 $P112_1$. α 相是 $\alpha-LiIO_3$ 为基的固溶体, 空间群为 $P6_3$, 基本上不发生畸变. 这一相区晶体结构的畸变方向与程度取决于晶体的组分. 一般而言, 随着 HIO_3 含量的增加, 沿 Z 轴的不均匀性减小, 同时在 X-Y 平面发生畸变, 这种现象在两相区内仍然保留着. $LiIO_3$ 的溶入, 对晶体结构畸变的影响, 则起着与 HIO_3 相反的作用.

在 $Li_2H(IO_3)_3$ 周围存在着一固溶区, 其空间群亦为 $P6_3$, 但 IO_3^- 根的键角比 $\alpha-LiIO_3$ 和 $Mg(IO_3)_2$ 大, 点阵常数 a 比 $\alpha-LiIO_3$ 和 $Mg(IO_3)_2$ 大, c 比它们小, 同时, 点阵常数随热处理条件, 晶体完整性略有差异.

其他区域属于两相或三相。

由于这一体系的单相区存在着明显的畸变,晶体的完整性很低(包括多晶试样),因而生长完整的单晶体存在困难,作为电光和非线性光学材料应用的可能性难以探讨。但这一体系晶体结构的堆积系数低,同时,不同的组分存在着不同量的 H^+ , Li^+ , Mg^{+2} 和空位,特别是

以 $Li_2H(IO_3)_3$ 为基的固溶体;这对于研究导电类型,导电机制,导电率的大小与空位的作用都将会是有意义的。

参 考 文 献

- [1] 梁敬魁,俞育德,物理学报 29 (1980), 1293.
- [2] 梁敬魁,张玉苓,刘宏斌,物理学报, 29 (1980), 1023.

骤冷的 $LiKSO_4$ 多晶的核磁共振实验

郭全中 曹琪娟

(中国科学院物理研究所)

1981年6月17日收到

一、前 言

作者已报道过 $LiKSO_4$ 单晶在 190K 附近,其 7Li 核磁共振 (NMR) 谱出现了明显的变化^[1],如图 1 所示。当时提出有两种可能,一是发生了相变,二是 7Li 核可能存在着两个不等价晶位。本文所述的骤冷实验可证实 NMR 谱的变化是由相变引起的。最近也陆续见到用热膨胀系数^[2] 和喇曼光谱^[3] 确定 $LiKSO_4$ 晶体在该温度附近有相变的报道。

二、实验和讨论

我们可以设想,如果低温下 7Li 的 NMR 谱确实反映了 $LiKSO_4$ 晶体中 7Li 核具有不等价性,而高温下由于只能得到其平均结果而呈现为一条谱线,则 NMR 谱线的形状应同样品的冷却速度无关,而仅仅由样品所处的温度来确定。如果 $LiKSO_4$ 晶体确实在低温下发生了相变,那么,这个相变就可能同样品冷却过程相关。为此,我们可通过改变冷却速度来确定 $LiKSO_4$ 晶体在低温下的性质。

实验是在 SXP4-100 型脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪上进行的。实验参数参阅文献[1]。

由于单晶承受不了快速冷却,改用 $LiKSO_4$

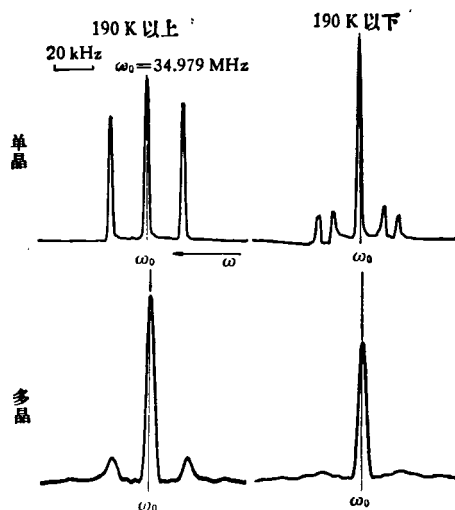


图1 $LiKSO_4$ 晶体 NMR 谱

多晶粉末做骤冷实验。冷却速度约为 200K/min, 温度降至 141K 时测得的 NMR 谱示于图 2(a) 中。样品在 141K 温度下持续了 40 多分钟, 前后共采样四次, NMR 谱形无差异。同时,用约 2K/min 的速度缓慢冷却至 150K, 得到的 NMR 谱如图 2(c) 所示。图 2(b) 是室温下的 NMR 谱。由图可见,图 2(a) 基本上保持了图 2(b) 的谱形特征, 只是边峰高度降低、变宽。而图 2(c) 与图 2(b) 明显不一样,其边峰大大增宽以致失去了室温 NMR 谱的基本特征。

$LiKSO_4$ 单晶及多晶,在缓慢冷却时测得的 7Li NMR 谱示于图 1 中。单晶的谱形可分为