

研究简报

LiCaBO₃的合成和LiBO₂-CaO 二元体系相图

尹先德* 范新永** 黄清镇

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州)

关键词: 锂钙硼酸盐 LiBO₂-CaO相图

某些无水硼酸盐具有熔点高、耐潮解、损伤阈值高、光学透过波段好等优点, 在材料科学领域中一直受到人们的注视。陈创天^[1]等首次得到新型紫外倍频材料—低温偏硼酸钡。之后^[2], 又合成了具有倍频效应的晶体材料 α -LiCdBO₃。

以LiBO₂为一个成分的双金属正硼酸盐的合成已有很多报道, LiMgBO₃^[3], LiZnBO₃, LiMnBO₃^[4], LiCoBO₃^[5], 它们是由LiBO₂和另一个二价金属氧化物在高温下反应而制得。

LiCaBO₃的合成至今未见报道, 我们用LiBO₂和CaO在等摩尔比, 650℃以固相反应方式合成了LiCaBO₃, 用X-射线物相分析和红外光谱加以表征, 根据差热分析和X-射线物相分析结果初步给出LiBO₂-CaO二元体系相图。

实 验

LiCaBO₃的合成: 用分析纯H₃BO₃和Li₂CO₃组分摩尔比1:1, 以固相反应方式按文献^[2]的步骤合成LiBO₂, 熔点847±5℃。再以LiBO₂与分析纯CaO按不同摩尔比配料在玛瑙研钵中仔细研磨混匀后, 压片, 置铂金坩埚内, 在650℃灼烧24小时, 自然冷却后再重复以上操作2—3次, 直到每个样品的X-射线衍射谱线不变为止。需要指出的是, 对于LiBO₂:CaO=1:1的试样如果升温速度过快造成组份偏离, 得不到纯净的LiCaBO₃时, 应根据差热分析结果补充加入低含量组份, 直至得到LiCaBO₃单相为止。

样品的X-射线物相分析采用日本理学电机株式会社制D/max-γA 200mA 转动靶

本文1987年3月16日收到。

* 现在厦门感光材料有限公司研究所。

** 中国科技大学83届毕业生, 现在北京钢铁学院。

X-射线衍射仪、 $\text{CuK}\alpha$ 辐射、40kV、60mA。差热分析使用国产P_{CR}-2型差热分析仪，以铂坩埚为容器， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为中性体。测温、示差和控温用铂-铂铑热电偶，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测温精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。采用Perkin-Elmer 577型红外分光光度计，KBr压片进行红外光谱扫描。

结果与讨论

按 $\text{LiBO}_2\text{-CaO}$ 不同克分子百分含量配制七个样品，分别在加热条件下进行固相反应，直到体系达成平衡，从图1所示X-射线衍射的结果可见， LiBO_2 的特征衍射谱线强度随着样品中CaO含量的增加而减少，当CaO含量增大到50mol%时， LiBO_2 和CaO各自的特征衍射谱线同时消失，产生了新相。当CaO含量继续增加时得到新相和CaO的混合衍射谱线，随着CaO含量增加，新相衍射谱线强度逐渐减少。因此，可以认为在 $\text{LiBO}_2\text{:CaO} = 1\text{:}1$ 摩尔比时，得到一个单相 LiCaBO_3 。该样品的差热曲线上只有一个吸热峰，熔点温度 $\text{mp} = 915 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

由图2（样品的配料编号同图1）中的红外光谱可见，随着样品中CaO含量增加，

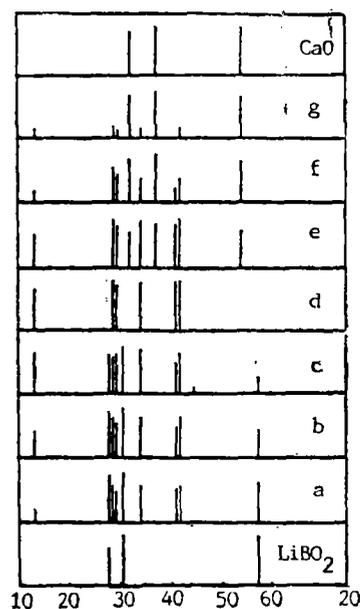


图1 样品的X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples

- a. 90 mol% LiBO_2 , 10 mol% CaO
- b. 80 mol% LiBO_2 , 20 mol% CaO
- c. 60 mol% LiBO_2 , 40 mol% CaO
- d. 50 mol% LiBO_2 , 50 mol% CaO
- e. 40 mol% LiBO_2 , 60 mol% CaO
- f. 20 mol% LiBO_2 , 80 mol% CaO
- g. 10 mol% LiBO_2 , 90 mol% CaO

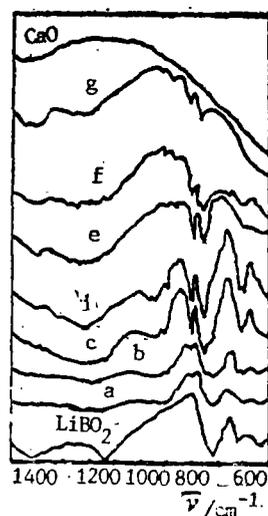


图2 样品的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of the samples

LiBO₂特征吸收峰慢慢消失,到样品(d), LiCaBO₃红外光谱中吸收峰 $\nu_1 \approx 950$, $\nu_2 \approx 750$, $\nu_3 \approx 1200$, $\nu_4 \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ 最清楚。之后, CaO含量继续增加, LiCaBO₃的吸收峰强度逐渐减小,由此可见,红外光谱结果表明,所得新化合物LiCaBO₃的主要红外特征吸收峰与文献报导关于BO₃³⁻所具有基本振动频率 ν_1 , ν_2 , ν_3 , 和 ν_4 的数值相吻合。

表1 LiBO₂-CaO体系组成、相和转变点温度
Table LiBO₂-CaO System Composition,
Phase and Transition Temperature

No	composition	substance	transition temperature, °C			remarks
	mol% LiBO ₂	phase	T ₁	T ₂	T ₃	
1	100	LiBO ₂	847			only one transition temp.
2	90	LiBO ₂ + LiCaBO ₃	686	757	812	
3	83.5	idem	688	757	785	
4	80	idem	685	760		
5	75	idem	686	725		
6	71	idem	686			only one transition temp.
7	66.6	idem	683	755		
8	60	idem	686	800		
9	50	LiCaBO ₃	915			only one transition temp.
10	40	CaO+ LiCaBO ₃	911			only one transition temp.
11	33.3	idem	911	1160		
12	30	idem	912	1260		
13	20	idem	912			only one transition temp. detd.owing to the restriction of expt.conditions
14	10	idem	912			
15	0	CaO				melting point unable to be determined

根据表1示出的差热分析、X-射线物相分析结果初步绘制出该体系的相图,从图3可见,该体系中存在一个稳定的固液同成分化合物LiCaBO₃,它出现在含50mol% LiBO₂, mp = 915 ± 5 °C; 和二个低共熔混合物,分别在含40mol% LiBO₂, 911 ± 5 °C和71mol% LiBO₂, 686 ± 5 °C。位于富LiBO₂一边的两相区中757 ± 5 °C处存在有一平衡线,我们对LiBO₂含量为90mol%样品分别在720°C和800°C进行淬火处理。从X-射线衍

射分析结果发现, 720°C淬火的样品与原来固相反应合成的该样品相同, 而800°C淬火样品则含有多量的玻璃体, 所以该平衡线可以看作是熔体从有序结构的晶体向无序玻璃态的转变。A. DAVID^[7]研制的硼酸钙锂玻璃的成份是在含78.7mol%LiBO₂处, 这也说明在富LiBO₂一边易于生成玻璃体。

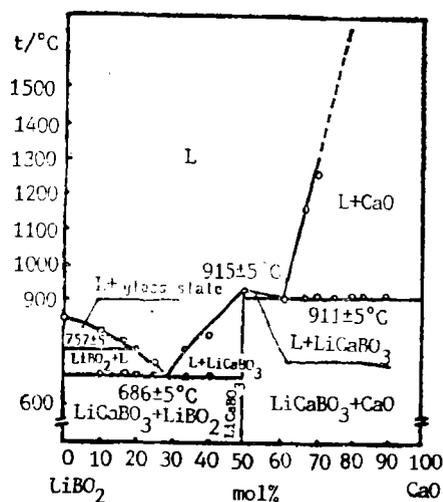


图3 LiBO₂-CaO 二元体系相图

Fig. 3 Phase diagram of LiBO₂-CaO binary system

参 考 文 献

- [1] 陈创天、吴柏昌、江爱栋、尤桂铭, 中国科学, B辑, 7, 598—604 (1984).
- [2] 尹先德、黄清镇、叶商松、雷石荣、陈创天, 化学学报, 43, 822—826 (1985).
- [3] H. A. Lehmann und Schadow, ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, 314, 159 (1962).
- [4] C.A. 89:68937D.
- [5] C.A. 60:12886 C.
- [6] Рза-Заде, П. Ф., Абдуллаев, Г. К., Самедов, Ф. Р., Зейнадова, Х. К., Журнал Неорганической Химии 16(8), 2290 (1971).
- [7] David, A., J. Am. Ceram. Soc., 50(4), 219—220 (1967).

SYNTHESIS OF LITHIUM CALCIUM BORATE AND PHASE DIAGRAM OF LiBO₂-CaO BINARY SYSTEM

Yi Xiande Fan Xinyong Huang Qingzhen

(*Fujian Institute of Research on the Structure of
Matter, Academia Sinica, Fuzhou*)

Lithium calcium borate LiCaBO₃ has been synthesized at about 650°C, LiBO₂:CaO = 1:1 molar ratio, by solid state reaction in air and it is characterized by means of X-ray phase analysis, and IR spectroscopy data. The phase diagram of LiBO₂-CaO binary system has been presented. The system has a stable compound, LiCaBO₃, which melts congruently at 915±5°C and two eutectic mixture with their eutectic temperature at 686±5°C, 911±5°C respectively. The equilibrium line at 757±5°C in the phase diagram is due to the order-disorder transition in structure.

Keywords lithium calcium borate LiBO₂-CaO
phase diagram