

熔盐电解合成稀土六硼化物的研究

REBO₃、LiBO₂ 和 LiF 体系熔盐电解合成 REB₆

中泮文 龚毅生 周永洽 林东风

(南开大学, 天津 300071)

本文在 800℃ 和空气中电解 REBO₃-LiBO₂-LiF 熔盐体系合成了单相的 REB₆。石墨坩埚兼作容器和阴极, 耐火金属棒如 Cu 和 Mo 等被悬挂在电解质中作为阳极。根据似二元体系 LiBO₂-LiF 和 LiBO₂-LaBO₃ 的低熔点组成以 La₂O₃、B₂O₃、Li₂CO₃ 和 LiF 为原料找到了具有较低熔点的熔盐体系。根据 X 射线粉末衍射, 该熔体是由 REBO₃、LiBO₂ 和 LiF 三个物相组成。

关键词: 硼化物 稀土硼化物 六硼化物 熔盐电解

引言

稀土六硼化物表现出不同的物理性质, 如超导体 YB₆, 典型一价金属性质的 LaB₆, 密排六方体系的 CeB₆, 价涨落体系的 SmB₆, 以窄间隔半导体为基础的异常磁性 EuB₆ 和非磁性窄间隔半导体 YbB₆, 等等。因此稀土六硼化物在许多领域具有重要用途。从而研究熔盐电解合成稀土六硼化物就显得十分必要。

本文阐述了利用已知的似二元体系的低熔点组成, 通过实验找到了具有较低熔点的由 LiBO₂、LaBO₃ 和 LiF 三个物相组成的熔盐体系, 因而能在较低的温度下电解合成稀土六硼化物, 取得了预期的实验结果。

实 验

一. 低熔电解质组成的确定

与本文有关的化合物的熔点为:

	LaBO ₃	LiBO ₂	LiF	La ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O
熔点(℃)	1660	845	847	2315	460	1730

由上列数据可知, 除 B₂O₃ 的熔点较低外, 其他化合物的熔点均在 800℃ 以上。从文献上一般能查到似二元体系的低熔点组成。对 LiBO₂-LiF 体系, 当 LiBO₂ 的含量为 77.3 wt%(64mol%) 时, 其低共熔点为 725℃ (熔体 A)^[1]; 对 LiBO₂-LaBO₃ 体系, 当 LaBO₃ 的含量为 79.9 wt%(50mol%) 时, 其低共熔点为 802℃ (熔体 B)^[1]。我们分别以熔体 A 和熔体 B 为组成原料, 按不同的配料比进行混合、熔融, 并测定各熔融物的熔化温度, 发现 77.5wt% 熔体 A+22.5wt% 熔体 B 组成的混合物具有较低熔点 700℃ (熔体 C), 100g 熔体 C 可

分解成 14.81g La_2O_3 +19.35g Li_2O +48.25g B_2O_3 +17.59g LiF 。实验中以 47.85g Li_2CO_3 代替 19.35g Li_2O 。在台秤上称取 14.81g La_2O_3 +47.85g Li_2CO_3 +48.25g B_2O_3 +17.59g LiF ，混合均匀后移入石墨坩埚中，在 800–900℃ 的高温炉中加热 3 小时，取出冷至室温称量，熔盐共重 99.90g，这说明 Li_2CO_3 已完全分解放出 CO_2 。称取 3g 熔盐研磨成粉末后做 X 射线粉末物相分析（表 1）。表 1 表明熔体 C 是由 LiBO_2 、 LaBO_3 和 LiF 三个物相组成的。因此，熔体 C 的实际组成是 64.43wt% LiBO_2 +17.98wt% LaBO_3 +17.59wt% LiF 。经多次测定，熔体 C 的比重为 2.4g/cm³。

二.熔盐电解合成 REB_6

根据上述研究结果，并将 La_2O_3 扩展为 RE_2O_3 后，按 14.81wt% RE_2O_3 +19.35wt% Li_2O +48.25wt% B_2O_3 +17.59wt% LiF 的配料比称取原料，实验中按 Li_2O 的需要量称取相应的 Li_2CO_3 。在 850℃ 熔融 2 小时后转移入石墨坩埚中，以石墨坩埚为阳极，金属铜棒为阴极，在 800℃ 下进行电解。在电流密度为 2.0–5.7A/cm² (2)，电压为 2.8–5.2V (2) 下电解若干小时。电极反应为：阴极： $4\text{La}^{3+}+24\text{BO}_2^-+84\text{e}^- \rightarrow 4\text{LaB}_6+48\text{O}^{2-}$ 阳极： $42\text{O}^{2-} \rightarrow 21\text{O}_2\uparrow+84\text{e}^-$ 总反应： $4\text{La}^{3+}+24\text{BO}_2^- \rightarrow 4\text{LaB}_6+21\text{O}_2\uparrow+6\text{O}^{2-}$

在阴极 La^{3+} 和 B^{3+} 被同时还原析出 LaB_6 ，在阳极释放出氧气。阴极产物用热的盐酸溶液浸洗、水洗和干燥后即得稀土六硼化物产品。据此我们进行了多次电解实验，现将其中 5 次的电解条件及结果列在表 2 中以供参考。

结 果 及 讨 论

一.产品的 X 射线物相分析

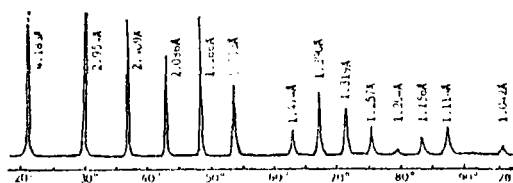


图 1 产品 LaB_6 的 X 射线粉末衍射图

Fig.1 X-ray powder diffraction of product LaB_6

图 1 是产品 LaB_6 的 X 射线粉末衍射图。图中共有 14 个衍射峰，现将图上读出的 14 个峰的 2θ 值列入表 3。根据公式 $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) 计算出的晶面间距 $d_{\text{测}}$ 也列入表 3。为了比较也将 LaB_6 卡片的 $d_{\text{卡}}$ 值列入表 3。此外，对粉末图指标化的结果和计算出的晶胞参数值也列入表 3。从表 3 可见 14 个衍射峰的 $d_{\text{测}}$ 值与 LaB_6 的 $d_{\text{卡}}$ 值是一一对应的，这说明产品是单相 LaB_6 。从粉末图指标化的结果可知产品 LaB_6 属于简单立方晶系。从图 1 可见第 1、2 和 5 三个峰的绝对强度值均超过 100，但没有出现其他物相的峰，从而复核了 LaB_6 的纯度。因为第 1、2 和 5 三个峰的绝对强度值超过 100，所以 2θ 角读数误差较大，计算晶胞参数时弃去这三

个峰的数据, 最终晶胞参数的平均值 $a=4.1667$ Å, 与文献值 4.1571 Å^[3] 只差约 0.01 Å.

二. 电解温度

从文献报导来看, 历来熔盐电解合成 LaB_6 多晶体的电解温度均为 $850-1100^\circ\text{C}$, 我们使电解温度降到 800°C . 对比之下, 硼热还原法合成 LaB_6 的温度则高达 1650°C .

三. 电解环境

在多数文献中, 熔盐电解合成稀土六硼化物都需在惰气保护下进行, 硼热还原法则需要在 $10^{-3}-10^{-4}$ mmHg 的真空中反应, 而我们是在对大气敞开的石墨电解槽中电解. 因此, 使本方法便于推广应用.

四. 阴极材料

以往人们多数是用石墨坩埚作为阴极, 致使产品中容易混入不易洗去的石墨杂质, 产品的纯度大受影响. 我们使用金属铜棒作为阴极, 阴极产物容易从电极上剥离, 其中的熔盐也容易洗净, 几乎不被石墨污染, 很易得到较高纯度的单相 REB_6 多晶体.

五. 产品的洗涤

以往人们在净化阴极产物, 洗涤和分离出产品时, 需用 AlCl_3 的盐酸溶液或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的硫酸溶液, 同时还要用价格较昂贵的浮选试剂如二碘甲烷、四溴乙烷等. 本方法所得到的阴极产物只要经盐酸浸洗、水洗和烘干后即可得到产品, 并可保证纯度在 99.9% 以上.

表 1 熔盐的 X 射线物相分析结果

Table 1 Results of Melt Phase Analysis by X-ray Diffraction

cards phases d		LaBO ₃	LiBO ₂	LiF
experiment				
2θ	d			
25.53	3.489	3.49		
26.44	3.371	3.38	3.36	
27.92	3.196		3.20	
30.60	2.921		2.923	
34.79	2.579		2.575	
35.12	2.555	2.553		
37.00	2.430	2.433	2.422	
37.59	2.393	2.394		
38.68	2.328		2.324	2.325
39.80	2.265		2.257	
41.58	2.172		2.174	
44.42	2.039	2.037	2.039	
45.02	2.014		2.004	2.013
46.60	1.949	1.947		
47.10	1.929	1.927	1.912	
48.72	1.869	1.869		
51.12	1.787	1.785		
51.70	1.768	1.768		
52.32	1.749	1.746	1.745	
57.92	1.592		1.593	
65.50	1.425			1.424

表2 电解条件及结果

Table 2 Electrolysis Conditions and Results

No.	wt. of melt	average current	electrolysis hours	wt. of REB ₆	current efficiency
1	54g	5.0A	5.60h	6.3g LaB ₆	62%
2	90g	5.5A	4.88h	6.1g LaB ₆	62%
3	161g	9.5A	7.33h	16.2g LaB ₆	64%
4	429g	20.0A	9.17h	25.6g LaB ₆	39%
5	100g	13.0A	5.77h	9.3g SmB ₆	33%

表3 产品 LaB₆ 粉末图的计算结果Table 3 Calculation of Product LaB₆ X-ray Powder Diffraction

No.	2θ(°)	$d_{\text{measuring}}$ (Å)	d_{card} (Å)	$\sin^2\theta$	Q	$h k l$	λ $a(\text{Å})$
1	21.24	4.183	4.15	0.03396	1	100	
2	30.26	2.954	2.94	0.06813	2	110	
3	37.32	2.409	2.396	0.1024	3	111	4.1697
4	43.37	2.086	2.078	0.1365	4	200	4.1696
5	48.80	1.866	1.860	0.1707	5	210	
6	53.82	1.703	1.696	0.2048	6	211	4.1687
7	63.06	1.474	1.470	0.2735	8	220	4.1658
8	67.37	1.390	1.385	0.3076	9	300, 221	4.1664
9	71.56	1.319	1.313	0.3418	10	310	4.1663
10	75.66	1.257	1.252	0.3762	11	311	4.1650
11	76.61	1.204	1.198	0.4098	12	222	4.1681
12	83.66	1.156	1.153	0.4448	13	320	4.1641
13	87.58	1.114	1.109	0.4789	14	321	4.1646
14	95.40	1.042	1.038	0.5471	16	400	4.1654

结 论

本文利用具有较低熔点的似二元低共熔物找到了由 LiBO₂、LaBO₃ 和 LiF 三个物相组成的熔盐体系。降低了电解温度，简化了电解环境和产品纯化操作。本文所提供的实验方法和结果，对熔盐电解法批量生产稀土六硼化物多晶体具有指导意义。

参 考 文 献

- (1) Petr Bohac et al., *High Temperature-High Pressures*, 12, 186 (1980).
- (2) 内田健治, 公开特许公报, 昭52-78799, 463 (1977).
- (3) Karl, E., Spear, *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, Volume 6-IV, ed. by Allen M. Alper, 112 (1976).

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF RARE EARTH HEXABORIDES BY MOLTEN SALT ELECTROLYSIS

SYNTHESIS OF REB_6 BY $REBO_3$ - $LiBO_2$ - LiF SYSTEM MOLTEN SALT ELECTROLYSIS

Shen Panwen Gong Yisheng Zhou Yongqia Lin Dongfeng

(Nankai University, Tianjin 300071)

In this paper, we report that single-phased REB_6 have been synthesized by the molten salt electrolysis of $REBO_3$ - $LiBO_2$ - LiF system mixtures at 800°C and in the atmosphere. The graphite crucible served as the double function of container and anode. A refractory metal rod, for example, Cu and Mo, etc., was suspended in the electrolyte to function as the cathode. The lower-melting-point fused-salt was found by using La_2O_3 , B_2O_3 , Li_2CO_3 and LiF as raw material according to the low m.p. composition of quasi-binary system, $LiBO_2$ - LiF and $LiBO_2$ - $LaBO_3$. The melt was consisted of three phases, $REBO_3$, $LiBO_2$ and LiF according to the X-ray diffraction.

Keywords: boride rare earth boride lanthanum hexa-boride
molten salt electrolysis