

研究简报

新铌酸盐化合物 $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 的合成

方亮* 张辉 吴伯麟 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

关键词: 铌酸盐 $K_2O-ZrO_2-Nb_2O_5$ 系统 助溶剂法
分类号: O614.512 $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 合成

一些铌酸盐晶体具有优良的非线性光学性质, 它们在激光倍频、电光调制、参量振荡、实时全息存贮等领域均具有潜在的广泛的应用前景, 因此新铌酸盐晶体的人工合成、结构及性能研究工作受到了重视^[1-4], 吴伯麟等曾报道了在 $K_2O-Cr_2O_3-Nb_2O_5$ 体系中存在一种新结构型化合物 $K_6CrNb_{15}O_{42}$ ^[4-6]。通过进一步研究, 我们在 $K_2O-ZrO_2-Nb_2O_5$ 系统中发现并合成了一种新化合物 $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$, 并利用助溶剂法获得了合适的单晶体。

1 实验部分

将摩尔比为 3 : 2 : 7 的分析纯 K_2CO_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 的混合料, 充分研磨, 混合均匀后放入铂坩埚中, 加热至 1200℃, 保温 48 小时进行高温固相反应, 可以获得纯的化合物多晶体。通过加入一定量的以 K_2CO_3 与 B_2O_3 为主的助熔剂, 升温至 1160℃, 恒温 6 小时, 待原料充分熔化后, 再以 $5^\circ C \cdot h^{-1}$ 的速率降温至 900℃, 停炉, 样品随炉冷却到室温, 取出用热水浸泡除去助熔剂, 即可得到淡黄色的六方片状的单晶体。晶体尺寸可达 $2 \times 2 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 。整个合成实验的气氛均为空气。

使用 SX-40 型扫描电镜 (SEM)、体视显微镜及偏光显微镜, 对晶体的形态及光学性质进行了研究。使用比重瓶法测定了化合物晶体的密度, 所用介质为乙醇。同时研究了晶体在几种不同溶剂中的溶解性。

采用化学分析法及电子探针元素定量分析法 (EPMA) 分别测定了化合物的成份, 所用仪器为 JCXA-733 型电子探针微区分析仪, 同时测定了化合物单晶样品中各元素的面分布。使用 TAS-100 热分析仪 (DTA) 研究了化合物的热性质。

固相反应产物的 X 射线衍射物相分析在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行, 条件为: $CuK\alpha$ 辐射, 石墨单色器, 工作电压 40kV, 工作电流 150mA, 步长 0.01° 。选择合适的单晶体, 用 Rigaku RASA-5RP 强功率转靶四圆单晶衍射仪进行了初步的晶体结构分析。

收稿日期: 1997-10-20。 收修改稿日期: 1998-03-25。

国际衍射数据中心 (ICDD) 资助项目 (No. 95-04)。

* 通讯联系人

第一作者: 方亮, 男, 27 岁, 博士生, 研究方向: 无机材料合成。

2 结果与讨论

该化合物晶体淡黄色透明,难溶于水、盐酸、硫酸及硝酸,说明该化合物在酸性环境中比较稳定。该化合物可溶于热的浓硫酸与硫酸铵的混合液,同时可熔融于 KOH 及 NaOH 中。

将固相的反应得到的化合物多晶体和通过助熔剂法稳定生长出的单晶体,分别经化学分析及电子探针(EPMA)定量分析、化学分析中 Zr、Nb 采用重量法进行测定,K 采用原子吸收光谱法进行测定。综合测试结果(见表1),可以确定该化合物的化学式为 $K_5Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 。其中 Zr 的含量仅在极小范围内(化学分析误差范围)波动,从而确定这是一种成分确定的化合物,该结果已为结构分析结果所证实。

表1 化合物的成分定量分析结果

Table 1 Results of Quantitative Analysis of Elements

methods	mole ratio $K:Zr:Nb$	chemical formula
chemical analysis	5.98 : 2.00 : 14.06	$K_{5.98}Zr_2Nb_{14.06}O_{42.11}$
EPMA	6.04 : 2.00 : 13.98	$K_{6.04}Zr_2Nb_{13.98}O_{42.37}$

在晶体的 TEM 分析中,未观察到出溶物和胶体分散物。EPMA 元素面分布测试显示,在化合物晶体的表面和断面上 K、Zr、Nb 均匀分布。体视显微镜及偏光显微镜观察显示,该化合物晶体为均一的物相,晶体形态为六方薄片状,平行消光,一轴晶负光性,其红光折射率均大于 2.20。

差热分析(DTA)及淬冷实验表明,该化合物为一致熔化合物,熔点为 1230℃,晶体的生成温度范围为 950-1230℃。

X 射线四圆单晶衍射仪测得 $K_5Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 晶体为六方晶系,空间群 $P6_3/mcm$,晶胞参数 $a = 0.91607(4)$ nm, $c = 1.21336(8)$ nm, $V = 0.88182$ nm³, $Z = 1$,理论密度 4.499 g/cm³ 与比重瓶法所测得密度 4.490 g/cm³ 相一致。其结构与新化合物 $K_5CrNb_{16}O_{42}$ 极为相似^[1],可以看成由两种 $[NbO_6]$ 八面体组成(见图1)。一种 $[NbO_6]$ 的每一个八面体均与另外两个八面体共边,形成六个八面体组成的六元环,环中相邻的八面体以相互错开半个八面体高的形式共边,环内由 12 配位的 K^+ 及另外一种 $[NbO_6]$ 八面体相连,整个结构由这种八面体六元环沿 c 轴共顶角堆积而成。单胞中十二个 $[NbO_6]$ 八面体有 1/6 的铌被 Zr^{4+} 取代形成两个 $[ZrO_6]$ 八面体,因此可将 $K_5Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 表示为结晶化学式 $K_5(Zr_2Nb_{14})O_{42}$ 。

在上述晶胞参数基础上,对其 X 射线粉晶衍射谱进行指标化,仅 001 及 hkl 当 l 为奇数时消光,全部衍射线均可被较好地指标,从而进一步证实由固相反应所得产物是 $K_5Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 的纯相。给出了指标的 X 射线粉晶衍射数据列于表2,该 X 射线粉晶衍射数据经单晶硅粉内标校

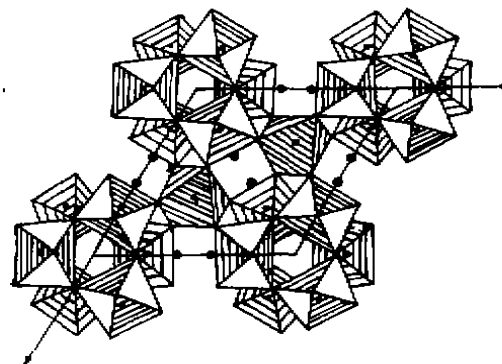


图1 $K_5Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 的晶体结构沿 c 轴投影
Fig. 1 Projection of $K_5Zr_2Nb_{14}O_{42}$ along c -axis

正并由步进扫描而获得。

表 2 $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$ 的 X 射线粉晶衍射数据
Table 2 X-ray Powder Diffraction Data for $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$

d (10^4 nm)	I/I_0	hkl	d (10^4 nm)	I/I_0	hkl	d (10^4 nm)	I/I_0	hkl
7.9434	12	100	1.9924	15	223	1.3818	5	227
6.0748	76	002	1.9841	20	400	1.3635	6	334
4.2897	32	111	1.9590	12	106	1.3614	5	317
3.9694	42	200	1.8861	6	215, 412	1.3440	10	424
3.8585	32	112	1.8494	16	116	1.2924	5	335
3.3215	35	202	1.8279	16	224	1.2896	5	514
3.0336	100	113	1.7992	9	321	1.2553	6	327
3.0007	41	210	1.7815	25	314	1.2487	6	318
2.9118	47	211	1.7438	8	322	1.2483	5	506
2.8352	28	104	1.7312	20	410	1.2184	6	336
2.6893	15	212	1.6652	19	412	1.2137	7	00 10
2.6453	22	300	1.6602	40	404, 323	1.2122	8	604, 10 10
2.5309	21	114	1.6217	14	117	1.1717	7	524
2.4239	10	302	1.5157	19	226	1.1601	7	20 10
2.4107	15	204, 213	1.4993	15	420	1.1589	8	613
2.2913	7	220	1.4900	5	108	1.1455	7	337
2.2517	7	221	1.4804	5	332	1.1253	6	442
2.1658	7	311	1.4249	6	510	1.1002	7	620
2.0214	21	006	1.4161	17	406			

参 考 文 献

- [1] Monica Lundberg, Margareta Sundberg *J. Solid State Chem.*, **1986**, **63**, 216.
- [2] Nobuhiro Kumada, Nobukazu Kiinomura, Wang Ruping, et al *Mat. Res. Bull.*, **1994**, **29**, 41.
- [3] HAN Zhao-Zhong(韩兆忠), SHUN Da-Liang(孙大亮), YANG Zhao-He(杨兆荷) et al *Guoshanyan Xuebao(J. Chinese. Ceramic. Soc.)*, **1993**, **21**(4), 376.
- [4] WU Bo-Lin(吴伯麟), YUAN Run-Zhang(袁润章), LU Qin-Xue(卢钦学) *Guoshanyan Xuebao(J. Chinese. Ceramic. Soc.)*, **1990**, **18**(5), 476.
- [5] WU Bo-Lin(吴伯麟), YUAN Run-Zhang(袁润章), YAO Xou-Ming(姚秀明) *Guoshanyan Xuebao(J. Chinese. Ceramic. Soc.)*, **1990**, **18**(6), 565.
- [6] WU Bo-Lin et al *Zeitschrift für Kristallographie*, **1992**, **205**, 56.

THE SYNTHESIS OF A NEW NIOBATE COMPOUND $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$

FANG Liang ZHANG Hui WU Bo-Lin YUAN Run-Zhang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis
and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

A new niobate compound $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$ was synthesized by solid state reaction for the first time. The chemical compositions, crystal structure, optical property, solubility, density and melting point of the new compound were characterized by EPMA, TEM, XRD, DTA and so on. $K_6Zr_2Nb_{14}O_{42}$ crystallizes the hexagonal system with unit cell parameters $a = 0.91607(4)$ nm, $c = 1.21136(8)$ nm and space group $P63/mcm(193)$, $Z = 1$.

Keywords: niobate $K_2O-ZrO_2-Nb_2O_5$ system flux method