

$\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 肝二元系相图*

梁敬魁 刘宏斌 张孙民¹⁾ 许德宗²⁾
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文用粉末固态烧结法、水溶液蒸发法和熔融法对 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 系统可能存在的二元化合物进行合成。二元化合物 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 属单斜晶系；简单单斜布喇菲点阵。 $a = 11.127 \text{ \AA}$, $b = 11.092 \text{ \AA}$, $c = 8.243 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 30'$, $z = 4$ ，并确定其存在的成份范围和条件。同时测定了 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 系统平衡态与降温时亚稳态的相图。

一、引言

LiIO_3 有四个相^[1-5]，其中 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的空间群为 $P6_3^{[6,7]}$ ，具有优良的非线性光学和压电性能，是良好的激光倍频材料和高效的超声换能探头材料^[3,8,9]，目前能够用水溶液法生长出大块光学品位高的优质单晶体^[10,11]。 KIO_3 至少存在五个相，室温下的空间群为 $P1$ ，它除了具有良好的非线性光学性能外，还表现出很强的压电效应和电光效应^[12-15]；但目前还不能生长出大块的优质单晶体。 LiIO_3 与 KIO_3 所有相的点群都不相同，同时 Li^+ 与 K^+ 的离子半径相差很大，因而形成固溶体显然是很困难的。文献 [16] 与 [17] 分别对 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系统在 25°C 与 50°C 的溶解度进行了测量，但他们关于化合物 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 衍射数据的报道是相互矛盾的。同时， $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 二元系的相图和二元化合物的相变及其性能，还未见有人探讨过。因而我们对 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 二元系进行了进一步的研究。

本文用粉末烧结、水溶液蒸发、高温熔融等方法合成了 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 二元系所可能存在的二元化合物，用 X 射线衍射进行物相分析，用微差热分析法和高温衍射研究其相图和相变。

二、样品的制备及 X 射线物相分析

为了探索 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 系统可能存在新相的合成条件，我们分别用固态粉末烧结法、水溶液蒸发法及熔融法合成试样。

1. 固态烧结法 我们将 LiIO_3 , KIO_3 分别研细，用 300 目筛网过筛，按不同成份配比经均匀混合后，分别把试样压成圆饼。考虑到在 230°C 与 210°C， LiIO_3 与 KIO_3 要发生

* 1977 年 10 月 10 日收到；1978 年 12 月 25 日收到修改稿。

1) 2) 四川大学物理系学生，1976 年毕业实践参加过此项工作。

相变, 为了比较 LiIO_3 与 KIO_3 的不同物相对合成二元化合物的影响, 将试样置于高纯 Al_2O_3 坩埚中, 分别于 $380 \pm 5^\circ\text{C}$ 烧结 60 小时和 240 小时, 及 $200 \pm 5^\circ\text{C}$ 烧结 800 小时。

考虑到碘酸盐容易分解和挥发, 我们还分别将试样在敞口和密封在未抽真空的玻璃管中加以比较。烧结前后的称量结果表明: 无论是封口还是敞口烧结, 在上述烧结温度和时间的条件下, 试样的失重均不超过 1%, 烧结后的样品用 X 射线物相分析也无差异。试样表面略呈咖啡色, 它表明可能有微量碘的析出, 但在 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照片上没有观察到。

2. 水溶液蒸发法 为了探讨新相用水溶液法生长的可能性, 我们将在 380°C 烧结的试样和按相同配比成份的 LiIO_3 , KIO_3 分别溶于去离子的蒸馏水中, 在 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ 的烘箱中, 慢蒸发烘干, 在 $30\text{--}36\text{ mol \% KIO}_3$ 的成份范围内所得到的样品为无色透明小晶体的丛生。

3. 熔融合成法 为了探明在熔态 KIO_3 与 LiIO_3 相互作用的情况, 将二者按不同配比混料压饼后密封在未抽真空的玻璃管中, 加热至熔化, 其熔化温度随 KIO_3 含量的增加而升高。在样品熔化 5—10 分钟后, 由空气淬火而获得试样。用这种方法获得的试样呈深黄色, 同时其表层气孔多, 这可能由于熔化所需的温度高, 致使出现化学分解, 因而产生气泡所致。

用上述三种方法所获得的试样, 用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式照相机进行物相分析, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 样品厚度约为线吸收系数的倒数, 所得结果列于表 1 中。

表 1 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 质二元系不同合成条件所形成的相组分

成份 mol \% KIO_3	固态粉末烧结		水溶液蒸发		熔融法	
	粉末压饼 380°C 烧结		380°C 烧结合成好的样品	按不同配比的原料溶于水		
	60 小时	240 小时				
0	β	β	α	α	α	
5	$\beta + X$	$\beta + X$	$\alpha + X$	$\alpha + X$	$\alpha + X$	
12	$\beta + X$	$\beta + X$	$\alpha + X$	$\alpha + X$	$\alpha + X + K$	
15	$X + \beta$	$X + \beta$	$\alpha + X + K$	$X + \alpha$	$X + \alpha$	
22	$X + \beta$	$X + \beta$		$X + \alpha$	$X + \alpha$	
29	$X + \beta$	$X + \beta$		$X + \alpha$	$X + \alpha$	
30	X	X	$X + \alpha + K$	X	X	
33	X	X		X	$\alpha + K + X$	
36	X	X		X		
40	$X + K$	$X + K$	$X + K + \alpha$	$X + K$	$\alpha + K + X$	
41	$X + K$	$X + K$		$X + K$	$X + K$	
50	$X + K$	$X + K$	$K + \alpha + X$	$X + K$	$K + \alpha + X$	
60	$X + K$	$X + K$	$K + \alpha + X$	$X + K$	$K + \alpha + X$	
70	$K + X$	$K + X$	$K + \alpha + X$	$K + X$	$K + \alpha$	
85	$K + X$	$K + X$	$K + \alpha + X$	$K + X$	$K + \alpha$	
95	K	K	K	K		
100	K	K	K	K	K	

注: α 表示 $\alpha\text{-LiIO}_3$, 空间群 $P6_3$; β 表示 $\beta\text{-LiIO}_3$, 空间群 $P4_2/n$; X 表示这个系统所形成的新相, 按其存在的成份范围, 可用化学式 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 来表示; K 表示 KIO_3 , 属畸变的钙钛矿型结构。

从表 1 可以得出如下结论：

1. 用固态粉末混匀压饼烧结时，从不同温度、不同时间的烧结中可以看出：380℃ 烧结 60 小时，其反应已足达到平衡；而 200℃ 烧结 800 小时，其反应并未达到平衡，只部分形成新相 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 。这足以说明：无论是 $\alpha\text{-LiIO}_3$ ，还是 $\beta\text{-LiIO}_3$ 与 KIO_3 的高温三角相或是单斜相烧结时都生成同一新相 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 。根据 X 射线相消失法观察结果， $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 单相范围的成份约为 30—36 mol%。根据不同成份的 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的面间距 d 值相差极小的情况来判断， $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 只存在于理想成份附近的窄小区域内。同时，实验表明： LiIO_3 含量偏多，则较容易形成新相。

2. 水溶液蒸发烘干后的试样进行物相分析，从所得结果中可以看出：无论是用所形成的二元化合物 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 溶于水中，还是用 LiIO_3 和 KIO_3 按相同的化学配比溶于水中，二者蒸发烘干后，同一成份所得结果相同。这表明新相在水溶液中的状态与 LiIO_3 和 KIO_3 在水溶液中的状态相同，即同样是以 Li^+ , K^+ , IO_3^- 离子形式存在于水中的。所以也可以把 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 看成是离子晶体。预计在水溶液体系中 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的溶解度最小，结合力最强。因而可以采用水溶液法生长 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 单晶体。

3. 熔融急速冷却的样品，经 X 射线分析结果表明：在这种情况下只能获得少量的 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 相或根本得不到 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 化合物。与固态烧结情况相同， KIO_3 含量偏少，则较容易形成 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 。从这一结果可以认为：从熔态用提拉法生长 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 晶体是存在困难的。

4. 无论是封管固态烧结，还是敞口在 380℃ 或 200℃ 的固态烧结，其失重都不超过 1%，同时从它与水溶液蒸发法所得结果相同这一情况来看， $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 体系在熔点以下长时间烧结，并未发生分解现象。

三、 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 质二元系相图

$\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 二元系相图用国产 CR-G 型微差热分析仪测量。Pt-PtRh 电偶，Pt 坩埚， Al_2O_3 作为中性体，升降温速度分别采用过 20℃/分，10℃/分，5℃/分，2℃/分。结果表明：升温速度对所得结果影响不大。当降温速度慢于 2℃/分，第二次升温所得结果可基本上重复第一次的结果。但如果降温速度快于 5℃/分时，则第一次升温所得结果与以后各次所得结果不同，同时相变点温度比以后各次都高，而以后各次升降温所得结果则基本上相同。差热分析后的样品经 X 射线物相分析表明：降温速度快于 5℃/分时，大部分样品都包含有 LiIO_3 , KIO_3 , $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 三个相或 LiIO_3 , KIO_3 两个相，这说明它们未达到平衡状态。同时各个相的含量与降温速度和样品成份有关。降温愈快，试样中 KIO_3 含量愈多时，形成二元化合物 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 愈困难，愈不容易达到平衡。

图 1 是 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 二元系相图，是用固态烧结法和水溶液蒸发法所得样品第一次升温时的结果。每一成份取三次以上测量结果的平均值，其准确度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。我们认为：第一次升温所得的结果可表示 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 二元系接近平衡态的相图。考虑到升温过程可能存在过热现象，因而所测得的相变点可能略为偏高。

还必须指出：对于用水溶液蒸发法所得的含 KIO_3 超过 30 mol% 的试样，当第一次升

温时,在385°C上下有一微小的先收热后放热的热效应,用固态烧结法所得试样则没有这种现象。估计这可能是由于水溶液蒸发法所得样品中残存有微量的 LiIO_3 与 KIO_3 (也许是量微,在X射线物相分析中没有发现),升温到385°C上下起反应所致。这个热效应并不意味着是 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的相变,因而在相图中没有标出。

从图1可见:这个系统所形成的二元化合物 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 是包晶反应的产物。液相与 KIO_3 形成包晶反应,包晶反应的温度为 405°C。 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 与 KIO_3 形成共晶反应,共晶线温度为 395°C。我们用 Guinier-Lenné 高温透射单色聚焦照相机对 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的相变问题进行了研究,其升温速度约为 1.5 °C/分,照相底片的走速为 10—15 mm/小时。光源用 RU-1000 转动靶 X 射线机,管压 50 kV,管流 800 mA, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。所得结果表明:在固态不发生任何相变,它一直稳定存在于包晶反应温度 405°C 以下。如试样熔化后再降温凝固,如同 LiIO_3 ^[1],则所得结果十分复杂,它与降温速度以及熔解温度等热经历有关。

我们还用 DT-2A 型热分析仪的热天平测量了 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的热失重。结果表明,在包晶反应温度以下观察不到热失重现象,在包晶反应温度才观察到微量损失,并随温度的升高而失重逐渐增加,当温度升至 500 °C 时,其重量损失可达到 5%。

二元化合物 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的面间距 d 值,文献 [16] 与 [17] 所报道的结果存在明显的矛盾。由于 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 从水溶液中自发结晶所得的多系孪生晶体,我们用半径为 335mm 的 SG-9R 测角仪对 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 晶体进行 X 射线粉末衍射分析, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波片, 光源是 RU-1000 转靶 X 射线机, 输出功率为: 50kV, 800mA. 狹缝系统为: 当 2θ 在 90—139° 时使用 $(1/2)^{\circ}, (1/2)^{\circ}, 0.15\text{mm}$; 2θ 为 8—90° 时, 使用 $(1/6)^{\circ}, (1/6)^{\circ}, 0.15\text{mm}$; 因而具有较高的分辨率和灵敏度。用 Guinier-de Wolff 单色聚焦相机照相, 在所观察到的衍射角范围内, 所得的结果与衍射仪所得的结果相同。图2是 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 用 Guinier-de Wolff 相机所摄的室温照片。用点阵常数¹⁾ $a = 11.127 \text{ \AA}$, $b = 11.092 \text{ \AA}$, $c = 8.243 \text{ \AA}$, $\beta =$

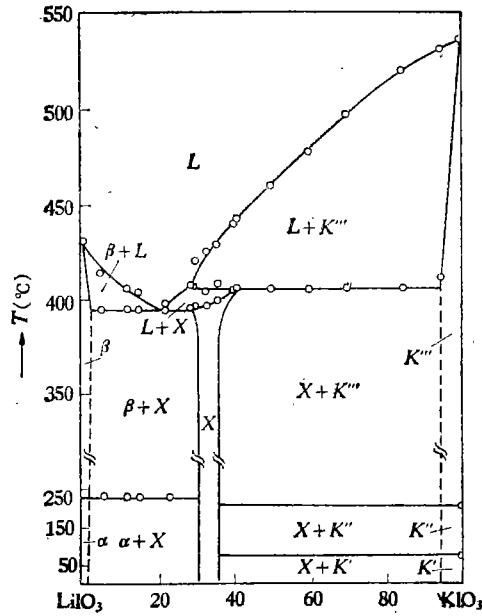


图1 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 原二元系平衡态相图

$K' \text{---} \text{KIO}_3, 74 \text{---} 15^\circ\text{C}; P1$ 三斜; $K'' \text{---} \text{KIO}_3, 209 \text{---} 74^\circ\text{C} Cm$ 单斜; $K''' \text{---} \text{KIO}_3$ 熔点 $\text{---} 209^\circ\text{C} R3m$ 三角



图2 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的室温 Guinier de Wolff 衍射照片

1) 傅正民同志曾提供过用单晶测得的点阵常数。

110°30'，可以指标化全部衍射线，与 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 的点阵常数相近^[19]。对于大部分衍射线 $\sin^2 \theta$ 的计算值与实验观察值的差异不超过 0.0005，对于个别衍射线也没超过 0.0010，可以认为衍射线的计算值与观察值是符合得很好的。因此 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 晶体属单斜晶系。由于衍射线的重叠，难以确定其空间群。从衍射线的消光规律来看，它是简单单斜布喇菲点阵。用比重瓶测得 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的密度为 4.15 g/cm³，所以每个单胞含有四个化合式量。

根据我们所得的结果，文献[17]所列的面间距 d 值显然是错误的。文献[16]所报道的 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 的面间距数据也是不正确的，它不但分辨率与灵敏度差，同时其所分析的试样，我们认为可能是二相的混合物。特别是 $d = 8.89 \text{ \AA}$ 的那条衍射线，显然不是 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 所应有的衍射线。

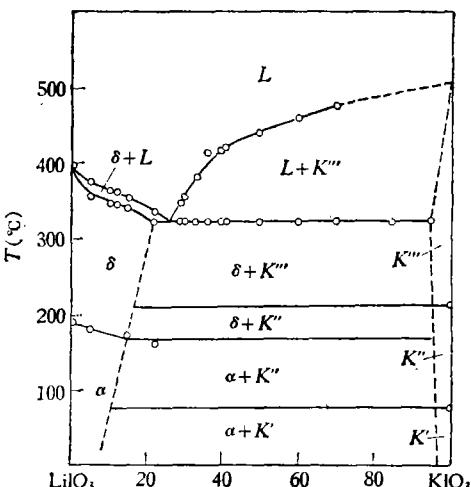
关于 LiIO_3 的相变，我们已进行过研究^[1]。虽然升温过程在固态有两个相变热效应，即 $\alpha \xrightarrow[\text{收热}]{250^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow[\text{放热}]{300^\circ\text{C}} \beta$ ，但由于 γ 相是亚稳相，因而在图 1， $\text{LiIO}_3-\text{KIO}_3$ 二元系平衡态相图上虽有热效应而没有标出。

我们用微差热分析和高温衍射研究了 KIO_3 的相变，在差热分析曲线上发现在 74°C 与 209°C 有两个可逆的一级相变点，209°C 的相变点是以前用热学分析法所没有发现的^[12-15,18]。在 Guinier-Lenné 高温单色透射聚焦照片上也能观察到部分衍射线——由畸变的钙钛矿型结构而产生的劈裂线，当温度超过 74°C 时，特别是高角度劈裂线变得明锐而清晰。当温度超过 210°C 时，有部分劈裂双线又合为一条。这都表明 KIO_3 的结构随温度而变化。即 $P1 \xrightleftharpoons[74^\circ\text{C}]{Cm} \xrightleftharpoons[209^\circ\text{C}]{R3m}$ 。

图 3 $\text{LiIO}_3-\text{KIO}_3$ 质二元系冷却过程的亚稳相图

图 3 是降温冷却时所得的结果，它表示 $\text{LiIO}_3-\text{KIO}_3$ 二元系从熔态冷却时的亚稳态相图，属共晶体系。亚稳定的液相线、固相线和共晶线远比平衡态的低。亚稳定的共晶线温度为 322°C。图中的 δ 相是 LiIO_3 从熔态凝固时所形成的一组不同于 α ， β ， γ 相的亚稳定新相^[1]。在相同的情况下，生成含 KIO_3 的 LiIO_3 亚稳固溶体，比生成含 LiIO_3 的 KIO_3 亚稳固溶体容易。对于含 KIO_3 超过 70 mol% 的所有试样，升温熔化温度超过 500°C，熔化后冷却均在 456°C 观察到有一放热峰，同时冷却至室温没有其他任何热效应。我们认为在这种情况下试样发生分解，这一点已被熔化后残留物的 X 射线物相分析所证实。因而无法测定含 KIO_3 量超过 70 mol% 试样降温时的亚稳凝固点，在图 3 中用虚线延伸以示之。但如果升温超过包晶反应温度 405°C，低于 500°C 即行降温，则包括 95 mol% KIO_3 试样，都可以观察到亚稳定的共晶反应温度 322°C 的热效应。

后记 最近我们读到关于 $\text{RbIO}_3 \cdot 2\text{LiIO}_3$ 晶体结构的报道^[19]， $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 属单斜晶系， $a = 8.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ， $b = 11.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ， $c = 11.09 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ， $\gamma = 112 \pm 1^\circ$ ，每单胞含四个化合式量，其空间群为 $P2_1/b$ ，作者用单晶，根据 890 个非零的衍射数据，测定了



全部的原子位置, $R = 0.085$.

Li₂K(IO₃)₃ 与 Li₂Rb(IO₃)₃ 的 Guinier-de Wolff 单色聚焦粉末衍射照片衍射线一一对应, 点阵常数相近, 足见它们是属于同晶型的结构; Li₂K(IO₃)₃ 必然也是 $P2_1/a$, 具有对称中心.

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究组, 物理学报, **26** (1977), 199.
- [2] F. Herlach, *Helv. Phys. Acta.*, **34** (1961), 305.
- [3] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [4] T. Umezawa *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 417.
- [5] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 469.
- [6] A. Rosenzweig *et al.*, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [7] А. Эмирлиев и др., *Кристаллография*, **18** (1973), 1177.
- [8] A. W. Warner *et al.*, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **47** (1970), 791.
- [9] 北京钢铁研究院探伤组, 物理学报, **25** (1976), 82.
- [10] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理, **1** (1972), 28.
- [11] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究小组, 物理学报, **24** (1975), 91.
- [12] S. A. Hamid, *Z. Krist.*, **137** (1973), 412.
- [13] U. Helg, *Z. Krist.*, **131** (1970), 241.
- [14] G. R. Crane, *J. Appl. Cryst.*, **5** (1972), 360.
- [15] E. Salje, *Z. Krist.*, **136** (1972), 135.
- [16] Р. М. Шкловская и др., *Ж. неор. хим.*, **20** (1975), 783.
- [17] Л. А. Азарова и др., *Ж. неор. хим.*, **18** (1973), 2559.
- [18] Náray-Szabo *et al.*, *Acta Cryst.*, **14** (1961), 791.
- [19] В. Р. Калинин и др., *Координ. хим.*, **4** (1978), 444.

THE PHASE DIAGRAM OF THE PSEUDO-BINARY SYSTEM LiIO₃-KIO₃

LIANG JING-KUI LIU HONG-BIN

ZHANG SUN-MIN XU DE-ZONG

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The compound Li₂K(IO₃)₃ in the system LiIO₃-KIO₃ has been synthesized by means of the solid state sintering and evaporation from aqueous solution. Crystal Li₂K(IO₃)₃ belongs to the monoclinic system, the lattice parameter being $a = 11.127 \text{ \AA}$, $b = 11.092 \text{ \AA}$, $c = 8.243 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 30'$. There are four formula units per unit cell.

The possible equilibrium phase diagram and metastable phase diagram of the LiIO₃-KIO₃ system have been determined by X-ray diffraction analysis and micro-differential thermal analysis.