

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.873.273

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$

© 2007 г. Ж. Г. Базарова*, А. И. Непомнящих**, А. А. Козлов***, В. Д. Богдан-Курило***,
Б. Г. Базаров*, А. К. Субанакон*, Р. В. Курбатов****

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

**Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

***Ангарский электролизный химический комбинат

****Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 22.02.2007 г.

Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа изучена система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области, построены изотермические разрезы системы при 500–550 и 650–700°C. Установлено образование сложных боратов: при 500–550°C образуются сложные бораты $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ и LiMgBO_3 , при 650–700°C – наряду с LiMgBO_3 новая фаза $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_5$. Борат состава $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ существует в интервале температур 500–600°C.

В последнее десятилетие резко возрос интерес к боратам, что обусловлено, во-первых, своеобразием их кристаллохимии, которая по своему богатству и разнообразию свойств ничуть не уступает кристаллохимии силикатов, во-вторых, – перспективностью боратов как материалов для нелинейной оптики ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, LiB_3O_5 и т.д.) и для дозиметрии ионизирующего излучения (MgB_4O_7 и LiB_4O_7), основанное на явлении термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Основными элементами бор-кислородных каркасов являются тригональные BO_3^{3-} и тетраэдрические группировки BO_4^{5-} , поликонденсация которых приводит к образованию островных, цепочечных, слоистых и трехмерных каркасных структур.

Наиболее распространенными “детальями” каркасов являются плоская шестичленная группировка $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ и неплоские шестичленные полианионы $\text{B}_3\text{O}_7^{5-}$ и $\text{B}_3\text{O}_8^{7-}$. Сшивка этих группировок кислородными вершинами приводит к образованию широких топологических построений борокислородных структур. Из-за трудностей упаковки простейших строительных элементов в более сложные каркасы среди боратов распространены ацентрические решетки, перспективные для получения полифункциональных материалов.

Известен борат MgB_4O_7 , который благодаря термолюминесцентным свойствам находит применение как основа получения детекторов ионизирующего излучения. Борат магния образуется в системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Активатором для MgB_4O_7 является диспрозий или диспрозий-литий. Несмотря на перспективность использования боратов как функциональных материалов, исследования сложных боратов ограничены.

В связи с этим целью данной работы является изучение фазовых равновесий в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$, как основы поиска и синтеза новых полифункциональных (нелинейно-оптические, термолюминесцентные и ионопроводящие) боратов.

Фазовые равновесия в граничных системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ изучены подробно.

В двойной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [1, 2] обнаружено девять промежуточных соединений составов $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 1 : 2, 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4$ и $1 : 5$. Из перечисленных соединений $1 : 1$ (LiBO_2) и $1 : 2$ ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) плавятся конгруэнтно при 849 и 917°C соответственно. Бораты $3 : 1, 3 : 2, 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4$ и $1 : 5$ плавятся инконгруэнтно при 715, 700, 864, 834, 615 и 475°C соответственно, а фаза $2 : 1$ существует в интервале температур 600–645°C. Эвтектики в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ содержат 53 и 74 мас. % B_2O_3 и плавятся при 650 и 832°C соответственно. Следует отметить, что по данным [3] образуется борат $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ [3], а по данным [1, 2] – $\text{Li}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ [1, 2], существующий в интервале температур 820–864°C; мы использовали последние данные.

В системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ образуются три бората: MgB_4O_7 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [4].

В тройной оксидной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ образуются бораты LiMgBO_3 [5] и $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ [6], а по данным [3] – наряду с LiMgBO_3 образуется соединение $\text{Li}_{2,45}\text{Mg}_{0,3}\text{BO}_{3,025}$, и существование бората состава $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ не подтверждается.

Нами было предположено, что фаза $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ существует в ограниченном интервале температур до 650°C, чем и можно объяснить то, что авторами работы [3] не обнаружено образование этого соединения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Кроме того, при 700°C, вероятно, в системе плавится тройная эвтектика, и при кристаллизации расплава возможно об-

разование метастабильной фазы. Соединение $\text{Li}_{2,45}\text{Mg}_{0,3}\text{BO}_{3,025}$ обнаруживается только при закалке образца [3]. Из-за разноречивости литературных данных система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ изучена нами при температурах 500–550° и 600–650°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали H_3BO_3 (ос. ч. 12–13), MgO или MgCO_3 (ч.) и Li_2CO_3 (х. ч.). Взаимодействия в системе изучали методом твердофазных реакций в интервале температур 500–650°С до появления жидкой фазы. Отжиг образцов проводили в муфельной печи с программным охлаждением. Общая продолжительность отжига составляла 10 сут. Фазообразование в системе изучали методом “пересекающихся разрезов”, выявленные квазибинарные разрезы исследовали через 5–10 мол. %, а в области соединения – через 1,5–2 мол. % многостадийным отжигом в интервале температур 500–650°С с промежуточными перетираниями. Достижение равновесия контролировали рентгенографически.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на термоаналитической установке оригинальной конструкции, позволяющей снимать кривые нагревания и фиксировать тепловые эффекты до 1000°С.

В результате РФА образцов, составы которых отвечали точкам пересечения всех возможных разрезов, и с учетом образующихся двойных и тройных оксидных соединений построены изотермические разрезы систем, представленные на 1 и 2.

Субсолидусное строение фазовых диаграмм изученной системы различается, что обусловлено термической устойчивостью двойных и тройных фаз.

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 500–550°С образуются устойчивые двойные фазы, представленные на рис. 1, в этих же условиях установлено существование тройных фаз $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ и LiMgBO_3 . Изотермическое сечение системы при 500–550°С характеризуется 16 квазибинарными разрезами, делящими систему на 15 треугольников, и двумя тройными фазами: $S_1 - \text{LiMgBO}_3$ (1 : 2 : 1) и $S_2 - \text{LiMgB}_2\text{O}_5$ (1 : 1 : 1) (рис. 1). При повышении температуры до 650°С в системе наблюдается устойчивое соединение LiMgBO_3 , и наряду с ним в точке, отвечающей составу (2 : 1 : 1) (рис. 2), образуется новое тройное соединение приблизительного состава $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$, существование которого подтверждено рентгенографически. Возможно, это соединение обладает областью гомогенности. Его точный состав будет уточнен на монокристаллах. Двойные фазы 2 : 1 и 1 : 4 при 650°С не принимают участия в равновесии.

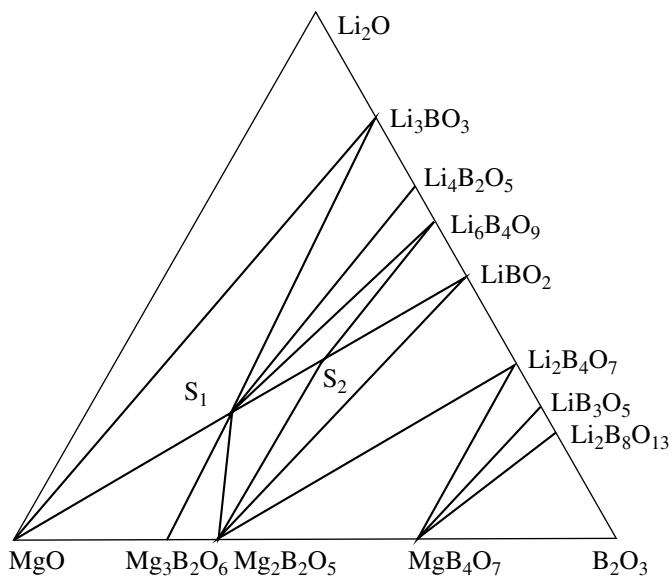


Рис. 1. Изотермическое сечение системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 550°С. Сплошные линии – квазибинарные сечения. S_1 – соединение состава LiMgBO_3 (1 : 2 : 1), S_2 – соединение состава $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ (1 : 1 : 1).

Изотермическое сечение системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 600–650°С разбивается четырнадцатью квазибинарными разрезами на 13 треугольников сосуществующих фаз. Сравнительный анализ результатов исследования данной работы и работы [3] показывает, что в [3] система была отождествлена при темпера-

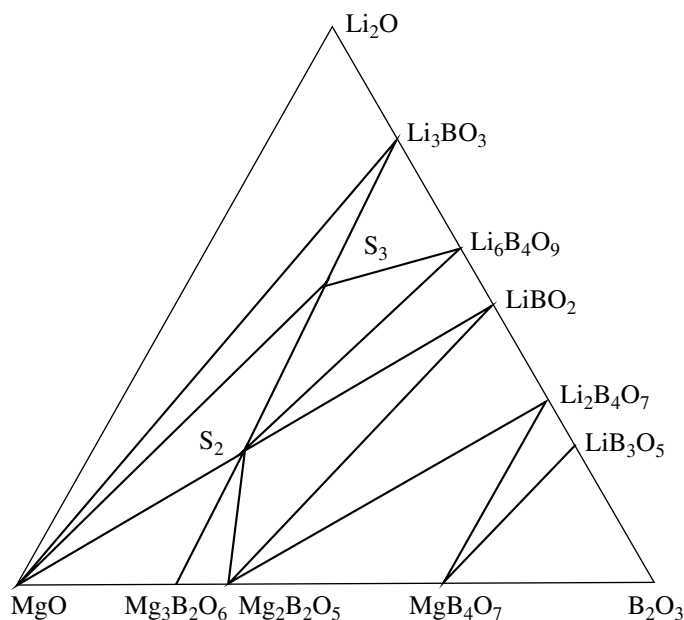


Рис. 2. Изотермическое сечение системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 650°С. Сплошные линии – квазибинарные сечения. S_1 – соединение состава LiMgBO_3 (1 : 2 : 1), S_3 – соединение приблизительного состава $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$ (2 : 1 : 1).

туре 650–800°C без учета устойчивости двойных и тройных оксидов, поэтому не был обнаружен борат $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$, существующий до 600°C, и соединение $\text{Li}_{2.45}\text{Mg}_{0.3}\text{VO}_{3.025}$ выявлено только при закалке. По данным ДТА, соединение $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$ существует при температуре выше 650°C и плавится конгруэнтно.

Таким образом, нами изучены фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области, построены изотермические сечения при 500–550 и 650–700°C. Обнаружено новое тройное соединение $\text{Li}_4\text{MgB}_2\text{O}_6$, которое существует при температуре выше 550°C и плавится конгруэнтно при 800°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-00726).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каргин М.Ф., Егорышева А.В.* // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2038.
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. Л.: Наука, 1985. С. 5.
3. *Wu L., Chen X.L., Tu Q.Y. et al.* // J. Alloys Comp. 2002. V. 333. P. 154.
4. *Davis H.M., Knight M.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1945. V. 28. P. 97.
5. *Belkebir A. et al.* // New J. Chem. 1966. V. 20. P. 311.
6. *Lehmann H.-A., Schadow H., Papenfuss H.-J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1962. V. 314. P. 159.