

$R_2O_3(R:La, Nd, Gd, Ho, Yb)-TiO_2$ 系统

相关性和结晶化学规律性的研究*

II. $R_2O_3(R:La, Nd, Gd, Ho, Yb)-TiO_2$ 系统

的结晶化学规律性

黄振坤 林祖纘 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

测定了三种类型稀土钛酸盐的比重、显微硬度、熔点、晶格常数和折光率等物理性质。随着稀土原子序数的增加,由于“镧系收缩”现象,故1:2立方化合物的晶格常数下降,三种类型化合物的比重、显微硬度和熔点均提高。同时,同类型化合物的双折射率向等轴晶系(单一折光率)趋近,说明其结构对称性向立方变化。

探讨了所研究的五个系统的相关性和从轻稀土到重稀土形成钛酸盐能力降低的规律性。认为这些规律性同稀土氧化物的相似性和性质的递变性以及 R_2O_3 和 TiO_2 的化学性质、阳离子半径、键性等有关。

比较和讨论了 $R_2O_3-TiO_2$ 系统和 $R_2O_3-ZrO_2$ 系统烧绿石固溶体的形成,认为烧绿石固溶体的形成条件和稳定范围同金属离子半径大小及其氧化物的结构有密切关系。同时,确定了 $r_{R^{3+}}/r_{Ti^{4+}} \leq 1.35$ 为 $R_2O_3-TiO_2$ 系统形成P型固溶体的最大半径比界限。

在上文^[1]中,我们研究了 $R_2O_3-TiO_2$ 系统的相关性,并提出了 $Nd_2O_3-TiO_2$ 、 $Ho_2O_3-TiO_2$ 和 $Yb_2O_3-TiO_2$ 三个系统的推测相图。此外,我们还测定了几种类型稀土钛酸盐的某些物理性质。在本文中,我们试图对 $R_2O_3-TiO_2$ 系统的相关性和稀土钛酸盐的某些物理性质,进行一些规律性的探讨。

一、 $R_2O_3-TiO_2$ 系统相关性的影响因素

综合我们工作的结果,可把 $R_2O_3-TiO_2$ 系统相关性示意于图1。由图可见, $R_2O_3-TiO_2$ 系统都能形成稀土钛酸盐,但从轻稀土到重稀土由形成分子比1:1、1:2和2:9三种化合物,到只形成一种结构的固溶体。这种相关性的特点同 TiO_2 性质以及 R_2O_3 本身性质的相似性与递变性有密切关系。 TiO_2 是两性氧化物,虽然酸、碱性均弱,但它遇到碱性的 R_2O_3 时,以酸性出现而形成稀土钛酸盐。同时键(R-O)的离子性(表1)相当强的 R_2O_3 同键(Ti-O)的共价性已比较强的 TiO_2 容易成盐也是很自然的。这时 TiO_2 聚合形成某种复合离子基团(钛酸根),而 R_2O_3 的离解提供了钛酸盐中的阳离子。但随着镧系元素原子序数的增加,

* 1978年9月1日收到。

表 1 五个 R_2O_3 和 TiO_2 的键性^[2]

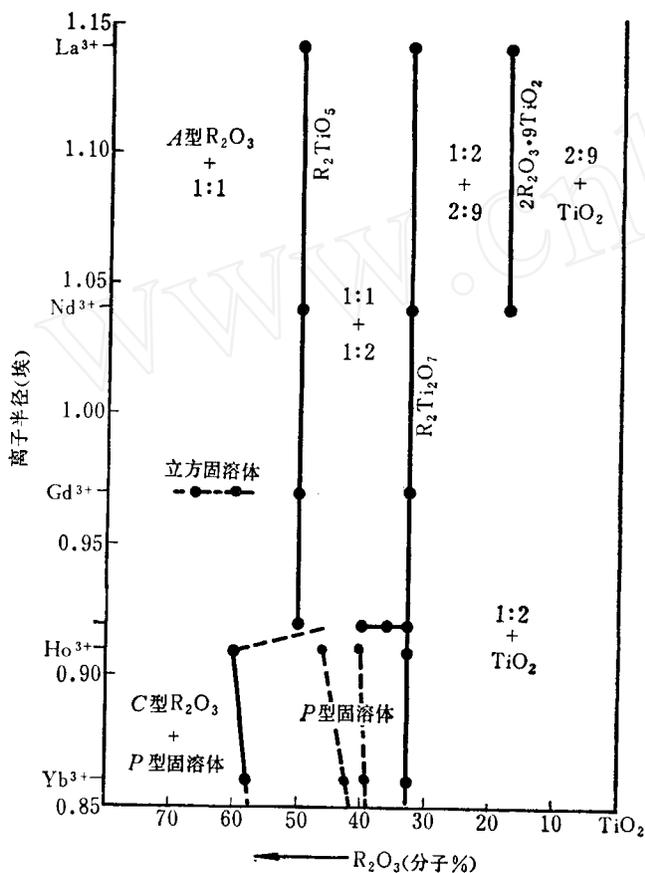
氧化物	La_2O_3	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Ho_2O_3	Yb_2O_3	TiO_2
键的离子性, I (%)	90.1	88.1	86.5	84.8	83.2	74.5

R^{3+} 半径变小, $R-O$ 键的共价性逐渐增强, 它离解以提供阳离子而形成多种结构钛酸盐的能力也随之减弱。

同属于镧亚族的 La 和 Nd, 由于轻稀土性质的相似性, 都同 TiO_2 形成同类型的三种化合物。可预料, 其他轻稀土氧化物同 TiO_2 的系统也会有相似的相关系。

$Gd_2O_3-TiO_2$ 系统相关系的特点是—一方面 2:9 化合物已经消失, 而 1:1 化合物开始不一致熔融; 另一方面出现组成范围狭窄、温度范围不大的立方固溶体。可以说, 它是从轻稀土的化合物系统到重稀土的固溶体系统之间的过渡系统。这种过渡性同 Gd 本身的中稀土性质有关。从此系统中分子比 1:1 和 1:2 化合物的结构也可看出相关系的这种过渡性。1:1 保持着同 La 和 Nd 的 1:1 钛酸盐相似的结构, 而 1:2 则和重稀土系统的 1:2 具有相同的烧绿石型结构。

到了重稀土, 随着成盐能力的减弱, 生成有限固溶体系统。虽然 R^{3+} 半径逐渐向 Ti^{4+} 趋近, 但仍有

图 1 $R_2O_3-TiO_2$ 系统相关系示意图

注: 纵坐标 Ho^{3+} 上方为 Y^{3+} , Dy^{3+}

大的差别, Yb^{3+} (0.86埃) 和 Ti^{4+} (0.68埃) 半径相差 26.5%; 同时 Ho_2O_3 和 Yb_2O_3 以 C 型立方结构存在, 同四方金红石结构的 TiO_2 差别也较大, 所以它们和 TiO_2 都不直接互相溶解, 在这两个系统中靠近纯组元都形成两相区。但当生成 $R_2Ti_2O_7$ 烧绿石晶相后情况就不同了。在 $R_2O_3-R_2Ti_2O_7$ 分系统中, C 型体心立方结构同烧绿石型面心立方结构和 CaF_2 型立方结构有着密切联系, 也即 R_4O_6 和 R_4O_7 都可看成是 M_4X_8 (萤石型) 的阴离子缺位结构, 这给形成烧绿石型固溶体提供了结构因素。同时, R 和 R' (平均) 离子半径的差别也比较小, Ho^{3+} 半径 (0.91) 同 $Ho_2Ti_2O_7$ 中的阳离子平均半径 (0.795) 以及 Yb^{3+} (0.86) 同 $Yb_2Ti_2O_7$ 中的阳离子平均半径 (0.77), 分别相差 14.5 与 11.7%。这给 R_2O_3 溶入 $R_2Ti_2O_7$ 中形成烧绿石固溶体提供了有利的尺寸因素。所以在 $Ho_2O_3-TiO_2$ 和 $Yb_2O_3-TiO_2$ 系统中都出现有限烧

绿石型固溶体区。

二、稀土钛酸盐物理性质的递变规律性

我们测定了C-Gd₂O₃(10.83埃)、C-Ho₂O₃(10.59±0.01埃)与C-Yb₂O₃(10.416±0.015埃)的晶格常数。显然随着稀土元素原子序数的增加,由于“镧系收缩”现象,R³⁺离子半径逐渐缩小,C-R₂O₃的晶格常数也逐渐变小^[3]。研究表明,这种“镧系收缩”现象明显地反映在R₂TiO₅、R₂Ti₂O₇和2R₂O₃·9TiO₂三种类型稀土钛酸盐某些物理性质的有规律地变化特征上。具有相同结构的同分子比的钛酸盐,随着稀土原子序数的增加,其相应的X光线条都向高角度(低d值)位移。具有烧绿石结构的R₂Ti₂O₇化合物的晶格常数分别为Gd₂Ti₂O₇10.176±0.002, Ho₂Ti₂O₇10.08±0.013, Yb₂Ti₂O₇10.010±0.006埃;三种类型化合物的粉末比重如图2,这些都显示了由于“镧系收缩”引起的规律性的变化。

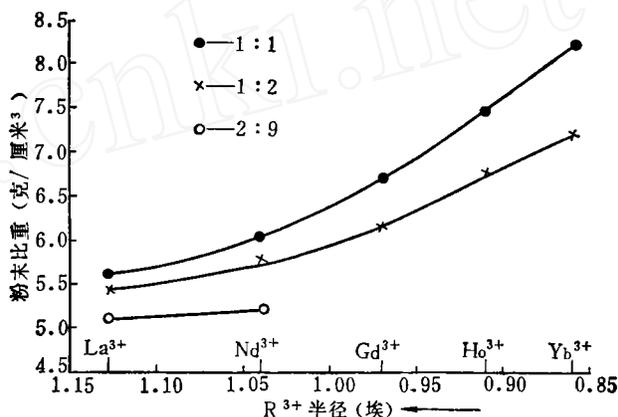


图2 稀土钛酸盐的粉末比重随R³⁺半径的变化

三种稀土钛酸盐的折光率随R³⁺半径变化的曲线示于图3。很明显,随着“镧系收缩”,表现出稀土钛酸盐逐渐向等轴晶系(单一折光率)趋近的趋势,也即结构从低对称向高对称的变化规律。

三种稀土钛酸盐的熔化温度、显微硬度分别示于表2。随着“镧系收缩”,同类型化合物结构对称性的提高;以及随着R³⁺半径的减小,R³⁺离子同[TiO₆]八面体的结合力的增强,也即键强的增强,都使熔化温度和显微硬度依次提高。

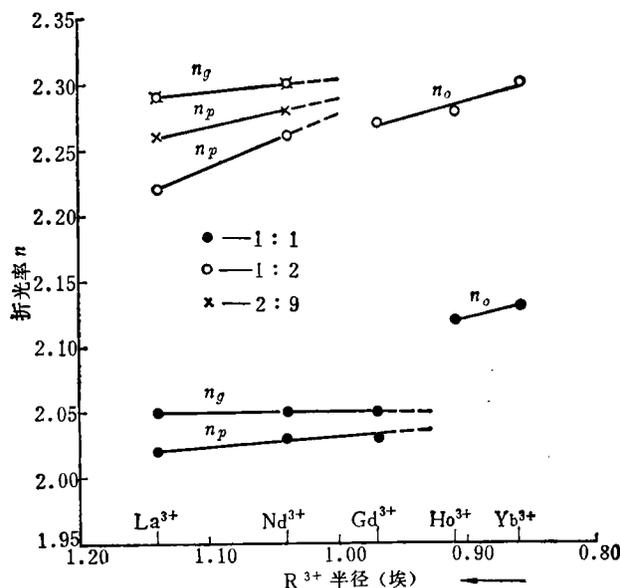


图3 稀土钛酸盐的折光率随R³⁺半径的变化

表 2 稀土钛酸盐的熔化温度和显微硬度

组 成	熔 点 (°C)	硬 度 (公斤/毫米 ²)	组 成	熔 点 (°C)	硬 度 (公斤/毫米 ²)
La ₂ TiO ₅	1700	465	Nd ₂ Ti ₂ O ₇	1760	703
Nd ₂ TiO ₅	1725	584	Gd ₂ Ti ₂ O ₇	1835	857
Gd ₂ TiO ₅	1795	882	Ho ₂ Ti ₂ O ₇	1895	903
Ho ₂ TiO ₅	1950	890	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	1930	1097
Yb ₂ TiO ₅	2040	1097	2La ₂ O ₃ ·9TiO ₂	1460*	748
La ₂ Ti ₂ O ₇	1790	598	2Nd ₂ O ₃ ·9TiO ₂	1460*	713

注：除了*为分解温度外，都为完全熔化温度。

三、烧绿石相的形成及其固溶体的稳定范围

烧绿石(P)相的形成同离子尺寸大小有密切关系。按文献^[4]，对于A₂³⁺B₂⁴⁺O₇烧绿石相，Ti⁴⁺正好，Zr⁴⁺大约处于临界尺寸，Si⁴⁺和Ge⁴⁺均太小。可见R₂O₃-TiO₂系统是容易形成P型相的。对于R₂Ti₂O₇化合物，已知R从Sm³⁺(1.00埃—Ahrens^[5])开始是烧绿石结构^[6]。但对于R₂Ti₂O₇固溶体，则是在更小的离子半径的系统中出现。根据我们的结果，Ho³⁺(0.91埃)可形成Ho_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2} (0 ≤ x ≤ 1)固溶体。在Sm和Ho之间有Eu、Gd、Tb、Dy(及Y)。已知Gd(0.97埃)的系统不形成P型固溶体。Tb(0.93)、Dy(0.92)和Y(0.92)更接近于Ho，而与Gd差得较大，可推测它们的系统也能形成P型固溶体。我们对用电熔法制备后经1400°C以上淬火的2Dy₂O₃·3TiO₂和2Dy₂O₃·3.5TiO₂两个样品，以及对用共沉淀法制备后经高温淬火的Y₂O₃·TiO₂(1600°C)、2Y₂O₃·3TiO₂(1500°C)和Y₂O₃·2TiO₂(1500°C)样品，进行X射线晶相鉴定，结果证明都是面心立方烧绿石固溶体。对Tb₂O₃-TiO₂系统没有进行研究，故我们取Dy³⁺半径(0.92)，即， $\frac{r_{R^{3+}}}{r_{Ti^{4+}}} \leq 1.35$ 作为R₂O₃-TiO₂系统形成P型固溶体的最大半径比界限。同时可预料，介于Ho和Yb之间的Er和Tm也能形成P型固溶体^[7]。

把R₂O₃-TiO₂同R₂O₃-ZrO₂系统的P型固溶体稳定范围作比较(见图4)，可以看出，TiO₂只和重稀土形成固溶体，其最大半径比界限为≤1.35。而ZrO₂则同较轻稀土形成P型固溶体， $\frac{r_{R^{3+}}}{r_{Zr^{4+}}} \geq 1.2$ 是其稳定的最小半径比界限。若R₂O₃-TiO₂系统的P型固溶体也有此下限的话^[8]，则最小的Lu₂O₃-TiO₂系统也将生成P型固溶体，因 $\frac{r_{Lu^{3+}}}{r_{Ti^{4+}}} = 1.25$ ，按文献^[7]Lu₂TiO₅即是P型固溶体。已知In₂O₃·2TiO₂不形成化合物^[4]，Sc₂O₃-TiO₂系统也不存在Sc₂Ti₂O₇化合物及其固溶体^[9]，因In³⁺和Sc³⁺的半径都为0.81埃，其 $\frac{r_{M^{3+}}}{r_{Ti^{4+}}} = 1.19$ ，小于临界值。

按文献^[4]，烧绿石型(A₂B₂O₇)相的形成要求结构中的B具有较小尺寸和高电荷的阳

离子以形成BO₆八面体；而要求A是具有较大尺寸和低电荷的阳离子以填隙八面体网络的孔洞。显然，Ti⁴⁺比Zr⁴⁺小，其对O²⁻的极化力比Zr⁴⁺为大，故TiO₆八面体比ZrO₆小，所以在由八面体公共顶点而连成的[Ti₂O₆]_n网络中，其孔洞的空间比在[Zr₂O₆]_n中的为小。故作为B的Ti⁴⁺，要求较小的R³⁺，而Zr⁴⁺则要求较大的R³⁺，与其形成烧绿石结构。

从组成看，R₂O₃-TiO₂系统中烧绿石固溶体的组成范围较之ZrO₂系统更靠近R₂O₃一边，但向TiO₂一边R₂Ti₂O₇附近的组成并不形成固溶体；而在ZrO₂系统中，在R₂Zr₂O₇两旁则形成几乎相等组成范围的烧绿石固溶体(图4)。这种差别可解释如下：在结构上，C型R₂O₃和P型结构更相似，故Ho₂O₃和Yb₂O₃在R₂Ti₂O₇中的溶解能力比较轻稀土氧化物(高温为六方A型)在R₂Zr₂O₇中的溶解能力大。而四方金红石和立方P型结构差别大，它们不互相溶解是很自然的，对于具有歪扭CaF₂结构的ZrO₂则可在R₂Zr₂O₇中溶解。在我们所研究的Ho₂O₃-TiO₂和Yb₂O₃-TiO₂系统中，从R₂Ti₂O₇到3R₂O₃·2TiO₂形成P型固溶体，可见烧绿石相可从阳离子总数M与

阴离子总数X之比，即从 $\frac{M}{X} = \frac{4}{7}$ ，稳定到 $\frac{4}{6.5}$ 。也即R_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2} (0 ≤ x ≤ 1) 固溶体所容许的氧缺位程度比起R₂Zr₂O₇固溶体者要大。

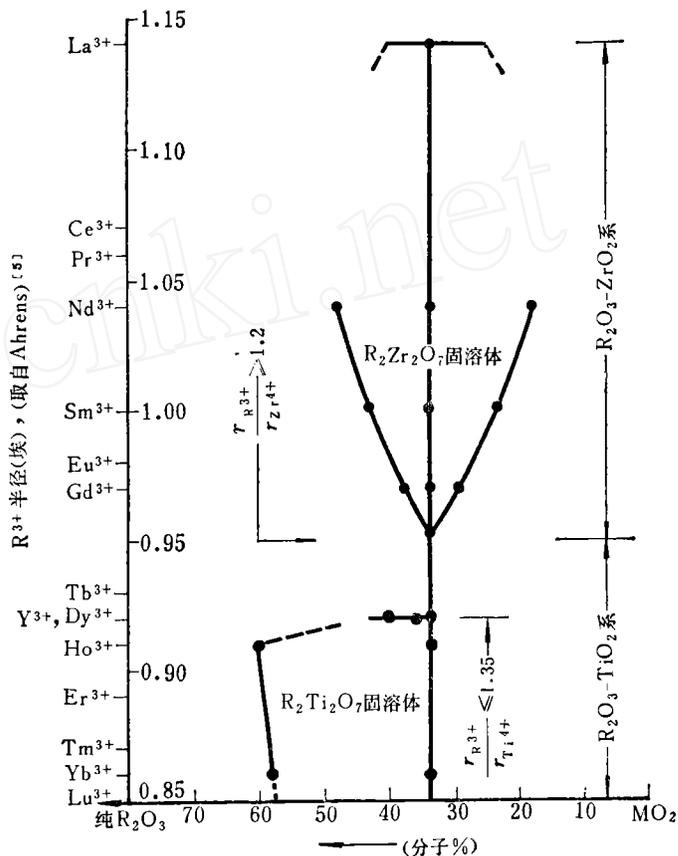


图4 R₂O₃-TiO₂和R₂O₃-ZrO₂系统烧绿石固溶体范围的比较

四、结 论

1. 测定了三种类型稀土钛酸盐的比重、显微硬度、熔点、晶格常数和折光率等物理性质。随着稀土原子序数增加，由于“镧系收缩”现象，故1:2立方化合物的晶格常数逐渐下降，三种类型化合物的比重、显微硬度和熔点均提高。同时，同类型化合物的双折射率向等轴晶系(单一折光率)趋近，说明其结构对称性向立方变化。

2. 探讨了所研究的五个系统的相关性和从轻稀土到重稀土形成钛酸盐能力降低的规律性。认为这些相关性的规律性同稀土氧化物的相似性和性质的递变性以及R₂O₃和TiO₂的化

学性质、阳离子半径、键性等有关。

3. 比较和讨论了 R_2O_3 - TiO_2 系统和 R_2O_3 - ZrO_2 系统烧绿石固溶体的形成, 认为烧绿石固溶体的形成条件和稳定范围同金属离子半径大小及其氧化物的结构有密切关系。同时确定

了 $\frac{r_{R^{3+}}}{r_{Ti^{4+}}} \leq 1.35$ 为 R_2O_3 - TiO_2 系统形成 P 型固溶体的最大半径比界限。

参 考 文 献

- [1] 黄振坤、林祖壤、严东生, 硅酸盐学报, 7 [1]1 (1979)。
 [2] 郭祝昆, “高温无机化合物固体键性的研究”(未发表)。
 [3] K.Löhberg, *Z.Phys.Chem.*, (B) 28, 402 (1935)。
 [4] E. Aleshin and R.Roy, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 45 [1]18 (1962)。
 [5] L.H.Ahrens, *Geochim.et Cosmochim.Acta*, 2 [1-6]155 (1952)。
 [6] W.E.Klee and G.Wertz, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, 2367 (1969)。
 [7] J.L.Waring and S.J.Schneider, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, 43 [4]263 (1964)。
 [8] M.R. Collongues, *Bull.Soc.Chim.France*[4]1141 (1965)。
 [9] Л.П.Комиссарова и др., *ДАН СССР*, 168 [5]1079 (1966)。
 [10] M.Perez, Y.Jorba, M.Fayard et M.R.Collongues, *Bull.Soc.Chim.France*[1]155 (1962)。

STUDIES ON THE PHASE EQUILIBRIUM RELATIONSHIPS AND THE CRYSTAL CHEMISTRY OF R_2O_3 ($R: La, Nd, Gd, Ho, Yb$)- TiO_2 SYSTEMS

II. CRYSTAL CHEMISTRY OF R_2O_3 ($R: La, Nd, Gd, Ho, Yb$)- TiO_2 SYSTEMS

Huang Zhen-kun Lin Zu-xiang Yan Dong-sheng (Yen Tung-sheng)
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The physical properties of three types of rare-earth titanates (with different R_2O_3 : TiO_2 ratios), including the specific gravity, the micro-hardness, the melting point, the lattice constant and the refractive index were determined. Due to the "lanthanide contraction" effect, the lattice constants of 1:2 compounds with pyrochlore structure decrease with rare-earth elements of increasing atomic number. The specific gravities, the micro-hardnesses and the melting points, however, increase in the same series of compounds. The birefringence of the compounds of same type tends to decrease with smaller rare-earth elements indicating that the structure is assuming greater symmetry and approaching equiaxed crystalline structure.

The general trends of the phase relationships of the five binary systems were discussed. The decreasing ability of titanate formation from light to heavy rare-earth ions was described. These trends are considered to be related to the similarity and the gradual transition of the properties of the rare-earth oxides, including their chemical properties, the radii of cations, their bonding properties, etc.

The formation of the pyrochlore solid solution in R_2O_3 - TiO_2 systems was compared with that in R_2O_3 - ZrO_2 systems. The conditions of formation and the range of stability of P-type solid solutions are closely related with the sizes of the metallic ions and the respective structures of their oxides. The upper limit of the ratio of metallic ionic radii, $r_{R^{3+}}/r_{Ti^{4+}} \leq 1.35$, for the formation of P-type solid solution in the R_2O_3 - TiO_2 systems, was defined.