

Phase Relationship of BaO-In₂O₃-P₂O₅ System

Gengxin Zhang, Jing Zhang*

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan
Email: beihashamo@vip.qq.com

Received: Jun. 7th, 2019; accepted: Jun. 29th, 2019; published: Jul. 5th, 2019

Abstract

The phase relationship of BaO-In₂O₃-P₂O₅ system was determined by powder diffraction method. Three new phosphate compounds τ_1 , τ_2 and τ_3 were found and their pure phases were successfully prepared. The formula of τ_1 is Ba₃In₄(PO₄)₆. A total of fourteen three-phase zones of the system below the liquid phase were determined.

Keywords

Inorganic Compounds, Phase Equilibria, Phosphate

BaO-In₂O₃-P₂O₅体系相关系

张更鑫, 张 静*

中南大学, 材料科学与工程学院, 湖南 长沙
Email: beihashamo@vip.qq.com

收稿日期: 2019年6月7日; 录用日期: 2019年6月29日; 发布日期: 2019年7月5日

摘 要

实验主要通过粉末衍射方法测定了BaO-In₂O₃-P₂O₅体系相关系, 发现了三个新的磷酸盐化合物 τ_1 、 τ_2 和 τ_3 , 并成功制备出它们的纯相, 其中 τ_1 的分子式为Ba₃In₄(PO₄)₆。总共测定了体系在液相面下的十四个三相区。

关键词

无机化合物, 相平衡, 磷酸盐

*通讯作者。

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷酸盐具有：物理化学性质稳定、烧结温度低、合成简便和生产成本低等优点。因此，磷酸盐化合物一直是荧光粉基质材料、光催化材料的研究热点[1] [2]。In³⁺离子在晶体结构中的配位体具有多样性(InO₄、InO₅和InO₆等)，从而当稀土离子掺杂进入基质晶格中In位时，可以为稀土离子提供多样的晶体场环境，为研究荧光粉基质材料和光催化材料提供了丰富的选择。课题组在研究碱土金属磷酸盐MgO-In₂O₃-P₂O₅体系过程中，发现了两个适合作为荧光粉基质的新化合物(MgIn₂(PO₄)₄ [3]、Mg₃In₄(PO₄)₆ [4])。研究表明 MgIn₂P₄O₁₄:Tm³⁺,Dy³⁺荧光粉具有优异的热稳定性和光色可调性能(蓝-白-黄)。而相近的BaO-In₂O₃-P₂O₅体系尚未有系统的研究报道。因此，实验以寻找新型荧光粉基质和光催化材料为目标，研究了BaO-In₂O₃-P₂O₅体系相关关系。

2. 样品合成与表征

2.1. 原料与仪器

实验所用原料如表1所示，仪器设备见表2。

Table 1. Raw materials used in the experiment

表 1. 实验所用原料

原料名称	化学式	纯度	厂商
碳酸钡	BaCO ₃	≥99.95%	Alfa Aesar
氧化钨	In ₂ O ₃	≥99.99%	Aladdin
磷酸二氢铵	NH ₄ H ₂ PO ₄	≥99.995%	Alfa Aesar

Table 2. Equipment used in the experiment

表 2. 实验所用仪器设备

仪器名称	精度	厂商
分析天平	±0.0001	托利多(上海)有限公司
箱式电阻炉 KLS-1100X	±5℃	合肥科晶材料技术有限公司
箱式电阻炉 KLS-1400X	±5℃	合肥科晶材料技术有限公司
箱式电阻炉 KLS-1700X	±5℃	合肥科晶材料技术有限公司

2.2. 样品的制备流程

实验首先按一定的化学计量比称取碳酸钡、氧化钨和磷酸二氢铵，置于玛瑙研钵中研磨，使其混合均匀。然后将混匀的原料装入刚玉坩埚，加上盖子后放入马弗炉中进行预烧，温度为600℃，保温时间为12 h，得到反应前驱体，并除去水分、杂质等。最后将预烧后的样品倒入研钵中，研磨均匀后再装回刚玉坩埚，放入马弗炉中进行终烧，7、8和12号样品终烧温度为1000℃，其余样品终烧温度为1150℃，保温时间为24 h。取出样品后再次研磨均匀以备检测。

2.3. 样品的表征

实验使用的是 Rigaku diffractometer D/MAX-2500 收集用于物相鉴定的 X 射线粉末衍射图谱, 辐射源为 Cu K α , 电压和电流分别为 40 kV 和 250 mA, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围是 5°~80°, 扫描模式为室温下的连续扫描。

3. 实验结果与讨论

3.1. 体系已知化合物

为了给实验选取配样点的成分提供参考, 本实验对 BaO-In $_2$ O $_3$ -P $_2$ O $_5$ 体系已知的化合物进行了汇总。通过检索相图、晶体学数据库, 并查阅文献, 实验发现在该体系中, BaO-In $_2$ O $_3$ [5] 二元系有五个化合物: Ba $_5$ In $_2$ O $_8$ 、Ba $_3$ In $_2$ O $_6$ 、Ba $_2$ In $_2$ O $_5$ 、Ba $_2$ In $_3$ O $_{6.5}$ 和 BaIn $_2$ O $_4$; In $_2$ O $_3$ -P $_2$ O $_5$ 二元系有三个化合物: InPO $_4$ [6]、In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ [7] 和 In(P $_2$ O $_7$) $_3$ [8]; BaO-P $_2$ O $_5$ 二元系有三个化合物: Ba $_4$ P $_2$ O $_9$ [9]、Ba $_3$ P $_2$ O $_8$ [10] 和 Ba $_2$ P $_2$ O $_7$ [11]。已报道的三元化合物有五个, 分别为: BaIn $_2$ P $_4$ O $_{14}$ [12]、Ba $_3$ In $_2$ P $_4$ O $_{16}$ [12]、Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ [13]、Ba $_2$ In $_{1.7}$ P $_{0.3}$ O $_{5.4}$ [14] 和 Ba $_2$ In $_{1.9}$ P $_{0.1}$ O $_{5.1}$ [15]。

3.2. 三元体系相关系

本实验参考已知化合物组成的可能的相关系选择初始实验点的成分, 采用高温固相法制备粉末样品。根据文献报道的三元化合物 BaIn $_2$ P $_4$ O $_{14}$ (1000°C)、Ba $_3$ In $_2$ P $_4$ O $_{16}$ (1080°C) [12] 和 Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ (950°C~1150°C) [13] 的合成温度, 实验选择在两个温度(1000°C 和 1150°C) 下对相应化合物附近的粉末样品进行终烧, 并收集样品的 X 射线粉末衍射数据进行物相分析。

实验中, 在分析 1 和 2 号样品的 X 射线衍射图谱时, 去除相应样品中 In $_2$ O $_3$ 、BaIn $_2$ O $_{2.5}$ 和 Ba $_3$ (P $_2$ O $_7$) $_2$ 的衍射峰后的衍射峰与化合物 Ba $_{10}$ P $_6$ O $_{25}$ 不匹配, 通过添加 H 元素后发现衍射峰与化合物 Ba $_5$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ OH 匹配。查阅化合物 Ba $_5$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ OH 的相关文献发现, Duan 等人[16] 采用与本实验相同的原料和合成方法合成了 Ba $_5$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ OH 纯相。因此, 分析其可能的原因是 1 和 2 号样品吸收空气中的水后发生了化学反应生成化合物 Ba $_5$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ OH。

在本实验中, 我们发现了三个新化合物: τ_1 、 τ_2 和 τ_3 , 并成功合成了它们的纯相。如图 1(a) 所示, 在测定相关系过程中, 5 和 6 号样品中出现了相同的 XRD 未知峰, 根据相关系和相律, 判断它们拥有共同的未知相(τ_1), 通过对比相近的体系, 发现在这些实验点附近 MgO-In $_2$ O $_3$ -P $_2$ O $_5$ 体系中存在化合物 Mg $_3$ In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_6$ [4], 因此推测 5 和 6 号样品中共同的未知相是 Ba $_3$ In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_6$ 。经过在该比例化合物附近配样并对比 XRD 图谱, 实验发现 15 号样品的 X 射线衍射峰在试配纯相样品中衍射峰最少, 并且与 5 和 6 号样品中的未知峰相同, 从而实验得到 τ_1 (Ba $_3$ In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_6$) 的纯相。同理, 如图 1(b) 和图 1(c) 所示, 在 12 和 13 号样品、10 和 11 号样品也分别出现共同的未知相(τ_2 和 τ_3)。通过在未知相附近选点配样, 并对比 X 射线粉末衍射图谱, 实验最终获得了新化合物 τ_2 和 τ_3 的纯相, 其化学式还有待进一步确定。

实验最终通过 14 个样品的 X 射线粉末衍射数据确定了 BaO-In $_2$ O $_3$ -P $_2$ O $_5$ 体系的 14 个三相区: In $_2$ O $_3$ + Ba $_5$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ OH + BaIn $_2$ O $_{2.5}$, In $_2$ O $_3$ + Ba $_5$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ OH + Ba $_3$ (P $_2$ O $_7$) $_2$, In $_2$ O $_3$ + Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ + Ba $_3$ (P $_2$ O $_7$) $_2$, In $_2$ O $_3$ + Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ + Ba $_3$ In $_2$ (P $_2$ O $_7$) $_4$, In $_2$ O $_3$ + Ba $_3$ In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_6$ + Ba $_3$ In $_2$ (P $_2$ O $_7$) $_4$, In $_2$ O $_3$ + In (P $_2$ O $_7$) + Ba $_3$ In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_6$, InPO $_4$ + In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ + BaIn $_2$ (P $_2$ O $_7$) $_4$, In(P $_2$ O $_7$) $_3$ + In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_3$ + BaIn $_2$ (P $_2$ O $_7$) $_4$, Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ + Ba $_2$ P $_2$ O $_7$ + τ_3 , Ba $_3$ (P $_2$ O $_7$) $_2$ + Ba $_2$ P $_2$ O $_7$ + τ_3 , Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ + Ba $_3$ (P $_2$ O $_7$) $_2$ + τ_3 , InPO $_4$ + BaIn $_2$ (P $_2$ O $_7$) $_4$ + τ_2 和 InPO $_4$ + Ba $_3$ In $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_6$ + τ_2 , Ba $_3$ In(P $_2$ O $_7$) $_3$ + Ba $_2$ P $_2$ O $_7$ + Ba $_3$ In $_2$ (P $_2$ O $_7$) $_4$ 。测定相关系过程中相应样品的名义成分、合成温度和平衡相组成见表 3。已测定的液相面下的固相相关系见图 2。

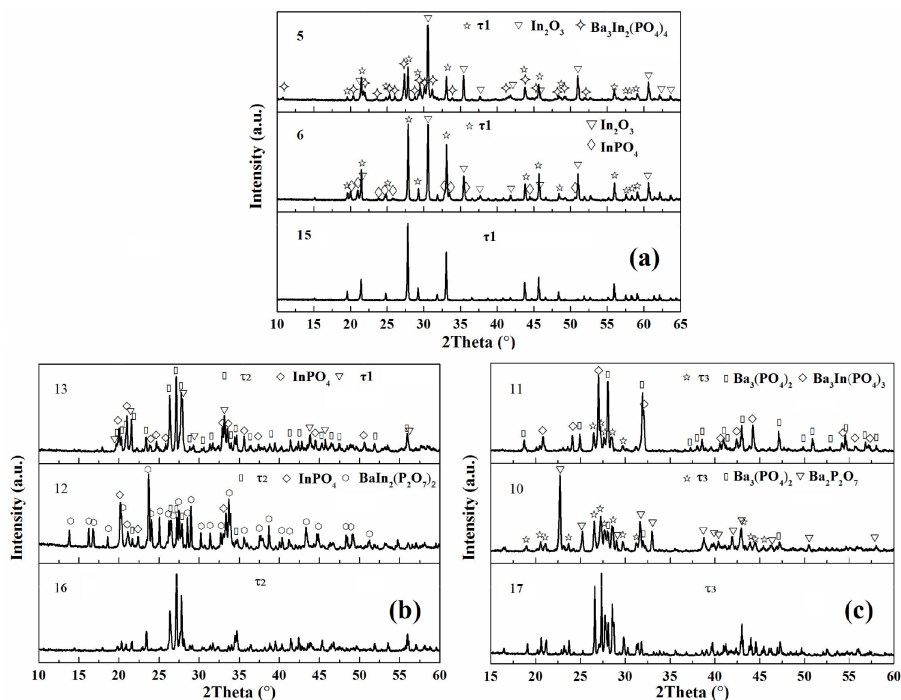


Figure 1. (a) X-ray powder diffraction pattern comparison of samples No. 5, 6, and 15, (b) X-ray powder diffraction pattern comparison of samples No. 12, 13, and 16, and (c) X-ray powder diffraction pattern comparison of samples No. 11, 10, and 17

图 1. (a) 5、6 和 15 号样品 X 射线粉末衍射图谱对比图, (b) 12、13 和 16 号样品 X 射线粉末衍射图谱对比图, (c) 11、10 和 17 号样品 X 射线粉末衍射图谱对比图

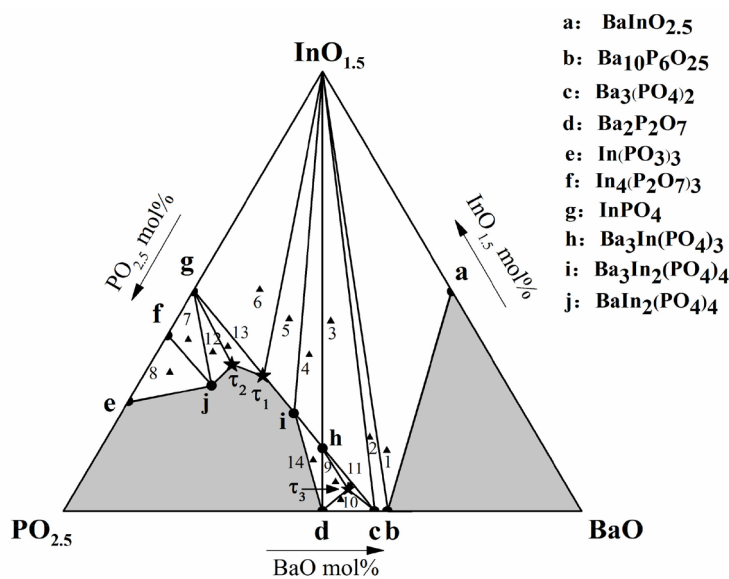


Figure 2. Phase equilibrium diagram of BaO-In₂O₃-P₂O₅ ternary system below the liquid phase. The circle is the reported compound; the triangle is the nominal composition of sample; the five-pointed star is the new compound found in this experiment; the gray area is the undetermined region

图 2. BaO-In₂O₃-P₂O₅ 三元系液相面下相平衡关系图。圆点为已报道化合物, 三角形为三相区样品名义成分点, 五角星为本实验新发现新化合物, 灰色区域为尚未测定部分

Table 3. Nominal composition, synthesis temperature and equilibrium phase composition of each sample in BaO-In₂O₃-P₂O₅ system**表 3.** BaO-In₂O₃-P₂O₅ 体系中各样品的名义成分、合成温度和平衡相组成

样品	成分/(mol%)			T/(°C)	相关系
	BaO	InO _{1.5}	PO _{2.5}		
1	55.50	13.80	30.70	1150	In ₂ O ₃ + Ba ₅ (PO ₄) ₃ OH + BaInO _{2.5}
2	50.70	16.80	32.50	1150	In ₂ O ₃ + Ba ₅ (PO ₄) ₃ OH + Ba ₃ (PO ₄) ₂
3	30.00	43.20	26.80	1150	In ₂ O ₃ + Ba ₃ In(PO ₄) ₃ + Ba ₃ (PO ₄) ₂
4	29.60	35.60	34.80	1150	In ₂ O ₃ + Ba ₃ In(PO ₄) ₃ + Ba ₃ In ₂ (PO ₄) ₄
5	21.70	43.70	34.60	1150	In ₂ O ₃ + Ba ₃ In ₄ (PO ₄) ₆ + Ba ₃ In ₂ (PO ₄) ₄
6	12.70	50.40	36.90	1150	In ₂ O ₃ + In(PO ₄) + Ba ₃ In ₄ (PO ₄) ₆
7	4.56	39.02	56.42	1000	InPO ₄ + In ₄ (P ₂ O ₇) ₃ + BaIn ₂ (PO ₄) ₄
8	4.72	31.53	63.75	1000	In(PO ₃) ₃ + In ₄ (P ₂ O ₇) ₃ + BaIn ₂ (PO ₄) ₄
9	49.20	6.60	44.20	1150	Ba ₃ In(PO ₄) ₃ + Ba ₂ P ₂ O ₇ + τ ₃
10	52.20	2.60	45.20	1150	Ba ₃ (PO ₄) ₂ + Ba ₂ P ₂ O ₇ + τ ₃
11	52.40	5.80	41.80	1150	Ba ₃ In(PO ₄) ₃ + Ba ₃ (PO ₄) ₂ + τ ₃
12	10.74	36.15	53.11	1000	InPO ₄ + BaIn ₂ (PO ₄) ₄ + τ ₂
13	13.00	37.40	49.60	1150	InPO ₄ + Ba ₃ In ₄ (PO ₄) ₆ + τ ₂
14	42.40	11.60	46.00	1150	Ba ₃ In(PO ₄) ₃ + Ba ₂ P ₂ O ₇ + Ba ₃ In ₂ (PO ₄) ₄
15	23.10	30.80	46.20	1150	τ ₁
16	15.80	33.30	50.90	1150	τ ₂
17	52.40	5.00	42.60	1150	τ ₃

4. 结论

本实验通过高温固相法制备粉末样品, 结合 X 射线粉末衍射技术, 对 BaO-In₂O₃-P₂O₅ 体系贫磷贫钡区域的相关系进行研究, 测得了液相面下的 14 个三相区。该体系中还发现了三个未被报道的新型三元化合物: τ₁、τ₂ 和 τ₃, 并成功制备出了它们的纯相。

致谢

感谢国家自然科学基金(No.5177021122)的支持。

参考文献

- [1] Lin, C.C., Xiao, Z.R., Guo, G.-Y., Chan, T.-S. and Liu, R.-S. (2010) Versatile Phosphate Phosphors ABPO₄ in White Light-Emitting Diodes: Collocated Characteristic Analysis and Theoretical Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 3020-3028. <https://doi.org/10.1021/ja9092456>
- [2] Liu, S., et al. (2018) Preparation and Investigation of Dy³⁺-Doped Ca₉LiGd_{2/3}(PO₄)₇ Single-Phase Full-Color Phosphor. *Materials Research Bulletin*, **108**, 275-280.
- [3] Zhang, J., Cai, G.-M., Yang, L.-W., Ma, Z.-Y. and Jin, Z.-P. (2017) Layered Crystal Structure, Color-Tunable Photoluminescence, and Excellent Thermal Stability of MgIn₂P₄O₁₄ Phosphate-Based Phosphors. *Inorganic Chemistry*, **56**, 12902-12913. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01670>
- [4] Zhang, J., Cai, G., Zhang, G. and Jin, Z. (2018) Insight into Crystal Structure and Eu/Tb Doped Luminescence Property of a New Phosphate. *Journal of Alloys and Compounds*, **762**, 444-455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.079>

- [5] Kalinina, T.A., Kovba, L.M., *et al.* (1983) Phase Diagrams of BaO-In₂O₃ System. *Journal of Inorganic Chemistry*, **28**, 466-470.
- [6] Mooney, R.W. and Welch, A.J.E. (1954) The Crystal Structure of Rh₂B. *Acta Crystallographica*, **7**, 49-53. <https://doi.org/10.1107/S0365110X54000072>
- [7] Thauern, H. and Glaum, R. (2003) Beiträge zur Kristallchemie und zum thermischen Verhalten von wasserfreien Phosphaten. XXXIII [1] In₂P₂O₇, ein Indium (I)-Diphosphato-Indat (III) und In₄(P₂O₇)₃—Darstellung, Kristallisation und Kristallstrukturen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **629**, 479-486. <https://doi.org/10.1002/zaac.200390079>
- [8] Ivashkevich, L.S., Lyakhov, A.S. and Selevich, A.F. (2010) The Restrained Rietveld Refinement of Modulated Trivalent Metal Polyphosphates M(PO₃)₃. *Zeitschrift für Kristallographie International Journal for Structural, Physical, and Chemical Aspects of Crystalline Materials*, **225**, 302-308. <https://doi.org/10.1524/zkri.2010.1240>
- [9] Bauer, H. and Balz, W. (1965) Über Erdalkaliphosphate, -Arsenate und -Vanadate Vom Typus 4MeO·X₂O₅. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **340**, 225-231. <https://doi.org/10.1002/zaac.19653400502>
- [10] Popović, L., Manoun, B. and De Waal, D. (2002) Crystal Chemistry, Vibrational Spectra and Factor Group Analysis of Ba_(3-x)Sr_x(PO₄)₂ (0 ≤ x ≤ 3) Solid Solution Series. *Journal of Alloys and Compounds*, **343**, 82-89. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00138-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00138-X)
- [11] ElBelghitti, A.A., Elmarzouki, A., Boukhari, A. and Holt, E.M. (1995) σ -Dibarium Pyrophosphate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, **51**, 1478-1480. <https://doi.org/10.1107/S0108270195001739>
- [12] Zhang, W.L., Chai, G.L., Zhang, H., Lin, C.S., He, C.Z. and Cheng, W.D. (2010) Two New Barium Indium Phosphates with Intersecting Tunnel Structures: BaIn₂P₄O₁₄, and Ba₃In₂P₄O₁₆. *Materials Research Bulletin*, **45**, 1796-1802. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.09.020>
- [13] Blasse, G. (1970) New Compounds with Eulytine Structure: Crystal Chemistry and Luminescence. *Journal of Solid State Chemistry*, **2**, 27-30. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90028-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90028-9)
- [14] Mancini, A., Shin, J.F., Orera, A., Slater, P.R., Tealdi, C., Ren, Y. and Malavasi, L. (2012) Insight into the Local Structure of Barium Indate Oxide-Ion Conductors: An X-Ray Total Scattering Study. *Dalton Transactions*, **41**, 50-53. <https://doi.org/10.1039/C1DT11660F>
- [15] Shin, J.F., Orera, A., Apperley, D.C. and Slater, P.R. (2011) Oxyanion Doping Strategies to Enhance the Ionic Conductivity in Ba₂In₂O₅. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 874-879. <https://doi.org/10.1039/C0JM01978J>
- [16] Duan, C.J., Wu, X.Y., Liu, W., Chen, H.H., Yang, X.X. and Zhao, J.T. (2005) X-Ray Excited Luminescent Properties of Apatitic Compounds Ba₅(PO₄)₃X (X: OH⁻, Cl⁻, Br⁻); Structure and Hydroxyl Ion Conductivity of Barium Hydroxylapatite. *Journal of Alloys and Compounds*, **396**, 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.064>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询; 或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org