

校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：20720141150093

UDC_____

厦门大学

硕士 学位 论文
低维结构锗磷酸盐化合物的合成与表征

**Synthesis and characterization of germanophosphates with
low-dimensional structure**

陈长概

指导教师姓名：黄雅熙 副教授

专业名称：材料工程

论文提交日期：2017年 月

论文答辩时间：2017年 月

学位授予日期：2017年 月

答辩委员会主席：

评阅人：

2017 年 月

**Synthesis and characterization of germanophosphates with
low-dimensional structure**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Master Degree of
Philosophy
By
Chen Zhang-gai

Directed by Dr. Huang Ya-xi

**Department of Materials Science and Engineering, College
of Materials, Xiamen University**

May, 2017

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）
的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的
资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课
题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特
别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论	1
1.1 锗磷酸盐的研究现状	1
1.1.1 一维链状结构锗磷酸盐.....	2
1.1.2 二维层状结构锗磷酸盐.....	2
1.1.3 三维架状结构锗磷酸盐.....	4
1.2 含氟锗磷酸盐的研究现状	9
1.2.1 F ⁻ 离子在锗磷酸盐体系中的作用	9
1.2.2 含氟锗磷酸盐的种类.....	11
1.3 目前锗磷酸盐中存在的局限性	15
1.4 本题题的选题意义	15
参考文献:	17
第二章 实验方法	21
2.1 合成方法	21
2.1.1 水热-溶剂热法简介	21
2.1.2 影响合成的因素.....	21
2.2 测试分析方法	23
2.2.1 粉末X-射线衍射(PXRD)	23
2.2.2 单晶X-射线衍射	23
2.2.3 红外光谱分析(IR).....	23
2.2.4 热分析(TG-DTA)	23
2.2.5 扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDX).....	24
2.2.6 紫外-可见-近红外漫反射分析(UV-Vis-NIR).....	24
2.2.7 二次谐波效应(SHG).....	24
参考文献:	25
第三章 五个新型含氟低维锗磷酸盐: A₂[GeF₂(HPO₄)₂] (A = Na, K, Rb, NH₄, Cs)	26
3.1 前言	26
3.2 化合物的合成	28
3.2.1 化学试剂.....	28
3.2.2 化合物合成步骤.....	28
3.3 晶体结构的测定	32
3.4 晶体结构描述	35
3.4.1 Na ₂ [GeF ₂ (HPO ₄) ₂]晶体结构描述	35

目录

3.4.2 $A_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ ($A = Rb, K$)晶体结构描述	36
3.4.3 $Cs_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ 晶体结构描述	37
3.4.4 $(NH_4)_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ 晶体结构描述	39
3.5 阳离子对晶体结构维度和对称性的影响	40
3.6 红外光谱 (IR) 分析	46
3.7 热分析	48
3.8 紫外-可见漫反射分析	49
3.9 二次谐波效应分析	50
3.10 结论	51
参考文献:	52
第四章：两种含铁锗磷酸盐的合成与表征	56
4.1 前言	56
4.2 化合物的合成	57
4.2.1 化学试剂	57
4.2.2 化合物合成步骤	57
4.3 测试分析与表征	58
4.3.1 晶体结构的测定	58
4.3.2 晶体结构描述	59
4.4 红外光谱分析	60
4.5 热分析	61
4.6 本章小结	62
参考文献:	63
第五章：三种新型锗磷酸盐化合物的合成与表征	65
5.1 前言	65
5.2 化合物的合成	65
5.2.1 化学试剂	65
5.2.2 化合物合成步骤	66
5.3 晶体结构的测定	68
5.4 晶体结构描述	69
5.4.1 KGePO 晶体结构描述	69
5.4.2 CsGePO-hex 和 RbGePO-hex 晶体结构描述	70
5.5 红外光谱 (IR) 分析	71
5.5.1 KGePO 化合物红外光谱 (IR) 分析	71
5.5.2 CsGePO-hex 和 RbGePO-hex 化合物红外光谱 (IR) 分析	71
5.6 热分析	72
5.7 本章小结	73
参考文献:	74

目录

第六章 结论	76
附录.....	78
硕士期间发表论文	91
致谢.....	92

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

Table of Contents

Abstract(Chinese)	I
Abstract(English)	i
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Overview on Germanophosphates	1
1.1.1 One dimensional chain structure of Germanophosphates	2
1.1.2 Layer structure of Germanophosphates	2
1.1.3 Framework structure of Germanophosphates	4
1.2 Overview on FluoroGermanophosphates.....	9
1.2.1 The function of F ⁻ ions in Germanophosphates.....	9
1.2.2 The structure of FluoroGermanophosphates.....	11
1.3 Some Problem in Germanophosphates.....	15
1.4 Motivation and Objective of the Present Work.....	15
Reference:	17
Chapter 2 Experimental.....	21
2.1 Method of Preparation	21
2.1.1 Hydro-Solvo-fluorothermal Method	21
2.1.2 Synthesis Factors.....	21
2.2 Characterizations	23
2.2.1 Powder X-ray Diffraction	23
2.2.2 Single X-ray Diffraction	23
2.2.3 Infrared Spectroscopy(IR)	23
2.2.4 Thermogravimetric Analysis(TG-DTA)	23
2.2.5 Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Analysis.....	24
2.2.6 UV-Vis-NIR	24
2.2.7 SHG measurements.....	24
Reference:	25
Chapter 3 A series of low dimensional FluoroGermanophosphates:	
$A_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ ($A = Na, K, Rb, NH_4, Cs$).....	26
3.1 Introduction	26
3.2 Synthesis	28
3.2.1 Reactant	28
3.2.2 Synthesis.....	28
3.3 The structure determination	32
3.4 Structure Description of $A_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ ($A = Na, K, Rb, NH_4, and Cs$)	35
3.4.1 Structure Description of $Na_2[GeF_2(HPO_4)_2]$	35

Table of Contents

3.4.2 Structure Description of $A_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ ($A = K, Rb$)	36
3.4.3 Structure Description of $Cs_2[GeF_2(HPO_4)_2]$	37
3.4.4 Structure Description of $(NH_4)_2[GeF_2(HPO_4)_2]$	39
3.5 The cation size effect on the structure of $A_2[GeF_2(HPO_4)_2]$ ($A = Na, K, Rb, NH_4, Cs$)	40
3.6 Infrared Spectroscopy	46
3.7 Thermal Analysis	48
3.8 Ultraviolet-Visible-near-Infrared (UV-Vis-NIR) Diffuse Reflectance Spectroscopy of $Cs_2[GeF_2(HPO_4)_2]$	49
3.9 SHG measurement of $Cs_2[GeF_2(HPO_4)_2]$	50
3.10 Summary	51
Reference:	52
Chapter 4 Synthesis and Characterization of two Iron Germanophosphates	56
4.1 Introduction	56
4.2 Synthesis	57
4.2.1 Reactant	57
4.2.2 Synthesis.....	57
4.3 Structures and Characterization of $A[Fe^{II}Ge(OH)_2(H_{0.5}PO_4)_2]$ ($A= Cs, Rb$)	58
4.3.1 The structure determination	58
4.3.2 Structure Description of $A[Fe^{II}Ge(OH)_2(H_{0.5}PO_4)_2]$ ($A= Cs, Rb$)	59
4.4 Infrared Spectroscopy	60
4.5 Thermal Analysis	61s
4.6 Summary	62
Reference	63
Chapter 5 Synthesis and Characterization of Three different Germanophosphates	65
5.1 Introduction	65
5.2 Synthesis	65
5.2.1 Reactant	65
5.2.2 Synthesis.....	66
5.3 The structure determination	68
5.4 Structure Description	69
5.4.1 Structure Description of KGePO	69
5.4.2 Structure Description of CsGePO-hex and RbGePO-hex.....	70
5.5 Infrared Spectroscopy	71
5.6 Thermal Analysis	72
5.7 Summary	73
Reference:	74

Table of Contents

Chapter 6 Conclusion	76
Appendices.....	78
Publications	91
Acknowledgements	92

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

锗磷酸盐作为锗酸盐和磷酸盐研究方向的交叉，是一个新兴的研究领域，与其他金属磷酸盐相比数量有限。然而，在这些数量有限的锗磷酸盐化合物中却发现了诸多有趣的结构化学。比如，以 GeO_6 作为“粘结剂”，使结构从二维磷酸盐到三维锗磷酸盐的结构自组装现象；具有沸石分子筛结构基元的锌锗磷酸盐 $(\text{DABCO}) \cdot \text{ZnGe}(\text{HPO}_4)_3$ ；在锗磷酸盐中引入 F^- 离子使结构从高维到低维的结构裁剪现象等。同时锗磷酸盐也具有许多优异的物理化学性能，比如NASICON结构化合物 $M^{\text{I}}\text{Ge}(\text{PO}_4)_3 (M^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag})$ 被广泛运用于快离子导体材料；具有 KTiOPO_4 结构的 $\text{Rb}_2(\text{Ge}_{0.35}\text{Ti}_{1.65})\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ 化合物也可被应用于非线性光学领域等。

目前已报道锗磷酸盐大多数为三维架状结构，低维结构的锗磷酸盐数量较少。本文利用有机胺的抑制作用或者 F^- 离子的“裁剪”作用，以 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 和 NH_4^+ 离子作为模板剂，采用溶剂热/水热/氟水热法，成功合成出10个锗磷酸盐新化合物（其中有9个化合物为低维结构化合物），并对它们进行红外、热重、扫描电镜、能谱、紫外和非线性光学性能分析等。取得的研究结果如下：

1. 在 $A_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$) 体系中成功合成了五个具有相同分子式 $A_2[\text{GeF}_2(\text{HPO}_4)_2]$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}$)，却具有不同结构类型的化合物，其中 $\text{Cs}_2[\text{GeF}_2(\text{HPO}_4)_2]$ 甚至具有非中心对称结构。
2. 在 $A_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)体系中成功合成出两例同构的具有二维层状结构的碱金属铁锗磷酸盐。
3. 在 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{K}_2\text{HPO}_4-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 水热合成体系中成功得到一例碱金属锗磷酸盐，该化合物在加热过程中发生相变，最终在650 °C左右转变成与KTP同构的化合物。
4. 在 $A_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)体系中成功合成两例六方晶系的一维链状结构锗酸盐，该晶体结构中 $\text{Ge:P} = 1:3$ ，这种类型的锗磷比例在锗磷酸盐尚未被报道。

以上这些结构大多数是一维链状或者二维层状化合物，极大地丰富了锗磷酸盐体系，其中部分化合物还具有较优异的物理化学性能。

关键词: 锗磷酸盐; 低维结构; “裁剪”作用; 非中心对称结构

Abstract

As the intersection of germanate and phosphate, germanophosphates is an emerging field compared with other metal phosphates. However, a number of interesting structural chemistry has been found in such a limited number of germanophosphates, for instance, structural assembly from two dimensional layer structure to three dimensional network structure via the addition of germanium to the reaction system has been found in two transition metal germanophosphates $K_4[M_4(HPO_4)_2][Ge_2O(OH)(PO_4)_4] \cdot 2H_2O$ ($M = Fe, Co$). A tetrahedral framework structure built from ZnO_4 , GeO_4 , and PO_4 tetrahedra has also been reported in $(DABCO) \cdot ZnGe(HPO_4)_3$. The “tailor effect” of F^- ions has been proved in $KM^{II}Ge(OH)_2(H_{0.5}PO_4)_2$ ($M = Fe, Co$). Furthermore, several GePOs have shown potential physical properties, such as $M^I Ge(PO_4)_3$ ($M^I = Li, Na, K, Ag$) with the NASICON structure could be serve as super ionic conductors; $Rb_2(Ge_{0.35}Ti_{1.65})O_2(PO_4)_2$ with a KTP-type structure could be serve as nonlinear optical material.

For now, most of the germanophosphates were 3D framework structure. In this paper, we have successfully synthesized 10 compounds, most of them have a low dimensional structure, by the synergistic effect of F^- ions and alkali cations. Further characterizations including X-ray diffraction, IR spectroscopy and thermal analyses for all 10 compounds, as well as UV-Vis-NIR spectroscopy and the second harmonic

Abstract

generation (SHG) effect of $\text{Cs}_2[\text{GeF}_2(\text{HPO}_4)_2]$ are also presented.

1. Inspired by the interesting structural chemistry of GePOs and the possibility to develop novel Non-centrosymmetric (NCS) materials by the synergistic effect of F⁻ ions and alkali cations, we investigated the $A_2\text{O}-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ (A = alkali metal) system. And we have successfully synthesized a series of novel fluorogermanophosphates, $A_2[\text{GeF}_2(\text{HPO}_4)_2]$ (A = Na, K, Rb, NH₄, and Cs). In particular, the structural evolution from centrosymmetric(CS) to NCS influenced by the alkali cations has been confirmed. Also, we found that the stiffness of the anionic layer and the large cation size play a key role in the formation of NCS structures, which could be another factor affecting the structural centricities.

2. We have successfully synthesized two isostructural metal germanophosphates under hydrothermal conditions. Both of them are layer structure.

3. Inspired by the superior second harmonic generation effect of KTiOPO₄, we have put efforts in the substitution of titanium by germanium, and we have successfully synthesized KGePO. Further investigation shows that the KGePO compound has a phase transition in 650 °C, and finally translated into KTP-type structure.

4. Two isostructural germanophosphates CsGePO-hex and RbGePO-hex have been successfully synthesized by introducing Cs⁺ and Rb⁺ as template. Among them, the ratio of Ge : P = 1: 3 which has never been reported before. Besides, both of them crystallized in hexagonal system.

At present, most of the germanophosphates exhibit a 3D framework, while we have synthesized 10 compounds, most of them with a low-dimensional structure, which greatly enriched the germanophosphates system. Furthermore, some of them even have portential physical and chemical properties.

Key Words: germanophosphates; low-dimensional structure; "tailor" effect; non-centrosymmetric

第一章 绪论

1.1 锗磷酸盐的研究现状

锗磷酸盐作为锗酸盐和磷酸盐研究方向的交叉，是一个新兴的研究领域，与其他金属磷酸盐相比，锗磷酸盐的研究仍然处于初级阶段。到目前为止，已报道的锗磷酸盐化合物仅有六十余例。然而，在这些数量有限的锗磷酸盐化合物中却发现了诸多有趣的结构化学，比如，以 GeO_6 作为连接基元使结构从二维过渡金属磷酸盐到三维过渡金属锗磷酸盐的结构自组装现象^[1]；具有沸石分子筛结构基元的锌锗磷酸($\text{DABCO}\cdot\text{ZnGe}(\text{HPO}_4)_3$)^[2]；在锗磷酸盐中引入 F^- 离子使结构从高维到低维的结构裁剪现象等^[3]。同时部分锗磷酸盐也具有许多优异的物理化学性能，比如NASICON结构化合物 $M^{\text{I}}\text{Ge}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}}=\text{Li, Na, K, Ag}$)^[4, 5]被广泛运用于快离子导体材料；具有 KTiOPO_4 结构的 $\text{K}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})(\text{F}_{0.5}\text{O}_{0.5})(\text{PO}_4)$ ^[6]的化合物也可被应用于非线性光学领域等。因此，这类化合物值得进一步深入研究。

目前，已报导的锗磷酸盐主要是通过高温固相法和水热/溶剂热法合成出来。通过高温固相法合成出来的这类化合物，大多数具有三维架状结构，比如具有NASICON结构类型的 $M^{\text{I}}\text{Ge}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}}=\text{Li, Na, K, Ag}$)^[4, 5]、 $\text{Na}(\text{Ge}_{x}\text{Ti}_{1-x})_2(\text{PO}_4)_3$ ^[7]和 $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ^[8]等；具有KTP结构类型的 $\text{K}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})(\text{F}_{0.5}\text{O}_{0.5})\text{PO}_4$ ^[9]和 $\text{Rb}_2(\text{Ge}_{0.35}\text{Ti}_{1.65})\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ^[10]等。通过水热/溶剂热法合成出来的化合物，结构比较多样，比如，具有沸石分子筛结构基元的锌锗磷酸($\text{DABCO}\cdot\text{ZnGe}(\text{HPO}_4)_3$)^[11]具有三维架状结构，过渡金属锗磷酸盐 $\text{K}[M^{\text{II}}\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_{0.5}\text{PO}_4)_2]$ ($M^{\text{II}}=\text{Fe, Co}$)^[3]具有二维层状结构，含氨根离子锗磷酸盐 $[\text{NH}_4]_2[\text{Ge}(\text{NH}_3)_2(\text{PO}_4)_2]\cdot0.38\text{H}_2\text{O}$ ^[2]具有一维链状结构。

锗相较于硅有着更大的离子半径，因此，锗的配位方式也更加多样化。在锗酸盐中的配位多面体有三种，分别是 GeO_4 、 GeO_5 和 GeO_6 。但在锗磷酸盐中，目前仅存在 GeO_4 四面体和 GeO_6 八面体两种配位方式。其中 GeO_4 四面体配位形式仅在具有沸石分子筛结构基元的锌锗磷酸($\text{DABCO}\cdot\text{ZnGe}(\text{HPO}_4)_3$)和 $\text{PrGeO}_4\text{PO}_4$ 出现过，在($\text{DABCO}\cdot\text{ZnGe}(\text{HPO}_4)_3$)，Ge和Zn处在同一位置，在 $\text{PrGeO}_4\text{PO}_4$ 中， GeO_4 八面体和 PO_4 四面体并不直接相连。 GeO_6 八面体配位形式，在锗磷酸中最为常见， GeO_6 八面体和 PO_4 四面体通过共角顶相连，可形成一维链状结构、二维层状结构、

三维架状结构。接下来将按照低维到高维的顺序，依次介绍已报道的锗磷酸盐。

1.1.1 一维链状结构锗磷酸盐

到目前为止，在已报道的锗磷酸盐体系中，具有一维链状结构的锗磷酸盐仅有一例，即 $[\text{NH}_4]_2[\text{Ge}(\text{NH}_3)_2(\text{PO}_4)_2]\cdot0.38\text{H}_2\text{O}$ ^[2]。其结构如下图所示，Ge原子与4个O原子和2个NH₃分子相连，形成GeO₄(NH₃)₂配位八面体，P原子与4个O原子相连，形成PO₄四面体，GeO₄(NH₃)₂八面体与PO₄四面体通过共用O原子在b轴方向形成一条GePO单链。同一平面内，链与链之间依靠氢键作用，形成伪二维平面，NH₄⁺和H₂O填充在伪二维平面之间，同时NH₄⁺也起到抗衡离子作用，平衡单链的负电荷。

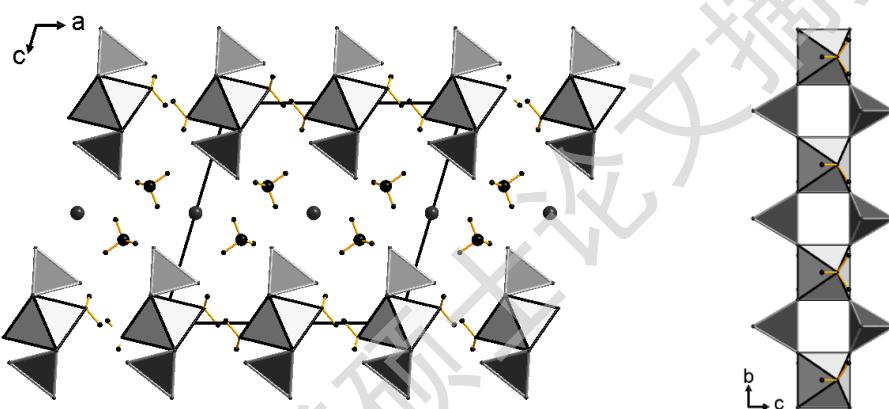


图1.1 一维链状锗磷酸盐 $[\text{NH}_4]_2[\text{Ge}(\text{NH}_3)_2(\text{PO}_4)_2]\cdot0.38\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构示意图。其中，GeO₄(NH₃)₂八面体：浅灰色面带黑色棱；PO₄四面体：黑灰色面带白色棱

1.1.2 二维层状结构锗磷酸盐

目前，已报道的二维层状结构锗磷酸盐，数量也十分有限，仅有4例，分别是：纯锗磷酸盐 $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ^[12]、碱金属锗磷酸盐 $\text{Cs}_2\text{GeP}_4\text{O}_{13}$ ^[13]和过渡金属锗磷酸盐 $\text{K}[M^{\text{II}}\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_{0.5}\text{PO}_4)]$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$)^[3]。

在纯锗磷酸盐 $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构中，Ge与6个O原子相连，形成GeO₆八面体，P与4个O原子相连，形成PO₄四面体，每个GeO₆八面体与6个PO₄四面体通过共用O原子相连，每个PO₄四面体与3个GeO₆八面体相连，最终在ab平面内形成一个二维层状结构，H₂O分子填充在层与层之间的间隙内。

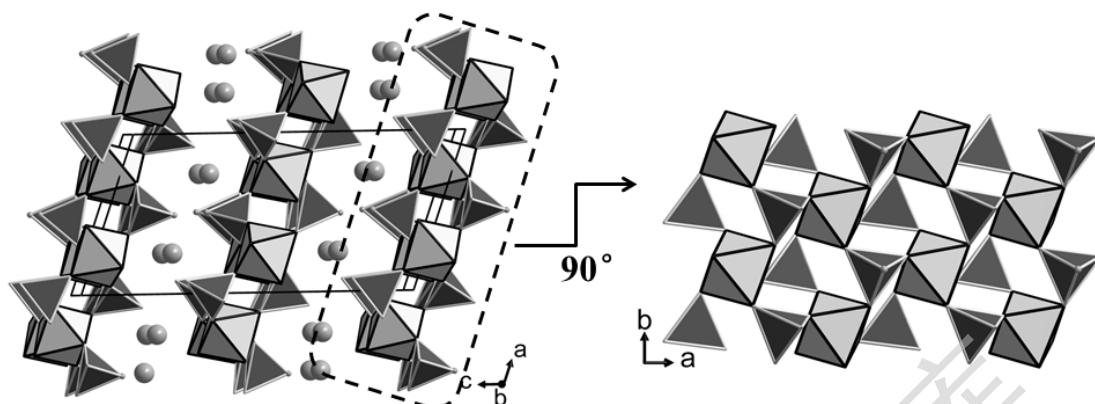


图1.2 二维层状结构化合物纯锗磷酸盐 $\text{Ge}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构示意图。其中, GeO_6 八面体: 浅灰色面带黑色棱; PO_4 四面体: 黑灰色面带白色棱

在碱金属锗磷酸盐 $\text{Cs}_2\text{GeP}_4\text{O}_{13}$ 晶体结构中, GeO_6 八面体同样与6个 PO_4 四面体通过共用O原子相连, 但 PO_4 四面体在 ab 面上, 沿着 $[-1\ 1\ 0]$ 方向, 通过共角顶相连形成 P_4O_{13} 四聚体, 最终在 ab 平面上形成二维层状结构。 Cs^+ 离子填充在层与层之间, 起到平衡层状结构负电荷的作用, 同时也与相邻层的10个O原子相连, 形成伪三维结构, 维持结构稳定。

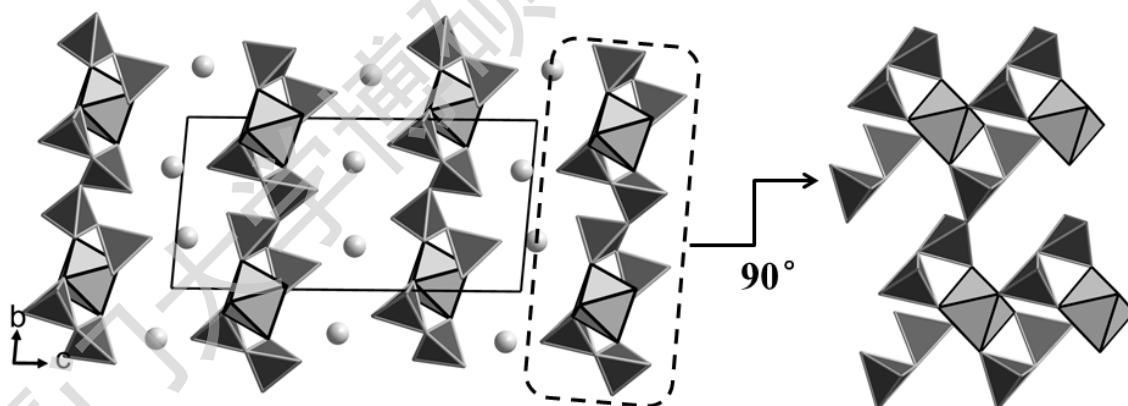


图1.3 二维层状结构化合物碱金属锗磷酸盐 $\text{Cs}_2\text{GeP}_4\text{O}_{13}$ 的晶体结构示意图。其中, GeO_6 八面体: 浅灰色面带黑色棱; PO_4 四面体: 黑灰色面带白色棱

过渡金属锗磷酸盐 $\text{K}[M^{\text{II}}\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_{0.5}\text{PO}_4)_2]$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$)晶体结构中, $\text{GeO}_4(\text{OH})_2$ 八面体和 $\text{CoO}_4(\text{OH})_2$ 八面体通过共棱连接, 在 b 轴方向形成一维链状结构。相邻的一维链状结构通过 HPO_4 共角顶连接, 在 ab 平面内形成一个二维层状结构, 每个 $\text{GeO}_4(\text{OH})_2$ 八面体和 $\text{CoO}_4(\text{OH})_2$ 八面体的四个角顶通过共用O原子与四

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库