

学校编码: 10384
学号: 20720111150108

密级_____

廈門大學

硕士学位论文

稀土金属硼酸盐新化合物的合成与表征
Synthesis and Characterization of New Compounds in the
System of Rare Earth Metal Borates

赵彪春

指导教师姓名: 宓锦校教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2014年4月

论文答辩日期: 2014年5月

2014年5月

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.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 硼酸盐晶体结构化学.....	2
1.2.1 硼酸盐的研究现状.....	2
1.2.2 硼酸盐晶体结构描述方法及分类.....	3
1.2.3 硼酸盐基本结构单元的结构及拓扑结构研究.....	5
1.2.3.1 硼酸盐中 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的键长与键角.....	5
1.2.3.2 硼酸盐的基本结构单元 (FBB).....	7
1.2.3.3 基本结构单元在硼酸盐中的分布统计.....	10
1.2.4 稀土硼酸盐的研究现状.....	11
1.2.5 稀土硼酸盐的合成化学.....	12
1.3 本课题的选题依据及意义.....	13
参考文献.....	15
第二章 实验方法及原理.....	20
2.1 合成方法.....	20
2.2 分析表征方法.....	21
2.2.1 单晶 X 射线衍射技术.....	21
2.2.2 粉末 X 射线衍射技术.....	21
2.2.3 红外光谱分析.....	22
2.2.4 化学分析.....	23
2.2.5 热分析方法.....	23
2.2.6 扫描电镜和能谱分析.....	24
参考文献.....	25
第三章 稀土铈/镧多硼酸硝酸盐的合成和表征及合成条件对基	

本结构单元的影响.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 Ce[B ₅ O ₈ (OH)(H ₂ O)]NO ₃ ·2H ₂ O 的合成与表征.....	27
3.2.1 样品合成.....	27
3.2.2 晶体结构测定.....	28
3.2.3 晶体结构分析与讨论.....	29
3.3 La[B ₅ O ₈ (OH)]NO ₃ ·2H ₂ O 的合成与表征.....	31
3.3.1 样品合成.....	31
3.3.2 晶体结构确定.....	33
3.3.3 晶体结构分析与讨论.....	34
3.3.4 样品的吸水性.....	35
3.3.5 热稳定性分析.....	37
3.3.6 红外光谱分析.....	38
3.4 样品合成条件对基本结构单元 (FBB) 的影响.....	41
3.4.1 四种 La/Ce 多硼酸硝酸盐合成条件比较.....	41
3.4.2 四种 La/Ce 多硼酸硝酸盐的结构讨论.....	41
3.4.3 硝酸根离子的取向及控制取向的氢键作用.....	43
3.4.4 第一性原理计算/结构优化.....	44
3.5 Ce[B ₄ O ₆ (OH) ₂]Cl 的合成与表征.....	46
3.5.1 样品合成.....	46
3.5.2 晶体结构测定.....	47
3.5.3 晶体结构分析与讨论.....	47
3.6 本章小结.....	50
参考文献.....	52
第四章 稀土镧锂硼酸盐的合成与表征.....	54
4.1 引言.....	54
4.2 LiLa(OH)BO ₃ 的合成与表征.....	54
4.2.1 样品合成.....	54
4.2.2 晶体结构测定.....	55

4.2.3 晶体结构分析.....	56
4.2.4 热稳定性分析.....	60
4.2.5 红外光谱分析.....	60
4.3 本章小结.....	62
参考文献.....	63
第五章 稀土钇锂硼酸盐的合成与表征.....	65
5.1 引言.....	65
5.2 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ 的合成与表征.....	65
5.2.1 样品合成.....	66
5.2.2 晶体结构测定.....	67
5.2.3 晶体结构分析.....	68
5.2.3.1 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ 晶体结构.....	68
5.2.3.2 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ 与 $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ (Ln: La, Nd) 结构比较.....	71
5.2.4 热稳定性分析.....	73
5.2.5 红外光谱分析.....	73
5.3 本章小结.....	74
参考文献.....	75
结论.....	77
附录.....	79
附录一 $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ce}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{Cl}$ 晶体结构数据.....	79
附录二 $\text{LiLa}(\text{OH})\text{BO}_3$ 的晶体结构数据.....	91
附录三 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ 的晶体结构数据.....	94
致谢.....	96
硕士期间发表论文.....	97

CONTENTS

Abstract(in Chinese)	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 General Introduction	1
1.2 Structure Chemistry of Borate	2
1.2.1 Overview on Borate Structure.....	2
1.2.2 Descriptions and Classifications of Borate.....	3
1.2.3 Fundamental Building Blocks(FBB) and topological structures of Borate.....	5
1.2.3.1 Stereochemistry of [BO ₃] and [BO ₄] Polyhedra in Borate.....	5
1.2.3.2 Fundamental Buliding Blocks(FBB) of Borate.....	7
1.2.3.3 Occurrence of Borate Fundamental Buliding Blocks(FBB).....	10
1.2.4 Overview on Rare-earth Borate Structure.....	11
1.2.5 Synthesis Chemistry of Rare-earth Borate.....	12
1.3 Motivation and Objective for the Present Investigations	13
References	15
Chapter 2 Principles and Experimental Methods	20
2.1 Preparation Methods	20
2.2 Charactrizations	21
2.2.1 Single Crystal X-ray Diffraction.....	21
2.2.2 Powder X-ray Diffraction.....	21
2.2.3 FT-IR Spectroscopy.....	22
2.2.4 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy.....	23
2.2.5 Thermogravimetric Analysis.....	23
2.2.6 Scanning Electron Microscope and EDS.....	24
Reference	25

Chapter 3 Synthesis and Characterization of Rare-earth polyborate Nitrates.....	26
3.1 Introduction.....	26
3.2 Synthesis and Characterization of Ce[B₅O₈(OH)(H₂O)]NO₃·2H₂O.....	27
3.2.1 Synthesis.....	27
3.2.2 Crystal Structure Determination.....	28
3.2.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	29
3.3 Synthesis and Characterization of La[B₅O₈(OH)]NO₃·2H₂O.....	31
3.3.1 Synthesis.....	31
3.3.2 Crystal Structure Determination.....	33
3.3.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	34
3.3.4 Hygroscopic property.....	35
3.3.5 Thermal Analysis.....	37
3.3.6 FT-IR Spectroscopy.....	38
3.4 Influence of Synthetic Conditions on Fundamental Building Blocks.....	41
3.4.1 Comparison of Synthetic Conditions on Four Rare-earth Borates.....	41
3.4.2 Discussion of Crystal Structure on Four Rare-earth Borates.....	41
3.4.3 Orientation of Planar NO ₃ Group.....	43
3.4.4 First-principles Structural Optimizations	44
3.5 Synthesis and Characterization of Ce[B₄O₆(OH)₂]Cl.....	46
3.5.1 Synthesis.....	46
3.5.2 Crystal Structure Determination.....	47
3.5.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	47
3.6 Conclusion.....	50
Reference.....	52
Chapter 4 Investigations of Li₂O-La₂O₃-B₂O₃-H₂O System.....	54
4.1 Introduction.....	54
4.2 Synthesis and Characterization of LiLa(OH)BO₃.....	54
4.2.1 Synthesis.....	54

4.2.2 Crystal Structure Determination.....	55
4.2.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	56
4.2.4 Thermal Analysis.....	60
4.2.5 FT-IR Spectroscopy.....	60
4.3 Conclusion.....	62
Reference.....	63
Chapter 5 Investigations of Li₂O-Y₂O₃-B₂O₃ System.....	65
5.1 Introduction.....	65
5.2 Synthesis and Characterization of Li₃Y(BO₃)₂.....	65
5.2.1 Synthesis.....	66
5.2.2 Crystal Structure Determination.....	67
5.2.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	68
5.2.3.1 Crystal Structure of Li ₃ Y(BO ₃) ₂	68
5.2.3.2 Comparison of Li ₃ Y(BO ₃) ₂ and Na ₃ Ln(BO ₃) ₂ (Ln: La, Nd).....	71
5.2.4 Thermal Analysis.....	73
5.2.5 FT-IR Spectroscopy.....	73
5.3 Conclusion.....	74
Reference.....	75
Conclusions.....	77
Appendix.....	79
Appendix 1 Crystal Structure Data of Ce[B ₅ O ₈ (OH)(H ₂ O)]NO ₃ ·2H ₂ O 、 La[B ₅ O ₈ (OH)]NO ₃ ·2H ₂ O and Ce[B ₄ O ₆ (OH) ₂]Cl.....	79
Appendix 2 Crystal Structure Data of LiLa(OH)BO ₃	91
Appendix 3 Crystal Structure Data of Li ₃ Y(BO ₃) ₂	94
Acknowledgment.....	96
Publication-Journal Papers.....	97

摘要

稀土硼酸盐因其丰富的晶体化学特性及其在荧光发光、激光基质等众多领域所具有的广泛的实际应用价值，使之成为材料科学和化学等领域的研究热点之一。本文以探索稀土硼酸盐晶体化学规律性为目的，采用水热法、低温硼酸熔融法对稀土硼酸盐体系的合成条件进行了探索，合成出 5 种新化合物。通过单晶和粉末 X 射线衍射技术表征了新化合物的晶体结构；扫描电子显微镜和光学显微镜观察其形貌；热重分析法和差热分析法分析其热稳定性；傅里叶红外光谱仪测定新化合物中的官能团。从合成条件出发，分析探讨了分子的无序分布对基本结构单元(FBBs)、热、电子、光谱性能的影响以及两种类似化合物的基本结构单元之间的相互关联性，并采用第一原理优化了新化合物的晶体结构。

1、在 $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中，采用硼酸熔融法、水热法合成出了 3 种新化合物，分别为 $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ； $\text{Ce}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{Cl}$ ，利用 X 射线单晶衍射技术分别解析了其晶体结构，前两种化合物具有相似的晶体结构，其基本结构单元分别为 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 和 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$ ，通过基本结构单元进而构成了三维结构。对前两种化合物的合成条件以及基本结构单元之间的相互关联进行了深入探索，首次提出通过控制水用量实现基本结构单元 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]$ 到 $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ 转变的结构调控方法；同时研究了新化合物在热稳定性、高温产物及红外光谱上的区别；并对新化合物的结构进行了优化。在 $\text{Ce}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{Cl}$ 部分，分析了原子位移参数的影响因素。

2、采用水热法对 $\text{Li}_2\text{O-L}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的合成条件进行了探索，合成出了一种新化合物 $\text{LiLa}(\text{OH})\text{BO}_3$ 。利用单晶 X 射线技术表征了其结构；并研究了新化合物的热稳定性、红外光谱及高温产物。

3、采用低温硼酸熔融法探索了 $\text{Li}_2\text{O-Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系，合成出了一种非一致熔融新化合物 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ 。测定了新化合物的单晶结构并与相关化合物进行了结构比较；对其进行了热稳定性和红外光谱分析以及高温产物的表征；同时系统的探讨了非一致熔融相熔融法合成的影响因素。

关键词： 稀土硼酸盐；晶体结构；水热合成；硼酸熔融法

Abstract

Rare earth borates possess many interesting and valuable properties. Being attracting in these compounds is due to not only pure research aspects in structural chemistry, but also the possibility of modern technological applications, such as luminophors and laser materials, etc. In this dissertation, we focus on the syntheses and the crystal chemistry of rare earth borates. Hydrothermal methods and low temperature boric molten salt techniques were employed in syntheses of five kinds of compounds. Single-crystal X-ray structure analysis, XRD, DFT calculations, TG-DTA, IR, SEM and EDX results are also presented.

1. Three new cerium and lanthanum borates $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ce}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{Cl}$ were synthesized by using a low-temperature molten salt method with boric acid or hydrothermal techniques at 513K in $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. Their crystal structures have been solved and refined from single crystal X-ray diffraction data. The crystal structure of $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is closely related to that of $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Both of crystal structures consist of corrugated layers in the ac-plane formed by $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$ or $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ anions as the FBBs, these borate groups are further polymerized via corner-sharing to form a 2D corrugated layer with 9-membered rings in the layer, lanthanum atoms locate in the rings. The correlations of synthetic conditions and fundamental building blocks of the first two new compounds were discussed.

2. A new hydroxyl lanthanum borate $\text{LiLa}(\text{OH})\text{BO}_3$ was synthesized under hydrothermal condition in the system of $\text{Li}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. The crystal structure was solved via single crystal X-ray technique. The crystal structure can be constructed from a stack of $[\text{LaO}]$ and $[\text{LiO}]$ layers, the successive layers are connected by $[\text{BO}_4]$ tetrahedra. The new compound was characterized by XRD, TG-DTA and FT-IR spectroscopy. Decomposition product of $\text{LiLa}(\text{OH})\text{BO}_3$ was also studied.

3. The single crystal of $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ was obtained by using a low-temperature

molten salt technique with boric acid at 513K in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system. The crystal structure, XRD, TG-DTA, IR and the characterizations of decomposition product are present.

Key words: Rare earth borate; Crystal structure; Hydrothermal synthesis; low temperature molten salt techniques

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

硼酸盐因其具有丰富的结构化学特征^[1-3]而备受科学家们的广泛关注。经过 80 多年的发展,硼酸盐在众多领域都已经展现出了广泛的实际应用价值,如非线性光学性能^[4-5]、激光性能^[6]、荧光基质^[7]等。在稀土硼酸盐方面,因其与元素周期表中的其它元素相比,稀土原子奇特的电子结构决定了其具备特殊的发光特性^[8],而科学技术的发展也一直促进人们对新型复杂的稀土硼酸盐进行研究。本文采用水热法和硼酸熔融法对稀土硼酸盐体系的合成进行探索,下面简单地介绍下稀土硼酸盐的研究现状。

硼是元素周期表中的第五号元素,其典型的缺电子构型使其硼氧基团常以三配位 $[\text{BO}_3]$ 和四配位 $[\text{BO}_4]$ 为主要存在形式,这些独立的基团之间通过不同的连接方式构成链状、层状、三维骨架结构,由此构成了庞大的硼酸盐体系。据来自 ICSD 数据库的不完全统计,硼酸盐化合物已经超过了一千种。

早期的稀土硼酸盐的合成主要以高温固相法为主,但由于此方法常常只能合成结构简单的稀土硼酸盐,如正硼酸盐(LnBO_3),偏硼酸盐(LnB_3O_6)以及氧合硼酸盐(Ln_3BO_6)等体系^[9-13]。因此,科学家们尝试改进和探索新的方法研究稀土硼酸盐,其中较有代表性的是高温高压固相法。Huppertz 课题组采用高温高压固相法合成出一系列结构较为复杂的重稀土硼酸盐^[14-17]。其中的一种化合物 $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ 具有罕见的 $[\text{BO}_4]$ 四面体共棱连接的现象^[14]。但由于高温高压固相法的合成条件较为极端,因此并不适合工业应用推广。

近十年来,硼酸熔融法、水热法备受关注,研究人员使用此类方法合成结构较为复杂的稀土多硼酸盐,并取得了长足的进展,合成出了一系列的稀土多硼酸盐,其中比较有代表性的有林建华课题组和 Belokoneva 课题组等,他们成功合成出了 $\text{Ln}[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})]_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm-Lu}$)^[18]、 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd}$)^[19]、 $\text{Ln}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln}=\text{La-Nd}$)^[20]、 $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd}$)^[21]、 $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[20]、 $\text{La}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[22]等系列的化合物。

因此,采用硼酸熔融法、水热法进一步开展稀土硼酸盐的合成化学、晶体结

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