

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200336014

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型铁磷酸盐化合物的合成与表征

Syntheses and Characterization
of Novel Iron Phosphates

王 程 心

指导教师姓名: 宓 锦 校 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2006 年 月

论文答辩时间: 2006 年 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

自 1983 年黄磷铁矿中发现分子大孔洞以来, 铁磷酸盐作为催化剂、分子筛以及离子交换剂的候选材料, 吸引着越来越多的材料学家和化学家对它们的合成和应用进行研究。

本文使用水热法合成了四种新型铁磷酸盐化合物和一种未知结构化合物, 通过 X-射线单晶衍射法测定了其中三种化合物的晶体结构, 并运用 EDX 测定了化合物的化学组成, SEM 和光学显微镜观察晶体的形貌, IR 测定化合物中所含的官能团, squid 磁性测试仪表征了化合物的低温磁学性能。

1 新化合物 $K_2Fe[H(HPO_4)_2]F_2$

该化合物为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/a$, 晶体学参数为: $a=10.758(2) \text{ \AA}$, $b=8.2530(17) \text{ \AA}$, $c=4.7586(10) \text{ \AA}$, $\beta=92.85(2)^\circ$, $V=421.98(15) \text{ \AA}^3$, $Z=2$ 。通过 1011 个独立衍射点对 73 个独立参数进行修正, 最后获得 $R=0.0285$, $wR=0.0844$ 。该化合物晶体结构中磷氧呈四面体配位 $[PO_4]$, 铁氧(氟)呈八面体配位 $[FeO_4F_2]$, 八面体 $[FeO_4F_2]$ 通过共用四个氧原子与周围四个 $[PO_4]$ 四面体相连, 形成平行 c 轴方向的 $\{[Fe[H(HPO_4)_2]F_2]^{2-}\}_n$ 链, 链间通过无序分布的氢原子连接成平行 (100) 层, 层间通过大阳离子 K 和氢键形成三维结构。

2 未知结构化合物 $K(H_2O)_3H_2Fe_2Fe(OH)_3(HPO_4)_3(H_2PO_4)_3$

该化合物为三方晶系, 空间群为 $P31c$, 晶体学参数为: $a=b=9.044(2) \text{ \AA}$, $c=16.706(2) \text{ \AA}$, $V=1183.5(5) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。通过 1838 个独立衍射点对 121 个独立参数进行修正, 最后获得 $R=0.0402$, $wR=0.1000$ 。该化合物结构中磷氧呈四面体配位 $[PO_4]$, 铁氧呈八面体配位 $[FeO_6]$, $[PO_4]$ 四面体与 $[FeO_6]$ 八面体之间通过共用角顶 O 相连, 形成三维架状结构, 并沿 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[110]$ 三个方向各形成一个八元环椭圆隧道结构, K^+ 占据着隧道空隙。

3 新化合物 $(NH_4)_2HFe[(HPO_4)_2]F_2$

该化合物为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$, 晶体学参数为: $a=6.2614(13) \text{ \AA}$, $b=9.844(2) \text{ \AA}$, $c=14.271(3) \text{ \AA}$, $\beta=92.109(4)^\circ$, $V=879.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。通过 2063 个独立衍射点对 146 个独立参数进行修正, 最后获得 $R=0.0552$, $wR=0.1347$ 。

化合物结构中，磷氧呈四面体配位[PO₄]⁻，铁氧(氟)呈两种不同的八面体配位[FeO₄F₂]和[FeO₅F]。两个[FeO₅F]八面体与一个[FeO₄F₂]八面体共用角顶 F 形成了沿[011]、[01 $\bar{1}$]两种不同方向的短链结构。两种不同方向的短链通过与[PO₄]四面体共用角顶 O 相连形成锯齿状结构，并进一步连接形成三维架状结构，并且沿 a 轴方向上形成一个由四个四面体和六个八面体单元组成的十元环(TOOTOTOOTO)椭圆隧道结构，NH₄⁺离子占据着隧道空隙。

4 另外两种新化合物

两种化合物均为单斜晶系，晶胞参数以及空间群分别为：(1)化合物 1：空间群为 P2₁，a=7.140 Å，b=14.477 Å，c=7.542 Å，β=106.75°，V=746.5 Å³。(2)化合物 2：空间群为 P2，a=7.469Å，b=11.480Å，c=7.944Å，β=102.5°，V=669.06Å³。

关键词： 铁磷酸盐 晶体结构 水热法 X-射线 红外光谱

Abstract

Since huge molecular tunnel was found in the crystal structure of cacoxenite in 1983, more and more scientists focused on the research of iron phosphates for their potential applications in the catalysis, ion-exchanger and molecular sieves.

Four novel iron phosphates and one structure-unknown iron phosphate were synthesised by hydrothermal reaction in this thesis. Three of their crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction. Function groups contained in those compounds were tested by IR. Chemical compositions were identified by EDX. Appearances of their surface were observed by SEM. Low temperature magnetism was tested by squid.

1 Novel compound $K_2Fe[H(HPO_4)_2]F_2$

This compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/a$ with the following crystallographic parameters: $a=10.758(2)$ Å, $b=8.2530(17)$ Å, $c=4.7586(10)$ Å, $\beta=92.85^\circ(0)$, $V=421.98$ Å³, $Z=2$. The final refinement was based on 1838 reflections for 135 independent parameters and converged to $R=0.0285$, $wR=0.0844$. The structure is characterized by K^+ cations and hydrogen-bonded $\{[Fe[H(HPO_4)_2]F_2]_2\}_n$ chains, which consist of centrosymmetric $Fe[F_2O_4]$ octahedra linked to their four neighbouring phosphate tetrahedra via common O corners, developing a three-dimensional structure.

2 Structure-unknown compound $K(H_2O)_3H_2Fe_2Fe(OH)_3(HPO_4)_3(H_2PO_4)_3$

This compound crystallizes in the trigonal space group $P31c$ with the following crystallographic parameters: $a=b=9.044(2)$ Å, $c=16.706(2)$ Å, $V=1183.5(5)$ Å³, $Z=4$. The final refinement was based on 1838 reflections for 135 independent parameters and converged to $R=0.0402$, $wR=0.1000$. The structure comprised iron octahedra and phosphate tetrahedra sharing common O-corners to develop into a three-dimensional framework, which contained eight-members elliptical channels running along the $[100]$, $[010]$ and $[110]$ directions. The K^+ ion is located in tunnels.

3 Novel compound $(\text{NH}_4)_2\text{HFe}[(\text{HPO}_4)_2]\text{F}_2$

This compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with the following crystallographic parameters: $a = 6.2614(13)\text{\AA}$, $b = 9.844(2)\text{\AA}$, $c = 14.271(3)\text{\AA}$, $\beta = 92.109(4)^\circ$, $V = 879.1(3)\text{\AA}^3$, $Z = 4$. The final refinement was based on 2063 reflections for 146 independent parameters and converged to $R = 0.0552$, $wR = 0.1347$. The Fe^{3+} ion, together with different number of O and F atoms, form two different octahedra ($[\text{FeO}_5\text{F}]$ and $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$), and each $\text{Fe}[\text{F}_2\text{O}_4]$ octahedron is linked to two $[\text{FeO}_5\text{F}]$ octahedra through its F vertices, to form two same chains along the $[011]$ and $[0\bar{1}1]$ directions respectively. Phosphate tetrahedra connect with these chains by sharing common O corners, and develop into a three-dimensional framework.

4 Two other novel compounds

These two compounds crystallize in the monoclinic system. Crystallographic parameters as below:

(1) Compound 1: $P2_1$, $a = 7.140\text{\AA}$, $b = 14.477\text{\AA}$, $c = 7.542\text{\AA}$, $\beta = 106.75^\circ$, $V = 746.5\text{\AA}^3$.

(2) Compound 2: $P2$, $a = 7.469\text{\AA}$, $b = 11.480\text{\AA}$, $c = 7.944\text{\AA}$, $\beta = 102.5^\circ$, $V = 669.06\text{\AA}^3$.

Keywords: iron phosphate, crystal structure, hydrothermal, X-ray, IR

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 铁磷酸盐及其研究进展.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 铁磷酸盐的结构特征.....	3
1.3 铁磷酸盐化合物介绍.....	6
1.3.1 无水Fe-P-O三元组分铁磷酸盐.....	6
1.3.2 Fe-P-O-H含水体系铁磷酸盐.....	9
1.4 本论文的选题和意义.....	12
第二章 实验方法.....	14
2.1 合成方法.....	14
2.2 X-射线衍射法.....	15
2.2.1 X-射线粉末衍射法.....	16
2.2.2 X-射线单晶衍射法.....	17
2.3 红外光谱分析.....	19
2.4 扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDX)分析.....	20
2.5 磁性测试.....	20
第三章 铁磷酸盐的合成.....	23
3.1 实验线路设计.....	23
3.2 铁磷酸盐矿物以及化合物的合成.....	23
3.2.1 铁磷酸盐矿物的合成.....	23
3.2.2 铁磷酸盐化合物的合成.....	24
第四章 铁磷酸盐新化合物的合成与表征.....	27
4.1 新化合物 $K_2Fe[H(HPO_4)_2]F_2$	27
4.1.1 合成.....	27
4.1.2 物相分析.....	28
4.1.2.1 X-射线粉末衍射分析.....	28
4.1.2.2 EDX能谱分析.....	29

4.1.3 结构测定.....	30
4.1.4 结构分析与描述.....	30
4.1.5 红外光谱分析.....	36
4.2 未知结构化合物 $K(H_2O)_3H_2Fe_2Fe(OH)_3(HPO_4)_3(H_2PO_4)_3$	37
4.2.1 合成.....	37
4.2.2 物相分析.....	37
4.2.2.1 X-射线粉末衍射分析.....	37
4.2.2.2 EDX能谱分析.....	38
4.2.3 结构测定.....	39
4.2.4 结构分析与描述.....	41
4.2.5 红外光谱分析.....	47
4.2.6 磁性测试.....	47
4.3 新化合物 $(NH_4)_2HFe(HPO_4)_2F_2$	48
4.3.1 合成.....	48
4.3.2 物相分析.....	50
4.3.2.1 X-射线粉末衍射分析.....	50
4.3.2.2 EDX能谱分析.....	50
4.3.3 结构测定.....	50
4.3.4 结构分析与描述.....	53
4.3.5 红外光谱分析.....	58
4.4 另外两种新化合物的合成与表征.....	59
4.4.1 化合物 1 的合成与表征.....	59
4.4.2 化合物 2 的合成与表征.....	63
第五章 结论.....	67
附录一: 附表.....	69
附录二: 硕士期间发表的论文.....	82
参考文献.....	83
致谢.....	90

CONTENTS

Abstract(in Chinese)	I
Abstract(in English)	III
Chapter 1 Iron phosphates and their research development	1
1.1 Introduction	1
1.2 Structure character of iron phosphates	3
1.3 Classification of iron phosphates	6
1.3.1 Iron phosphates in anhydrous Fe-P-O system.....	6
1.3.2 Iron phosphates in Hydrated Fe-P-O-H system.....	9
1.4 Motivation of the thesis	12
Chapter 2 Experiment methods	14
2.1 Synthetic methods	14
2.2 X-ray diffraction measurement	15
2.2.1 X-ray powder diffraction measurement.....	16
2.2.2 X-ray single crystal diffraction measurement	17
2.3 IR spectrum analysis	19
2.4 SEM and EDX analysis	20
2.5 Magnetism test	20
Chapter 3 Synthesis of iron phosphates	23
3.1 Design of synthetic experiment	23
3.2 Synthesis of iron phosphates mineral and compounds	23
3.2.1 Synthesis of iron phosphates mineral.....	23
3.2.2 Synthesis of iron phosphates compounds.....	24
Chapter 4 synthesis and characterization of new iron phosphates	37
4.1 Novel compound $K_2Fe[H(HPO_4)_2]F_2$	37
4.1.1 Synthesis	37
4.1.2 Phase analysis.....	28
4.1.2.1 X-ray powder diffraction analysis.....	28
4.1.2.2 EDX analysis.....	29

4.1.3	Structure determination.....	30
4.1.4	Structure analysis and description.....	30
4.1.5	IR spectrum analysis.....	36
4.2	K(H₂O)₃H₂Fe₂Fe(OH)₃(HPO₄)₃(H₂PO₄)₃.....	37
4.2.1	Synthesis.....	37
4.2.2	Phase analysis.....	37
4.2.2.1	X-ray powder diffraction analysis.....	37
4.2.2.2	EDX analysis.....	38
4.2.3	Structure determination.....	39
4.2.4	Structure analysis and description.....	41
4.2.5	IR spectrum analysis.....	47
4.2.6	Magnetism test.....	47
4.3	Novel compound (NH₄)₂HFe(HPO₄)₂F₂.....	48
4.3.1	Synthesis.....	48
4.3.2	Phase analysis.....	48
4.3.2.1	X-ray powder diffraction analysis.....	48
4.3.2.2	EDX spectrum analysis.....	50
4.3.3	Structure determination.....	50
4.3.4	Structure analysis and description.....	53
4.3.5	IR analysis.....	58
4.4	Synthesis and characterization of another two novel iron phosphates.....	59
4.4.1	compound 1.....	59
4.4.2	compound 2.....	63
Chapter 5	Conclusions	67
Appendix 1	69
Appendix 2	82
Reference		83
Acknowledgement		90

第一章 铁磷酸盐及其研究进展

1.1 引言

1983年美国矿物学家P.B Moore教授和中国地质大学沈今川教授在*Nature*上发表了含水磷酸铁矿物--黄磷铁矿 (Cacoxenite, $(\text{Al}_4\text{Fe}_{21})(\text{PO}_4)_{17}\text{O}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}$) 的晶体结构^[1] (图1.1.1), 发现其具有14.2Å孔径的世界上已知的最大分子大孔洞。因其具有与沸石类似的孔道结构, 潜在具有和沸石一样的性能, 在分子筛、催化剂、离子交换剂等领域有着巨大的应用前景, 受到了化学家、地质学家和材料科学家们的高度关注, 并在国内外引起了分子大孔洞研究的热潮。国内很多高校的化学系如吉林大学、南开大学化学系等投入大量人力和物力从事相关研究, 台湾著名学者李光华教授曾将其20多名研究生全部精力用于黄磷铁矿的合成。由于对黄磷铁矿知之甚少, 虽经大批科学家的二十余年的不懈努力, 仍未能取得较大进展, 黄磷铁矿的人工合成成为矿物学家、化学家、材料科学家梦寐以求的目标。

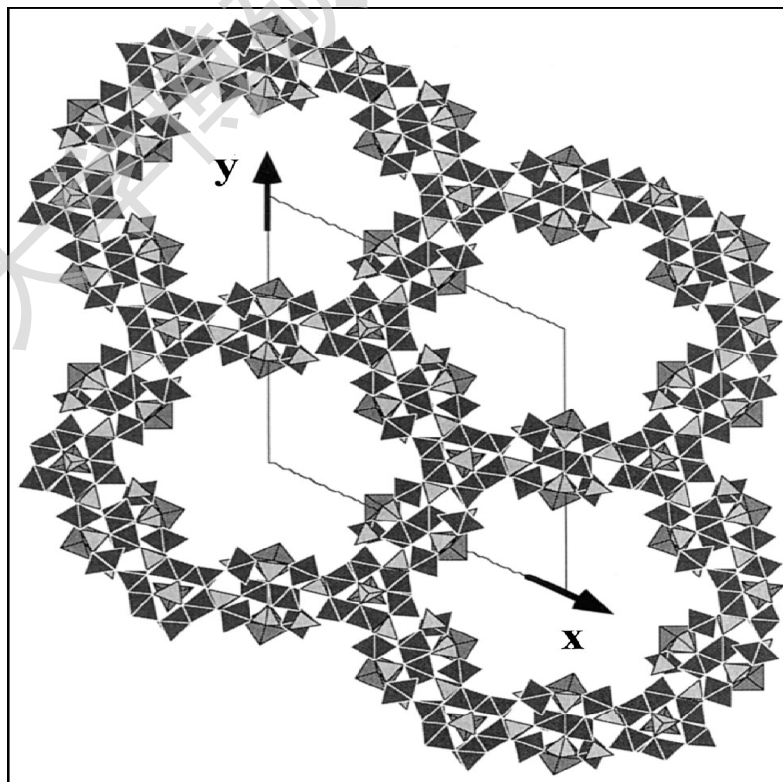


图1.1.1 黄磷铁矿沿c轴方向的六方孔道结构

近年来,本课题组在含铁磷酸盐体系中进行了一些探索性研究,并取得一定进展,合成出水磷铁矿(Giniite)单晶体,初步研究表明它具有二维调制结构,这是继我国学者在黄磷铁矿中发现世界上最大的分子大孔洞以来,在含水磷酸铁矿物中发现的又一重要结构现象,该研究在2005年获得国家自然科学基金的资助,目前正在做进一步研究之中。另外,本课题组最近合成出的矿物红磷铁矿(Strengite),是目前已知的与黄磷铁矿共生(矿物学“共生”概念是指其具有相同的生成环境和条件)的唯一的铁磷酸盐矿物(图1.1.2、1.1.3)。因此,红磷铁矿的成功合成为黄磷铁矿的合成提供了重要参考依据,为探索黄磷铁矿的合成条件,指明了方向。



图 1.1.2 天然共生的黄磷铁矿(纤维状物质)与红磷铁矿



图 1.1.3 天然共生的黄磷铁矿与红磷铁矿

本文基于上述研究，在相关体系中开展黄磷铁矿和其它含水磷酸铁矿物的合成研究，研究重点主要集中在矿物共生组合分析、类质同像元素替代规律性探索上。下文主要对含铁磷酸盐体系的结构、合成以及应用现状作简要的概述。

1.2 铁磷酸盐的结构特征

磷酸盐中含有 $[\text{PO}_4]$ 基团，P原子与O原子间均以共价键结合成 $[\text{PO}_4]$ 四面体配位，P原子位于四面体中心位置，而O原子位于四面体的四个顶点，P原子与O原子之间存在着较强的极性作用，形成极性共价键。 $[\text{PO}_4]$ 四面体在结构中可以单独呈孤立岛状四面体结构，也可以与其它四面体（如 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{BeO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 、 $[\text{ZnO}_4]$ 等）和（或）八面体（如 $[\text{FeO}_6]$ 、 $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{InO}_6]$ 、 $[\text{GaO}_6]$ 、 $[\text{VO}_6]$ 、 $[\text{MnO}_6]$ 、 $[\text{CoO}_6]$ 、 $[\text{NiO}_6]$ 、 $[\text{CuO}_6]$ 、 $[\text{ZnO}_6]$ 、 $[\text{CdO}_6]$ 等）共角顶相连形成链状、层状和架状结构。另外， $[\text{PO}_4]$ 四面体自身也可以共角顶相连形成复杂的结构形式，如 $[\text{PO}_4]$ 四面体共用一个角顶形成 $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 焦磷酸盐(pyrophosphate)， $[\text{PO}_4]$ 四面体也可以共用三个角顶形成 $[\text{P}_2\text{O}_5]$ 焦亚磷酸盐(pyrophosphite)。 $[\text{P}_2\text{O}_5]$ 间通过共用顶点，可以形成三类结构：

孤立分子 $[P_4O_{10}]$ 、无限层状结构 $[P_2O_5]$ 、三维骨架结构 $[P_2O_5]^{[2]}$ ，如图1.2.1所示。

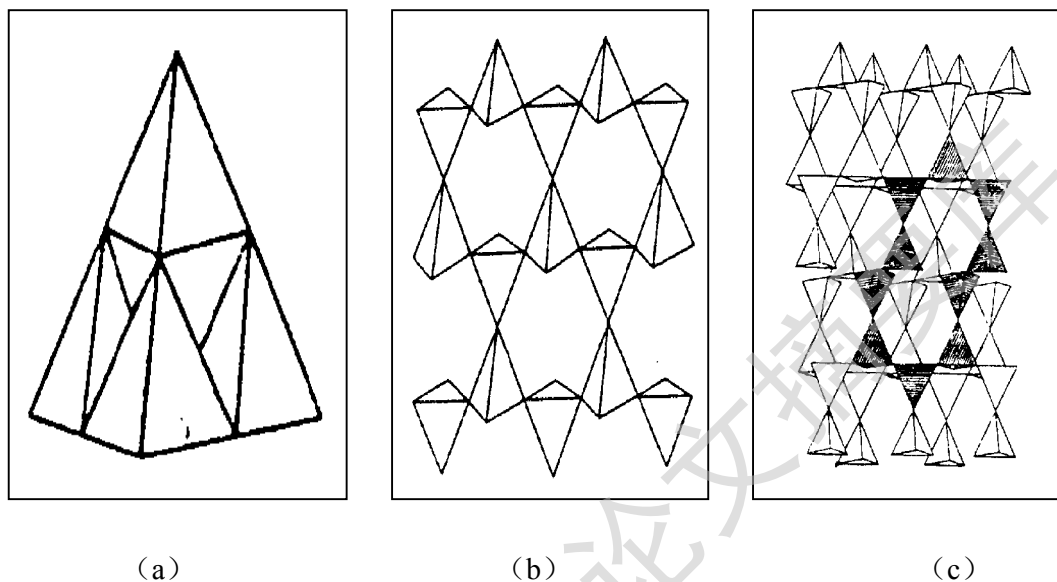


图1.2.1 磷酸盐晶体结构中的阴离子基团

(a) $[P_4O_{10}]$ 分子岛状结构；(b) $[P_2O_5]$ 分子无限层状结构；(c) $[P_2O_5]$ 分子骨架结构

令人感兴趣的是：在天然矿物中，迄今为止仍未发现含 $[PO_4]$ 四面体彼此共角顶连接的矿物，在磷酸盐矿物的化学组成中，磷以五价阳离子的形式存在，配位数为4，与氧构成 $[PO_4]$ 四面体。其在磷酸盐矿物的晶体结构中，由于 $[PO_4]$ 的价饱和程度为5/8，所以 $[PO_4]$ 四面体彼此不能共角顶连接，需要与以铍、铁、锌、铝、锰等为中心原子的四面体或八面体共角顶相连，共同构成链状、层状和架状结构，形成了某些具有孔道结构的磷酸盐矿物。具有空旷骨架结构的磷酸盐矿物为了保持其结构的稳定性，常常要求与半径较大的阳离子结合，在与低价阳离子化合时，常常需要有附加离子 $(OH)^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 O^{2-} 的参加，如磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$ 中的 F^- 。

在铁磷酸盐化合物中，铁也可与氧形成多种不同的配位方式。最常见的是 $[FeO_6]$ 八面体配位，但在很多化合物中也存在其它的配位类型，如 $[FeO_4]$ 四面体、 $[FeO_5]$ 三方双锥、 $[FeO_5]$ 四方锥等，它们的O有时也能被OH取代，这些不同基团也常常出现在同一个化合物中。在铁磷酸盐的化合物结构中，这些四面体、八面体等不同的铁氧基团彼此之间以及和磷氧基团之间，能以多种方式连接成络合的阴离子基团^[3]（图1.2.2）。这些阴离子基团中，磷氧四面体和铁氧八面体交替共角

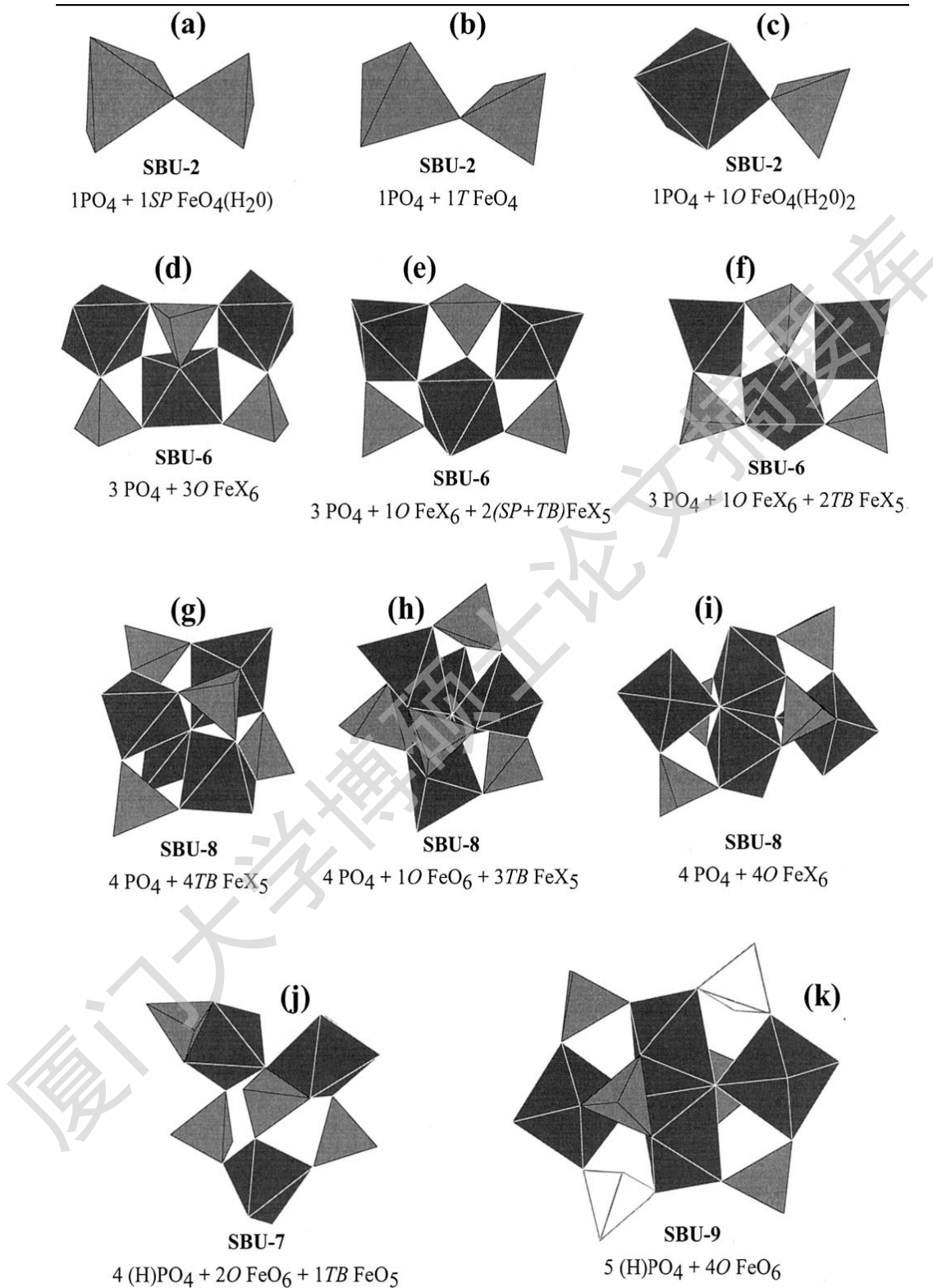


图 1.2.2 铁磷酸盐晶体结构中常见的阴离子基团

图中斜体 SP 代表四方锥, T 代表四面体, O 代表八面体, TB 三方双锥

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.

廈門大學博碩士論文摘要庫