

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: 20720071150017

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

金属多硼酸盐新化合物的合成与表征

Synthesis and Characterization of New Compounds in the  
System of Metal Borates

孙化雨

指导教师姓名: 宓锦校 教授

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2010年6月

论文答辩日期: 2010年6月

2010年6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 硼酸盐晶体结构研究现状.....	2
1.2.2 硼酸盐晶体结构分类及描述方法.....	3
1.2.3 硼酸盐的基本结构单元 (FBB) .....	4
1.2.4 硼酸盐晶体结构特征统计.....	9
1.2.4.1 硼酸盐中 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 的键长及键角 .....	9
1.2.4.2 硼酸盐 FBB 的分布统计.....	12
1.2.5 硼酸盐的合成化学.....	14
1.3 本课题选题意义 .....	17
参 考 文 献 .....	19
第二章 实验方法及原理 .....	23
2.1 合成方法.....	23
2.2 样品表征方法.....	25
2.2.1 X 射线单晶衍射技术.....	25
2.2.2 X 射线粉末衍射技术.....	26
2.2.3 红外及拉曼光谱技术.....	27
2.2.4 化学分析.....	29
2.2.5 扫描电镜.....	29
2.2.6 热分析方法.....	30
2.2.7 有机元素 CHNS 分析.....	31
参 考 文 献.....	32

<b>第三章 碱土金属钡硼酸盐的合成与表征</b> .....	<b>33</b>
3.1 引言 .....	33
3.2 $\text{BaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$ 的合成与表征 .....	34
3.2.1 样品合成 .....	34
3.2.2 晶体结构确定 .....	36
3.2.3 晶体结构分析与讨论 .....	37
3.2.4 热稳定性分析 .....	42
3.2.5 红外及拉曼光谱分析 .....	44
3.3 本章小结 .....	45
参 考 文 献 .....	46
<b>第四章 碱金属、碱土金属硼酸盐的合成与表征</b> .....	<b>49</b>
4.1 引言 .....	49
4.2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系研究现状及思路 .....	50
4.2.1 五硼酸盐体系研究现状——从硼氧连接方式的角度出发 .....	50
4.2.2 体系研究思路——从阴离子基团的容限性出发 .....	52
4.3 $\text{Li}_{4.30}\text{Sr}_{0.85}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ 及 $\text{Li}_{3-x}\text{Sr}_x\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2(x \approx 0.0125)$ 的合成与表征 .....	54
4.3.1 样品合成 .....	54
4.3.2 晶体结构确定 .....	55
4.3.3 晶体结构分析与讨论 .....	57
4.3.4 热稳定性分析 .....	60
4.3.5 红外光谱分析 .....	61
4.4 $\text{LiSr}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3$ 的合成与表征 .....	62
4.4.1 样品合成 .....	62
4.4.2 晶体结构测定 .....	63
4.4.3 晶体结构分析与讨论 .....	64
4.4.4 热稳定性分析 .....	67
4.4.5 红外光谱分析 .....	69
4.5 本章小结 .....	69
参 考 文 献 .....	71

<b>第五章 稀土钇多硼酸盐的合成与表征</b> .....	<b>73</b>
5.1 引言 .....	73
5.2 $Y[B_2O_3(OH)]_3$ 的合成与表征 .....	74
5.2.1 样品合成 .....	74
5.2.2 晶体结构确定 .....	75
5.2.3 晶体结构分析与讨论 .....	77
5.2.4 晶体生长习性 .....	80
5.2.5 热稳定性分析 .....	82
5.2.6 红外及拉曼光谱分析 .....	83
5.3 五种钇硼酸盐未知相的合成与表征 .....	85
5.3.1 柱状晶体化合物 1 的合成与表征 .....	85
5.3.2 四种片状化合物的合成与表征 .....	88
5.3 本章小结 .....	89
参 考 文 献 .....	90
<b>第六章 铋硼酸盐及镉配合物的合成与表征</b> .....	<b>93</b>
6.1 引言 .....	93
6.2 铋硼酸盐的合成及晶体的生长 .....	94
6.2.1 体系研究思路 .....	94
6.2.2 水热法生长 $Bi_3(B_6O_{13}(OH)_x F_{1-x})$ 单晶 .....	94
6.2.3 两种片状铋硼酸盐新化合物的合成与表征 .....	96
6.3 镉配合物 $CdCl_2(C_2N_2H_8)$ 的合成与表征 .....	97
6.3.1 体系研究背景 .....	97
6.3.2 样品合成 .....	98
6.3.3 晶体结构确定 .....	98
6.3.4 晶体结构分析与讨论 .....	100
6.3.5 红外光谱分析 .....	101
6.3.6 热稳定性分析 .....	102
6.4 本章小结 .....	104
参 考 文 献 .....	105

<b>结 论</b> .....	<b>107</b>
<b>附 录</b> .....	<b>109</b>
附录一 BaB <sub>8</sub> O <sub>11</sub> (OH) <sub>4</sub> 晶体结构数据 .....	109
附录二 Li <sub>4.30</sub> Sr <sub>0.85</sub> [B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 和 Li <sub>3-x</sub> Sr <sub>x</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> (x≈0.0125)晶体结构数据 .....	112
附录三 LiSr <sub>2</sub> B <sub>10</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>3</sub> 晶体结构数据 .....	117
附录四 Y[B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH)] <sub>3</sub> 晶体结构数据 .....	120
附表五 CdCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>8</sub> )的晶体结构数据 .....	121
<b>致 谢</b> .....	<b>124</b>
<b>硕士期间发表论文</b> .....	<b>125</b>
<b>硕士期间参与科研项目</b> .....	<b>126</b>

**CONTENTS**

<b>Abstract(in Chinese).....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 General Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Structural Chemistry of Borate.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Overview on Borate Structure.....	2
1.2.2 Classifications and Descriptions of Borate.....	3
1.2.3 Fundamental Building Blocks (FBB) of Borate.....	4
1.2.4 Structural Characteristics of Borate.....	9
1.2.4.1 Stereochemistry of [BO <sub>3</sub> ] and [BO <sub>4</sub> ] Polyhedra in Borates.....	9
1.2.4.2 Occurrence of Borate Fundamental Building Blocks(FBB).....	12
1.2.5 Principles on the Synthesis of Borates.....	14
<b>1.3 Motivation and Objective for the Present Investigations.....</b>	<b>17</b>
<b>References.....</b>	<b>19</b>
<b>Chapter 2 Principles and Experimental Methods .....</b>	<b>23</b>
<b>2.1 Preparation Methods.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2 Charactrizations.....</b>	<b>25</b>
2.2.1 X-ray Single crystal Diffraction.....	25
2.2.2 X-ray Powder Diffraction.....	26
2.2.3 FT-IR and Raman Spectroscopy.....	27
2.2.4 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy.....	29
2.2.5 Scanning Electron Microscope.....	29
2.2.6 Thermogravimetric Analysis.....	30
2.2.7 CHNS-O Element Analysis.....	31
<b>References.....</b>	<b>32</b>



<b>Chapter 3 Investigations of BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O System.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Synthesis and Characterization of BaB<sub>8</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>4</sub>.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 Synthesis.....	34
3.2.2 Crystal Structure Determination.....	36
3.2.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	37
3.2.4 Thermal Analysis.....	42
3.2.5 FT-IR and Raman Spectroscopy.....	44
<b>3.3 Conclusion.....</b>	<b>45</b>
<b>References.....</b>	<b>46</b>
<b>Chapter 4 Investigations of Li<sub>2</sub>O-SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O System.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 Background of Li<sub>2</sub>O-SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O System.....</b>	<b>50</b>
4.2.1 Background of Petaborate—Overview on the Classification of FBB5.....	50
4.2.2 Background of Petaborate—Overview on the Tolerance of Polyanions.....	52
<b>4.3 Synthesis and Characterization of Li<sub>4.30</sub>Sr<sub>0.85</sub>[B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.....</b>	<b>54</b>
4.3.1 Synthesis.....	54
4.3.2 Crystal Structure Determination.....	55
4.3.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	57
4.3.4 Thermal Analysis.....	60
4.3.5 FT-IR Spectroscopy.....	61
<b>4.4 Synthesis and Characterization of LiSr<sub>2</sub>B<sub>10</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>3</sub>.....</b>	<b>62</b>
4.4.1 Synthesis.....	62
4.4.2 Crystal Structure Determination.....	63
4.4.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	64
4.4.4 Thermal Analysis.....	67
4.4.5 FT-IR Spectroscopy.....	69
<b>4.5 Conclusion.....</b>	<b>69</b>
<b>References.....</b>	<b>71</b>

<b>Chapter 5 Investigations of <math>Y_2O_3</math>-<math>B_2O_3</math>-<math>H_2O</math> System.....</b>	<b>73</b>
<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>73</b>
<b>5.2 Synthesis and Charactrization of <math>Y[B_2O_3(OH)]_3</math>.....</b>	<b>74</b>
5.2.1 Synthesis.....	74
5.2.2 Crystal Structure Determination.....	75
5.2.3 Crystal Structure Description and Discussion.....	77
5.2.4 Habit of Crystal Growth.....	80
5.2.5 Thermal Analysis.....	82
5.2.6 FT-IR and Raman Spectroscopy.....	83
<b>5.3 Synthesis and Charactrization of five Unknown Compounds.....</b>	<b>85</b>
5.3.1 Synthesis and Charactrization of a Rod-like Unknown Compound.....	85
5.3.2 Synthesis and Charactrization of four Plate-like Compounds.....	88
<b>5.4 Conclusion.....</b>	<b>89</b>
<b>References.....</b>	<b>90</b>
<b>Chapter 6 Synthesis and Charactrization of Bismuth Borates and a Cadmium(II) Chloride Complex with Ethylenediamine .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1 Introduction.....</b>	<b>93</b>
<b>6.2 Synthesis and Charactrization of <math>Bi_3(B_6O_{13}(OH)_x F_{1-x})</math>.....</b>	<b>94</b>
6.2.1 Background.....	94
6.2.2 Synthesis of $Bi_3(B_6O_{13}(OH)_x F_{1-x})$ .....	94
6.2.3 Synthesis and Charactrization of two Plate-like Compounds.....	96
<b>6.3 Synthesis and Charactrization of <math>CdCl_2(C_2N_2H_8)</math>.....</b>	<b>97</b>
6.3.1 Background.....	97
6.3.2 Synthesis.....	98
6.3.3 Crystal Structure Determination.....	98
6.3.4 Crystal Structure Description and Discussion.....	100
6.3.5 FT-IR Spectroscopy.....	101
6.3.6 Thermal Analysis.....	102
<b>6.4 Conclusion.....</b>	<b>104</b>

---

<b>References.....</b>	<b>105</b>
<b>Conclusions.....</b>	<b>107</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>109</b>
Appendix 1 Crystal Structure Data of $\text{BaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$ .....	109
Appendix 2 Crystal Structure Data of $\text{Li}_{4.30}\text{Sr}_{0.85}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ and $\text{Li}_{3-x}\text{Sr}_x\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$ ( $x \approx 0.0125$ ) .....	112
Appendix 3 Crystal Structure Data of $\text{LiSr}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3$ .....	117
Appendix 4 Crystal Structure Data of $\text{Y}[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})]_3$ .....	120
Appendix 5 Crystal Structure Data of $\text{CdCl}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)$ .....	121
<b>Acknowledgment.....</b>	<b>124</b>
<b>Publications-Journal Papers.....</b>	<b>125</b>
<b>Research Projects.....</b>	<b>126</b>

## 摘要

硼酸盐丰富的晶体化学特性使其在非线性光学晶体、荧光基质、微孔材料、快离子导体等众多领域都具有广泛的实际及潜在应用价值。本文以探索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、溶剂热法对硼酸盐体系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,并对其进行了热稳定分析、红外及拉曼光谱分析。从阴离子基团容限性出发,分析探讨了相关晶体结构特征及内在规律,为今后相关体系化合物合成提供指导。本文主要工作如下:

1、在  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系,利用硼酸熔融法和水热法合成出一种新化合物  $\text{BaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$ 。并分析探讨了相关  $\text{B}_n\text{O}_{11}(\text{OH})_n$  ( $n=4, 5$ ) 阴离子基团的结构容限性,对该系列阴离子基团可能存在化合物类型进行了预测。同时研究了该化合物的热稳定性及分解产物。

2、通过水热法对  $\text{Li}_2\text{O-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系进行了研究,合成出  $\text{Li}_{4.30}\text{Sr}_{0.85}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$ 、 $\text{LiSr}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3$  两种新化合物。对  $\{[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}\}_n$  与  $\{[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]^{5-}\}_n$  两种层状阴离子基团框架的容限性进行了分析,初步探讨了两类基团的结构化学规律。

3、采用水热法对  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系合成条件进行了探索,合成出 6 种钇硼酸盐未知相。解析了其中一种  $\text{Y}[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})]_3$  新化合物的结构,对其进行了热稳定性、红外拉曼光谱分析,并对其高温分解产物进行了全面表征。其它 5 种未知相因晶体尺寸过小或晶体为片状,暂未解析其晶体结构。

4、合成出 F 取代 OH 的  $\text{Bi}_3(\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_x\text{F}_{1-x})$  ( $x=0\sim 1$ ) 系列化合物,对其合成条件及不同氟取代量的化合物结构变化进行了初步探讨。同时合成出 2 种片状铋硼酸盐未知相,对其进行了 XRD 及红外光谱表征。

5、在探索镉硼酸盐体系合成条件时,合成出一种副产物新化合物— $\text{CdCl}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)$ ,对其进行了结构表征、热稳定性分析及红外光谱分析。

**关键词:** 硼酸盐; 晶体结构; 阴离子基团; 结构容限性; 水热合成

## Abstract

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 nonlinear optic, luminophors and microporous materials, etc. In this thesis, our research focuses on the syntheses of new borate compounds and the crystal chemistry of metal borates.

1. A new hydroxyl barium borate  $\text{BaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$  was synthesized by using a low-temperature molten salt technique with boric acid as flux at 458 K in  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  system. The crystal structure of  $\text{BaB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4$  is built from corrugated borate layers,  $\{[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]^{2-}\}_n$  parallel to (010), the space between which are occupied by barium atoms. The rules for tolerance of  $[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]^{2-}$  and  $[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_5]^{3-}$  were summarized through the contrast of other structures.

2.  $\text{Li}_{4.30}\text{Sr}_{0.85}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2$  and  $\text{LiSr}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3$  were obtained via hydrothermal method in the investigation of  $\text{Li}_2\text{O-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Those two structures contains  $\{[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}\}_n$  and  $\{[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]^{5-}\}_n$  layers as fundamental building blocks, respectively. Lithium and strontium atoms locate in the spacious holes or channels between layers. The rules for tolerance of  $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]^{3-}$  and  $[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]^{5-}$  were summarized through the contrast of other structures.

3. Six unknown hydroxyl yttrium borates were synthesized under hydrothermal condition in the system of  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . One of them,  $\text{Y}[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})]_3$  has been identified, its crystal structure has been solved and refined from single crystal X-ray diffraction data. Its crystal structure is made up of six-membered rings, alternating three-connected  $[\text{BO}_3(\text{OH})]$  tetrahedra and planar  $[\text{BO}_3]$  trigonal groups, interconnected each other by sharing their common oxygen corners to form a three dimensional framework structure with six-membered ring channels running along the *c*-axis, in which occupies the yttrium atoms. Other five unknown yttrium borates were characterized by XRD and FT-IR spectroscopy.

4. The single crystals of  $\text{Bi}_3(\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_x\text{F}_{1-x})$  were obtained under hydrothermal condition, the maximum size of which could be  $1.5 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ . It was observed that the crystal structure changed from  $P1$  to  $P3_2$  with the OH substituted by F completely. Two unknown hydroxyl bismuth borates were synthesized in the investigation of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ , and were characterized by XRD and FT-IR spectroscopy.

5. A novel cadmium(II) chloride complex with ethylenediamine,  $\text{CdCl}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)$ , was synthesized under a typical solvothermal condition as the by-product in the exploration of cadmium borate system. It consists of a  $\text{CdN}_2\text{Cl}_4$  octahedron, in which the two nitrogen atoms of two ethylenediamine ligands are connected with the Cd atom forming the one-dimensional  $\cdots\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{Cd}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N} \cdots$  chain along the  $[1\ 0\ 0]$  direction. The Cd atoms are linked to each other *via* chloride bridges with  $\mu_2$  coordination, giving rise to a layered architecture parallel to (010). Adjacent layers are connected by the hydrogen bonds leading to ABAB-type layer stacking. This is a typical example in 1:1 adducts of metal (II) halides and ethylenediamine.

**Key Words:** Borate; Crystal structure; The tolerance of borate anions; Hydrothermal;

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

硼酸盐丰富的结构类型一直是科学家们广为关注的对象。经过近 80 多年的研究探索,硼酸盐在基础科学及工业应用领域都已展现出丰富的实际价值及巨大的潜力。本文主要以低温法合成探索新型水合金属多硼酸盐,下面先回顾一下硼酸盐晶体的研究现状。

作为元素周期表的第五号元素,硼正如与其成对角线关系的元素硅一样,在自然界中以硼酸盐、硼硅酸盐为主要存在形式。而硼元素具有  $1s^2 2s^2 2p^1$  电子构型,是典型的缺电子元素,使其硼氧基团常以平面三角形配位 $[BO_3]$ 和四面体配位 $[BO_4]$ 的形式存在。 $[BO_3]$ 和 $[BO_4]$ 作为最基本的结构单元,通过不同方式的聚合构成不同的硼氧基团,并由此形成了规模庞大的硼酸盐家族。据不完全统计,硼酸盐化合物现已超过 1000 种,其中天然矿物约为 200 种,其余为人工合成化合物(统计数据来自 ICSD 2009)。

硼酸盐结构的多样性、较大的硼、氧电负性差,使硼氧阴离子基团具有较强的极化率、有利于短波长的紫外辐射透过。这些都促使硼酸盐成为了引人注目的、潜在的或实际应用的光电晶体家族。其中不乏存在性能优异的硼酸盐,诸如五硼酸钾 KB5 ( $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ )<sup>[1]</sup>就是人们较早发现的真空紫外非线性光学晶体。尤其是 1985 年性能优异的偏硼酸钡 BBO ( $\beta-BaB_2O_4$ )<sup>[2]</sup>的发现,吸引了众多科学家对碱金属、碱土金属硼酸盐晶体的结构、性能和生长等方面的关注,并相继合成出一大批性能优异的非线性光学晶体,如:LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(LBO)、CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(CBO)、CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>(CLBO)、SrBe<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(SBBO)、KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(KBBF)等<sup>[3-4]</sup>,它们在激光倍频、电光调制、参量振荡、实时全息存贮等诸多领域有着广阔的应用前景。至今,在“阴离子基团理论”的指引下,寻找新的阴离子基团及合成新的硼酸盐晶体仍是世界范围内晶体生长领域的研究热点之一。

在硼酸盐稀土发光材料方面, $LnBO_3:Eu^{3+}/Tb^{3+}$ <sup>[5]</sup>是具有优异能性的真空紫外激发荧光材料。另外研究表明  $Ln_{17.33}(BO_3)_4(B_2O_5)_2O_{16}:Eu^{3+}$  ( $Ln=Y,Gd$ )<sup>[6-7]</sup>、

$\beta$ - $LnB_5O_9:Eu^{3+}$ <sup>[8]</sup>等也具有有良好的紫外荧光性能。同时，稀土硼酸盐是一类潜在的激光晶体基质，譬如， $RECa_4O(BO_3)_3$  ( $RE = La, Nd, Sm, Gd, Er$  and  $Y$ )<sup>[9]</sup>， $YAl_3(BO_3)_4$  (YAB)<sup>[10]</sup>等在理论研究及实际工业应用上都证明具有优异的性能。

和硅酸盐一样，硼氧基团多式多样的连接方式也使硼酸盐在微孔材料、快离子材料等方面具有潜在的应用价值。在过去的 20 年里，研究者合成出大量的纯无机硼酸盐、有机硼酸盐、有机-过渡金属硼酸盐。然而真正具有优异性能并能投入工业实际应用的晶体并不多，晶体材料也逐渐成为工业技术进步的瓶颈。以非线性光学晶体为例，美国一专业激光杂志称“第四代光存储技术的实现要等中国新晶体的诞生”。

因此，进一步开展硼酸盐合成化学、晶体结构化学及其性质的研究，对于寻找新的功能性硼酸盐材料具有重要理论指导意义和实际应用价值。

## 1.2 硼酸盐晶体结构化学

硼酸盐因其丰富的结构类型长期吸引着众多科学家的注意力，经过近 80 年的不断研究，硼酸盐的结构化学已经比较完善。本节拟从硼酸盐结构研究历史、硼酸盐结构统计特征两个方面，力图对硼酸盐结构化学做一个系统、简要的综述。

### 1.2.1 硼酸盐晶体结构研究现状

早在 20 世纪 20 年代中期，Hermans 和 Menzel 就根据化学原理提出了硼酸盐分类规律，该规律随后被 van't Hoff 发展成为硼原子四面体配位的硼酸盐结构规律。20 世纪 30 年代 Zachariasen, Goldschmidt 等人基于  $Be_2BO_3(OH)$ ， $ScBO_3$ ， $YBO_3$  及  $KH_2(H_3O)_2B_5O_{10}$  等化合物晶体结构，提出了以  $[BO_3]$  三角形及  $[BO_4]$  四面体作为硼酸盐的基本结构单元<sup>[11-12]</sup>。之后，随着越来越多硼酸盐晶体结构的确定，发现了大量  $[BO_3]$  三角形及  $[BO_4]$  四面体以不同聚合方式的硼酸盐结构。

为了更好地理解硼酸盐的晶体结构，科学家们投入了大量的研究精力总结硼酸盐结晶化学规律性。20 世纪 50 年代末，在 Kemp(1956)统计硼酸盐化合物的工作基础上，Christ(1959)对水合硼酸盐晶体结构化学进行了系统的分类，总结出四条规律。Tennyso(1963)在总结硼酸盐与硅酸盐结构相似性的基础上，也提出了基于结晶化学的硼酸盐分类方案。而 Edward 和 Ross(1960)则补充提出了另一



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库