

学校编码: 10384
学号: 20720070153465

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

钛、铋和稀土（硼）磷酸盐的水热合成与表征

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Titanium,
Bismuth and Rare-earth (Boro-) phosphates

周 燕

指导教师姓名: 宓锦校 教授
Rüdiger Kniep 教授
专 业 名 称: 材料物理与化学
论文提交日期: 2011 年 10 月
论文答辩时间: 2011 年 11 月
学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2011 年 11 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

中文摘要.....	I
英文摘要.....	IV
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 硼/磷酸盐结构化学.....	3
1.2.1 硼酸盐配位特征及新进展.....	3
1.2.2 硼磷酸盐结构化学.....	4
1.3 (硼) 磷酸盐水热合成进展.....	7
1.3.1 pH 值对物相及结构的影响.....	7
1.3.2 模板剂 (结构导向剂)	8
1.3.3 矿化剂.....	8
1.3.4 其它因素.....	9
1.4 几种新颖结构 (硼) 磷酸盐的研究进展.....	9
1.4.1 钛磷酸盐研究进展.....	9
1.4.2 稀土 (硼) 磷酸盐研究进展.....	10
1.4.3 三维架状硼磷酸盐研究进展.....	11
1.4.4 管状磷灰石研究进展.....	14
1.5 本文选题意义、研究目标及创新点.....	15
参考文献.....	18
第二章 实验部分	25
2.1 合成设备与试剂.....	25
2.1.1 实验所用合成设备.....	25
2.1.2 实验所用试剂.....	25

2.2 样品的制备	27
2.2.1 水热合成法	27
2.2.2 实验步骤	27
2.3 形貌表征	30
2.4 成分分析	30
2.4.1 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)	30
2.4.2 X 射线能谱分析 (EDX)	30
2.4.3 C、H、N、O 元素分析	31
2.5 晶体结构确定	31
2.5.1 X 射线粉末衍射	31
2.5.2 同步辐射源高温 X 射线衍射 (XRD)	32
2.5.3 单晶 X 射线衍射	32
2.5.4 高分辨率透射电子显微镜及选区电子衍射 (HRTEM-SAED)	32
2.6 化合态及配位状态表征	32
2.6.1 X 射线吸收近边结构 (XANES) 谱	33
2.6.2 X 射线光电子能谱 (XPS)	33
2.7 热分析	33
2.8 氩气吸附-脱附测试	34
2.9 谱学表征	34
2.9.1 红外吸收光谱 (IR)	34
2.9.2 紫外可见吸收光谱 (UV-Vis)	34
2.10 磁性测试	35
2.10.1 磁化率	35
2.10.2 电子顺磁共振 (EPR)	35
第三章 微孔钛硼磷酸盐的合成与表征	36
3.1 引言	36
3.2 新型开放骨架钛硼磷酸盐化合物的合成	37

3.3 形貌与组成	39
3.3.1 形貌表征.....	39
3.3.2 成分分析.....	40
3.4 物质结构	41
3.4.1 X 射线单晶衍射	41
3.4.2 XRD 物相分析	46
3.4.3 高分辨率透射电子显微镜及选区电子衍射 (HRTEM -SAED)	47
3.4.4 红外光谱.....	48
3.5 骨架元素 Ti 的价态表征	51
3.5.1 磁化率测试	52
3.5.2 X 射线吸收近边结构 (XANES).....	53
3.5.3 X 射线光电子能谱 (XPS)	54
3.5.4 紫外可见光谱 (UV-Vis)	56
3.5.5 小结.....	57
3.6 热稳定性	58
3.7 脱水相吸附性能及脱附过程中结构变化	63
3.7.1 脱水相 $Ti_2[HB(PO_4)_4]$ 可逆吸附脱附	64
3.7.2 脱水相 $K\{Ti_2[B(PO_4)_4]\}$ 吸附脱附性能	68
3.7.3 脱水相 $Rb\{Ti_2[B(PO_4)_4]\}$ 吸附能力	70
3.7.4 小结.....	71
3.8 讨论	72
3.8.1 钛硼磷酸盐与 Gainesite 结构关系.....	72
3.8.2 钛硼磷酸盐有序晶体结构模型.....	73
3.8.3 孔道结构与阳离子占位.....	76
3.8.4 脱水相吸附性能及在气体分离中的潜在应用.....	78
3.9 本章小结	80
参考文献	81

第四章 层状稀土硼酸-磷酸盐的合成和表征	83
4.1 前言	83
4.2 合成和表征	84
4.2.1 系列钾的稀土硼酸-磷酸盐化合物的合成	84
4.2.2 $K_3Yb[H_2BO_3]_2[HPO_4]_2$ 的 ^{11}B 及 D 同位素化合物合成....	86
4.2.3 Yb 掺杂的 $K_3Y_{1-x}Yb_x[H_2BO_3]_2[HPO_4]$	88
4.3 结构和性能	89
4.3.1 晶体结构.....	89
4.3.2 磁性能: 磁化率及电子顺磁共振.....	95
4.3.3 红外光谱.....	99
4.3.4 热分析.....	101
4.4 讨论	105
4.4.1 硼酸盐和硼酸-磷酸盐	105
4.4.2 氢键结合.....	106
4.5 本章小结和展望	107
参考文献	108
第五章 铋磷灰石单晶微米管的合成与表征	113
5.1 前言	113
5.2 合成和表征	114
5.2.1 合成.....	114
5.2.2 形貌表征.....	115
5.2.3 成分分析.....	116
5.2.4 物相及结构确定.....	117
5.2.5 热分析.....	121
5.3 结果和讨论	123
5.3.1 晶体结构及其与磷灰石结构的关系.....	123
5.3.2 形貌的控制因素.....	124
5.3.3 生长机理探索.....	126

5.4 本章小结.....	130
参考文献.....	132
第六章 结论	135
致谢.....	137
博士期间发表论文	139

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	IV
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Structure Chemistry of (Boro)phosphates.....	3
1.2.1 Progress in Structure Chemistry of Borates.....	3
1.2.2 Structure Chemistry of Borophosphates.....	4
1.3 Hydrothermal Synthesis of (Boro)phosphates.....	7
1.3.1 Effect of pH values	7
1.3.2 Templates	8
1.3.3 Mineralizer	8
1.3.4 Others.....	9
1.4 Research Developments in Selected (Boro)phosphates	9
1.4.1 Titanium Phosphates.....	9
1.4.2 Rare-earth Phosphates.....	10
1.4.3 Borophosphates with 3D Frameworks.....	11
1.4.4 Tubular Apatite.....	14
1.5 Motivation and Objective of the Present Work	15
References.....	18
Chapter 2 Experimental	25
2.1 Laboratory Equipments and Chemicals.....	25
2.1.1 Equipments.....	25
2.1.2 Chemicals.....	25
2.2 Methods of Preparation.....	27
2.2.1 Hydrothermal Synthesis.....	27

2.2.2	Experimental Procedure.....	27
2.3	Characterization of Morphology	30
2.4	Chemical Analysis.....	30
2.4.1	Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry (ICP–OES).....	30
2.4.2	Energy Dispersive X–ray Spectroscopy (EDX).....	30
2.4.3	C、H、N、O Analysis.....	31
2.5	Crystal Structure Determination.....	31
2.5.1	Powder X–ray Diffraction (PXRD).....	31
2.5.2	Powder Synchrotron X–ray Diffraction.....	32
2.5.3	Single Crystal X–ray Diffraction.....	32
2.5.4	High Resolution Transmission Electron Microscope and Selected Area Electron Diffraction (HRTEM–SAED).....	32
2.6	Characterization of Valence State and Coordination.....	32
2.6.1	X–ray Absorption Near Edge Structure (XANES).....	33
2.6.2	X–ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	33
2.7	Thermal Analysis	33
2.8	Argon Adsorption and Desorption	34
2.9	Characterization by Spectroscopy.....	34
2.9.1	Infrared Spectroscopy (IR).....	34
2.9.2	Ultraviolet –Visible Absorption Spectroscopy (UV–Vis).....	34
2.10	Magnetic Properties.....	35
2.10.1	Magnetic Susceptibility.....	35
2.10.2	Electron Paramagnetic Resonance (EPR).....	35
Chapter 3	Microporous Titanium Borophosphates with Rigid Gainesite Type Open–framework Structures.....	36
3.1	Introduction.....	36
3.2	Synthesis.....	37

3.3 Morphology and Composition	39
3.3.1 Morphology.....	39
3.3.2 Chemical Analysis	40
3.4 Crystal Structure Determination and Description	41
3.4.1 Single Crystal X-ray Diffraction.....	41
3.4.2 PXRD	46
3.4.3 HRTEM-SAED	47
3.4.4 Infrared Spectroscopy (IR)	48
3.5 Study on Valence State of Titanium	51
3.5.1 Magnetic susceptibility	52
3.5.2 XANES	53
3.5.3 XPS	54
3.5.4 UV-Vis Spectroscopy	56
3.5.4 Summary	57
3.6 Thermal Stability	58
3.7 Reversible Adsorption and Desorption Ability	63
3.7.1 $\text{Ti}_2[\text{HB}(\text{PO}_4)_4]$	64
3.7.2 $\text{K}\{\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_4]\}$	68
3.7.3 $\text{Rb}\{\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_4]\}$	70
3.7.4 Summary	71
3.8 Discussion	72
3.8.1 Structure Relationship of Titanium Borophosphates and Gainesite...72	
3.8.2 Ordered Structure Model	73
3.8.3 Framework and Guest Molecule	76
3.8.4 Selective Gas Adsorption and Potential Applications.....	78
3.9 Summary.....	80
References.....	81
Chapter 4 Layered Rare-earth Borate Phosphates	83

4.1 Introduction	83
4.2 Synthesis and Characterization	84
4.2.1 $K_3RE[H_2BO_3]_2[HPO_4]_2$	85
4.2.2 ^{11}B and Deuterium Isotopic $K_3Yb[H_2BO_3]_2[HPO_4]_2$	86
4.2.3 Yb^{3+} doped $K_3Y_{1-x}Yb_x[H_2BO_3]_2[HPO_4]_2$	88
4.3 Crystal Structure and Properties	89
4.3.1 Crystal Structure Determination and Description	89
4.3.2 Magnetic Properties: Magnetic Susceptibility and EPR	95
4.3.3 Infrared Spectroscopy (IR)	99
4.3.4 Thermal Analysis	101
4.4 Discussion	105
4.4.1 Borophosphates and Borate-phosphates	105
4.4.2 Hydrogen Bonding	106
4.5 Summary	107
References	109
Chapter 5 Single Crystal Bismuth Apatite Microtubes	113
5.1 Introduction	113
5.2 Synthesis and Characterization	114
5.2.1 Hydrothermal Synthesis	114
5.2.2 Characterization of Morphology	115
5.2.3 Chemical Analysis	116
5.2.4 Crystal Structure Determination	117
5.2.5 Thermal Analysis	121
5.3 Results and Discussion	123
5.3.1 Crystal Structure and Relationship to Apatite	123
5.3.2 Controlling Factors on Morphology	124
5.3.3 Growth Mechanism	126
5.4 Summary	130

References	132
Chapter 6 Conclusion	135
Acknowledgement	137
Publications	139

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

无机微孔材料在催化、分离吸附、离子交换等领域有着广泛的应用。金属-磷酸盐 ($M_xO_y-P_2O_5(-H_2O)$, $M =$ 金属) 体系是合成类沸石分子筛无机微孔材料的常见研究体系, 但因磷氧基团 (PO_4) 聚合度倾向较低, 难以形成沸石分子筛所具有的复杂硅酸盐结构框架, 限制了它的发展。在磷氧四面体 (PO_4) 中, 氧原子从磷原子处得到约 1.25 vu (键价), 它还需要从其它配位阳离子处得到 0.75 vu 以平衡其键价, 而硼氧四面体 (BO_4) 基团恰好可提供相应的键价。将 B_2O_3 引入金属-磷酸盐体系, 形成既含硼氧基团又含磷氧基团的所谓硼磷酸盐化合物, 极大地丰富了磷酸盐的结构类型, 为寻找新型磷酸盐无机微孔材料提供新的途径。过去十年间, 该领域的研究取得了长足的进展, 合成出大量的硼磷酸盐新化合物, 因过渡金属价态可变, 有很好的氧化还原性能以及丰富的配位形式, 所获得的硼磷酸盐显示出丰富的结构类型和优异的光、电、磁等性能。目前已报道的硼磷酸盐涵盖元素周期表中的大部分金属元素, 所合成的硼磷酸结构类型从一维链状、二维层状到三维开放骨架结构。但迄今为止没有钛、铋和稀土等硼磷酸盐化合物的报道, 本文旨在合成这三类硼磷酸盐新化合物。

本文采用水热法, 在 $M_xO_y-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$ ($M = Ti, RE, Bi$) 体系中, 探索合成新型磷酸盐化合物, 并对其结构和性能进行研究。成功地合成了具有三维开放骨架结构的系列钛硼磷酸盐、二维层状结构的系列稀土硼酸-磷酸盐以及一维铋磷酸盐单晶微米管等三类新化合物。下面对本论文主要内容作简要总结:

1. $X_2O-Ti_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$ ($X = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, H_3O^+, C_2N_2H_9^+$) 体系

(1). 合成了具有三维开放框架结构的系列钛硼磷酸盐微孔新化合物, 该系列化合物晶体可以呈现出白、浅绿、浅蓝和深蓝等不同颜色。运用单晶 X 射线衍射、粉末 X 射线衍射 (PXRD)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)、X 射

线能谱 (EDX)、X 射线吸收近边结构 (XANES)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜以及选区电子衍射 (TEM-SAED)、红外光谱 (IR)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)、热重-质谱联用 (TG-MS)、高温原位同步辐射 X 射线衍射等十余种现代测试技术,详细研究了该类新化合物的组成、形貌、晶体结构、物相、化合态、热稳定性以及吸附-脱附性能等。研究表明,晶体结构中硼氧四面体 (BO_4) 与四个相邻的磷氧四面体 (PO_4) 共顶点相连,形成“螺旋桨”式 $\text{B}(\text{PO}_4)_4$ 五聚体, $\text{B}(\text{PO}_4)_4$ 五聚体与 TiO_6 八面体共顶点相连形成三维开放骨架结构,客体分子如 H_3O^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等位于 TiO_6 与 PO_4 交替连接形成的八元环孔道中;

(2) 采用 EPR、UV-Vis、XPS 和 XANES 等方法研究了不同颜色化合物中钛的价态,研究结果显示白色产物中 Ti 为+4 价,浅绿色和蓝色产物中 Ti 为 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 混合价态;

(3). 筛选出具有潜在应用价值的新化合物 $(\text{H}_3\text{O})\{\text{Ti}_2[\text{B}(\text{PO}_4)_4]\}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 确定其脱水新相 $\text{Ti}_2[\text{HB}(\text{PO}_4)_4]$ 为新颖微孔材料,可逆吸附、脱附水量达 8.1%,其三维骨架所含的八元环孔道直径介于 0.27~0.34 nm 之间,在 CO_2/CH_4 等气体的选择吸附分离领域具有潜在的应用价值。脱水相 $\text{Ti}_2[\text{HB}(\text{PO}_4)_4]$ 框架结构含表面羟基,属于 Brönsted 酸位,同步辐射源原位高温 XRD 结果显示其热稳定温度不低于 450 °C,在催化领域具有潜在应用价值。

2. $\text{K}_2\text{O}-\text{RE}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Y}$ 、 Tm 、 Yb 、 Lu) 体系

(1). 合成出二维层状系列稀土硼酸-磷酸盐新化合物 $\text{K}_3\text{RE}[\text{H}_2\text{BO}_3]_2[\text{HPO}_4]_2$ ($\text{RE} = \text{Y}$ 、 Tm 、 Yb 、 Lu), 并对化合物进行了单晶 XRD、ICP、SEM、EPR、中子衍射等分析表征。其晶体结构是由 Glaserite 结构类型的 $[\text{K}_2\text{RE}(\text{HPO}_4)_2]^+$ 和 $[\text{K}(\text{H}_2\text{BO}_3)_2]^-$ 层沿着 c 轴方向交替堆垛形成,层间通过氢键相连接。还对 $\text{K}_3\text{Yb}[\text{B}(\text{OH})_3]_2[\text{PO}_4]_2$ 的磁性能进行了研究,结果表明化合物具有顺磁性质, Yb 为+3 价;

(2). 进行了 ^{11}B 和氘 (D) 同位素取代研究,合成出化合物 $\text{K}_3\text{Yb}[\text{H}_2^{11}\text{BO}_3]_2[\text{HPO}_4]_2$ 和 $\text{K}_3\text{Yb}[(\text{H}/\text{D})_2^{11}\text{BO}_3]_2[(\text{H}/\text{D})\text{PO}_4]_2$, 对其进行 IR、EPR、

TG-MS 和中子衍射等分析,探讨了结构中是否存在中性 $B(OH)_3$ 结构单元层的可能性;

(3). 在水热条件下,合成了 Yb 掺杂的化合物 $K_3Y_{1-x}Yb_x[H_2BO_3]_2[HPO_4]_2$ ($x = 0.5\%$ 、 1.0% 、 2.0%), Yb 掺杂含量分别为 0.5% 、 1.0% 、 2.0% , EPR 分析表明 Yb 处于变形的八面体中心。

3. $Na_2O-Bi_2O_3-P_2O_5-H_2O$ 体系

(1). 采用水热法,合成出具有罕见形貌的磷灰石型铋磷酸盐新化合物 $(Na_{2.5}Bi_{2.5})(PO_4)_3(F,OH)$, 晶体外形表现为一维贯通单晶微米管, 内外壁均表现为规则六方柱状, 化合物属于六方晶系, 具有磷灰石型结构。

(2). 通过控制反应物的种类, 可控制 $(Na_{2.5}Bi_{2.5})(PO_4)_3(F,OH)$ 的形貌从针状、棒状到微米管状; 通过精细调控合成体系反应物的浓度、升降温制度等, 可调控微米管的外直径介于 $1\sim 20\ \mu m$ 之间。

(3). 铋磷灰石微米管采用一步法合成, 不添加任何模板剂。非原位 (*Ex-situ*) 的 PXRD 和 SEM 观察研究结果表明, 该微米管的生长机理为: 因浓度分布的不均匀性, 由活性的氟离子诱导亚稳的 $BiPO_4$ 纳米棒状前驱体溶解、外延生长、再结晶形成。

关键词: 钛硼磷酸盐; 稀土磷酸盐; 钠铋磷灰石; 晶体结构; 开放骨架;

水热合成

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库