

学校编码: 10384
学号: 200436013

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型 $A_2A'MF_6$ 构型化合物的合成与表征

Syntheses and Characterization of
new $A_2A'MF_6$ -type compounds

罗书明

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: 2007 年 月

论文答辩时间: 2007 年 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 6 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

具有高度对称结构的等轴晶系化合物，是作为光学材料的重要物质，在光学领域一直受到广泛关注。而且，由于等轴晶系化合物的结构规整，对于结构化学的研究起了重要的作用。

在本论文中，应用水热法合成了五种具有 $A_2A'MF_6$ 构型的新化合物（A 和 A'均为一价阳离子，M 为三价阳离子），同时，还对迄今为止合成的所有具有 $A_2A'MF_6$ 构型的化合物进行了归纳总结，找出了离子半径、过渡金属离子对化合物结构的影响关系。而后，用各种表征方法对这些化合物进行研究，首先，利用 X 射线、单晶衍射法对其中四种化合物晶体结构进行了测定，还用 X 射线粉末衍射 Rietveld 法精修了另一种化合物的晶体结构，并用内标法通过 X 射线粉末图谱对化合物的晶胞参数进行了校正；其次，用 EDX 等分析方法鉴定化合物所含的化学成分、电子显微镜和光学显微镜观察晶体的表面形貌；然后，通过红外光谱、紫外可见光谱对化合物进行结构表征。

本文所合成的具有 $A_2A'MF_6$ 构型的化合物均为等轴晶系，它们均属于冰晶石结构化合物，其空间群为 $Fm-3m$ ， $Z=4$ 。其晶胞参数分别为，

- 1、 $(NH_4)_2NaAlF_6$: $a=8.3446(3)\text{\AA}$, $V=581.14(4)\text{\AA}^3$;
- 2、 $(NH_4)_2NaGaF_6$: $a=8.4401(3)\text{\AA}$, $V=601.23(4)\text{\AA}^3$;
- 3、 $(NH_4)_2NaFeF_6$: $a=8.4830(3)\text{\AA}$, $V=610.45(4)\text{\AA}^3$;
- 4、 $(NH_4)_2NaCrF_6$: $a=8.45432(6)\text{\AA}$, $V=604.277(13)\text{\AA}^3$;
- 5、 $[(NH_4)_{0.83}K_{0.17}]_2KAlF_6$: $a=8.7242(3)\text{\AA}$, $V=664.02(4)\text{\AA}^3$ 。

在该类化合物中，一价离子 A'和三价离子 M 分别与周围六个 F 离子相连，构成了 $[A'F_6]$ 和 $[MF_6]$ 八面体。这些八面体通过 F 离子彼此交替相连，以面心立方密堆积方式构成了立方体。而一价离子 A 填充在立方体的四面体空隙位置中，它与周围 12 个 F 离子相连，构成了立方八面体 (3-6-3)。

本文通过所合成的化合物，并结合前人合成的具有 $A_2A'MF_6$ 构型的化合物估算出 12 配位铵根离子的半径 ($R=1.738\text{\AA}$)。同时还对化合物合成的生长机理作了初步探讨。

关键词：水热法，铵根离子的半径，钾冰晶石。

Abstract

Cubic compounds with the highest symmetry structure exhibit promising optical properties in material science, and have been attract widespread attention. They also play an important role in the structural chemistry research.

Five new compounds possessing the general formula $A_2A'MF_6$ were synthesized by hydrothermal reaction in this thesis (A and A' are univalent cations, M is a trivalent cation). Meanwhile, all known compounds with $A_2A'MF_6$ formula until now were summarized to show the relations between ionic radius, transition metal ions and the compound structure. Then the five new compounds were investigated by some characterization methods, such as, X-ray powder diffraction, single crystal diffraction or Rietveld method, SEM, EDX, FT-IR, UV-visible, optical microscopy measurement. The unit cells of the five compounds were calibrated by X-ray powder to be more exactly.

The five compounds possessing the general formula $A_2A'MF_6$ all crystallize in the cubic system with space group Fm-3m. And all of them belong to the structure of cryolite. The five compounds formula and their crystallographic parameters are as follows:

- 1, $(NH_4)_2NaAlF_6$, $a=8.3446(3)\text{\AA}$, $V=581.14(4)\text{\AA}^3$;
- 2, $(NH_4)_2NaGaF_6$, $a=8.4401(3)\text{\AA}$, $V=601.23(4)\text{\AA}^3$;
- 3, $(NH_4)_2NaFeF_6$, $a=8.4830(3)\text{\AA}$, $V=610.45(4)\text{\AA}^3$;
- 4, $(NH_4)_2NaCrF_6$, $a=8.45432(6)\text{\AA}$, $V=604.277(13)\text{\AA}^3$;
- 5, $[(NH_4)_{0.83}K_{0.17}]_2KAlF_6$, $a=8.7242(3)\text{\AA}$, $V=664.02(4)\text{\AA}^3$

The crystal structure of those compounds is characterized by an array of alternate $[A'F_6]$ and $[MF_6]$ corner-connected octahedra. The structure can be visualized as $[MF_6]^{3-}$ octahedra forming a face-centred cubic (fcc) arrangement, with Na^+ cations filling all octahedral interstices and A cations filling all tetrahedral interstices. Each A cation lies within four $[MF_6]^{3-}$ octahedra, and is coordinated by 12 F atoms to form a cuboctahedron(3-6-3). Each $[MF_6]^{3-}$ octahedron is surrounded by eight A cations in an octahedral shape.

The ionic radius of ammonium was estimated by the five compounds, together with all known compounds with $A_2A'MF_6$ formula until now. At the same time, the growth mechanism are preliminarily discussed.

Keywords: hydrothermal, ionic radius of ammonium, cryolite.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 前 言.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 等轴晶系的无机化合物.....	1
1.3 冰晶石简介.....	3
1.4 $A_2A'MF_6$ 构型化合物.....	4
第二章 实验及分析方法.....	9
2.1 水热法.....	9
2.2 X 射线粉末衍射法.....	9
2.3 单晶结构测定.....	10
2.4 红外光谱分析.....	12
2.5 紫外可见光谱分析.....	12
2.6 Rietveld 峰形拟合法.....	12
2.6.1 基本原理.....	13
2.6.2 Rietveld 峰形拟合法的峰形函数的修正.....	13
2.6.3 修正终点及修正结果正确性判定.....	14
2.7 扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱 (EDX) 分析.....	15
第三章 含氟化合物的合成.....	16
3.1 实验探索及设计.....	16
3.2 一些含氟化合物的合成.....	16
3.2.1 含氟矿物的合成.....	16
3.2.2 含氟化合物的合成.....	17
第四章 钾冰晶石结构新化合物的合成与表征.....	20
4.1 新化合物 $(NH_4)_2NaMF_6$ (M=Al、Ga、Fe).....	20
4.1.1 合成.....	20

4.1.2 物相分析.....	22
4.1.2.1 X 射线粉末衍射分析.....	22
4.1.2.2 EDX 能谱分析.....	27
4.1.2.3 CHNS/O 元素分析.....	28
4.1.3 结构测定.....	28
4.1.4 结构描述.....	30
4.1.5 红外光谱分析.....	34
4.1.6 紫外吸收光谱分析.....	35
4.2 新化合物 $(\text{NH}_4)_2\text{NaCrF}_6$	36
4.2.1 合成.....	36
4.2.2 物相分析.....	36
4.2.2.1 X 射线粉末衍射分析.....	36
4.2.2.2 EDX 能谱分析.....	39
4.2.3 结构测定.....	40
4.2.4 结构描述.....	42
4.2.5 红外光谱分析.....	43
4.2.6 紫外吸收可见光谱.....	44
4.3 新化合物 $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{KAlF}_6(x=0.17)$	45
4.3.1 合成.....	45
4.3.2 物相分析.....	47
4.3.2.1 EDX 能谱分析.....	47
4.3.2.2 X 射线粉末衍射分析.....	47
4.3.3 结构测定.....	49
4.3.4 结构描述.....	51
4.3.5 红外光谱分析.....	52
第五章 实验结果与讨论	53
5.1 实验结果.....	53
5.2 粉末强度分析.....	53
5.3 铵根离子的离子半径.....	54

5.4 生长机理探讨.....	57
5.5 实验总结.....	59
附录一.....	61
附录二.....	79
参考文献.....	80
致 谢.....	87

厦门大学博硕士学位论文摘要库

CONTENTS

Abstract.....	错误！未定义书签。
Abstract.....	错误！未定义书签。
chapter 1 Foreword	错误！未定义书签。
1.1 Introduction.....	错误！未定义书签。
1.2 Cubic compound	错误！未定义书签。
1.3 Cryolite	错误！未定义书签。
1.4 Compounds possessing the general formula $A_2A'MF_6$	错误！未定义书签。
Chapter 2 Experiment and analysis methods.....	错误！未定义书签。
2.1 Hydrothermal reaction	错误！未定义书签。
2.2 X-ray diffraction measurement	错误！未定义书签。
2.3 Single crystal diffraction measurement	错误！未定义书签。
2.4 IR spectrum analysis	错误！未定义书签。
2.5 UV-visible spectrum analysis	错误！未定义书签。
2.6 Rietveld methods	错误！未定义书签。
2.6.1 Basic principle.....	错误！未定义书签。
2.6.2 Peak shape function in the Rietveld methods	错误！未定义书签。
2.6.3 Judge of the end and exactness of Rietveld	错误！未定义书签。
2.7 SEM and EDX analysis	错误！未定义书签。
Chapter 3 Synthesis of fluoride	错误！未定义书签。
3.1 Exploration and design of synthesis experiment	错误！未定义书签。
3.2 Synthesis of some fluorides	错误！未定义书签。
3.2.1 Synthesis of fluoride mineral.....	错误！未定义书签。
3.2.2 Synthesis of fluoride.....	错误！未定义书签。
Chapter 4 Synthesis and characterization of new cryolite	错误！未定义书
签。	
4.1 Novel compound $(NH_4)_2NaMF_6$ (M=Al、Ga、Fe).....	错误！未定义书签。

4.1.1 Synthesis	错误！未定义书签。
4.1.2 Phase analysis.....	错误！未定义书签。
4.1.2.1 X-ray powder diffraction analysis.....	错误！未定义书签。
4.1.2.2 EDX analysis	错误！未定义书签。
4.1.2.3 CHNS/O analysis	错误！未定义书签。
4.1.3 Structure determination	错误！未定义书签。
4.1.4 Structure description.....	错误！未定义书签。
4.1.5 IR spectrum analysis	错误！未定义书签。
4.1.6 UV-visible spectrum analysis	错误！未定义书签。
4.2 Novel compound $(\text{NH}_4)_2\text{NaCrF}_6$	错误！未定义书签。
4.2.1 Synthesis	错误！未定义书签。
4.2.2 Phase analysis.....	错误！未定义书签。
4.2.2.1 X-ray powder diffraction analysis.....	错误！未定义书签。
4.2.2.2 EDX analysis	错误！未定义书签。
4.2.3 Structure determination	错误！未定义书签。
4.2.4 Structure description.....	错误！未定义书签。
4.2.5 IR spectrum analysis	错误！未定义书签。
4.2.6 UV-visible spectrum analysis	错误！未定义书签。
4.3 Novel compound $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{KAlF}_6(x=0.17)$	错误！未定义书签。
4.3.1 Synthesis	错误！未定义书签。
4.3.2 Phase analysis.....	错误！未定义书签。
4.3.2.1 EDX analysis	错误！未定义书签。
4.3.2.2 X-ray powder diffraction analysis.....	错误！未定义书签。
4.3.3 Structure determination	错误！未定义书签。
4.3.4 Structure description.....	错误！未定义书签。
4.3.5 IR spectrum analysis	错误！未定义书签。
Chapter 5 Experimental results and discussion	错误！未定义书签。
5.1 Experimental results.....	错误！未定义书签。
5.2 Intensity of the X-ray powder diffraction	错误！未定义书签。

5.3 Radius of ammonium cation	错误！未定义书签。
5.4 Discussion of the growth mechanism	57
5.5 Experimental summary	错误！未定义书签。
Appendix 1	61
Appendix 2	错误！未定义书签。
Reference	80
Acknowledgement	错误！未定义书签。

第一章 前言

1.1 引言

1913年, 诺贝尔奖获得者布拉格父子通过X射线测定了具有立方结构的金刚石和氯化钠的晶体结构^[1]。自此之后, 具有立方结构的化合物被广泛报道, 并运用于各种领域, 对晶体结构的研究发展起了决定性的作用。由于等轴晶系具有高度对称, 在光学材料领域具有巨大的应用前景, 一般等轴晶系化合物结构简单, 有利于研究化合物中离子、原子及原子之间的关系, 而且, 立方晶系化合物由于对称性高, 在外界条件发生变化时, 化合物的对称性降低, 从而引起相变。因此, 等轴晶系化合物一直受到化学家、地质学家、材料学家和物理学家等科学家们的高度关注。具有萤石结构、钙钛矿结构、尖晶石结构等等轴晶系的化合物, 被广泛运用于材料科学领域。

近年来, 本实验一直围绕等轴晶系化合物为轴心进行探索研究, 并取得了一些进展, 合成出了一系列具有 $A_2A'MF_6$ 构型的等轴晶系化合物。而 $A_2A'MF_6$ 构型的化合物与冰晶石(Cryolite)具有相同的结构, 这类化合物由于结构规整, 其晶体具有良好的光学性能, 被受到广泛关注。这类化合物由于原子半径大小及三价离子M的电子云效应, 能引起物质结构的变化。

因此, 本实验一直致力于具有 $A_2A'MF_6$ 构型的等轴晶系化合物的研究, 探索该类化合物的晶体化学规律性。

1.2 等轴晶系的无机化合物

在230种空间群中, 属于等轴晶系的一共有36种。下表对这些等轴晶系进行了归纳, 并列出了各种晶系的典型化合物。

表1.2.1 等轴晶系及其典型化合物

序号	空间群	典型化合物
195	P23	SnI ₄
196	F23	斑铜矿(bornite)
197	I23	Ga ₄ Ni

198	P2 ₁ 3	FeSi
199	I2 ₁ 3	CoU
200	Pm-3	CuTa ₂ O ₆
201	Pn-3	K(SbO ₃)
202	Fm-3	Cu(ZrF ₆)
203	Fd-3	K ₃ (InF ₆)
204	Im-3	方钴矿(Skutterudite)
205	Pa-3	黄铁矿(pyrite)
206	Ia-3	方铁锰矿(bixbyite)
207	P432	Rb(NO ₃)
208	P4 ₂ 32	Mg ₃ As ₂
209	F432	Na ₃ (PO ₄)
210	F4 ₁ 32	Te(OH) ₆
211	I432	Hg ₄ Pt
212	P4 ₃ 32	LiFe ₅ O ₈
213	P4 ₁ 32	βMn
214	I4 ₁ 32	Ca ₃ PI ₃
215	P-43m	硫钒铜矿(sulvanite)
216	F-43m	碳硅石(Moissanite 3C)
217	I-43m	αMn
218	P-43n	SeCl ₄
219	F-43c	KInI ₄
220	I-43d	闪铋矿(eulytine)
221	Pm-3m	钙钛矿(perovskite)
222	Pn-3n	Nd ₅ (Mo ₃ O ₁₆)
223	Pm-3n	Cr ₃ Si
224	Pn-3m	Ag ₂ O
225	Fm-3m	萤石(fluorite)
226	Fm-3c	NaSiAlO ₄

227	Fd-3m	金刚石(diamond)
228	Fd-3c	$\text{Na}_7\text{F}(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{19}$
229	Im-3m	La_2O_3
230	Ia-3d	Ga_4Ni_3

迄今为止,在这些空间群中,部分空间群的已知化合物非常有限,譬如,207、209、211、222号空间群的已知化合物个数分别为1、2、2、3个(注:化合物的个数数据引自国际晶体学会数据库,截止至2005年12月)。可见,对等轴晶系化合物的研究还有极大的空间。

而且,近年来,对新型无机非金属化合物的合成的报道越来越少。据统计,在国际晶体学杂志Acta Crystallographica Section E中,2006年全年仅有99篇关于无机化合物结构的报道,其中有73篇为无机非金属化合物。可见,对新型无机非金属化合物的研究发展比较缓慢,其难度也较大。

1.3 冰晶石简介

冰晶石(Cryolite),其化学式为 Na_3AlF_6 ,常根据结构特征写成 $\text{Na}_2[\text{NaAlF}_6]$,因其结构外形与冰相似而得名。在常温下属于单斜晶系, $a=5.3956\text{\AA}$, $b=5.5821\text{\AA}$, $c=7.7568\text{\AA}$, $\beta=90.181^\circ$; $Z=2$ 。晶体结构有略微变型的 $[\text{AlF}_6]$ 、 $[\text{NaF}_6]$ 八面体和 $[\text{NaF}_{12}]$ 立方八面体组成;两种八面体连接成链//c轴延伸,链间被其它2/3的Na所充填,配位数为12。 $[\text{AlF}_6]$ 八面体位于晶胞的角顶和中心, $[\text{NaF}_6]$ 八面体位于晶胞的底面中心和垂直棱的中部,6个 $[\text{NaF}_{12}]$ 有4个在晶胞面上,其余2个在晶胞里。

在约 500°C 时 β -冰晶石为等轴晶系,空间群为Fm-3m; $a=7.95\text{\AA}$; $Z=4$ 。由于分布于立方八面体中的 Na^+ 半径较小,不能填满立方八面体的空间,故在冷却条件下多面体发生变形,转变为单斜晶系。如图1.3.1所示^[2]。

温度降低时,由于分布于立方八面体中的 Na^+ 活动性降低,使得八面体空间体积缩小。于是,如图右边所示,小八面体离开原有位置,从而使八面体空间缩小。

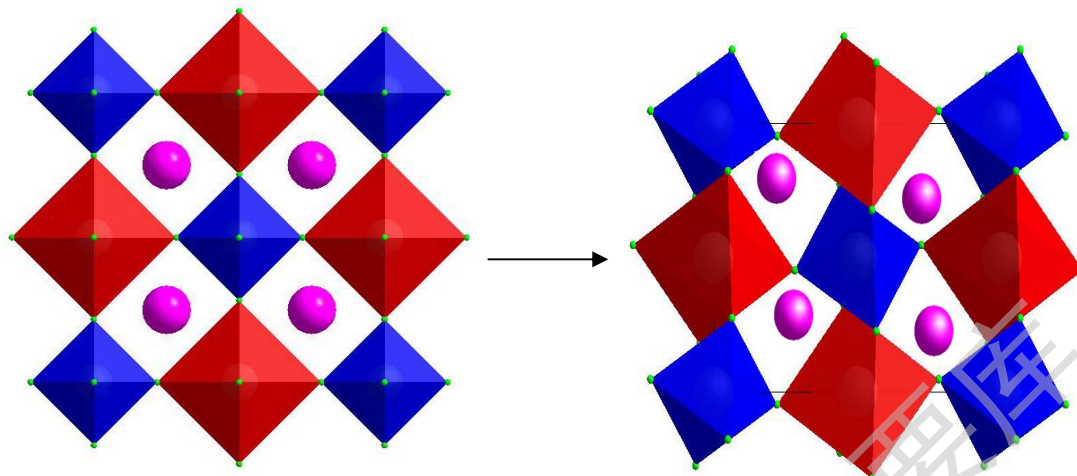


图1.3.1 冰晶石从等轴晶系向单斜晶系结构转变示意图

因此，如果将立方八面体中的 Na^+ 离子换成半径更大的离子，可以使该结构更稳定，在冷却的条件下，多面体不容易发生变形。这时，化合物就变成 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型了。

1.4 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物

早在1932年，就有关于 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物的报道。当时，G.Menzer报道了 K_2NaAlF_6 的晶体结构^[3]。该化合物是天然的钾冰晶石矿物，它属于单斜晶系。自该矿物的结构被报道之后， $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物逐渐被人了解，并陆续合成出一系列的具有 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 的构型化合物。1961年，首次报道了等轴晶系的 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物^[4]， K_2NaFeF_6 。1995年，Roloff等人应用水热法及溶胶凝胶法，合成了第一个含有铵根离子的 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物^[7]。

在 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物中，由于 A' 离子处于晶胞的八面体空隙中，而 A 离子处于晶胞体内的四面体空隙中，所以在该类化合物中， A 离子半径一般比 A' 离子半径大。在上一节中提到，如果两种一价离子半径相差太大，则等轴晶系的 $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ 构型化合物中的多面体容易发生变形，转变为单斜晶系。若 M 离子与 F 离子构成的八面体晶体场不稳定，发生能级分裂，则该八面体也将变形，从而也会引起化合物结构的变化。下表列出了部分三价过渡金属离子在八面体和四方畸变八面体中的最稳定的六次配位形态^[5]。

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