

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720131150075

UDC_____

厦 门 大 学

硕 位 学 位 论 文

过渡金属含氟磷酸盐及硼磷酸盐
晶体的合成与表征

Synthesis and Characterization of the Novel
Transition-Metal Fluorine-Containing Phosphates
and Borophosphates

陈婷荷

指导教师姓名: 宓锦校教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2016年4月

论文答辩日期: 2016年5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年4月

**Synthesis and Characterization of the Novel
Transition-Metal Fluorophosphates
and Borophosphates**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Master Degree of
Philosophy

By

Chen Ting-He

Directed by Prof. **Mi Jin-Xiao**

**Department of Materials Science and Engineering, College
of Materials, Xiamen University**

April, 2016

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

摘要.....	I
Abstract.....	i
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 过渡金属氟磷酸盐	2
1.2.1 过渡金属氟磷酸盐的研究现状.....	2
1.2.2 过渡金属氟磷酸盐的结构化学.....	2
1.2.3 铁氟磷酸盐的研究现状.....	4
1.2.4 铁氟磷酸盐的合成化学.....	9
1.2.5 铁氟磷酸盐的应用.....	9
1.3 过渡金属硼磷酸盐	10
1.3.1 硼磷酸盐的研究现状及合成化学.....	10
1.3.2 硼磷酸盐的结构化学.....	11
1.3.3 铜硼磷酸盐的研究现状.....	13
1.3.4 特殊硼磷氧结构单元的研究现状.....	15
1.4 本课题的选题依据及意义	16
参考文献	18
第二章 实验部分	25
2.1 合成方法	25
2.1.1 水热合成法	25
2.1.2 溶剂热合成法.....	25
2.2 实验步骤及影响因素	25
2.2.1 实验步骤.....	25
2.2.2 影响因素.....	26
2.3 主要化学试剂	26

2.4 相关仪器设备和分析测试方法	26
2.4.1 单晶 X 射线衍射法	26
2.4.2 粉末 X 射线衍射法	27
2.4.3 红外光谱分析	27
2.4.4 热分析	28
2.4.5 磁性分析	28
2.4.6 扫描电镜和能谱分析	28
2.4.7 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	29
参考文献	30
第三章 新型铁磷酸盐晶体的合成及氟离子的作用	31
3.1 引言	31
3.2 SrFeH(PO₄)₂(H₂O)_x(x≈0~0.5) 和 SrFeH(PO₄)F_{3-x}H₂O(x≈0.23) 晶体的合成与表征	33
3.2.1 样品合成	33
3.2.2 晶体形貌和成分分析	38
3.2.3 晶体结构解析	41
3.2.4 晶体结构描述	45
3.2.5 氟的剪裁作用	48
3.2.6 热稳定性分析	50
3.2.7 红外光谱分析	54
3.2.8 磁学性能分析	56
3.3 K_{0.68}(NH₄)_{0.32}Fe(PO₃F)₂ 晶体的合成与表征	59
3.3.1 样品合成	59
3.3.2 晶体形貌和成分分析	60
3.3.3 晶体结构解析	61
3.3.4 晶体结构描述	63
3.3.5 红外光谱分析	64
3.4 本章小结	65
参考文献	66

第四章 含特殊硼磷氧结构单元的铜硼磷酸盐晶体	
$K_{0.325}(H_3O)_{0.675}Na_2H_{0.68}Cu_4[B_2P_4(B_{0.84}P_{0.16})O_{20}]Cl$的合成与表征	69
4.1 引言	69
4.2 新型铜硼磷酸盐晶体的合成与表征	70
4.2.1 样品合成.....	70
4.2.2 晶体结构解析.....	72
4.2.3 晶体结构描述.....	74
4.2.4 红外光谱分析.....	79
4.3 本章小结	80
参考文献	81
第五章 总结	84
硕士期间发表的论文	86
致谢	87

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	i
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Transition-metal Fluorophosphates	2
1.2.1 Research Situation of Transition-metal Fluorophosphates	2
1.2.2 Structural Chemistry of Transition-metal Fluorophosphates	2
1.2.3 Research Situation of Iron Fluorophosphates	4
1.2.4 Synthetic Chemistry of Iron Fluorophosphates	9
1.2.5 Application of Iron Fluorophosphates	9
1.3 Transition-metal Borophosphates	10
1.3.1 Research Situation and Synthetic Chemistry of Borophosphates.....	10
1.3.2 Structural Chemistry of Borophosphates	11
1.3.3 Research Situation of Copper Borophosphates.....	13
1.3.4 Research Situation of Special Boron Phosphorus Oxygen Structural Unit	15
1.4 Motivation and Objective of This Thesis	16
References	18
Chapter II Experimental	25
2.1 Synthesized Method	25
2.1.1 Hydrothermal Method.....	25
2.1.2 Phosphothermal Method	25
2.2 Experimental Procedure and Effects of the Method	25
2.2.1 Experimental Procedure	25
2.2.2 Effects of the Method.....	26

2.3 Chemicals	26
2.4 Characterization and Equipments	26
2.4.1 Single Crystal X-ray Diffraction.....	26
2.4.2 Powder X-ray Diffraction	27
2.4.3 Infrared Spectroscopy (IR)	27
2.4.4 Thermal Analysis	28
2.4.5 Magnetic Susceptibility	28
2.4.6 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)	28
2.4.7 ICP-AES	29
References	30
Chapter III Synthesis of the New Iron Fluorophosphates and the Effects of F- Iron	31
3.1 Introduction	31
3.2 Synthesis and Characterization of $\text{SrFeH}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x(x\approx 0\sim 0.5)$ 和 $\text{SrFeH}(\text{PO}_4)\text{F}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(x\approx 0.23)$	33
3.2.1 Synthesis	33
3.2.2 Crystal Morphology and Elemental Composition Analysis.....	38
3.2.3 Crystal Structure Determination	41
3.2.4 Crystal Structure Description.....	45
3.2.5 Tailor Effects of F ⁻ Iron.....	48
3.2.6 Thermostability Analysis	50
3.2.7 Infrared Spectrum Analysis.....	54
3.2.8 Magnetic Properties Analysis	56
3.3 Synthesis of $\text{K}_{0.68}(\text{NH}_4)_{0.32}\text{Fe}(\text{PO}_3\text{F})_2$	59
3.3.1 Synthesis	59
3.3.2 Crystal Morphology and Elemental Composition Analysis.....	60
3.3.3 Crystal Structure Determination	61
3.3.4 Crystal Structure Description.....	63

3.3.5 Infrared Spectrum Analysis.....	64
3.4 Chapter Summary	65
References.....	66
Chapter IV Synthesis and Characterization of New Copper Borophosphates with Special Boron Phosphorus Oxygen Structural Unit.....	70
4.1 Introduction.....	70
4.2 Synthesis and Characterization of New Copper Borophosphates.....	71
4.2.1 Synthesis	71
4.2.2 Crystal Structure Determination	73
4.2.3 Crystal Structure Description.....	75
4.2.4 Infrared Spectrum Analysis.....	80
4.3 Chapter Summary	81
References.....	82
Chapter V Conclusions.....	86
Published Papers.....	88
Acknowledgements	89

摘要

一维管状结构的材料凭借其独一无二的结构和优良的性能现已成为材料领域的研究热点，例如典型的一维管状材料碳纳米管在催化、吸附、储氢等领域都有着极大的潜在应用价值。由此，本文致力于合成一维管状材料。通过调控反应体系中的原料配比，成功将氟离子引入晶体结构，合成出具有孤立的一维管道结构的新型铁氟磷酸盐晶体，该结构十分罕见。氟的引入，为合成低维度的高化合价过渡金属氟磷酸盐提供了一种新思路。

(1) 本文首先通过水热法合成铁磷酸盐 $\text{SrFeH}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x(x \approx 0 \sim 0.5)$ ，该化合物的晶体结构为二维层状结构，然后在原配方的基础上，通过引入氟离子并调控反应原料的配比，最终运用磷酸溶剂热法，成功合成具有孤立一维管道结构的铁氟磷酸盐 $\text{SrFeH}(\text{PO}_4)\text{F}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(x \approx 0.23)$ 。该孤立的一维管道结构此前鲜有报道。文中详细阐述了该新型铁氟磷酸盐合成配方的调控过程，并且比较了 $\text{SrFeH}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x(x \approx 0 \sim 0.5)$ 与 $\text{SrFeH}(\text{PO}_4)\text{F}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(x \approx 0.23)$ 的晶体结构，讨论了氟离子在铁氟磷酸盐反应体系中可能起到的作用。另外，通过磷酸溶剂热法还合成出二维层状结构的 $\text{K}_{0.68}(\text{NH}_4)_{0.32}\text{Fe}(\text{PO}_3\text{F})_2$ 新化合物，并对其进行系统的表征分析。

(2) 在对过渡金属硼磷酸盐体系的研究中，合成出含有特殊硼磷氧结构单元的铜硼磷酸盐 $\text{K}_{0.325}(\text{H}_3\text{O})_{0.675}\text{Na}_2\text{H}_{0.68}\text{Cu}_4[\text{B}_2\text{P}_4(\text{B}_{0.84}\text{P}_{0.16})\text{O}_{20}]\text{Cl}$ ，并对其进行单晶 X 射线衍射及核磁共振波谱分析。单晶 X 射线衍射分析表明该特殊硼磷氧结构具有非常罕见的 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 基团相互取代的现象，并通过核磁共振波谱分析得到证实。

关键词：一维管状结构、氟磷酸盐、特殊硼磷氧结构单元

Abstract

One dimensional tubular structure materials are widely used in catalysis, adsorption, hydrogen storage materials fields due to the unique structure and excellent performance. Recently, it has become the research hotspots in the materials field because of the potential application values, such as carbon nanotubes. Hence, the author synthesized a new iron fluorophosphate compound with 1D pipe structure by adding F^- to the iron phosphates. As a result, this method provides an efficient idea for synthesizing a low-dimensional structure in the high-valence-state transition metal fluorophosphates.

(1) In this paper, a novel compound $SrFeH(PO_4)_2(H_2O)_x$ ($x \approx 0 \sim 0.5$) with 2D layered-type structure was synthesized in hydrothermal condition. Then regulating the formula in the reaction system, specifically, the tubular structure of $SrFeH(PO_4)_3 \cdot xH_2O$ ($x \approx 0.23$) can be synthesized, the new tubular structure has rarely been reported. In this paper, the regulation process of iron fluorophosphates were described in detail and the influence of F^- ions in the iron phosphates reaction system was discussed. Another new iron fluorophosphates $K_{0.68}(NH_4)_{0.32}Fe(PO_3F)_2$ which possesses 2D layered-type structure was also synthesized by the same method called phosphothermal.

(2) In the system of transition metal borophosphates, a new copper borophosphates compound with special boron phosphorus oxygen structural unit was synthesized. Then, the rationality of the existence of the special boron phosphorus oxygen structural unit was proved by single crystal X-ray diffraction; The presence of the special boron phosphorus oxygen structural unit in the compound was verified by NMR.

Keywords: 1D Tubular structure; Fluorophosphate; Special boron phosphorus oxygen structural unit

第一章 绪论

1.1 引言

过渡金属存在着许多不同的配位方式，如四配位的四面体、五配位的三角单锥和四角单锥以及六配位的八面体。因此，将含有多种多样配位方式的过渡金属引入氟磷酸盐体系和硼磷酸盐体系，可以为这两类盐的结构化学锦上添花，使得这两大体系的结构种类更加丰富。本文运用磷酸热法对过渡金属氟磷酸盐及硼磷酸盐体系的合成化学进行探索，下面对该体系的研究现状作简单介绍。

根据 ICSD（无机晶体数据库）中十几万的数据条目记录，仅仅只有 100 多个的第一过渡系金属（钪除外）氟磷酸盐晶体，在这庞大的数据库中只是沧海一粟。即使过渡金属的结合方式多种多样，其氟磷酸盐的数量也是非常有限。纵观现有的过渡金属氟磷酸盐晶体，可以发现存在着一条明显的分水岭：2011 年以前，过渡金属氟磷酸盐约 60 多个。相较其他体系的化合物而言，该体系的化合物较为稀少，迫切需要引起人们的高度重视及深入研究。所幸的是，2011 年以后，过渡金属氟磷酸盐体系开始受到广泛关注，尤其是 Weller 等人，他们研究出了一种富氟贫水的新方法^[1]（多使用有机物作溶剂），短短几年时间内就出现 60 多个新型过渡金属氟磷酸盐^[1-5]，但是数量并不算多。因此，过渡金属氟磷酸盐体系亟待丰富。而过渡金属硼磷酸盐数量虽有一百余种，但相比于其他体系，也是九牛一毛。因此，过渡金属氟磷酸盐及硼磷酸盐体系值得研究者们深入探究。

在对过渡金属氟磷酸盐及硼磷酸盐体系的研究现状做了一定的了解之后，本文的研究重点在于具有特殊结构的新型过渡金属氟磷酸盐及硼磷酸盐的合成与表征。

1.2 过渡金属氟磷酸盐

1.2.1 过渡金属氟磷酸盐的研究现状

2011 年以前, ICSD 数据库中的过渡金属氟磷酸盐数量很少, 并且一直处于停滞不前的状态。之所以没有进展, 是由于在很长一段时间内都没有研究出适合该体系化合物的合成方法, 因此该体系化合物的合成化学始终没有很大的突破。2011 年以来, Weller 等人运用一种多氟少水的新方法合成出了许多过渡金属氟磷酸盐^[1-5], 使得过渡金属氟磷酸盐体系有了新进展, 而且, $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 和 $[\text{PO}_2\text{F}_2]$ 也经常出现于这些过渡金属氟磷酸盐中。

由于氟离子的引入, 过渡金属氟磷酸盐的结构相较于磷酸盐发生了一系列的变化, 从而引起了其性能的相应变化。过渡金属氟磷酸盐具备的一些良好的性能也在一些领域发挥着意想不到的作用。例如, 锂的氟磷酸盐的出现为锂离子电池正极材料的发展提供了一个新思路。锂氟磷酸盐由于磷酸根离子的诱导作用和氟离子是电子受体的特性, 具有较高的细胞电位, 同时, 氟离子的引入还可以增加可交换锂离子的个数。因此, 锂氟磷酸盐的电学性能引起了化学家们的广泛关注, 而锂氟磷酸盐也成为了锂离子电池正极材料的极佳研究对象。还有一些过渡金属氟磷酸盐(如钒、钽、钼的氟磷酸盐等)可以用于非线性光学和磁性材料的研究中。由此可见, 过渡金属氟磷酸盐在化学化工领域将大有可为, 成为不可多得的新型材料。

1.2.2 过渡金属氟磷酸盐的结构化学

我们都知道 $[\text{PO}_4]$ 四面体之间的缩合方式十分复杂, 存在着多种多样的连接方式, 可以形成零维岛状、一维链状、二维层状及三维架状结构, 如图 1.1 所示。而过渡金属的配位方式相较于 $[\text{PO}_4]$ 四面体也是毫不逊色, 可以形成多种结构, 如四配位的四面体、五配位的四角单锥和三角双锥以及六配位的八面体。因此, $[\text{PO}_4]$ 四面体与过渡金属 $[\text{MO}_x]$ 多面体之间通过共顶点相连可以形成各式各样的次级结构单元(SBU)。为了更直观地了解这些次级结构单元, 图 1.1 依次列出

了全部已有的 SBU，而这些 SBU 之间又可以相互连接形成一维链状、二维层状和三维架状结构，这是过渡金属磷酸盐体系的结构化学。而在该体系中加入氟离子之后，会使得该体系化合物内部的结构化学发生改变。于是，不同于原体系的过渡金属氟磷酸盐新体系就由此诞生了。

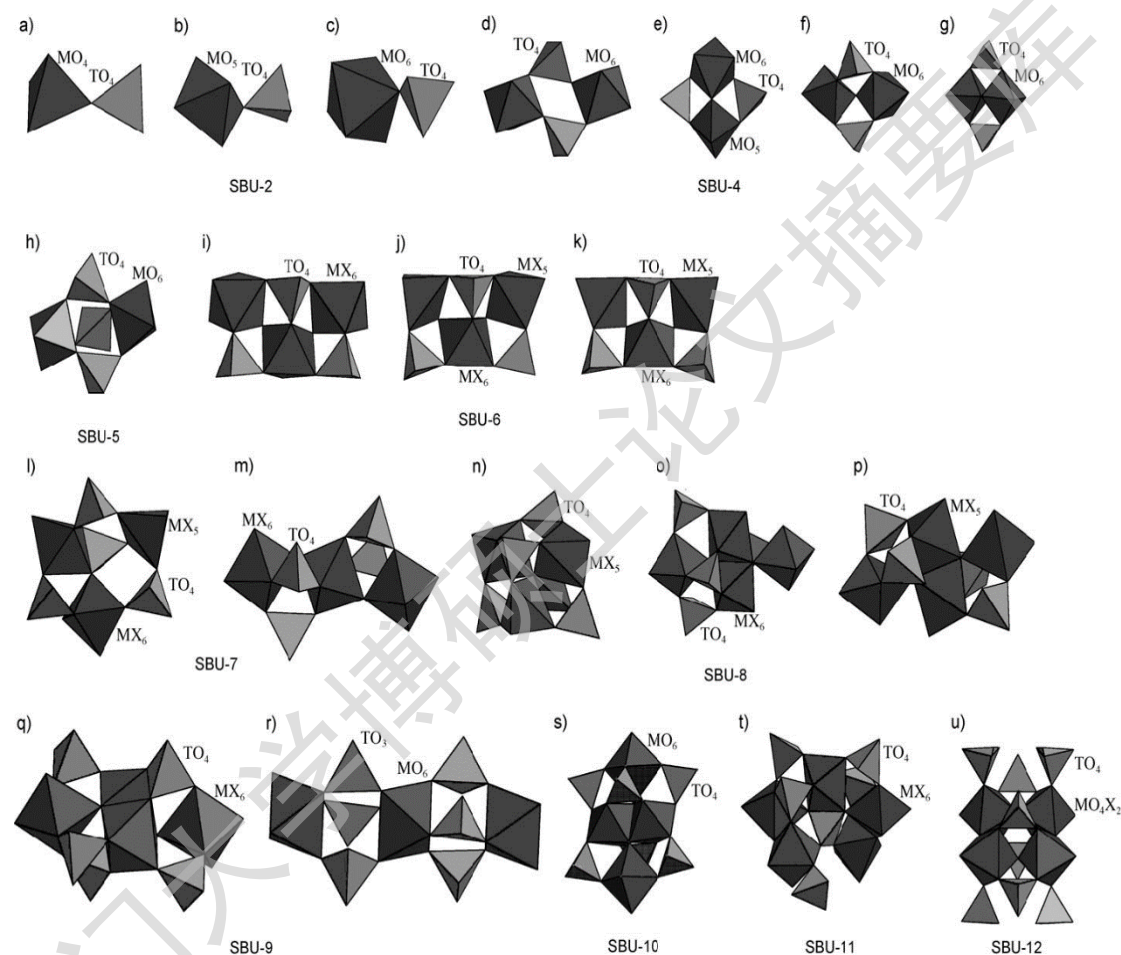


图 1.1 四面体与过渡金属多面体相互连接而成的次级结构单元(SBU)^[30]

氟离子在构建新体系中是如何发挥它的作用的呢？1、与 P 相连：Weller 等人认为氟离子在进入磷酸根后，会形成新的 $[\text{PO}_{4-p}\text{F}_p]$ 四面体，如 $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_2\text{F}_2]$ 、 $[\text{POF}_4]$ 。2、与金属离子桥连：Weller 等人还认为氟离子不仅可以取代磷酸根中的氧原子成为端基离子，而且还可以桥连过渡金属离子形成 $[\text{MO}_x\text{F}_{6-x}]$ 多面体。引入氟离子后，由于氟离子与氧离子的价态和电负性都不相同（虽然外层电子构型

相同), 所以它们在构建框架结构中扮演的角色也不一样: 氧离子在构建框架结构中扮演的角色非常多样化, 不仅可以作为框架的端基, 还可以桥连过渡金属和磷酸根。而氟离子可以作为框架的端基, 但不能桥连过渡金属和磷酸根。显而易见, 氟离子就是通过这样的连接方式使得原有的过渡金属磷酸盐的结构化学发生改变, 从而形成了新的过渡金属氟磷酸盐体系。

目前, 过渡金属氟磷酸盐有各种不同的分类方式, 按其结构类型分类, 便可得到如下几种类型: 在已知的过渡金属氟磷酸盐中, 存在着多种多样的结构类型, 其晶体结构一般分为一维链状结构、二维层状结构和三维框架结构, 其他结构如一维管状结构鲜有报道。因此, 合成具有一维管道结构的过渡金属氟磷酸盐对于丰富该体系化合物的结构化学具有重要意义。

1.2.3 铁氟磷酸盐的研究现状

铁元素的原子序数是 26 号, 在化学元素周期表中位于第四周期、第 VIII 族, 是铁族元素的代表。它是过渡金属的一种, 是地壳含量第二高的金属元素。在矿物中, 铁磷酸盐是比较常见也比较重要的一类化合物, 由于铁的不同价态和灵活的结合方式, 铁磷酸盐的结构也非常丰富, 因此它的性能应用也十分广泛, 在分子筛、离子交换剂和催化剂等领域都有所作为。而氟的引入, 打破了铁磷酸盐原有的结构框架, 令铁磷酸盐的结构化学发生了变化, 从而形成了具有不同结构的铁氟磷酸盐新体系。

在 ICSD 数据库现有的 100 多个第一过渡系金属(钪除外)氟磷酸盐晶体中, 铁氟磷酸盐约有 66 个^[1, 4, 6-29], 其中, 碱金属和碱土金属铁氟磷酸盐只有 29 个^[1, 4, 6-9, 11, 12, 15, 17-23, 25, 26, 28, 29], 如表 1.1 所示。因此, 铁氟磷酸盐体系尤其是碱(碱土)金属铁氟磷酸盐还有很大的拓展空间, 需要引起人们的关注。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.