

层状硼酸铍 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的合成与结构

李红梅 鞠 晶 林建华*

(稀土材料化学与应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

在硼酸介质中合成了一种新的具有层状结构的多硼酸铍 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$, 并利用多晶 X 射线衍射方法确定了晶体结构。 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的空间群为 $P2_1/n$, 晶胞参数 $a = 17.7564(2) \text{ \AA}$, $b = 4.2948(1) \text{ \AA}$, $c = 7.1532(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.8797(9)^\circ$ 。 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的层状结构由双三元环 $[\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7]$ 构成, 层之间通过垂直于层平面的羟基所形成的氢键连接成三维结构。

关键词: 多硼酸铍 硼酸介质 层状结构
分类号: O611.6

0 引 言

作为潜在的非线性材料, 人们已经对铍硼酸盐进行过大量的研究, 并得到了多种结构的硼酸铍。其中, 研究较多的是 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) 和 $\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (NBBF) 等铍的氟硼酸盐和碱金属铍硼酸盐 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (SBBO)^[1-5]。硼酸根有两种配位方式: 三角形的 BO_3 和四面体的 BO_4 ^[6, 7]。在多数铍的硼酸盐中, 硼酸根都以 BO_3 形式存在, 而铍都是四面体配位。例如, 在 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 和 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 中, BO_3 与四配位的铍连接成三元环 $[\text{Be}_2\text{BO}_6\text{F}_2]$ 或六元环 $[\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_{15}]$ 等基本结构单元, 这些结构单元共用顶点形成二维或三维结构。到目前为止, 大多数硼酸盐都是利用高温固相法合成。人们利用高温固相反应已经得到了如 $\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 、 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 、 $\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 、 $\text{Li}_{14}\text{Be}_5\text{B}(\text{BO}_3)_9$ 、 CaBeB_2O_5 、 $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 和 $\text{BaBe}_2(\text{BO}_3)_2$ 等多种铍硼酸盐^[8, 9]。高温固相反应得到的硼酸盐常为简单硼酸盐。一般地说, 硼含量较高的多硼酸盐的热稳定性较差, 只能在低温下合成。最近, 人们报道了用硼酸为介质的新合成方法^[10, 11]。在反应中, 硼酸既作为反应物, 又作为反应介质, 使合成反应更具专一性, 为拓展硼酸盐化学提供了新的途径。本文在较低温度下研究了 $\text{BeO-H}_3\text{BO}_3$ 体系, 合成了一种新的具有层状结构的多硼酸盐铍 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 。由于没有得到较大的晶体,

我们利用多晶衍射方法确定了 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 晶体结构。

1 实验部分

$\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的合成: 反应物 BeO 和 H_3BO_3 都使用分析纯试剂。将 BeO 与 H_3BO_3 按 $\text{Be/B} = 1:10$ 到 $1:100$ 的比例混合均匀, 装入密闭的反应釜, 在 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 反应 $5 \sim 10$ 天。用去离子水多次洗涤样品以除去产物中过量的 H_3BO_3 , 在 70°C 烘干, 得到白色多晶产物。产物中的 Be 和 B 的含量利用 ICP 方法分析, H 的含量利用元素分析方法测定 (Elementar Vario EL)。样品化学分析结果为: Be : 4.44wt%, B : 23.8wt% 和 H : 1.39wt%; 按分子式 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 计算结果为: Be : 4.94wt%, B : 23.7wt% 和 H : 1.10wt%; 两者吻合较好。 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的密度利用常规的比重瓶法测量^[12]。密度实验值为 $2.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由晶体结构得到的理论密度为 $2.236 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

样品的 X 射线粉末衍射图利用 D8-Advance Bruker 粉末衍射仪测量, 采用石墨单色器得到单色聚焦 $\text{Cu K}\alpha_1$ 光束 (40 kV , 40 mA , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 衍射数据采用 Dybye-Scherrer 方式收集, 利用位敏探测器 (PSD) 加快数据采集效率。显微红外光谱由 Nocolt Magna-IR 750 光谱仪和 Nic-Plan IR 显微镜测量。热稳定性利用 Dupont 1090 DTA 和 951 TGA 测

收稿日期: 2002-01-24。收修改稿日期: 2002-04-17。

国家自然科学基金委员会、国家重点基础研究规划项目 (No. 973 项目)。

* 通讯联系人。E-mail: jhlin@chem.pku.edu.cn

第一作者: 李红梅, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体无机化学。

量。

2 结果与讨论

在开放体系中, 硼酸在加热时脱去水分子聚合成偏硼酸或氧化硼。在碱性氧化物 BeO 存在条件下, 硼酸的聚合反应可以在封闭条件下发生, 并与 BeO 反应生成多硼酸盐。我们在研究中发现, 反应体系中 Be/B 比例对反应产物的影响不大, 在 Be/B = 1: 10 到 1: 100 之间都可以得到单一物相的 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 。合成反应可以用下式表示:



$\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 在 $1100 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 和 $800 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 有两组很强的红外吸收 (图 1), 这与 BO_3 和 BO_4 的特征吸收对应^[13]。从红外光谱的吸收强度可以得到化合物中的 BO_3/BO_4 比大约为 3: 1。由于 Be-O 键的红外吸收也可能在这个波段, 因此, 只有确定了化合物的晶体结构, 才能确切了解硼酸根的配位情况。

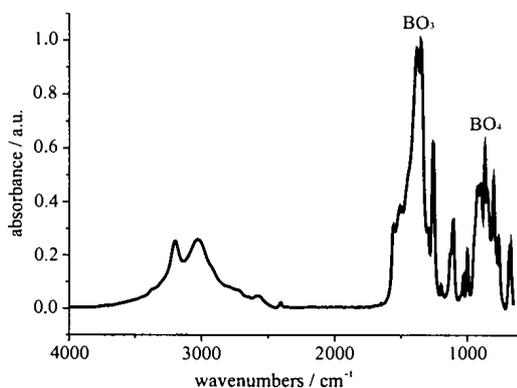


图 1 化合物 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$

由于没有得到合适的单晶体, 我们利用多晶粉末衍射方法研究了 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的晶体结构。晶体结构的确定过程如下: 先利用 Powder-X 程序^[14]得到一组衍射峰的 d 值, 再利用 Trero90 进行指标化, 确定化合物为单斜晶系, 晶胞参数为 $a = 17.7564(2)\text{Å}$, $b = 4.2948(1)\text{Å}$, $c = 7.1532(1)\text{Å}$, $\beta = 96.8797(9)^\circ$ 。根据 X 射线衍射表现出的系统消光, 确定空间群为 $P2_1/n$ 。利用 EXTRA^[15] 程序对 X 射线衍射谱图进行拟合和分峰, 得到各衍射的积分强度, 再利用直接法 (Sirpow 92)^[16] 确定化合物初步结构模型。 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 结构中的所有氧原子的位置都是由直接法得到的。较轻的 Be 和 B 原子位置是在 Rietveld 精

修过程中, 利用 Fourier 密度差图得到的。Be 与 B 原子核外电子数目都较少, 在确定结构过程中, 只能根据两者键长的差别加以区分 (Be-O: 1.60Å , B-O: 1.38Å)。利用 GSAS 程序^[17] 中对所有非氢原子位置参数和衍射峰型参数精修得到 $R_p = 0.0544$ 和 $R_w = 0.0705$ 。图 2 给出了实验和计算得到的粉末衍射图。结晶学参数和原子位置分别在表 1 和表 2 给出。

CCDC: 181925。

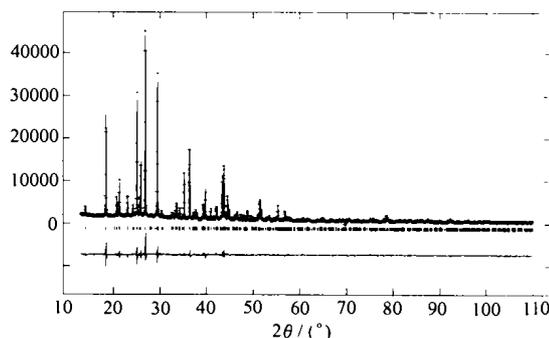


图 2 化合物 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的粉末衍射的峰形拟合

+ : 表示实验值, 实线表示计算值, 衍射图下的标记表示了衍射峰的位置, 在图的最下部给出了实验值与理论值的差

Fig. 2 Profile fit of the X-ray diffraction pattern for $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$. Where the sign + represents the experimental value, solid line represents the calculated value, the marks below the diffraction pattern indicate the reflection positions and the difference between experimental and calculated values is shown at the bottom.

$\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 具有层状结构, 由 BeO_4 、 BO_3 和 BO_4 三种基团构成。这些基团通过共用顶点形成双三元环结构单元 $[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$ 。图 3 给出了 $[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$ 双三元环的结构, 其中一个是完全由硼酸根构成的三元环,

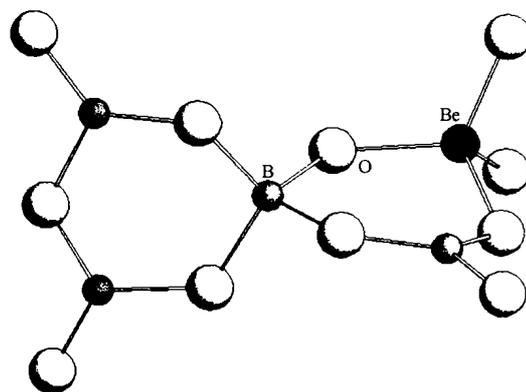


图 3 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 中的基本结构单元 $[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$

Fig. 3 Fundamental structure unit $[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$ in $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$

表 1 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的结晶学参数Table 1 Crystallographic Data of $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$

molecular formula	$\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$
formula weight	$182.27\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$ (No. 14)
unit cell dimension	$a = 17.7564(2)\text{\AA}$, $b = 4.2948(1)\text{\AA}$, $c = 7.1532(1)\text{\AA}$, $\beta = 96.8797(9)^\circ$, $V = 541.574(9)\text{\AA}^3$
Z	4
density (calculated)	$2.11\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($2.236\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
X-ray diffraction	D8-advance brucker X-ray diffractometer, PSD detector, graphite monochromator, $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation (40kV, 40mA, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$), dybye-scherrer mode
structure solution	direct method, Sirpow 92
structure refinement	GSAS, rietveld refinement
residual value	$R_p = 0.0544$, $R_{wp} = 0.0705$

表 2 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的原子位置和温度因子Table 2 Atomic Coordinates and Temperature Factor of $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$

name	X	Y	Z	$U_i / U_e \times 100$	name	X	Y	Z	$U_i / U_e \times 100$
Be1	0.2340(5)	0.097(2)	0.860(2)	1.91(10)	O2	0.8324(2)	0.5132(9)	0.8528(6)	1.15(4)
O3	0.9271(2)	0.476(1)	0.6317(6)	1.15(4)	O4	0.9501(2)	0.7752(8)	0.9126(6)	1.15(4)
O5	0.7655(2)	0.0499(8)	0.3472(7)	1.15(4)	O6	0.8518(2)	0.9038(8)	1.0952(6)	1.15(4)
O7	0.7940(3)	-0.4229(9)	0.5138(6)	1.15(4)	O8	0.8337(2)	0.077(1)	0.6504(6)	1.15(4)
O9	0.0484(3)	0.7158(9)	0.7134(5)	1.15(4)	B10	0.8460(5)	0.415(2)	0.669(1)	1.91(10)
B11	0.7951(5)	-0.095(2)	0.511(1)	1.91(10)	B12	0.9788(5)	0.668(2)	0.752(1)	1.91(10)
B13	0.8732(4)	0.736(2)	0.957(1)	1.91(10)					

另一个则是由硼与铍构成的三元杂环，两个三元环相互垂直。类似的结构单元曾经在一些硼酸盐矿物中观察到。例如 Biringuccite 和 Ezcurrite 天然矿物的结构中都含有 $[\text{B}_5\text{O}_{11}\text{H}_2]$ 结构单元。与 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 中的 $[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$ 类似， $[\text{B}_5\text{O}_{11}\text{H}_2]$ 结构单元也是双三元环。在硼酸盐化学中，这类双三元环常用 $(3\Delta + 2T)$ 表示。因此， $[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$ 结构单元可以看成 BeO_4 取代 BO_4 的双三元环结构。表 3 给出了 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 中的一些键长和键角数据。可以看到，Be-O 键在 $1.59 \sim 1.62\text{\AA}$ 之间， BO_4 四面体的 B-O 键在 $1.43 \sim 1.52\text{\AA}$ 之间，而 BO_3 三角形中 B-O 键在 $1.31 \sim 1.45\text{\AA}$ 之

间。

$[\text{BeB}_4\text{O}_{11}]$ 双三元环结构单元共用顶点形成二维层状结构，图 4 给出了 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的二维结构。图中的三角形表示 BO_3 基团，四面体则分别表示 BO_4 和 BeO_4 基团。层状结构单元通过 BO_3 基团上的端羟基与相邻的层状结构单元以氢键相连，沿 $[100]$ 方向排列形成三维结构。图 5 示出了 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的三维结构图。值得注意的是在 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的层状结构单元中，存在有相当于六元环大小的一维孔道。

$\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 的二维结构单元中的端羟基垂直于层平面，因此，这些羟基上可以进行某些特定的化学

表 3 化合物 $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$ 主要的键长和键角Table 3 Bond Lengths and Bond Angles in $\text{H}_2\text{BeB}_4\text{O}_8$

bond	length	bond	length	bond	length	bond	length
Be1-O5	1.609(10)	Be1-O5	1.623(9)	B11-O5	1.377(8)	B11-O7	1.408(7)
Be1-O6	1.594(9)	Be1-O7	1.620(10)	B11-O8	1.358(8)	B12-O3	1.439(8)
B10-O2	1.426(8)	B10-O3	1.520(8)	B12-O4	1.391(7)	B12-O9	1.314(9)
B10-O7	1.525(8)	B10-O8	1.472(8)	B13-O2	1.366(8)	B13-O4	1.448(7)
				B13-O6	1.316(7)		
angle	degrees	angle	degrees	angle	degrees	angle	degrees
O5-Be1-O5	106.0(6)	O5-B11-O7	117.3(8)	O5-Be1-O6	107.3(7)	O5-B11-O8	119.1(7)
O5-Be1-O7	111.7(6)	O7-B11-O8	122.8(8)	O5-Be1-O6	110.8(6)	O3-B12-O4	114.3(7)
O5-Be1-O7	105.4(7)	O3-B12-O9	120.8(7)	O6-Be1-O7	115.3(7)	O4-B12-O9	124.7(7)
O2-B10-O8	109.7(6)	O2-B13-O4	114.5(6)	O3-B10-O7	107.2(6)	O2-B13-O6	127.7(7)
O3-B10-O8	106.6(6)	O4-B13-O6	117.8(7)	O7-B10-O8	108.2(6)		

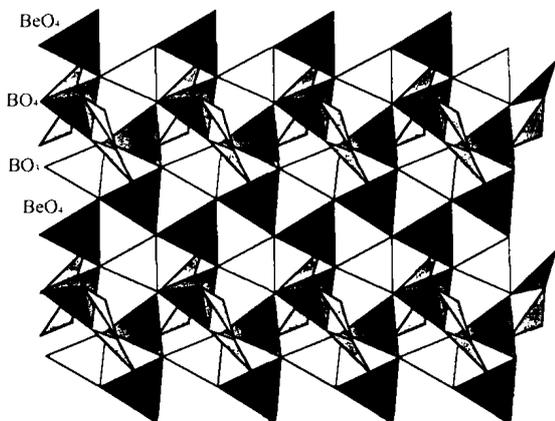


图 4 $H_2BeB_4O_8$ 的一个单层结构沿 $[100]$ 方向的投影
图中黑色四面体是 $[BeO_4]$, 灰色四面体是 $[BO_4]$,
较浅的三角形是 $[BO_3]$

Fig. 4 Projection of a single layer in $H_2BeB_4O_8$ along $[100]$ direction, where the dark tetrahedra represent $[BeO_4]$, gray tetrahedra represent $[BO_4]$ and light triangles represent $[BO_3]$.

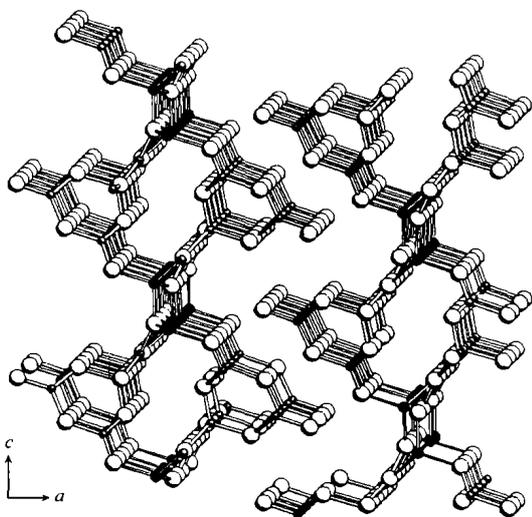


图 5 $H_2BeB_4O_8$ 的三维结构图

Fig. 5 Three-dimensional structure of $H_2BeB_4O_8$

反应, 将化合物组装成共价键连接的三维结构。目前, 我们正在进行有关组装的研究工作。

$H_2BeB_4O_8$ 在 500°C 左右有明显失重 (10wt%), 并转变为非晶态。 690°C 左右的放热峰对应于从非晶态到晶态的转变 (图 6)。图 7 给出了 $H_2BeB_4O_8$ 在不同温度下的 X 射线衍射图。在 450°C , 化合物仍保持原有结构, 在 550°C 转变为非晶态。在更高温度下, 生成一种未知的晶态化合物。由于这个化合物的衍射峰比较宽, 目前还无法确定化这个物相的晶体结构。

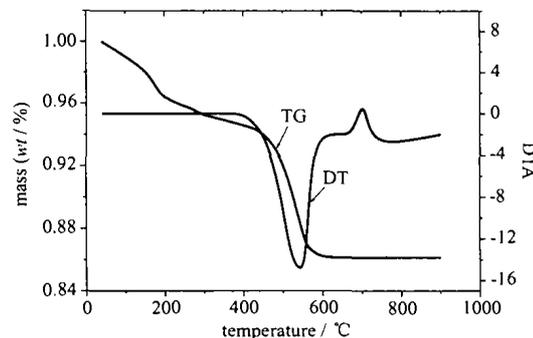


图 6 $H_2BeB_4O_8$ 的差热 - 热重图

Fig. 6 TGA and DTA of $H_2BeB_4O_8$

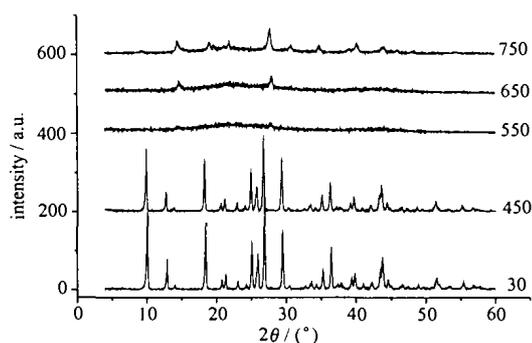


图 7 $H_2BeB_4O_8$ 在不同温度下煅烧后的 XRD 图

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the $H_2BeB_4O_8$ after calcinated at different temperatures

3 结 论

研究表明硼酸介质中的合成反应是一种合成硼酸盐的有效方法, 特别适宜于合成硼含量比较高的多硼酸盐。利用这种方法我们得到了一种新的多硼酸铍 $H_2BeB_4O_8$, 并利用粉末衍射方法确定了化合物的晶体结构。化合物具有由双三元环构成的层状结构, 层之间通过氢键连接。结构中存在有垂直于层平面的羟基, 因此, $H_2BeB_4O_8$ 可以作为进一步化学组装的前体物。

参 考 文 献

- [1] Kesler D. A. *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, **1996**, V 1, Issue 2, 204.
- [2] Chen C. T., Wang Y. B., Wu B. C., Tang D. Y. *J. Appl. Phys.*, **1995**, **77**, 2268.
- [3] Mei L. F., Wang Y. B., Chen C. T., Wu B. C. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **74**, 7014.
- [4] Xia Y. N., Chen C. T., Tang D. Y., Wu B. C. *Adv. Mater.*,

- 1995, 79.
- [5] Chen C. T., Wang Y. B., Xia Y. N., Wu B. C., Wu K. C., Zeng W. L., Yu L. H. *Nature*, **1995**, **373**, 322.
- [6] Xue D., Betzler K., Hesse H., Lammers D. *Solid State Commun.*, **2000**, **114**, 21.
- [7] Leonyuk N. I. *J. Crystal Growth*, **1997**, **174**, 301.
- [8] Schaffers K. I., Keszler D. A. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 1201.
- [9] Qi H., Chen C. T. *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, **4**, 565.
- [10] Williams I. D., Wu M. M., Sung H. H. Y., Zhang X. X., Yu J. H. *Chem. Commun.*, **1998**, 2463.
- [11] Lu P. C., Wang Y. X., Lin J. H., You L. P. *Chem. Commun.*, **2001**, 1178.
- [12] Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Peking University (北京大学化学系物理化学研究所) *Experiment of Physical Chemistry, 3th Edition* (物理化学实验(第三版)), Beijing: Peking University Press, **1995**.
- [13] Weir C. E., Schroeder R. A. *J. Res. Natn. Bur. Stand. A*, **1964**, **68A**, 465.
- [14] Dong C. *Powder X: Windows-95 Based Program for Powder X-ray Diffraction Data Processing*, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, **32**, 838.
- [15] Altomare A., Burla M. C., Cascarana G., Glacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G. G., Polidori G. *J. Appl. Cryst.*, **1995**, **28**, 842.
- [16] Altomare A., Cascarana G., Glacovazzo C., Guagliardi A. *Sirpow User's Manual*, Inst. Di Ric. Perlo Sviluppo di Metodologie Cristllografiche, CNR.
- [17] Larson A. C., Von Dreele R. B. *Report LAUR 86-748*, Los Alamos National Laboratory, **1985**.

Synthesis and Crystal Structure of Layered Beryllium Polyborate $H_2BeB_4O_8$

LI Hong-Mei JU Jing LIN Jian-Hua*

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

A new layered beryllium polyborate $H_2BeB_4O_8$ was synthesized in molten boric acid flux. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with lattice constants $a = 17.75640(15) \text{ \AA}$, $b = 4.2948(1) \text{ \AA}$, $c = 7.1532(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.8797(9)^\circ$ and $V = 541.574(9) \text{ \AA}^3$. The crystal structure, determined by powder X-ray diffraction techniques, is composed of double three-membered ring unit $[BeB_3O_6]$, which is further connected by corner-sharing to form two-dimensional layers. The two-dimensional layers are stacked along $[100]$ direction and form three-dimensional structure via hydrogen bonding. CCDC: 181925.

Keywords: beryllium polyborate boric acid flux layered structure