

水热合成新型硼磷酸盐化合物的研究进展

柳 伟 赵景泰*

(高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

作为潜在的新型功能材料, 硼磷酸盐近几年得到了科学家的极大重视。本文从结构化学角度对水热合成硼磷酸盐化合物进行了总结, 并着重对过渡金属、*P* 区主族元素和含有机模板硼磷酸盐化合物所具有的典型结构进行了描述和归类, 同时还讨论了硼磷酸盐的最新研究进展及其发展方向。

关键词: 硼磷酸盐 水热合成 晶体结构
分类号: O611.4 O613.8⁺1 O613.62 O614

0 引言

硼磷酸盐是近年来才得到重视的一类既含磷氧基团又含硼氧基团的新型化合物体系。由于在硼酸盐和磷酸盐体系中先后发现了多种优良非线性光学晶体如 BBO、LBO 和 KDP 等, 而且研究表明这些化合物所具有的非线性光学效应主要起源于其所含有的硼氧基团和磷氧基团^[1], 因此同时含有这两种基团的硼磷酸盐化合物成为人们寻找新型非线性功能材料的优选目标, 其所具有的潜在前景引起了人们的广泛兴趣。在硼磷酸盐早期研究中, 人们多采用高温固相方法进行合成, 并先后发现了 $M^{II}[BPO_5]$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba$)^[2], $M^{II}_3[BPO_7]$ ($M^{II} = Zn, Mg$)^[3], $PbBPO_5$ ^[4], $Co_5[BP_3O_{14}]$ ^[5], $Ln_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$ ($Ln = La, Gd, Dy$)^[6] 等十几种新型硼磷酸盐化合物。但由于 B_2O_3 高温挥发和易形成玻璃态等问题, 使高温固相法在硼磷酸盐合成中受到一定局限而迫使人们不得不探索新的合成方法。1996 年, Kniep 等第一次用水热法合成了硼磷酸盐并对其作了系统的研究^[7], 从而为硼磷酸盐体系发展开创了一个崭新局面。由于水热合成方法不仅解决了高温固相法 B_2O_3 高温挥发等问题, 而且还具有操作简便、利于晶体生长等优点, 同时又可以引入大分子有机基团作为合成模

板, 使硼磷酸盐化合物家族成员得到了极大的丰富。因此在此后短短几年中, 以德国科学家 Kniep 和美国科学家 Jacobson 等为代表的科研小组采用水热法先后合成出了近百种新型硼磷酸盐化合物, 所涉及体系已包括 $M_xO_y-(C_xN_yH_z)-B_2O_3-P_2O_5-(nH_2O)$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4^+, Be, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Al, Ga, In$), 并使硼磷酸盐的研究成为前沿热点^[8,9]。本文从结构化学角度, 对近年来水热合成的硼磷酸盐化合物进行了总结和讨论, 以便有助于人们对这一新型化合物体系有更加全面和深入地了解和认识。

1 硼磷酸盐化合物的结构特征

在硼磷酸盐化合物中, 磷氧通常呈 $[PO_4]$ 四面体配位, 而硼氧则有两种配位方式, 一种为 $[BO_4]$ 四面体配位, 一种为 $[BO_3]$ 平面三角形配位。在目前发现的硼磷酸盐化合物中, 含有 $[BO_3]$ 平面三角形配位的化合物较少, 大部分化合物硼的配位数为 4, 也有少量化合物硼既是三配位又是四配位。这些配位体类似硅酸盐体系中的 $[SiO_4]$ 四面体, 通过共顶相连而形成孤立岛状、团簇状、环状、链状、层状和架状阴离子结构, 并通过过渡金属或主族元素与氧配位形

收稿日期: 2003-04-10。收修改稿日期: 2003-05-26。

国家自然科学基金委杰出青年基金(无机化学, No. 20025101), 上海市光科技发展基金(No. 022261015), 国家科技部 863 计划课题(No. 2002AA324070)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: jtzhao@sic.ac.cn

第一作者: 柳 伟, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 新型硼磷酸盐的合成。

成的多面体相连而构成复杂的网络结构, 其中大多数结构为三维结构^[9]。但最近有文献报道^[60, 61], 一些具有低维结构的新型硼磷酸盐化合物也已被合成出来, 从而更加丰富了硼磷酸盐化合物的结构形式。

2 不同硼磷酸盐体系典型结构

2.1 碱金属和碱土金属硼磷酸盐体系

目前, 水热合成的该体系硼磷酸盐化合物数量较少, 主要有 $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ ^[10], $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ ^[11], $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$ ^[12], $\text{NaMg}[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[20], $\text{A}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)^[13] 等近 10 种。该体系结构上的最大特点就是: 在该体系化合物中多存在其他体系中很少见的硼平面三配位形式。这种 BO_3 一般只通过与 BO_4 共氧连接参与成链, 且链中 BO_3 的终端氧离子易于质子化而形成 $\text{BO}_2(\text{OH})$ 或 $\text{BO}(\text{OH})_2$ 。在晶体结构中, 它可以与其他配位体以多种方式相互连接而构成形式多样的阴离子结构。如图 1 所示, 在 $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ 的晶体结构中, 中心链是由 BO_4 四面体共顶相连构成的, 而 $\text{BO}_2(\text{OH})$ 和 PO_4 则以 $\text{B} \dots \text{B} \dots \text{P}$ 的顺序分别与中心链中 BO_4 共用两个角顶连接形成三元四面体环结构; 在 $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ 和 $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$ 中, BO_4 和 PO_4 四面体交替连接形成四面体链, 链中的 BO_4 四面体则与两个 $\text{BO}(\text{OH})_2$ 相互连接形成硼三元环结构。除此之外, 该体系还发现了具有复杂框架结构的 $\text{A}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)^[13]。该化合物不含 BO_3 , 所含有的 BO_4 四面体的全部角顶与相邻 PO_4 和 BO_4 相连而构成三、四、六、九、十二元四面体环的复杂框

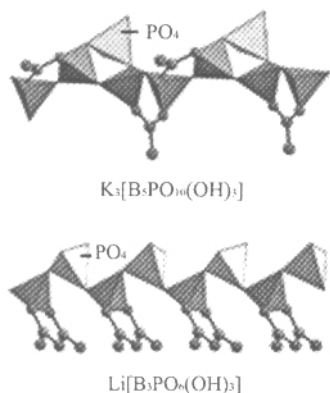


图 1 含 BO_3 的链状阴离子结构

Fig. 1 Anionic chains containing BO_3

架阴离子结构。由于该体系除了大金属阳离子外, 没有其他如过渡或主族元素存在, 使其在结构上远没有其他硼磷酸盐体系丰富, 因此近年来研究相对较少。

2.2 过渡金属硼磷酸盐体系

由于过渡金属元素自身含有未充满的 d 轨道, 它们的原子或离子形成配合物的倾向较大, 因此易于与硼氧和磷氧基团发生成键反应, 从而形成具有各种框架结构的硼磷酸盐化合物。1996 年 Kniep 等用水热法成功地合成出来了第一个过渡金属参与构成四面体框架结构的硼磷酸盐 $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ ^[14], 随后一大批结构新颖的过渡金属硼磷酸盐化合物相继被合成出来。

2.2.1 $\text{A}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)^[14, 15]

该系列化合物结构属于单斜晶系, 空间群为 $\text{C}12/c1$ (No. 15)。结构中都含有相同类型的阴离子框架 $[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]^-$, 它是由 ZnO_4 、 BO_4 、 PO_4 四面体共顶交替连接而成的四面体网络结构, 一价阳离子 A^+ 则填充在框架结构的孔隙中, 起到平衡电价和稳定结构的作用, 如图 2 所示。该结构的拓扑图与四铝硅酸盐(长石型矿)很相似。众所周知磷酸铝和二氧化硅是分子筛催化剂的主要原料, 所以该系列化合物也可能是一种重要的催化剂。随后, Schäfer 等在此基础上合成了一种新的钴锌硼磷酸盐 $\text{NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ^[16], 发现 Co 可以部分取代 Zn 构成四面体框架。但到目前为止, 其他过渡金属的该类型硼磷酸盐还未见报道。

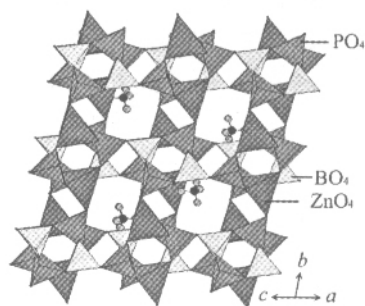


图 2 $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ 的晶体结构^[14]

Fig. 2 Crystal structure of $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$

2.2.2 $\text{AM}^{\text{III}}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{V}$)^[17-19, 26]

该类化合物结构属单斜晶系, 空间群为

$P12_1/c1$ (No. 14)。它们都具有相同的开放树枝状四成员链 (Open-branch viereinfach chain) $\infty^1\{[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]^{4-}\}$, 如图 3 所示, 它是由 PO_4 和 BO_3OH 四面体以共用顶点的形式交替连接起来的, 每一个 BO_4H 四面体与三个 PO_4 四面体连接。 M^{III} 周围的氧配位由于有 $-\text{OH}$ 的存在而使得 $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_5\text{OH}$ 的八面体稍微有点变形。相邻硼磷四面体链由 $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_6\text{H}$ 八面体与链中 PO_4 及 BO_4H 四面体共顶连接而形成三维的开放网络结构, 如图 4 所示。 A^+ 离子与各个多面体相连而稳定占据在隧道中。该类化合物对一价阳离子 A^+ 的可变性较小, 目前只有离子半径较大的 NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ 离子的该类型化合物被发现, 其他半径较小离子如 K^+ , Na^+ 等的该类型化合物还未见相关报道。

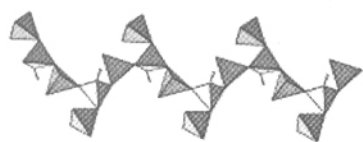


图 3 开放树枝状四面体链 $[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]^{4-}$

Fig. 3 Open-branched chain $[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]^{4-}$

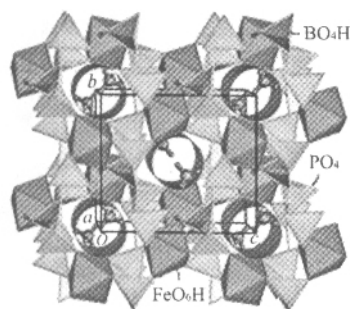


图 4 $\text{NH}_4\text{Fe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ 的晶体结构^[26]

Fig. 4 Crystal structure of $\text{NH}_4\text{Fe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$

2.2.3 $\text{AM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ ; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Cd)^[20~24]

该系列化合物是 1997 年最早由 Kniep 等报道的, 分子式为 $\text{AM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Na}^+$, K^+ ; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni , Zn), 后来又相继合成出了 Li^+ , Rb^+ , Cs^+ 和 NH_4^+ 的该系列硼磷酸盐化合物, 最近含有较大离子半径 Cd^{2+} 的同构硼磷酸盐化合物也被合成出来^[25]。

在这类化合物的晶体结构中, 虽然有三种不同的空间群 $P6_1$ (No. 169)、 $P6_122$ (No. 178)和 $P6_5$ (No.

170), 但化合物却具有相似的结构, 都含有一条沿 6_1 或 6_5 螺旋轴排列的阴离子螺旋链 $\infty_1\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ 。如图 5 所示, 它是由 PO_4 和 BO_4 四面体以共顶点方式交替连接成的四元环沿 c 轴方向排列成的一维螺旋链。此结构在具有 6_1 螺旋轴的化合物中是非常少见的, 这是首次在四面体组成的框架结构中观察到这种独特结构。一价碱金属离子或 NH_4^+ 沿螺旋轴与 PO_4 和 BO_4 四面体形成的螺旋链平行排列, 并被螺旋链中 6 个相邻磷氧四面体提供的氧离子所固定。硼磷螺旋链内部由水分子填充, 螺旋链之间则由 $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体连接起来, 从而形成三维开放网络结构, 如图 6 所示。该系列中的 A 具有很大的可变性, 从离子半径很小的 Li^+ 到离子半径很大的 Rb^+ , Cs^+ 都可以得到相应类型的同构化合物。另外, 研究还发现该类化合物中还可以存在混合价态的过渡金属离子。Huang 等人利用 FeCl_2 作为过渡金属原

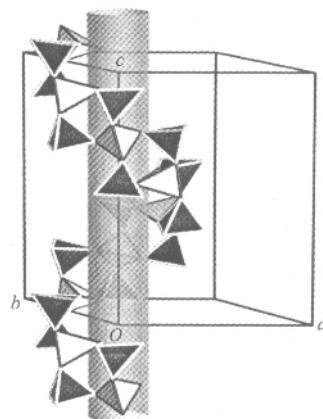


图 5 $\text{AM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的四面体螺旋结构 $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$

Fig. 5 Tetrahedral helices $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$ in the crystal structure of $\text{AM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

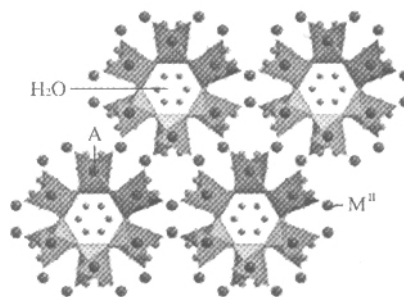


图 6 沿螺旋轴方向 $\text{AM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构图

Fig. 6 Crystal structure of $\text{AM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ as viewed along c

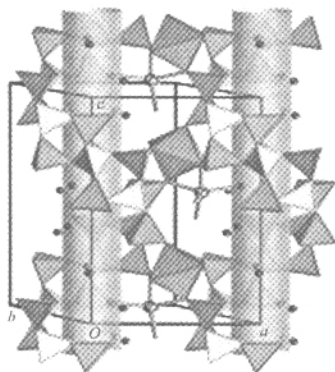


图 7 $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.55}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构
Fig. 7 Crystal structure of $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.55}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

料合成了具有混合价态 (+2 和 +3) 铁的该类硼磷酸盐化合物 $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.55}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[26]。如图 7 所示, 在该化合物中螺旋链之间除了 $\text{FeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体连接以外, 它还与另外一个 $\text{FeO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 的三方双锥多面体连接, 从而构成三维骨架。

由于结构特异, 该类化合物可能具有一些特殊的性质, 例如 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有可逆的失水和吸水行为^[27]。当把该化合物加热到 180°C 时, 该结构失水变成 CZP 结构的 $\text{Na}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在空气中放置一段时间后又恢复到原来的结构。因此这种具有螺旋形结构的硼磷酸盐引起科学家的极大兴趣, 并正在对其所可能具有的优良热学, 光学, 离子交换等性质进行研究。

除以上几种类型的过渡金属硼磷酸盐化合物外, 过渡金属与硼磷酸根还可以形成一些其他类型化合物, 例如具有团簇状阴离子结构的 $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ^[28], $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ ^[28] 和 $\text{CsV}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4]$ ^[29]; 链状结构的 $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ^[30]; 环状结构的 $(\text{Ni}_{3-x}\text{Mg}_x)[\text{B}_3\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[31] 和 $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ ^[32]; 层状结构的 $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ^[33] 等, 由于这些硼磷酸盐的同构化合物数量少, 难以自成系列, 因此在此不作详细介绍。

2.3 P 区主族元素硼磷酸盐

P 区主族硼磷酸盐报道的数量虽然不多, 但却是目前硼磷酸盐研究的新方向。已发现的 P 主族硼磷酸盐化合物主要集中在 III A 主族的 Al, Ga, In 三个元素上。在化合物晶体结构上, 根据阴离子单元

的不同可分为三种类型。

2.3.1 $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$ 型硼磷酸盐化合物

该系列化合物结构属于单斜晶系, 空间群为 $C12/c1$ (No. 15)。目前已发现的化合物有 $\text{NaM}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)^[34~36] 和 $\text{KGa}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ^[37]。该系列化合物中都含有阴离子单元 $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$, 它是由 1 个 BO_4 四面体和 2 个 PO_4 四面体以共顶方式连接而成的, 其中每个 PO_4 四面体的一个顶角通过一个 H 与其他 PO_4 相连, 如图 8 所示; M 原子占据在一个中心对称的特殊位置, 具有对称的八面体配位。如图 9、10 所示, 整个框架结构呈层状, 单层是由 4 个 $\text{PO}_3(\text{OH})$ 四面体和 4 个

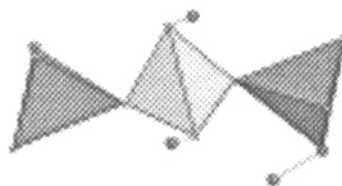


图 8 阴离子单元 $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$
Fig. 8 Anionic unit of $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$

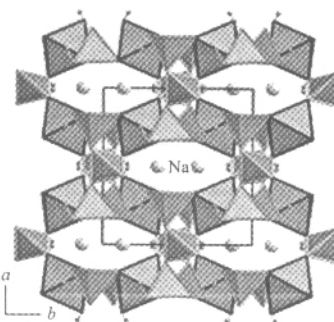


图 9 $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ 的晶体结构^[36]
Fig. 9 Crystal structure of $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

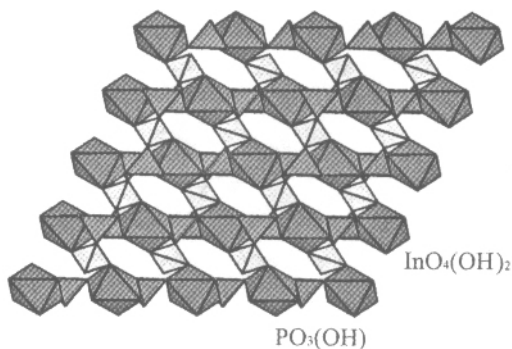


图 10 $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ 晶体的层状结构^[36]
Fig. 10 Layer structure of $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

$\text{MO}_4(\text{OH})_2$ 八面体构成的八元环沿着 b 轴方向排列形成, 层与层之间是由 $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ 四面体分别与每一层的 $\text{PO}_3(\text{OH})$ 四面体和 $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ 八面体共用一个顶点连接而成, 同时它们在 $[001]$ 方向形成一个椭圆形隧道, 一价金属阳离子分占在隧道中。

2. 3. 2 $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$ 型硼磷酸盐化合物

该系列化合物结构属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$ (No. 2)。除了过渡金属 Fe 以外, 目前在 P 主族元素中只有 In 的硼磷酸盐 $\text{Aln}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($A = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+$)^[38~40] 具有此种结构, 其阴离子单元主体是由 2 个 $\text{BO}_3(\text{OH})$ 四面体与 2 个 PO_4 四面体共顶交替连接所形成的四元环, 环中 $\text{BO}_3(\text{OH})$ 还分别与另外 1 个 PO_4 四面体共顶连接, 如图 11 所示。相互平行排列的阴离子单元之间, 通过 $\text{InO}_5(\text{OH})$ 八面体相互连接构成三维网络结构, 其中 2 个 $\text{InO}_5(\text{OH})$ 八面体, 4 个 $\text{BO}_3(\text{OH})$ 和 2 个 PO_4 四面体以共顶方式相互连接成八元环, 并沿 a 轴方向形成隧道结构, 一价阳离子填充在隧道中起到稳定结构的作用, 如图 12 所示。值得注意的是, 在化合物 $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ 中还发现了另一种框架结构^[41, 42]。如图 13 所示, 在此结构中阴离子单元 $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$ 彼此相互垂直排列, 之间由 $\text{InO}_5(\text{OH})$ 八面体连接。2 个

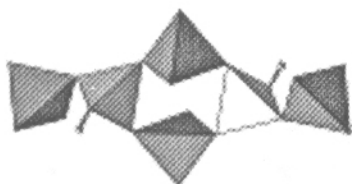


图 11 阴离子单元 $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$

Fig. 11 Anionic unit of $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$

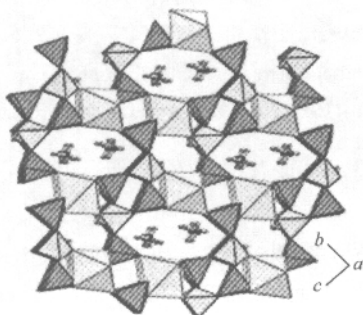


图 12 具有八元环截面隧道的 $\text{NH}_4\text{In}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ 的晶体结构^[39]

Fig. 12 Crystal structure of $\text{NH}_4\text{In}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$, with eight-numbered rings as cross-section of channels

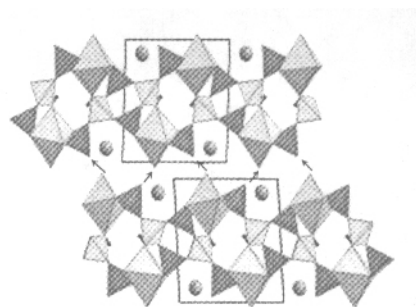


图 13 具有六元环截面隧道的 $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ 的晶体结构^[41]

Fig. 13 Crystal structure of $\text{NaIn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$, with six-numbered rings as cross section of channels

$\text{InO}_5(\text{OH})$ 八面体和 1 个 $\text{BO}_3(\text{OH})$, 3 个 PO_4 四面体相互连接形成六元环, 并沿 c 轴方向形成填充一价阳离子的隧道。这表明晶体合成环境对化合物结构有着重要影响, 不同的 pH、矿化剂、温度等因素往往对相同配位体的组合有着难以臆测的影响, 这也是目前该水热法合成硼磷酸盐有待探索的一个方向。

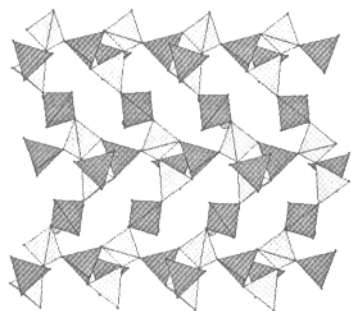
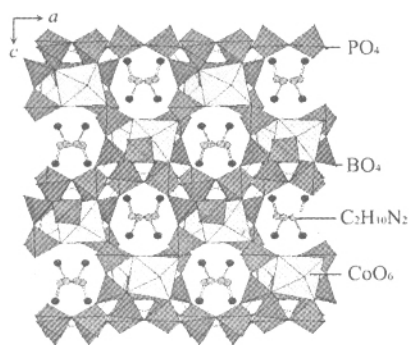
2. 3. 3 $\infty^1\{[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]^{4-}\}$ 型硼磷酸盐

该类化合物结构属单斜晶系, 空间群为 $P12_1/c1$ (No. 14)。目前已发现的化合物有 $\text{AAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($A = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)^[43~45] 和 $\text{AGa}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($A = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$)^[46~48]。在结构上, 该类化合物与过渡金属 $\text{AM}^{\text{III}}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($A = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $M^{\text{III}} = \text{V}, \text{Fe}$) 属于同种类型, 因此不再累述。

P 区主族元素通常在电学、热学等方面具有优良的性质, 是许多功能材料的重要组成部分, 因此对 P 区主族元素硼磷酸盐的研究具有重要的意义。目前世界许多科研小组都在致力于对其他主族元素硼磷酸盐体系的研究, 有待于合成出具有优良性能的新型功能材料。

2. 4 含有机模板的硼磷酸盐

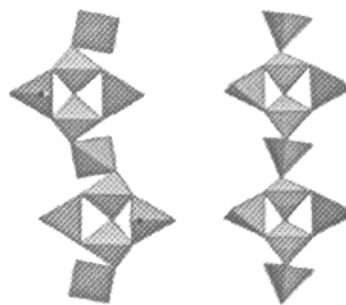
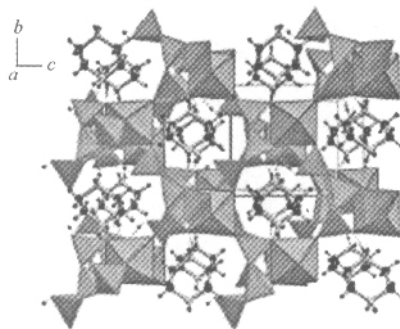
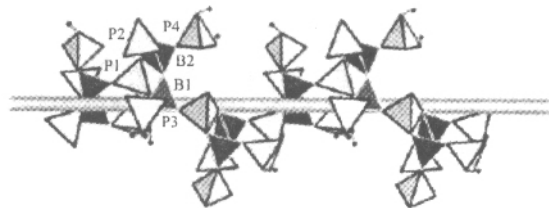
1982 年 Flanigan 等发现用模板法合成磷酸铝后, 很多其他金属磷酸盐如 Al, Ga, In, Fe 等磷酸盐都成功地采用模板法合成。1996 年 Sevov 最早应用模板法合成了硼磷酸盐 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ^[49], 随后德国科学家 Boy 等在此基础上, 合成了该类型同构硼磷酸盐化合物 $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)^[50]。如图 14、15 所示, 该系列化合物 BO_4 和 PO_4 四面体相互共顶连接形成层状阴离子结构, 层间则

图 14 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 的层状结构Fig. 14 Layers in the structure of $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 图 15 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 的晶体结构Fig. 15 Crystal structure of $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$

由 CoO_6 相互连接成三维骨架, 并沿 b 轴方向形成一维隧道。该隧道由 8 个多面体按 $\text{PO}_4\text{-CoO}_6\text{-PO}_4\text{-BO}_4\text{-PO}_4\text{-BO}_4\text{-PO}_4\text{-CoO}_6$ 的顺序共顶连接而成。隧道不是完全直通, 而是像波浪状延伸, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ 则占据在隧道中。

在 2000 年, Kniep 等报道了应用更大体积模板 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$ 合成出了新结构类型的硼磷酸盐 $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$)^[51]。该化合物是由扭曲的 $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ 八面体与 BO_4 及 PO_4 四面体以共顶方式连接成的环形链沿 $[100]$ 方向构建起来的, 其中心链是由 2 个 BO_4 与 1 个 PO_4 交替连接而成, 相邻 BO_4 四面体的 1 个角顶与 1 个额外的 PO_4 四面体相连形成三元环, 这与 $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ 的阴离子结构相似, 见图 16。链与链之间由 $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ 八面体连接, 构筑成三维网络结构。该化合物沿 $[100]$, $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$ 三个方向都存在隧道结构, 但隧道大小各不相同, $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)^{2+}$ 离子以氢键的连接形式占据在隧道中, 如图 17 所示。

随后, Kniep 等又合成出了含有更大模板的新型硼磷酸盐 $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$

图 16 化合物 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 中的(左)与 $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ (右)中的四面体链Fig. 16 Pyrophosphate tetrahedral chains in $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (left) and $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ (right)图 17 $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 的晶体结构Fig. 17 Crystal structure of $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 图 18 $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ 中的阴离子螺旋链Fig. 18 Helical mixed-branched borophosphate chain of $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$

$\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ ^[52]。该化合物的阴离子单元更为复杂, 它是由 BO_4 , PO_4 , $\text{BO}_3(\text{OH})$ 和 $\text{PO}_3(\text{OH})$ 四面体共顶相互连接而成的, 沿 3_1 螺旋轴排列螺旋链结构。如图 18 所示, 该链的主要部分是交替连接的 BO_4 和 PO_4 四面体螺旋链, 链中彼此相邻 BO_4 和 PO_4 的一个顶角分别与一个 $[\text{BP}_2\text{O}_{10}]^{2-}$ 阴离子团簇中的 BO_4 四面体共顶连接, 形成三元环; 同时主链中 BO_4 四面体还与一个额外 $\text{PO}_3(\text{OH})$ 共顶连接。螺旋链之间以 ZnO_6

八面体连接而形成三维网络结构。该化合物也具有三维隧道结构, 有趣的是隧道的空间被 $(C_4H_{12}N_2)$ 和孤立的 PO_4H 四面体共同占据。到目前为止, 具有更大模板的该系列硼磷酸盐还在探索中。

除以上几种含有机模板硼磷酸盐外, 另一含有机模板的硼磷酸盐系列是钒硼磷酸盐。从 1997 年开始, 应用模板法合成的钒硼磷酸盐被陆续报道, 它们分别是:

- (1) $(C_2H_{10}N_2)_2[(VO)_5(H_2O)BO_2(PO_4)_2] \cdot 1.5H_2O$ ^[53];
- (2) $(C_3H_4N_2)_{3.8}(H_3O)_{1.2}[(VO)_4(BO)_2(PO_4)_5] \cdot 0.3H_2O$ ^[54];
- (3) $(C_6H_{14}N_2)_2[VO(PO_3OH)_4B_3O_3(OH)] \cdot 4H_2O$ ^[55];
- (4) $(C_2H_{10}N_2)_2[Na\{(VO)_2BO_2(PO_3OH)_2\}_5] \cdot 22.5H_2O$ ^[56];
- (5) $(C_4H_{12}N_2)_6[(VO)_2BP_2O_{10}]_4 \cdot nH_2O$ ^[57];
- (6) $(NH_4)_2(C_3H_{12}N_3)_8[V_2BP_2O_{12}]_6 \cdot 15H_2O$ ^[58];
- (7) $(NH_4)_2(C_2H_{10}N_2)_6[Sr(H_2O)_5]_2[V_2BP_2O_{12}]_6 \cdot 10H_2O$ ^[59];
 $(NH_4)_2(C_3H_{12}N_3)_6[Sr(H_2O)_4]_2[V_2BP_2O_{12}]_6 \cdot 17H_2O$ ^[59];
 $(NH_4)_2(C_4H_{14}N_2)_{4.5}[Sr(H_2O)_5]_2[Sr(H_2O)_5][V_2BP_2O_{12}]_6 \cdot 10H_2O$ ^[59];

化合物 (1) 具有三维的开放网络结构, $C_2H_{10}N_2$ 分子填充在框架的孔隙之中; 化合物 (2) 具有层状结构, 单层是由 $[V_2PO_{12}]$, $[BP_2O_{10}]$ 和 $[V_2O_8]$ 多聚体相互连接而成, 层间则由有机分子以氢键连接; 其他 5 种化合物则都只含有团簇状的阴离子部分, 其中化合物 (4)、(5)、(6)、(7) 的阴离子结构都是由 V_2O_8 二聚体与 BP_2O_{10} 三聚体连接而成, 化合物 (3) 的阴离子部分则只含有单个 $[VO]$ 。

从以上对含有机模板的硼磷酸盐结构分析中可以看出, 有机模板分子或其他框架阳离子的大小对阴离子硼磷酸框架结构的维度有着直接的影响。较大的模板分子将导致硼磷酸盐内部只存在一维阴离子链, 而在含有稍小有有机模板剂的硼磷酸盐中, 阴离子单元有可能形成二维层状结构; 小的有机分子则使化合物中的阴离子更易于形成三维框架结构, 因此选择适当尺寸的模板剂分子对合成不同结构的硼磷酸盐化合物有着重要意义。到目前为止, 所合成出的含有机分子的硼磷酸盐化合物只有几十个, 所

涉及的体系和应用的模板剂种类也非常有限, 因此有机模板合成硼磷酸盐还有很大的发展空间, 有待于进一步研究。

3 硼磷酸盐研究的最新进展

3.1 具有一维结构硼磷酸盐化合物

最近, Huang 等合成了第一个含氟的硼磷酸盐化合物 $(C_2H_{10}N_2)[BPO_4F_2]$ ^[60]。值得注意的是, 该化合物也是硼磷酸盐体系中第一个具有一维直链状结构的化合物。结构中, 一维直链由 PO_4 四面体和 BO_2F_2 四面体共氧交替连接而成 (如图 19a 所示), 这与硅酸盐体系中辉石的一维链状 $[Si_2O_6]^{4-}$ 阴离子基团相似。该链沿 $[100]$ 方向平行排列, 链与链之间则由 $[C_2H_{10}N_2]^{2+}$ 以 $N-H\cdots O$ 和 $N-H\cdots F$ 的氢键方式相互连接, 形成网络结构 (如图 19b 所示)。

3.2 具有二维结构硼磷酸盐化合物

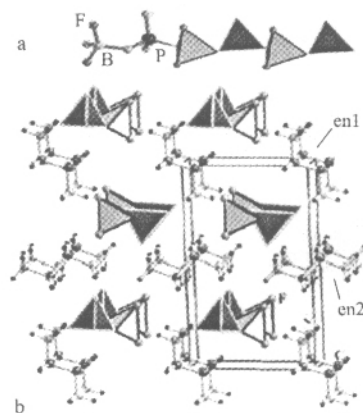


图 19 $(C_2H_{10}N_2)[BPO_4F_2]$ 的晶体结构 (b) 和一维链结构 (a)
Fig. 19 Crystal structure (b) and the anion chain (a) of $(C_2H_{10}N_2)[BPO_4F_2]$

硼磷酸盐化合物往往需要大阳离子或大有机分子作为模板剂对其框架结构进行支撑和稳定, 而不含这些大分子的硼磷酸盐化合物很少。最近, Mi 等

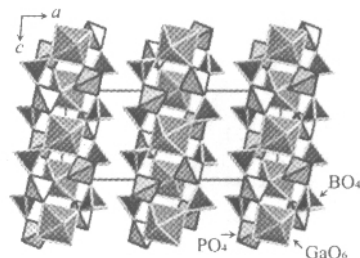


图 20 $Ga[B_2P_2O_7(OH)_5]$ 的晶体结构
Fig. 20 Structure of $Ga[B_2P_2O_7(OH)_5]$

采用水热法合成出了第一个没有碱金属离子的镱硼磷酸盐 $\text{Ga}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{[61]}$ 。如图 20 所示, 该化合物具有二维层状结构, 结构中每个 BO_4 和 PO_4 四面体共氧相互连接沿 c 轴方向形成 $[-\text{BO}_4-\text{PO}_4-\text{BO}_4-\text{PO}_4-]$ 一维无限链, 两条链之间由一组 GaO_6 六面体相互连接, 同时这两条链还与另外两组 GaO_6 六面体相连, 从而形成类似三明治的“TOT”(四面体-八面体-四面体)层状结构, 层间则由氢键相互连接。这种结构在显微镜下可以清晰地见到类似云母的解理层, 对这种层状结构化合物性质的研究正在进行之中。

4 总结与展望

从以上分析可以得出, 具有新结构建筑单元的新型硼磷酸盐化合物的合成和表征不仅丰富了现有的结构化学, 而且对其结构和物理性质的研究还为新型功能材料的探索提供了基础。作为一个刚被探知的新材料体系, 目前已合成的硼磷酸盐化合物不过百种, 与已具有几千种化合物的硼酸盐和磷酸盐体系相比, 硼磷酸盐体系研究和开发的潜力是巨大的。通过改进合成方法, 扩展研究体系, 加强性质研究, 具有新型结构和优良特性的硼磷酸盐化合物将会不断被发现。值得强调的是, 目前具有良好光学和磁学性质的稀土元素还未能成功引入硼磷酸盐体系中, 一旦获得突破, 依靠稀土元素和硼磷氧基团在发光和磁性方面的优良特性, 新一代非线性光学和磁性功能材料很可能在稀土硼磷酸盐体系中诞生, 从而为我国国防、医疗和通讯事业做出重要贡献。

参 考 文 献

- [1] WU Yi-Cheng(吴以成) *Rengong Jingti Xuebao (Journal of Synthetic Crystals)*, **2002**, **31**(3), 288.
- [2] Bauer H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, **337**, 183.
- [3] Lielbertz J., Stahr S. *Z. Kristallogr.*, **1982**, **160**, 135.
- [4] Tarte P. *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 2*, **1984**, 295.
- [5] Bontchev R. P., Sevov S. C. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 6910.
- [6] Ying S., Liang J. K., Zhang H., Yang J. L., Zhuang W. D., Rao G. H. *J. Alloys and Compounds*, **1996**, **242**, 118.
- [7] Hauf C. *Dissertation. Technische Hochschule Darmstadt*, **1997**.
- [8] MI Jin-Xiao(宓锦校), MAO Shao-Yu(毛少瑜), ZHAO Jing-Tai(赵景泰) *Xiamen Daxue Xuebao (Journal of Xiamen University, Natural Science)*, **2001**, **40**(2), 366.
- [9] Kneip R., Engelhardt H., Harf C. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2930.
- [10] Harf C., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **1997**, **212**, 313.
- [11] Harf C., Kneip R. *Z. Kristallogr.*, **1996**, **211**, 707.
- [12] Harf C., Kneip R. *Z. Kristallogr.*, **1996**, **211**, 705.
- [13] Boy I., Kneip R. *Z. Naturforsch.*, **1997**, **52b**, 1432.
- [14] Kneip R., Schäfer G., Engelhardt H., Boy I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**, 3641.
- [15] Kneip R., Schäfer G., Borrmann H. *Z. Kristallogr. NCS*, **2000**, **215**, 335.
- [16] Schäfer G., Borrmann H., Kneip R. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, **41**, 161.
- [17] Engelhardt H., Borrmann H., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **2000**, **215**, 203.
- [18] Kneip R., Boy I., Engelhardt H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, **625**, 1512.
- [19] Engelhardt H., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **1999**, **214**, 443.
- [20] Kneip R., Will H. G., Boy I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, **36**, 1013.
- [21] Boy I., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **2001**, **216**, 9.
- [22] Boy I., Schäfer G., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **2001**, **216**, 13.
- [23] Boy I., Schäfer G., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **2001**, **216**, 11.
- [24] Engelhardt H. *Dissertation. Darmsradt Univeristy of Technology*, **2000**.
- [25] Ge M. H., Mi J. X., Huang Y. X., Zhao, J. T., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **2003**, **218**, 211.
- [26] Huang Y. X., Schäfer G., Cabrera W. C., Cardoso R., Zhao J. T., Kneip R. *Chemistry of Materials*, **2000**, **13**, 4348.
- [27] Boy I., Stowasser F., Schäfer G., Kneip R. *Chem. Eur. J.*, **2001**, **7**, 834.
- [28] Boy I., Cordier G. *Z. Naturforsch.*, **1998**, **53b**, 165.
- [29] Engelhardt H., Borrmann H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, **626**, 1647.
- [30] Boy I., Hauf C., Kneip R. *Z. Naturforsch.*, **1998**, **53b**, 631.
- [31] Boy I., Schäfer G., Kneip R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, **627**, 139.
- [32] Boy I., Cordier G., Kneip R. *Z. Naturforsch.*, **1998**, **53b**, 1440.
- [33] Kneip R., Engelhardt H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, **624**, 1291.
- [34] Koch D., Kneip R. *Z. Kristallogr. NCS*, **1999**, **214**, 441.
- [35] Huang Y. X., Mi J. X., Mao S. Y., Wei Z. B., Zhao J. T.,

- Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 7.
- [36] Huang Y. X., Mao S. Y., Mi J. X., Wei Z. B., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2001**, **216**, 15.
- [37] Mi J. X., Huang X. Y., Mao S. Y., Borrmann H., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 167.
- [38] Mao S. Y., Li M. R., Huang Y. X., Mi J. X., Wei Z. B., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 3.
- [39] Mi J. X., Li M. R., Mao S. Y., Huang Y. X., Wei Z. B., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 5.
- [40] Huang Y. X., Zhao J. T., Mi J. X., Borrmann H., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 163.
- [41] Gurbanova O. A., Belokonvea E. L., Dimitrova O. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**, **47**(1), 10.
- [42] Li Man-Rong (李满荣) *Thesis for the Masterate of Xiamen University* (厦门大学硕士论文), **2002**.
- [43] Mi J. X., Zhao J. T., Huang Y. X., Deng J. F., Borrmann H., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 163.
- [44] Mi J. X., Huang Y. X., Deng J. F., Borrmann H., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 305.
- [45] Knier R., Koch D., Hartmann Th. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 186.
- [46] Li M. R., Mao S. Y., Huang Y. X., Mi J. X., Wei Z. B., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **217**, 165.
- [47] Mi J. X., Bormann H., Huang Y. X., Mao S. Y., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2003**, **218**, 281.
- [48] Mi J. X., Bormann H., Huang Y. X., Mao S. Y., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2003**, **218**, 318.
- [49] Sevov S. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, **35**, 3641.
- [50] Kinep R., Schäfer G. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, **626**, 141.
- [51] Schäfer G., Borrmann H., Kinep R. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, **627**, 61.
- [52] Schäfer G. *Zeitschrift Fuer Anorganische and Allgemeine Chemie*, **2002**, **628**(1), 67.
- [53] Warren C. J., Hausalter R. C. *Chem. Mater*, **1997**, **9**, 2694.
- [54] Banko P., Bontchev R. P., Junghwan D. *Allan. J. Jacobson. Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 3320.
- [55] Banko P., Bontchev R. P., Junghwan D. *Allan. J. Jacobson. Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 2231.
- [56] Warren C. J., Hausalter R. C. *Inorg. Chem. Comm.*, **1998**, **1**, 4.
- [57] Bontchev R. P., Junghwan D. A. J. *Jacobso. Angew. Chem. Int.*, **1999**, **38**, 1937.
- [58] Junghwan D., Zheng L. M. *J. Solid. State. Sci.*, **2000**, **3**, 343.
- [59] Junghwan D., Bontchev R. P. A. J. *Jacobso., Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 4305.
- [60] Huang Y. X., Scharf G., Borrmann H., Zhao J. T., Knier R. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, **629**, 3.
- [61] Mi J. X., Akselrud L. G., Huang Y. X., Zhao J. T., Knier R. Z. *Kristallogr. NCS*, **2002**, **218**, 255.

Research Development of New Borophosphates Prepared by Hydrothermal Method

LIU Wei ZHAO Jing-Tai*

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Borophosphates as a new type of potential functional materials have attracted much attention of scientists in the last few years. Other than conventional solid state reaction method, hydrothermal method have been proved to be efficient in synthesizing such kind of compounds with variety of structures. The typical structure features in consideration of different partial anionic structures of transition metal and main group metal borophosphates synthesized by hydrothermal methods have been reviewed in detail in this paper. The new prospects of borophosphate researches, such as synthesis with organic molecule templates or with early transition metals and potential applications have also been discussed.

Keywords: borophosphate hydrothermal method crystal structure