

常温常压下硼磷酸盐的直接合成与形成过程研究

葛明辉^{1,2} 柳伟¹ 李满荣¹ 杨昕昕¹ 陈昊鸿¹ 赵景泰^{*,1}

(¹ 高性能陶瓷与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)

(² 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 在常温常压条件下直接合成了硼磷酸盐 $\text{NaCd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (Hexagonal, $P6_322$, $a=0.971\ 30(14)\ \text{nm}$, $c=1.613\ 6(3)\ \text{nm}$, $V=1.318\ 36(40)\ \text{nm}^3$, $Z=6$) 和 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hexagonal, $P6_322$, $a=0.954\ 04(2)\ \text{nm}$, $c=1.477\ 80(3)\ \text{nm}$, $V=1.164\ 88(5)\ \text{nm}^3$, $Z=6$)。用粉末 XRD 表征了合成产物。用扫描电镜观察了不同温度下形成的产物的形态。通过实时 XRD 监测方法研究了常温常压下硼磷酸盐 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形成过程。

关键词: 硼磷酸盐; 常温常压合成; 形成过程

中图分类号: O613.8⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)06-0826-04

Studies on Syntheses and Formation of Borophosphates under Room Temperature and Ambient Pressure

GE Ming-Hui^{1,2} LIU Wei¹ LI Man-Rong¹ YANG Xin-Xin¹ CHEN Hao-Hong¹ ZHAO Jing-Tai^{*,1}

(¹ State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: $\text{NaCd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ have been synthesized under room temperature and ambient pressure. The two borophosphates were characterized by powder X-ray diffraction. Their morphology were observed by SEM. The formation procedure of $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ was studied by *in situ* powder X-ray diffraction.

Key words: borophosphates; syntheses under room temperature and ambient pressure; formation procedure

0 引言

硼磷酸盐是一类新化合物体系, 其阴离子基团由磷氧基团(PO_4)和硼氧基团(BO_4 或 BO_3)以不同方式连接而成, 形成孤岛状、团簇状、链状、环状、层状、架状等, 具有丰富的结构化学^[1-3]。鉴于磷氧基团和硼氧基团在非线性光学效应产生中的影响^[4,5], 硼磷酸盐在非线性光学材料方面具有巨大的潜在研究价值。近几年的研究中已经发现了几种性能较为优良

的非线性光学晶体^[6-8], 其中 SrBPO_5 ^[6] 和 $\text{Mg}_x\text{Zn}_3\text{BPO}_7$ ($x=1.8$)^[8] 展示了和 KDP 相近的二阶倍频效应。由 BO_4 和 PO_4 四面体共用氧原子形成结构多样的硼磷酸盐新化合物体系在催化剂、分子筛等方面也有潜在应用价值。该类化合物近年来引起了化学家和材料学家的重视并得到迅速发展。

尽管第一个硼磷酸盐——天然矿物硼磷镁石 (Lüneburgite) ($\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$)^[9] 发现于 1870 年, 但直到 1994 年前只合成了不到 10 个化合物, 前

收稿日期: 2004-11-02。收修改稿日期: 2005-03-24。

国家自然科学基金委杰出青年基金(No.20025101), 国家自然科学基金委重点基金(50332050), 上海市光科技发展基金(No.022261015), 国家科技部 863 计划课题(No.2002AA324070)。

*通讯联系人。E-mail: jtzhao@mail.sic.ac.cn; Tel: +86-21-52412073; Fax: +86-21-52413122

第一作者: 葛明辉, 女, 29 岁, 助理研究员; 研究方向: 无机固体材料化学。

期人们对硼磷酸盐的研究主要是进行相图的研究^[10-15]及采用高温固相法进行合成, 系统研究始于1996年 Kniep^[16]小组成功证明水热法是合成硼磷酸盐行之有效的办法, 到目前, 合成的新硼磷酸盐超过一百个。但就我们所知, 迄今为止常温常压下硼氧基团和磷氧基团还能否进行结合形成结构丰富的其它硼磷酸盐, 以及硼磷酸盐的其它形成条件, 迄今仍无人进行过研究。随着合成的硼磷酸盐日益增多, 而且目前已经发现了由熔剂法生长出的硼磷酸盐具有良好的非线性光学性质, 那么由水热法或者其方法能够生长其它类型的大小的硼磷酸盐晶体, 从而对硼磷酸盐的光学性质进行更广泛的研究将势在必行, 因此, 对硼磷酸盐形成机理的研究已经迫在眉睫。

我们通过对多种合成条件的摸索, 成功地在常温常压下合成了硼磷酸盐 $\text{NaCd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (**1**) 和 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), 并用扫描电镜对不同温度下的产物形貌进行了讨论。用实时监测粉末 XRD 谱的方法研究了 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形成过程, 并由此对硼磷酸盐的形成机理做了初步的讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (I.R., $\geq 99.0\%$, 中国亭新化工试剂厂(上海)), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I.R., $\geq 99.5\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (A.R., $\geq 99.0\%$, 上海精化科技研究所), H_3PO_4 (I.R., $\geq 85.0\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司)。 ZnO ($\geq 99.0\%$, 中国医药(集团)上海化学试剂公司)(或高纯试剂 Zn), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I.R., $\geq 99.5\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (A.R., $\geq 99.0\%$, 上海精化科技研究所), 去离子水。

粉末 XRD 采用 HUBER Imaging Plate Guinier Camera G670[S]型粉末衍射系统进行数据收集。该系统只使用 $\text{Cu } K\alpha_1$ 射线($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$)。操作电压和电流为 35 kV 和 30 mA。每套数据收集为曝光时间 10 min, 收集 2 次。所有数据的 2θ 范围为 $4^\circ \sim 100^\circ$, 步长为 0.005° 。

产物的形貌用扫描电镜(型号: JSM-6700F(日本电子公司: JEOL, Japan))进行观察记录。

1.2 样品的合成与表征

合成化合物 **1** 的起始原料为 0.64 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, 2.95 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2.41 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

6.96 g (85%) H_3PO_4 。化合物 **2** 的起始原料为 0.64 g ZnO (或 0.9 g Zn), 2.95 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2.41 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 6.96 g (85%) H_3PO_4 。原料直接加入烧杯, 用磁力搅拌器在常温下将原料搅拌约 5 min 至混合均匀, 此时反应物呈粘稠的浆状。将反应物置于小烧杯中, 在水浴条件下控制反应温度。进行了不同温度 30°C , 40°C , 60°C , 80°C 下的实验。在常压下, 反应时间随着温度降低而大大增长, 80°C 下反应时间约 3 d, 60°C 反应时间约 7 d, $30\sim 40^\circ\text{C}$ 反应时间约 15~20 d。反应产物用约 60°C 的热水洗涤, 在红外灯下烘干。

化合物的物相鉴定采用粉末 XRD。在不同温度下产物的形貌在 SEM 下完成。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的表征

在常温常压下合成的产物用 X 射线粉末衍射进行了测定, 分别为 $\text{NaCd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这两种产物在不同温度下的粉末图谱分别如图 1 和图 2 所示。从粉末图上可

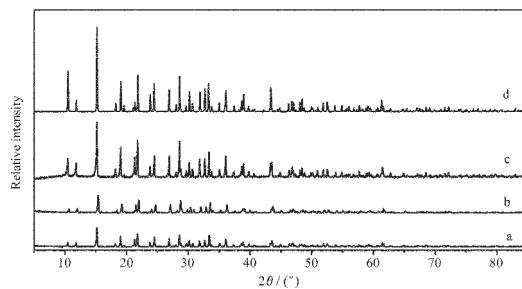


图 1 不同温度下所制备 $\text{NaCd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 的粉末 X-射线衍射图谱

Fig.1 Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of $\text{NaCd}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ prepared at various temperatures (a: $T=40^\circ\text{C}$; b: $T=60^\circ\text{C}$; c: $T=80^\circ\text{C}$; d: calculated)

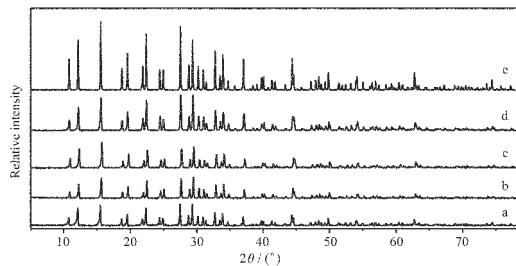


图 2 不同温度下所制备 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的粉末 X-射线衍射图谱

Fig.2 Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ prepared at various temperatures (a: room temperature; b: $T=40^\circ\text{C}$; c: $T=60^\circ\text{C}$; d: $T=80^\circ\text{C}$; e: calculated)

以看出,在上述条件下产物物相很纯而且都结晶良好,与计算图谱一致(根据文献^[17,18]的单晶数据)。

常温常压下该两种硼磷酸盐的合成表明,在合适条件下,磷酸根与硼酸根可以在常温下结合。这两个反应是自发进行的。另外,目前几乎所有水热合成的硼磷酸盐都是在 $\text{pH} < 3.0$ 的酸性条件下合成的。从该实验的结果来看,从热力学角度,磷酸根与硼酸根可以自发生成在一定条件下更为稳定的硼磷酸根基团,但硼磷酸根基团在溶液中的形成与稳定受 pH 值以及溶液中平衡离子的浓度影响很大,它们的细微变化会很快使硼磷酸盐分解成磷酸盐。在该常温合成实验中,在合成 **1** 和 **2** 的最终产物及母液中加入少量去离子水,放置几天后,即分解为 $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。实验同时表明,温度的升高有利于形成硼磷酸盐反应加速。

2.2 合成产物的晶体生长过程研究

图 3, 图 4 为在不同温度下合成的 **1** 和 **2** 的扫

描电镜图。从中可以看出晶体成核和生长的过程。在 **1** 的反应过程中,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应了 20 余天,此时晶粒平均大小长到约 $5\text{ }\mu\text{m}$,各个面已经成形,但在六方双锥的顶角尚未长出,而且每个都有一个空洞。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应 14 d 左右,晶粒约为 $5\sim 7\text{ }\mu\text{m}$,此时顶角未成型,但是空洞已经消失了。对照 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下的电镜照片,晶体顶角的生长似乎是从晶体内部往外逐渐长成角顶的。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下,反应 7 d 左右的电镜照片显示了晶粒已经生长到约 $20\text{ }\mu\text{m}$,此时棱角分明,但是选出的单颗晶体显示先长出侧面,角顶未长全,先长成了一个平面。在 **2** 的合成过程中, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时的反应时间约为 30 d,晶粒大小平均为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$,此时晶体外形为圆球状。在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应约 15 d 左右,晶粒长大到平均约 $5\text{ }\mu\text{m}$,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 7 d 左右,晶粒生长到约 $10\text{ }\mu\text{m}$,此时出现了明显的各个面的棱,但顶角尚未长全。在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 d 左右,即长成约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒,部分晶粒已经生长完整。

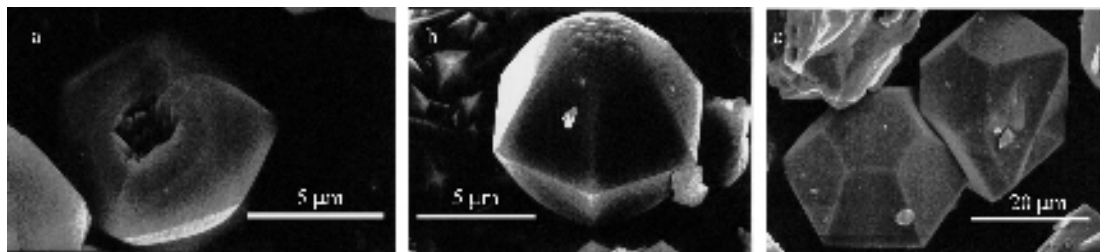


图 3 不同温度下制备的 **1** 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of **1** prepared at different temperatures

(a: $40\text{ }^\circ\text{C}$; b: $60\text{ }^\circ\text{C}$; c: $80\text{ }^\circ\text{C}$)

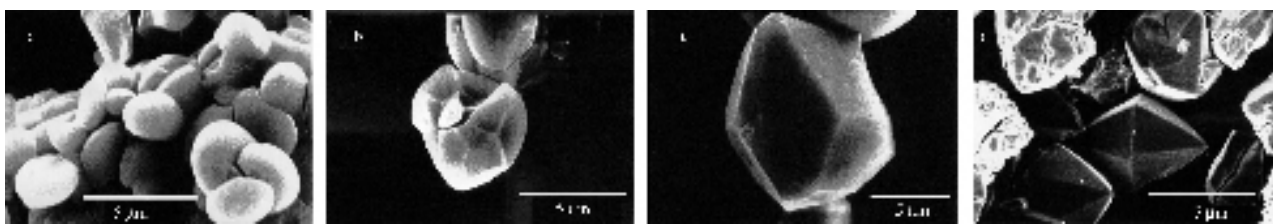


图 4 不同温度下制备的 **2** 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of **2** prepared at different temperatures

(a: $30\text{ }^\circ\text{C}$; b: $40\text{ }^\circ\text{C}$; c: $60\text{ }^\circ\text{C}$; d: $80\text{ }^\circ\text{C}$)

在水热条件下,一般反应约 $5\sim 7\text{ d}$,硼磷酸盐晶体可以长成约几个到十几微米。所以,水热法可以加速晶体的形成与长大,但硼磷酸盐并非只能在水热条件下可以形成。同时,这些结果也表明,这两种结构类似的化合物,晶体的生长过程似乎并不相同。

2.3 合成产物形成机理的初步探讨

成功地在常温常压条件下合成了以上两个硼磷酸盐之后,我们用粉末 X-射线衍射法监测了化合物

2 反应的整个过程。反应物按常温合成的方法搅拌均匀,此时反应物呈粘稠的白色浆状。取很少量的反应物置于毛细管中,用 HUBER Imaging Plate Guinier Camera G670[S]监测了毛细管中的反应情况,毛细管置于空气中,在反应室温低于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,监测时间为一个月,整个反应各个阶段的粉末衍射图如图 5。从各阶段的对照图谱(图 5)可以看出,该反应从一开始就有产物出现的迹象,但是结晶很慢。

图6是从30°~65°的局部放大图, 可对应的峰可明显看出。从这些结果可以推测一开始就有一些硼磷酸根的基团在溶液里, 慢慢结晶, 以致使产物的粉末X-射线谱的各个峰值渐渐出现, 而且强度逐渐增强。同时, 可以观察到起初出现的杂相的峰是逐渐减弱的, 因此也存在杂相逐渐分解, 溶解成为组成硼磷酸盐的基团, 然后慢慢结晶为最终产物, 而且最终反应完全后可以成为纯相。

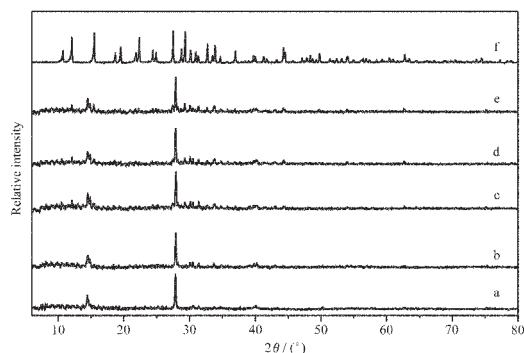


图5 1形成过程中产物的粉末X-射线衍射图谱

Fig.5 Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of products during formation procedure of 1 (a: 0.5 h; b: 120 h; c: 300 h; d: 440 h; e: 700 h; f: pure phase)

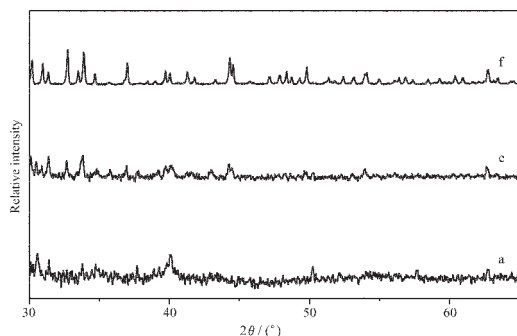


图6 图5选择性部分放大的粉末X-射线衍射图谱

Fig.6 Selected partial enlarged powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of Fig.5 (a: 0.5 h; e: 700 h; f: pure phase)

将杂相的谱峰在数据库中进行检索, 推测刚开始出现的结晶杂相为 $\text{Zn}(\text{HPO}_3\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.333}$ 。

对比反应监测实验和室温合成实验, 我们可以推断, 此类体系在反应的初始阶段就已经形成了硼磷酸盐基团, 这对于今后硼磷酸盐体系的溶液结构

表征提供了有利条件; 对于不同温度和压力的合成, 包括水热合成, 温度和压力因素只是影响到了化合物的结晶速度, 而对于反应途径似乎没有影响。这对于生长大的晶体应该是一个有利因素。

致谢: 感谢中科院生命科学研究院在扫描电镜照片上给予的帮助。

参考文献:

- [1] Kniep R, Engelhardt H, Hauf C. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*:2930~2934
- [2] MI Jin-Xiao(泌锦校), MAO Shao-Yu(毛少瑜), HUANG Ya-Xi(黄雅熙), et al. *Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban (J. Xiamen University, Natural Sci. Ed.)*, **2001**, *40*(2):366~374
- [3] LIU Wei(柳伟), ZHAO Jing-Tai(赵景泰). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, *19*(8):793~801
- [4] Becker P. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*:979~992
- [5] WU Yi-Cheng(吴以成). *Rengong Jingti Xuebao(J. Synth. Cryst.)*, **2002**, *31*(3):288~290
- [6] Pan S L, Wu Y C, Fu P Z, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*:2218~2221
- [7] Wu Y C, Wang G F, Fu P Z, et al. *J. Cryst. Growth.*, **2001**, *229*:205~207
- [8] Wang G F, Wu Y C, Liu H J, et al. *Chem. Lett.*, **2002**, *6*:620~621
- [9] Nöllner C. *Naturw. Abt.*, **1870**:291~293
- [10] Van Klooster H S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1911**:122~134
- [11] Bergmann A G, Gasanaliew A M, Trunin A S. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1969**, *14*(6):881~883
- [12] Bergmann A G, Mikhalkovich L N. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1970**, *15*(6):859~860
- [13] Bauer H Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, *337*:183~190
- [14] Bauer H Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, *5~6*:225~312
- [15] Ramamoorthy P, Rockett T J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1974**, *57*:501~502
- [16] Hauf C. *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [17] Ge M H, Mi J X, Huang Y X, et al. *Z. Kristallogr. NCS.*, **2003**, *218*(2):165~166
- [18] Boy I, Stowasser F, Schäfer G, et al. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*:834~839