

文章编号: 1000-324X(2004)02-0429-04

Fe₂BP₃O₁₂ 的合成及晶体结构

陈昊鸿¹, 葛明辉^{1,2}, 杨昕昕¹, 宓锦校², 赵景泰¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050;
2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 采用固态反应方法合成了有序的铁基硼磷酸盐 Fe₂BP₃O₁₂, 用 X 射线粉末衍射方法精修了其晶体结构, 属三方晶系, 空间群为 P3, $a=8.02703(6)\text{\AA}$, $c=7.40168(9)\text{\AA}$, $V=413.02(1)\text{\AA}^3$, $D_x=3.2758(1)(\text{g}/\text{cm}^3)$, $Z=2$, 对于 55 个参数, 用 188 条衍射线及 18001 个衍射强度全谱数据点精修到 $R(I)=6.35\%$, $R(p)=15.36\%$, 所对应的 $R(\text{dbw})=10.12\%$. B 原子具有三角形氧配位, P 和 Fe 的氧配位分别是四面体和八面体. Fe 的两配位八面体共面形成新结构单元, BO₃ 三角形联接磷氧和铁氧多面体形成三维结构. 对比同构的铬硼磷酸盐, 此化合物期望具有类似的非线性光学及其它非线性物理性质.

关键词: 硼磷酸盐; 固态反应; 晶体结构; 粉末衍射

中图分类号: O 614 **文献标识码:** A

1 引言

硼氧、磷氧配位多面体结构的独特性以及主族、过渡金属元素取代可能引起的结构畸变使硼酸盐、磷酸盐和硼磷酸盐成为非线性光学晶体、催化剂, 分子筛等功能材料的备选化合物. 尽管早在 1870 年^[1]就出现了关于第一个天然硼磷酸盐矿物 Mg₃(H₂O)₆[B₂(OH)₆(PO₄)₂] 的报道, 但直到 1990 年前后, 由于开放架构 (Openframework) 材料、非线性光学材料等的发展及其在硼酸盐、磷酸盐体系取得巨大成功, 硼磷酸盐作为硼、磷两种体系的组合才开始受到结构化学家、材料学家的重视, 短短几年, 就有上百个关于硼磷酸盐新化合物的报道, 所包含的新结构类型已有几十个^[2,5,6].

迄今所报道化合物的合成手段多是水热法^[2]. 有的也利用有机模板得到含有机基团的硼磷酸盐^[7]. 所得到的产物多含有 H₂O, OH⁻ 取代配位氧原子的结构, 而且, 由于合成过程的复杂性, 重现性差, 所得产物量少, 往往不能满足进行功能测试的需要. 相反, 固态反应由于相分析的复杂性和单晶获得的困难, 除了以往有关主族元素硼磷酸盐的零星报道^[2,4], 关于过渡金属硼磷酸盐的研究还有待发展. 由合成化学的原理可知, 高温固态反应在合成新化合物, 获取新结构方面有着如下独特优势: 反应体系组分可简单控制, 高温下会发生热解等次反应而获得活化的中间体或可观的反应热, 反应的可重现性高, 而且容易进一步开展熔体长晶研究, 甚至在合理控制温度的情况下本身就可以直接获得单晶. 因此本课题组近年来对此进行了探索, 已经获得了第一个铬的硼磷酸盐^[8]和其它过渡金属替代的具有方英石结构化合物^[9]. 本文报道一个新的铁基有序硼磷酸盐, 它有别于由水热法生长的其

收稿日期: 2003-01-23, 收到修改稿日期: 2003-06-25

基金项目: 国家自然科学基金委杰出青年基金 (20025101); 上海市光科技发展基金 (022261015); 国家科技部 863 计划 (2002AA324070)

作者简介: 陈昊鸿 (1977-), 男, 硕士, 研究实习员. 通讯联系人: 赵景泰. E-mail: jtzhao@mail.sic.ac.cn

它铁基硼磷酸盐化合物^[10,11]. 该化合物在非线性光学效应, 铁磁性, 压电性等都具有潜在的可观表现, 可望成为新型的功能材料.

2 实验

$\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 的合成采用传统高温固态反应, 原料 Fe_2O_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 H_3BO_3 均为分析纯粉末, 按 Fe:P:B=2:3:1 的摩尔比配料, 机械混合得到的粉末在 378MPa 下压成薄圆片, 放入氧化铝坩埚并置于马弗炉中, 由室温增到 1000°C 并恒温 11h 后, 在室温下自然冷却. 产物由坩埚中取出后, 用玛瑙研钵研磨成粉, 放于温水中泡洗三次, 最后所得潮湿粉末在烘箱中控温 80°C 下干燥, 干燥粉末为浅粉红色.

3 结果和讨论

3.1 结构测定

精修结构所用粉末衍射图谱选用 HUBER 公司的 G670 相机图象系统收集, $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda=1.78892\text{\AA}$) 靶, 硅单晶单色器, 衍射角范围 $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$, 数据步长为 0.005° , 数据收集时间为 12h.

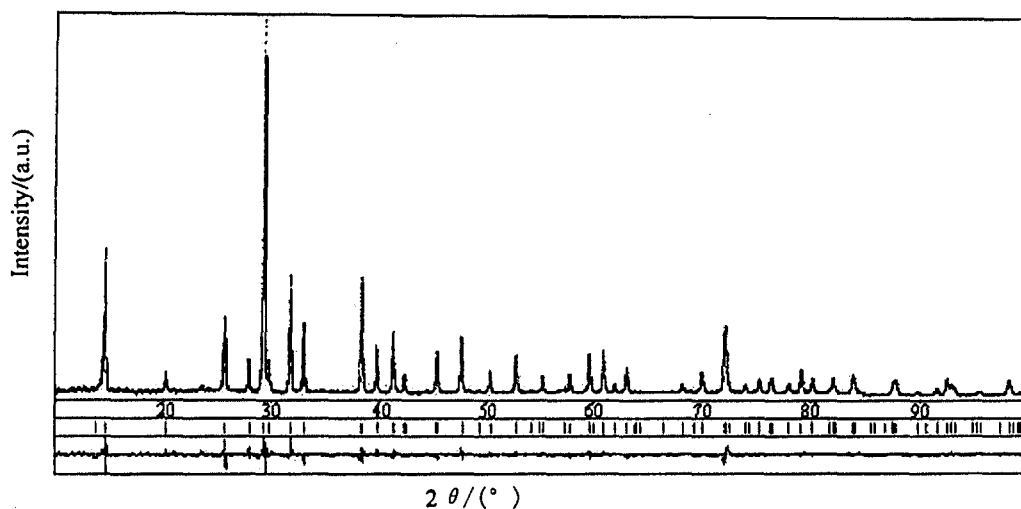


图 1 精修所得 $\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 结构的衍射强度理论谱和实验谱 (上部), 计算所得衍射峰位置 (中部) 及其衍射强度差值 (底部)

Fig. 1 Experimental and theoretical X-ray diffraction intensity calculated based on the structure refinements (upper part), the calculated diffraction positions (middle part) and the intensity differences (lower part)

XRD 数据经过扣除背底和寻峰, 衍射峰数据指标化得到晶胞参数, 属三方晶系, $a=8.02703(6)\text{\AA}$, $c=7.40168(9)\text{\AA}$, $Z=2$, 晶胞体积 $V=413.02(1)\text{\AA}^3$, $\rho=3.2758(1)(\text{g}/\text{cm}^3)$, 从其晶胞参数与铬的硼磷酸盐^[8]比较, 结合原料配比、晶体化学原理分析, 可以推断为同构化合物, 利用铬的硼磷酸盐结构数据作为初始值, 采用 WinCSD 软件^[12](根据 Rietveld 法) 进行衍射强度谱峰拟合, 对于 55 个参数, 利用 188 条衍射线及 18001 个衍射强度全谱数据点进行精修, 最后得到 $R(I)=6.35\%$, $R(p)=15.36\%$, $R(\text{dbw})=10.12\%$, 精修的各原子位置坐标及温度因子见表 1. 精修所得结构的衍射强度理论谱峰和实验谱峰及其差值图见图 1.

表 1 $\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 结构的原子位置坐标及温度因子
Table 1 Atomic positional and temperature factors of $\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$

Atom	W.S.	x/a	y/b	z/c	B_{iso}
Fe1	1(a)	0	0	-0.05300	1.88(1)
Fe2	1(c)	2/3	1/3	0.4628(12)	2.29(1)
Fe3	1(c)	2/3	1/3	0.0598(8)	0.68(1)
Fe4	1(a)	0	0	0.5485(10)	0.88(1)
P1	3(d)	0.9765(8)	0.3557(8)	0.7713(7)	0.60(1)
P2	3(d)	0.0186(7)	0.7125(8)	0.2650(10)	1.83(1)
B1	1(b)	1/3	2/3	0.252(6)	1.32(1)
B2	1(b)	1/3	2/3	0.725(3)	1.57(1)
O1	3(d)	0.8878(5)	0.3887(6)	0.9292(6)	0.87(1)
O2	3(d)	0.8948(6)	0.3838(6)	0.5853(6)	0.76(1)
O3	3(d)	0.0557(6)	0.8381(6)	0.0943(6)	0.78(1)
O4	3(d)	0.1278(4)	0.6069(5)	0.2465(12)	1.78(1)
O5	3(d)	0.8115(5)	0.5411(4)	0.2577(14)	1.20(1)
O6	3(d)	0.7384(5)	0.9047(6)	0.4437(6)	0.44(1)
O7	3(d)	0.9287(5)	0.1372(5)	0.7495(13)	1.44(1)
O8	3(d)	0.2181(6)	0.4852(4)	0.7648(14)	2.15(1)

该结构与本组先前得到的铬盐 $\text{Cr}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 相同, 由于此铬盐存在明显的非线性光学效应^[5], 故 $\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 有可能同样具有可观的非线性倍频效应, 这有待进一步的单晶生长和性能测试.

3.2 讨论

$\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ (见图 2) 中, BO_3 通过共用三个角顶氧原子和三个 PO_4 结合成 $[\text{BP}_3\text{O}_{12}]^{4-}$ 聚阴离子基团, 有别于 $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 中的 BO_4 和 PO_4 四面体共用氧原子形成的一维链状结构^[13], 也有别于已有的其他 BO_3 和 PO_4 四面体构成的聚合单元^[14,15]. 仅有本组先前发现的铬盐具有这种结构^[8]. $[\text{BP}_3\text{O}_{12}]^{4-}$ 聚阴离子基团间通过 Fe_2O_9 二聚八面体单元结合成三维有序的网络结构. 从键长和键角的分布来看, 结构中 BO_3 三角结构, O-B(1)-O 键角是 $119.9(17)^\circ$, B(1)-O 键长为 $1.470(4)\text{\AA}$, 键角和为 359.7° , 应属于平面三角中心对称; 而 O-B(2)-O 键角是 $115.1(11)^\circ$, B(2)-O 键长为 $1.310(7)\text{\AA}$; 其三个键角总和为 345° , 考虑 BO_3 基团的配位结构, 键角偏离可能是粉末方法精修结构造成的硼位置误差所致, 应仍属于平面中心对称, 但键长相对前者为短. PO_4 四面体同样有两种结构, 从键长分布 (分别是 $1.46\sim 1.682\text{\AA}$) 和

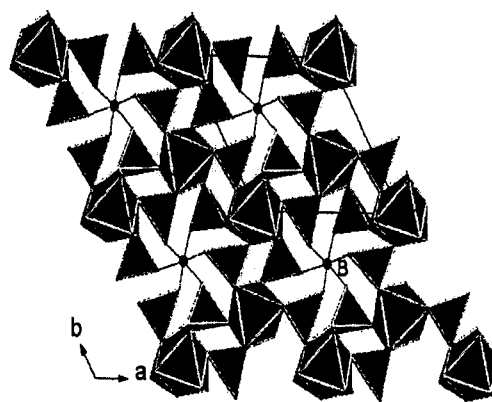


图 2 $\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构沿 c 方向投影显示 BO_3 , PO_4 和 FeO_6 多面体

Fig. 2 Crystal structure of $\text{Fe}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}$ viewed along the c -axis showing BO_3 , PO_4 and FeO_6 polyhedra

(1.499~1.574Å) 及键角分布 (分别是 (100~115°) 和 (99.6~113°)) 看, 较为规则, 两者键长有一定差异, 都属于典型的偏心 PO₄ 四面体, FeO₆ 也是偏心的八面体, 通过共面形成 Fe₂O₉ 二聚单元, 基团结构的畸变导致晶体结构的非中心对称, 是产生非线性光学效应, 压电性等物理性能的内因. 这也进一步证明过渡金属的置换性取代易于产生有利的畸变结构, 从而获得性能的改造. 另外, 由于铁离子孤电子的存在, 此化合物也可能有显著的铁磁性能. 这有待进一步的测试.

致谢 样品的 X 射线粉末衍射测试分别感谢厦门大学国家重点实验室和德国得累斯顿马普固体化学物理所 (黄雅熙).

参考文献

- [1] Sengupta P K, Swihart G H, Dimitrijevic R, et al. *Amer. Mineral.*, 1991, **76**: 1400-1407.
- [2] Kniep R, Engelhardt H, Hauf C. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2930-2934.
- [3] Van Klooster H S Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 1911. 122-134.
- [4] 宓锦校, 毛少瑜, 黄雅熙, 等. 厦门大学学报 (自然科学版), 2001, **40**: 366-374.
- [5] 黄雅熙, 过渡金属 (Cr、Co、Fe) 和主族元素 (Ga、In) 硼磷酸盐及磷酸盐体系中新化合物的合成与表征, 硕士论文. 厦门大学, 2001.
- [6] 李满荣, 主族元素 (In) 硼磷酸盐磷酸盐体系中新化合物的合成与表征, 硕士论文. 厦门大学, 2002.
- [7] Sevov S C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**: 2630-2632.
- [8] Mi J-X, Zhao J-T, Mao S-Y, et al. *Z. Kristallogr. NCS*, 2000, **215**: 201-202.
- [9] Mi J-X, Mao S-Y, Chen Z H, et al. *Chinese Chem. Letter*, 1999, **10**: 707-708.
- [10] Boy I, Hauf C, Kniep R Z. *Naturforsch. B*, 1998, **53 (5-6)**: 631-633.
- [11] Huang Y-X, Schaefer G, Carrillo-Cabrera W, et al. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 4348-4354.
- [12] Akselrud L G, Zavali P Y, Grin Yu N, et al. *Materials Science Forum*, 1993, **133-136**: 335-340.
- [13] Kniep R, Goezel G, Eisenmann B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**: 749-751.
- [14] Bontchev R P, Sevov S C. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**: 6910-6911.
- [15] Kpalina K, Maksimova S I, Chibiskova N T, et al. *Inorg. Mater.*, 1984, **20**: 919-923.

Synthesis and Crystal Structure of Fe₂BP₃O₁₂

CHEN Hao-Hong¹, GE Ming-Hui^{1,2}, YANG Xin-Xin¹, MI Jin-Xiao², ZHAO Jing-Tai¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Fe₂BP₃O₁₂ was synthesized by high temperature solid state reactions. Its crystal structure was refined by powder X-ray diffraction methods, belonging to trigonal system with space group *P*3, *a*=8.02703(6)Å, *c*=7.40168(9)Å, *V*=413.02(1)Å³, *D_x*=3.2758(1)(g/cm³), *Z*=2. The full profile refinement resulted to *R*(I)=6.35%, *R*(p)=15.36% and *R*(dbw)=10.12% for 55 parameters using 188 reflections and 18001 profile data points. The structure contains [BP₃O₁₂]⁴⁻ poly-anion, built by trigonal planar BO₃ sharing the three corner oxygen atom with three PO₄ tetrahedra. And Fe₂O₉ bi-octahedra fused by two face-sharing FeO₆ connect with the poly-anions forming three dimensional ordered structure. Compared with its chromium isotopic compound, Cr₂BP₃O₁₂, which shows NLO property, the title compound may be a potential NLO material.

Key words borophosphate; solid state synthesis; crystal structure; powder diffraction