

新型硼磷酸盐 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的合成与结构表征

卜冬, 张爱芸, 曾晓哲, 李彦伟

(河南理工大学 物理化学学院, 河南 焦作 454000)

摘要:用低温熔盐法合成了一种新型硼磷酸盐化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$, 通过 X 射线粉末衍射分析、热重分析以及红外光谱分析, 对该化合物的结构进行了表征. 结果表明, 该化合物属于 $\text{P6}_3/\text{m}$ 空间群, 晶胞参数 $a = b = 1.172\ 72(3)\ \text{nm}$, $c = 1.213\ 17(6)\ \text{nm}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1.444\ 91(10)\ \text{nm}^3$, $Z = 6$. 在该结构中, 硼原子以 1 个扭曲的 BO_4 四面体和 2 个 $\text{BO}_2(\text{OH})$ 平面三角形连接组成 $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ 基团, ZnO_6 八面体和 PO_4 四面体交替形成 1 个二维的层 $\text{ZnP}_2\text{O}_{10}$, 层与层之间通过 $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ 基团和 NaO_6 八面体相连接形成 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 三维网状结构.

关键词:低温熔盐法; 硼磷酸盐; 单晶结构; 网状结构

中图分类号: O614

文献标志码: A

Synthesis and structure characterization of a new type of borophosphate $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$

BU Dong, ZHANG Ai-yun, ZENG Xiao-zhe, LI Yan-wei

(College of Physics and Chem., He'nan Polytechnic Univ., Jiaozuo 454000, China)

Abstract: A new type of borophosphate compound $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by a cryogenic molten-salt method, and characterized by X-ray powder diffraction, thermogravimetry, and infrared spectroscopy. The results indicated that the compound had space group $\text{P6}_3/\text{m}$, $a = b = 1.172\ 72(3)\ \text{nm}$, $c = 1.213\ 17(6)\ \text{nm}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1.444\ 91(10)\ \text{nm}^3$, and $Z = 6$. In the optimized structure, the boron atom in a distorted BO_4 tetrahedron and two $\text{BO}_2(\text{OH})$ flat-triangle connected component $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ group, ZnO_6 octahedron, and PO_4 tetrahedron alternate formed two-dimensional $\text{ZnP}_2\text{O}_{10}$ layers. $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\ \text{H}_2\text{O}$ 3-D mesh structure was formed connecting $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ group with NaO_6 octahedron between layers.

Key words: cryogenic molten-salt method; borophosphate; single crystal structure; mesh structure

收稿日期: 2011-11-19

基金项目: 河南省高等学校自然科学研究项目(2009A150011)

作者简介: 卜冬(1979—), 女, 河南省商丘市人, 河南理工大学硕士研究生, 主要研究方向为材料化学.

通信作者: 张爱芸(1968—), 女, 山东省菏泽市人, 河南理工大学教授, 博士, 主要研究方向为无机材料化学.

0 引言

硼磷酸盐结构既包含扭曲的 BO_4 四面体和 BO_3 平面三角形,又包含 PO_4 四面体,其阴离子基团由磷氧基团和硼氧基团以不同的方式连接而成,形成孤岛状、链状、环状、层状等,因此具有比单纯硼酸盐更丰富的结构;2 种基团的协同效应可赋予这种材料更加优秀的品质,作为氧化还原催化剂、分子筛和离子交换剂等,有着广阔的应用前景,因而成为学术界关注的热点. 最近几年对硼磷酸盐的合成,多数用水热法,如与本文结构相似的 $\text{Na}_2[\text{M}^{\text{II}}\text{B}_3\text{P}_2\text{O}_{11}(\text{OH})] \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)^[1]. 另外,还有 $\text{Li}[\text{NiBP}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCu}_2\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$, $\text{LiNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsFe}(\text{BP}_3\text{O}_{11})$, $\text{Zn}[\text{BPO}_4(\text{OH})_2]$, $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$, $\text{Na}_5(\text{H}_3\text{O})\{\text{M}^{\text{II}}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})]_3(\text{PO}_4)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)^[2-8] 等. 而用熔盐法合成的硼酸盐尚不多见,如杨玮婷等^[9]合成的硼磷酸盐 $\text{Na}_2[\text{VB}_3\text{P}_2\text{O}_{12}(\text{OH})] \cdot 2.92\text{H}_2\text{O}$. 熔盐法又可称为硼酸熔融法,与水热法相比,该方法工艺简单,易于引进硼原子. 本文拟利用低温熔盐法合成一种新型三维网架硼磷酸盐 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$,并通过粉晶衍射、红外光谱、热重分析等方法对化合物进行表征,同时测定其晶体结构.

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯, H_3BO_3 , ZnO , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 均为国药集团化学试剂有限公司产.

仪器:内衬为聚四氟乙烯的 25 mL 高压反应釜,烟台科立自控设备有限公司产;恒温干燥箱,上海一恒科技有限公司产;NETZSCH STA409PC 同步热分析仪,德国耐驰公司产;TENSOR 红外光谱仪, Bruker Smart - II CCD 单晶衍射仪, Binary V3 粉晶衍射仪,均为德国 Bruker 公司产.

1.2 化合物的合成

本文所采用的合成方法称为硼酸熔融法^[10]. 准确称量 1 g H_3BO_3 , 0.295 0 g ZnO , 0.5 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 直接放入内衬为聚四氟乙烯的 25 mL 高压反应釜中,用玻璃棒搅拌均匀,置于 200 °C 恒温烘箱

晶化 5 d. 所得产物经 50 °C 温水洗涤,除去反应剩余的硼酸后,得到大量规则的无色透明柱状单晶纯相.

2 晶体结构的测定

在 23 °C 下,选取 0.25 mm × 0.25 mm × 0.20 mm 的单晶,用于 X 射线单晶结构的测定,衍射数据在 Bruker Smart - II CCD 衍射仪上收集, Mo 靶 $\lambda\text{MoK}\alpha = 0.710\,73 \times 10^{-10}$ m,石墨单色器,以 ψ 扫描方式在 $2.01^\circ \leq \theta \leq 25.08^\circ$ 范围内收集衍射点 6 483 个,符合 $I > 2\sigma(I)$ 的独立衍射点 902 个,用于结构的求解和精修. 化合物粗结构由直接法解出,其余非氢原子坐标在以后数轮差值傅里叶合成中陆续确定,非氢原子位置参数和各向异性温度因子均用全矩阵最小二乘法 F^2 修正, $R_1 = 0.067\,9$, $wR_2 = 0.156\,6$, $S = 1.293$, 计算采用 Shelxltl 程序完成. 化合物 $\text{RbB}_5\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为单斜晶系, P_2/n 空间群.

表 1 为化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的结构数据和精修结果.

表 1 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的结构数据和精修结果

参数	结果
分子式	$\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$
分子量	412.06
衍射实验温度	296(2) K
衍射线波长	0.071 nm
晶系,空间群	hexagonal, $P6_3/m$
晶胞参数	$a = b = 1.172\,72(3)\text{ nm}, c = 1.213\,17(6)\text{ nm}, \gamma = 120^\circ$
晶胞体积	$1.444\,91(9)\text{ nm}^3$
晶体的线性吸收系数	3.024 mm^{-1}
$F(000)$	1 204
晶粒尺寸	0.25 mm × 0.25 mm × 0.20 mm
衍射角 θ 的范围	$2.01^\circ \sim 25.08^\circ$
最小与最大衍射指标	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 10, -14 \leq l \leq 14$
总衍射点/独立衍射点数	6 483/902
扫描方式	多向扫描
透过率	$T_{\max} = 0.583\,0, T_{\min} = 0.518\,6$
精修方法	F^2 的全矩阵最小二乘法
精修参数数量	109
F^2 拟合优度	1.293
可观测衍射点的残差因子	$R_1 = 0.067\,8, wR_2 = 0.156\,6$
全部衍射点的残差因子	$R_1 = 0.067\,9, wR_2 = 0.156\,7$
ΔF 图最大最小密度洞值	$0.098\,4\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}, -0.112\,4\text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$

晶体结构如图1所示.由图1可知,其结构中含有1个Na原子,1个Zn原子,3个B原子,2个P原子,10个O原子,2个—OH基和1.17个 H_2O 分子.硼原子以扭曲的 BO_4 四面体和 $\text{BO}_2(\text{OH})$ 平面三角形进一步组成 $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ 基团,而所有的磷原子均以扭曲的 PO_4 四面体的形式存在. NaO_6 八面体与 ZnO_6 八面体则通过氧原子连接在一起. ZnO_6 八面体和 PO_4 四面体交替形成1个二维的层 $\text{ZnP}_2\text{O}_{10}$ (见图2,图中深灰色代表 ZnO_6 八面体,浅灰色代表 PO_4 四面体), $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ 基团和 NaO_6 八面体相连接形成另一个二维层 $\text{NaB}_3\text{O}_{10}$ (见图3,图中深灰色代表 NaO_6 八面体,浅灰色代表 BO_4 四面体和 BO_3 平面三角形),这2种二维层交替形成 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 三维网状结构(见图4).当开放的三维骨架沿(001)方向投影时,可以发现2种孔道(见图2),一种是由6个 ZnO_6 八面体和6个 PO_4

四面体形成的十二元环,另一种是由3个 ZnO_6 八面体和3个 PO_4 四面体形成的六元环.六配位的钠离子则起到平衡负电荷的作用,也因此给水分子留出孔道.

3 化合物的表征

3.1 X射线粉末衍射谱图分析

合成样品的X射线粉末衍射实验谱图见图5.谱图中模拟和实验的衍射峰的位置基本一致,表明样品为纯相,谱图强度差异是由晶体取向引起的.

3.2 红外光谱分析

化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱(见图6)吸收峰中,于 $3\,545.67\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,427.99\text{ cm}^{-1}$ 处出现了水分子和OH的特征吸收峰,在 $1\,389.58\text{ cm}^{-1}$ 和 993.95 cm^{-1} 处出现了

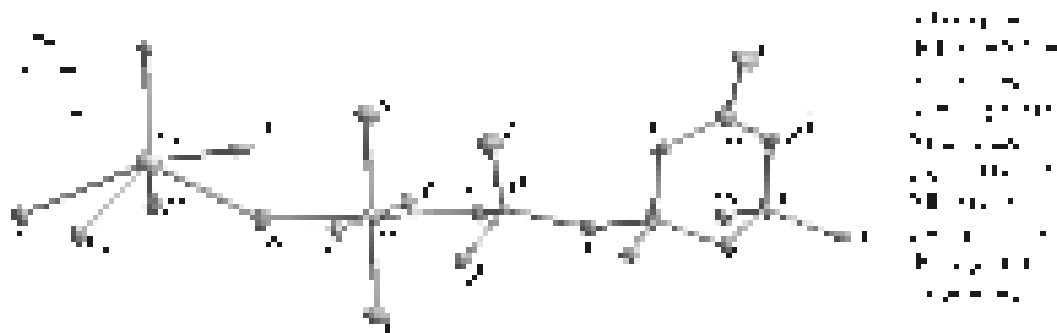


图1 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 骨架原子在不对称单元中的结构图

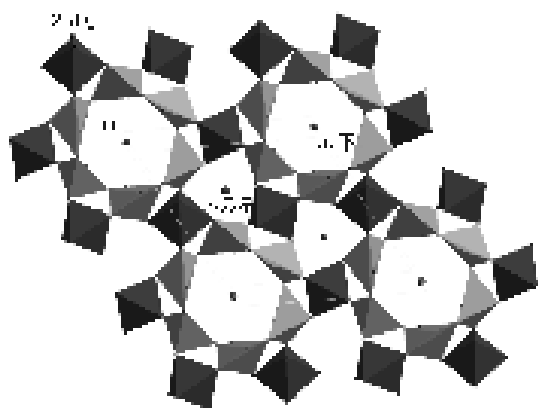


图2 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 中沿 c 方向的 $\text{ZnP}_2\text{O}_{10}$ 层

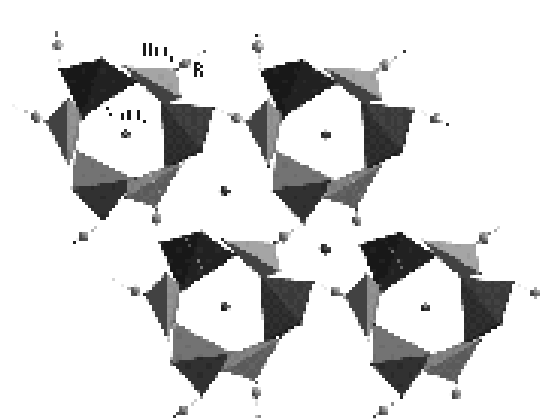
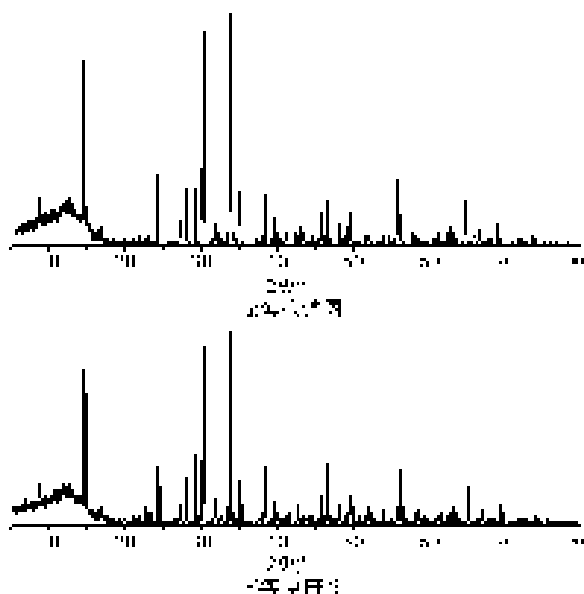


图3 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 中沿 c 方向的 $\text{NaB}_3\text{O}_{10}$

图4 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 结构沿 a 方向的投影图5 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射曲线

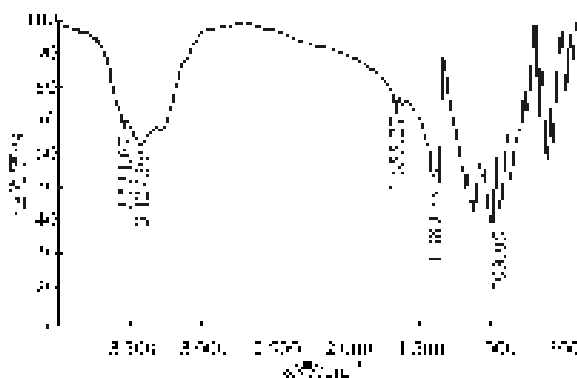
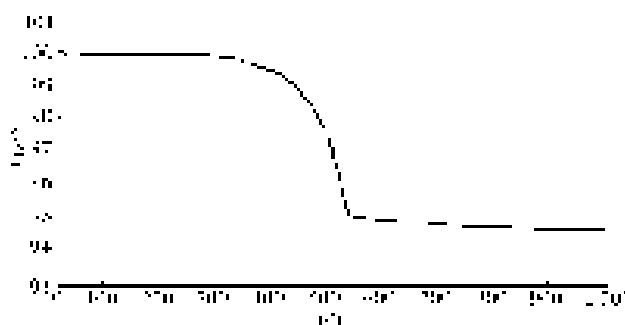
PO_4 和 BO_4 的特征吸收峰. 红外光谱结果证实了该化合物中存在 OH , 水分子, BO_4 和 PO_4 , 这与化合物的单晶结构解析结果一致.

3.3 热重分析

化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析曲线见图 7. 图 7 表明, 化合物在 $350 \sim 550^\circ\text{C}$ 温度区间内失重 5.45%, 对应于晶体中结晶水, 这同理论值 5.12% 基本相符.

4 结论

采用低温熔盐法成功合成了一种新型三维硼磷酸盐 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$, 该化合物属于 $\text{P6}_3/\text{m}$ 空间群, 晶胞参数 $a = b = 1.172\,72(3)\text{ nm}$, $c = 1.213\,17(6)\text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1.444\,91(10)\text{ nm}^3$,

图6 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图7 化合物 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 的热分析曲线

$Z = 6$. 在该结构中, 硼原子以 1 个扭曲的 BO_4 四面体和 2 个 $\text{BO}_2(\text{OH})$ 平面三角形连接组成 $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ 基团, ZnO_6 八面体和 PO_4 四面体交替形成 1 个二维的层 $\text{ZnP}_2\text{O}_{10}$, 层与层之间通过 $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ 基团和 NaO_6 八面体相连接形成 $\text{NaZnB}_3\text{P}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 三维网状结构. 该化合物具有十

(下转第 49 页)

度、压降稳定性得到了明显改善.按照现行企业标准(硬度:86%±3%,吸阻:设定标准值±225 Pa)进行判定,硬度的平均合格率从72.04%提高到95.64%,压降的平均合格率从92.12%提高到95.41%.而采用管道疏通器定期去除发射管道胶垢后,因管道堵塞造成的停机故障由原来的6.23次/天下降为3次/月.

3 结论与讨论

1)同包不同断面的丝束所受打包应力不同,加上提丝高度的变化,会导致丝束在提丝过程中受到的张力不稳定,进而导致滤棒硬度、压降波动.采用丝束平衡机保持提丝高度的相对一致性,并在提丝过程中增设张力调节辊,进一步控制丝束所受张力的稳定性,可以较好地解决上述问题.

2)通过改进送丝喷嘴结构,提高压缩空气在喷嘴内部分布的均匀性,克服空气环流所造成的加捻现象,可以改进丝束在滤棒截面上分布的均匀性,减少滤棒质量的波动.

3)由于高透滤棒成型纸透胶现象导致的发射管道堵塞等问题是高透滤棒生产中较为普遍的问题,虽然采用管道疏通器定期清理发射管道取得了

比较明显的效果,但要彻底解决此问题,还应从解决高透滤棒成型纸透胶问题入手.

参考文献:

- [1] 魏玉玲,胡群,王建,等.材料多因素对30 mm滤嘴长卷烟通风率的影响[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2008,23(4):19.
- [2] 王理珉,张强,孙力,等.滤嘴通风对卷烟烟气量的影响研究[J].安徽农业科学,2010,38(10):5108.
- [3] 蔡君兰,韩冰,张晓兵,等.滤嘴通风度对卷烟主流烟气中一些香味成分释放量的影响[J].烟草科技,2011(9):54.
- [4] 常纪恒,常建勇,盛培秀,等.丝束卷曲特性与滤棒物理特性的关系[J].烟草科技,2011(8):9.
- [5] 魏步建,李清华,常纪恒,等.滤棒成型工艺参数优化研究[J].烟草科技,2007(10):14.
- [6] 常纪恒,赵荣,余振华,等.滤棒成型工艺参数与质量稳定性的关系[J].烟草科技,2007(1):5.
- [7] 尤长虹,陈道明.滤棒质量控制和评价方法的研究[J].烟草科技,2003(2):3.
- [8] 焦建伟.滤嘴棒接收单元转向装置改进[J].科技传播,2011(1):130.

(上接第8页)

二元环和六元环2种孔道,结构也很稳定,直到550℃才失去结晶水.这一研究对三维金属硼磷酸盐化合物的合成及结构研究具有一定的参考意义.

参考文献:

- [1] Yang T, Li G B, Ju J, et al. A series of borate-rich metal-borophosphates $\text{Na}_2[\text{M}^{\text{II}}\text{B}_3\text{P}_2\text{O}_{11}(\text{OH})] \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$): Synthesis, structure and magnetic susceptibility[J]. J of Solid State Chemistry, 2006, 179(8): 2534.
- [2] 张爱芸,张丽娜,郑娟.三维网状硼磷酸盐 $\text{Li}[\text{NiBP}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ 的水热合成及结构[J].河南理工大学学报:自然科学版,2010,29(1):116.
- [3] Zheng J, Zhang A Y. An open-framework borophosphate, $\text{LiCu}_2\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ [J]. Acta Crystallographica Section E, 2009, 65(5): 40.
- [4] Zheng J, Zhang A Y. Lithium diaquanickel(II) catenaborodiphosphate(V) monohydrate [J]. Acta Crystallographica Section E, 2009, 65(6): 42.
- [5] Zhang W L, Cheng W D, Zhang H, et al. Syntheses and characterizations of $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{BP}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$ and $\text{CsFe}(\text{BP}_3\text{O}_{11})$ compounds with novel borophosphate anionic partial structures[J]. Inorg Chem, 2010, 49(5): 2550.
- [6] Huang Y X, Prots Y, Kntep R. $\text{Zn}[\text{BPO}_4(\text{OH})_2]$ A zinc borophosphate with the rare moganite—Type topology [J]. Chem Eur J, 2008(14): 1757.
- [7] Zhang E P, Zhao S G, Zhang J X, et al. The β -modification of trizinc boratephosphate, $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$ [J]. Acta Cryst, 2011, 67(1): 3.
- [8] Yang M, Yu J H, Di J C, et al. Syntheses, structures, ionic conductivities and magnetic properties of three new transition-metal borophosphates $\text{Na}_5(\text{H}_3\text{O})\text{M}^{\text{II}}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) [J]. Inorg Chem, 2006, 45(9): 3588.
- [9] Yang W T, Li J Y, Pan Q H, et al. $\text{Na}_2[\text{VB}_3\text{P}_2\text{O}_{12}(\text{OH})] \cdot 2.92\text{H}_2\text{O}$: A new open-framework vanadium borophosphate containing extra-large 16-ring pore openings and $12^8 16^6$ super cavities synthesized by using the boric acid flux method[J]. Chem Mater, 2008, 20(15): 4900.
- [10] 杨玮婷.过渡金属硼磷酸盐化合物的合成、结构与性质研究[D].长春:吉林大学,2010.