

钽钒石型 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的水热合成、 结构表征与反铁磁性

周传仓 刘发民[†] 丁 芃 钟文武 蔡鲁刚 曾乐贵

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 教育部微纳测控与物理重点实验室, 北京 100191)

(2010年8月4日收到; 2010年10月26日收到修改稿)

用水热法新工艺在温度为 200—220℃, pH 值为 6—9 条件下合成了 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉晶. 利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 和电子衍射 (SAED) 分析了其物相、形貌及微结构, 结果表明: 合成产物均为单斜晶系的钽钒石型 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$; 当合成温度为 200℃ 时, pH 值为 6—7 时合成产物的形貌为棒状结构, pH 为 8—9 时的形貌为棒状与花瓣状共存. HRTEM 与 SAED 分析表明了产物的各向异性生长与结晶完整性. 利用超导量子干涉仪 (SQUID) 研究了在 1 T 磁场中, 2—300 K 温度范围内棒状 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉晶的变温磁化率, 结果发现: $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 材料在 24 K 左右具有反铁磁—顺磁相变, 100 K 以上的温度下磁化率倒数能很好的符合 Curie-Weiss 定律, 并由此算出顺磁外斯温度 $\theta = -24.6$ K, 居里常数 $C = 9.846$ emu·K/mol, 表明在钽钒石型 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 材料中存在反铁磁性的相互作用, 这种反铁磁性是由 $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 的超交换作用引起的.

关键词: 水热法, $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 结构与形貌, 反铁磁性

PACS: 75.50.Ee, 81.07.Bc

1. 引言

$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 作为一种具有层状结构的磁性材料, 在物理、化学及材料领域受到越来越多的关注^[1-3]. $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 具有一种扭曲的蜂巢结构, 它包括高温相 β 型与低温相 α 型结构, 其中 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 是单斜晶系, 是室温下存在的相, 空间群是 $C2/m$, 晶胞参数为 $a = 0.67129(6)$ nm, $b = 0.87245(5)$ nm, $c = 0.49693(4)$ nm, $\beta = 103.591(8)^\circ$ ^[4-6]; 从 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 结构 (图 1) 中可以看到四面体 VO_4 层与八面体 MnO_6 层交替排列, 这些平行的层平行于面 (001). Brown 等人^[7] 系统的研究了所有可能的 X_2O_7 离子的双四面体排列, 认为某种阳离子的堆积提供了电荷平衡才产生了这种结构. He 等^[3] 和 Liao^[8] 等研究了 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 单晶的磁学性质, 证实了它的反铁磁性基态并且发现了它的 α — β 相变温度在 250 K, 明显低于多晶的相变温度 296 K, 这是由于退火和冷却温度不同所导

致的不同结构弛豫. 对于 α 相来说, 居里常数 $C = 9.829(8)$ emu K/mol, 外斯常数为 $\theta = -42.66(7)$; 对于 β 相来说, 居里常数 $C = 9.895(9)$ emu K/mol, 外斯常数为 $\theta = -26.66(7)$ K, 在 α 相中有效磁矩为 $6.27(1)\mu_B$, 在 β 相中有效磁矩为 $6.29(1)\mu_B$, 都远远大于 $S = 5/2$ 时的 $5.91\mu_B$. 这些都表明了 Mn^{2+} 有高自旋态, 系统所显示的磁晶各向异性是因为轨道磁矩的混合.

目前 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 多晶的制备方法主要是固相法^[8, 9], 但该方法合成的时间长、效率低、有产物的挥发现象, 而且合成产物的颗粒不规则、不均匀. 水热法合成 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的粉体晶粒比较规则、粒径小且分布均匀, 粉体结晶程度高. 形貌与晶粒尺寸对钒酸盐的物理性能有很大的影响, 而且特殊的形貌对于研究钒酸盐新奇的物理性质提供了必要的基础^[10-12]. Liu 等人^[13] 用水热法合成了 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的微球与微管, 但是水热合成棒状与花瓣状形貌的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 还没有报道, 而且关于水热法合成 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的工艺研究不够深入, 对于微观

[†] 通讯联系人. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn, zhouchuancang@163.com

结构与磁学性能还需要进一步的研究. 本文用不同于文献^[13]中的原料与工艺路线合成了具有棒状、花瓣状形貌的 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉晶, 探讨了 pH 值、温度等工艺条件对结构与形貌的影响, 研究了棒状 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的微观结构, 分析了 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的反铁磁特性.

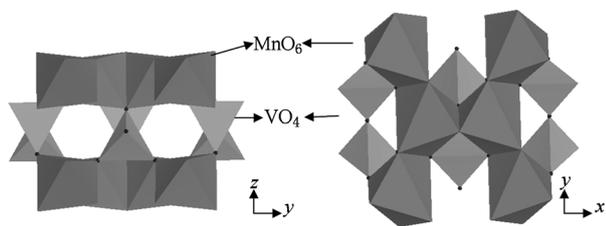


图1 钽铋石型 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的晶体结构 (暗灰色八面体: MnO_6 ; 浅灰色四面体: VO_4 ; 黑球: O 离子)

2. 实验部分

水热合成 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 是在含 50ml 聚四氟乙烯内衬的密封不锈钢反应釜内进行的. 本文采用分析纯的 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 和 NH_4VO_3 为原料, 这与文献^[13]所用的原料不同. 首先, 分别将 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 和 NH_4VO_3 倒入 25 mL 蒸馏水的烧杯中, 其中在 NH_4VO_3 中加适量的碱; 再将含钒溶液的烧杯放入 80℃ 水浴中, 经剧烈搅拌使之溶解, 并将 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 的水溶液缓缓加入含钒的溶液中并搅拌直至形成均匀的混合溶液. 然后用氨水、盐酸调节混合溶液 pH 值分别为 6, 7, 8 及 9. 最后将混合溶液分别放入 50 mL 反应釜内胆中, 使反应釜内溶液达到其容量的 90%. 将内胆分别密封于不锈钢反应釜中, 把反应釜放入温度设置分别为 160, 180, 200 及 220℃ 的数字式烘箱内恒温静置反应, 晶化 72 h 后, 自然冷却到室温. 将反应釜取出, 倒出反应液, 经过滤后得到黄褐色产物. 依次用蒸馏水、无水乙醇对黄褐色产物洗涤多次, 再将洗涤产物放入 100℃ 真空干燥箱中干燥 8 h 后待测.

利用帕纳科 (PANalytical) 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析, 其中 2θ 角范围为 $20^\circ\text{--}70^\circ$, 步长为 0.02° , 电压 40 kV, 电流 40 mA. 利用 FEI 公司的 XL-30 扫描电镜观察样品的形貌, 并用 Link ISIS 能谱分析仪 (EDS) 对样品进行元素成分分析. 利用荷兰飞利浦公司生产的 CM200ST/FEG 型透射电子显微镜 (TEM) 进行样品

的高分辨图像 (HRTEM) 分析与电子衍射 (SAED) 分析. 变温磁化率测量用美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS XL-7 型超导量子干涉磁强计 (SQUID), 测量是在 2—300 K 温度下, 1 T 磁场中进行的.

3. 结果与讨论

3.1. 温度对 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 结构与形貌的影响

图 2 给出 pH 值为 6, 温度分别为 160, 180, 200 及 220℃ 条件下水热合成的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图. 结果表明在 200℃ 与 220℃ 温度下合成产物的物相为同一种物相, 只是衍射强度有差别, 经查阅 JCPDS 标准卡片, 二者均为纯相, 能很好的符合单斜晶系的钽铋石型结构 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS. NO. 73-1806). 在 200℃ 以下的温度下合成的产物物相中含有少量的杂相, 主要物相还是单斜结构的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$; 可以看出随着温度的升高杂相逐渐减少, 200℃ 以上没有杂相. 结果表明纯相 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 水热合成的温度范围为 200—220℃.

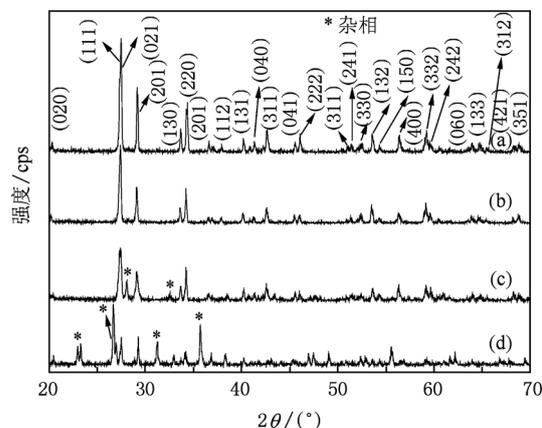


图2 pH 值为 6, 不同水热温度下合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图 (a) 220℃; (b) 200℃; (c) 180℃; (d) 160℃

图 3 反映出不同温度下水热合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的形貌. 从图 3 可以看出: 在 160—180℃ 温度下合成的产物中同时包含有棒状颗粒与不规则形状的颗粒; 200—220℃ 温度下合成产物的颗粒形貌都为棒状结构, 220℃ 时合成的产物颗粒度最大, 但是不均匀; 200℃ 时合成的产物颗粒均匀. 结果表明了 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的最佳合成温度为 200℃.

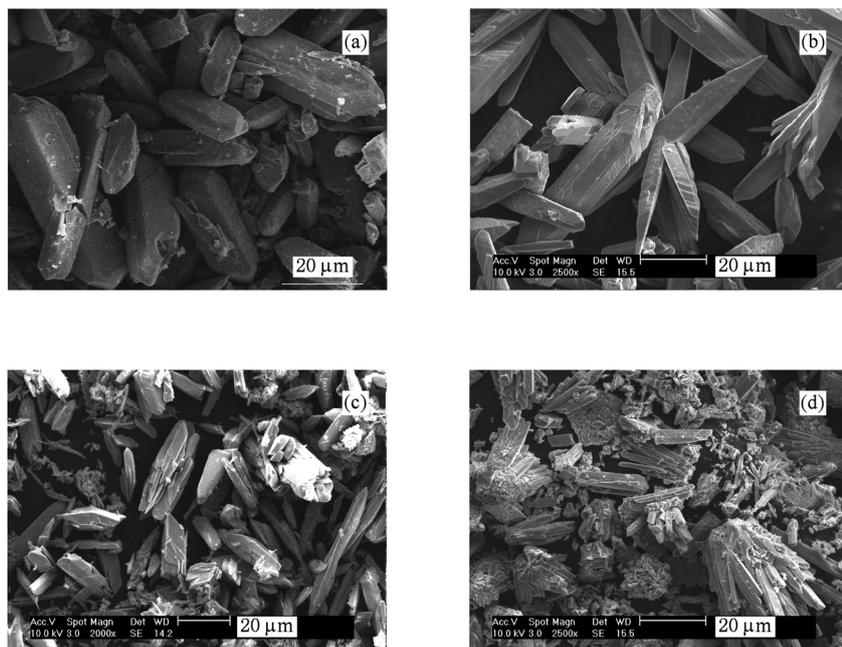


图3 pH 值为 6, 不同水热温度下合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 SEM 图 (a) 220 °C; (b) 200 °C; (c) 180 °C, (d) 160 °C

3. 2. pH 值对 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 结构与形貌的影响

图 4 给出 pH 值分别为 6, 7, 8 及 9, 温度为 200 °C 条件下水热合成的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图. 从图 4 可以看到各个谱图的衍射强度与相对强度有所差别, 峰的位置没有明显变化. 经过查阅 JCPDS 卡片, 发现合成产物是单斜晶系的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (JCPDS. NO. 73-1806). 从 SEM 图(图 5)上可以看到 pH 为 6 与 7 时, 合成产物的形貌为棒状. 当 pH 增大值为 8 与 9 时, 颗粒大小逐渐变得不均匀, 还有一些花状的小颗粒簇, 这些晶粒簇基本上也是小棒晶粒组成, 这就是晶粒的聚集生长^[14]. 这是因为 pH 值对金属离子 Mn^{2+} 的水解率影响很大, 而且钒酸根离子在不同的 pH 值环境中有不同的聚合度, 这些直接影响了反应的进程与最终产物的形貌.

究竟 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 是在哪种生长机制下进行晶体生长, 主要取决于水热溶液的酸碱度、沉淀物结构及在水热溶液中的溶解度. 首先研究溶液中离子的存在方式, 钒酸根离子在弱碱性环境中以多聚钒酸根离子的形式存在, 而 Mn^{2+} 离子容易与 OH^- 结合, 形成溶解度较低的物质, 在与多聚钒酸根相遇后, 形成了溶解度更小的钒酸锰, 作者推测当 pH 值偏近

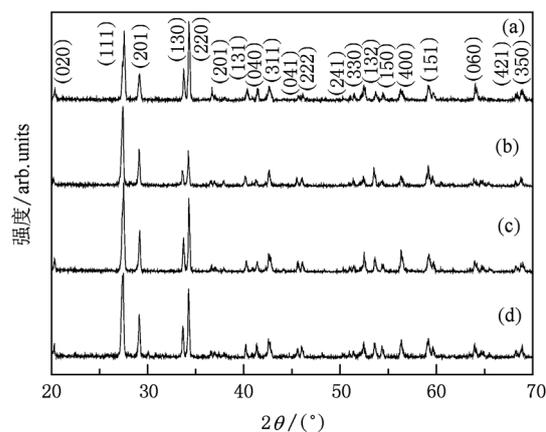


图4 水热合成温度为 200 °C, 不同 pH 值下水热合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图 (a) pH = 6; (b) pH = 7; (c) pH = 8; (d) pH = 9

中性、弱酸性等环境时 $\text{Mn}(\text{OH})_x$ 的溶解度较大, 则反应物先溶解在溶液中一部分, 然后再形成钒酸锰沉淀进行结晶, 遵循这溶解-结晶机制; 随着 pH 的增加, $\text{Mn}(\text{OH})_x$ 沉淀物的溶解度越来越小, 而且得到的沉淀物更加疏松, 孔隙体积越大, 因此 $\text{Mn}(\text{OH})_x$ 与多聚钒酸根的反应过程变得更慢, 则开始存在原位结晶机理, 最终随着 pH 增加, 变成了以原位结晶机理为主导地位^[14,15].

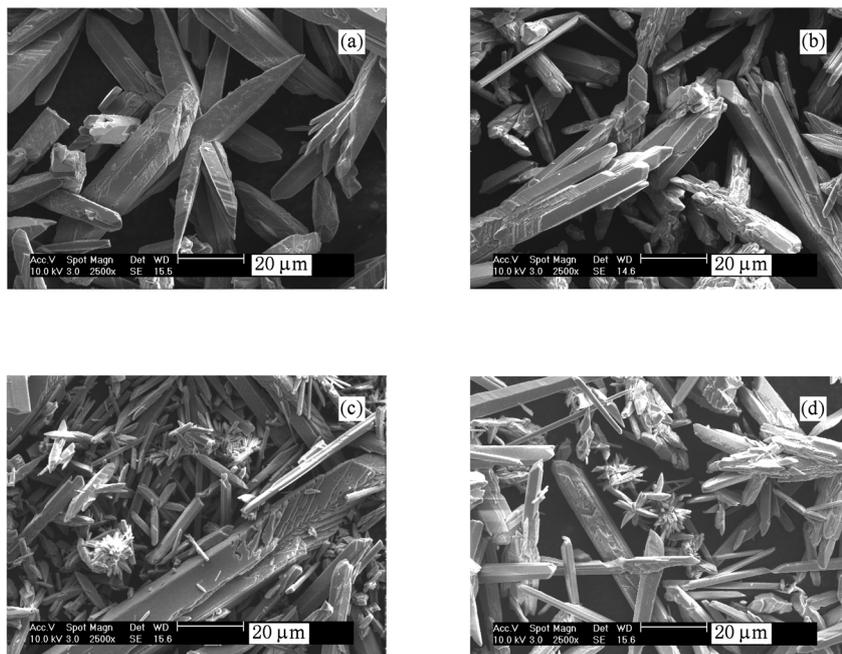


图5 水热合成温度为 200 °C,不同 pH 值下水热合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 SEM 图 (a) pH=6;(b) pH=7;(c) pH=8;(d) pH=9

3.3. 微观结构分析

图 6 为在温度为 200 °C, pH 值为 6 的条件下水热法合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 TEM, HRTEM, SAED 和 EDS 图. TEM 图(图 6(a))进一步的证实了 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的棒状结构,棒状物的宽度大概为 300—400 nm. HRTEM(图 6(b))显示了晶体具有清晰的高分辨晶格条纹,说明了晶体的结晶度较好,通过计算可以得到条纹间距为 0.324 nm,经过查阅 JCPDS 卡片,对应着晶面(021)的晶面间距. SAED 图(图 6(c))显示了具有单晶特征的衍射斑点,经过公式 $Rd = \lambda L$ (R 为衍射斑点与中心的距离, d 为晶面间距, λ 是电子波长, L 为镜头长度)计算分别对应着晶面(020), (150), (330), 查阅电子衍射图谱符合单斜结构的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 与 XRD 结果一致. 电子衍射的结果说明了该棒状晶粒为单晶. EDS 谱图(图 6(d))也说明了棒状物由 Mn, V 组成, 假设价态分别为 +2, +5, 得出 Mn/V 的元素比例为 1:1.

3.4. $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的磁性分析

图 7 显示出在温度为 200 °C, pH 值为 6 的条件下水热法合成 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 在 1 T 磁场中的磁化率与磁化率倒数曲线(χ - T 和 $1/\chi$ - T), 从图 7 中可以看

到摩尔磁化率在 24 K 左右有一个最大值 0.142 emu/(mol·T), 表明该材料在 24 K 存在一个反铁磁—顺磁相变. 但是在 9.5 K 左右还有一个拐点, 这个与以前 He^[3] 的报道一致, 这可能是因为在降温过程中长程反铁磁序的出现所引起的. 在 100 K 以上, 磁化率倒数能很好的符合 Curie-Weiss 定律 $\chi_m = C/(T - \theta)$. 经过推理拟合的直线为 $1/\chi_m = 0.10156(T + 24.6)$ (见图 7 虚线所示). 从磁化率倒数的曲线中可以看到, 从 70K 开始 $1/\chi$ - T 曲线就偏离了线形关系, 到 20 K 时呈现明显的弧形变化. 经过计算顺磁 Weiss 温度 $\theta = -24.6$ K, 居里常数 $C = 9.846$ K·emu mol-f. u.⁻¹, 表明 $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 材料中存在反铁磁性的相互作用, 这是由于 $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 超交换作用引起的.

另外, 根据

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3Ck_B}{N}}, \quad (1)$$

式中 C 是居里常数, k_B 是波尔兹曼常数, μ_B 是波尔磁子, N 是磁性离子的数目.

可以计算得出单斜结构 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的有效磁矩为 $6.23\mu_B$, 这比 Mn^{2+} 离子的自旋磁矩 $5.92\mu_B$ 的值略高, 经过推理得出朗道因子为 2. 这是由于 Mn^{2+} 的轨道磁矩的混合杂化产生了高自旋态.

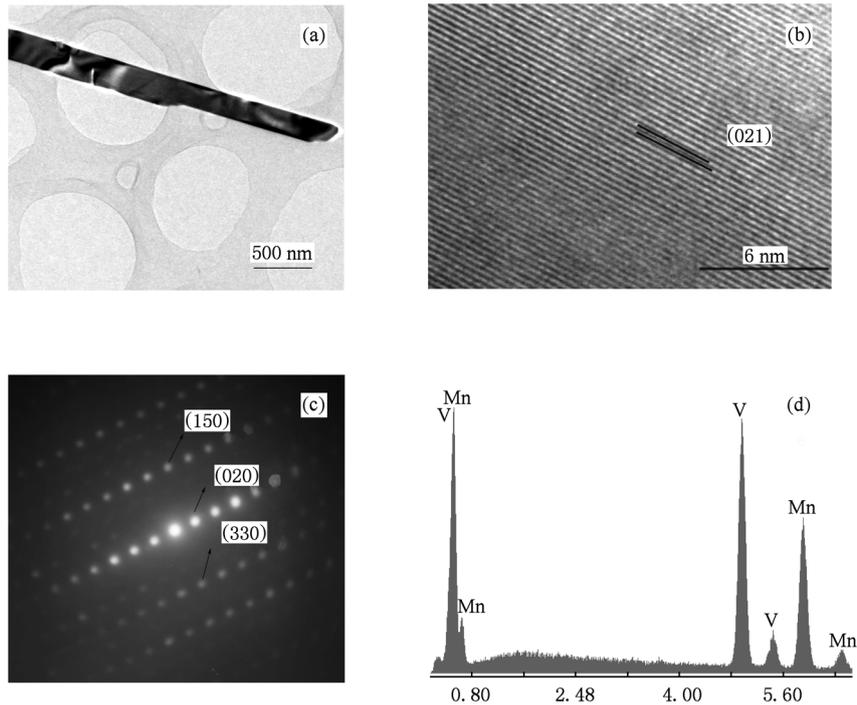


图6 在温度为 200 °C ,pH 值为 6 的条件下水热法合成 β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的 TEM 图 (a), HRTEM 图 (b), SAED 图 (c) 和 EDS 图 (d)

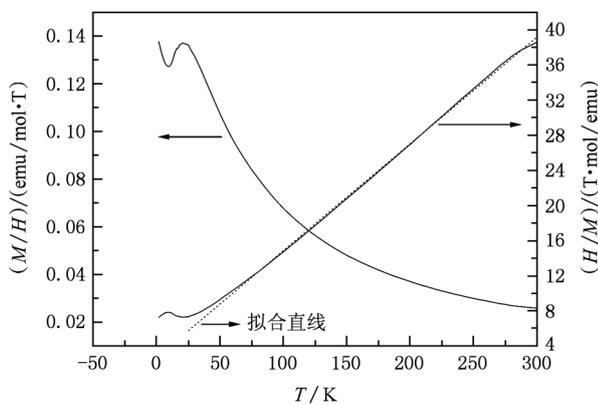


图7 温度为 200 °C ,pH 值为 6 的条件下水热法合成 β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 在 1T 磁场中的磁化率 χ 及其倒数 $1/\chi$ 与温度 T 的关系曲线

4. 结 论

本文采用水热法新工艺成功合成了单斜结构的钽钒石型 β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. 当合成温度为 200°C 时, pH 值为 6—7 时合成产物的形貌为棒状结构, pH 为 8—9 时的形貌同时呈现棒状与花瓣状结构. 当 pH 值偏近中性、弱酸性等环境时, $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的生长机理遵循溶解-结晶机理, 随着 pH 增加, 则变成了以原位结晶为主导的生长机理. SAED, HRTEM 分析也表明了棒状的 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 粉晶具有结晶完整性和各向异性生长特性. 通过 χ - T 与 $1/\chi$ - T 曲线分析, 证实了 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 在 24 K 左右存在一个反铁磁性—顺磁相变, 得到顺磁 Weiss 温度 $\theta = -24.6$ K, 居里常数 $C = 9.846$ emu·K/mol, β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 材料中的反铁磁性根源是 $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 超交换作用.

[1] Touaïher M, Rissouli K, Benkhouja K 2004 *Mater. Chem. Phys.* **85** 41
 [2] Zhou C C, Liu F M, Ding P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5055

[3] He Z Z, Ueda Y 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 235
 [4] Liao J H, Leroux F, Payen C, Guyomard D, Piffard Y 1996 *J. Solid State Chem.* **121** 214

- [5] Salah A A, Benkhouja K, Jaafari K, Romero P J, Climent E 2005 *J. Alloys Compd.* **402** 213
- [6] Dorm E, Bengt O 1967 *Acta Chem. Scand.* **21** 590
- [7] Brown I D, Calvo C 1970 *J. Solid State Chem.* **1** 173
- [8] Liao J H, Leroux F, Payen C, Guyomard D, Piffard Y 1996 *J. Solid State Chem.* **121** 214
- [9] He Z Z, Ueda Y 2008 *J. Cryst. Growth.* **310** 171
- [10] Zhang A P, Zhang J Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2336 (in Chinese) [张爱平, 张进治 2009 物理学报 58 2336]
- [11] Tang K F 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 1191 (in Chinese) [唐坤发 1989 物理学报 38 1191]
- [12] Sun Z Q, Zhu S X 1989 *Acta Phys. Sin.* **38** 175 (in Chinese) [孙宗琦, 朱仕学 1989 物理学报 38 175]
- [13] Liu Y, Zeng Y P 2009 *Mater. Lett.* **63** 28
- [14] Shi E W, Chen Z Z, Yuan R L, Zheng Y Q 2004 *Hydrothermal Crystallography.* (Beijing: Science press) p150 (in Chinese) [施尔畏, 陈之战, 元如林, 郑燕青 2004 水热结晶学(北京: 科学出版社)第 150 页]
- [15] Zhong W Z, Hua S K 1999 *Crystal growth morphology* (Hefei: Chinese University of Science and Technology Press) p50—68 (in Chinese) [仲维卓, 华素坤 1999 晶体生长形态学(合肥: 中国科技大学出版社)第 50 页]

Hydrothermal synthesis, structure characterization and antiferromagnetic properties of thortveitite-type $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Zhou Chuan-Cang Liu Fa-Min[†] Ding Peng Zhong Wen-Wu Cai Lu-Gang Zeng Le-Gui
(School of Physics and Nuclear energy Engineering, Key Laboratory of Micro-nano Measurement-Manipulation and Physics
(Ministry of Education), Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

(Received 4 August 2010; revised manuscript received 26 October 2010)

Abstract

$\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ powder is successfully prepared at 200—220 °C under pH = 6—9 by a novel hydrothermal synthesis technology. The phase, the morphology and the microstructure of the prepared sample are investigated by XRD, SEM, EDS, TEM, HRTEM and SAED. The results show that $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ powder has a thortveitite structure with monoclinic system. The powder synthesized at 200 °C under pH = 6—7 has a rod morphology, while that at 200 °C under pH = 8—9 has coexistent petal and rod morphologies. HRTEM and SAED measurements indicate that $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ grows anisotropically and has crystalline integrality. Magnetic properties are measured by superconducting quantum interference device (SQUID) in a temperature range of 2—300 K under a magnetic field of 1T. The magnetic measurement results indicate that $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ undergoes a transition from antiferromagnetic to paramagnetic with a Néel temperature of 24 K. Above 100K, the inverse susceptibility is fitted well to the Curie-Weiss law and paramagnetic Weiss temperature $\theta = -24.6$ K, and the Curie constant $C = 9.846$ K emu mol-f. u. ⁻¹ can be calculated, which means that there exists an obvious antiferromagnetic interaction in thortveitite-type $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, the antiferromagnetic behavior is caused by the superchange of $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$.

Keywords: hydrothermal method, $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, structure and morphology, antiferromagnetic properties

PACS: 75.50.Ee, 81.07.Bc

[†] Corresponding author. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn, zhouchuangang@163.com