

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 0931- 04

纳米晶 CaV_4O_9 的水热合成和磁性^①

桂 宙¹, 胡 源¹, 陈升忠¹, 陈仙辉²

(1. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026; 2. 中国科技大学 物理系, 合肥 230026)

[摘 要] 采用水热技术合成了 CaV_4O_9 纳米晶。还原水合肼对产物的形成起着关键作用。通过粉末 X 射线衍射谱, X 射线光电子能谱, 透射电子显微镜和 X 射线能量色散谱等分析方法表征了所合成 CaV_4O_9 纳米晶的结构和组成。对其变温磁化率的测量表明产物具有二维量子自旋效应。讨论了化学条件的变化对合成产物的影响。

[关键词] CaV_4O_9 ; 纳米结构; 水热合成; 磁化率

[中图分类号] O 614. 51; O 611. 62

[文献标识码] A

含有 + 4 价钒离子的化合物(具有自旋 $s = 1/2$ 因子)已引起广泛的重视, 这是由于钒和多个氧键合成单元如 VO_5 (畸变的棱锥五面体), 每个单元通过顶角或棱边的氧相联结形成层状结构的钒氧化物, 这些化合物由于 + 4 价钒离子的规则排列会表现出有趣的低维的(Low-dimension)磁学性质。根据这些化合物的特殊结构和磁学性质, 量子自旋系统(Quantum spin system)可划分为若干体系, 例如: 一维自旋链(1-dimension spin-chain), 自旋 Peierls (Spin-Peierls), 自旋梯 (Spin-ladder); 二维自旋盘 (Spin-plaquette), 二聚物(Dimer)等。

1995 年 Taniguchi 等人首次在无机化合物中发现钒氧体系中的 CaV_4O_9 存在二维自旋盘的量子自旋效应^[1], 接着 Ueda 和 Isobe 发现在 NaV_2O_5 中存在自旋 Peierls 相变^[2]。随着对钒氧化物研究的深入, 一批碱金属和碱土金属的钒氧化物被发现具有低维的量子自旋效应^[3~7]。 CaV_4O_9 结构首先由 Bouloux 和 Galy 给出^[8], VO_5 的畸变棱锥五面体连接形成二维的层状结构, Ca 离子位于钒氧层面之间, 其中 V 的化合价为 + 4, 因而具有自旋 $s = 1/2$ 因子。

一般 CaV_4O_9 的合成是采用高温固相反应, 将 CaO 和一定比例的 V_2O_3 和 V_2O_5 混合, 抽真空后密封于石英管中在 750 °C 下煅烧 18 h 而生成^[8]。因为该化合物中的钒呈现 + 4 价, 高温下对空气中的氧非常敏感, 极易被氧化。要获得起始化合物 V_2O_3 , 则需将 NH_4VO_3 在 900 °C 的还原气体 H_2 中反应 48 h。由此以来, 该合成反应过程变得很复

杂。当温度超过 800 °C 时 CaV_4O_9 会发生分解反应:



我们曾报道过用盐酸羧胺为还原剂水热合成了 NaV_2O_5 纳米棒^[9]。在本实验中, 我们以可溶性的偏钒酸铵和二氯化钙为原料, 以水合肼为还原剂, 水热合成了纳米晶 CaV_4O_9 , 并对其进行了结构和组成的表征和磁化率的测量。

1 实验

称取 1. 17 g NH_4VO_3 (99%) 溶于 50 mL 蒸馏水中, 形成 0. 2 mol/L 浓度的溶液。称取 CaCl_2 (99%) 0. 23 g 溶于上述溶液中, 将溶液移至具有不锈钢外套, 容积为 80 mL 的聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 控制溶液的 pH 为 6. 0, 然后加入 1 mL 浓度为 8. 5% 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。拧紧, 放入烘箱, 温度为 160 °C, 放置 48 h。抽滤产物, 并分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤, 再放入真空干燥箱中 70 °C 干燥 6 h, 得到淡绿色最终产物(以上试剂均采用分析纯)。

用粉末 X 射线衍射表征产物的结构, 透射电镜观察其形貌, X 射线能量色散谱分析其成份, X 射线光电子能谱分析样品表面情况, 并对产物的磁化率随温度变化进行了测量。

2 结果和讨论

图 1 所示为产物的粉末 X 射线衍射图谱。图中

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50003008)

[收稿日期] 2001- 11- 14; [修订日期] 2002- 01- 21

[作者简介] 桂 宙(1967-), 男, 讲师, 博士。

所有衍射峰均为四方相 CaV_4O_9 的晶面衍射的指标, 经计算所得的晶胞参数为 $a = 8.345 \text{ \AA}$, $c = 4.987 \text{ \AA}$ 与文献值基本一致(JCPDS 卡片 27-1065), 图中并无其它杂相的衍射峰出现。图中衍射峰的宽化表明, 样品颗粒尺寸较小, 经谢乐公式计算, CaV_4O_9 的颗粒尺寸为 10 nm 。图 2 所示为 CaV_4O_9 的透射电镜照片。从图中可以看出, 产物是由纳米片状颗粒和一些短棒构成, 颗粒的尺寸为 15 nm , 短棒为 $15 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$, 这同谢乐公式的计算值基本一致。图 3 所示为样品的 X 射线能量色散谱(EDS)。产物的元素分析结果表明, 产物中只含有 Ca、V、O, 不存在 Cl、N。图中的 Cu 峰和 C 峰为存放样品的铜网和 C 膜所致。根据图中 3 种元素衍射峰的积分面积可算出产物的摩尔比为 $\text{CaV}_4\text{O}_9 = 0.070.29$ 0.64 , 与 CaV_4O_9 的标准化学计量比非常一致。XRD 谱和元素分析结果表明, 水热合成出来的产物确为 CaV_4O_9 化合物。

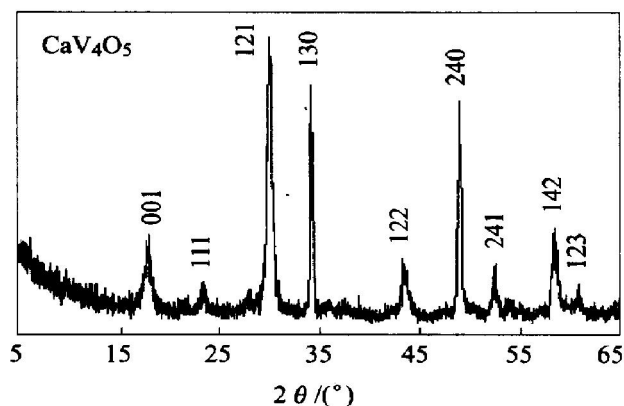


图 1 水热合成产物的粉末 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction pattern of nanocrystalline CaV_4O_9 obtained hydrothermally

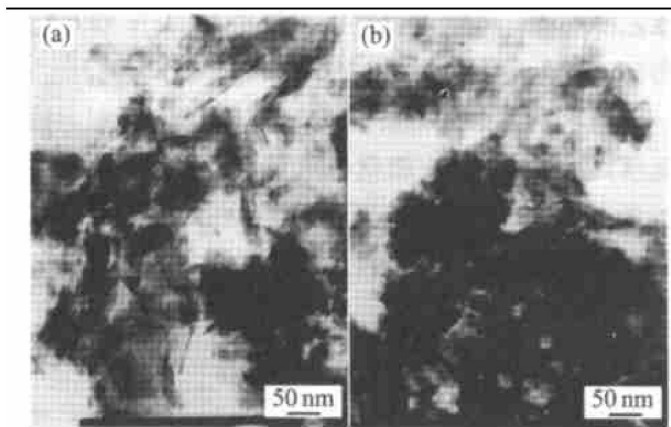


图 2 CaV_4O_9 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of nanocrystalline CaV_4O_9 obtained hydrothermally

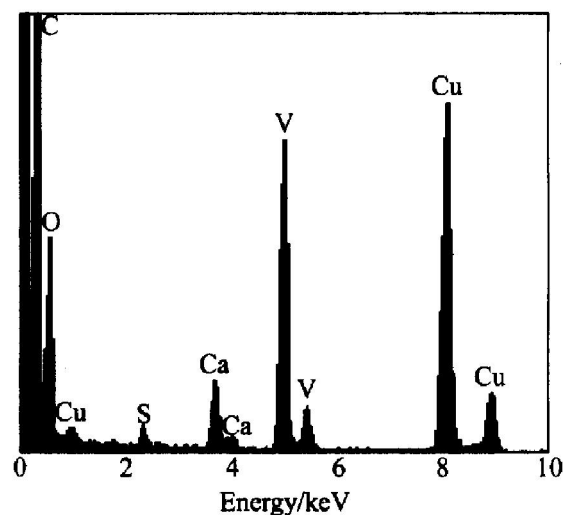


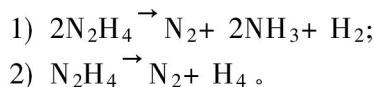
图 3 对样品 CaV_4O_9 所做的 X 射线能量色散谱(EDS)

Fig. 3 EDS pattern of nanocrystalline CaV_4O_9 obtained hydrothermally

CaV_4O_9 的 X 射线光电子能谱(如图 4 所示)的结果表明, 样品表面中 Ca 的 $2p^{3/2}$ 电子结合能为 347.10 eV , 同文献[10]中的数据相比较呈现 +2 价态; V 的 $2p^{3/2}$ 电子结合能为 516.55 eV , 价态位于 +4 价和 +5 价之间, 这可能是由于样品的颗粒度较小, 引起表面的 V 被氧化所造成的。根据 XPS 峰的积分面积可算出产物的摩尔比为 $\text{CaV}_4\text{O}_9 = 13.74:11.93$ 。这一结果同 EDS 的结果相比, O 的含量较高, 这可能是样品表面不可避免的吸附氧所造成的。

溶液的 pH 值的变化会对产物的生成产生影响。一系列的实验结果显示: 当其它反应条件不变, 溶液的 pH 在 4~10 之间时, 均能生成 CaV_4O_9 的产物; 当 pH 值高于 10 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀会出现; 当 pH 值低于 4 时会出现 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的产物。当增加偏钒酸铵的用量, 其它条件不变时, 结果发现当 NH_4VO_3 用量为原来的 2 倍时, 产物为 $(\text{NH}_4)\text{V}_4\text{O}_{10}$ 。当水合肼的浓度加大时, 则有利于 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ 的生成。

在此水热反应中, 选择水合肼是很重要的。从 X 射线光电子能谱的结果可知钒的价态位于 +4 价和 +5 价之间, 说明水合肼是起着还原剂的作用。据文献报道水合肼在适中的温度下以两种方式分解^[11]:



反应产生的氢气在密闭体系中提供不断的还原气氛。实验结果表明, 其他反应条件保持不变, 用还

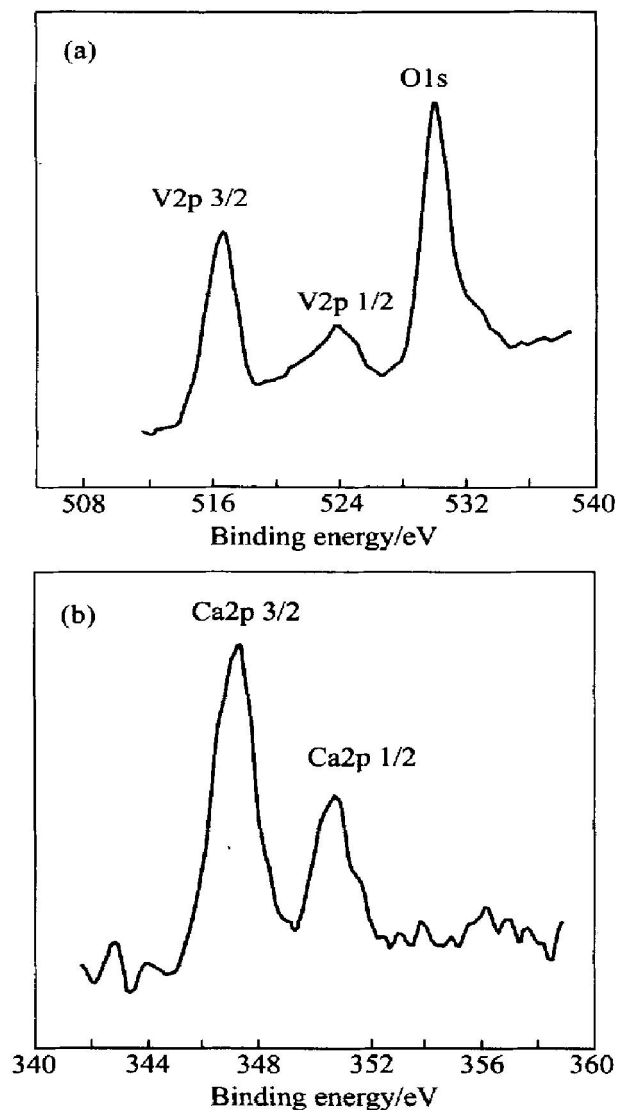


图 4 对样品 CaV_4O_9 所做的
X 射线光电子能谱

Fig. 4 XPS core level spectra of nanocrystalline CaV_4O_9 obtained hydrothermally

原剂盐酸羧胺替代水合肼, 则得不到产物 CaV_4O_9 。

图 5 所示为所得样品经压片退火后的磁化率随温度变化的曲线图 ($H = 0.05 \text{ T}$)。磁化率在 100 K 左右最大, 显示具有自旋体系的二维特性, 这是与物质的结构特征一致的。图中显示磁化率在 90 K 以下随温度的下降而快速减小, 并有在 $T = 0 \text{ K}$ 时磁化率接近于零的趋势, 但磁化率在 20 K 以下随温度下降略有增加。以上结果同文献报道所做的结果相一致^[1]。磁化率在 20 K 以下随温度下降略有增加的现象是由于样品的缺陷导致自由离子的出现或样品的不纯所造成的。

3 结论

1) 用水热法合成了 CaV_4O_9 纳米晶。

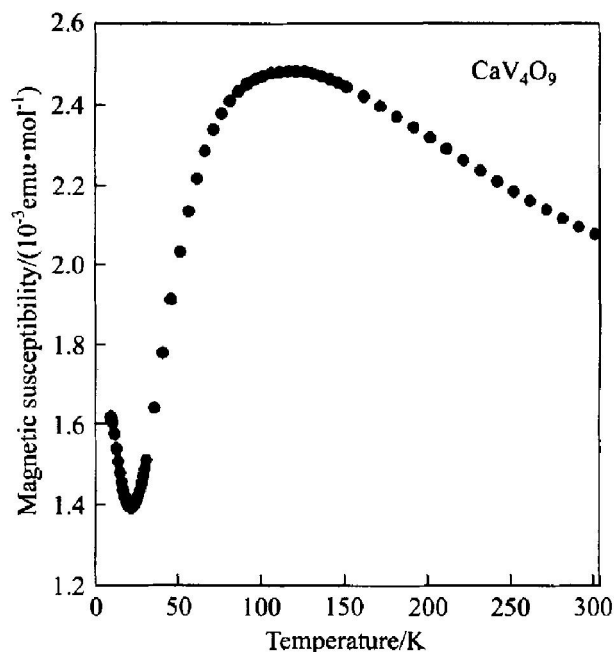


图 5 样品经压片退火后的磁化率
随温度变化的曲线图 ($H = 0.05 \text{ T}$)

Fig. 5 Temperature dependence of magnetic susceptibility of nanocrystalline CaV_4O_9 obtained hydrothermally after annealing ($H = 0.05 \text{ T}$)

2) 对产物 CaV_4O_9 进行了结构和组成的表征和磁化率的测量。

3) 变温磁化率的测量表明产物具有二维量子自旋效应。

4) 研究表明采用水合肼为还原剂有利于产物 CaV_4O_9 的形成。

5) 讨论了化学反应条件的变化对产物的影响。

6) CaV_4O_9 的合成成为探索纳米材料的生长机制, 微观结构和物性又提供了有用的线索, 并有可能得到实际的应用。

[REFERENCES]

- [1] Taniguchi S, Nishikawa T, Yasui Y, et al. Spin gap behavior of $s = 1/2$ quasi-two-dimensional system CaV_4O_9 [J]. J Phys Soc Jpn, 1995, 64: 2758– 2761.
- [2] Isobe M, Ueda Y. Magnetic susceptibility of quasi-one-dimensional compound NaV_2O_5 [J]. J Phys Soc Jpn, 1996, 65: 1178– 1181.
- [3] Iwase H, Isobe M, Ueda Y, et al. Observation of spin gap in CaV_2O_5 by NMR [J]. J Phys Soc Jpn, 1996, 65: 2397– 2400.
- [4] Isobe M, Ueda Y, Takizawa K, et al. Observation of a spin gap in MgV_2O_5 from high field magnetization measurements [J]. J Phys Soc Jpn, 1998, 67: 755– 758.

- [5] Isobe M, Ueda Y. Magnetic susceptibilities of AV_2O_5 (A = Li and Cs) with square pyramidal VO_5 [J]. J Phys Soc Jpn, 1996, 65: 3142– 3145.
- [6] Fujiwara N, Yasuoka H, Isobe M, et al. Spin fluctuations in $s=1/2$ double linear chain gamma- LiV_2O_5 studied by $Li\ 7$ NMR [J]. Phys Rev B, 1997, 55: 11945– 11948.
- [7] Ueda Y. Vanadate family as spin-gap systems [J]. Chem Mater, 1998, 10: 2653– 2664.
- [8] Bouloux P J, Galy J. Structure of crystalline CaV_4O_9 [J]. Acta Crystallogr, 1973, B29: 1335– 1338.
- [9] GUI Zhou, FAN Rong, CHEN Xian-hai, et al. Hydrothermal synthesis and magnetic property of NaV_2O_5 [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 6: 324– 327.
- [10] Wagner C D, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [11] Kipper P R, et al. Encyclopedia of Chemistry (Vol 3) [M]. Litton Educational Publishing Inc. 1973. 717.

Hydrothermal synthesis and magnetic property of nanocrystalline CaV_4O_9

GUI Zhou¹, HU Yuan¹, CHEN Sheng-zhong¹, CHEN Xian-hui²

(1. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

[Abstract] Nanocrystalline CaV_4O_9 has been synthesized by hydrothermal method. The reducing agent N_2H_4 plays a key role in the formation of the product. The sample has been characterized by means of X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectra and X-ray energy dispersive spectroscopy techniques. The magnetic susceptibility measurements on the sample reflect the low dimensional nature of the spin system. The reaction details and features are described and discussed.

[Key words] CaV_4O_9 ; nanostructure; hydrothermal synthesis; magnetic properties

(编辑 何学锋)