

冰晶石型氟化物 Na_3FeF_6 的水热合成、表征及磁学性质研究

赫丽杰¹, 张 冬², 冯守华³, 陈 岗², 邹 勃²

(1. 营口大学园, 辽宁 营口 115000;

2. 吉林大学 物理学院 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012;

3. 吉林大学 化学学院 无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘 要: 采用水热法制备了冰晶石型氟化物 Na_3FeF_6 , 通过粉末 X 射线衍射、扫描电子显微镜、差热-热重分析等手段对化合物的性质进行了表征。该化合物空间群为单斜晶系。晶胞参数为 $a = 5.513 \text{ \AA}$, $b = 5.728 \text{ \AA}$, $c = 7.964 \text{ \AA}$, 并对其磁学性质进行了研究。

关键词: 水热合成; 氟化物; 冰晶石结构; 磁学性质

中图分类号: 0611.4 **文献标识码:** A

由于具有有趣的磁学性质^[1-3]、发光离子基质^[5-6]和离子导体等^[7-9], 一系列 A_3BF_6 型冰晶石结构($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}, \text{NH}_4$, $\text{B} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Bi}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{In}, \text{Ln}$) 化合物引起了研究者的广泛关注。Tressand A 等人利用高温固相法合成出化合物 Na_3FeF_6 , 并对其结构进行了研究, 但是采用水热法合成该化合物以及磁学性质的研究并没有相关报道。众所周知, 冰晶石型化合物的无机网状结构主要是双钙钛矿结构。化合物的稳定性主要与 A 和 B 位阳离子大小有关, 通过容忍因子 t 决定^[10], $t = (R_A + R_X) / (2R_B + 2R_X)$, 其中 R_A 、 R_B 和 R_X 为公式中相应阳离子半径。

很多合成方法应用于制备复合氟化物。例如传统的高温固相法^[11-12]、溶胶-凝胶法^[13]、熔融盐法^[14]以及水热合成法等^[15-17]。在这些合成方法中, 水热法相比较传统的高温固相法, 提供了一个更具有选择性的合成路线。溶剂在水热合成中的应用, 使得反应在相对温和条件下进行, 能使几种化学反应原料迅速混合, 生成可控晶粒的均一产物。这在高温固相技术中是无法实现的。由于水热法反应温度低、一步完成、操作简单和可控的粒

度分布等优点, 所以该方法是制备稀土晶体和复合氟化物的理想选择。在温和的水热条件下, 已经合成出一系列的复合物氟化物, 例如钙钛矿型氟化物 LiBaF_3 、 KMgF_3 ^[18] 和白钨矿型氟化物 BaBeF_4 、 KYF_4 、 NaYF_4 和 LiYF_4 ^[19-20], 钾冰晶石型氟化物 $(\text{NH}_4)_2\text{NaVF}_6$ 和 K_2NaVF_6 以及冰晶石型氟化物 Na_3VF_6 和 $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ ^[21]。本论文拟采用水热合成法制备冰晶石型氟化物 Na_3FeF_6 , 并对其磁学性质进行研究。

1 试验部分

1.1 主要试剂

NaF 、 HF 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 NH_4HF_2 , AR, 均为北京化工厂生产。

1.2 化合物的制备

化合物 Na_3FeF_6 的制备: 将 0.042 g 的 NaF 、1.99 g 的 NH_4HF_2 、0.56 g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 放入烧杯中, 然后加 12 mL 蒸馏水于烧杯中, 最后滴加 1 mL 氢氟酸溶液, 搅拌 10 min, 将溶液装入容量为

收稿日期: 2011-02-28

基金项目: 吉林省科学技术发展基金(20100116, 201105005); 高等学校博士学科点专项科研基金(SRFDP)(20100061120089); 无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金(2011-01); 超硬材料国家重点实验室开放基金(201104)

作者简介: 赫丽杰, 1980 年 8 月出生, 女, 汉族, 吉林省大安市人, 博士, 讲师, 主要从事固体功能材料的制备及性能研究。

E-mail: helijie19800827@gmail.com。

15 mL 反应釜中, 填充度大约 80%, 放入 180 °C 烘箱内, 反应 3 天。

1.3 样品的性能及表征

日本力学 Rigaku D/Max 2550 V/PC 型 X 射线粉末衍射仪, Cu $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 步长 0.02° , 扫描的角度范围 $15^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$; JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜, 加速电压 30 kV; TGS-2 型热重分析仪, 流动氮气保护下, 加热速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。SQUIDS 磁性测量仪(美国 Quantum 公司的 MPMS-XL 型 SQUIDS), 温度范围从 2 K 到 350 K, 外加磁场 100 Oe, ZFC (Zero-field-cooled) 和 FC (Field-cooled) 条件下测量磁化率。

2 结果与讨论

在合成过程中, 影响化合物 Na_3FeF_6 形成的因素很多, 其中 NH_4HF_2 的量和反应温度在合成过程中起到了重要的影响因素。过量的 NH_4HF_2 在化合物 Na_3FeF_6 形成中起到了关键作用。 NH_4HF_2 不仅为反应提供 F^- 源, 同时也为反应体系提供 pH 缓冲剂。反应温度只有高于 180 °C 时, 才能得到目标产物。

图 1 为化合物 Na_3FeF_6 的 XRD 粉末衍射图。从图中可以看出, 该化合物具有很强的衍射峰, 说明产物具有很好的结晶度。扫描电镜也证明了化合物结晶度好(图 2), 并具有规则的几何外形。该化合物为冰晶石型, 属于双钙钛矿结构, 存在着对应二倍晶胞的超晶格衍射, 其超晶

格衍射峰为 (111) (图 1)。化合物的元素分析结果见表 1。

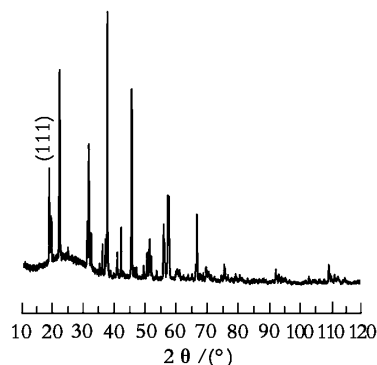


图 1 Na_3FeF_6 X 射线衍射图

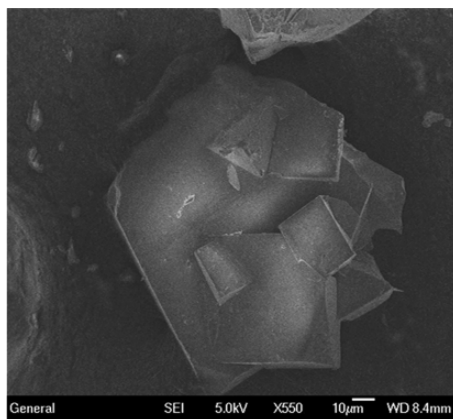
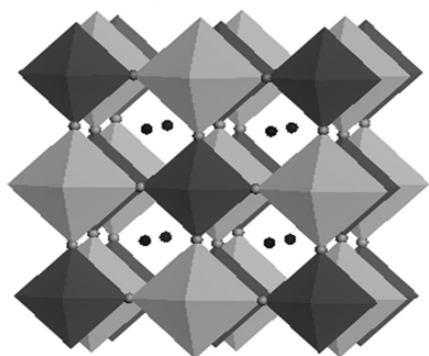


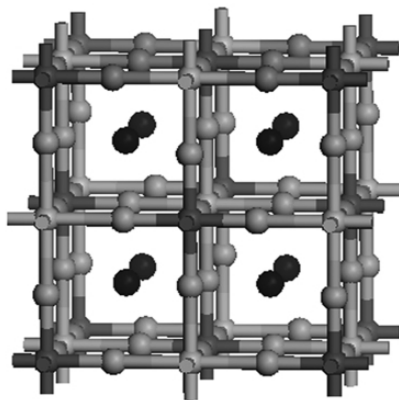
图 2 Na_3FeF_6 扫描电镜照片

表 1 化合物 Na_3FeF_6 元素分析

| 原始组成 | ICP 测试组成 |
|---------------------------|----------------------------------------------|
| Na_3FeF_6 | $\text{Na}_{3.08}\text{Fe}_{1.02}\text{F}_6$ |



(a) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 八面体(深灰色)和 $[\text{NaF}_6]^{3-}$ 八面体(浅灰色) Na^+ 黑色球



(b) 沿 C 轴向结构

图 3

在化合物 Na_3FeF_6 结构中, Fe 和 Na 原子有序地占据相同的晶体学独立位置(B 位置)。Fe 原子和周围 6 个 F 原子配位, 形成 FeF_6 八面体, Na 原子和周围 6 个 F 原子配位, 形成 NaF_6 八面体。 FeF_6 和 NaF_6 八面体通过顶点 F 原子交替连接, 形成三维网状结构。Na 原子填充在 FeF_6 和 NaF_6 八面体形成的空隙中, 见图 3。冰晶石型属于双钙钛矿结构, 其中晶胞 $a_c = 2a_p$ (a_c : 冰晶石晶胞参数, a_p : 双钙钛矿晶胞参数)。该化合物结构与 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 相似^[22]。

为了研究化合物的稳定性, 对化合物 Na_3FeF_6 进行了差热-热重(TGA)分析(见图 4)。TGA 曲线表明, 化合物加热至 400 °C 时仍然是稳定的。

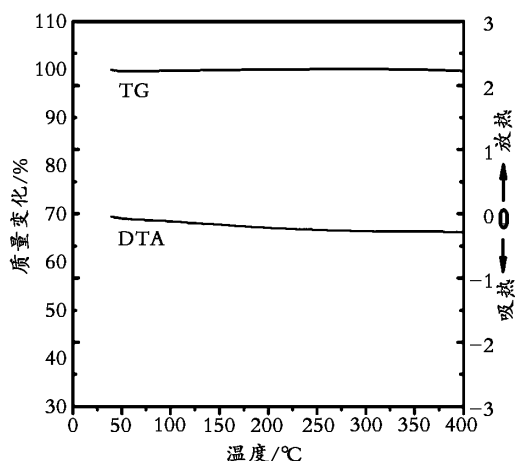


图4 化合物 Na_3FeF_6 在氮气保护下差热-热重曲线

$\text{B}^{\text{III}}\text{F}_6$ 八面体排列形成一系列有趣的孤立磁单元、一维链、二维层状和三维网状结构。氟化物磁性与电子强烈定域的晶体学特征有关^[23]。图 5 为化合物 Na_3FeF_6 在温度区间为 4–300 K 时摩尔磁化率(磁场强度为 $4 \times 10^5 \text{ A/m}$)变化曲线。从图中可以看出, 在高温区, 化合物的磁性行为都遵守居里-外斯定律 $\chi = C/(T - \theta)$, 通过计算, 化合物 Na_3FeF_6 的 $C = 2.8219 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta = -0.458 \text{ K}$ 。负的外斯常数表明在化合物中, 存在着 Fe^{3+} 阳离子弱反铁磁超交换作用, 其磁性与化合物 $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ 相似^[22]。通过计算, 高温区化合物 Na_3FeF_6 的有效磁矩为 $4.747 \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$, 其值略低于 Fe^{3+} 单自旋有效磁矩 ($5.92 \mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}}$)。同时在低温区发生拟合曲线与

实验曲线的分离。众所周知, 氟八面体是刚性单元, 不易发生八面体变形。两条曲线线性偏离, 可能是由于随着温度的降低, 改变了晶体学对称性, 诱导 Fe^{3+} 发生自旋有序倾斜所致。

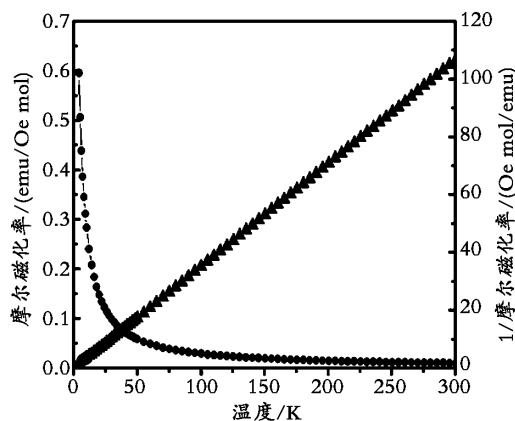


图5 化合物 Na_3FeF_6 磁性曲线图

3 结论

采用水热法制备了冰晶石型氟化物 Na_3FeF_6 。反应过程中, 过量的 NH_4HF_2 和反应温度在合成过程中起到了关键作用。该化合物具有规则的几何外形, 产物为单斜晶系, 属于双钙钛矿结构。化合物加热至 400 °C 仍然是稳定的。磁性研究结果表明, 化合物为反铁磁性, 说明在化合物中存在着 Fe^{3+} 阳离子弱反铁磁超交换作用。同时在低温区发生拟合曲线与实验曲线的分离, 可能是由于随着温度的降低, 改变了晶体学对称性, 诱导 Fe^{3+} 发生自旋有序倾斜所致。

4 致谢

本文得到吉林省科学技术发展基金(20100116, 201105005), 高等学校博士学科点专项科研基金(SRFDP)(20100061120089), 无机合成与制备化学国家重点实验室开放基金(2011-01), 超硬材料国家重点实验室开放基金(201104)的赞助, 在此表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] McLain E S, Dolgos R M, Tennant A D, *et al.* Magnetic behaviour of layered Ag(II) fluorides [J]. *Nat Mater*, 2006, 5: 561-565.
- [2] Mimi L M, Pennec Y, Bassat J M, *et al.* Magnetic

- properties of the iron chromium fluoride mixed series [J]. *J Magn Magn Mater*, 1994, 129: 289-301.
- [3] Strempter J, Rütt U, Bayrakci P S. Magnetic properties of transition metal fluorides MF_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) via high-energy photon diffraction [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69: 014417. 1-014417. 9.
- [4] Chicklis E P, Naiman C S, Folweiler R C, *et al.* High-efficiency room-temperature 2.06 μm laser using sensitized Ho^{3+} : YLF [J]. *Appl Phys Lett*, 1971, 19: 119.
- [5] Aleksanyan E M. VUV luminescence of Er^{3+} ions in LiYF_4 and BaY_2F_8 crystals [J]. *J Contemporary Physics*, 2009, 44: 75-79.
- [6] Shelke R T, Dhoble S J, Nanoti V M. Photoluminescence and thermoluminescence characterization of BaMgF_4 : Eu^{2+} phosphor [J]. *Search & Research*, 2011, 2: 40-43.
- [7] O'Keeffe M. Ionic conductivity of yttrium fluoride and lutetium fluoride [J]. *Science*, 1973, 180: 1276-1277.
- [8] Bobe J M, Reau J M, Senegas J, *et al.* F^- ion conductivity and diffusion properties in ZrF_4 -based fluoride glasses with various NaF concentrations ($0 < X_{\text{NaF}} < 0.45$) [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 82: 39-52.
- [9] Shareefuddin M, Rao U V S, Reddy K N, *et al.* Ionic conductivity of doped potassium yttrium fluoride [J]. *Cryst Res Technol*, 1990, 25: 278-282.
- [10] Flerov I N, Gorev M V, Aleksandrov K S, *et al.* Ferroelastic phase transition in fluorides with cryolite and elpasolite structures [J]. *Mat Sci Eng*, 1998, 24: 81-85.
- [11] Lepouter S, Boyer D, Pordevin A, *et al.* Structure investigations of sol gel-derived LiYF_4 and LiGdF_4 powders [J]. *J Solid State Chem*, 2007, 11: 3049-3057.
- [12] GroB U, Rüdiger S, Kemnitz E. Alkaline earth fluorides and their complexes: A sol-gel fluorination study [J]. *Solid State Sci*, 2007, 9: 838-842.
- [13] Yue Y C, Hu Z G, Chen C T. Flux growth of $\text{BaAl-BO}_3\text{F}_2$ crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310: 1264-1267.
- [14] Wangkiyn B M. Flux growth crystals of some transition metal fluorides Part1 [J]. *J Mater Sci*, 1975, 1487-1493.
- [15] Wang X, Zhuang J, Peng Q, *et al.* Hydrothermal synthesis of rare-earth nanocrystals [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45: 6661-6665.
- [16] Hua R N, Jia Z H, Xie D M, *et al.* Synthesis of the complex fluoride LiBaF_3 through a solvothermal process [J]. *Chinese Chem Lett*, 2002, 13: 1021-1024.
- [17] Zeng J H, Su J, Li Z H. Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF_4 : Yb, Er phosphors of controlled size and morphology [J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 2113-2119.
- [18] Jia Z H, Su H Q, Feng S H, *et al.* Mild hydrothermal synthesis and optical properties of the complex fluoride KMgF_3 doped with Eu [J]. *Chinese Chem Lett*, 2011, 12: 1047-1050.
- [19] Liu X T, Zhang Y L, Shi C S, *et al.* Hydrothermal synthesis and luminescent properties of BaBeF_4 : RE (RE = Eu, Tb) [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 2167-2174.
- [20] Zhao C Y, Feng S H, Xu R R, *et al.* Hydrothermal synthesis and lanthanide of complex fluoride, LiYF_4 , KYF_4 and BaBeF_4 under conditions [J]. *Chem Commun*, 1997, 10: 945-946.
- [21] He L J, Yuan H M, Huang K K, *et al.* Hydrothermal synthesis, structure, and magnetic properties of $(\text{NH}_4)_2\text{NaVF}_6$ and Na_3VF_6 [J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 2208-2212.
- [22] Richard J G, Chiu C T, Julia E P, *et al.* Crystallographic, magnetic and dielectric studies of the potential multiferroic cryolite $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ [J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13: 953-958.
- [23] Bukovec P, Bukovec N, Demšar A. Thermal analysis of complex fluorides [J]. *J Therm Anal*, 1990, 36: 1751-1760.

Hydrothermal Synthesis, Characterization and Magnetic Studies of Cryolite-type Fluoride Na_3FeF_6

HE Li-jie¹, ZHANG Dong², FENG Shou-hua³, CHEN Gang², ZOU Bo²

(1. Yingkou University Zone, Yingkou 115000, China;

2. College of Physics/State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: The cryolite-type fluorides Na_3FeF_6 was successfully synthesized under mild hydrothermal condition. The structures of the compound was determined by means of powder X-ray diffraction analysis. Na_3FeF_6 has a monoclinic structure with lattice parameter $a = 5.513 \text{ \AA}$, $b = 5.728 \text{ \AA}$, $c = 7.964 \text{ \AA}$. The compound was further characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetric, differential thermal analysis. The variable temperature magnetic susceptibility of the compound was characterized and the result showed that the magnetic ordering was related to the crystallographic features and isolated magnetic unit with the temperature decreasing.

Keywords: Hydrothermal; Fluoride; Cryolite-type; Magnetic property

(编辑: 房威)

声 明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。如不同意,请在来稿时说明。

《材料开发与应用》编辑部