



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目： 新型二维层状铜磷酸盐氟化物的合成与表征
作者： 刘宇，裴大婷
收稿日期： 2018-04-04
网络首发日期： 2018-06-12
引用格式： 刘宇，裴大婷. 新型二维层状铜磷酸盐氟化物的合成与表征. 厦门大学学报(自然科学版). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20180612.0935.004.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

新型二维层状铜磷酸盐氟化物的合成与表征

刘宇[✉], 裴大婷

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

[✉]通信作者 2579997045@qq.com

摘要 采用改良的氟水热法, 以磷酸为溶剂合成了一种新型的二维层状铜磷酸盐氟化物 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$, 并通过粉末 X 射线衍射、单晶 X 射线衍射、能谱分析、红外光谱分析、热分析和磁性分析等方法对该化合物的晶体结构、化学成分、官能团、热稳定性和磁学性能等进行了表征。结果表明, 在该化合物中, $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体由焦磷酸根 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 相互连接起来形成一个平行于 (100) 面的二维 CuPOF 层, 层中邻近的磁性 Cu^{2+} 之间具有很强的反铁磁相互作用。此外, 由于该化合物中二聚体型结构的 Cu^{2+} 之间无法形成自旋阻挫, 以阻止其自旋的有序排列, 在低温时该化合物发生了长程反铁磁有序。

关键词 水热法; 晶体结构; 磁性; 铜磷酸盐

中图分类号 O 743+.3

文献标志码 文献标志码: A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201804004

Synthesis and Characterization of the New Two-dimensional Layered Copper Phosphate Fluoride

LIU Yu[✉], PEI Dating

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In this paper, by a modified fluoro-hydrothermal method, a new two-dimensional copper phosphate fluoride $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ was synthesized with phosphoric acid as solvent, and the compounds were characterized by powder X-ray diffraction, single crystal X-ray diffraction, energy dispersion spectrum analysis, infrared spectroscopy analysis, thermal analysis and magnetic analysis. In the structure of the compound, the $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ dimers are linked together by $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ pyrophosphates forming a two-dimensional layer parallel to (100), and the Na^+ ions were filled in the middle of two adjacent layers. Magnetic analyses show that due to the absence of spin frustration and the ordered arrangement of spin cannot be prevented, the magnetic susceptibility of the title compound has a long range anti-ferromagnetic order at low temperature.

Key words hydrothermal method; crystal structure; magnetic; copper phosphate

过渡金属磷酸盐是一种重要的无机多功能材料, 由于结合了过渡金属元素良好的物理化学性能和磷酸盐框架很强的可塑性, 在光学^[1]、电学^[2, 3]和磁学^[4, 5]等方面有着非常重要的研究和应用价值。如以 $\text{KTP}(\text{KTiOPO}_4)$ ^[6] 为代表的磷酸盐非线性光学晶体, 具有很大的非线性系数和优良的光透过性, 在固态激光器件中有着非常重要的应用。以橄榄石型的 LiFePO_4 ^[7] 为代表的磷酸盐锂离子电池正极材料, 成本低廉、稳定性好、循环性能久、比容量大且污染小, 已逐步取代了传统的钴酸锂正极材料, 目前正广泛应用于电动汽车等行业中。

铜磷酸盐作为过渡金属磷酸盐的一个重要分支, 由于铜离子只有一个未成对电子, 易于对其磁性系统进行建模和理论计算, 且还具有许多奇特的磁学性能, 在磁学, 尤其是在低维量子磁性方面^[8], 越来越受到研究者的关注。如科学家发现具有一维链状结构的 $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ^[9] 是仅含一种单一价态的金属离子的亚铁磁材料^[10], 而亚铁磁性的产生多是因为磁体中存在异种金属离子或不同价态的同种金属离子, 由于它们的自旋磁矩大小不等, 当这些自旋磁矩反平行排列时, 有部分的自旋磁矩无法抵

消。低维量子磁性是当今凝聚态物理学和材料化学的一个重要的前沿领域^[11-14],与高温超导^[15]和自旋液体^[16]等凝聚态物理学的热点研究方向密切相关。因此倘若能合成新的低维结构的铜磷酸盐,不仅能丰富铜磷酸盐的结构体系,还可为低维量子磁性的研究提供新的结构模型。

由于 F^- 可以对化合物的框架结构进行“裁剪”,降低化合物的结构维度^[17],将其引入到铜磷酸盐的框架中,形成铜磷酸盐氟化物,有可能获得低维结构的铜磷酸盐。然而相对于一般的铜磷酸盐来说,铜磷酸盐氟化物的合成条件十分苛刻。目前 ICSD 数据库(无机晶体学数据库)中铜磷酸盐化合物已有约 380 个,但铜磷酸盐氟化物仅有 18 个。

本研究通过改良的氟水热法,合成了一个新的二维层状结构的铜磷酸盐氟化物 $Na_2Cu_2F_2[P_2O_7]$,并采用粉末 X 射线衍射(PXRD)、单晶 X 射线衍射(单晶 XRD)、能谱(EDS)、红外光谱(IR)、热重-示差扫描量热(TG-DSC)和变温磁化率等分析方法,对其结构、化学成分、官能团、热稳定性和磁性等进行研究。

1 合成与表征

1.1 试剂

二水合氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$)、二水合氟化钠($NaF \cdot 2H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)、85%(质量分数,下同)磷酸(H_3PO_4),均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 合成方法

先将 $NaF \cdot 2H_2O$ (0.20 g, 2.56 mmol) 和 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.40 g, 2.35 mmol) 溶解在 1 mL 85%(质量分数)的 H_3PO_4 (14.6 mmol) 中,然后将其转移到 25 mL 的聚四氟乙烯内衬中,再加入 NaOH (0.2 g, 5.00 mmol) 调节 pH 值为 2。不需搅拌,将装好原料的内衬放入不锈钢反应釜中,再将反应釜置于 240 °C 的恒温干燥箱中反应 7 d。反应结束后将反应釜取出放在空气中自然冷却,产物经去离子水清洗后即可得到大量的蓝色块状晶体。

1.3 样品表征方法

在偏光显微镜下仔细挑选一颗表面光滑,透光度好,大小合适(约为 $0.40 \text{ mm} \times 0.31 \text{ mm} \times 0.12 \text{ mm}$) 的完整单晶体,用于单晶 XRD 测定其晶体结构。实验通过 Bruker SMART APEX CCD 单晶 X 射线衍射仪($\lambda = 0.071\ 073 \text{ nm}$, Mo 靶,石墨单色器)采集衍射数据,测试的温度为 203 K,工作电压为 45 kV,工作电流为 30 mA,衍射角 θ 的测试范围为 $2.63^\circ \sim 28.69^\circ$ 。获得的衍射数据采用直接法解析晶体结构,再通过 SHELXL^[18] 程序和全矩阵最小二乘法对晶体结构进行精修。

在光学显微镜下挑出一部分质量较好的晶体,研磨成粉末,通过 Bruker D8 Advance PXRD 仪($\lambda = 0.154\ 056 \text{ nm}$, Cu 靶, Ni 单色器)进行 PXRD 测试,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA, 2θ 角的测试范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 。

在光学显微镜下仔细挑选一颗表面无明显杂质的晶体,然后通过 SU-70 场发射扫描电子显微镜配备的能谱仪进行 EDS 测试,工作电压为 20 kV。

在 Thermo Scientific Nicolet iS10 傅里叶变换-红外(FT-IR)光谱仪上采用 KBr 压片法和衰减全反射法(ATR)测定晶体的红外光谱,测试范围分别为 $4\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $4\ 000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 SDT Q600 V20.9 Build 20 TG-DSC 仪,在 N_2 气氛下测试晶体的热稳定性,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为 $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

采用 Quantum Design MPMS XL-7 SQUID 磁性测量仪,在 $H = 1000 \text{ Oe}$ 的磁场下,对晶体进行变温磁化率($\chi-T$)的测试,测试温度范围为 $2 \sim 300 \text{ K}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成分析

在该化合物的合成过程中,NaOH 的用量是影响晶体合成的关键因素。若其用量大于 0.22 g,保持其他反应条件不变,无任何晶体生成;若其用量低于 0.15 g,所得固态产物主要是 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$

晶体。此外，加热时间也是一个重要的影响因素，如果加热时间小于 5 d，则产物是蓝色透明的溶液，而当加热时间超过 9 d 时，产物变成块状固体，均无法获得目标产物。

2.2 晶体结构分析

通过 Bruker SMART APEX CCD 单晶 X 射线衍射仪采集到的总衍射强度数据 2011 个，其中独立衍射点 836 个 ($R_{\text{int}} = 0.027$)，符合 $I > 2\sigma(I)$ 的独立衍射点 775 个。衍射数据经过结构精修可以得到以下的晶体学参数：所得晶体的化学式为 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ ，属于单斜晶系，空间群为 $C2/m$ (No.12)，残差因子 $R_1[I > 2\sigma(I)] = 0.035$ ， $wR_2(\text{all}) = 0.104$ ，拟合优度 $S = 1.08$ ，相关晶体结构数据详见表 1。为了验证由单晶 XRD 确定的该化合物晶体结构的正确性，对该化合物的单晶解析结果进行键价计算（键价总和，Bond Valence Sum, BVS）^[19]，结果如表 2 所示。由表 2 可知，该化合物中 Na、Cu、P、O、F 的 BVS 计算结果与它们的理论价态十分接近，该结果进一步证明了晶体结构的合理性。

$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体的 PXRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知，该化合物的实测 PXRD 谱图（图 1-a）与根据单晶 XRD 数据计算获得的理论 PXRD 图谱（图 1-b）相一致，进一步证明其晶体结构是正确的，且用作分析的样品纯度很高，可用作后续的红外、TG-DSC 等测试。

表1 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的晶体学数据
Tab.1 The crystal data of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

化学式	$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$
摩尔质量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	385.00
晶系，空间群	Monoclinic, $C2/m$ (No.12)
a/nm	1.571 ± 0.001
b/nm	0.4727 ± 0.0004
c/nm	0.9491 ± 0.0007
$\beta/(\circ)$	99.742 ± 0.009
晶胞体积/ nm^3 , Z	0.6946 ± 0.0009 , 4
$F(000)$, μ/mm^{-1}	736, 6.76
衍射源，波长/nm，温度/K	Mo K α , 0.071073, 203
R_{int} , $R_1[I > 2\sigma(I)]$, $wR_2(\text{all})$	0.027, 0.035, 0.104
S	1.08
独立衍射点数	836
独立衍射点数 [$I > 2\sigma(I)$]	775
残余电子密度/ $(10^{-3} \text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	0.86/-0.87

表2 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的BVS结果
Tab.2 The Bond valence Sum of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

原子	P1	Cu1	Na1	BVS
O1	1.385	0.245	0.156+0.155	1.941
O2	1.291	0.525	0.176+0.103	2.095
O3	1.169	0.455+0.439		2.063
O4	0.972($\times 2$)			1.944
F1		0.480	0.214+0.114+0.076+0.045	0.929
BVS	4.817	2.144	1.039	

注：($\times n$)用于行的加和（即阴离子的 BVS）

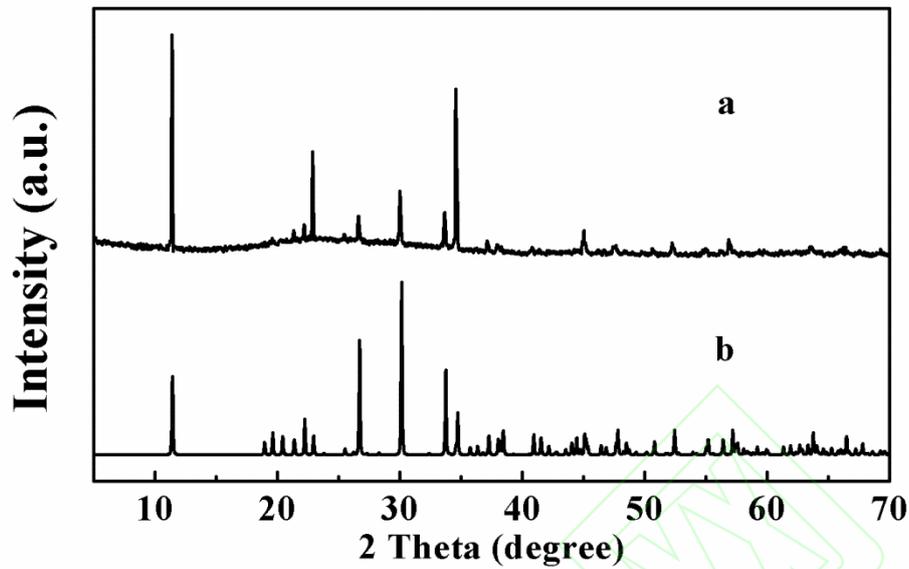


图 1 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的实测 XRD 谱图 (a) 和理论 XRD 谱图 (b)

Fig.1 The measured XRD pattern (a) and theoretical calculated XRD pattern (b) of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

2.3 晶体结构描述

根据单晶解析结果, 利用 Diamond 软件画出 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的非对称结构单元图和晶体结构图, 结果如图 2 和图 3 所示。

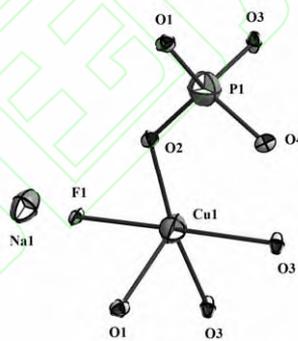


图 2 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的非对称结构单元

Fig.2 The asymmetric unit of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

由图 2 可知, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的最小不对称单元中有 8 个独立的原子位置, 其中 4 个独立的原子位置上是 O 原子, 而 Na 原子、Cu 原子、P 原子和 F 原子各自仅占一个独立的原子位置。其中, Cu 原子与 3 个与其位于同一平面的 O 原子、1 个与其位于同一平面的 F 原子和 1 个长轴方向的 O 原子配位, 形成一个扭曲的 $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{F})\text{O}]$ 四角单锥, $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{F})\text{O}]$ 中 Cu-O 键的键长范围为 0.191 7~0.219 7 nm, 平均 Cu-O 键长 $d_{\text{av}}[\text{Cu}-\text{O}] = 0.201 7$ nm, Cu-F 键的键长为 0.187 2 nm。P 原子与 4 个 O 原子配位, 形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体, $[\text{PO}_4]$ 中 P-O 键的键长范围为 0.148 4~0.161 5 nm, 平均键长 $d_{\text{av}}[\text{P}-\text{O}] = 0.153 8$ nm, 位于 P-O 键长的正常范围内。

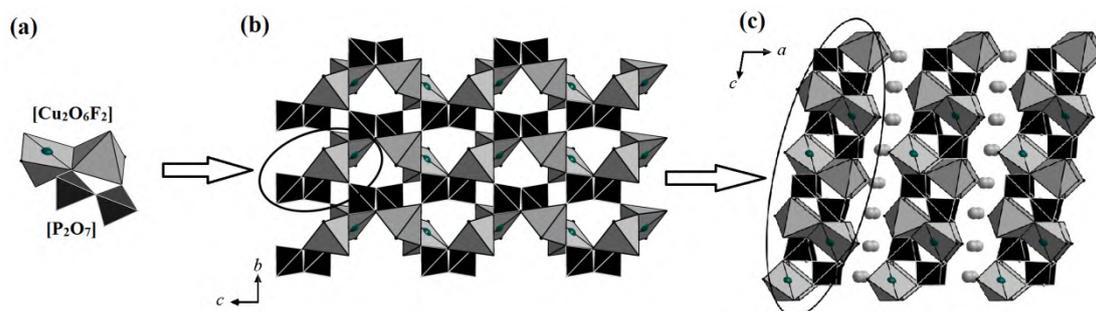


图 3 : $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的晶体结构
Fig.3 The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

由图 3 可知,在 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的晶体结构中, $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{F})\text{O}]$ 四角单锥之间通过共棱连接,形成了一个 $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体,二聚体中 2 个 $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{F})\text{O}]$ 四角单锥的锥顶指向相反, Cu 原子之间的距离为 0.297 3 nm。 $[\text{PO}_4]$ 四面体之间通过共角顶相连,形成焦磷酸根 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 。 $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体和与之双齿相连的 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 组成晶体结构的基本结构单元,如图 3(a)所示。每个 $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体通过 6 个顶点与周围 4 个 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 共角顶相连,其中 2 个为双齿相连,2 个为单齿相连,剩余的 2 个角顶为 F 原子。每个 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 也通过 6 个顶点与周围 4 个 $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体共角顶相连,其中 2 个为双齿相连, $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体和 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 交替连接形成了平行于 (100) 平面的 CuPOF 层,如图 3(b)所示。 Na^+ 占据了层与层之间的位置,分别与 4 个 O (平均键长 $d_{\text{av}}[\text{Na}-\text{O}] = 0.2514 \text{ nm}$) 和 4 个 F (平均键长 $d_{\text{av}}[\text{Na}-\text{F}] = 0.2546 \text{ nm}$) 配位,连接了相邻的 2 个 CuPOF 层,起到保持化合物结构的稳定性和价态平衡的作用,如图 3(c)所示。

2.4 晶体的化学成分分析

通过能谱仪对 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的化学成分进行分析,所得 EDS 谱图如图 4 所示。可观察到该化合物含 Na, Cu, P, O, F 5 种元素,与单晶 XRD 确定的该化合物化学成分相一致,表明该化合物中存在 F 元素,且其单晶解析的结果是合理的。

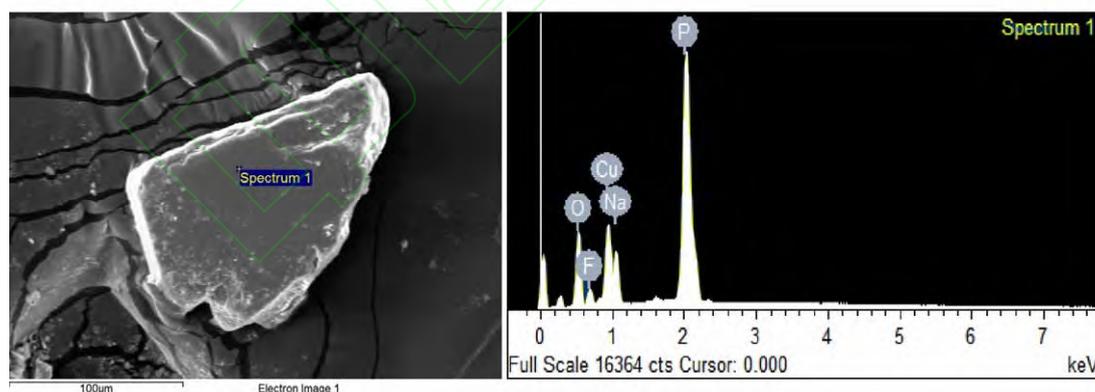


图 4 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的 EDS 谱图
Fig.4 The EDS spectra of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

2.5 晶体的红外光谱分析

采用 KBr 压片透射法和衰减全反射法对 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 进行红外光谱分析,所得 IR 谱图如图 5 所示。由图 5 可知,在 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体的红外光谱中未观察到羟基的红外吸收峰^[20],这与单晶 XRD 的分析结果一致,表明该化合物的结构中 F 元素不存在羟基的部分取代。

理论上焦磷酸根 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 的红外振动模式包括以下几种模式: PO_4^{3-} 的反对称的伸缩振动 (ν_{as})、

对称伸缩振动 (ν_s)、反对称弯曲振动 (δ_{as})、对称弯曲振动 (δ_s) 以及 P-O-P 的对称伸缩振动^[21-23]。图 3-a (图 3-b) 中 1214 cm^{-1} (1210 cm^{-1})、 1173 cm^{-1} (1170 cm^{-1}) 和 1095 cm^{-1} (1093 cm^{-1}) 处的吸收峰归属于 $\nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})$, 988 cm^{-1} (982 cm^{-1}) 和 888 cm^{-1} (883 cm^{-1}) 处的吸收峰归属于 $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$, 756 cm^{-1} (754 cm^{-1}) 处的吸收峰归属于 $\nu_s(\text{P-O-P})$, 631 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\delta_{as}(\text{PO}_4^{3-})$ 。 756 cm^{-1} (754 cm^{-1}) 处的吸收峰是 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 的特征吸收峰^[24], 它证实了该化合物的晶体结构中存在 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 官能团, 同时也进一步证实了该化合物晶体结构的正确性。

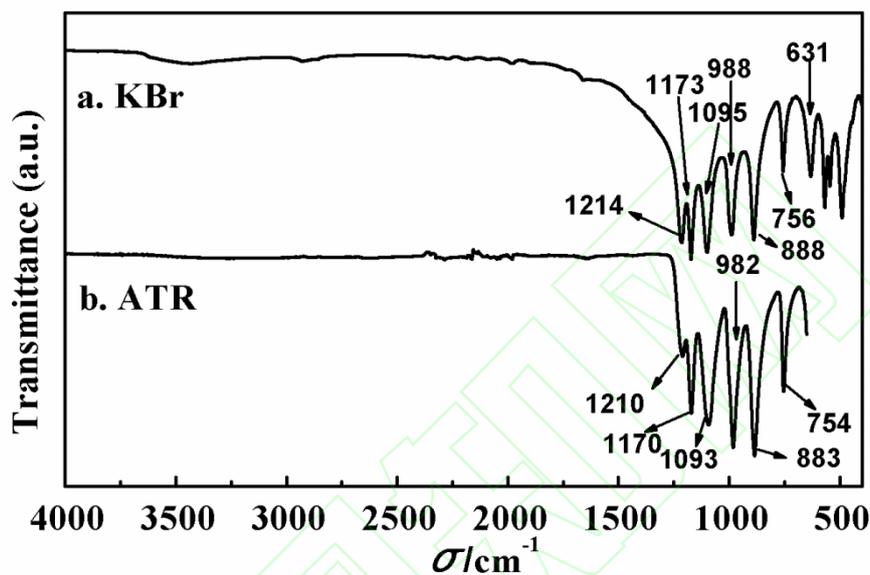


图 5 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的 FT-IR 谱图
Fig.5 The FT-IR spectra of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

2.6 晶体的热分析

$\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的 TG-DSC 谱图如图 6 所示。从 TG 曲线上可以看出, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体有 2 个不同的失重过程。低于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着温度的升高, 该化合物失重十分缓慢, 共失重约 0.6%。该部分失重可能为样品表面的吸附水, 虽然样品已经在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下烘干了 48 h, 但由于样品颗粒较小, 比表面积较大, 空气中的水分较容易吸附在样品表面, 且很难完全除去。在 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 随着温度的升高, 该化合物迅速失重, 共失重约 5.0%, 相应的, 在 DSC 曲线中也出现了向下的吸热峰。这部分失重可能是由于 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体中 F 元素逸出造成的, 表明在高温下化合物中的 F 元素逐渐释放。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 该化合物的热重产物已变为玻璃态, 并牢牢的吸附在氧化铝坩埚的内壁上, 无法对其进行分析测试。

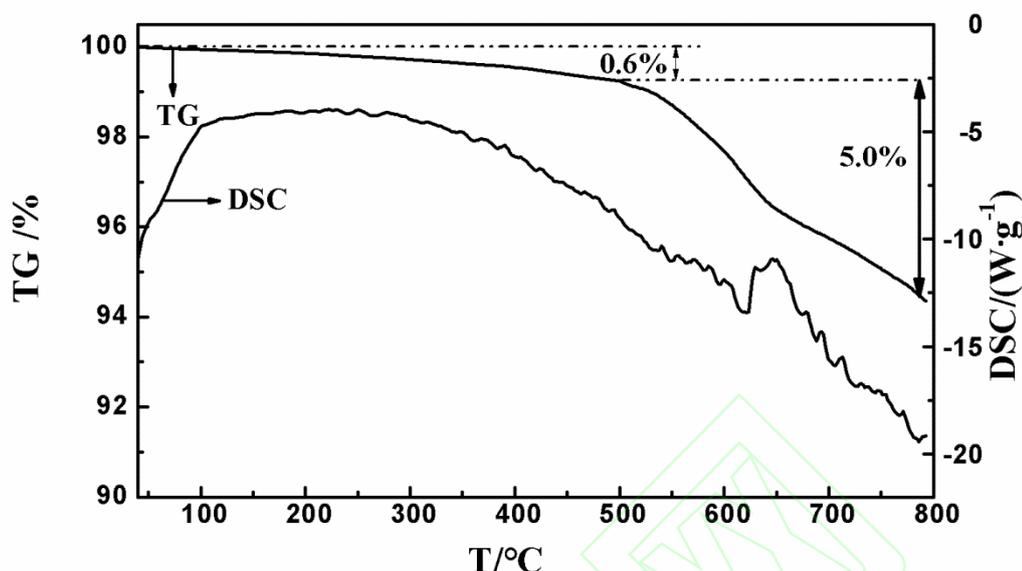


图 6 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的 TG-DSC 谱图
Fig.6 The TG-DSC spectra of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

2.7 晶体的磁性分析

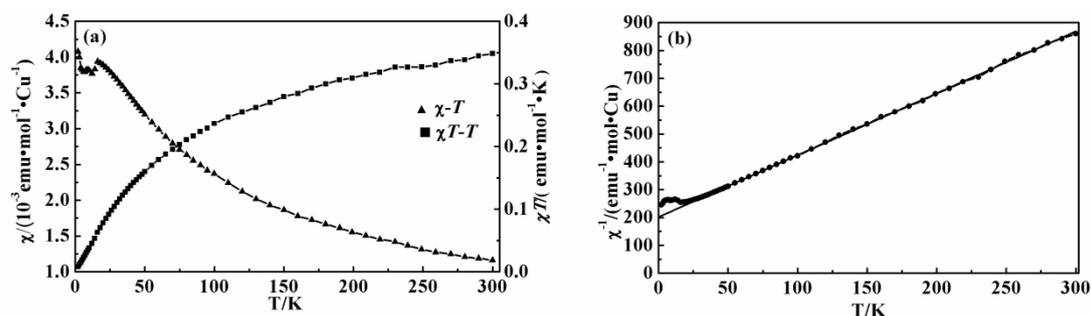
图 7 为化合物 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的 χ - T 曲线、 χT - T 曲线和 χ^{-1} - T 曲线。从图 7 可以看出, 在 20~300 K 的温度范围内, 随着温度的下降, $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体的磁化率 χ 单调增加、 χT 值则单调减小, 且磁化率符合居里-外斯定律 $\chi = C/(T-\theta_{\text{CW}})$ 。对此温度范围内的 χ^{-1} - T 曲线进行线性拟合, 结果显示该化合物的居里常数 $C = 0.448 \text{ emu K/mol}$, 外斯温度 $\theta_{\text{CW}} = -91.1 \text{ K}$ 。较大负值的外斯温度以及 χT 值随着温度下降单调减小的结果表明该化合物中 Cu^{2+} 之间的交换相互作用为反铁磁, 相邻的 Cu^{2+} 的自旋方向相反。但由于此时的温度仍在奈尔温度以上, 存在较强的热扰动的影响, Cu^{2+} 的自旋反向作用被削弱, 导致在此温度范围内 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体的磁化行为与顺磁体相同。由居里常数可计算该化合物中 Cu^{2+} 的有效磁矩为 $1.89 \mu_{\text{B}}$, 略高于 Cu^{2+} 的理论有效磁矩 ($1.73 \mu_{\text{B}}$), 超出的部分可能是体系中 Cu^{2+} 的自旋轨道磁矩。

当温度低于 20 K 时, 随着温度的下降, χ 值急剧减小, 表明该化合物的磁化率发生了长程反铁磁有序^[25], 使得 χ - T 曲线在 $T = 20 \text{ K}$ 出现极大值, 且 $T_{\text{N}} = 20 \text{ K}$ 即为此化合物的奈尔温度。当温度低于奈尔温度时, 邻近的铜离子的反铁磁作用超过热扰动的影响, 导致 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 晶体的磁化率急剧减小。

对于二维自旋体系来说, 磁有序行为由量子涨落和热涨落之间的竞争决定^[26]。若是化合物结构中磁性离子的自旋网格存在几何阻挫^[27-29], 强烈量子自旋涨落的作用会使长程有序的基态无法形成, 反之, 反铁磁有序就有可能克服量子涨落而出现。如在具有二维 kagome 结构的 Kapellasite ($\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$)^[30] 反铁磁矿物中, 由于 Cu^{2+} 围成了三角形的二维自旋网格, 此时自旋不能满足同时反向平行, 形成了强烈的几何阻挫, 强烈的抑制了该化合物的磁有序。

根据 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的晶体结构可知, 磁性 Cu^{2+} 之间通过共棱连接形成了一个二聚体。由于二聚体的取向相反(图 3), Cu^{2+} 的自旋可以反向抵消, 无法形成几何阻挫, 使得该化合物的反铁磁有序能够克服量子涨落而出现。

温度低于 12 K 时, 随着温度的下降, χ 值继续增加, 这可能是由于用作磁性分析的样品中存在微量的顺磁性杂质。



(a) $H = 1000$ Oe 时的 χ - T 曲线 () 和 χT - T 曲线 () ; (b) $H = 1000$ Oe 时的 χ^{-1} - T 曲线。

图 7 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 的磁性曲线

Fig.7 The magnetic curve of $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$

3 结 论

本研究采用改良的氟水热法,成功合成了一个为数不多的具有二维层状结构的新型碱金属铜磷酸盐氟化物 $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{F}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$ 。结构分析表明,在该化合物的晶体结构中, $[\text{Cu}_2\text{O}_6\text{F}_2]$ 二聚体通过与周围的焦磷酸根 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 交替相连形成了平行于(100)面的二维层。 Na^+ 填充在相邻的二维层之间,以维持该化合物层状结构的稳定性。 F^- 以端基原子的形式与 Cu 原子配位,且不再其它的 Cu 原子或者 P 原子配位,在化合物的结构中起着一定的“裁剪”的作用,这也是该化合物呈现低维结构的一个重要原因。磁性分析表明,该化合物是一个新的二维反铁磁化合物,磁化率在低温时克服了量子涨落的影响,发生了长程反铁磁有序,可作为研究低维量子磁性的候选材料。

参考文献:

- [1] BIERLEIN J D, ARWEILER C B. Electrooptic and dielectric-properties of KTiOPO_4 [J]. Applied Physics Letters, 1986, 49(15): 917-919.
- [2] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [3] HERLE P S, ELLIS B, COOMBS N, et al. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates[J]. Nature Materials, 2004, 3(3): 147-152.
- [4] MASPOCH D, RUIZ-MOLINA D, VECIANA J. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36(5): 770-818.
- [5] GUILLOU N, GAO Q, FORSTER P M, et al. Nickel(II) phosphate VSB-5: a magnetic nanoporous hydrogenation catalyst with 24-ring tunnels[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2001, 40(15): 2831-2834.
- [6] ROTH M, TSEITLIN M, ANGERT N. Composition-dependent electro-optic and nonlinear optical properties of KTP-family crystals[J]. Optical Materials, 2006, 28(1/2): 71-76.
- [7] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates[J]. Electrochemical And Solid State Letters, 2001, 4(10): A170-A172.
- [8] YANG M, CUI M Y, ZHANG S Y, et al. Two $S = 1/2$ one-dimensional barium copper phosphates showing antiferromagnetic and ferromagnetic intrachain interactions[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(8): 3319-3326.
- [9] ANDERSON J B, KOSTINER E, RUSZALA F A. The crystal-structure of $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1981, 39(1): 29-34.
- [10] DRILLON M, BELAICHE M, LEGOLL P, et al. 1D ferrimagnetism in copper(II) trimeric chains - specific-heat and magnetic-behavior of $\text{A}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ with $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ [J]. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, 1993, 128(1/2): 83-92.
- [11] SIMIZU S, FRIEDBERG S A, HAYRI E A, et al. Low-dimensional magnetism in the high- T_c superconductor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ heat-capacity study[J]. Physical Review B, 1987, 36(13): 7129-7132.
- [12] PAUKOV I V, POPOVA M N, KLAMUT J. Low-dimensional magnetism in $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ compounds[J]. Physics Letters A, 1994, 189(1/2): 103-108.
- [13] ISHII R, GAUTREAUX D, ONUMA K, et al. Low-dimensional structure and magnetism of the quantum antiferromagnet $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$ and the structure of $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(20): 7055-7061.
- [14] KARMAKAR D, YAKHMI J V. Spin interactions in mineral libethenite series: evolution of low-dimensional magnetism[J]. Journal of Physics-Condensed Matter, 2012, 24(43): 436003-436011.
- [15] ZOU Z AND ERSON P W. Neutral fermion, charge-e boson excitations in the resonating-valence-bond state and superconductivity in La_2CuO_4 -based compounds[J]. Physical Review B, 1988, 37(1): 627-630.
- [16] LEE S H, KIKUCHI H, QIU Y, et al. Quantum-spin-liquid states in the two-dimensional Kagome antiferromagnets $\text{Zn}_x\text{Cu}_{4-x}(\text{OD})_6\text{Cl}_2$ [J]. Nature Materials, 2007, 6(11): 853-857.
- [17] ZHAO L, LIU W, LIU S, et al. The first anhydrous metal fluorosulfate $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{F}_2$ with layered structure prepared via the interesting "tailor" role of fluorine ions based on $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ [J]. Inorganica Chimica Acta, 2015, 438:191-195.
- [18] SHELDRICK G M. A short history of SHELX[J]. Acta Crystallographica Section A, 2008, 64:112-122.
- [19] BRESE N E, O'KEEFE M. Bond-valence parameters for solids[J]. Acta Crystallographica, 2010, 47(2): 192-197.
- [20] ZHOU Y, HUANG Y X, PAN Y, et al. Single-crystal microtubes of a novel apatite-type compound, $(\text{Na}_{2.5}\text{Bi}_{2.5})(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$, with well-faceted hexagonal cross sections[J]. Crystengcomm, 2009, 11(9): 1863-1867.

- [21] HANUZA J, JEŽ, OWSKA-TRZEBIATOWSKA B, et al. Normal coordinate analysis of M_2O_7 systems with C_{2v} symmetry (pyrophosphates and -arsenates) intramolecular forces in a urey-bradley-shimanouchi force field[J]. Journal Of Molecular Structure, 1972, 13(3): 391-403.
- [22] IDRISSE M S, RGHIOU L, NEJJAR R, et al. Vibration spectra of monoclinic diphosphates with formula AMP_2O_7 [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(8/9): 2043-2052.
- [23] BIH H, SAADOUNE I, EHRENBERG H, et al. Crystal structure, magnetic and infrared spectroscopy studies of the $LiCr_xFe_{1-y}P_2O_7$ solid solution[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(4): 821-826.
- [24] BROUZI K, ENNACIRI A, HARCHARRAS M, et al. Structure and vibrational spectra of a new trihydrate diphosphate, $MnNH_4NaP_2O_7 \cdot 3H_2O$ [J]. Journal Of Raman Spectroscopy, 2004, 35: 41-46.
- [25] KAGEYAMA H, ONIZUKA K, YAMAUCHI T, et al. Anomalous magnetizations in single crystalline $SrCu_2(BO_3)_2$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1999, 68(6): 1821-1823.
- [26] TANG Y, PENG C, GUO W, et al. Octa-Kagome lattice compounds showing quantum critical behaviors: spin gap ground state versus antiferromagnetic ordering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(40): 14057-14060.
- [27] SUN W, HUANG Y X, PAN Y, et al. Synthesis and magnetic properties of centennialite: a new $S = 1/2$ Kagomé antiferromagnet and comparison with herbertsmithite and kapellasite[J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2016, 43(2): 127-136.
- [28] PUPHAL P, BOLTE M, SHEPTYAKOV D, et al. Strong magnetic frustration in $Y_3Cu_9(OH)_{19}Cl_8$: a distorted Kagome antiferromagnet[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(10): 2629-2635
- [29] SUN W, HUANG Y X, NOKHRIN S, et al. Perfect Kagomé lattice in $YCu_3(OH)_6Cl_3$: A new candidate for the quantum spin liquid state[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(37): 8772-8777
- [30] RIGOL M, SINGH R R. Magnetic susceptibility of the Kagome antiferromagnet $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ [J]. Physical Review Letters, 2007, 98(20): 207204.