铁酸镁超微粒子的制备及结构特征^{*}

高志明 吴通好 彭少逸

(吉林大学化学系, 长春 130023)

摘要 采用两种方法制得了尖晶石结构纯相 MgFe_2O_4 样品. Moessbauer 分析发现, 一种样品表现出了完全的超顺磁性, 另一种表现出了部分超顺磁性. 这揭示出了样品具有很小的粒子尺度. 首次在实验上发现了 MgFe_2O_4 IR- V_2 谱带的劈裂现象, 报导了拉曼光谱. 通过 ESR 分析, 进一步揭示了两样品的结构特征, 并讨论了性质之间的相关性.

关键词: 超微粒子, 铁酸镁, ESR, IR, Moessbauer 谱

近年来, 超微粒子由于其独特的物理化学性质引起了人们极大的关注. 但是, 到目前为止, 该领域的研究主要集中在单一金属组份的氧化物和硫化物上, 对多元金属复合氧化物超微粒子则报导较少. 原因可能是, (1) 超微细化本身就是一件比较困难的事情; (2) 制备不含杂相的纯相多元金属复合氧化物也是一件不容易的事情, 因为制备过程中多元组份金属的偏析很容易发生, 导致杂相生成. 然而, 多元金属复合氧化物具有许多优良的性质, 含铁的复合金属氧化物就是其中比较重要的一类. 因此, 本工作制得了两种纯相尖晶石结构铁酸镁超微粒子, 进行了一系列结构分析, 发现了一些新的结果.

1 实验部分

1.1 样品的制备

以分析纯硝酸铁和硝酸镁为原料, $n(\text{Fe}^{3+})/n(\text{Mg}^{2+})=2.0$. 一种方法是采用改进的柠檬酸络合分解法. 柠檬酸的量(摩尔)是各金属离子总量的三倍. 控制加热分解, 使 NO_2 稳速放出, 最后得到柠檬酸盐干粉. 在隔绝空气情况下缓慢地完全炭化后, 500°C 空气中焙烧一小时. 所得粉末样品记为 C 型-样品. 另一方法是, 在室温搅拌情况下, 将硝酸铁和硝酸镁的混合水溶液缓慢加入含氨水的 $\text{pH}=12$ 的碱液中, 静置过夜, 离心过滤, 充分水洗至中性. 干燥后, 也在空气中 500°C 焙烧一小时. 该粉末样品记为 B 型-样品.

1.2 物相及结构分析

X 射线衍射分析是在日本理学 D/MAX-rA 转靶 X 光机上进行. 管压 50kV, 管流 150mA, Cu 靶, 石墨单色器, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.

穆斯堡尔谱测定在 OXFORD MS-500 型加速穆斯堡尔谱仪上完成. 测定条件是, 室温、大气压下(空气中)、无外磁场. 所用放射源为 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$, 样品厚度 $20\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\alpha\text{-Fe}$ 做速度定标.

1994-05-16 收到初稿. 1994-07-04 收到修改稿. 联系人: 高志明. * 归国留学人员基金资助项目

Far-IR 光谱测定在 Nicolet 5PC FT-IR 光谱仪上完成. 样品掺 CsI 压片. 扫描范围 $300\sim800\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} . Raman 光谱在 RAMANOR HG2S 拉曼光谱仪上测定. Ar^+ 激光功率 200mW , 激光线 488.0nm . 狭缝 300 , 扫描速度 1 , 采样时间 1×10^6 , 累加三次. 位移范围 $300\sim900\text{cm}^{-1}$. 测试都在室温下进行.

ESR 分析在 BRUKER ER200D ESR 谱仪上进行. X 波段调制频率为 100kHz , 调制幅度 1.25G , 中心磁场 3201G , 扫描宽度 $\pm3000\text{G}$. 测试分为室温和液氮温度两种情况.

2 结果与讨论

2.1 物相组成与粒径分布

B 型 - 样品和 C 型 - 样品的 XRD 谱示于图 1. 通过与标准谱图比较, 发现 B、C 两样品都是具有尖晶石结构的纯相 MgFe_2O_4 . 但是, 二者比较, B 型 - MgFe_2O_4 的衍射峰较弱, 半峰宽较宽. 我们知道, 一般来说, 有两种原因可导致这种情况发生. 一是样品结晶度较差, 即原子排布结构规则性较差; 另一个原因是样品的一次粒子尺寸很小. 为了进一步测定粒子大小和分布, 对两样品进行了透射电子显微镜 (TEM) 观察. 由于 MgFe_2O_4 室温下具有亚铁磁性, 分散制样时容易发生聚集现象. 但是, 仍然能够断定两样品的粒径 (一次粒子) 都在 20.0nm 以下. 另外, 对含 Fe 的磁性物质, 如果其粒径小于一定尺度, Fe(III) 的穆斯堡尔谱将会出现超顺磁现象. 即由正常的 Zeeman 六线谱变成双线谱. 因此, 又进行了穆斯堡尔谱分析. 测得的穆斯堡尔谱示于图 2 中. 可见, B 型 - MgFe_2O_4 产生了完全的超顺磁现象, C 型 - MgFe_2O_4 表现出了部分超顺磁性. 图 2 中的实线是使用最小二乘法由计算机拟合得到的. 通过峰面积比计算求得 C 型 - MgFe_2O_4 中超顺磁相占总样品的 9.4% . 另外, 两样品的测定点的总络线都分解得到了两套谱线, 这是由于 MgFe_2O_4 中 Fe(III) 处于两种配位环境, 一种是处于氧原子四面体配位中心, 另一种是处于氧原子八面体中心. 使用穆斯堡尔参数能够确定铁 (III) 的自旋状态^[1]. 对三价铁, $IS=0.60\sim1.15\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 为高自旋态; $IS=0.00\sim0.60\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 为低自旋态. 据此, 可知 B 型 - 和 C 型 - MgFe_2O_4 中 Fe(III) 都处于低自旋态.

图 1 B 型 - 和 C 型 - 样品的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD patterns of B and C samples

图 2 B 型 - 和 C 型 - MgFe_2O_4 的穆斯堡尔谱
Fig.2 Mössbauer spectra of B type and C type MgFe_2O_4

文献 [2] 报导了一系列负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的穆斯堡尔结果, 发现当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子尺

寸很小时,出现了超顺磁现象,并推测超顺磁性粒子的粒径在 10.0nm 以下. 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 MgFe_2O_4 中 Fe(III) 的配位原子都是氧原子,这里也类似地推测 B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 的粒径也在 10.0nm 以下, C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 样品的粒径分布较宽,其中超顺磁性粒子的粒径在 10.0nm 以下,磁性粒子的粒径在 10.0~20.0nm 范围内.

另外,对该两样品还进行了 XPS 分析. 在实验误差 0.3eV(链烃与芳烃中 C_{1s} 结合能之差是 0.3eV) 情况下, O(II) 、 Fe(III) 、 Mg(II) 结合能数值没有表现出明显的异常变化.

图 3 B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 和 C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 的远红外光谱

Fig.3 Far-IR spectra of B type MgFe_2O_4 and C type MgFe_2O_4

图 4 B 型 - 和 C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectra of B type MgFe_2O_4 and C type MgFe_2O_4

2.2 MgFe_2O_4 超微晶粒的振动性质

对尖晶石结构铁酸盐的 IR 光谱研究, Waldron^[3]、White 和 De Angelis^[4] 及 Preudhomme 和 Tarte^[5] 做了开创性工作. 他们的研究主要针对正常尖晶石结构, 即 Fe(III) 全部位于氧原子的八面体中心(如 ZnFe_2O_4). 但是, 遗憾的是, 至今在光谱指认上还存在着争议. MgFe_2O_4 具有混合尖晶石结构, 即一部分 Fe(III) 处于氧原子的四面体中心, 另一部分 Fe(III) 处于氧原子的八面体中心. 因此, 对 MgFe_2O_4 的 IR 光谱, 除 Waldron^[3] 报导之外, 至今尚未见报导. Waldron 发现在 $300\text{--}800\text{cm}^{-1}$ 范围内, MgFe_2O_4 的 IR 光谱呈现两个谱带 V_1 和 V_2 , 都为单峰. 我们对超微 MgFe_2O_4 也做了 IR 光谱测定. 如图 3 所示, 两种 MgFe_2O_4 的 IR 光谱也都表现为两个谱带. 然而, 与 Waldron 的结果不同的是, V_2 谱带明显地劈裂为双峰. 峰值列于表 1 中. 关于尖晶石结构铁酸盐的 IR 谱带劈裂现象, 针对 MnFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 曾有一些文献报导. 初期的研究发现不同作者报导的峰位不同, 因此后来 Katsnelson^[6] 等人使用透过率 (T) 的二次微商 $\partial^2 T / \partial V^2$, 对谱带进行分解, 分别得到了 2 或 3 个劈裂峰, 比较好地概括和解释了以前的实验结果. 证实了谱带中多重劈裂峰的存在. 同时, 这也说明, 样品的制备方法对 IR 实验谱峰有明显影响. 关于 MgFe_2O_4 IR- V_2 谱带的劈裂现象, 本工作系在实验上首次发现. 可见, 样品的超微细化使 V_2 谱带的劈裂现象变得明显. 我们知道, 超微粒子区别于本体材料有两个特点, 一是表面效应, 二是体积效应. 即一次粒子内 Fe-O 振子数减少, 同时表面原子振动增强. 金属超微粉熔点降低就是这种作用的结果.

图 5 液氮温度下 C 型 - 和 B 型 - MgFe_2O_4 的 ESR 谱

Fig.5 ESR results of the B type and C type MgFe_2O_4 at liquid nitrogen temperature (scan range: 201~6201G)

2.3 ESR 结构与分析

由穆斯堡尔分析知道, 该两样品中 Fe(III) 处于低自旋态. 因此, 首先在室温下对 B 型 - MgFe_2O_4 和 C 型 - MgFe_2O_4 进行了 ESR 分析. 发现二者都表现了比较强的顺磁信号, 并且谱形基本对称 (一次微分谱), 但是 g 因子值略有差异. 液氮温度下的 ESR 谱示于图 5 中. 显然, B 型 - MgFe_2O_4 的谱形出现了明显的不对称性; C 型 - MgFe_2O_4 保持了谱形的对称性, 但谱线明显增宽, g 值增大. 这些数据列在表 2 中.

表 1 B 型 - 和 C 型 - MgFe_2O_4 的 Far-IR 光谱 (cm^{-1})

Table 1 Far-IR spectra of B type and C type MgFe_2O_4 (cm^{-1})

Samples	V_1	V_2
B	571.00	428.20 408.96
C	576.79	432.11 414.00
Ref. [3]	565	406

关于光谱指认, 由于 MgFe_2O_4 结构中包含着 Fe(III)-O 四面体和 Fe(III)-O 八面体, 而且二者之间存在着比较强的相互作用 [7]. 因而, V_1 、 V_2 谱带不可能是单一 Fe(III)-O 四面体或 Fe(III)-O 八面体的振动, 而应该是二者混合振动的结果. 从能量角度看, Fe(III)-O 八面体的振动能量大于 Fe(III)-O 四面体的振动能量, 因此可以推断, V_1 谱带中将包含较大程度的 Fe(III)-O 八面体的振动. 当然, Mg(II)-O 的振动也将产生一定的影响.

到目前为止, 对 MgFe_2O_4 拉曼光谱测定尚未见报导. 本工作发现, 在位移 $300\text{--}900\text{cm}^{-1}$ 范围内, B 型和 C 型 - MgFe_2O_4 都产生了三种拉曼散射. 如图 4 所示, 三个峰位移分别是 703 、 482 和 332cm^{-1} . 但是, 二者比较, B 型 - MgFe_2O_4 的散射强度较弱. 关于谱带归属, 由于 $\text{Fe(III)}_{\text{tetra-O-Fe(III)}_{\text{oct.}}$ 相互作用的结果, 都将包含着 Fe(III)-O 八面体和 Fe(III)-O 四面体的共同参与.

表 2 B 型 - 和 C 型 - MgFe_2O_4 的 g 因子值及谱线增宽 $\delta\Delta H_{pp}$

Table 2 The g value and ΔH_{pp} increment of B type and C type MgFe_2O_4

Samples	B	C
298K	2.07	2.14
77K	—	2.30
$\delta\Delta H_{pp}/\text{G}$	—	250

$\delta\Delta H_{pp} = \Delta H_{pp}$ (liquid nitrogen temperature, 77K) $-\Delta H_{pp}$ (298K)

一般认为, 降低实验温度, 能延长自旋 - 晶格弛豫时间, 使谱线宽度变小 [8]. 但在这里, C 型 - MgFe_2O_4 却发生了相反的情况, 即降低温度、谱线增宽、 g 值增大. 这种情

况在铁磁性的铁酸锰系列中也曾有过报导^[9,10]。Tosyulu 和 Sobhanadri 曾利用谱宽与温度的关系来确定 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.14$ 、 0.32 、 0.49 、 0.74) 系的居里温度^[11]。他们发现,在居里温度附近,峰宽最小,在两侧远离居里温度时,谱线都将增宽;同时, g 值也有增加的趋势。对 MgFe_2O_4 ,其居里温度 710K ,所以从室温降至液氮温度是更加远离居里温度点,类似于上述的铁酸钴系列,也表现出了谱线增宽和 g 值增大。虽然这种现象在铁酸盐体系中屡有出现,但是目前光谱理论界尚没有给予准确的理论解释。

然而,对 B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$,温度从室温降至液氮温度时,谱形由对称变为不对称。这虽然也难以精确解释,但是原因也仅是由于温度的降低。因为前面的 XRD 和穆斯堡尔谱已证实样品皆为纯相 MgFe_2O_4 ,不含其它任何杂相。因此,温度的降低可能破坏了晶格质点热运动的平均化效果,使得 B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 极微小的晶格畸变在液氮温度下显示出来。这一点与 B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 衍射较弱,半峰宽较宽,拉曼散射强度较弱,以及粒径较小等的实验结果相一致。粒径越小无疑将会导致离完美晶体的程度越远。因此,这里可以得出结论,与 C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 比较, B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 样品的原子配位对称性较差。

3 结论

1) XRD 分析表明, B、C 两样品皆为尖晶石结构纯相 MgFe_2O_4 。在穆斯堡尔测试中发现, B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 表现出了完全的超顺磁性,推测其粒径在 10.0nm 以下, C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 表现出了部分超顺磁性,超顺磁相占总样品的 9.4% 。C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 中磁性相粒子的粒径在 $10.0\text{--}20.0\text{nm}$ 之间。

2) 首次实验发现了 MgFe_2O_4 IR 谱中 V_2 谱带的劈裂现象,报导了 MgFe_2O_4 的拉曼光谱。

3) 液氮温度下, C 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 保持了 ESR 谱的基本对称性,但与室温结果比较,谱线增宽, g 值增大。同时, B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 的 ESR 谱则出现了明显的不对称性。这说明, B 型 $\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ 样品的原子配位对称性较差。

4) 以上的实验结果表明,制备方法对材料的结构和性质有很大的影响。

参 考 文 献

- 1 夏之复等. 穆斯堡尔效应及其应用, 北京: 原子能出版社, 1984
- 2 Kundin W, Bommel H. *Phys. Rev.*, **1966**, **142**(2):327
- 3 Waldron R D. *Phys. Rev.*, **1955**, **99**:1727
- 4 White W B, DeAngelis B A. *Spectrochimica Acta*, **1967**, **23A**:985
- 5 Preudhomme J, Tarte P. *Spectrochimica Acta*, **1971**, **27A**:1817
- 6 Katsnelson E Z, Karoza A G, Meleshchenko L A, et al. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **1987**, **141**:599
- 7 Gorter E W. *Philips Res. Rept.*, **1954**, **9**:321
- 8 徐广智. 电子自旋共振波谱基本原理, 北京: 科学出版社, 1978
- 9 Smetana Z. *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**, **30**:1009
- 10 Watanabe Y, Saito S, Takemoto S. *J. Phys. Soc. Japan*, **1971**, **30**:889
- 11 Tosyulu O S, Sobhanadri J. *J. Mater. Sci.*, **1985**, **20**:2750

Preparation and Structural Features of Ultrafine Spinel Magnesium Ferrites

Gao Zhiming Wu Tonghao Peng Shaoyi
(Chemistry Department, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Single phase magnesium ferrites (MgFe_2O_4) were obtained by two different procedures. The observation by TEM suggested that the two samples were with particle sizes below 20.0nm. The results of Moessbauer spectra taken at 298K subsequently revealed the completely or partially superparamagnetic natures of the two samples for their fine particle volume. Far-IR results first demonstrated the presence of double-splitting of V_2 band for MgFe_2O_4 . The difference of structural features between the two samples was found by ESR analyses. The reason was discussed.

Keywords: Ultrafine particle, MgFe_2O_4 , ESR, IR, Moessbauer spectra

国家自然科学基金「八五」重点项目“若干体系的结构与功能关系的研究”中期研究新进展

张慧心 唐 晋

(国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100083)

此项目于 1991 年 9 月立项, 由北京大学桂琳琳教授主持, 并由北京大学、中国科学院化学所与福建物构所联合承担。于 1993 年 12 月 29 日在北京大学召开中期学术交流与评议会议。邀请了中国科学院院士唐有祺教授, 物理化学学科评审组有关专家, 和受面上基金资助的有关项目负责人出席会议并进行评议。

本项目经二年的实施, 取得了以下突出进展和成果:

1. 多核过渡金属化合物合成方面: 开辟了用低温固相反应合成杂多酸的新方法, 取得了合成出含 57 个钼簇系列化合物的好成绩:

此结构系列大大突破了分立钼氧簇系中钼(酸)根聚合度的国际记录。已在国际杂志上发表, 得到了同行的关注与好评。该体系研究方法与成果有以下几个特点: (1) 合成中贯彻了分子设计思想, 并成功地应用了该课题发展的 ROR(还原-氧化重构)法; (2) 将 Bond-Valence(键价)法与 XRD 晶体结构分析相结合, 鉴定出有 NO 配位的七配位钼属次高价, 从而确定了结构中其他簇、物种的存在形态; (3) 杂多巨簇阳离子结构型式新颖, 结构中簇-片-“核”的结构层次分明; (4) 此类新型混合价钼的杂多巨簇将呈现新的性质, 预示它们在催化、分析、医学等方面有应用的良好前景。另外, CS_2 在 M-S 链中插入反应的研究, 发现 CS_2 在 M-S 链中单核插入产物 $(\text{PPh}_3)_2\text{MS}_2\text{CR}$ 可以与各种溶剂发生反应, 得到结构奇特化合物(簇合物), 其中 14 核银簇阳离子化合物和中性 14 核铜簇合物引起国内外同行极大兴趣。

(下转 476 页)