

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520101151555

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

弱铁磁性配位聚合物的导电、介电及
磁性研究

The study on conductivity, dielectric and magnetic property
in weak ferromagnetic coordination polymer

郝 慧 敏

指导教师姓名: 龙腊生 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2013 年 05 月

论文答辩日期: 2013 年 06 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 5 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库



**The study on conductivity, dielectric and magnetic property
in weak ferromagnetic coordination polymer**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master

By

Hui-min Hao

Supervised by

Professor La-Sheng Long

Department of Chemistry

Xiamen University

2013年5月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 氧化物中多铁性材料的研究进展	2
1.1.1 铌铁酸铅 (PFN) 和铁酸铋 (BFO) 的多铁性研究	2
1.1.2 锰酸铽的多铁性	4
1.2 金属配位框架化合物中的多铁性的研究	5
1.3 质子传导材料的研究进展	7
1.3.1 配位聚合物中的质子导电研究进展	9
1.3.2 固体酸、氧化物陶瓷材料的质子导电研究简述	13
1.4 实验方法及表征手段简述	14
1.4.1 质子行为的表征方法简述	14
1.4.2 铁电性与磁性相变的实验方法	14
1.5 选题背景和研究内容	15
参考文献	16
第二章 分子磁体 $N(n\text{-Bu})_4[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 的磁、电相变研究 ..	23
2.1 引言	23
2.2 化合物 $N(n\text{-Bu})_4[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (1) 的合成和结构测试	24
2.3 化合物 1 的磁性性能研究	27
2.4 化合物 1 的结构相变表征	28
2.4.1 DSC 对相变的表征	28
2.4.2 变温介电谱对相变的表征	29
2.4.3 热释电测试	30
2.4.4 晶体结构对相变机理解释	31
2.5 化合物 1 在外加磁场下的介电性能的测试	32
2.6 本章小结	33
参考文献	34

第三章 基于亚磷酸和铁框架化合物的磁性、高温导电性能和机理研究.....	38
3.1 引言	38
3.2 化合物 $[(\text{NH}_4)_x(\text{H}_3\text{O})_{1.15-x}][\text{Fe}^{\text{II}}_{4.15}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.85}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ ($0.35 < x < 0.65$) (2) 的合成、磁性及导电性能研究.....	39
3.2.1 合成实验、测试部分.....	39
3.2.2 单晶结构解析与描述.....	40
3.2.3 热重、粉末 XRD 与光谱分析	42
3.2.4 穆斯堡尔谱分析.....	44
3.2.5 化合物 2 的磁性性质研究.....	45
3.2.6 化合物 2 的导电性质及机理研究.....	45
3.3 化合物 $[(\text{NH}_4)_{0.74}(\text{H}_3\text{O})_{0.26}][\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_4]$ (3) 的合成、磁性、导电性能研究.....	51
3.3.1 合成实验、测试部分.....	51
3.3.2 晶体结构解析与描述.....	52
3.3.3 热重、粉末 XRD 与光谱分析	53
3.3.4 化合物 3 的磁性研究.....	54
3.3.5 化合物 3 的导电性能及机理研究.....	55
3.4 本章小结	56
参考文献.....	56
第四章 总结与展望	60
附录 在学期间已发表论文	错误!未定义书签。
致 谢.....	62

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction of multiferroic research in oxides materials	2
1.1.1 Multiferroic property in PFN and BFO	2
1.1.2 Multiferroic property in TbMnO ₃	4
1.2 Multiferroelectric research progress in coordination polymer frameworks	5
1.3 The research progress of proton conducting materials	7
1.3.1 The proton conducting researches in coordination polymers.....	9
1.3.2 Brief introduction about proton conducting in solid acids and conductive ceramic oxides	13
1.4 The methods of experiments and characterizations	14
1.4.1 Brief introduction about characterizations of proton behaviors	14
1.4.2 Methods to identify Ferroelectric and magnetic phase transitions	14
1.5 The background and research contents	15
References	16
Chapter II The magnetic and electric phase transitions in molecule magnet N(n-Bu)₄[Fe^{III}Mn^{II}(C₂O₄)₃]	23
2.1 Introduction	23
2.2 The synthesis and structure of complex N(n-Bu)₄[Fe^{III}Mn^{II}(C₂O₄)₃] (1) .	24
2.3 Magnetic property in complex 1	27
2.4 Structure phase transitions and characterizations of complex 1	28
2.4.1 DSC experiment section	28
2.4.2 Temperature variable dielectric spectrum.....	29

2.4.3 Pyroelectric testing.....	30
2.4.4 Interpretation for transitions with crystal structure.....	31
2.5 Magnetolectric testing for complex 1	32
2.6 Conclusion	33
References	34
Chapter III The magnetic, conducting properties and mechanism studies based on iron and phosphite frameworks	38
3.1 Introduction.....	38
3.2 Synthesis, magnetic and conducting properties of complex [(NH₄)_x(H₃O)_{1.15-x}][Fe^{II}_{4.15}Fe^{III}_{0.85}(HPO₃)₆] 0.85H₂O (0.35<x<0.65) (2)	39
3.2.1 Experiments of synthesis and tests	39
3.2.2 Single crastal structure refinments and descriptions.....	40
3.2.3 TG、 Powder XRD and spectrum analysis	42
3.2.4 Mössbauer spectrum analysis	44
3.2.5 Magnetic property of complex 2.....	45
3.2.6 Conducting property and mechanism in complex 2	45
3.3 Synthesis, magnetic and conducting properties of complex [(NH₄)_{0.74}(H₃O)_{0.26}][Fe^{II}₂Fe^{III}(HPO₃)₄] (3)	51
3.3.1 Experiments of synthesis and tests	51
3.3.2 Single crastal structure refinments and descriptions.....	52
3.3.3 TG、 Powder XRD and spectrum analysis	53
3.3.4 Magnetic property of complex 3.....	54
3.3.5 Proton conducting property of complex 3	55
3.4 Conclusion	56
References	56
Chapter IV Summary and Outlook	60
Appendix.....	错误!未定义书签。
Acknowledgement.....	62

摘要

多铁性材料,包括单相多铁材料和磁电复合材料,单相多铁材料同时具有铁电序(铁电极化)和磁序(磁化),不仅可以通过电场调控铁电极化和通过磁场调控磁化,而且还可以通过磁电耦合效应实现电和磁的相互调控,即施加电场控制磁化,施加磁场调控材料的电极化。多铁材料可以把现在的两态信息存储发展成为四态信息存储,这将大大提高信息的存储能力和效率。目前,多铁性材料的研究已经成为了各国研究的热点之一。

金属框架配位聚合物中,金属框架结构中常会包含磁性离子,在特定温度下,存在一定的磁有序,而客体分子的有序无序通常会诱导出铁电极化,从而使材料表现出多铁性;另外,像水分子一样的客体分子,填充在具有孔道结构的配位聚合物中,可以实现质子导电性能的优化。所以研究配位聚合物的磁性和电学性能具有重要的意义,基于此,本论文分别合成出了三个金属框架配位聚合物,并分别研究了其磁性、介电、多铁性能、以及导电性能。主要内容包括如下几部分:

在第一章中,一方面主要介绍了氧化物多铁材料以及金属配位聚合物中的多铁性研究进展,另一方面主要介绍了配位聚合物中质子导电的研究现状。

在第二章中,以双金属草酸配位聚合物 $N(n-Bu)_4[Fe^{III}Mn^{II}(C_2O_4)_3]$ (**1**)为研究对象。采用差示扫描量热分析、介电温谱分析、单晶 X-射线衍射分析、磁性测试以及变温广角 X-射线散射等研究方法,研究了其相变行为、热释电效应以及磁介电效应。发现了烷基的有序无序相变,铵根在相变中的位移,框架结构的微弱变形等多重相变的协同过程。

在第三章中,我们使用亚磷酸和硫酸亚铁合成了两个具有一维孔道的化合物 $[(NH_4)_x(H_3O)_{1.15-x}][Fe^{II}_{4.15}Fe^{III}_{0.85}(HPO_3)_6] \cdot 0.85H_2O$ (**2**) 和 $[(NH_4)_{0.74}(H_3O)_{0.26}][Fe^{II}_2Fe^{III}(HPO_3)_4]$ (**3**)。应用电化学阻抗谱分析,介电频谱分析,拉曼光谱分析,等效电路模拟等方法,研究了化合物 **2** 的孔道中质子水的导电行为。对比分析了化合物 **2** 和化合物 **3** 的磁性以及导电性能。有趣的是,在化合物 **3** 中,发现了弱铁磁性和变磁行为。

关键词: 配位聚合物、弱铁磁性、结构相变、质子导电

Abstract

Multiferroic materials generally refer to single phase materials in which both ferroelectric polarization and magnetic order coexist. In these materials, ferroelectric polarization can be controlled by applied electric field and magnetization can be controlled by magnetic field, more over, mutual control is realized by the coupling effect, that is, the electric order can be controlled by magnetic field or the magnetization can be controlled by electric field. Based above effect, the four-state information storage mode can take place of two-state mode. It will greatly improve the intormation storage and efficiency. At present, multiferroic materials have become one of the reaserch hotspots.

Metal coordination polymers, often containing magnetic species, may generate magnetic order. Meanwhile, order-disorderd guest molecules may produce ferroelectricity. Thus, these materials may have multiferroic property. In addition, guest molecules, such as, water molecules, confined in the channel of the coordination polymers may improve conducting property. So, the study on magnetic and electric property of corrdination polymer is meaningful. Based on above consideration, we synthesis three metal coordination polymers and study their magnetic property, dielectricity, multiferroic property and proton conductivity respectively. The work mainly include in four chapters:

In chapter I, the research progress on multiferroic in metal oxides materials and in metal coordination polymers were introduced. In addition, the progress of proton conducting in the metal coordinated polymers was also introduced in the chapter I.

In chapter II, the pyroelectric effect, phase transition and magnetodielectric behavior in molecule magnet $[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)]_3$ (**1**) were investigated on the basis of temperature variable WAXS, Differential Scanning Calorimetry and temperature variable dielectric spectra. The results reveal that guest amounium

order-disorder phase transitions, as well as the distortion of framework plays a key contribution to multi-transitions and pyroelectric effect.

In chapter III, complexes $[(\text{NH}_4)_x(\text{H}_3\text{O})_{1.5-x}][\text{Fe}^{\text{II}}_{4.5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{HPO}_3)_6] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**2**) and $[(\text{NH}_4)_{0.74}(\text{H}_3\text{O})_{0.26}][\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_4]$ (**3**) were prepared by the reaction of phosphite acid and ferrous sulfate. Crystal structure analysis reveals that both **2** and **3** displays 3D structure with 1D channel. The guest conducting behavior in the channel were investigated by using electrochemical impedance spectra, frequency dependent dielectric spectrum, Raman scattering spectra and equivalent circuit model fitting method,. Meanwhile, their proton conducting behaviors are compared and discussed to reveal the proton conducting mechanism. Interestingly, the weak ferromagnetic property and metamagnetism are found in **3**.

Keywords: coordination polymers, weak ferromagnetism, structure phase transition, proton conductivity.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库