

• 研究论文 •

弱磁场下低温中和法制备亚微米非晶态 δ -FeOOH 的研究

傅小明* 钟云波 任忠鸣 邓康 徐匡迪

(上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室 上海 200072)

摘要 利用 XRD 和 SEM 分别对在弱磁场下通过低温中和法制备的羟基铁氧化物进行相成分和颗粒形貌分析. 试验结果表明: 无磁场下, 产物是由部分球形和部分针状的 α -FeOOH 组成. 0.1 T 磁场下, 产物是纺锤形的 γ -FeOOH, 但是, 其粒度分布很不均匀. 0.3 T 磁场下, 产物是球形的 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$. 0.5 T 磁场下, 产物是 100 nm 左右的球形的非晶态 δ -FeOOH. $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 是无磁场下制备的 α -FeOOH 向弱磁场下制备的 δ -FeOOH 转变的中间产物. 并且, 亚微米球形 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 和亚微米非晶态球形 δ -FeOOH 的粒度分布都很均匀. 此外, 弱磁场影响羟基铁氧化物的结晶度.

关键词 弱磁场; 低温中和法; 亚微米; 非晶态 δ -FeOOH

Preparation of Sub-micron Amorphous δ -FeOOH by Low-temperature Neutralization Method in Low Magnetic Field

FU, Xiao-Ming* ZHONG, Yun-Bo REN, Zhong-Ming DENG, Kang XU, Kuang-Di

(Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy & Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract Iron oxide hydroxide prepared by low-temperature neutralization reaction in zero and low magnetic field was analyzed with XRD and SEM. The experimental results turned out that spherical and acicular goethite (α -FeOOH) was prepared in zero magnetic field. Spindly lepidocrocite (γ -FeOOH) was prepared in 0.1 T magnetic field. And its grain size distribution was not homogeneous. Sub-micron spherical $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ was prepared in 0.3 T magnetic field. Sub-micron spherical misawite (δ -FeOOH) of about 100 nm, the crystalline state of which was amorphous, was prepared in 0.5 T magnetic field. $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ was an intermediate product from goethite (α -FeOOH) prepared in zero magnetic field to misawite (δ -FeOOH) prepared in low magnetic field. And the grain size distribution of sub-micron spherical $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ and spherical misawite (δ -FeOOH) was homogeneous. Besides, the crystallinity of iron oxide hydroxide (FeOOH) was influenced by low magnetic field greatly.

Keywords low magnetic field; low-temperature neutralization method; sub-micron; amorphous δ -FeOOH

羟基铁氧化物(FeOOH)具有 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH 和 δ -FeOOH 等多种型体, 是合成铁黄颜料、铁红颜料及超细磁粉的中间体, 也是钢铁腐蚀的主要产物^[1,2]. 其中 δ -FeOOH 呈现出不同于 α -FeOOH, β -FeOOH 和 γ -FeOOH 的独特性质, δ -FeOOH 在室温下表现出铁磁性行为, 而其它则表现出抗磁性行为^[3,4]. Jiménez^[5]研究发现, δ -FeOOH 中的 Fe^{3+} 易被二价的过渡金属离子取代,

是均匀掺杂其他金属离子的一种最好的方法, 为迅速共沉淀制备高纯度、高磁性的软磁铁氧体提供了一条新的途径. Ishikawa^[6,7]以 H_2O_2 为氧化剂, 在高温、 N_2 保护下氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 制备出了纯相的非晶态的 δ -FeOOH. 在四种羟基铁氧化物中, δ -FeOOH 的热力学稳定性最差, 依据溶解-再结晶相转化机理, δ -FeOOH 是制备粒径较小 α - Fe_2O_3 粒子的一种最理想的前驱体.

* E-mail: fxm_2002@etang.com

Received November 25, 2005; revised April 4, 2006; accepted July 26, 2006.

国家自然科学基金(No. 50404018)、全国优秀博士学位论文作者基金(No. 200235)、上海市科委纳米专项基金(No. 0252nm048)资助项目.

目前, 羟基铁氧化物的制备方法有溶胶凝胶法、臭氧氧化法、水热法等方法^[8-11]. 但是, 这些方法具有操作复杂、高温、周期长、晶种稳定性差和能耗大等优点.

随着电磁冶金技术突飞猛进的发展和广泛应用, 在制备磁性材料方面也用到了电磁冶金技术^[12]. 陈俊明等^[13]在 0~0.4 T 的弱磁场下对一步法制备亚微米磁性 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 的过程进行了研究, 发现弱磁场对强磁性物质 $\text{Fe}_{3-\omega}\text{O}_4$ 的形核产生了重要的影响. 这预示磁场对化学沉淀过程的颗粒形核存在修饰作用^[14]. 因此, 除了调整常规工艺参数外, 利用外加磁场来影响粉体材料的形核及长大过程, 则是一种全新工艺途径.

本文作者利用硝酸铁溶液与氢氧化钠溶液在弱磁场下通过低温中和反应对制备亚微米非晶态 $\delta\text{-FeOOH}$ 进行了研究. 探讨了在弱磁场中生成亚微米非晶态 $\delta\text{-FeOOH}$ 形核过程. 该方法具有操作简单、周期短、纯度高和温度低等优点. 目前, 国内外对该研究方法尚未见深入报道.

1 试验

1.1 试验材料

所用的原料有硝酸铁(分析纯, 上海埃彼化学试剂有限公司)、氢氧化钠(分析纯, 威尔昆化学试剂有限公司)、去离子水(自制)、无水酒精(上海振兴化工一厂)和纯氮气(上海五钢气体有限责任公司).

1.2 试验设备

精度为 0.1 mg 的光电天平(JA1003A, 上海天平仪器厂). 温控范围为 0~1000 °C 的马弗干燥炉(上海一恒科学仪器有限公司). 精度为 0.01 级的精密数显酸度计(pHS-3, 上海天达仪器有限公司), 其测量范围为 0~14, 它能自动定位和自动校正. 精度为 1.0 °C 的 XMT 型数字控温仪(凯华智能仪表厂). 精度为 1.0 °C 的热电偶(E 型, 安徽省天长市仪表厂). 弱磁体是由本实验自行研制的直流电磁铁, 其磁极尺寸为 150 mm×150 mm, 磁极间距为 100 mm, 气隙磁场范围为 0~0.7 T. 该磁体的电源是由 7.5 kW 调压器连接 3.5 kW 变压器, 然后通过一全波整流滤波电路获得直流电来产生磁场. 并通过调压器调节电路中的电流来控制磁场大小. 弱磁场实验装置示意图如图 1.

1.3 检测设备

利用 X 射线衍射仪(D/max-II B 型)对样品进行物相分析. 利用电子探针扫描仪(JXA-840A 型)对样品进行形貌分析.

1.4 溶液的配制

用光电天平称取 101.00 g 硝酸铁, 然后用去离子水

在烧杯中溶解, 并加到 250 mL 容量瓶中定容, 配制成 1.0 mol/L 硝酸铁溶液. 用光电天平称取 40.00 g 氢氧化钠固体, 然后用去离子水在烧杯中溶解, 并加到 1000 mL 容量瓶中定容, 配制成 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液.

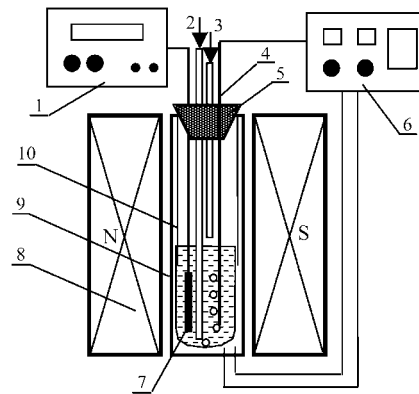


图 1 弱磁场实验装置示意图

1—pH 测量仪器, 2—纯氮气, 3—1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液, 4—热电偶, 5—橡皮塞, 6—温度控制仪器, 7—pH 探头, 8—电磁铁, 9—不锈钢管, 10—石英玻璃管

Figure 1 Diagrammatic sketch of the experimental device in low magnetic field

1—pH meter, 2—pure nitrogen gas, 3—1.0 mol/L sodium hydroxide solution, 4—thermocouple, 5—rubber stopper, 6—temperature control instrument, 7—pH probe, 8—electromagnet, 9—stainless steel pipe, 10—quartz glass tube

1.5 试验过程

取 100 mL 的硝酸铁溶液加入石英玻璃管中, 然后放置于无磁场和弱磁场中(磁场强度为: 0.1, 0.3 和 0.5 T). 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液以 3.5 mL/min 的速率滴加到温度为 40 °C 的 1.0 mol/L 的硝酸铁溶液中, 同时通入一定流量纯氮气进行搅拌, 直到 pH 为 7.5 时停止氢氧化钠溶液的滴加. 然后继续通入一定流量纯氮气进行搅拌和温度控制在 40 °C 进行反应 90 min. 取出试样用去离子水经多次洗涤、过滤, 再用无水酒精进行洗涤、过滤, 除去滤饼中的水分. 最后在马弗干燥炉中在 40 °C 温度下烘干滤饼. 利用干燥后的试样进行 X 射线衍射[2 (°)/min 扫描]和电子探针扫描分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

无磁场中, 试样的 XRD 图[图 2(a)]表明, 该条件下生成的物相全部为 $\alpha\text{-FeOOH}$.

当给反应施加 0.1 T 磁场时[图 2(b)], 无磁场下生成的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 大部分转化成为 $\gamma\text{-FeOOH}$, 此外, 还有少许 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 生成. 当给反应施加 0.3 T 磁场时[图 2(c)], 反应产物的主要物相为 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$, 另外,

还有少量 $\text{Fe}_{21}\text{HO}_{32}$ 生成. 当给反应施加 0.5 T 磁场时, 反应产物的物相全部为 δ -FeOOH. 因此, $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 是弱磁场下 γ -FeOOH 转化为 δ -FeOOH 的中间产物.

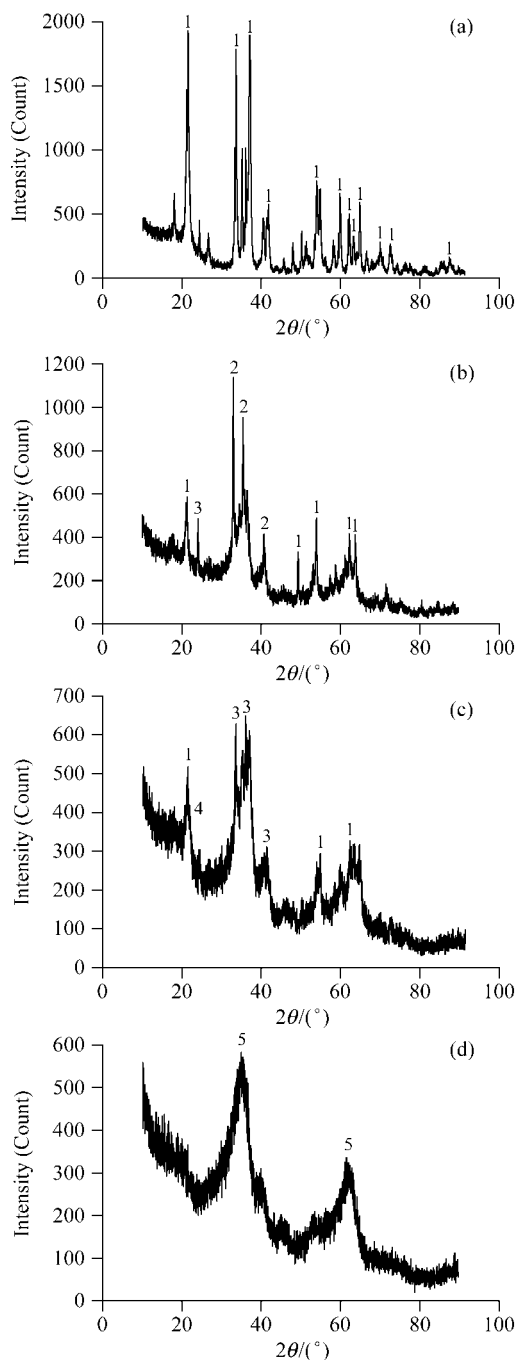


图 2 无磁场和弱磁场下制备试样的 XRD

Figure 2 XRD of the samples prepared in zero and low magnetic field

(a) $B=0$ T, (b) $B=0.1$ T, (c) $B=0.3$ T, (d) $B=0.5$ T. 1— α -FeOOH, 2— γ -FeOOH, 3— $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$, 4— $\text{Fe}_{21}\text{HO}_{32}$, 5— δ -FeOOH

此外, 图 2(a) XRD 的曲线比较光滑, 说明无磁场下生成的 α -FeOOH 的晶体形态为晶态. 但是, 随着磁场强度的增大, 图 2(b)至(d) XRD 衍射峰的曲线变得越来越

粗糙, 表明该反应在磁场下进行, 试样的结晶度不是很好, γ -FeOOH, $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 和 δ -FeOOH 均表现出非晶态. 这从另一个侧面反映了磁场对产物 γ -FeOOH, $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 和 δ -FeOOH 的结晶度有很大的影响.

由于 δ -FeOOH 在常温下表现出铁磁性行为^[3,4], 当给反应施加 0.5 T 磁场时, 磁场产生的磁场能有诱导和激化 δ -FeOOH 向非晶态转变的趋势.

2.2 SEM 分析

无磁场下, 试样的 SEM 如图 3 所示, 产物 α -FeOOH 颗粒形貌为部分球形和部分针状组成.

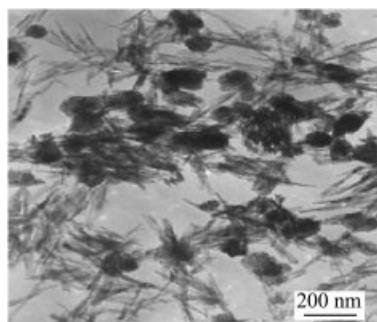


图 3 无磁场下制备的 α -FeOOH 的 SEM

Figure 3 SEM of α -FeOOH prepared in zero magnetic field

当给反应施加 0.1 T 磁场时(图 4), 产物 γ -FeOOH 颗粒形貌由无磁场下部分球形和部分针状的 α -FeOOH 变为了纺锤形的 γ -FeOOH, 但是, γ -FeOOH 颗粒的粒度分布很不均匀. 当施加 0.1 T 磁场时, 磁场产生的磁场能诱导和激化球形的 α -FeOOH 向较大的纺锤形 γ -FeOOH 转变, 针状的 α -FeOOH 向较小的纺锤形 γ -FeOOH 转变, 因此, 制备的 γ -FeOOH 颗粒的粒度分布不均匀.

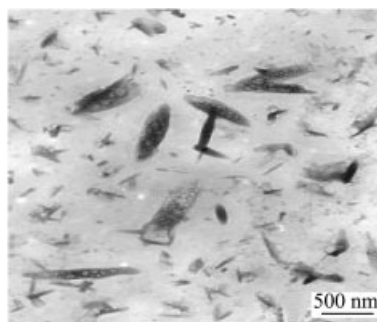


图 4 0.1 T 磁场下制备的 γ -FeOOH 的 SEM

Figure 4 SEM of γ -FeOOH prepared in 0.1 T magnetic field

随着磁场强度的进一步增大(图 5 和图 6), 产物 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 和 δ -FeOOH 的颗粒形貌都为球形, 它们颗粒形貌和大小基本上没有多大的变化.

此外, 制备的亚微米 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 和 δ -FeOOH 颗粒具有一定的团聚现象.

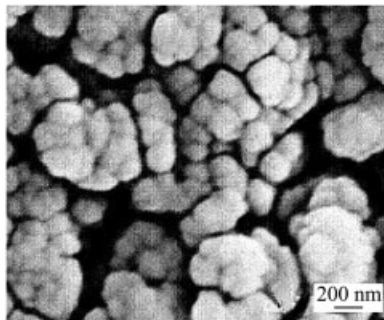


图5 0.3 T 磁场下制备的 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ 的 SEM
Figure 5 SEM of $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$ prepared in 0.3 T magnetic field

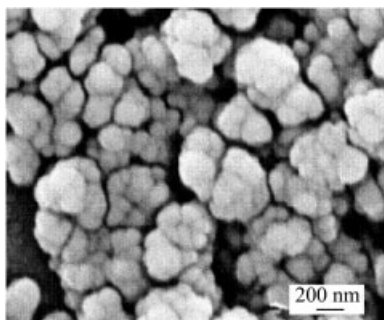


图6 0.5 T 磁场下制备的 $\delta\text{-FeOOH}$ 的 SEM
Figure 6 SEM of $\delta\text{-FeOOH}$ prepared in 0.5 T magnetic field

3 弱磁场下 FeOOH 形核机理分析

3.1 FeOOH 晶体形态分析

无磁场下进行物质沉淀, 沉淀物质的形态一方面决定于形成晶核的速率, 当形成晶核的速率大而定向成长的速率小, 则势必产生大量微粒并聚集成无定形沉淀. 另一方面也取决于聚集和定向长大的相对速率, 当定向长大速率大, 则主要成晶形沉淀^[15].

在本文试验中, 氢氧化钠溶液是以缓慢的速率滴加到硝酸铁溶液中, 那么, $\alpha\text{-FeOOH}$ 在无磁场中沉淀时是定向长大速率大于形成晶核的速率. 所以, 在无磁场中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 沉淀的晶体形态主要为晶态沉淀物[图 7(a)]. 这与 XRD 的结论相一致.

在弱磁场中进行反应时, 氢氧化钠溶液也是以缓慢的速率滴加到硝酸铁溶液中, 同样, 也存在铁的氢氧化物在弱磁场中沉淀时是定向长大速率大于形成晶核的速率. 但是, $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-FeOOH}$ 在常温下分别表现为抗磁性行为和铁磁性行为^[3,4], 当给反应施加一定强度的磁场和温度时, 磁场和温度综合对 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-FeOOH}$ 晶体形态的影响大于了它们的定向长大速率和形成晶核的速率对其晶体形态的影响. 因此, 在磁场中制备的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-FeOOH}$ 的晶体形态分别为准非晶态和非晶态沉淀物. 这些也与前面 XRD 分析的结果

相吻合.

3.2 FeOOH 形核分析

溶液中沉淀物的形成为形核、生长和团聚等过程. 因此, 要制备出形状相同、粒度分布均匀的亚微米颗粒, 必须使形核速率尽可能地提高, 形成很短时间内的“爆发式”成核, 晶核形成后就进入了晶核生长阶段, 这样就避免生成新晶核的同时又维持了原晶核缓慢生长^[16].

磁场产生的磁场能提高了物质的形核速率, 使得物质在沉淀时晶粒细化^[17]. $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-FeOOH}$ 在常温下分别表现为抗磁性行为和铁磁性行为^[3,4]. 所以, 磁场产生的磁场能对 $\delta\text{-FeOOH}$ 形核速率的影响大于对 $\gamma\text{-FeOOH}$ 形核速率的影响.

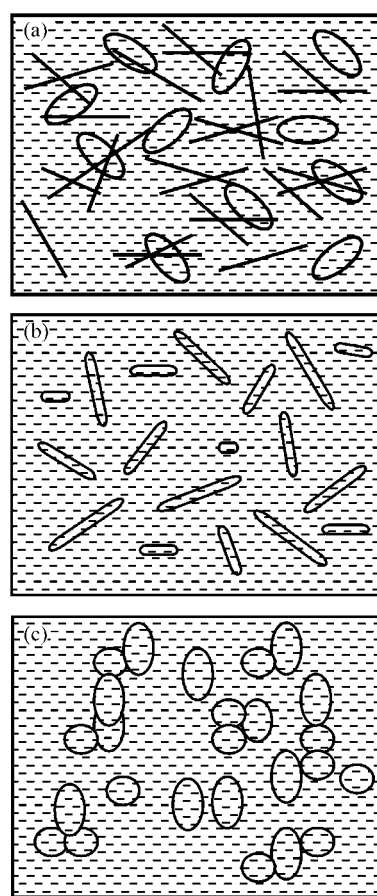


图7 无磁场和弱磁场下制备的 FeOOH 颗粒形核过程示意图
(a) 无磁场下制备的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 颗粒形貌, (b) 0.1 T 磁场下制备的 $\gamma\text{-FeOOH}$ 颗粒形貌, (c) 0.5 T 磁场下制备的 $\delta\text{-FeOOH}$ 颗粒形貌

Figure 7 Diagrammatic sketch of the nucleating procedure of FeOOH in zero and low magnetic field

(a) particle pattern of $\alpha\text{-FeOOH}$ prepared in zero magnetic field, (b) particle pattern of $\gamma\text{-FeOOH}$ prepared in 0.1 T magnetic field, (c) particle pattern of $\delta\text{-FeOOH}$ prepared in 0.5 T magnetic field

在本文试验中, 施加 0.1 T 磁场对 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的形核速率提高得不大, 因此, 0.1 T 磁场对 $\gamma\text{-FeOOH}$ 细化作用不明显[图 7(b)]. 随着磁场强度的进一步增大, 一方面,

0.5 T 磁场使得铁磁性的 δ -FeOOH 的形核速率增大; 另一方面, 磁场也使得铁磁性的 δ -FeOOH 沿着磁场方向排列、定向聚合和长大. 但是, 本试验是在通入纯氮气搅拌条件下进行的. 因此, 纯氮气产生的气泡的搅拌作用破坏了 δ -FeOOH 沿着磁场方向排列、定向聚合和长大. 所以, 还是后者起着主导作用, 它使得亚微米 δ -FeOOH 晶粒球形化[图 7(c)].

4 结论

(1) 羟基铁氧化物的沉淀物由无磁场下的晶态 α -FeOOH 向弱磁场下的非晶态 δ -FeOOH 转变, 在转变过程中出现了中间产物 $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.25}$.

(2) 0.5 T 磁场下制备出了粒径为 100 nm 左右的球形非晶态 δ -FeOOH.

(3) 弱磁场对羟基铁氧化物的结晶度有很大的影响.

References

- Meng, Z.; Jia, Z.-B.; Wei, Y. *J. Hebei Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **2004**, *28*, 55 (in Chinese).
(孟哲, 贾振斌, 魏雨, 河北师范大学学报(自然科学版), **2004**, *28*, 55.)
- Meng, Z.; Jia, Z.-B.; Wei, Y. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 485 (in Chinese).
(孟哲, 贾振斌, 魏雨, 化学学报, **2004**, *62*, 485.)
- Meng, Z.; Wei, Y. *Appl. Sci. Technol.* **2005**, *32*, 56 (in Chinese).
(孟哲, 魏雨, 应用科技, **2005**, *32*, 56.)
- Okamoto, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*, 594.
- Jiménez, M. M. J.; Macías, M.; Morales, J. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 5207.
- Ishikawa, T.; Cai, Y. W.; Kandori, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1173.
- Ishikawa, T.; Yasukawa, A.; Kandori, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2567.
- Niu, X.-S.; Xu, H. *Chin. J. Appl. Chem.* **2000**, *17*, 611 (in Chinese).
(牛新书, 徐蕊, 应用化学, **2000**, *17*, 611.)
- Yang, J.; Zhang, Q.-C. *Inorg. Salt Ind.* **2000**, *32*, 16 (in Chinese).
(杨隽, 张启超, 无机盐工业, **2000**, *32*, 16.)
- Zhang, J.-C.; Cao, W.-L.; Chan, W.-L. *Chin. J. Catal.* **1998**, *19*, 63 (in Chinese).
(张敬畅, 曹维良, 单伟力, 催化学报, **1998**, *19*, 63.)
- Liao, X.-H.; Zhu, J. J.; Wei, Z. *Mater. Lett.* **2001**, *50*, 341.
- Han, Z.-C. *Electromagnetism Metallurgy*, Metallurgy Industry Press, Beijing, **2001** (in Chinese).
(韩至成, 电磁冶金学, 冶金工业出版社, 北京, **2001**.)
- Chen, J.-M. *A New Path for Wet Preparation of Ferrite Magnetic Powder*, National Defence Science & Technology Press, Beijing, **2001** (in Chinese).
(陈俊明, 湿法制备铁氧体磁粉的新途径, 国防工业出版社, 北京, **2001**.)
- Zhong, Y.-B.; Li, Z.-H.; Ren, Z.-M. *Chin. J. Nonferrous Met.* **2005**, *15*, 241 (in Chinese).
(钟云波, 李志华, 任忠鸣, 中国有色金属学报, **2005**, *15*, 241.)
- Li, H.-G. *Hydrometallurgy*, Central South University Press, Changsha, **2002** (in Chinese).
(李洪桂, 湿法冶金学, 中南大学出版社, 长沙, **2002**.)
- Wei, Y.-Q. *M.S. Thesis*, Sichuan University, Chengdu, **2003** (in Chinese).
(韦勇强, 硕士论文, 四川大学, 成都, **2003**.)
- O'Handley, R. C. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Chemical Industry Press, Beijing, **2002**.

(A0511258 CHENG, B.; ZHENG, G. C.)