

FeOOH 生成条件的研究 (I)*1)

都有为 李正宇 陆怀先 顾本喜 王桂琴

(南京大学物理系)

提 要

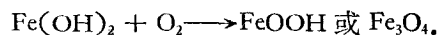
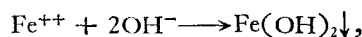
本文报道了用 NaOH, NH₄OH 作为沉淀剂在硫酸亚铁溶液中生成 FeOOH 的条件。用电子显微镜观察了结晶形态;用 X 射线衍射确定了相组成与相界。NH₄OH 及 NaOH 作沉淀剂所生成的 FeOOH 在酸性范围内具有相似的相图,而在碱性范围内二者却不同。

一、引 言

FeOOH 具有 α , β , γ , δ 等多种晶型。目前在磁记录介质、铁氧体原材料、颜料工业、化工催化剂等方面有着广泛的应用,它的结晶形态、大小以及相组成与制备条件密切相关。为了掌握其规律,对生成条件的研究是十分必要的。本文重点介绍 α -FeOOH, γ -FeOOH 以及 Fe₃O₄ 的生成条件。 δ -FeOOH 将另文讨论。

二、制 备

将硫酸亚铁溶液与碱性溶液 (NaOH, NH₄OH) 均匀混合,立即产生白色的 Fe(OH)₂ 沉淀。Fe(OH)₂ 极易氧化,使溶液呈深绿色,在控温条件下通入空气流,数小时后溶液开始变稠,颜色有所变化,这是子晶孕育时期。在严格控制各种条件下,继续氧化一定时间后,就生成从黄色至橙色的 FeOOH, 或黑色的 Fe₃O₄, 或二者的混合物。化学反应式如下:



影响生成物的因素甚多,如溶液温度、浓度、pH 值、空气流量、气温以及杂质等。(在试验过程中,我们均采用分析纯原料、蒸馏水、去离子水。)

将生成物反复清洗、过滤,低温 ($\leq 100^\circ\text{C}$) 烘干,进行 X 射线衍射鉴定及电子显微镜观察。

三、NaOH 法

NaOH 法的 FeOOH 生成相图如图 1 所示,与文献 [1] 的结果比较一致。图中 $n =$

* 1978 年 8 月 5 日收到。

1) 本文曾于 1978 年 5 月 20 日南京大学第九届科学报告会上报告过。

($2\text{NaOH}/(\text{FeSO}_4)$) 为 NaOH 与 FeSO_4 的当量值之比。我们重点研究了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的晶形以及产生孪晶的条件。图中标明了氧化反应时溶液的温度。需要指出的是气流温度亦是十分重要的。根据试验,在相区 (II), 当溶液温度为 40°C , 如以冷空气(约 10°C) 通入时, 生成物中将含有部份 $\gamma\text{-FeOOH}$ 相。其原因是因为氧化反应是在气泡周围进行的, 溶液虽恒温于 40°C , 但气泡周围起反应时真正温度将低于此值。为此, 我们所有的实验均将气流加热至与溶液一致的温度。

图 1 中, 根据生成物的不同, 大致分为六个相区^[2]:

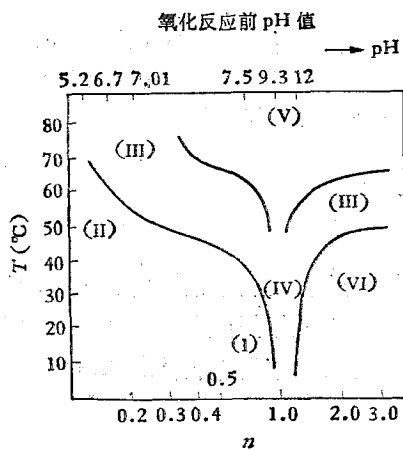


图 1 用 NaOH 作沉淀剂的 FeOOH 生成相图^[1]

(I) 区为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 与 $\gamma\text{-FeOOH}$ 共存, $5^\circ\text{C} \lesssim T \lesssim 30^\circ\text{C}$ 。在更低温度下为 $\gamma\text{-FeOOH}$ 相区^[3];

(II) 区为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相区。反应在酸性溶液中进行, pH 为 (5.0—9);

(III) 区为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 与 Fe_3O_4 共存相区;

(IV) 区为 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ 与 Fe_3O_4 三相共存区。 $T \lesssim 30^\circ\text{C}$, $n \simeq 1$, pH 为 (8—12);

(V) 区为 Fe_3O_4 相区。 $T \gtrsim 50^\circ\text{C}$;

(VI) 区为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相区, 反应在碱性溶液中进行。 $\text{pH} \gtrsim 12$ 。

在 (II) 相区我们重点研究了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶形及孪晶生成条件。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是属于正交晶系 (pbnm) 针铁矿, 通常呈针状晶形。在一定条件下可以在 (100) 晶面产生孪晶。根据测定, 孪晶与主晶轴的夹角介于 $62^\circ 30'$ 至 58° 之间。由角度进行推算可能的孪生面相应为 (021) 及 (061) 面。

根据实验结果, 孪晶生长的有利条件大致如下:

1. 适当的 n 值, $n = 0.3\text{—}0.4$ 较为有利。
2. 温度尽可能高些, 以接近相界但又不产生 Fe_3O_4 为原则。
3. 溶液浓度高一些, 空气流量适当大一些。

适当控制上述条件, 可以获得具有孪晶的 $\alpha\text{-FeOOH}$, 见图 2, 其孪晶的尺寸为 0.3 微



图 2 具有孪晶的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 子晶的电子显微镜照片 ($\times 30,000$)

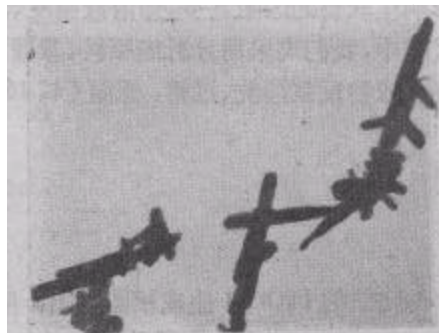


图 3 具有孪晶的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 子晶长大的电子显微镜照片 ($\times 20,000$)

米。用晶种法可以将子晶进一步长太至 1.0—1.5 微米,见图 3。

长大过程中溶液的温度与浓度对晶形的影响是十分显著的。具有孪晶的 α -FeOOH 粉料,可以作为应力取向成型法制备永磁铁氧体的原材料^[4]。

假如制备较少孪晶的 α -FeOOH,则采用与上述相反的反应条件:温度适当低一些,浓度小一些。例如 $n = 0.75$, $\text{pH} \approx 8.5$, $T = 30^\circ\text{C}$,生成的 α -FeOOH 呈细长针形,如图 4。

杂质对晶形影响是十分显著的。我们曾加入少量 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 后,发现颗粒显著变小,呈不规则的短棒形,见图 5。Al 含量越大,效应也越明显。杂质对晶形的影响值得进一步研究。

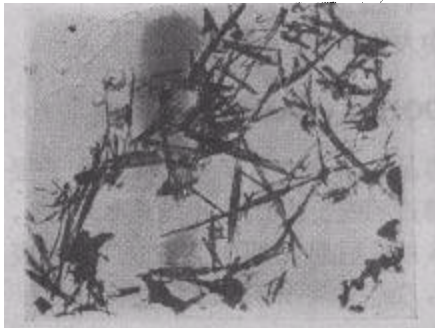


图 4 无孪晶的 α -FeOOH 子晶的电子显微镜照片($\times 30,000$)



图 5 溶液中含有 1wt% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 所生成的 α -FeOOH 晶形的电子显微镜照片($\times 50,000$)

在相区 (VI), 溶液浓度对生成物的磁性, 结晶形态以及结晶完整性有显著影响。例如:

1. 样品 A $n = 2.3$, $\text{pH} \approx 13$, NaOH 溶液浓度为 0.1 克分子/升, FeSO_4 溶液浓度为 0.05 克分子/升。生成物呈棕色、球形,如图 6。强磁性,其 X 射线衍射甚宽,如图 7。
2. 样品 B $n = 3$, $\text{pH} \approx 13$, NaOH 溶液浓度为 6 克分子/升, FeSO_4 溶液浓度为 1 克分子/升,生成物呈黄色,无磁性,短棒状,其电子显微镜照片如图 8。

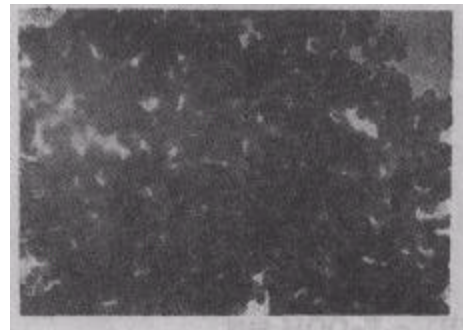


图 6 样品 A 的电子显微镜照片($\times 30,000$)

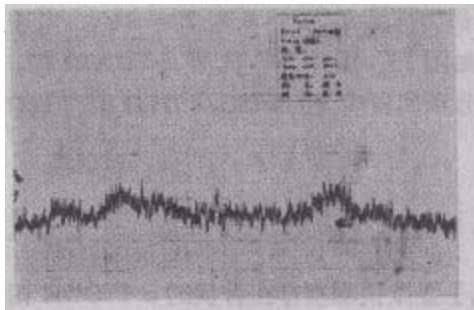


图 7 样品 A 的 X 射线衍射图



图 8 样品 B 的电子显微镜照片($\times 30,000$)

四、 NH_4OH 法

用 NH_4OH (此处是用分析纯氨水) 作沉淀剂制备 FeOOH , 其相图在酸性溶液范围内 ($n < 1.0$) 与 NaOH 法相似, 而在碱性溶液范围内与 NaOH 法的相区相异. 根据 X 射线衍射确定相组成, 根据 X 射线衍射线强度的变化确定相界, 见图 9. 并用电子显微镜观察生成物晶形.

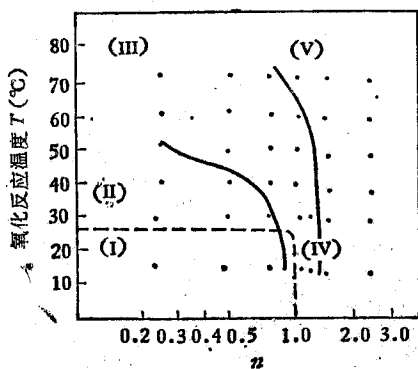


图 9 用 NH_4OH 作沉淀剂的 FeOOH 生成相图 ($n = [(\text{NaOH})_2]/[\text{FeSO}_4]$)

生成物晶形.

在 NH_4OH 作沉淀剂时, 由于氨水的挥发, 以致难以精确确定 pH 值, 因此图 9 以 NH_4OH 与 FeSO_4 的当量值之比作为参变量.

图 9 中大致可分五个相区:

(I) $\alpha\text{-FeOOH}$ 与 $\gamma\text{-FeOOH}$ 共存相区

例如样品 I_1 , $n = 0.5$, $T = 10^\circ\text{C}$, 电子显微镜观察呈薄透明细长针形, 大小约为 0.3 微米, 如图 10, 其 X 射线衍射如图 11, 其中“ α ”代表 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相, “ γ ”代表 $\gamma\text{-FeOOH}$ 相.



图 10 样品 I_1 的电子显微镜照片 ($\times 30,000$)

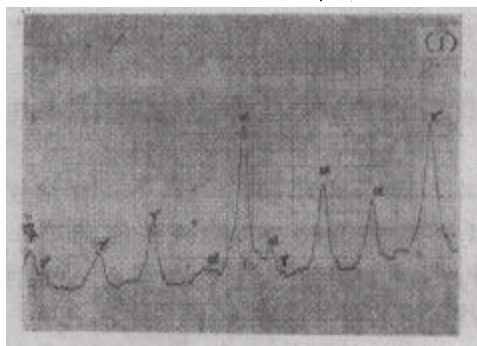


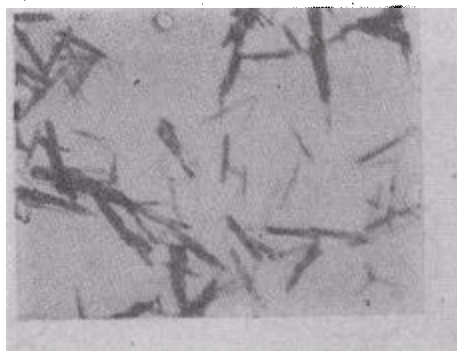
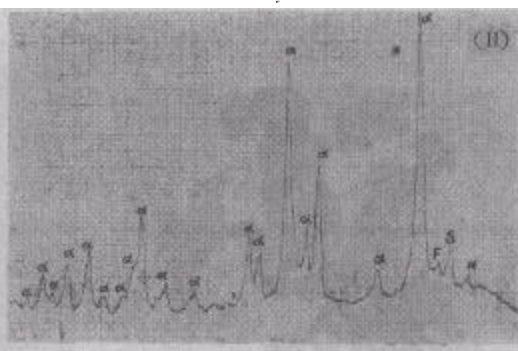
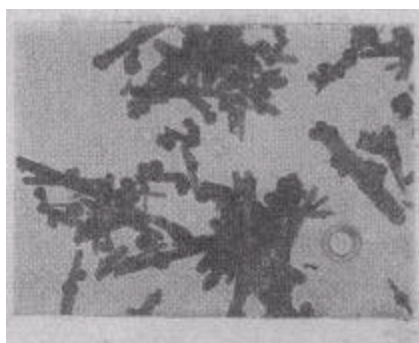
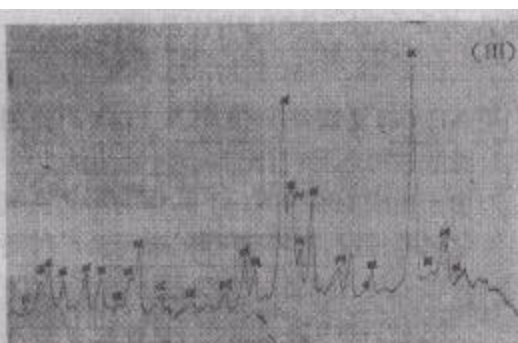
图 11 样品 I_1 的 X 射线衍射图

(II) $\alpha\text{-FeOOH}$ 相区

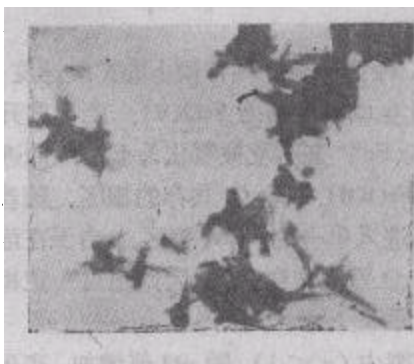
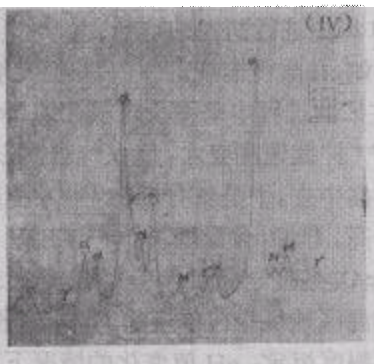
其相界所相应的温度较 NaOH 法稍低. 例如样品 II_1 , $n = 0.5$, $T = 30^\circ\text{C}$, 电子显微镜观察呈针状晶形, 如图 12, 其 X 射线衍射如图 13. 图中“ α ”代表 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相, S, F 符号标志的衍射峰, 可能是由于清洗不够, 而分别代表残留的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相.

(III) $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 共存区

例如样品 III_1 , $n = 0.25$, $T = 70^\circ\text{C}$, 电子显微镜观察存在针状的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相和颗粒状的 Fe_3O_4 相, 如图 14, 其 X 射线衍射如图 15.

图 12 样品 II₁ 的电子显微镜照片($\times 30,000$)图 13 样品 II₁ 的 X 射线衍射图图 14 样品 III₁ 的电子显微镜照片($\times 30,000$)图 15 样品 III₁ 的 X 射线衍射图
 α 为 α -FeOOH; M 为 Fe_3O_4 ; N 为 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(IV) α -FeOOH, γ -FeOOH 及 Fe_3O_4 相区**

例如样品 IV₁, $n = 1$, $T = 10^\circ\text{C}$, 电子显微镜观察存在针状与颗粒状两种形态, 如图 16, 其 X 射线衍射如图 17.

图 16 样品 IV₁ 的电子显微镜照片($\times 30,000$)图 17 样品 IV₁ 的 X 射线衍射图
 α — α -FeOOH; γ — γ -FeOOH; M— Fe_3O_4 ;
N— $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(V) Fe_3O_4 相区**

例如样品 V₁, $n = 1.5$, $T = 40^\circ\text{C}$, 电子显微镜观察呈颗粒状, 大小约为 0.2 微米, 如

图 18, 其 X 射线衍射如图 19.

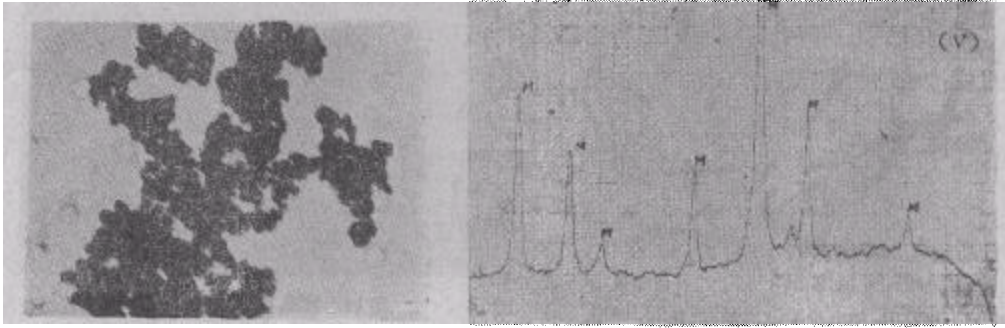


图 18 样品 V₁ 的电子显微镜照片($\times 30,000$)

图 19 样品 V₁ 的 X 射线衍射图
诸峰为 Fe₃O₄ 相

用 NH₄OH 法制备 FeOOH 或 Fe₃O₄ 有下列优缺点:

1. 硫酸铵可作肥料, 比 Na₂SO₄ 易清洗.
2. 由于生成物不含 Na 离子, 作为高档铁氧体原料是可取的.
3. 氨气易挥发, 有特殊气味, 进行生产时要采取一定的防护措施.

讨 论

Fe(OH)₂ 转变为 α -FeOOH (或 Fe₃O₄) 是属于重建性相变 (reconstructive)^[5]. 假如重建过程是在溶液中进行, 在含 Fe(OH)₂ 的溶液中通空气氧化时, 影响生成物的主要因素是: Fe(OH)₂ 的浓度, Fe(OH)₂ 中的 Fe⁺⁺ 离子进入溶液中的扩散速度和被氧化的速率, 以及结晶的环境等. Fe(OH)₂ 的浓度随当量值的比 n (或 pH 值) 而变化, $n = 1$ 时最大. 而 Fe(OH)₂ 中 Fe⁺⁺ 离子进入溶液的扩散速度与氧化速率通常随温度 T 、酸碱度 pH 值的升高而增加. 从 T , pH 以及溶液性质三个主要因素出发, 就可以定性地对所观察到的 FeOOH 相图进行初步的解释.

例如, 在酸性溶液范围内, 在恒定 pH 值的条件下, 较低的温度具有较小的扩散速度, Fe⁺⁺ 在扩散过程中来不及被氧化为 Fe⁺⁺⁺ 离子, 因此生成物应当为 FeOOH. 当温度升高, Fe⁺⁺ 扩散速度变大, 到某一温度以上时, 以致部份 Fe⁺⁺ 来不及被氧化为 Fe⁺⁺⁺ 而进入到晶格中去, 于是就有部份 Fe₃O₄ 相产生, 构成了 α -FeOOH 与 Fe₃O₄ 共存的相区. 随着温度升高, Fe₃O₄ 含量增加, α -FeOOH 含量减少, 最后进入单一的 Fe₃O₄ 相区. 由于在溶液中 Fe₃O₄ 是唯一稳定存在的相, 其它二价氧化物如 FeO 等是非稳定的, 因此超过一定相界的高温区域仅存在单一的 Fe₃O₄ 相区.

在温度恒定, pH 值变化的情况下, 在酸性溶液范围内 ($n < 1$), 随 pH 值增加, 产生 Fe(OH)₂ 浓度的增加, 以及 Fe⁺⁺ 离子扩散速度的增加, 其作用相当于温度的增加. 所以随着 pH 值增加产生 Fe₃O₄ 的相界移向低温.

在酸性溶液范围内 ($n < 1$), 不论用 NaOH 或 NH₄OH 作沉淀剂结晶均处于 FeSO₄ 溶液中进行. 因此 NaOH 与 NH₄OH 作沉淀剂的 FeOOH 相图在酸性范围内基本相似. 而

生成的不同盐类 [Na_2SO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] 对结晶影响较小。

在碱性溶液范围内 ($n > 1$), 结晶是在不同的碱性溶液 (NaOH 溶液与 NH_4OH 溶液) 中进行的。由于结晶的环境不同, 因此使得这二者相图有很大的差别。NaOH 是强电解质, 离解度接近于 1 (约 84%), NH_4OH 是弱电解质, 离解度甚小 (约 1.3%); 也就是说, NH_4^+ 对 OH^- 的结合力比 Na^+ 对 OH^- 的结合力要强得多, 所以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在 NH_4OH 溶液中 Fe^{++} 离子的扩散速度较在 NaOH 溶液中大得多。从而导致在 NH_4OH 作沉淀剂时, 在碱性溶液范围内为单一的 Fe_3O_4 相区, 而在 NaOH 溶液中较低温度下构成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 相区。

本文的电子显微镜观察以及 X 射线衍射分析是在南京大学物理系晶体组以及化学系分析组的大力协助下完成的。75 届、76 届、78 届部份同学亦参加了此项工作。成文过程中与中国科学院物理研究所李国栋同志进行了有益的讨论。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 清水惠己, エレクトロニク, ヤテミクス, No. 4, 5 (1973), 11.
- [2] T. Takada and M. Kiyama, Ferrites, Proc. Inter. Conf. Japan., 69 (1971).
- [3] S. Watanabe, *ibid*, 473.
- [4] 南京大学七·二一小组, 南京大学学报(自然科学), 第一期, 1976, 63.
- [5] J. H. De Boer *et al.*, «Reactivity of Solids» (1961), 571.

A STUDY ON GROWTH CONDITION OF FeOOH (I)

DU YOU-WEI LI ZHENG-YU LU HUAI-XIAN

GU BEN-XI WANG GUI-QIN

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

This paper describes the growth condition of FeOOH in the solution of ferrous sulphate with NaOH or NH_4OH as precipitant. The crystal forms were observed with electron microscope. The phase composition and phase boundaries were determined by X-ray diffraction. When the precipitant is NH_4OH or NaOH, the two phase diagrams of the FeOOH growth in the acid region are similar, but in the alkaline region they are different.