

δ -FeOOH 的结构与相变过程的研究^{* 1)}

都有为 张毓昌 焦洪震 陆怀先 李正宇 顾本喜

(南京大学物理系)

提 要

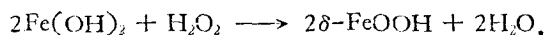
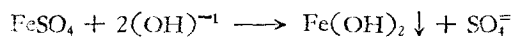
本文利用热重、差热分析、磁分析、X射线衍射以及穆斯堡尔效应,研究了 δ -FeOOH 的结构与相变过程.

一、引 言

FeOOH 具有 α -, β -, γ -, δ -等多种晶型, 其中 α -, γ -两种晶型已为人们所熟知, 但 δ -FeOOH 的晶体结构和离子分布尚无定论. 目前有两种观点: 1959 年 Francombe^[1] 提出在 δ -FeOOH 结构中有 20% Fe^{+++} 离子处于四面体座, 80% Fe^{+++} 离子处于八面体座, 已为多数文献所引用. 1968 年 Okamoto^[2] 认为 Fe^{+++} 离子均处于八面体座. 这两种观点都是奠定在对 δ -FeOOH 的 X 射线衍射分析的基础上, 后者更符合磁矩测量的结果. 根据穆斯堡尔谱线分析, 我们认为 Fe^{+++} 离子应处于八面体座, 并提出了相应的离子分布模型, 从而合理地解释了所观察到的一些实验事实.

二、制 备

δ -FeOOH 是由 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 急速氧化而生成的, 化学反应式如下:



在急速氧化过程中, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 由固态经过拓扑反应直接转变为 δ -FeOOH^[3], 因此 δ -FeOOH 具有与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相同的六角密堆积晶体结构, 相似的六角片状晶形, 其晶粒尺寸、结晶完整性、磁性能以及相变过程都与制备条件密切相关.

为了了解 δ -FeOOH 的相变与离子分布, 我们选用了两种不同制备条件下所得的样品进行综合分析.

1. 样品 A

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 3 克分子/升, NaOH 溶液浓度为 20 克分子/升, 当量值比 $n = (\text{NaOH})_2/(\text{FeSO}_4) = 2$. 将 NaOH 溶液倒入搅拌的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 生成的含

* 1978 年 8 月 5 日收到.

1) 1978 年 5 月 20 日南京大学第九届科学报告会上的报告.

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶液再经过 120°C 恒温 8 小时的水热反应, 然后加浓度为 3% 的 H_2O_2 过量 30% 而制成。电子显微镜照片如图 1 (见图版 I)。

2. 样品 B

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度为 1.6 克分子/升, 恒温 55°C 时通入氨气使 $\text{pH} > 12$, 然后加入 H_2O_2 急速氧化。电子显微镜照片如图 2 (见图版 I)。

在试验过程中均采用分析纯原料、蒸馏水, 生成物进行清洗、过滤, 40°C 恒温干燥。

三、测 量

将 $\delta\text{-FeOOH}$ 样品在不同温度下恒温一小时后空气淬冷, 然后在室温进行穆斯堡尔谱线、X 射线衍射分析以及比饱和磁化强度 σ_s 的测量。

1. 热重、差热曲线测定

采用自动记录热重、差热分析仪。升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

2. σ_s - T 曲线测定

σ_s 为单位质量的饱和磁矩。采用磁天平法, 测量磁场 9500 奥斯特, 磁场梯度为 $\frac{\partial H}{\partial X} = 56.6$ 奥斯特/厘米。用光谱纯镍校正。

3. X 射线测定

X 射线衍射仪。Fe 靶, 电压为 40 千伏, 电流 15 毫安。

4. 穆斯堡尔谱测定

电磁驱动式等加速穆斯堡尔谱仪^[4]。用 Pd 作衬底, 强度为 2.5 毫居里的 Co^{57} 源, 用 25 微米纯 $\alpha\text{-Fe}$ 箔标度。

用电子计算机对谱线进行最小二乘法拟合, 求得相应的穆斯堡尔谱参数。

四、晶 体 结 构

为了了解 $\delta\text{-FeOOH}$ 的结构, 从以下三方面进行论证。

1. 电子计算机用最小二乘法对样品 B 的超顺磁性穆斯堡尔谱线拟合的结果, 用一组穆斯堡尔参数就可以描述, 见图 3。因此可以断定所有的 Fe^{+++} 离子基本上处于同一种类型的晶位。假定 $\delta\text{-FeOOH}$ 结构中 Fe^{+++} 离子处于不同的晶位, 例如 20% 的 Fe^{+++} 离子处于四面体座, 80% 的 Fe^{+++} 离子处于八面体座, 那末, 必然有明显不同的两组电四极矩分裂值 (QS 值) 与同质异能移位值 (IS 值) 的谱线叠加, 这与实验事实不符。

根据 $QS = 0.65$ 毫米/秒, $IS = 0.30$ 毫米/秒数值大小, 对比 Fe^{+++} 离子在石榴石型铁氧体 (RIG) 中处于四面体及八面体所相应的 QS 值^[5], 以及 Fe^{+++} 离子在其他化合物中

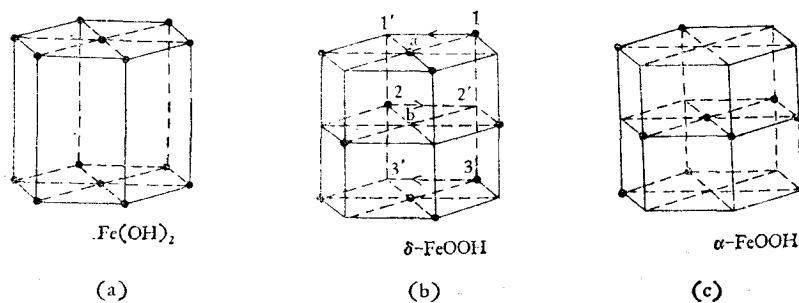


图3 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, δ -FeOOH, α -FeOOH 晶体结构的类比 在(b)中,“●”代表 Fe^{+++} 离子有几率 p 占据 a 位, $(1-p)$ 几率占据 b 位

处于 FeO_6 配位八面体座的 QS 值,我们认为 Fe^{+++} 离子均处于八面体晶位较妥。

2. 根据 X 射线衍射分析,采用 Okamoto 离子分布模型^[2], Fe^{+++} 离子处于两种八面体座的离子分布与实验曲线较为符合。

3. Fe^{+++} 离子和氧离子的半径比为 $\frac{R_+}{R_-} \approx 0.46$, 根据离子化合物结构的泡令规则, Fe^{+++} 离子应处于六个 $\text{O}^{=}$ 离子所构成的八面体座较妥。

确定了 Fe^{+++} 离子处于八面体座之后,问题就归结于 Fe^{+++} 离子,即配位八面体 FeO_6 的空间构型是什么?

从泡令规则出发,配位八面体 FeO_6 以公用顶点与稜较为稳定,以此来理解 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 α -FeOOH 的结构是合理的。 δ -FeOOH 是由 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 经拓扑反应转变过来的,在一定的温度下又将转变为 α -FeOOH, 因此彼此间必将存在一定的内在联系。

目前已确证的 δ -FeOOH 的基本性质如下:

i. 六角晶系

$a = 2.94 \text{ \AA}$ (比 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a 轴收缩 10%),

$c = 4.58 \text{ \AA}$ (比 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ c 轴收缩 2%),

ii. 亚铁磁性

$\sigma_s (20^\circ\text{C}) \approx 10-40$ 高斯·厘米³/克。

对它的结构与离子分布的看法应符合上述实验事实,此外,还应符合 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \delta$ -FeOOH $\rightarrow \alpha$ -FeOOH 的相变过程。为此,将它们的结构与离子分布作一类比是有益的。

当 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 急速氧化成 δ -FeOOH 时,在 $\text{O}^{=}$ 离子层之间将有二分之一氢键 ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$) 消失,从而使得 Fe^{+++} 离子可以填补到相应的位置中去,考虑到 δ -FeOOH 应具有六角晶系的对称性,因此可能的构型如图 3(b) 所示,其中心位置的 Fe^{+++} 离子有几率 p 处于 a 位,有 $(1-p)$ 几率处于 b 位。这样的构型显然 c 轴晶格常数与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相近。相邻层的八面体座依靠顶点公有而联结, Fe^{+++} 离子通过公有 $\text{O}^{=}$ 离子而产生间接交换作用。

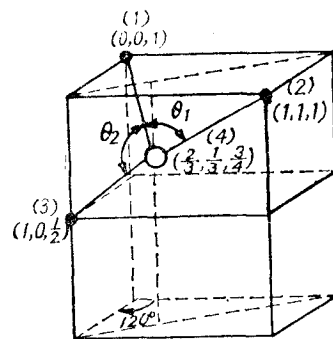


图4 δ -FeOOH 结构中 Fe^{+++} 离子与 $\text{O}^{=}$ 离子间的间距与夹角
●— Fe^{+++} ; ○— $\text{O}^{=}$

从图 4 可以计算出离子间距及其夹角。处于位置 (1), (2), (3) 的 Fe^{+++} 离子和位置 (4) 的 $\text{O}^{=}$ 离子间距均为 $d_0 = \left(\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{16}c^2\right)^{1/2}$, 相应夹角为

$$\cos \theta_1 = 1 - d_{12}^2/2d_0^2, \quad \cos \theta_2 = 1 - d_{13}^2/2d_0^2.$$

当采用 $a = 2.94 \text{ \AA}$, $c = 4.58 \text{ \AA}$ 实验数据时,

$$d_0 = 2.05 \text{ \AA}, \quad \theta_1 = 91^\circ 47', \quad \theta_2 = 130^\circ 33'.$$

所以相邻层 Fe^{+++} 离子间的间接交换作用大于同一层中 Fe^{+++} 离子间的间接交换作用。假如这两层 Fe^{+++} 离子个数存在统计涨落时, 就会产生亚铁磁性。分子磁矩

$$n\mu_B = (1 - 2p)5\mu_B.$$

对我们所测样品的 σ_s 值推算出 $p \approx 0.476 - 0.464$, 即 2—4% Fe^{+++} 离子数涨落所导致的亚铁磁性。

Fe^{+++} 离子均处于八面体座, 第一近邻是六个 $\text{O}^{=}$ 离子。因此, 穆斯堡尔谱线的四极

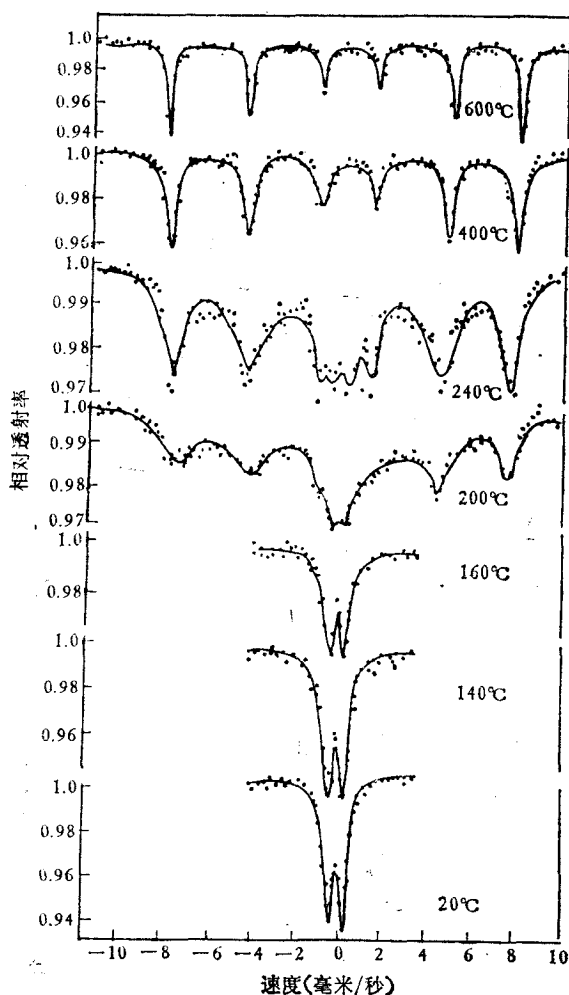


图 5 样品 B 在不同温度下退火一小时, 空气淬冷, 室温测得的穆斯堡尔谱

矩分裂,同质异能移位应当基本上不随温度变化,与样品 B 的实验结果相符合,见图 5. 现将样品 B 的四极矩分裂 (QS) 值与同质异能移位 (IS) 值(相对于 α -Fe) 列于表 1.

表 1 样品 B 的穆斯堡尔谱 QS 值与 IS 值

$T(^{\circ}\text{C})$	20	140	160	200	230	240	260
QS (毫米/秒)	0.65	0.63	0.66	0.82	0.82	0.83	0.64
IS (毫米/秒)	0.30	0.29	0.30	0.28	0.23	0.29	0.26

当温度低于 160°C 时基本上为 δ -FeOOH 相, 因此, QS , IS 值基本一致. 当温度高于 160°C 时就有较明显的 α -Fe₂O₃ 相产生.

从上述离子分布的模型出发,可以较为合理地解释 δ -FeOOH $\rightarrow$ α -FeOOH 的相变过程.

从图 3(b) δ -FeOOH 结构出发,当 Fe^{+++} 离子通过热扩散进入相邻的八面体座时,例如 $1 \rightarrow 1'$, $1'$ 与 2 位置的 Fe^{+++} 的配位八面体将呈面公有形式. 这种结合的能量要比稜公有高,因此导致 $2 \rightarrow 2'$ 的过渡. 同理,产生 $3 \rightarrow 3'$ 的过渡,从而构成了 δ -FeOOH 向 α -

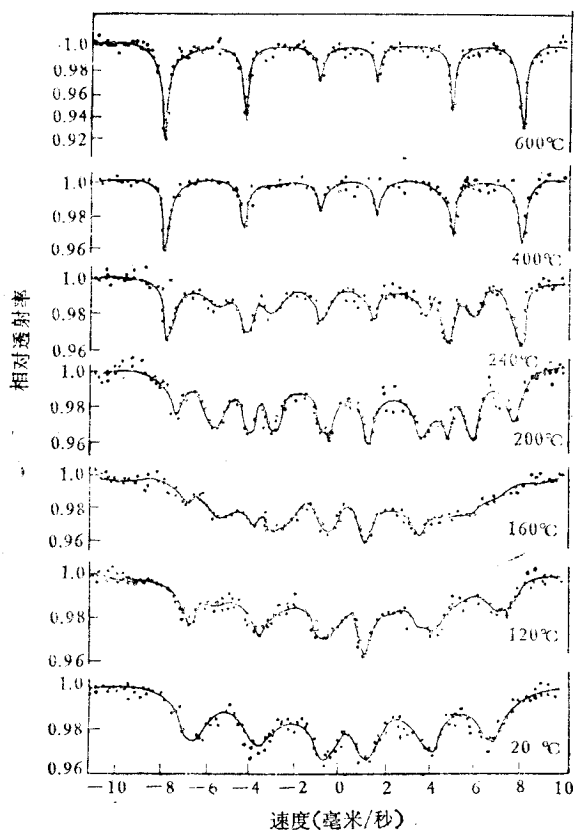


图 6 样品 A 在不同温度退火一小时,空气淬冷,室温测得的穆斯堡尔谱

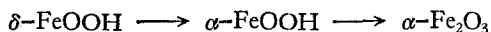
FeOOH 过渡的相变过程。

在 $\delta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ 的转变过程中, Fe^{+++} 离子在空间的排列是经历了 $\delta\text{-FeOOH}$ 有序态 $\rightarrow$ 无序态 $\rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ 有序态的量变到质变的过程, 反映在穆斯堡尔谱线上应当导致 $\delta\text{-FeOOH}$ 谱线随温度升高而变宽, 与样品 A 等实验事实相符, 见图 6。

五、相 变 过 程

样品 A 的热重、差热曲线见图 7。差热曲线在 65°C 的吸热峰相应于吸附水的挥发, 在 97°C 附近的吸热峰相应于 $\delta\text{-FeOOH}$ 转变为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。热重曲线在 200°C 温度范围内变化较为平缓。

结合 X 射线衍射、穆斯堡尔谱线分析, 其相变过程主要为



样品 B 的热重、差热曲线见图 8。热重曲线在 200°C 温度范围内变化剧烈, 除了失去吸附水外, 尚有大部分结构水失去。差热曲线在 65°C 附近的吸热峰相应于有甚多的吸附水挥发。继后的相变过程据 X 射线衍射分析以及穆斯堡尔谱线分析主要是 $\delta\text{-FeOOH}$ 直接转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 486°C 附近较宽的放热峰相应于结晶不完整的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向结晶完整的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 过渡, 其中 274°C 与 340°C 分别呈现放热曲线的拐点, 拟解释为: 当晶体内部存在着非均匀性时, 结晶由不完整到完整过程中将会产生几个阶段的量变到质变的跃变, 即某些结晶较完整的区域首先完整化, 而另一些结晶欠完整的区域需要在更高温度转变, 因此有可能存在一个或更多个拐点。

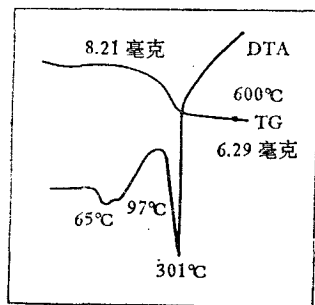


图 7 样品 A 的热重、差热曲线

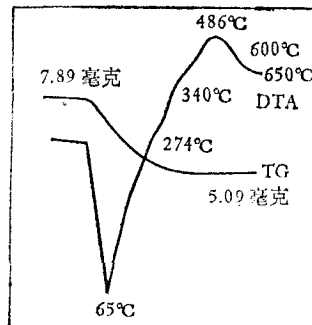


图 8 样品 B 的热重、差热曲线

吸附水的多少与样品的比表面积成比例。 $\delta\text{-FeOOH}$ 结构水的失重量约为 10%, 粉料表面的吸附水对样品 A 为 13.3%, 对样品 B 为 24.4%, 其结果符合电子显微镜对颗粒尺寸的估计。

$\delta\text{-FeOOH} \longrightarrow \alpha\text{-FeOOH} \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变过程, 意味着 Fe^{+++} 通过热扩散易位的激活能较质子 (H^+) 迁移到界面的激活能要低。当晶格存在某些缺陷时, 使得质子很容易迁移, 同时 $\delta\text{-FeOOH}$ 的比表面积又相当大, 以致气-固界面上产生的反应速度^[6] $k = B e^{-E/RT}$ 将大大增长, B 是频率因素, 与表面积成正比。此时可能产生 $\delta\text{-FeOOH}$ 直接转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变过程。在一般情况下这两类相变过程可以兼而有之。样品 B 颗粒

尺寸小、薄、比表面积大,见图 2,因此容易失去结构水,导致 δ -FeOOH 直接转变为 α -Fe₂O₃ 的相变。这样的 α -Fe₂O₃ 较由 α -FeOOH 转变过来的 α -Fe₂O₃ 结晶欠完整。这一点关联到下述强磁性相的产生。

为了研究相变过程,我们将样品在不同退火温度下恒温一小时,空气淬冷。室温测量比饱和磁化强度随淬火温度的变化,见图 9。

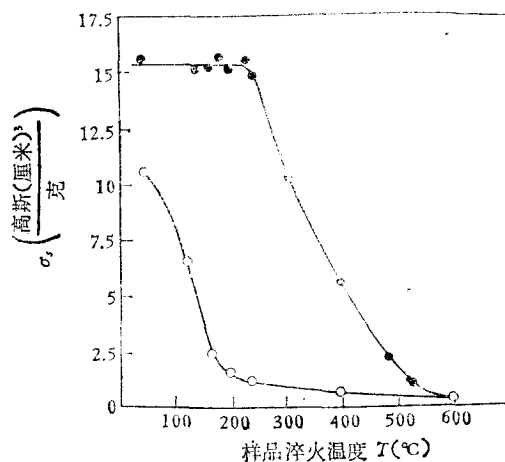


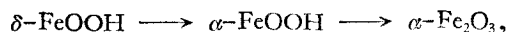
图 9 样品 A 与 B 的比饱和磁化强度随淬火温度变化的曲线(在室温 25°C 测量)

—○— 为样品 A; —●— 为样品 B

根据 X 射线衍射分析,以及穆斯堡尔谱线分析,200°C 温度以后 α -Fe₂O₃ 相逐渐占优,300°C 以后主要是 α -Fe₂O₃ 相。对比图 9,样品 B 在 200—500°C 范围内有比样品 A 更高的 σ_s 值,而在 600°C 附近,样品 A 与 B 的 σ_s 值才趋近于正常的 α -Fe₂O₃ 的 σ_s 值 ($\sigma_s = 0.4$ 高斯·厘米³/克)。

对于高 σ_s 值的来源,Лосева^[7] 解释为 δ -Fe₂O₃ 相。对我们所研究的样品,经 X 射线衍射分析,温度高于 200°C 后并未呈现 Conley^[8] 所确定的 δ -Fe₂O₃ 谱线。

为了解释高 σ_s 值的来源,首先剖析样品 A, B 相变过程的区别。如上所述,样品 A 的主要相变过程为



而样品 B 则主要为



根据 X 射线衍射图,由样品 A 所转变成的 α -Fe₂O₃, 衍射峰较尖锐,结晶较完整。而由样品 B 所转变成的 α -Fe₂O₃, 衍射峰较宽,结晶不甚完整。图 10 为样品 B 260°C 与 600°C 各恒温一小时的 X 射线衍射图对比。

再对比一下样品 A 与 B 的穆斯堡尔谱线(见图 5 和图 6)。显然,样品 B 所转变成的 α -Fe₂O₃ 谱线宽度较样品 A 要大。样品 A, B 穆斯堡尔谱线第一峰的宽度 T 与内场 H_i 随淬火温度(每一温度下均恒温一小时)变化的曲线,分别见图 11 和图 12。由图显见 α -Fe₂O₃ 谱线第一峰宽度随淬火温度变化的趋势与室温时 σ_s - T (淬火)曲线是一致的。

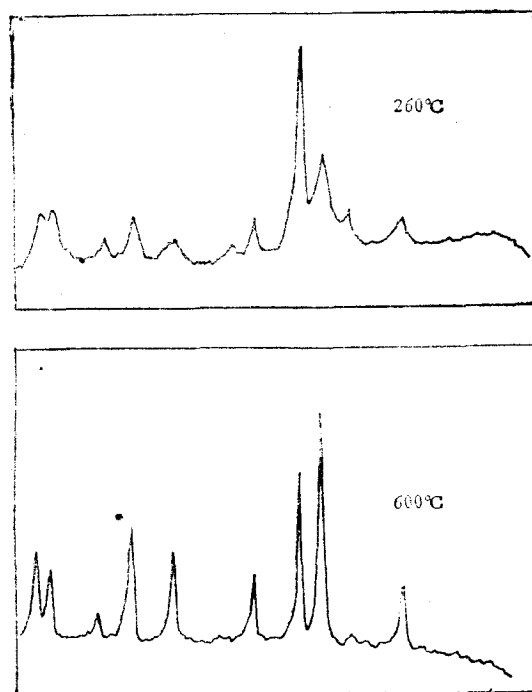


图 10 样品 B 经 260°C 与 600°C 恒温一小时处理后, X 射线衍射图对比

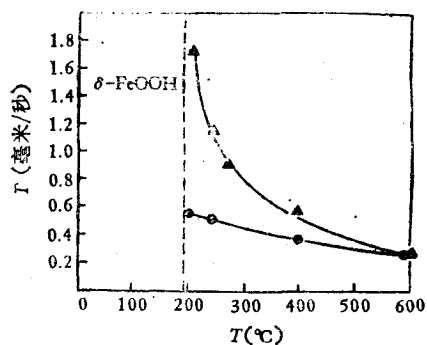


图 11 样品 A 和 B 及其所转变的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的穆斯堡尔峰宽 Γ 随处理温度的变化
—●— 为样品 A; —▲— 为样品 B

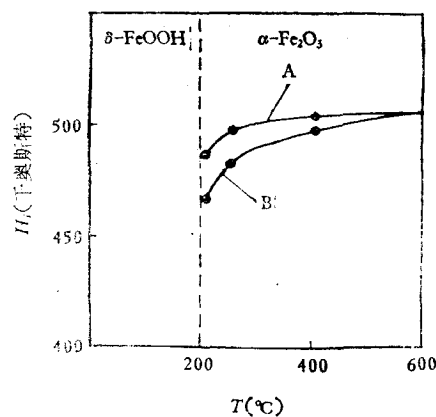


图 12 样品 A 和 B 所转变的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的内场随处理温度的变化

上述实验事实可以概括为以下两点。

1) 300—600°C 温度范围内, $\delta\text{-FeOOH}$ 已转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 随温度升高而趋于结晶完整。

2) 由 $\delta\text{-FeOOH} \longrightarrow \alpha\text{-FeOOH} \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较 $\delta\text{-FeOOH}$ 直接转变的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结晶完整。

由这两点出发, 可以将 σ 解释为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结晶的不完整性所导致的亚铁磁性。而由

δ -FeOOH 直接转变的 α -Fe₂O₃ 结构是十分不完整的, 因此具有更高的 σ_s 值。

α -Fe₂O₃ 属 $D_{3d}^6-R\bar{3}C$ 空间群, 呈反铁磁体结构, 见图 13。磁矩分布为 $A(+)$ $B(-)$ $C(-)$ $D(+)$, 因此只要 A, D 或 B, C 晶位铁离子存在着统计涨落时, 就可以产生未抵消的亚铁磁性。

通常测量 δ -FeOOH 的 σ_s - T 曲线时, 在测量过程中, 一方面磁矩随温度而变化, 另一方面如上所述亦是相变过程。 δ -FeOOH 的居里温度约为 177°C 左右, 由于在此温度范围内, 已经产生 δ -FeOOH 的相变, 因此需要对相变过程的影响进行一些修正后才能精确地确定居里点。

样品 A 与 B 的 σ_s - T 曲线见图 14 所示。样品 B 在空气中测量的条件下, 200°C 附近呈现明显的强磁性第二相, 该相如上所述是由于结晶不完整的 α -Fe₂O₃ 所致, 而在真空中测量的条件下, 发现有部份 α -Fe₂O₃ 转变为 Fe₃O₄, 磁性显著增强, 居里点为 585°C。样品 A 的 Fe₃O₄ 相不如样品 B 明显。从 Fe₃O₄ 产生量的多少, 同样可以推断 δ -FeOOH $\rightarrow$ α -Fe₂O₃ 的相变过程所产生的 α -Fe₂O₃ 结晶不如 $\delta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃ 的相变所产生的 α -Fe₂O₃ 完整, 因此在真空条件下易失去氧而转变为 Fe₃O₄。

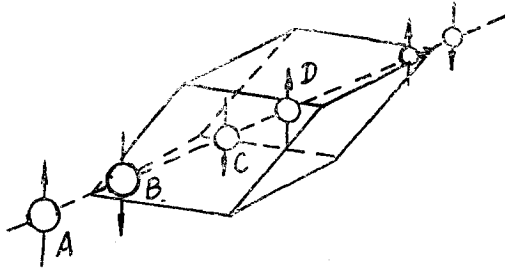


图 13 α -Fe₂O₃ 的磁结构

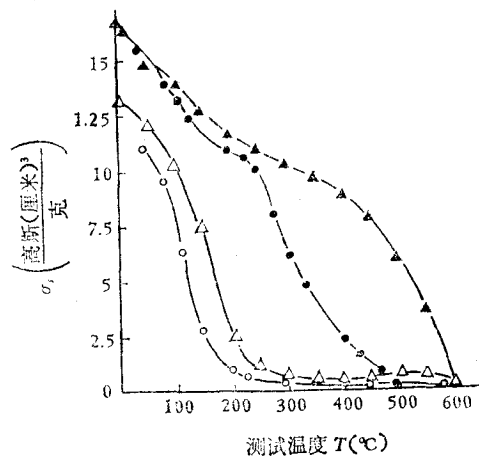


图 14 样品 A 与 B 的 σ_s - T 曲线

—○—●— 为空气中测试;
—△—▲— 为真空中测试

六、结 论

本文重点讨论三个问题。

1. δ -FeOOH 结构中, Fe^{+++} 离子处于 FeO_6 配位八面体座, Fe^{+++} 离子在空间呈六角对称分布。

2. δ -FeOOH 的相变为两类:

(a) δ -FeOOH $\rightarrow$ α -FeOOH $\rightarrow$ α -Fe₂O₃;

(b) δ -FeOOH $\rightarrow$ α -Fe₂O₃;

(b) 类相变所生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结晶不如 (a) 类的完整。

3. σ_s - T 曲线, 温度高于 200°C 所呈现的高 σ_s 值现象, 不是 $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 而是结晶不完整的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的亚铁磁性所致。

本文的电子显微镜观察、X 射线衍射、热重、差热分析, 分别由南京大学物理系晶体组、化学系分析组以及南京化工厂理化室大力协助下完成的。此外, 中国科学院物理研究所二室协助测量了真空条件下的 σ_s - T 曲线。南京大学物理系穆斯堡尔科研组其他同志亦参加了测量工作, 左观梅同学参加了空气条件下 σ_s - T 测量工作。在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] M. H. Francombe, H. P. Rooksby, *Clay Mineralogical Bulletin*, 4(21) (1959), 1.
- [2] S. Okamoto, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51 (10) (1968), 594.
- [3] J. H. De Boer *et al.*, "Reactivity of Solids" 1961, p. 571.
- [4] 南京大学穆斯堡尔谱学科研组, *生物化学与生物物理学报*, 9 (1977), 306.
- [5] V. G. B. Hide, "Mössbauer Effect and its Applications", 1973, p. 369.
- [6] S. J. 格雷格, *固体表面化学*, 321 页, (1966).
- [7] Лосева, *Изв. АН СССР Геол. Мореп.*, 7 (8) (1971), 1467.
- [8] Conley, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 (2) (1967), 124.

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND THE PROCESS OF PHASE TRANSFORMATION ABOUT $\delta\text{-FeOOH}$

DU YOU-WEI ZHANG YU-CHANG JIO HONG-ZHEN

LU HUAI-XIAN LI ZHENG-YU

GU BEN-XI

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The structure of $\delta\text{-FeOOH}$ and the process of the phase transformation were studied by means of thermogravimetric plots, differential thermal analysis, magnetic analysis, X-ray Diffraction and Mössbauer effect measurement.