

超细 Fe_3O_4 的氧化过程

都有为 张毓昌 陆怀先

(南京大学物理系)

1980年7月14日收到

提 要

根据穆斯堡尔谱分析, Fe_3O_4 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成核生长过程. 根据氧化过程磁矩的变化确定 Fe_3O_4 浓度随时间的变化, $-\frac{dc}{dt} = mc^3$ 仅在氧化初始阶段适合.

一、引 言

Fe_3O_4 是人们所熟知的铁氧体, 无论是基础研究和实际应用都是重要的研究对象. 人们已经进行了多方面的研究工作, 但还存在一些不同的实验结果与看法. 例如: 自然界

存在的 Fe_3O_4 矿石较难氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 而在制备磁记录 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉料时, Fe_3O_4 是中间产物, 其尺寸一般为 0.2—1 微米之间, 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度通常为 200℃ 左右. 然而, 对超细的 Fe_3O_4 颗粒, 发现产生相变的激活温度较低^[1]. 其次, Fe_3O_4 转变成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是成核生长的二相分离过程? 还是形成均匀固溶体 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ 渐变的过程? 超细 Fe_3O_4 粉料在催化、磁流体等方面应用甚广, 因此对它的氧化过程颇为引起人们的关心.

我们测量了超顺磁性的 Fe_3O_4 粉料在相变过程中穆斯堡尔谱的变化, 测量了颗粒度约为 50 埃的 Fe_3O_4 粉料室温条件下比磁化强度随氧化时间的变化, 同时对结果进行了讨论.

二、相变过程中穆斯堡尔谱的变化

采用化学共沉淀工艺制备 Fe_3O_4 ^[2], 清

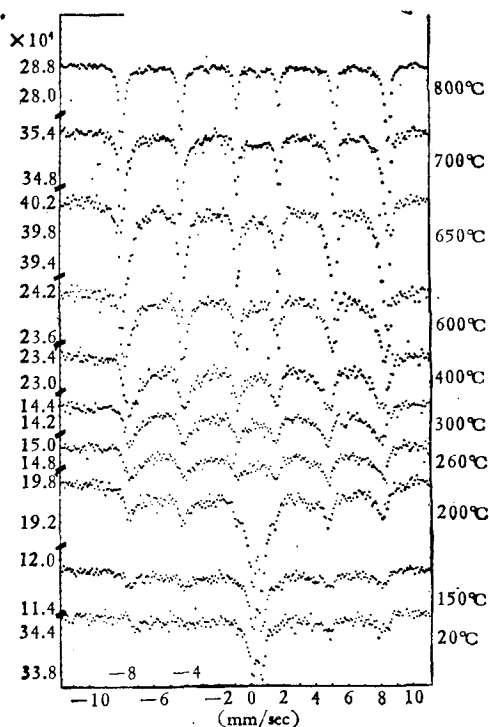


图1 Fe_3O_4 相变过程中穆斯堡尔谱的变化

洗,干燥后在不同温度恒温半小时,空气淬冷,室温测量穆斯堡尔谱。

进行热处理前的粉料,经X射线衍射检验为单一的 Fe_3O_4 相,室温穆斯堡尔谱表明主要呈现超顺磁性,少数颗粒较大,有不明显的六线谱内场为 480 千奥。从室温到热处理温度为 800°C 的穆斯堡尔谱见图 1。由图 1 显见,室温到 200°C 范围内存在超顺磁穆斯堡尔谱,四极矩分裂 QS 值约为 0.6 毫米/秒, 260°C 时超顺磁性峰消失,呈现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的六线谱,当温度介于 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 间 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 共存,当温度超过 650°C 时存在单一的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 六线谱。

在不同热处理温度下,主要相组成与穆斯堡尔谱参数列于表 1。

表 1

$T (^\circ\text{C})$	20	150—200	260—300	400—600	650—800
相 组 成	Fe_3O_4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
H_i (千奥)	480	487 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	487		507

在 Fe_3O_4 向 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变过程中,随着热处理温度的升高, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的六线谱变得逐渐明显,峰宽变窄,但超顺磁峰的深度却是 200°C 时,相对深度为 0.93,大于 150°C 时,相对深度为 0.94,大于 20°C 时,相对深度为 0.98。

呈现超顺磁性的条件近似为 $KV \simeq kT$, K 为磁晶各向异性常数, V 为颗粒体积, k 为波耳兹曼常数, T 为绝对温度。 Fe_3O_4 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 K 值分别为^[3] $-1.1 \pm 0.08 \times 10^5$ 尔格/厘米³与 -2.5×10^5 尔格/厘米³,因此在相同的温度条件下, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒产生超顺磁性的临界体积约为 Fe_3O_4 的二分之一。

假如相变过程是固溶化过程,即 Fe_3O_4 被氧化成: $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{(1-x)}$ 。近似地可认为 K 值的变化与 x 呈线性关系。

$$K = xK_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} + (1-x)K_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

那末随着热处理温度的升高, x 值将增大,从而颗粒的 K 值变大,必将导致原来为超顺磁性颗粒的 Fe_3O_4 亦成为非超顺磁性,因此随着热处理温度的升高,超顺磁性峰应当趋于消失,深度逐渐下降,所生成的 $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}$ 固溶体的穆斯堡尔谱之内场应由 Fe_3O_4 的内场值,逐渐过渡到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的内场值。实验结果与此不符合。

假如相变过程是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成核生长的过程,那末在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 成核初期, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 核的体积可以满足超顺磁性条件,同时又可使原来尺寸较大,不显现超顺磁性的 Fe_3O_4 颗粒亦可以产生超顺磁性,这就导致超顺磁性峰的深度随热处理温度增大,从而可以合理地解释所观察到的实验事实。

三、 Fe_3O_4 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程

用化学共沉淀工艺制备的超细 Fe_3O_4 颗粒可小于 100 埃,尺寸小,比表面积大,界面活性高,在我们的实验中可以明显地看到在清洗沉淀物的过程中,粉料的颜色可以很快地

被氧化为褐色,化学分析表明生成物中 Fe^{++} 离子含量可以远低于 Fe_3O_4 正分比值,磁性亦随之下降. 为了研究超细的 Fe_3O_4 颗粒暴露在空气中的转变过程,我们用化学共沉淀工艺制备了颗粒尺寸约为 50 埃的 Fe_3O_4 , 电子显微镜照片见图 2, 为了防止清洗、干燥过程中被氧化,化学反应完成后迅速用经真空处理的无氧水清洗数次,立即过滤,在真空容器中干燥,然后将粉料置于磁无平测量容器中,连续测量比磁化强度 σ 随时间的变化.

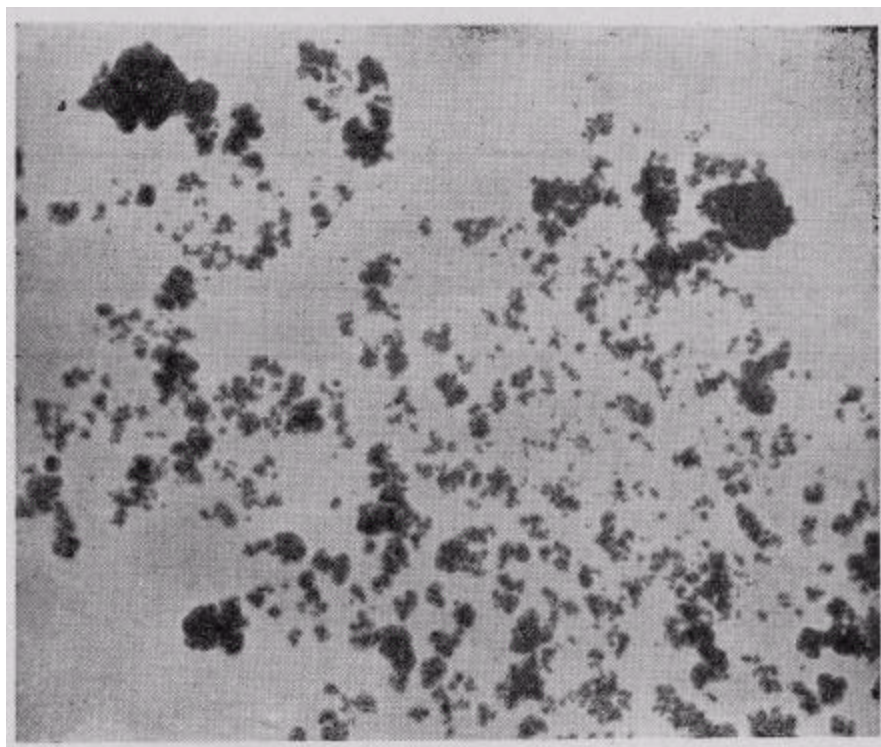


图 2 Fe_3O_4 的电子显微镜照片 $\times 60000$

氧化过程中比磁化强度 σ 值,可以视为浓度为 C 的 Fe_3O_4 的 σ 值(标志为 σ_0)与浓度为 $(1 - C)$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 σ 值(标志为 σ_∞)二者之线性叠加,即 $\sigma = \sigma_0 C + (1 - C)\sigma_\infty$,由此 $C = (\sigma - \sigma_\infty)/(\sigma_0 - \sigma_\infty)$,式中 σ_0 取一开始测量的值; σ_∞ 取粉料在 100°C 红外烘箱中恒温 4 小时后所测得的 σ 值.将测量所得的比磁化强度数据,按上式转换为氧化过程中 Fe_3O_4 的浓度 C , (即单位质量中 Fe_3O_4 的含量)作出 $C\%$ 与时间 t , $1/C^2$ 与 t 的关系曲线,见图 3. 根据质量作用定律,化学反应速度应与作用物浓度的一定方次成正比例, Haneda^[1] 根据其实验数据认为 Fe_3O_4 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程与 Fe_3O_4 的浓度 C 的三次方成正比例. $-dC/dt = mC^3$, m 为反应速度常数,故 $1/C^2 = 2mt + 1/C_0^2$.

据我们的实验结果, $1/C^2-t$ 在氧化反应的起始阶段, $t \lesssim 60$ 小时, $C \gtrsim 0.25$ 范围内,理论和实验相当好地符合, $1/C^2-t$ 呈线性关系,但随着氧化过程的继续, $C \lesssim 0.25$ 时, $1/C^2-t$ 曲线明显地偏离于直线,呈曲线增长.

从 $C-t$ 曲线显见氧化过程在一开始时是很快的,随后就变得较为缓慢,这说明氧化首先是在 Fe_3O_4 颗粒的表面进行的,当表面一层已经转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后,空气中的氧

气需要经过 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 层的扩散才可能继续进行氧化反应, 因此氧化速率降低。不同尺寸的 Fe_3O_4 颗粒具有不同的比表面积, 因此就具有不同的氧化反应活性, 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度就会有显著的差别。对于用化学共沉淀工艺所得的 Fe_3O_4 粉料(颗粒度约为 50 埃), 在 300K 室温条件下, 暴露于空气中, 据我们的实验结果, 大约 100 小时后, 近 80% 的 Fe_3O_4 将转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

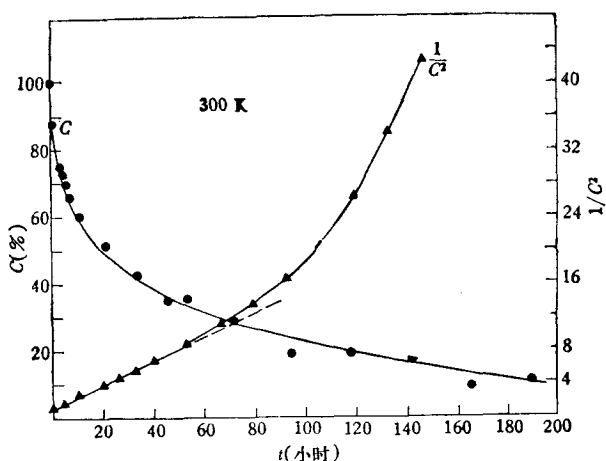


图3 Fe_3O_4 转变为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 过程中 Fe_3O_4 的浓度随氧化时间的变化
● 为 $C\%-t$; ▲ 为 $1/C^2-t$

四、结 论

1. Fe_3O_4 向 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转变是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的成核生长过程。
2. Fe_3O_4 向 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转变过程, 初始阶段反应速度与 Fe_3O_4 的浓度三次方成正比。随着氧化过程的继续进行, $1/C^2-t$ 将偏离线性, 而呈曲线型。

电子显微镜照片系南京中国科学院土壤研究所顾新运同志所摄。作者深表感谢。

参 考 文 献

- [1] K. Haneda *et al.*, *J. de Phys. Coll. Cl. Suppl.*, au n°4 38(1977), C1-321.
- [2] 都有为、陆怀先、张毓昌、焦洪震、范德培, 物理学报, 待发表。
- [3] Landolt-Börnstein, "Numerical data and Functional relationships in science and technology" Group III, Vol. 4, p. 66.

THE OXIDIZING PROCESS OF Fe_3O_4 ULTRAFINE PARTICLES

DU YOU-WEI ZHANG YU-CHANG LU HUAI-XIAN
(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The conversion of magnetite to maghemite has been studied by Mössbauer effect. That is a nucleation and growth process of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The change of the concentration of Fe_3O_4 with time was determined by the change of magnetic moment in the oxidizing process. The chemical reaction formula, $-dC/dt = mC^3$, is only appropriate for the starting stage of the oxidizing process.