

# 水热法生成 $BaFe_{12}O_{19}$ 铁氧体的相变过程\*

都有为 陆怀先 蒋亚净<sup>1)</sup> 王挺祥

(南京大学固体物理研究所)

1983年5月8日收到

## 提 要

本文报道了用水热反应制备  $BaFe_{12}O_{19}$  铁氧体,用磁性分析,X射线衍射分析,穆斯堡尔谱以及电子显微镜研究其相变过程.

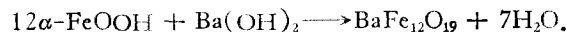
本文采用GD05型高压釜,分析纯原料,进行下列两种水热反应以生成  $BaFe_{12}O_{19}$  相.

A)  $\alpha$ -FeOOH (或  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 与 Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液进行水热反应.

B) 采用化学共沉淀工艺,生成  $BaFe_{12}O_{19}$  配比的共沉淀料,然后再进行水热反应.

## 一、反应过程“A”的研究

采用针状  $\alpha$ -FeOOH 与 Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液置于高压釜中进行水热反应,其反应式为



实际上为了有利于反应进行,通常 Ba(OH)<sub>2</sub> 比例增加,使反应在碱性溶液中进行,例如:  $\text{Fe}^{3+}:\text{Ba}^{2+} = 8:1$ <sup>[1]</sup>, 将此配比的料在高压釜中进行反应,一定温度下对不同的保温时间进行抽样测量,比磁化强度随保温时间变化的规律如图1所示. 生成物的比磁化强度低于  $BaFe_{12}O_{19}$  相的室温值 ( $\sigma_r \approx 69\text{e.m.u./g}$ ). 这表明存在着非磁性的另相,X射线衍射鉴定除  $BaFe_{12}O_{19}$  相外,尚存在  $\alpha$ -FeOOH 与  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相. 为了了解  $\alpha$ -FeOOH 在水热反应中的变化,我们单独对  $\alpha$ -FeOOH 进行水热反应,然后抽样分析. 电子显微镜观察和 X 射线衍射分析表明, $\alpha$ -FeOOH 在水热反应过程中将转变为六角片形的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相. 从结晶构造考虑  $\alpha$ -FeOOH 不能与 Ba(OH)<sub>2</sub> 直接反应而生成  $BaFe_{12}O_{19}$  相,因此认为反应过程“A”首先是

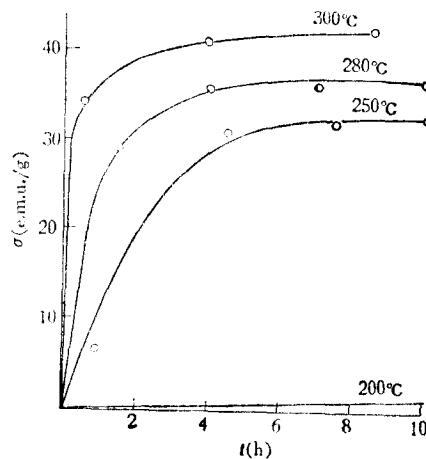
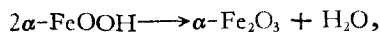


图1 反应过程“A”中生成物的比磁化强度  $\sigma$  值随保温时间  $t$  的变化

\* 本工作得到中国科学院基金委员会资助.

1) 现在常州无线电元件六厂工作.

然后为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液反应而生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相。为了进一步证实此点，我们采用  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  水溶液进行水热反应，同样获得  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相的生成物。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在碱性溶液中溶解度不大， $\text{Fe}^{3+}$  离子的溶度积  $K_{sp} = \text{Fe}^{3+}(\text{OH}^-)^3 = 4 \times 10^{-38}$ ，因此反应过程不是在溶液中进行，而是固态的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与液态的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  反应的结果，反应在固-液界面进行， $\text{Ba}^{2+}$  离子扩散到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶格中而生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相。基于此概念，可用简单的扩散模型进行反应过程的定性解释。设  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  呈半径为  $R$  的圆片，厚为  $h$ ， $h \ll R$ 。使  $t$  时刻已反应完成的深度为  $y$ ，单位时间内生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的反应率可认为与反应面积成正比与反应层厚度  $y$  成反比，从而得到  $\frac{dy}{dt} = K/y$ ，其中  $K$  为反应常数，可表为  $K = DC$ ， $D$  为扩散系数， $D = D_0 e^{-Q/kT}$ ， $Q$  为激活能， $C$  为  $\text{Ba}^{2+}$  离子浓度。设  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  的比磁化强度为  $\sigma_0$ ，反应  $t$  时刻后生成物平均的比磁化强度为  $\sigma$ ，经过简单的推导可得： $\sigma/\sigma_0 = 2y/h = 2\sqrt{2Kt}/h$ 。反应完全时  $y = h/2$ ，所以  $t_0 = h^2/8K$ ，为反应结束所需的时间。

上述公式，实际上是固态反应的一个极为粗糙的近似，比如在计算过程中设  $K$  为常数，并未考虑到随着反应的进行，反应物浓度的变化将会导致  $K$  的改变，因此上述公式仅在反应产物甚薄时才适用。此外，反应过程“ $A$ ”中  $\alpha\text{-FeOOH}$  必须转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  后才能与  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  反应生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相，这又给理论和实验的对比带来困难，但是对上式进行讨论可以定性地解释有关实验事实。例如提高反应温度，增加  $\text{Ba}^{2+}$  离子浓度将有助于缩短反应完全的时间  $t_0$ ，此外细化晶粒（减小  $h$ ），降低激活能  $Q$ （如晶格中存在缺陷）亦可使  $t_0$  下降，这就导致我们对反应过程“ $B$ ”的研究。

## 二、反应过程“ $B$ ”的研究

反应过程“ $A$ ”是固-液间的界面反应，其结晶大小与原料颗粒尺寸关系密切，难以得到均匀尺寸的结晶体，此外亦难以进行多种离子代换工作。为此，我们采用化学共沉淀工

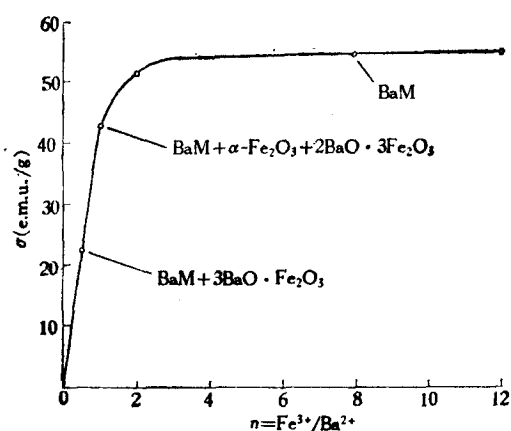


图2 水热反应“ $B$ ”的生成物及比磁化磁度  $\sigma$  与克分子比例  $n = \text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$  的关系

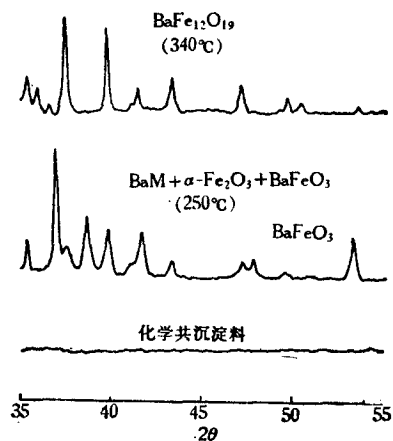


图3 水热反应过程“ $B$ ”中X射线衍射曲线的变化

艺制得  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  配比的料再进行水热反应,其优点为: 反应物能以离子级或分子级,至少是微晶状态进行均匀混合,有利于反应进行,容易进行多种离子的代换,容易控制结晶体的颗粒尺寸。

化学共沉淀工艺可采用铁与钡的盐类配成一定浓度的水溶液再与碱性溶液反应而生成非晶状态的氢氧化物,由于  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的结晶构造中  $\text{Fe}^{3+}$  离子处于 6 个氧离子所包围的八面体座,其基本单元为  $\text{FeO}_6$ ,而各个  $\text{FeO}_6$  八面体都以顶点公有进行不规则联结,其结构中含有各种尺寸的间隙,可以容纳 Ba, Pb, Hg 等多种金属离子共同构成非晶质结构,这亦是  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  去污净水的主要机制。

水热反应的生成物与反应物中  $\text{Fe}^{3+}$  离子,  $\text{Ba}^{2+}$  离子之间的比例,以及 NaOH 溶液的浓度等有较大的依赖关系,例如生成物的磁性以及相应的相组成随克分子比例  $n = \text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$  变化的规律见图 2。

为了了解化学共沉淀料在水热反应过程中的相变规律,我们对氯盐的共沉淀料分别取反应前的初料,  $250^\circ\text{C}$  保温 6.5h 的中间料以及  $340^\circ\text{C}$  保温 8h 的终料进行磁性、电子显微镜、X 射线衍射以及穆斯堡尔谱的测量,其结果见图 3 至图 5。图 3, 4 表明化学共沉淀的初料呈非晶状态,穆斯堡尔谱呈超顺磁性峰,由电子显微镜照片估计颗粒尺寸为  $10^2 \text{ \AA}$  数量级,形态不规则。经  $250^\circ\text{C}$  恒温 6.5h 后已部分生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相,此外尚有  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

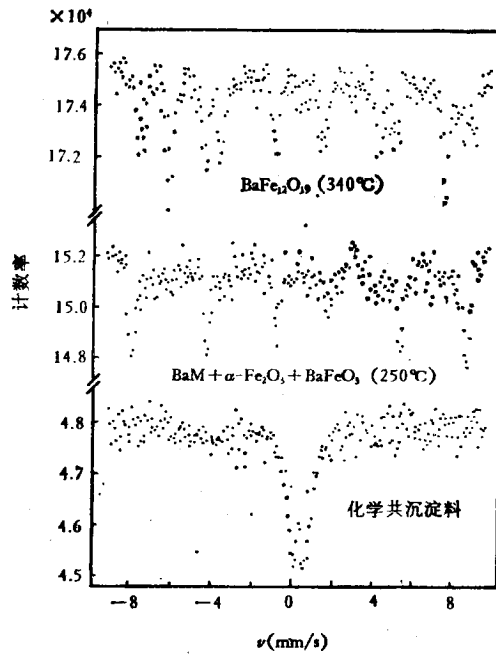


图 4 水热反应过程“B”中穆斯堡尔谱的变化

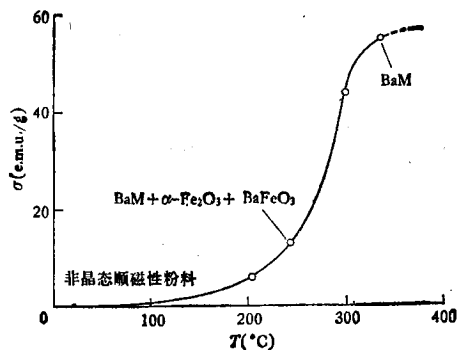


图 5

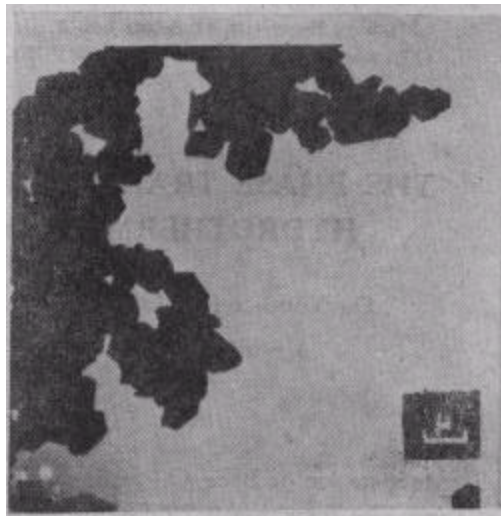


图 6 水热反应过程“B”所生成的  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  晶体电子显微镜照片

与  $\text{BaFeO}_3$  相,随着温度升高,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{BaFeO}_3$  相将反应成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . 水热反应过程“B”中生成物的比磁化强度与反应温度的关系见图 5, 反应结束时的  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  晶体呈规则的六角片形, 其电子显微镜照片见图 6.

化学共沉淀料进行水热反应的相变过程, 首先是化学共沉淀料分解为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{BaFeO}_3$ , 然后两者再反应成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相, 与反应过程“A”的不同点是固相与固相之间的反应, 而非固-液间的界面反应. 化学共沉淀料的均匀混合, 细颗粒性, 有利于固相反应在较低的温度下进行, 此外生成物的晶粒尺寸亦比较均匀.

水热反应的生成物经清洗后比饱和磁化强度  $\sigma_s \simeq 68\text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ , 与一般钡铁氧体的  $\sigma_s$  值 ( $\sigma_s \simeq 69\text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) 相近. X 射线衍射分析为单一的  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相.

### 三、讨 论

$\alpha\text{-FeOOH}$  属正交晶系  $\text{Pbnm}$  空间群,  $\text{Fe}^{3+}$  离子处于  $\text{FeO}_6$  八面体中心, 而  $\text{FeO}_6$  八面体以三棱公有二直链式连接, 层与层之间靠氢键联结, 其点阵常数为  $a = 4.64 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.00 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.03 \text{ \AA}$ .  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  属三方晶系  $D_{3d}^5$ ,  $R\bar{3}c$  空间群, 其点阵常数为  $a = 5.035 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.72 \text{ \AA}$ <sup>[2]</sup>, 氧离子呈略有畸变的六方密堆积.  $\alpha\text{-FeOOH}$  脱去一份结构水后转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 其转变过程为二相拓扑反应, 两者结晶学关系为<sup>[3]</sup>

$$[100]_{\alpha\text{-FeOOH}} // [001]_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}, [010]_{\alpha\text{-FeOOH}} // [110]_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}.$$

$\alpha\text{-FeOOH}$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  均含有结构水, 因此从结晶构造考虑无法直接与  $\text{Ba}^{2+}$  离子生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  晶体结构, 当脱水转变为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  后,  $\text{Ba}^{2+}$  离子扩散到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶格中去, 而生成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  相, 其结晶学关系为<sup>[4]</sup>  $[001]_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3} // [0001]_{\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}}$ .

### 参 考 文 献

- [1] T. Takada and M. Kiyama, Ferrites Proc. Inter. Conf., July, (1970), Jap. p. 69.
- [2] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2(1964), 8.
- [3] A. L. Mackay, *Reactivity of Solids* ed. J. H. De Boer *et al.*, (1961), p. 573.
- [4] 高田利夫, *エレクトロニク・キャラクタス*, 6(1975), 53/56.

## THE PHASE TRANSITION FORMING $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ BY HYDROTHERMAL SYNTHETIC METHOD

DU YOU-WEI LU HUAI-XIAN JIANG YA-JING WANG TING-XIANG  
(*Institute of Solid State Physics, Nanjing University*)

### ABSTRACT

The preparation of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrite by two hydrothermal synthetic methods is described. The phase transition is studied by magnetic analysis, X-ray diffraction, Mössbauer effect and electron microscope.