

γ -Fe₂O₃ 中的 氢 含 量

都有为 陆怀先 王挺祥

(南京大学固体物理研究所)

刘圣康 姜志良 张毓昌 陈益梅

(南京大学物理系)

1985 年 2 月 11 日收到

提 要

利用热中子透射法测定 γ -Fe₂O₃ 的氢含量. 利用差热分析、磁分析以及穆斯堡尔效应研究 γ -Fe₂O₃ 的相变, 实验结果表明在 γ -Fe₂O₃ 结构中确实含有一定量的氢, 当 γ -Fe₂O₃ 结构中的阳离子空位被 H¹⁺, Co²⁺, Si⁴⁺, P³⁺ 等离子占据时, 将有利于 γ -Fe₂O₃ 晶体结构的稳定, 从而使 γ -Fe₂O₃ 转变为 α -Fe₂O₃ 的相变温度有所提高.

一、引 言

γ -Fe₂O₃ 磁粉是一类重要的磁记录介质材料, γ -Fe₂O₃ 是 Fe₃O₄ 向 α -Fe₂O₃ 相过渡的亚稳相. γ -Fe₂O₃ 的分子结构至今尚有不同的观点, Braun^[1] 认为 γ -Fe₂O₃ 实际上是氢尖晶石铁氧体 (Fe₈[H₄Fe₁₂]O₃₂) 与含有阳离子缺位的尖晶石铁氧体相

$$(\text{Fe}_8[(\text{Fe}_{4/3}\Delta_{8/3})\text{Fe}_{12}^{3+}]\text{O}_{32})$$

之两相混合物, 其中“ Δ ”为阳离子空位. David 与 Welch^[2] 则认为水汽是 γ -Fe₂O₃ 结构稳定化的重要因素, 水汽可以 (OH⁻¹) 取代 O²⁻ 的方式进入晶格, γ -Fe₂O₃ 的分子结构可写成 (Fe₂₀³⁺ Δ_4) · (OH)₄O₂₈ 与 Fe_{64/3}³⁺ $\Delta_{8/3}$ O₃₂ 的两相固溶体. Aharoni^[3] 等人测定了 γ -Fe₂O₃ 在氦气与氧气中热分解而生成的水份, 在氧气中所生成的水份百分数为 1.90%, 高于氦气中测量的结果 (0.41%), 由此判断氢在 γ -Fe₂O₃ 结构中不是以结构水形式存在, 而是形成氢尖晶石化合物, 从而否定 David 结构水的观点, 而支持 Braun 的观点. Schrader^[4] 对一系列 γ -Fe₂O₃ 样品 X 射线衍射研究的结果, 并未发现复相, 并认为不需要“H¹⁺”或“OH⁻¹”作为 γ -Fe₂O₃ 结构的稳定化因素.

γ -Fe₂O₃ 分子结构中是否含有“H¹⁺”, 而“H¹⁺”又以什么方式存在于结构中, 进而了解使 γ -Fe₂O₃ 结构稳定化的因素, 这对 γ -Fe₂O₃ 基本性质的了解是十分必要的, 为此, 我们采用热中子透射法、差热分析、磁分析以及穆斯堡尔效应对 γ -Fe₂O₃ 的相变与“H”含量的变化进行了研究.

二、实验方法

热中子透射法测定氢含量的原理是基于“H”核的热中子总截面较氧、铁原子核为大,因此易于探测与区别,热中子全截面 σ_T 对比见表1^[5].

表 1

原子核	H	O	Fe	Si
$\sigma_T(b)$	38	4.2	13.6	1.8

当强度为 I_0 (中子数/s)的热中子束透过核密度为 n (核数/cm³)、厚度为 h 的薄片状样品时,由于核对中子的散射和吸收作用,使透射强度 I_n 减弱,两者之比为

$$I_n/I_0 = e^{-n\sigma_T h},$$

其中 σ_T 为核的微观全截面.

设 $\Sigma_T = n\sigma_T$ 定义为宏观截面,则

$$I_n/I_0 = e^{-\Sigma_T h}.$$

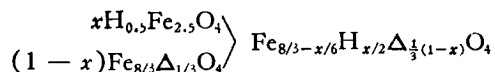
核密度 n 可以根据样品尺寸与重量 W ,分子量 M 计算而得.

$$\text{因} \quad n = \frac{WN_A}{ShM},$$

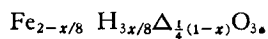
S , h 分别为片状样品面积与厚度, N_A 为阿伏伽德罗常数. 故

$$I_n/I_0 = e^{-K}, \quad K = \frac{WN_A}{SM} \sigma_T.$$

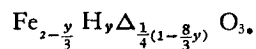
假定 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为 x 份氢尖晶石铁氧体与 $(1-x)$ 份缺位铁氧体之固溶体,即



或写成



设 $y = \frac{3}{8}x$, 则可改写成



因为 $x \leq 1$, 所以 $y \leq 3/8$.

热中子透射 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄片时,将受到“H”核,“Fe”核,“O”核的散射与吸收,由于宏观截面具有线性叠加效应,因此可以将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分子的微观中子全截面分解为“H”的贡献 Σ_H 和其余部份贡献 Σ_0 这两部份的叠加:

$$\Sigma_T = \Sigma_0 + y\Sigma_H,$$

所以

$$\Sigma_T = (K_0 + yK_H)/h.$$

因为

$$I_T = I_0 e^{-(K_0 + yK_H)}.$$

同理,对 α -Fe₂O₃, 因不含“H”可以得到下式:

$$I_{\alpha} = I_0 e^{-K'_{\alpha}}$$

如忽略 γ -Fe₂O₃ 与 α -Fe₂O₃ 由于结构的差别对热中子透射的影响,并使所有的试样具有相同形状、尺寸与重量,则 $K_0 = K'_{\alpha}$, 所以

$$I_{\gamma}/I_{\alpha} = e^{-\gamma K_H},$$

I_{γ} , I_{α} 分别为 γ -Fe₂O₃ 与 α -Fe₂O₃ 的中子透射强度,

$$K_H = \frac{W N_A}{S M} \sigma_H.$$

常数 K_H 可以用实验确定,也可近似计算而得,故测定 I_{γ} , I_{α} 就可确定氢含量 γ ,

$$\gamma = \frac{1}{K_H} \ln \frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}}.$$

此外,用磁天平测量比饱和磁化强度 ($H = 10^4$ Oe), 等加速穆斯堡尔谱仪测量 Mössbauer 谱, 240C 元素分析仪(美)测量氢含量,差热分析仪测定差热曲线。

三、实验结果

试样为无锡磁性材料厂生产的 α -FeOOH 与 γ -Fe₂O₃ 磁粉,约含 0.2% Si.

1. 差热曲线(见图 1)

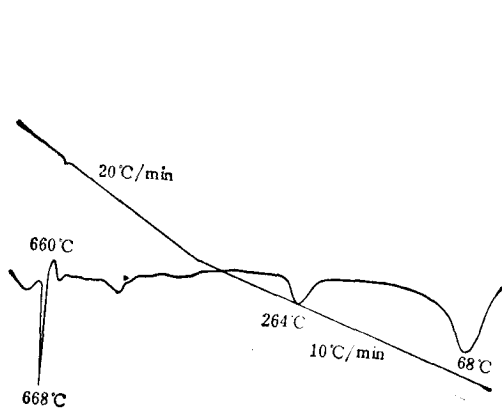


图 1

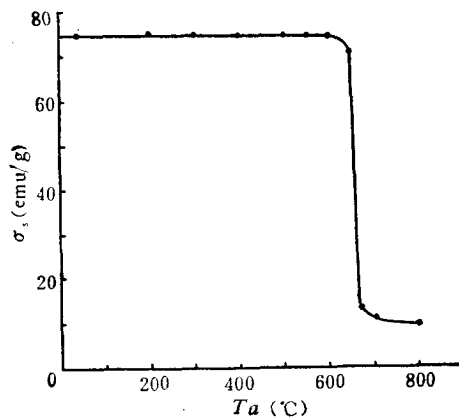


图 2

$T = 68^{\circ}\text{C}$ 与 264°C 为吸热峰; $T = 660^{\circ}\text{C}$ 有一较小的放热峰; $T = 668^{\circ}\text{C}$ 有较明显而尖锐的吸热峰。

2. 比饱和磁化强度 σ_s 与退火温度 T_a 的关系

将试样在不同温度下恒温半小时,然后在室温测定 σ_s 值,作 σ_s 与退火温度的关系曲线,见图 2。

在 650°C 范围内 σ_s 基本不变,近似为 75emu/g , 660°C 附近 σ_s 开始下降,大约 670°C 左右 σ_s 急剧下降至 10emu/g 。

3. 热中子透射法测定氢含量

选取 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 200°C 下退火 $h/2$; 在 400°C 下退火 $h/2$; 以及在 800°C 下退火 $h/2$ (已转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); 四种试样测定其氢含量, 列于表 2.

表 2

试样	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200°C)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400°C)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (800°C) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
γ	0.14	0.12	0.10	0.00

样品重 15g, 圆片状, $\phi = 3.80\text{cm}$, $h = 2.70\text{cm}$, 测三次进行平均.

4. 240 C 元素分析仪

将试样 80°C 恒温 4h 后除去表面吸附水, 进行测量. 实验结果见表 3. 但由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中氢含量甚少, 用 240C 元素分析仪难以精确测定, 此数据仅仅说明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中确实

表 3

试 样	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400°C)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
氢 wt% (实验)	1.11	0.1	0.03	0
氢 wt% (理论)	1.12	/	/	0

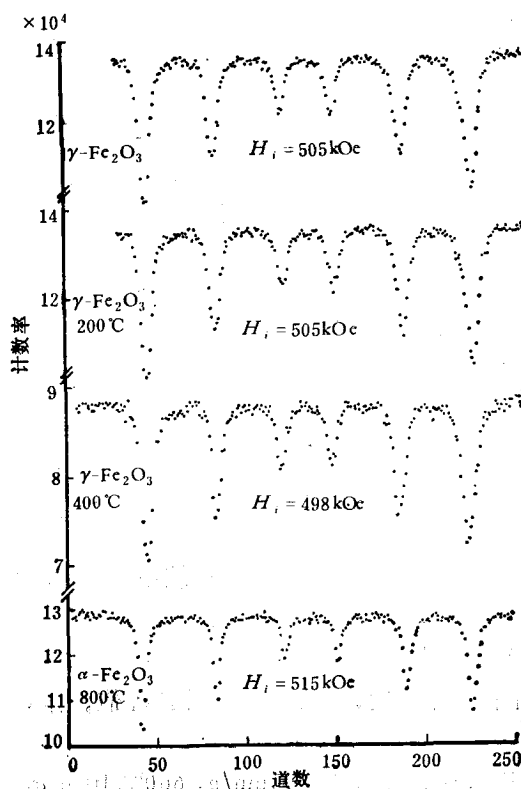


图 3

含有氢,但具体数字仅供参考。

5. 穆斯堡尔谱

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 200℃ 下退火 h/2, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 400℃ 下退火 h/2, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 800℃ 下退火 h/2 四种样品的穆斯堡尔谱线见图 3。用电子计算机进行拟合所得穆斯堡尔谱参数见表 4。

表 4

样 品	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200℃, $\frac{1}{2}$ h)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400℃, $\frac{1}{2}$ h)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 800℃, $\frac{1}{2}$ h)
$H_i(\text{kOe})$	511.1	511.2	503.6	520.3
$I_s(\text{mm/s})$	0.62	0.62	0.45	0.49
$QS(\text{mm/s})$	0.023	0.017	0.015	-0.42

四、讨 论

差热分析曲线中呈现的 68℃ 吸热峰为吸附水的挥发,样品经 100℃ 2h 烘干处理后,证实差热曲线该峰消失。264℃ 吸热峰为与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒表面存在键合的表面吸附水的逸脱,脱水温度的高低表征着表面键合的强弱,这种吸附可能属于范德瓦耳斯作用力,在 650℃ 退火温度范围内, σ_i 室温值基本不变,意味着表面吸附水的逸脱对磁性无明显的影响。668℃ 尖锐的吸热峰是由于离子扩散位移导致 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相,相应于图 2 中 σ_i 的急剧下降。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属立方晶系,为有缺位的反尖晶石型结构; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属三角晶系,为刚玉型结构。在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程中,经热中子透射法测氢结果表明出现氢离子的逸脱,考虑到氢与空气中氧结合为放热反应,故相变前的 660℃ 放热峰应与氢离子的逸脱相对应。

由穆斯堡尔谱可见, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 室温内场 H_i 值与经过 200℃ 退火 h/2 的 H_i 值相同,意味着吸附水的挥发对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格中的铁核的穆斯堡尔谱参数没有影响,但对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 400℃ 退火 h/2 的样品 H_i 却降低到 503.6 Oe, H_i 的减小为表面吸附的硅离子渗入到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格中去而引起铁离子间交换作用的减弱所致。

通常纯 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 大约高于 400℃ 便可进行,相变温度的高低与晶粒尺寸,颗粒大小等有关,500℃ 左右基本上反应完成^[6],而掺入 $\text{Si}^{[7]}$, $\text{P}^{[8]}$, $\text{K}^{[9]}$, $\text{Co}^{[10]}$ 等离子后可以显著地提高相变温度,换言之,可以显著增进 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格的稳定性。Kachi 等人^[10]认为相变位错可能被钴离子所钉扎。反之,假如不存在这些掺杂离子,必将导致相变温度移向较低温度,由此可以得出这样的结论:

单纯的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ($\text{Fe}_{8/3}\Delta_{1/3}\text{O}_4$), 由于阳离子缺位的存在,使得 Fe 离子易于扩散位移而产生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变温度降低,因此无离子掺杂的缺位 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体结构相对而言是不稳定的,在热处理过程中,表面吸附的“H”将进入晶格从而起着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格的稳定化作用,有利于 Fe_3O_4 向 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变,由于 H^{1+} 离子半径小易于热扩散,而因此含氢的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变温度亦较低,如掺入 Si, P, Na, K, Co, Al, Ca, Cr 等离子则可进入阳离子

缺位位置,从而对相变位错起一定钉扎作用,使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格稳定化,相变温度移向较高温度.

从穆斯堡尔谱数据的单一性出发, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 理应为氢尖晶石铁氧体相与含有阳离子缺位的尖晶石铁氧体之两相固溶体而非两相的机械混合物.

参 考 文 献

- [1] P. B. Braun, *Nature*, **170** (1952), 1123.
- [2] I. Darid and A. J. E. Welch, *Trans. Faraday Soc.*, **52** (1956), 1642.
- [3] A. Aharoni *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **23** (1962), 545.
- [4] Von R. Schrader and G. Büttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **320** (1963), 205.
- [5] J. 霍斯特等人, 中子活化手册, 中译文, 原子能出版社, (1978).
- [6] Y. Bando *et al.*, *Japan J. Appl. Phys.*, **4**(1965), 240.
- [7] A. R. Corradi and E. M. Ceresa, *IEEE Trans. on Magn.*, **MAG-15** (1979), 1068.
- [8] M. E. Ceresa, *ibid*, **MAG-15** (1981), 3023.
- [9] G. B. Adams *et al.*, U. S. Patent, (1975), 389470.
- [10] S. Kaichi *et al.*, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**(1963), 106.

THE HYDROGEN CONTENT IN $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

DU YOU-WEI LU HUAI-XIAN WANG TING-XIANG

(*Institute of Solid State Physics, Nanjing University*)

LIU SHENG-KANG JIANG ZHI-LIANG ZHANG YU-CHANG CHEN YI-MEI

(*Department of Physics, Nanjing University*)

ABSTRACT

The hydrogen content in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was determined by thermal neutron transmission method. The phase transformation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was studied with D. T. A., magnetic analysis and Mössbauer effect. The presence of hydrogen in the crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was ascertained by the experimental results. The crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ become more stable and the transformation temperature from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ will increase when the cation vacancy of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was occupied by H^{1+} , Co^{2+} , Si^{4+} , P^{5+} ions etc.