

阴离子在形成纺锤形 α -FeOOH 中的作用*

朱昊果 陆轻铨 曾京辉 宋宝珍[†] 曾桓兴

(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026)

[†](中国科学院化工冶金所 北京 100080)

摘 要

通过用不同碱类或混合碱分别和 FeSO_4 反应, 合成了纺锤形 α -FeOOH, 用 TEM 观察产物的形貌, 结果显示: 纺锤形 α -FeOOH 生成的轴比与 $[\text{OH}^-]$ 有关, $[\text{OH}^-]$ 越高, 形成的轴比越大, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的浓度越大, 短轴越长, 轴比减小, 越趋于椭球形. 形成纺锤形粒子的本质原因可能是通过 CO_3^{2-} 离子的链接凝并作用.

关键词 纺锤形 α -FeOOH, 碳酸根离子, 氢氧根离子, 凝并

分类号 TM 271

1 引言

纺锤形磁粉 (γ - Fe_2O_3 , $\text{Co-}\gamma$ - Fe_2O_3 , α -Fe), 由于其粒子形状特征: 大小均匀, 枝叉少, 几乎无尖锐棱角和边缘, 因此流态学性质较好, 易实现涂膜薄层化, 有利于提高记录密度和低噪声录、放记录信号, 它是既能适应现行的平行磁记录方式, 也能适应于未来的垂直磁记录方式的高密度磁颗粒介质材料.

对于纺锤形磁粉的性能, 主要取决于中间体 α -FeOOH、 α - Fe_2O_3 的质量, 目前制备这两种中间体通常的方法为: (1). Na_2CO_3 - FeSO_4 体系制备纺锤形 α -FeOOH^[1]; (2) 水热法^[2] 或强迫水解法^[3] 制备纺锤形 α - Fe_2O_3 . 尤其是前一种方法与现行制备针形磁粉的工艺相近, 因而工艺易于实现, 容易在工业中推广.

由 Na_2CO_3 - FeSO_4 合成纺锤形 α -FeOOH 的形成机制^[1] 一般认为: 首先是在非晶态丝网状体 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(1-x)}$ 表面通过“溶解(电离)-析出(氧化)”过程, 生成短纤维状的 α -FeOOH 晶核, 然后纤维状晶核凝聚, 束捆而成圆柱状粒子, 最后在柱两端边缘溶解和中间生长, 变锐, 形成纺锤状, 但至今尚未有文献报道碳酸根和氢氧根离子在纺锤形铁黄形成中的作用, 本文以通过实验对此进行了较为详细的研究.

2 实验

2.1 置于 40°C 恒温水浴的三口烧瓶中, 在 N_2 气氛中将 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液加入, 在搅拌下再加入碱比 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{FeSO}_4=2$ (摩尔比) 的 Na_2CO_3 溶液, 在 N_2 气氛中熟化 20min 后, 切换空气氧化, 空气流速为 $0.5\text{L}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ (即每分钟每升溶液 0.5 升的流速), 反应 6h 后, 过滤、水洗、烘干.

* 1997-03-18 收到初稿, 1997-04-28 收到修改稿

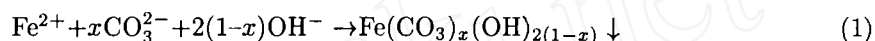
2.2 分别用不同的碱类或混合碱 Na_2CO_3 与 $\text{NaOH}(2:1)$, Na_2CO_3 , Na_2CO_3 与 $\text{NaHCO}_3(1:1)$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 代替 Na_2CO_3 进行同 2.1 实验.

2.3 分别在 30、50°C 温度下同 2.1 合成铁黄.

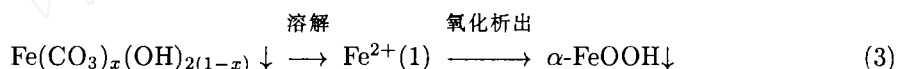
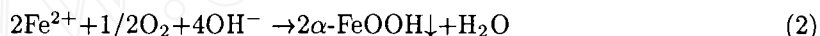
2.4 将 2.1、2.2、2.3 实验得到的产品, 用透射电子显微镜 (TEM) 观察其形貌.

3 实验结果和讨论

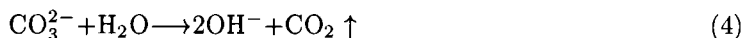
在 N_2 气氛熟化过程中, 由于 CO_3^{2-} 、 OH^- 与 FeSO_4 相互作用, 生成丝网状的碱式碳酸盐:



当通空气氧化熟化后的悬浮液以“溶解(电离)-析出(氧化)”机制生成几十纳米的纤维状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 晶核:

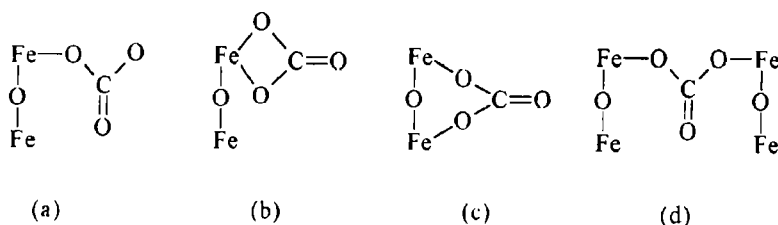


当所用原料的碱性越强时, $[\text{OH}^-]$ 越大, 丝网状表面存在的 $[\text{OH}^-]$ 越高, 空气引入后, 该处结晶组份的过饱和度越高, 而 OH^- 与晶核的键合有强烈的方向性, 这种选择性的键合有利于晶核向某一方向生长, 从而在丝网状体表面生成的晶核轴比就越大. 从表 1 和图 1 的电镜照片中看出, 随着所用原料碱性的增强, 制得纺锤形铁黄的轴比变大. 表 2 中是在不同温度下制备的铁黄, 随反应的温度升高, 制得铁黄的轴比变大, 由于



随反应温度的提高, (4) 式反应愈加完全, 相当于提高原料的碱性, 增大了 $[\text{OH}^-]$, 从而使轴比增大, 然而不存在 CO_3^{2-} 时, 仅用 NaOH 与 FeSO_4 制得的是针形粒子^[4]. 而随 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的增大, 由于 CO_3^{2-} 是呈等边三角形, 无晶核键合的方向性凝并晶核越多, 短轴变长.

这可能由于 CO_3^{2-} 是非极性基团离子, 基中与碳成键的氧离子带着负电荷, C-O 有较强的极性, 与成纤维状表面的 Fe^{3+} 形成强烈的键合作用, 作用的方式有如下四种可能:



由于 CO_3^{2-} 中 C-O 键长为 0.129nm^[5], 其中两个氧离子间距为 0.22nm, 而 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的主要暴露面 (100)、(010)、(100) 内铁离子间距分别为 0.3nm 和 0.46nm^[5], (021)、(110) 内铁离子间距分别为 0.25nm, 0.42nm. 因而 (a) 的稳定性最大, 通过 (a) 的作用, 使 CO_3^{2-} 离子成为桥链, 主要形成如上图 (d) 沿接触面积大、作用力强的平行长轴方向凝并. 因此, 随着 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的增大, 凝并的作用力增强, 短轴变长. 随反应温度的提高, 大量碳酸根离子水解, 碱性增强, 而 HCO_3^- 、 OH^- 极性较强, 有方向性地键合在晶核的表面, 因而凝并能力减

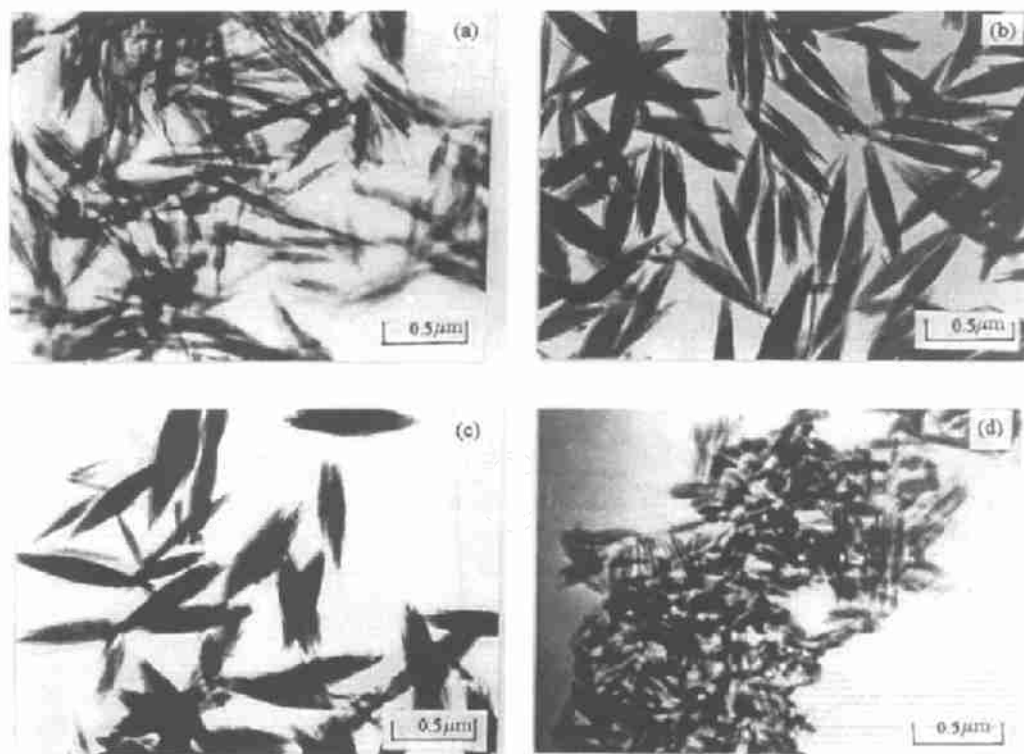


图 1 用不同碱或混合碱制得的铁黄 TEM 照片

Fig.1 The TEM photographs of goethite prepared by different alkalis or mixed alkalis

(a) Na_2CO_3 and $\text{NaOH}(1:1)$; (b) Na_2CO_3 ; (c) Na_2CO_3 and $\text{NaHCO}_3(1:1)$; (d) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

表 1 各种不同碱类及混合碱制备的铁黄

Table 1 Goethite prepared by different alkalis and mixed alkalis

Row alkaline	Products	Shape	Reactive end pH	Grain diameter (a, b/ μm)	Axial ratio
Na_2CO_3 and $\text{NaOH}(2:1)$	α -FeOOH	Spindle	11	$a=0.4, b=0.06$	7
Na_2CO_3	α -FeOOH	Spindle	10	$a=0.6, b=0.12$	5
Na_2CO_3 and $\text{NaHCO}_3(1:1)$	α -FeOOH	Spindle	9.6	$a=0.55, b=0.14$	4
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	α -FeOOH	Spindle	9.3	$a=0.25, b=0.10$	2.5

表 2 反应温度与合成铁黄的关系

Table 2 Relationship between the size of goethite and reactive temperature

Reactive temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Products	Grain diameter(a,b/ μm)	Axial ratio
30	α -FeOOH	$a=0.55, b=0.12$	4.5
40	α -FeOOH	$a=0.35, b=0.07$	5
50	α -FeOOH	$a=0.4, b=0.06$	7

弱，轴比变大，这与实验很符合。微晶凝并、束捆成圆柱状后，由于被束捆的纤维状晶核两

端参差不齐,象是两端有许多枝晶存在,在均匀分部的温度场和良好的传质过程中,使两端边缘枝晶逐渐溶解,中间生长,变锐,形成纺锤形。

从实验中发现,对于纺锤形铁黄的生长,既与碳酸根离子浓度有关,也与氢氧根离子的浓度有关,整个体系由于碳酸根的水解而变得复杂;对于其详细的动力学方程将有待于进一步的研究^[1,6]。

由于纺锤形铁黄体的形貌对纺锤形磁粉具有遗传性,我们通过合成工艺条件的优化,可合成出高性能纺锤形磁粉:纺锤形 α -Fe 金属磁粉, $H_c=83.5\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $\sigma_s=152\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$,是目前文献报道的最佳值^[7]。

4 结论

纺锤形 α -FeOOH 生成的轴比与 $[\text{OH}^-]$ 有关, $[\text{OH}^-]$ 越高,形成的轴比越大, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的浓度越大,短轴越长,轴比减小,越趋于椭圆形。形成纺锤形粒子的本质原因,可能是通过 CO_3^{2-} 离子的链接凝并作用。

参 考 文 献

- 1 曾桓兴,张庶元,刘先松等.科学通报,1994,39(4):319-322
- 2 Mastaka Ozaki, Stanka Kratokio, et al. *J. Colloid & Interface Science*, 1984, 102: 1465-1470
- 3 任福民,曾桓兴.科学通报,1991,36(8):627-629
- 4 郑柏存,胡黎明,方 斌等.华东化工学院学报,1992,18(4):483-486
- 5 武汉大学,吉林大学等编.无机化学,下册.北京:高等教育出版社,1983.
- 6 陈学元,曾桓兴,万召奎等.中国科技大学学报,1994,2:176-184
- 7 朱昊果,宋宝珍,曾桓兴.高性能纺锤形 α -Fe 金属磁粉的制备(待发表)

Function of Anion in the Synthetic Process of Spindle-shaped α -FeOOH

ZHU Hao-Guo LU Qing-Yi ZENG Jing-Hui SONG Bao-Zhen* ZENG Huan-Xing

(Dept. of Material Science & Engineering, USTC Hefei 230026 China)

*(Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CAS Beijing 100080 China)

Abstract

Spindle-shaped α -FeOOH was prepared from FeSO_4 and different alkalis or mixed alkalis respectively. The morphology of α -FeOOH was observed with TEM. The result shows that its axis ratio related to $[\text{OH}^-]$, the higher concentration of $[\text{OH}^-]$, the longer axis ratio; α -FeOOH was like the ellipsoid with carbonic concentration increasing, because the short axis became longer and axis ratio smaller. The essential cause of forming spindle-shaped α -FeOOH particles was the coagulation of CO_3^{2-} ion bond.

Key words spindle α -FeOOH, carbonic ion, hydroxy, aggregate