

文章编号: 1000-324X(2005)05-1059-07

富铁铁酸钴的室温合成和 Mossbauer 表征

王 静, 邓 彤, 杨 欢, 戴玉杰

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘 要: 采用氧化-沉淀法在室温下合成了不同钴含量的铁酸盐. 不同反应时间样品的 IR 和 XRD 谱图分析表明, 富铁铁酸钴是通过中间体绿锈形成的. 通过调节初始溶液中 Co/Fe 比 (Co/Fe 分别为: 1/20、1/15、1/10、1/7、1/5、1/3) 合成了钴含量分别为 Co/Fe=0.05、0.06、0.08、0.12、0.17、0.18 的富铁铁酸钴, 并通过 XRD 和化学测定分析了上述铁酸盐的化学计量和结构, 并结合 Mossbauer 谱进一步分析了产物形成的过程. 实验结果表明: 在室温条件下, 随初始溶液中钴含量的增加, 钴在尖晶石结构中占据八面体空隙中 Fe^{3+} 的位置, 且钴含量的增加不利于尖晶石结构的形成, 游离于绿锈结构以外的钴的化合物中包含了非磁性 Fe(III) 的氧化物.

关键词: 铁酸钴; 氧化-沉淀; 机理; Mossbauer 谱

中图分类号: TB32 **文献标识码:** A

1 引言

M-基的铁酸盐是 Fe_3O_4 - MFe_2O_4 固溶体, 式中 M 为其他的非铁金属离子. 这种固溶体具有溶解度小, 稳定, 具有磁性且利于回收, 无二次污染等优点^[1], 因而铁酸盐法在处理各种含铁和其他金属离子的废水方面有重要的地位. 自 1991 年 Tamaura^[2] 等第一个尝试在常温下用铁酸盐法处理矿山酸性废水, 此后常温铁酸盐法成了清除废水中重金属离子的研究热点. 对于这种尚处在发展初期的新方法, 研究的广度和深度都还很不够, 研究工作主要集中在方法的工艺条件的摸索和优化上^[3~5], 迄今文献中: (1) 很少关于尖晶石型铁酸盐形成过程的资料, 包括形成的历程、有无中间产物及中间产物的形态; (2) 关于尖晶石型铁酸盐形成过程各种金属离子的行为、它们取代铁酸盐晶格中铁的规律的研究迄今只限于锌、锰和镍少数几种金属; 而这些都是了解尖晶石型铁酸盐的形成及进一步发展铁酸盐法的基础. (3) 这种室温溶液合成铁酸盐的方法不仅给清除排污中的重金属离子 (大量 Fe^{2+} , 少量的 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等) 带来经济和环保方面的可能性和前景, 也给室温合成磁性材料提供了一条新途径. M.Ueda 等^[6] 在接近室温的条件下采用氧化-沉淀法, 以空气为氧化剂, 以 Fe^{2+} 溶液为初始原料合成了铁酸锌颗粒; M.Rajendran 等^[7] 也研究了室温条件下从 Fe^{2+} 溶液出发, 以 H_2O_2 为氧化剂合成 CoFe_2O_4 纳米颗粒的粒径和磁性特征. 基于以上分析, 本实验的目的为: (1) 探讨室温条件下钴基铁酸盐的生成机理;

收稿日期: 2004-08-23, 收到修改稿日期: 2004-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (20076048)

作者简介: 王 静 (1972-), 女, 博士研究生. E-mail: jingwang@home.ipe.ac.cn

(2) 初始溶液中 Co/Fe 比值对产物的结构和形貌等方面的影响, 通过分析得出 Co^{2+} 在尖晶石铁酸盐结构中的取代方式.

2 实验

2.1 制备方法

反应装置图如图 1 所示. 将一定浓度 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 的混合溶液置于反应器中, 在搅拌下加入沉淀剂 NaOH , 当 pH 值升高到 11.0 时, 通入一定流速的空气, 氧化反应开始. 反应过程中通过滴加 NaOH 保持反应体系恒定 pH 值. 整个反应用电位计监测反应的氧化-还原电位, 当反应体系的电位发生突变时, 表明氧化反应结束. 产物过滤, 洗涤, 空气干燥.

2.2 分析与表征

为了确定固体产物中钴基铁酸盐的分子式, 称取 0.02g 样品溶于去氧的 pH=1 的 HCl 中溶解 1h 后, 离心, 固体用 pH=1 的 HCl 洗一次, 再次离心后溶解于 6mol/L 的 HCl 中, 定容, 分别用 1、10-邻菲罗林法和亚硝基-R 盐法测定溶液中 Fe^{2+} , 全铁和 Co^{2+} 的浓度. 根据组成尖晶石型复合铁氧体所必须遵循的原则: 即每一个尖晶石分子式 $M_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 必须满足: (1) 金属离子的总和应等于 3; (2) 金属离子的化合价总和应等于 8, 确定所得的铁酸盐的分子式.

X 射线衍射仪, FTIR 和 Mossbauer 谱用于固体产物的物相, 组成和形成机理的分析.

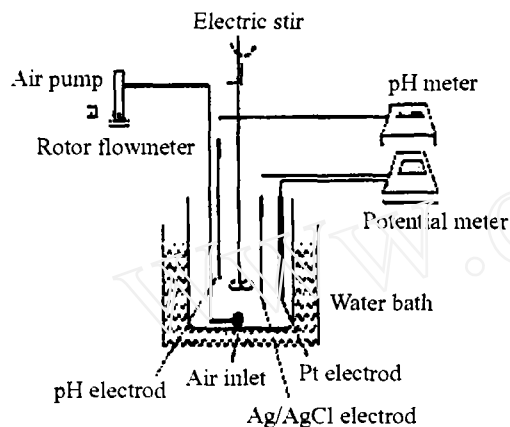


图 1 实验装置图

Fig. 1 Scheme of experimental set-up

3 结果和讨论

3.1 钴基铁酸盐的形成机理

为了探讨钴基铁酸盐的形成机理, 不同的反应时间间隔取样, 为防止所取固体样品继续氧化, 干燥在加热的 N_2 气流中进行. 干燥后的固体样品密封防止空气氧化, 后做 XRD 和 IR 分析; 结果如图 2、3 所示.

理论上绿锈的分子中含有大量的 SO_4^{2-} 和 OH^- , 在图 2 中 a 所示的 IR 光谱中, 出现强度很强的 SO_4^{2-} 和 OH^- 特征吸收峰, 此时, 570cm^{-1} 没有明显的磁铁矿的特征吸收峰; 同时, 相应的暗绿色固体产物的 XRD 分析 (图 3 中 a) 也表明没有形成尖晶石结构, 但是其谱图也不完全符合文献报道^[8] 的绿锈的结构; 这是由于生成的绿锈在热的 N_2 气下干燥时发生了部分的氧化. 随着反应的进行, 中间体中 Fe(II) 继续氧化, 尖晶石结构的磁铁矿逐渐生成, 伴随着生成物的脱 SO_4^{2-} 和水, 在图 2 中 b~d 的 IR 谱图中可以观察到相应的 SO_4^{2-} 和 OH^- 的特征吸收峰的强度随反应的进行逐渐减弱, 同时标志尖晶石结构的 Fe-O 的振动的吸收峰 (约 570cm^{-1}) 逐渐加强. 图 3 中 b~d 的 XRD 谱图也标志着尖晶石结构的生成和加强.

综上所述, 有氧的六角形密堆积结构的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在温和的氧化条件下转变成具有氧的六角形密堆积结构和立方密堆积共存的绿锈, 同样需温和的氧化条件, 绿锈转变成铁酸盐, 实验中发现绿色的沉淀逐渐转变成黑绿色, 最后是黑色的富铁铁酸钴.

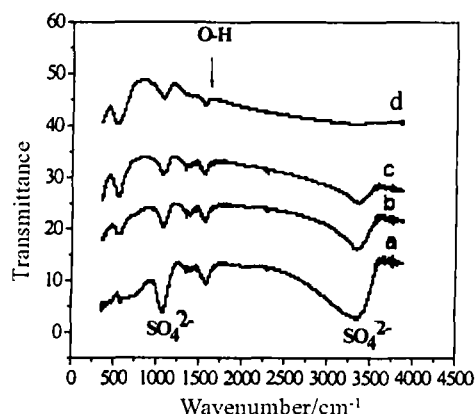


图 2 不同反应时间样品的 FT-IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of precipitates sampled at different reaction time

a: 5 min; b: 10min; c: 20min; d: 30min

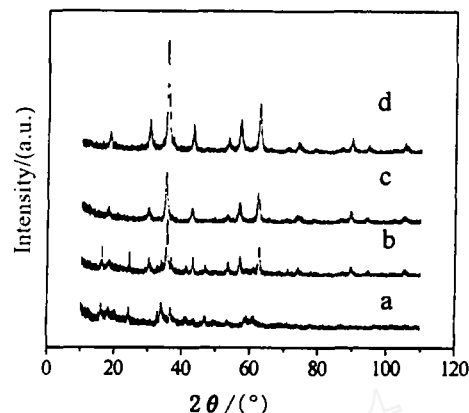


图 3 不同反应时间样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of precipitates sampled at different reaction time

a: 5min(green-rust phase); b: 10min; c: 20min; d: 30min

3.2 初始溶液中 Co/Fe 比值的影响

3.2.1 分子式的确定

在 Fe^{2+} 浓度保持恒定的条件下, 调节初始溶液中 Co/Fe 分别为 1/20、1/15、1/10、1/7、1/5、1/3, 考察初始溶液中 Co^{2+} 的含量对形成富铁铁酸盐的影响. 表 1 是各产物的分子式:

表 1 钴基铁酸盐的化学组成

Table 1 Chemical composition of Co-bearing ferrites

Sample	Co/Fe in initial solution	Co/Fe in products	Co/Fe in ferrites	Chemical composition of ferrites
1	0	0	0	$\text{Co}_0\text{Fe}_{0.587}^{2+}\text{Fe}_{2.276}^{3+}\text{V}_{0.138}\text{O}_4$
2	1/20	0.05	0.05	$\text{Co}_{0.1290}\text{Fe}_{0.663}^{2+}\text{Fe}_{2.145}^{3+}\text{V}_{0.073}\text{O}_4$
3	1/15	0.066	0.06	$\text{Co}_{0.164}\text{Fe}_{0.717}^{2+}\text{Fe}_{2.079}^{3+}\text{V}_{0.039}\text{O}_4$
4	1/10	0.1	0.08	$\text{Co}_{0.223}\text{Fe}_{0.73}^{2+}\text{Fe}_{2.031}^{3+}\text{V}_{0.016}\text{O}_4$
5	1/7	0.14	0.12	$\text{Co}_{0.314}\text{Fe}_{0.797}^{2+}\text{Fe}_{1.926}^{3+}\text{V}_{-0.031}\text{O}_4$
6	1/5	0.2	0.17	$\text{Co}_{0.43}\text{Fe}_{0.795}^{2+}\text{Fe}_{1.85}^{3+}\text{V}_{-0.075}\text{O}_4$
7	1/3	0.3	0.18	$\text{Co}_{0.459}\text{Fe}_{0.675}^{2+}\text{Fe}_{1.911}^{3+}\text{V}_{-0.045}\text{O}_4$

V denotes cation-vacancy

由表 1 可以看出: 固体产物中的 Co/Fe 比值与初始溶液相同. 随初始溶液中 Co^{2+} 含量的增加, 铁酸盐中钴的含量也增加, 表明 Co^{2+} 逐渐结合到铁酸盐的尖晶石结构中. 但“进入”有一定的限度, 即使初始溶液中的 Co/Fe 比值为 0.33, 最终产物中铁酸盐的 Co/Fe 的比

值却只有 0.18.

另一方面, 从表中的各铁酸盐的分子式可知 (7 号样品除外): 在总铁量恒定的情况下, 随 Co^{2+} 的增加, Fe^{3+} 的量逐渐减小, 相应的 Fe^{2+} 的量增加. 这表明在 Fe_3O_4 这种反尖晶石结构中, Co^{2+} 的进入取代的是位于八面体空隙中 Fe^{3+} , 而非 Fe^{2+} . 为了进一步验证此结论, 我们又做了如下实验: 保持初始溶液中 Co/Fe 比值不变, 初始溶液中的 Fe^{2+} 部分地被 Fe^{3+} 替代制备铁酸盐, 产物的成分分析结果列于表 2 中:

表 2 初始溶液中不同 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 所得样品的 Co/Fe 比值

Table 2 Ratios of Co/Fe in Co-bearing ferrites with the increase of Fe^{3+} in initial solution

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in initial solution	0	0.25	0.50
Co/Fe in ferrites obtained	0.170	0.1560	0.140

从表 2 看来, 随初始溶液中 Fe^{3+} 的增加, 产物铁酸盐中 Co^{2+} 的含量减小, 表明由于反应中 Fe^{3+} 优先进入尖晶石结构, Co^{2+} 取代 Fe^{3+} , 所以铁酸盐中 Co^{2+} 的含量随初始溶液中 Fe^{3+} 的增加而减小. 由此可以证明: 初始溶液中 Fe^{2+} 的浓度越高, 越有利于 Co^{2+} 结合到尖晶石结构中.

从所得产物的化学组成分析可知, $\text{Fe}(\text{II})$ 在产物中的含量较铁酸盐的计量比低, 因此可推测所形成的产物是 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 三种物质的固溶体^[9].

3.2.2 XRD 与 IR 分析

为了探讨不同 Co/Fe 比值对铁酸盐形成的影响, 对不同 Co^{2+} 含量产物进行 XRD 分析, 见图 4. 初始溶液中不同 Co/Fe (1/20、1/15、1/7、1/5、1/3) 比值所得产物的 XRD 谱图分别用 Fe_{20}Co 、 Fe_{15}Co 、 Fe_7Co 、 Fe_5Co 、 Fe_3Co 表示.

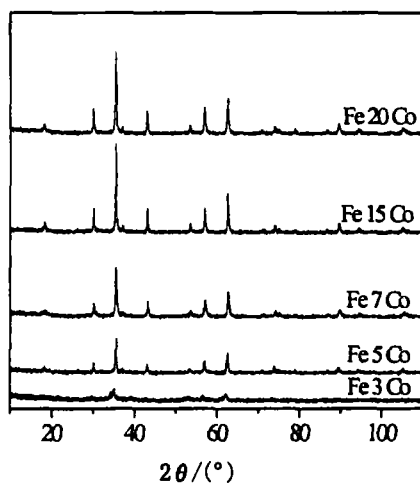


图 4 不同初始 Co/Fe 的样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of samples with different ratios of Co/Fe in initial solution

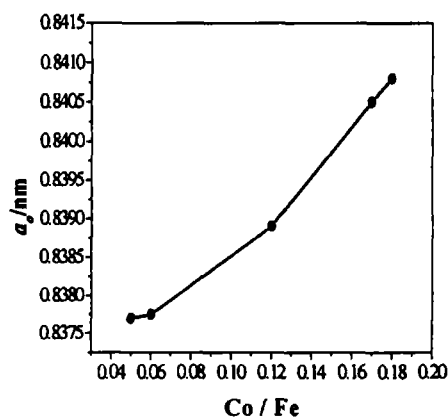


图 5 不同 Co/Fe 的铁酸盐样品的晶胞参数

Fig. 5 Lattice constant of ferrites with different ratios of Co/Fe

由图 4 可以看出: Fe_{20}Co 、 Fe_{15}Co 、 Fe_7Co 、 Fe_5Co 样品都有尖晶石结构的衍射峰, 而没有 CoO 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、碱式硫酸钴等物质的衍射峰, 且产物的衍射峰的位置和相对强度均与铁酸盐的标准谱图一致. 且随着 R 值的减小, 产物的衍射峰越来越尖锐, 表明生成了

结晶性良好的铁酸盐结构的产物, 也说明了初始溶液中二价铁离子的相对含量越高, 生成的磁性化合物的结晶性越好. $R=1/3$ 时产物的 XRD 峰宽且强度小, 说明铁酸盐结构的产物的结晶程度低, 含有无定型成分. 这与 Fe_3Co 样品的化学分析结果相一致. 此外, 由 XRD 数据计算得出的产物晶胞参数随 Co 进入尖晶石结构的变化如图 5 所示. 随 Co 进入尖晶石结构的量的增加, 产物的晶格常数增大, 但并不与 Co 的含量呈线性关系, 这可能源于随 Co 的含量的增加, Fe^{2+} 的含量也是增加的, 从而对晶格常数产生双重的影响.

图 6 是 Fe_{20}Co 、 Fe_{10}Co 、 Fe_5Co 、 Fe_3Co 样品的 FTIR 光谱. 在研究一系列富铁铁酸盐的 IR 光谱时发现: 随钴进入尖晶石铁酸盐的量的增加, 其 $M_{\text{T}}-\text{O}-M_{\text{o}}$ 的振动吸收峰向高波数有轻微的位移, 从 $\text{Fe}_{20}\text{Co} \rightarrow \text{Fe}_{10}\text{Co} \rightarrow$

$\text{Fe}_5\text{Co} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Co}$, 吸收峰从 586 移动到 594cm^{-1} . 随 Co^{2+} 取代磁铁矿中的 Fe^{3+} , 使得 $M_{\text{T}}-\text{O}-M_{\text{o}}$ 的键长增大 (Co^{2+} 的半径大于 Fe^{3+} 的半径), 键的振动频率降低, 吸收峰向高波数方向移动.

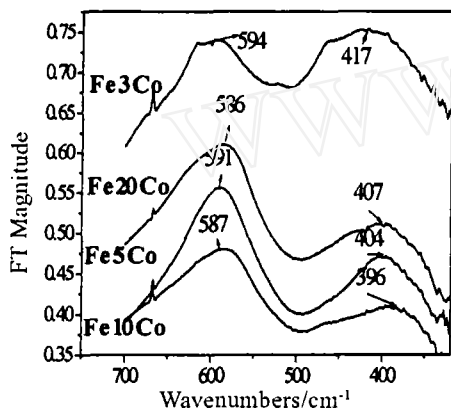


图 6 不同初始 Co/Fe 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of the precipitates with different ratios of Co/Fe in initial solution

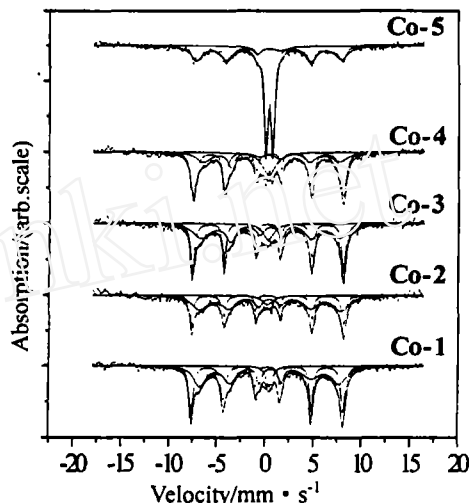


图 7 初始溶液不同 Co/Fe 产物的室温 Mossbauer 谱图

Fig. 7 Mossbauer of the Co-bearing ferrites with different ratios of Co/Fe in initial solution

(Co-1): 0; (Co-2): 1/15; (Co-3): 1/10; (Co-4): 1/5; (Co-5): 1/3

3.2.3 产物的 Mossbauer 分析

为了进一步探明产物的组分和晶体结构中的离子分布, 对不同 Co 含量的产物做了 Mossbauer 分析, 谱图如图 7. 对于计量比完美结构的铁酸盐如: CoFe_2O_4 , 谱图中应该出现明显的六组双峰, 分别代表 A、B 位的吸收, 体现正常的 ^{56}Fe 核的 Zeeman 分裂. Mossbauer 参数中 B 位的超精细内磁场从样品 Co-1 到 Co-4 呈递减的趋势, 分别为: 490.47、490.12、487.61、439.21, 表明 Co 进入的是尖晶石结构的 B 位; 在低 Co 含量样品的 Mossbauer 谱图中, 明显的峰是强吸收的代表 A、B 位的六组双峰, 体现了样品典型的尖晶石结构, 这与样品的 XRD 谱图吻合. 除此之外, 随 Co 含量的增加, 逐渐出现强度随 Co 含量增加而递增, 代表非磁性的超顺磁性的二线谱, 尤其在 Co-5 样品的谱中出现了尖锐的四极分裂的二线谱, 说明随 Co 含量的增加, 产物中非磁性物质增加. 但产物的 XRD 谱图中没有检测到除尖晶石结构的 Co 取代酸盐外的其他物质, 说明这种非磁性物质是非晶态.

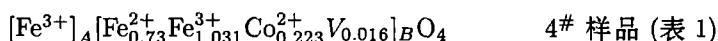
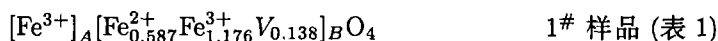
显然, 这种逐渐增加的超顺磁行为并非源于产物的纳米效应, 因为从产物的 SEM 照片中可以看出产物颗粒并非达到纳米尺寸. 只能是源于在 Co 的氧化物或氢氧化物中团聚的 ^{56}Fe 核, 这种团聚的 ^{56}Fe 核的磁行为恰巧与尺寸在纳米级的铁酸盐相似^[10].

从以上分析 Co 取代铁酸盐的形成机理可知: 铁酸盐的形成是通过中间体绿锈形成的, 然后绿锈再通过继续氧化转化成铁酸盐. Mossbauer 谱的分析表明: 随初始溶液中 Co 含量的增加, 即使在纯的磁铁矿生成体系中, 产物中也有非磁性、非晶态的 Fe(III) 的化合物生成, 是游离于绿锈体系外的 Fe(II) 的氧化的结果. 尤其是初始溶液中加入 Co^{2+} 后, Co^{2+} 结合到复合绿锈结构中的量是有限度的, 所以随 Co^{2+} 的增加, 绿锈外的多余的 Co^{2+} 在碱性条件下以 Co 的水合配合物网络的形式沉淀下来, 这样, 体系中的 Fe(II) 就进入到这些网络体系中, 这里的 Fe(II) 不能接受 Co(II) 形成酸盐, 而是氧化成在网络中团聚的 Fe(III) 的氧化物. 通过上面的分析表明, 这种氧化物是非磁性的和非晶态的. 至此, 可以得出: 谱图中超顺磁二线谱的出现源于 Co 凝胶体系中杂混的非晶态, 非磁性的 Fe(III) 的氧化物.

4 结论

钴基铁酸盐是通过中间体绿锈形成的. 随初始溶液中钴含量的增加, 游离于绿锈体系外多余的钴化合物体系中的 Fe(II) 氧化成非磁性, 非晶态的 Fe(III) 氧化物.

结合 Co^{2+} (0.74Å)、 Fe^{2+} (0.76) 和 Fe^{3+} (0.64) 的离子半径的大小, 通过对不同 Co/Fe 比值的初始溶液所得产物的化学分析和 Mossbauer 谱分析表明: 在反尖晶石结构中, Co^{2+} 占据位于尖晶石结构中 B 位, 下面是其阳离子分布:



其中 A 和 B 分别代表尖晶石结构中的四面体空隙和八面体空隙. 与纯的磁铁矿相比, Co^{2+} 的加入减少了结构中八面体空隙中 Fe^{3+} 的数量.

参考文献

- [1] Perez O P, Umetsu Y. *Metallurgical Review of MMIJ*, 2001, **17**(2): 137-179.
- [2] Tamaura Y, Katsura T, Rojarayanont S. *Water Science Technology*, 1991, **23**: 1893-1900.
- [3] Perez O P, Umetsu Y, Sasaki H. *Hydrometallurgy*, 1998, **50**: 223-242.
- [4] Perez O P, Umetsu Y. *Hydrometallurgy*, 2000, **55**: 35-56.
- [5] Perez O P, Tohji K, Umetsu Y. *Journal of Alloys Compounds*, 1999, **290**: 129-136.
- [6] Ueda M, Shimada S, Inagaki M. *Journal of Material Chemical*, 1993, **3**(2): 1199-1201.
- [7] Rajendran M, Pullar R C, Bhattacharya A K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **232**: 71-83.
- [8] Kiyama M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1974, **47**(7): 1646-1650.
- [9] Okano Y, Nakamura T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998, **139**: 279-285.
- [10] 陈林深, 吕光烈, 许裕生, 等. 化学学报, 2000, **58**(7): 925-930.

Synthesis and Mossbauer Characteristic of Cobalt Bearing Ferrite Particles

WANG-Jing, DENG-Tong, YANG-Huan, DAI Yu-Jie

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Cobalt bearing magnetite particles were synthesized by aerial oxidation of ferrous and cobalt ions at alkaline condition and room temperature. The samples obtained at different intervals during reaction were characterized by XRD and IR. The cobalt-bearing ferrites were produced through the green-rust intermediate phase. Different compounds were synthesized by using $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ starting ratios of 1/20, 1/15, 1/10, 1/7, 1/5 and 1/3, and Co-ferrites with Co/Fe ratios of 0.05, 0.06, 0.08, 0.12, 0.17, 0.18 were obtained. The chemical composition and microstructure of those precipitates were characterized by chemical analysis and XRD. Meanwhile, further information of the producing process was confirmed by Mossbauer analysis. The results reveal that in the conditions of room temperature Co^{2+} will replace Fe^{3+} at octahedral positions in the spinel structure, and the increase of Co in initial solution is disadvantageous to the formation of the spinel structure. The non-magnetic ferric oxide is included in the compound containing Co outside the green-rust system.

Key words cobalt ferrite; oxidation-precipitation; mechanism; mossbauer