

## 均匀 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 胶体粒子形成机理

## II. 低温 Mössbauer 谱研究

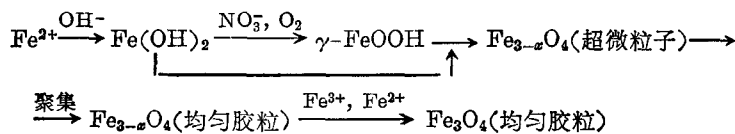
姜继森\* 徐鸿志 陈龙武\*\*

(华东师范大学化学系, 上海, 200062)

楊燮龍 諸 蕾 方允樟\*\*\*

(华东师范大学物理系, 上海, 200062)

在液氮温度下,测定了均匀  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体粒子制备过程中陈化时间为 1 小时内的不同时间所得样品的 Mössbauer 谱. 结果表明,  $\gamma\text{-FeOOH}$  为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀胶粒形成过程的中间产物, 并提出均匀  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶粒的形成机理为:



**关键词:** 形成机理; 均匀胶体;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子; 低温 Mössbauer 谱.

由于均匀胶体在理论研究及实际应用中均有重要的意义,因此,自 Matijevic<sup>[1]</sup> 实验室成功地制备了多种物质的均匀胶体粒子以来,这一领域的研究已越来越受到国内外的重视<sup>[2,3]</sup>。但在这一领域中研究较多的是关于均匀胶体粒子的制备方法及其性质<sup>[4~8]</sup>,而对于均匀胶体的形成机理研究甚少。

在众多的均匀胶体中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子在磁性材料、新型催化剂的研制及钢铁的腐蚀过程中有重要的实际意义, 因此,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀胶体粒子的形成机理问题首先受到了人们的重视. Sugimoto 等<sup>[7]</sup>首先利用电镜方法, 观察分析了均匀  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体粒子形成过程中不同陈化时间的样品, 并提出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀胶体形成的结晶化过程. 在前文<sup>[10]</sup>我们利用 Mössbauer 谱学方法, 分析在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  均匀胶体形成过程中陈化时间超过 1 小时的不同样品, 从微观结构的角度研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的形成过程及  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在晶格中的分布.

本文报道利用低温 Mössbauer 谱学方法, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子形成过程中陈化时间为 1 小时内的各不同陈化时间样品的研究结果, 初步提出了均匀  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体粒子的形成机理.

## 实 验

**样品的制备** 均匀  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体粒子的制备方法及各种反应所用溶液的浓度与文献[10]基本相同。为了准确地得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形成过程中不同陈化时间的样品, 将原制备方法中的陈化瓶

1992年9月4日收到, 修改稿于1992年10月26日收到。本文为国家自然科学基金资助课题。

第 I 报见参考文献[10]。 \*\* 现在工作单位: 同济大学化学系。 \*\*\* 浙江师范大学进修教师。

改为 25 mL 的带橡皮塞的试管, 以保证能在尽可能短的时间内使原陈化温度为 363 K 的陈化悬浮液降温, 中止反应. 当陈化达到预定时间时, 立即将陈化试管从恒温烘箱中取出, 放入温度为 258 K 的冷冻液中冷却, 2~3 min 后, 陈化试管中悬浮液的温度即可降至 273 K. 将试管中的悬浮液用抽滤器快速抽滤, 所得潮湿的样品立即装入用于 Mössbauer 测试的样品盒内, 放入液氮中冷冻, 待用.

**Mössbauer 谱测定** 将不同陈化时间所得的样品, 在等加速的电磁驱动型 Mössbauer 谱仪上进行液氮温度下的 Mössbauer 谱测定, 用  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  为放射源, 强度为  $3.7 \times 10^8 \text{ Bq}$ . 用 25  $\mu\text{m}$  厚的  $\alpha\text{-Fe}$  箔进行速度定标. 所得谱图用最小二乘法按每一吸收峰都为洛伦兹型谱进行计算机拟合.

## 结果与讨论

根据前文<sup>[10]</sup>, 在均匀  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体粒子的制备过程中, 当陈化时间达到 1 h 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的尖晶石晶胞的骨架已经形成. 在以后的陈化过程中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体颗粒的大小基本不再变化. 因此, 可以得出从  $\text{Fe}^{2+}$  离子向  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的转变过程应主要发生在陈化过程开始的前 1 h 之内. 由于  $\text{Fe}(\text{II})$  的化合物在室温的空气中极易氧化, 因此, 为了准确地获取在不同陈化时间样品组成的信息, 将潮湿的样品在液氮温度下冷冻, 同时进行 Mössbauer 谱测试.

图 1 是陈化时间分别为 1, 20, 30, 35 及 40 min 所得样品的液氮温度 Mössbauer 谱, 以及计算机解谱后分解得出的谱图. 由图可见, 陈化 1 min 的样品谱为两组双峰迭加而得; 陈化 20 min 的样品谱为两组双峰及两个单峰迭加而成; 30 min 的样品谱开始出现由两组六线峰迭加而成的磁分裂谱; 35 min 及 40 min 的样品谱中, 磁分裂谱的面积越来越大, 而原来的两组双峰及两个单峰逐渐减小、消失. 计算机解谱所得的各参数列于表 1 中.

与文献 [11] 值比较, 可知陈化 1 min 样品的 Mössbauer 谱中的四极分裂 ( $Q_s$ ) 为  $2.76 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、化学位移 ( $I_s$ ) 为  $1.21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  的双峰是化合物  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的吸收峰. 很显然,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  来自于起始反应液中的  $\text{Fe}^{2+}$  离子与  $\text{OH}^-$  离子反应所得. 该谱中的另一组双峰的参数 ( $Q_s = 0.50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $I_s = 0.40 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 与  $\gamma\text{-FeOOH}$  的文献值 [11] 基本相同. 此外, 根据 Pritchard

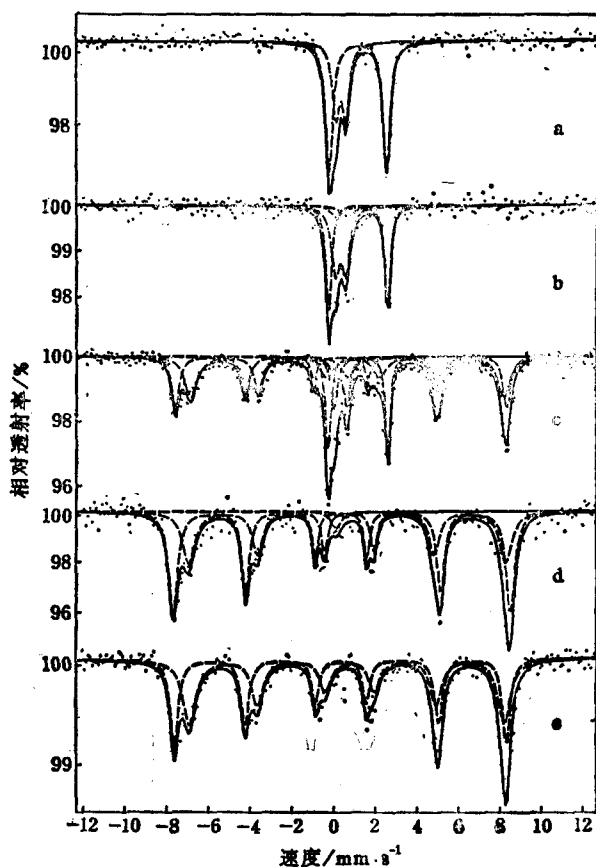


图 1 不同陈化时间样品的液氮温度 Mössbauer 谱  
a—1 min; b—20 min; c—30 min; d—35 min; e—40 min

表 1 不同陈化时间样品的 Mössbauer 谱参数

陈化时间 (min)	样 品 成 份		内 磁 场 ( $H_e$ ) [(1000/4 $\pi$ )k·(A/m)]	四极分裂( $Q_s$ ) (mm·s <sup>-1</sup> )	化学位移( $I_s$ ) (mm·s <sup>-1</sup> )	峰面积( $A_s$ ) (%)
1	Fe(OH) <sub>2</sub>			2.76	1.21	64
	$\gamma$ -FeOOH			0.50	0.40	36
20	Fe(OH) <sub>2</sub>			2.83	1.21	46
	$\gamma$ -FeOOH			0.49	0.38	43
	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (超微粒子)	A 位		0	0.12	5
		B 位		0	0.75	6
30	Fe(OH) <sub>2</sub>			2.87	1.20	17
	$\gamma$ -FeOOH			0.62	0.36	10
	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (超微粒子)	A 位		0	0.15	4
		B 位		0	0.72	5
	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (胶 粒)	A 位	493	-0.06	0.42	29
		B 位	466	0.02	0.68	35
35	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (超微粒子)	A 位		0	0.14	3
		B 位		0	0.62	1
	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (胶 粒)	A 位	502	-0.07	0.45	55
		B 位	472	0.06	0.65	41
40	Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (胶 粒)	A 位	492	-0.03	0.38	54
		B 位	469	0.05	0.60	46

等<sup>[12]</sup>的工作,在碱性条件下,从 Fe(OH)<sub>2</sub> 向 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的转化过程中有  $\gamma$ -FeOOH 出现. 故可以得出陈化 1min 的样品由 Fe(OH)<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -FeOOH 组成. 在陈化 20min 的样品谱中,除了 Fe(OH)<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -FeOOH 的吸收峰外,开始出现 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子<sup>[13]</sup>的两个单吸收峰. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是亚铁磁性物质,但根据超顺磁性理论公式<sup>[13]</sup>

$$\tau_R = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad (1)$$

(式中  $\tau_R$  为超顺磁弛豫时间;  $\tau_0$  为数量级在  $10^{-9} \sim 10^{-11}$ s 的常数;  $K$  和  $V$  分别为粒子的各向异性常数及体积;  $k$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为温度). 当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子的体积很小时(通常粒径约小于 10nm),  $\tau_R$  将远远小于原子核的 Larmor 进动时间  $\tau_L$ (即  $\tau_R \ll \tau_L$ ), 此时 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表现出超顺磁性, 在 Mössbauer 谱中表现出磁分裂消失, 而出现类似于顺磁性的吸收峰. 与 M $\phi$ rup<sup>[14]</sup>在 260 K 时测得的 4nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子的 Mössbauer 谱相比, 可以推得陈化 20min 样品中的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子的平均直径小于 4nm. 在陈化 30min 的样品谱中, 除了上述的三种谱之外, 开始出现 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 的特征六线峰<sup>[10]</sup>, 即有较大的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子产生. 可以推断, 较大的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子是由超微 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子聚集而成. 为了进一步证实在此样品中仍有超微的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子的存在及已发生了超微 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子的聚集, 测定了该样品在 168 K 时的 Mössbauer 谱. 所得 Mössbauer 参数列于表 2 中. 与表 1 中 77 K 时的数据相比较, Fe(OH)<sub>2</sub> 与  $\gamma$ -FeOOH 的峰面积基本未变, 而 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子的峰面积与较大 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒

表2 陈化 30 min 样品在 168 K 时的 Mössbauer 参数

样品成份		内 磁 场 ( $H_e$ ) [(1000/4 $\pi$ )k(A/m)]	四极分裂 ( $Q_s$ ) (mm·s <sup>-1</sup> )	化学位移 ( $I_s$ ) (mm·s <sup>-1</sup> )	峰面积 ( $A_i$ ) (%)
Fe(OH) <sub>2</sub>			2.76	1.16	17
$\gamma$ -FeOOH			0.72	0.34	10
Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (超微粒子)	A 位		0	0.15	6
	B 位		0	0.64	6
Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> (胶 粒)	A 位	485	-0.04	0.36	28
	B 位	461	0.01	0.69	33

子(胶粒)的峰面积之比由 77 K 时 1:7.1[(4+5):(29+35)] 上升为 168 K 时的 1:5.1[(6+6):(28+33)]。升高温度 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Mössbauer 总谱中的顺磁峰面积增大, 磁分裂峰的面积减小。按超顺磁性理论公式(1), 对于稍大(这里指大于 4 nm)的超顺磁性颗粒, 当温度升高时, 由于  $K$ ,  $V$ ,  $k$  及  $\tau_0$  不变,  $\tau_B$  值将减小, 从而使得在较低温度( $T=77$  K)下已呈磁分裂的谱线发生“崩塌”而成为顺磁性的吸收峰。因此, 这一结果不仅表明在陈化 30 min 的样品中确有 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 超微粒子的存在, 同时还表明当样品陈化到 30 min 时, 小于 4 nm 的超微粒子已开始聚集并逐渐增大。陈化 35 min 的样品谱表明, 样品中 Fe(OH)<sub>2</sub> 与  $\gamma$ -FeOOH 已不存在; 当陈化时间达 40 min 时, 则只有较大的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子。值得指出的是, 在我们不同陈化时间样品的 Mössbauer 谱中始终没有出现 Sugimoto 等<sup>[9]</sup>提出的

中间产物  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Fe(OH)}_2$  的特征吸收峰。

根据 Mössbauer 谱学基本原理, 峰面积与对应的物质所含铁的量成正比<sup>[10]</sup>。因此, 由表 1 中峰面积的数据, 可得图 2 所示的不同样品中各物质的相对含量对陈化时间所作的图。由图 2 至少可以得到两点信息:  $\gamma$ -FeOOH 为均匀 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 胶体粒子形成过程的中间产物; Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 均匀胶体粒子由超微的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子聚集而得。这与文献[9]中的电镜观察结果是一致的。

由以上结果及前文<sup>[10]</sup>的工作, 可以初步给出均匀 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 胶体粒子的形成过程: Fe<sup>2+</sup> 离子与 OH<sup>-</sup> 离子首先反应生成 Fe(OH)<sub>2</sub>; 在混合液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子及少量残余 O<sub>2</sub> 的作用下, Fe(OH)<sub>2</sub> 部分地被氧化成  $\gamma$ -FeOOH;  $\gamma$ -FeOOH 与存留的 Fe(OH)<sub>2</sub> 反应生成超微的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子; 在磁性相互作用及分子间的范德华力作用下<sup>[9]</sup>, Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 粒子聚集成较大的 Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 胶粒; 随着陈化时间的增加, 在混合液中 Fe<sup>3+</sup> 离子及 Fe<sup>2+</sup> 离子的作用下, 最终形成均匀的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 胶体粒子。

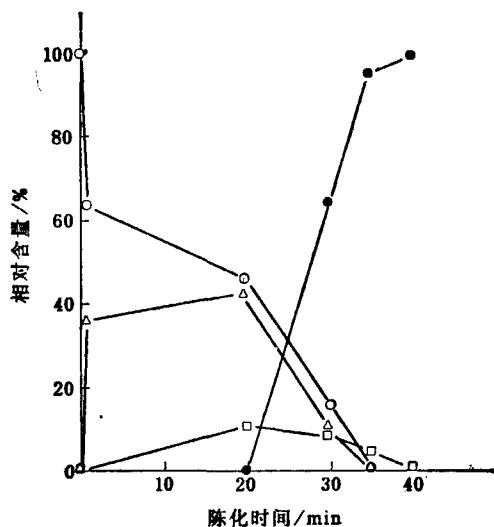


图2 不同陈化时间样品中各物质相对含量与时间的关系

○—Fe(OH)<sub>2</sub>; △— $\gamma$ -FeOOH; □—Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (超微粒子); ●—Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (均匀胶粒)

## 参 考 文 献

- [1] Matijevic, E., *Langmuir*, **1986**, *2*, 1.
- [2] 张玉亭, 胶体界面化学(安徽大学学报专辑), **1987**, *27*(1), 60.
- [3] Sugimoto, T., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *28*, 65.
- [4] 张玉亭, 王寅生, 姜继森, 杨燮龙, 顾元吉, 周乃扶, 科学通报, **1985**, *15*, 1160.
- [5] 陈龙武, 章萍萍, 姜继森, 周乃扶, 物理化学学报, **1990**, *6*, 88.
- [6] 张凯华, 姜继森, 陈龙武, 应用化学, **1991**, *8*(3), 89.
- [7] Jiang Ji-Sen; Yang Xie-Long; Chen Long-Wu; Zhou Nai-Fu, *Hyperfine Interactions*, **1988**, *41*, 483.
- [8] Jiang Ji-Sen; Yang Xie-Long; Chen Long-Wu; Zhou Nai-Fu, *Appl. Phys. A*, **1988**, *45*, 245.
- [9] Sugimoto, T., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, *74*, 227.
- [10] 陈龙武, 姜继森, 林 奋, 蒋可玉, 化学学报, **1991**, *49*, 529.
- [11] Simmons, G. W.; Leidheiser, H., "Applications of Mössbauer Spectroscopy" Vol. 1, ed. by Cohen, R. L., Bell Laboratories, New Jersey, **1976**, p. 92.
- [12] Pritchard, A. M.; Mould, B. T., *Corros. Sci.*, **1971**, *11*, 1.
- [13] Roggwiller, P.; Kundig, W., *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 901.
- [14] Mørup, S., 私人通讯.

