

尖晶石型铁酸盐的制备及表征研究

王力军*

张春雷 李 爽 吴通好

(渝州大学化学系, 重庆 630033)

(吉林大学化学系, 长春 130023)

本文采用空气氧化的湿法制备了尖晶石型铁酸盐, 得到最佳生成条件为: 在空气流速为 200 ml/min 和配料比 $R = 2\text{OH}^- / (\text{M}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) \geq 1.0, \text{M}^{2+} / \text{Fe}^{2+} = 0.5$ (摩尔比) 下氧化温度和时间分别为 343-358K 和 10-25 h。使用 XRD、TPR 和 TPD 等方法对所制备的铁酸盐进行了表征, 研究了其结构特征及氧化-还原活性, 并讨论了该活性与化学组成及结构的关系。

关键词: 尖晶石型铁酸盐 制备 晶体结构 氧化-还原

引 言

铁酸盐是一类以 Fe(III) 氧化物为主要成分的复合氧化物, 自本世纪三十年代以来, 人们已系统地研究了六十多年。它作为催化剂已实际应用于合成氨、F-T 合成及乙苯、丁烯的氧化脱氢反应中, 随着人们认识的不断深入, 对于铁酸盐在理论和应用上均已取得了长足的进展。在九十年代初, 日本东京工业大学首次报道了利用氧缺位的尖晶石型铁酸盐 ($\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$) 来分解 CO_2 成 C 的工作^[1,2], 从而为铁酸盐的应用开辟了一个新领域。

随着工业生产的发展, 各种化石燃料的开发和利用, 全球性的大气污染问题日趋严重, CO_2 造成的温室效应和 SO_2 、 NO_x 引起的环境酸化给人们带来了巨大的经济损失, 甚至严重威胁着人类的生存。因此, 研究大气污染的治理已成为重大的环境问题之一。氧缺位铁酸盐分解气态氧化物后又转变成相应的铁酸盐, 尖晶石结构不被破坏, 经还原后又恢复其活性, 从而可反复使用, 而且它具有选择性好、分解温度低、无副产物等优点, 这为 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 等物质的转化和利用提供了一条有效途径^[3]。此外, 还为维持载人航天器等密闭体系中正常的环境, 转化人体呼出的 CO_2 , 保证这些体系中的生命系统都有重大意义。尖晶石结构铁酸盐的制备方法较多, 如干法、湿法及超临界流体干燥法等。本文采用水热空气氧化法来制备尖晶石结构铁酸盐, 具有操作方便、设备简单、易得纯相等优点, 并对物料配比和控制的反应条件进行了研究, 还对制得的铁酸盐的表面特征及氧化-还原活性进行了系统分析, 为氧缺位铁酸盐的制备及利用氧缺位铁酸盐进行气态氧化物转化反应提供了重要的理论依据。

实 验 部 分

1 铁酸盐的空气氧化法制备

按文献^[4]制备 Fe_3O_4 的方法, 将 1.0 L 0.24 mol/L 的 M SO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 及 1.0 L 0

收稿日期: 1995-11-01。

* 通讯联系人。

第一作者: 王力军, 男, 36 岁, 副教授, 研究方向: 环境化学。

48 mol/L FeSO_4 溶液加入 3.0 L 的五颈瓶中, 通入高纯 N_2 鼓泡 2 h, 以赶尽溶液中的 O_2 和 CO_2 。快速升温至 358K, 加入一定量的 1.44 mol/L NaOH 溶液。待温度恒定为 358K 后, 切换 N_2 为空气(流速为 200 ml/min, 空气起到搅拌和氧化双重作用)。氧化过程中以自动显示 pH 计追踪检测溶液 pH 值。氧化产物经抽滤后, 依次用醋酸缓冲液、蒸馏水及丙酮洗涤后, 在高纯 N_2 吹扫下于 323K 干燥得样品。

2 铁酸盐的 X 射线衍射分析

原始铁酸盐及经分段还原后的系列样品的 XRD 分析, 采用带有 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源的 Shimadzu XD-3A 型 X 射线衍射仪, 在 $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ 区间扫描测定。物相分析扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 晶格常数以 $0.125^\circ/\text{min}$ 速度扫描, 取所有衍射峰, 经标准硅作内标校正后由最小二乘法求得。

3 样品的化学组成分析

采用 AA-475 型原子吸收分光光度计, 测出 (Co、Ni、Mo) 和 Fe 的总量, 再用 2, 2'-联吡啶比色法测定 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量^[5]。根据 M^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 摩尔比即可求出铁酸盐的化学组成。

4 铁酸盐的程序升温还原(TPR)分析

在自制的装置上, 取 50 mg 氧化 20 h 的样品在高纯 N_2 吹扫下由室温程序升温至 573K, 并恒温 30 min 进行预处理, 冷至室温后, 换 N_2 为 H_2/N_2 混合气($\text{H}_2/\text{N}_2 = 1:9$, 总流速为 35 ml/min), 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1073K 进行 TPR 试验。

5 铁酸盐的程序升温脱附(TPD)分析

在自制的装置上, 取 1.0 g 氧化 20 h 的样品在 He 气吹扫下由室温升至 1073 K 预处理, 冷至室温后, 通纯 O_2 吸附 2 h, He 气吹扫至色谱基线平稳, 以 He 为载气, 流速 35 ml/min, $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度记录 TPD 谱。

结 果 与 讨 论

1 铁酸盐的制备及最佳生成条件

1.1 物料比对铁酸盐生成的影响

在尖晶石铁酸盐的制备过程中, 溶液中 2OH^- 与 Fe^{2+} 和 M^{2+} 的比值 (R) 对生成的铁酸盐粒度大小、晶体形态及物质的纯度都有明显的影响。从表 1 和图 1 可知, 在相同温度 (343K) 下氧化 10 h, R 值愈大得到的铁酸盐粒度和晶格常数增大, 而过量氧参数 (δ) 则减少^[5]。从不同 R 值下制得铁酸盐的 XRD 谱 (图 1) 可见, 当 $R = 0.65$ 时, 形成的铁酸盐中杂相较多, 而当 $R = 1.5$ 时, 则可得到很纯的铁酸盐。因此, 在 R 值大于 1.0 时有利于 MFe_2O_4 的生成。

表 1 不同物料比对 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 结构的影响

Table 1 Influence on the Structure of $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ by Different Rate of Raw Materials

R	$T (\text{K})$	$r (\mu\text{m})$	$\alpha (\text{\AA})$	δ
1.1	343	0.18	8.470	0.027
1.5	343	0.32	8.478	0.008
2.0	343	0.36	8.486	0.001

$$R = 2\text{OH}^- / (\text{M}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$$

1.2 不同氧化温度和时间对铁酸盐生成的影响

表 2 给出了铁酸盐制备过程中不同的氧化温度和时间下生成的铁酸盐沉淀的组成及悬浮液 pH 值的变化。显然,在 0-25 h 范围内,随着氧化时间的增长,生成的尖晶石型铁酸盐量明显增大,而杂相迅速减小,但氧化时间过长(> 25 h),铁酸盐沉淀中杂相的含量又逐渐增加,这是由于进一步氧化生成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 所致。从表 2 还可以看到,当氧化温度为 358K 时,尖晶石型铁酸盐的生成速度最快,且稳定存在的时间最长,物相比较纯;而温度低于 343K (如 318K) 时,则氧化过程中容易生成杂相,总是两相或更多相共存,不易得纯相的 MFe_2O_4 。另外,在氧化过程中,随着铁酸盐沉淀的逐渐形成(Fe^{2+} 逐渐氧化成 Fe^{3+}),悬浮液的 pH 值逐渐降至 4.0 以下,之后逐渐稳定而变化不明显。

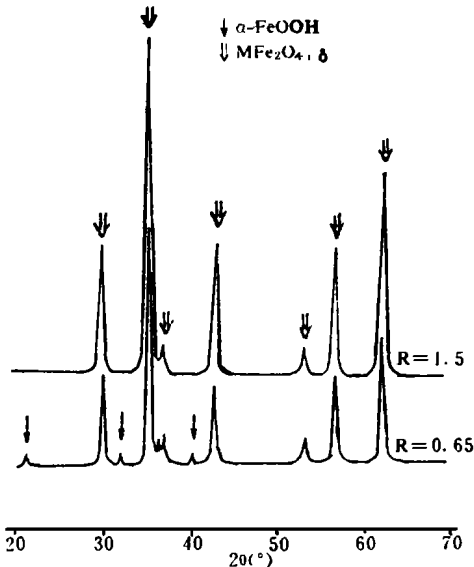


图 1 343K 下氧化 10 小时沉淀物的 XRD 图谱
Fig 1 XRD spectrogram of sediment oxidated 10 hours under the 343K

表 2 不同时间和温度下氧化过程中铁酸盐沉淀的形成和悬浮液 pH 值的变化(R= 1.0)

Table 2 Produced Sediment and Changes of pH among the Oxidation Reaction of Ferrite at Different Time and Temperature(R= 1.0)

oxidation time/h	318K		343K		358K	
	crystal phase	pH	crystal phase	pH	crystal phase	pH
0	A	10.5	A	9.5	A	9.1
5	A > B	8.6	A ≈ B	6.5	B	4.0
10	A ≈ B > C	8.0	B	3.6	B	3.3
25	B > C	4.1	B	3.3	B	3.1
100	B > C	3.8	B > > C	3.0	B > > D	2.7

A = $\text{M}_{x/3}\text{Fe}_{1-x/3}(\text{OH})_2$, B = MFe_2O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, C = $\alpha\text{-FeOOH}$, D = $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

以上分析表明,尖晶石铁酸盐生成的最佳条件为 $R \geq 1.0$, $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{2+} = 0.5$,氧化温度为 343- 358K,氧化时间为 10-25 h 及 200 ml/min 空气流速。

2 铁酸盐的氧化-还原活性

2.1 铁酸盐的 TPR 分析

所制备的 $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z$ 的系列铁酸盐样品(氧化 20 h 制得)的 TPR 谱图示于图 2 中。图 2 表明,三种铁酸盐样品均在 573-873K 的范围内有一突出的还原峰,且按 NiFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 的顺序峰温依次升高,但 CoFe_2O_4 在 673K 处还有一肩峰。另外, NiFe_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 在 873-1073K 间的 TPR 谱线呈上升趋势,且在 703-873K 范围内越晚出现还原峰的样品,则在 873-1173K 区间上升趋势出现越早。

2.2 不同还原温度下样品的 XRD 分析及 TPR 峰的归属

表 3 不同还原阶段下 MFe_2O_4 样品的 XRD 物相鉴定结果

Table 3 Appraised Phase of MFe_2O_4 by XRD at Different Reductive Steps

temperature (K)	MnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄
298	MnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄ + γ -Fe ₂ O ₃
683	-	-	CoFe ₂ O ₄ + Fe ₃ O ₄
703	-	NiFe ₂ O ₄ , NiO-FeO	-
743	MnFe ₂ O ₄ , MnO-FeO	-	-
773	-	-	CoFe ₂ O ₄ + Fe ₃ O ₄ , CoO-FeO
803	-	NiO-FeO	-
873	MnO-FeO	-	-
903	-	-	CoO-FeO, α -Fe
1073	MnO-FeO, α -Fe	NiO-FeO, α -Fe	CoO-FeO, α -Fe

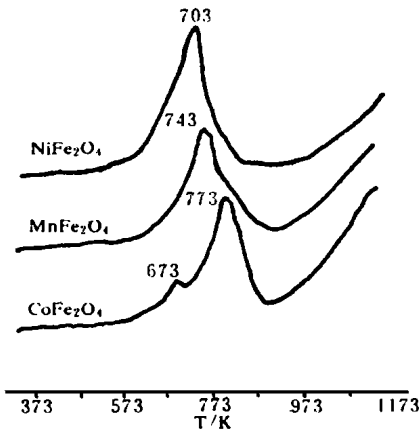


图 2 铁酸盐的 TPR 谱图

Fig. 2 TPR spectrogram of the ferrites

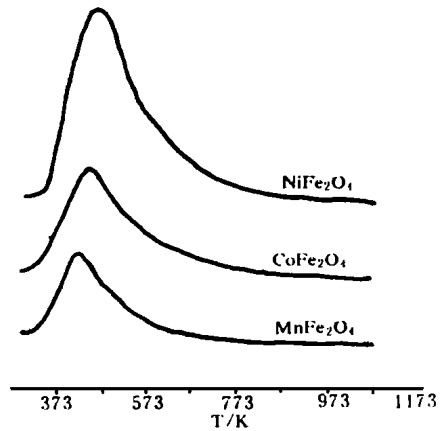


图 3 铁酸盐室温吸附 O_2 的 TPD 谱图

Fig. 3 TPD spectrogram of ferrites absorbed O_2 at room-temperature

铁酸盐在不同温度下分段还原的 XRD 物相分析结果见表 3。它们的价态及物相变化随着还原温度的升高,尖晶石结构的 MFe_2O_4 逐渐向 $MO-FeO$ 固溶体转化,并最终转化成 $\alpha-Fe$ 。在试验中还发现铁酸镍形成的 $NiO-FeO$ 固溶体最稳定,还原温度达到 703K 时就已有 $NiO-FeO$ 生成,至 803K 时, $NiFe_2O_4$ 就已完全转化成了 $NiO-FeO$ 固溶体,且到 1073K 时才只有少量 $NiO-FeO$ 被进一步还原为 $\alpha-Fe$ 。铁酸钴在 773K 以前仍保持着尖晶石结构,之后有 $CoO-FeO$ 生成。到 903K 尖晶石相 $CoFe_2O_4$ 完全消失,同时出现 $\alpha-Fe$ 相。这说明 $CoO-FeO$ 固溶体不稳定,很容易被还原为 $\alpha-Fe$,另外还说明 $CoFe_2O_4$ 在 673K 处的肩峰是 $\alpha-Fe_2O_3$ 还原为 Fe_3O_4 所产生的,因为 $\gamma-Fe_2O_3$ 和 $CoFe_2O_4$ 及 Fe_3O_4 均为尖晶石结构,故 XRD 分析还原至 773K 以前的样品物相仍为尖晶石结构。

因此 MFe_2O_4 除 $CoFe_2O_3$ 在 673K 处的肩峰归属于 $\gamma-Fe_2O_3$ 到 Fe_3O_4 的还原外,在 873K 以内的还原峰为尖晶石结构的 MFe_2O_4 到固溶体 $MO-FeO$ 的还原,在 873K 以后呈上升趋势的峰(峰未出完)则对应着 $MO-FeO$ 到 $\alpha-Fe$ 的还原过程。

2.3 铁酸盐的 TPD 分析

铁酸盐系列复合氧化物室温吸附 O_2 后的TPD谱图示于图3。可见,在373-473K之间均有一脱附峰,由于脱附温度较低,说明它们均属于吸附态的分子氧^[6,7]。三种铁酸盐脱附氧的温度是 $MnFe_2O_4$ 最低, $CoFe_2O_4$ 其次, $NiFe_2O_4$ 最高。

以上铁酸盐的TPR和TPD分析表明,尖晶石型铁酸盐在一定温度和时间下,晶格中的氧可以与 H_2 反应,而使铁酸盐晶格缺氧,产生氧缺位。但是,还原温度过高或者还原时间过长,尖晶石结构就可能被破坏。铁酸盐在一定温度下还原可形成 $MO-FeO$ 固溶体,固溶体的稳定性顺序为:铁镍氧化物>铁锰氧化物>铁钴氧化物。显然三种固溶体稳定性与相应铁酸盐被还原的顺序一致,即固溶体越稳定,相应的铁酸盐在较低温度下就被还原为 $MO-FeO$ 固溶体,但进一步还原为 $\alpha-Fe$ 的温度却是越稳定的固溶体越高。

参 考 文 献

- [1] Tamaura, Y., Tabata, M., *Nature*, **364**, 225(1990).
- [2] Tabata, M., Kato, H., Kodama, T., Yoshida, T., Tsuji, M., Tamaura, Y., *J. Mater. Sci.*, **29**, 999 (1994).
- [3] Zhang, C., Wu, T., Peng, S., *Mater. Chem., Phys.*, **44**, 194(1996).
- [4] Zhang, C., Wang, L., Wu, T., Peng, S., *Science in China (Series B)*, **39**(1), 95(1996).
- [5] Tabata, M., Nishida, Y., Uodema, T., Mori, K., Yoshida, T., Tamaura, Y., *J. Mater. Sci.*, **28**, 971 (1993).
- [6] Iwamoto, M., Egashira, M., Seiyama, T., *J. Phys. Chem.*, **80**(18), 1989(1976).
- [7] Iwamoto, M., Yoda, Y., Yamazoe, N., Seiyama, T., *J. Phys. Chem.*, **82**(24), 2564(1979).

STUDIES ON PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE SPINEL FERRITE

Wang Lijun

(Department of Chemistry, Yuzhou University, Chongqing 630033)

Zhang Chunlei Li Shuang Wu Tonghao

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

The spinel ferrites were prepared by the wet method of air-oxidation, which have the optimal conditions: $R = 2OH^- / (M^{2+} + Fe^{2+}) \geq 1.0$; $M^{2+} / Fe^{2+} = 0.5$ mole rate, oxidation temperature of 343-385K, oxidation time of 10-25 hours. Through the methods of the XRD, TPR and TPD, their structure characteristics and redox properties were studied. And the relationships among activity, composition and structure were discussed.

Keywords: spinel ferrite preparation crystal structure redox