

研究简报

# 水热法合成云母氧化铁结晶条件

刘跃进<sup>1</sup> 李振民<sup>1</sup> 李功军<sup>1</sup> 熊双喜<sup>1</sup> 黄伯清<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>湘潭大学化工学院; <sup>2</sup>材料与光电物理学院, 湖南湘潭 411105)

关键词 云母氧化铁 结晶 水热法

中图分类号 TQ 628.2

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2004) 05-0846-04

## CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION OF MICACEOUS IRON OXIDE BY HYDROTHERMAL REACTION

LIU Yuejin, LI Zhenmin, LI Gongjun, XIONG Shuangxi and HUANG Boqing

(<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering; <sup>2</sup>Faculty of Material and Photoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan, China)

**Abstract** The conditions of crystallization of micaceous iron oxide (MIO) were studied through the synthesis of MIO from precursor  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formed during oxidization of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The experimental results showed that the concentration of NaOH as a hydrothermal medium had a strong effect on the formation, morphology, color and luster of crystal. The red iron oxide, yellow iron oxide and MIO with various types of crystal could be produced in the range of 0.019—14 mol · L<sup>-1</sup> of NaOH concentration with the reaction temperature equating to 433 K or above. The color of MIO crystal produced varied from reddish brown, brown to steel grey with increasing NaOH concentration. The reaction temperature also affected the formation, morphology, color and luster of crystal. There was a great difference in conversion time from precursor  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  to MIO because of the changes of both NaOH concentration and reaction temperature. It was an effective method to age the crystal for a certain length of time to get more thinner MIO. The preferred technology parameters for the crystallization of MIO were as follows: a reaction temperature of 443—453 K, a NaOH concentration 12—14 mol · L<sup>-1</sup> and a reaction time of 250 min.

**Keywords** micaceous iron oxide, crystallization, hydrothermal reaction

### 引 言

云母氧化铁为鳞片状细微晶体, 有金属光泽, 其主要化学成分为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . 由于是片状结构, 它具有优良的耐介质性、耐大气老化和封闭性能, 作为底漆和面漆应用十分广泛. 近年来, 随着磁性材料、涂料工业等的发展, 对云母氧化铁的纯度、粒度及形貌提出了更高的要求. 目前云母氧化铁大多来源于天然镜铁矿通过机械加工而成, 产品质量受

到一定限制, 而化学合成法可以弥补这一点. 化学合成法有熔盐高温配合物氧化法和水热法等, 国外有一些云母氧化铁化学合成法的专利文献报道<sup>[1-5]</sup>, 但大都是注重于工艺路线的开发, 缺乏对结晶过程的研究, 而国内研究报道甚少<sup>[6]</sup>. 李振民等<sup>[7,8]</sup>曾经采用水热法以钛白副产硫酸亚铁为原料, 合成出了纯度高、粒度分布均匀、金属光泽好、成片状、颜色可变的云母氧化铁产品. 本文在已有工作基础上, 进一步研究了 NaOH 介质浓度

和水热温度对云母氧化铁反应结晶过程和产品性质的影响, 找出了合适的水热反应结晶条件。

## 1 实验

### 1.1 实验方法

以硫酸亚铁为原料, 60 °C 下溶于水配成饱和溶液, 加入双氧水将硫酸亚铁氧化成硫酸铁, 再与氨水溶液混合, 经过滤、洗涤得到无定形  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  前驱物。将前驱物放入高压釜, 控制在一定浓度的  $\text{NaOH}$  介质溶液中, 快速升温至 150 °C 以上, 恒温一定时间, 前驱物转化为云母氧化铁晶相产品。

### 1.2 分析方法

用 D/Max-3c 全自动 X-Ray (XRD) 衍射仪 (日本理学) 分析前驱物转化过程中的组成变化, 用日立 S-570 扫描电镜 (SEM) 和日立 H-600A 透射电镜 (TEM) 观察前驱物转化过程中的形貌变化。

在前驱物转化过程中, 物系的颜色和状态是不断变化的。最初无定形  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  前驱物是红褐色的浆状物, 控制不同的水热反应结晶条件, 最终可分别获得红棕色、棕色和有金属光泽的钢灰色的结晶产品。在前驱物转化过程中, 隔不同时间取样分析。将所取样用去离子水洗涤, 再用乙醇抽滤, 所得滤饼放入干燥瓶中自然干燥。将干燥样品做 XRD 射线衍射分析, 比较其衍射图谱, 当衍射图谱基本稳定时, 即为前驱物完全转化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 介质浓度对结晶产品组成、形貌和色泽的影响

在水热温度 433 K、水热时间 250 min 条件下, 前驱物均能完全转化为结晶体, 但随  $\text{NaOH}$  介质浓度不同, 结晶体的组成、形貌和颜色也不相同, 其结果如图 1、图 2 所示。当  $\text{NaOH}$  浓度低于  $0.019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成球形的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  铁红晶体; 当  $\text{NaOH}$  浓度在  $0.019 \sim 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成铁黄和铁红混合物晶体; 当  $\text{NaOH}$  浓度在  $0.03 \sim 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成针状的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  铁黄晶体; 当  $\text{NaOH}$  浓度在  $0.05 \sim 0.37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成铁黄和云母氧化铁混合物晶体; 当  $\text{NaOH}$  浓度在  $0.37 \sim 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 生成片状云母氧化铁晶体, 结晶体颜色呈棕红色、棕色、钢灰色变化, 晶形粒径变化如图 2 (c)、(d)、(e) 所示。当  $\text{NaOH}$  浓度高于  $14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 前驱物

与  $\text{NaOH}$  发生反应生成  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ <sup>[1]</sup>, 得不到结晶物。

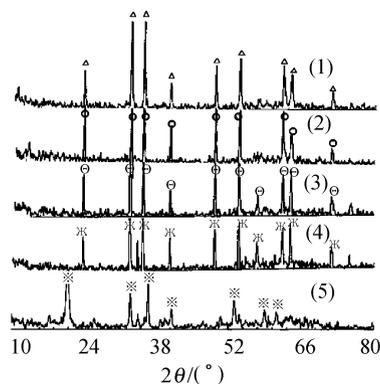


Fig. 1 XRD of crystal at 433 K (reaction time 250 min)

- △  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hexagonal  $a$ : 5.035;  $c$ : 13.74);
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rhombohedral  $a$ : 5.036;  $c$ : 13.75);
- ⊕  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hexagonal  $a$ : 5.038;  $c$ : 13.77);
- ✕  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hexagonal  $a$ : 5.032;  $c$ : 13.73);
- ※  $\text{FeOOH}$  (orthorhombic  $a$ : 4.62;  $b$ : 9.95;  $c$ : 3.02);
- (1)  $c_{\text{NaOH}} = 0.019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , red, no luster;
- (2)  $c_{\text{NaOH}} = 13.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , steel grey, luster;
- (3)  $c_{\text{NaOH}} = 0.37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , reddish brown, no luster;
- (4)  $c_{\text{NaOH}} = 6.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , brown, luster;
- (5)  $c_{\text{NaOH}} = 0.044 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , yellow, no luster

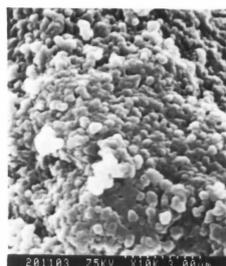
### 2.2 水热温度对结晶产品、粒度及粒度分布的影响

水热温度对云母氧化铁晶体形成、粒度及粒度分布有一定的影响, 见图 3。实验得知, 生成云母氧化铁的底限水热温度是 423 K, 这时生成的晶粒较小, 粒度分布不均匀; 当水热温度高于 433 K 时, 生成较均匀的云母氧化铁片状晶粒; 当温度升高到 453 K 时, 不再有影响。

### 2.3 水热温度、NaOH 介质浓度对前驱物转化时间的影响

分别在水热温度 423、433、443、453、463 K 下, 测定  $\text{NaOH}$  介质浓度对前驱物完全转化为云母氧化铁晶相时间的影响, 结果如图 4。随着水热温度增加, 转化时间减小, 但在不同温度阶段, 其影响又不相同, 可划分为低温、中温、高温和低  $\text{NaOH}$  介质浓度 4 个结晶区来讨论。

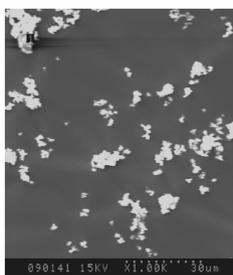
在低温区 (423 ~ 443 K), 转化时间随着  $\text{NaOH}$  浓度的增加, 经历了一个平缓、陡变、趋平的变化过程。即当  $\text{NaOH}$  浓度从  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 转化时间从 15 min 平缓增加到 120 min 左右; 当  $\text{NaOH}$  浓度从  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 转化时间从 120 min 陡增到



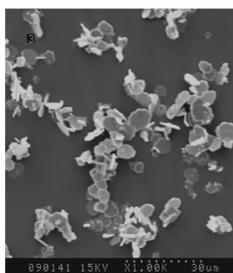
(a)  $c_{\text{NaOH}} = 0.019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



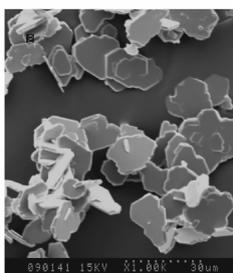
(b)  $c_{\text{NaOH}} = 0.044 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



(c)  $c_{\text{NaOH}} = 0.37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

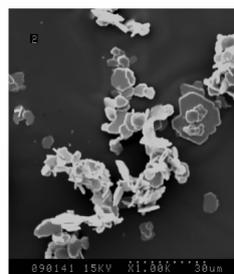


(d)  $c_{\text{NaOH}} = 6.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

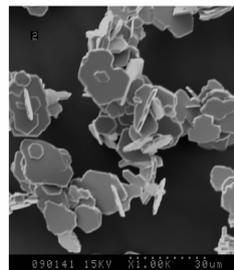


(e)  $c_{\text{NaOH}} = 13.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

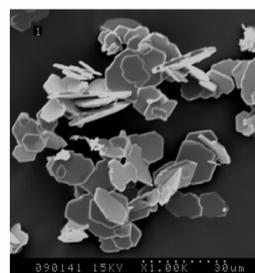
Fig. 2 SEM and TEM of crystal at 433 K (reaction time 250 min)



(a) 423 K



(b) 433 K



(c) 453 K

Fig. 3 SEM of crystal at  $c_{\text{NaOH}} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (reaction time 250 min)

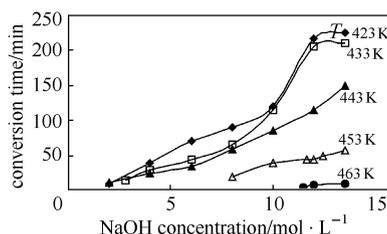


Fig. 4 Effect of temperature and NaOH concentration on conversion time

225 min 左右；然后当 NaOH 浓度再增加，转化时间不再增加。这说明 NaOH 浓度为  $10 \sim 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时是低温区内形成云母氧化铁晶相的敏感区域。在中温区 ( $433 \sim 453 \text{ K}$ )，转化时间随 NaOH 浓度增加而平稳增加，但转化时间均小于低温区。在高温区 ( $453 \sim 463 \text{ K}$ )，转化时间随 NaOH 浓度变化不大。当 NaOH 浓度减小时，水热温度对转化时间的影响也减小；当 NaOH 低于  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

时，其影响变得很小。但这并不意味着转化时间越短越好，因为还要考虑到在此水热条件下的晶体长大过程。

## 2.4 陈化时间对晶体片状及大小的影响

图 5、图 6 是一组考察结晶陈化时间的结果。从图 5 可见，水热时间为 32 min 和 250 min 时取样的 XRD 谱线趋近，这说明前驱物在 32 min 就已经基本上转化为云母氧化铁晶相了。而从图 6 可知，水热时间 250 min 时所形成的晶体片状要比水热时间 32 min 时的要好，且粒径也大。这是由于结晶过程中发生了陈化现象，即前驱物产生的极微小晶粒在强碱性介质中溶解，然后在较大的晶粒上生长，从而使小的晶粒消失，大的晶粒长大。正是由于这种陈化现象，才使得晶粒长大、分布趋于均匀。

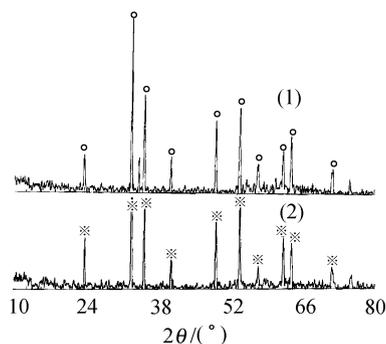


Fig. 5 XRD of crystal at  $c_{\text{NaOH}} = 6.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and 433 K

○  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rhombohedral  $a$ : 5.036;  $c$ : 13.75);

\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hexagonal  $a$ : 5.038;  $c$ : 13.77);

(1) 32 min; (2) 250 min

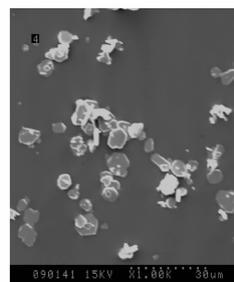
## 3 结 论

(1) 水热法制备云母氧化铁过程中，NaOH 介质浓度对结晶产品形成有很大影响。在水热温度 433 K、水热时间 250 min 条件下，当 NaOH 浓度在  $0.019 \sim 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  变化时，前驱物可转化成球形铁红、针状铁黄和片状的云母氧化铁晶体，云母氧化铁晶体颜色呈红棕色、棕色、钢灰色变化。

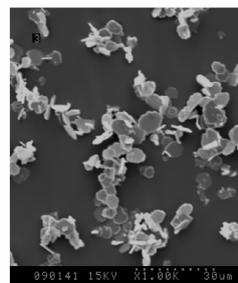
(2) 水热温度对云母氧化铁晶体形成、粒度及粒度分布有一定的影响。形成云母氧化铁的最低水热温度为 423 K，合适的水热温度 433~453 K 时，生成大而均匀的片状云母氧化铁晶体。

(3) 前驱物完全转化成云母氧化铁晶相时间随着 NaOH 浓度和水热温度不同而有很大差别，结晶陈化时间可使云母氧化铁晶粒均匀长大。

(4) 水热法合成云母氧化铁合适的结晶条件



(a) 32 min



(b) 250 min

Fig. 6 SEM of crystal at

$c_{\text{NaOH}} = 6.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and 433 K

为：温度 443~453 K，NaOH 介质浓度  $12 \sim 14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，水热时间 250 min 左右。

## References

- 1 Nobuoka, Soichiro (Nara, JA). Method for Manufacture of Micaceous Alpha-iron Oxide. US 3987156. 1976
- 2 Ado, Kazuaki, Nobuoka Asai Takashi A. Method for Manufacture of Iron Oxide Flakes. US 4233283. 1980
- 3 Hayakawa, Masanori. Process for Preparation of Micaceous Iron Oxide. US 4289746. 1981
- 4 Laundon Roy David, Wickens Anthony John, Turner John Harry Wallace. Process for Preparing an Iron Oxide. EP 0307486. 1989
- 5 Hanslik Tomas, Nosek Alois, Subrt Jan Zapletal Vladimir Drsc. Method of Micaceous Iron Oxide (MIO) Pigment Production. EP 0416648. 1991
- 6 Liu Jihong (刘继红), Jiang Deyuan (姜德源), Wang Likun (王丽坤). Study on Preparing Micaceous Iron Oxide. *Natural Science Journal of Haerbin Normal University* (哈尔滨师范大学自然科学学报). 1997, **13** (6): 49—52
- 7 Li Zhenmin (李振民), Liu Yuejin (刘跃进), Xiong Shuangxi (熊双喜). Study on Preparing Micaceous Iron Oxide Pigments from Ferrous Sulfate Byproduced in the Production of Titanium. *Inorganic Chemicals Industry* (无机盐工业), 2002, **11** (6): 29—30
- 8 Li Zhenmin (李振民), Liu Yuejin (刘跃进), Xiong Shuangxi (熊双喜). Preparation and Application of Micaceous Iron Oxide. *Natural Science Journal of Xiangtan University* (湘潭大学自然科学学报), 2003, **25** (1): 46—49