

液相沉淀法制备钒酸铁的实验研究

高 蔷, 史培阳, 刘承军, 姜茂发

(东北大学 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用液相沉淀法制备了结晶型 FeVO_4 , 借助 X 射线衍射(XRD)和 SEM 等分析方法, 考察了溶液 pH 值和反应温度对沉淀产物的影响. 结果表明: 在 pH 值为 1.5~2, 温度 25℃, $n(\text{V})/n(\text{Fe})$ 为 1 和静置时间 60 min 的条件下, 获得了粒度比较均匀、形貌比较规则且呈球形的钒酸铁晶体; 随着 pH 值增加, 沉淀物中出现了 Fe_2O_3 相, FeVO_4 相消失; 温度对钒酸铁的制备影响也较大, 升高温度的同时需要及时调整 pH 值.

关 键 词: 钒酸铁; 结晶; 液相沉淀法; pH 值; 温度

中图分类号: TF 803.24

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)01-0033-05

Experimental Study on Liquid Precipitation of Iron Vanadate

GAO Qiang, SHI Pei-yang, LIU Cheng-jun, JIANG Mao-fa

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: GAO Qiang, E-mail: gaoqiang071215@126.com)

Abstract: Crystalline FeVO_4 was prepared by liquid precipitation. The effects of pH value and reaction temperature on precipitates were investigated by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM). The results indicated that crystalline FeVO_4 with regularly spherical in the shape and fine grain size is obtained under the conditions of reaction temperature at 25℃, pH value of 1.5~2, $n(\text{V})/n(\text{Fe}) = 1$, and the standing time of 60 min. With the increase of pH value, Fe_2O_3 phase appears, and FeVO_4 phase disappears. The temperature affects greatly on the preparation of iron vanadate, and once the temperature increases, the pH value needs to be adjusted.

Key words: iron vanadate; crystallization; liquid precipitation; pH value; temperature

钒酸铁(FeVO_4)作为一种 n 型半导体^[1], 具有 4 种晶型^[2]: 三斜型、正交型-I、正交型-II 和单斜型. 钒酸铁作为一种新型功能材料, 主要应用在光催化降解有机污染物^[3]、测定空气中痕量 H_2S 的气敏材料^[4]、锂离子充电电池的电极材料^[5]、Fenton-like 反应催化剂^[6-7]等领域.

钒酸铁的制备方法主要有高温固相反应法、水热合成法、液相沉淀法及溶胶凝胶法等^[2,8], Suresh 和 Palanna^[9]利用 Fe_2O_3 与 V_2O_5 在温度为 800℃ 条件下烧结 4~5 d, 最终制备出钒酸铁. 但是目前由于受制备方法、设备和操作等条件限制, 钒酸铁的制备仍然是一个难题.

与其他方法相比, 液相沉淀法具有工艺和操

作简单、无需高温、反应条件易控制及得到的沉淀物粒径较小且均匀的优势, 但需要严格控制沉淀反应条件, 同时沉淀法制备钒酸铁还存在一定的争议问题, 尤其是在 pH 值对钒酸铁沉淀的影响问题上. 本实验以偏钒酸钠和硫酸铁为主要原料, 研究了反应温度及溶液 pH 值对沉淀结晶型钒酸铁的影响, 为制备结晶型钒酸铁样品提供理论参考.

1 实验方法

1.1 实验原料及实验设备

采用的化学试剂为偏钒酸钠、硫酸铁、氢氧化钠和硫酸, 试剂均为分析纯.

采用的设备主要有 TTONG 台式陶瓷纤维马弗炉、101A-2 型数显电热鼓风干燥箱、台式酸度计、复合电极、电热恒温水浴锅等。

1.2 实验分析方法

本实验采用日本岛津 SSX-550™ 型钨灯丝扫描电子显微镜,观察样品的微观形貌,并采用德国布鲁克公司生产的 D8 型射线衍射仪进行样品物相分析。

用 ICP-AES 法测定样品中 V 和 Fe 的质量分数,并用下式来计算样品钒铁摩尔比:

$$n(V)/n(Fe) = \frac{w(V)/51}{w(Fe)/56}.$$

1.3 实验过程

将 NaVO₃ 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 按配比 $n(V)/n(Fe)$ 为 1:1 的比例计算出的质量进行称量,然后分别溶于 50 mL 的蒸馏水中,并加热直至完全溶解;溶解完之后,将 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶液缓慢倒入 NaVO₃ 溶液中,并立即调整 pH 值,然后将混合溶液在一定温度下恒温静置 60 min;将沉淀过滤,并用蒸馏水反复洗涤,并进行烘干;将烘干后的样品在马弗炉中 500 °C 下煅烧 2 h,炉冷后取出样品。

2 实验结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对合成钒酸铁的影响

图 1 为钒元素在溶液中的离子状态图^[10]。从图中可以看出,不同 pH 值条件下溶液中钒元素以不同形式存在,在强酸溶液中,钒元素是以 V₂O₅ 的形式存在;当随着 pH 值的增加,溶液中的钒元素是以多钒酸根离子的形式存在;当 pH > 13 时,溶液中多钒酸根离子消失,并且出现了正钒酸根离子 VO₄³⁻。

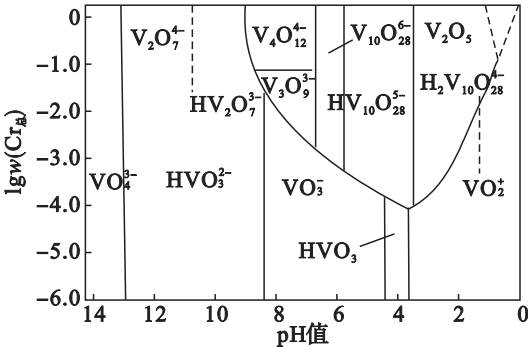


图 1 溶液中钒(V)的离子状态图(25 °C)
Fig. 1 Forms of vanadium (V) existing in aqueous solution(25 °C)

$n(V)/n(Fe)$ 比值的影响。从图中可以看出,随着 pH 值的增加,所制备的样品中 $n(V)/n(Fe)$ 比值呈降低的趋势。当 $pH < 1.5$ 时,样品中 $n(V)/n(Fe) > 1$,这可能是由于偏钒酸钠在此溶液 pH 值范围内析出 V₂O₅,故造成样品分析结果中钒含量高;当 pH 为 1.5 ~ 2 时,样品中 $n(V)/n(Fe)$ 比值非常接近 1,而 FeVO₄ 中的 $n(V)/n(Fe)$ 比值为 1,因此此样品可能为 FeVO₄;当 pH 为 2 ~ 12 时,样品中 $n(V)/n(Fe) < 1$,而且随着 pH 值的升高,样品中 $n(V)/n(Fe)$ 比值逐渐降低。这可能是因为在此条件下三价铁离子开始水解形成氢氧化铁直到完全沉淀,使得样品中铁含量高,其中主要发生的是如下反应:

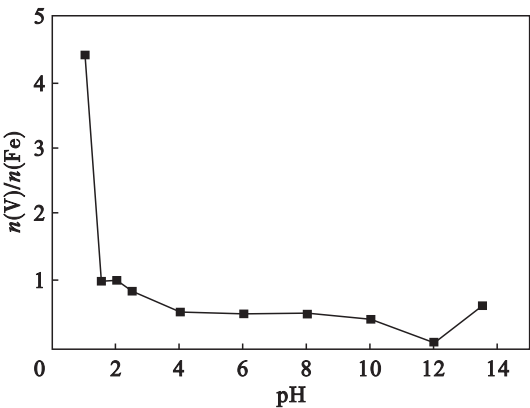
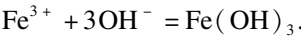


图 2 不同 pH 值对样品中 $n(V)/n(Fe)$ 的影响
Fig. 2 Dependence of V and Fe molar ratio on pH value

当 $pH > 12$ 时,样品中 $n(V)/n(Fe)$ 比值有所上升,但 $n(V)/n(Fe)$ 比值仍然 < 1 ,这可能是因为在此 pH 值条件下,VO₃⁻ 可以转变为 VO₄³⁻,生成了 Na₃VO₄,且 Na₃VO₄ 在高碱性溶液中的溶解度很低,造成了 Na₃VO₄ 的析出。因此,本实验认为当 pH 值在 1.5 ~ 2 时,制备出的样品中钒和铁元素的原子比值接近钒酸铁 $n(V)/n(Fe)$ 理论量的比值。

图 3 为不同 pH 值条件下沉淀法制备样品的 XRD 图,可以看出,在 pH 值为 1.5 ~ 2 范围内制备出了组成较为单一的钒酸铁样品。当溶液 pH 值为 1 时,出现了 V₂O₅·H₂O 特征衍射峰,这说明 $pH \leq 1$ 时,溶液中的偏钒酸钠发生了解离效应,使得溶液中的钒以 V₂O₅ 的形式析出,而不是 FeVO₄。当溶液 pH 值为 1.5 ~ 2 时,样品的衍射峰只有 FeVO₄ 特征衍射峰,同时在 pH 值为 1.5 ~ 2 时,化学分析样品中 $n(V)/n(Fe)$ 比值为 1。从图 1 中可以看出,在此 pH 值范围内,溶液中钒主要是以 H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ 形式存在,所以 FeVO₄ 是由

图 2 为在室温条件下 pH 值对所制备样品中

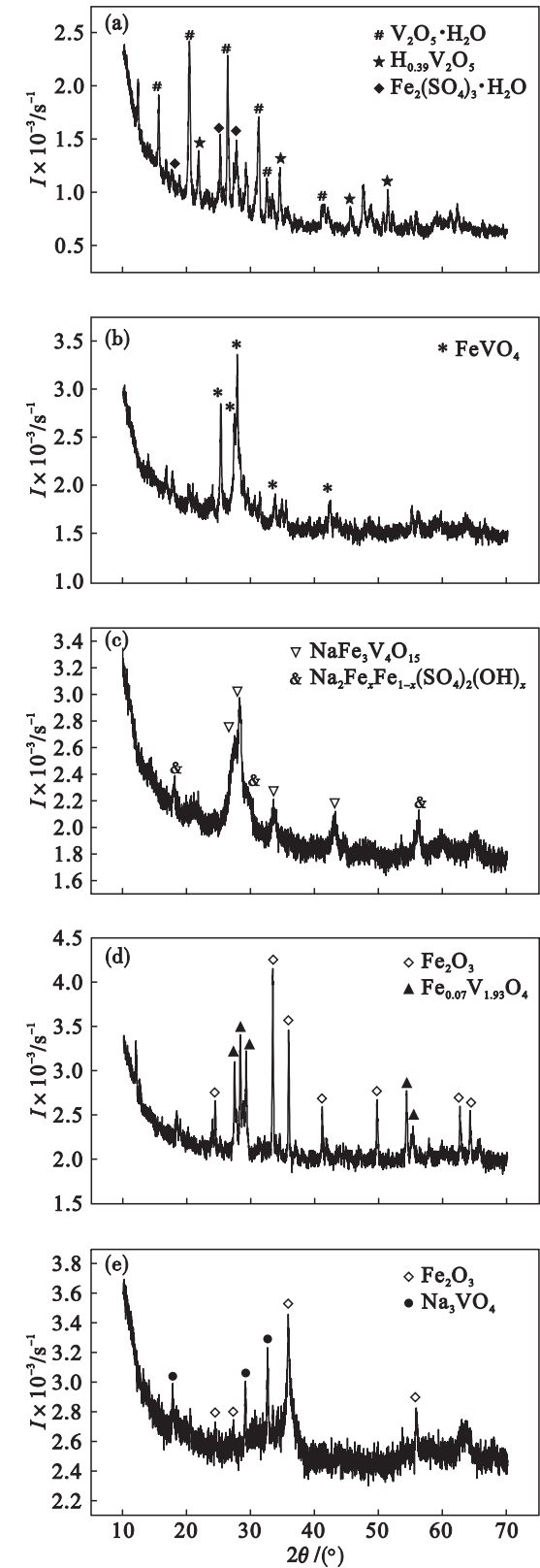


图 3 不同 pH 值条件下样品的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of sample at different pH value
(a)—pH = 1; (b)—pH = 1.5; (c)—pH = 2.5;
(d)—pH = 6; (e)—pH = 13.5.

$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$ 和 Fe^{3+} 发生反应而生成的, 化学反应式为
$$10\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 26\text{OH}^- = 10\text{FeVO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}.$$

当溶液 $\text{pH} \geq 2.5$ 时, FeVO_4 特征衍射峰已经消失, 并且出现了黄钠铁矾相特征衍射峰, 这是因为当铁离子浓度和 pH 值达到一定条件下, 溶液中硫酸铁就会与碱金属阳离子形成黄钠铁矾相从溶液中析出. 同时在本实验温度 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 黄钠铁矾的析出 pH 值为 $2.5 \sim 4$, 但是随着 pH 值进一步升高, 溶液中 Fe^{3+} 会水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 再经焙烧变成 Fe_2O_3 , 因此析出相中逐渐出现了氧化铁相. 当 pH 为 13.5 时, 析出相中出现了溶解度低的 Na_3VO_4 .

图 4 为 pH 为 1.5, 2 时样品的扫描电镜图 (SEM). 当 pH 值为 1.5, 2 时, 颗粒均呈晶体状态, 呈球状, 颗粒粒径非常细, 与文献相对照和 XRD 分析结果, 确定为 FeVO_4 晶体.

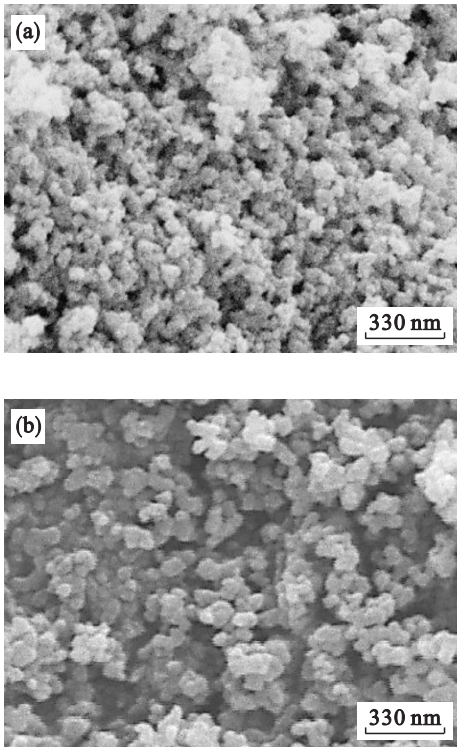


图 4 不同 pH 条件下样品的 SEM 图
Fig. 4 SEM photos of sample at different pH value
(a)—pH = 1.5; (b)—pH = 2.

2.2 温度对合成钒酸铁的影响

图 5 为溶液 pH 为 1.5 时, 不同温度条件下沉淀法制备样品的 XRD 图. 从图中可以看出, 当 pH 为 1.5 时, 只在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现了 FeVO_4 相, 而随着温度的升高, 却出现了 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相, 这可能是由于随着温度的升高, 通常可以促使 $E - \text{pH}$ 图中物相的存在区域向高 pH 值方向移动, 因此造成了 V_2O_5 稳定区域的扩大. 所以在升高温度的同时, 必须适当提高溶液中的 pH 值, 这样才能抑

制 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相的产生.

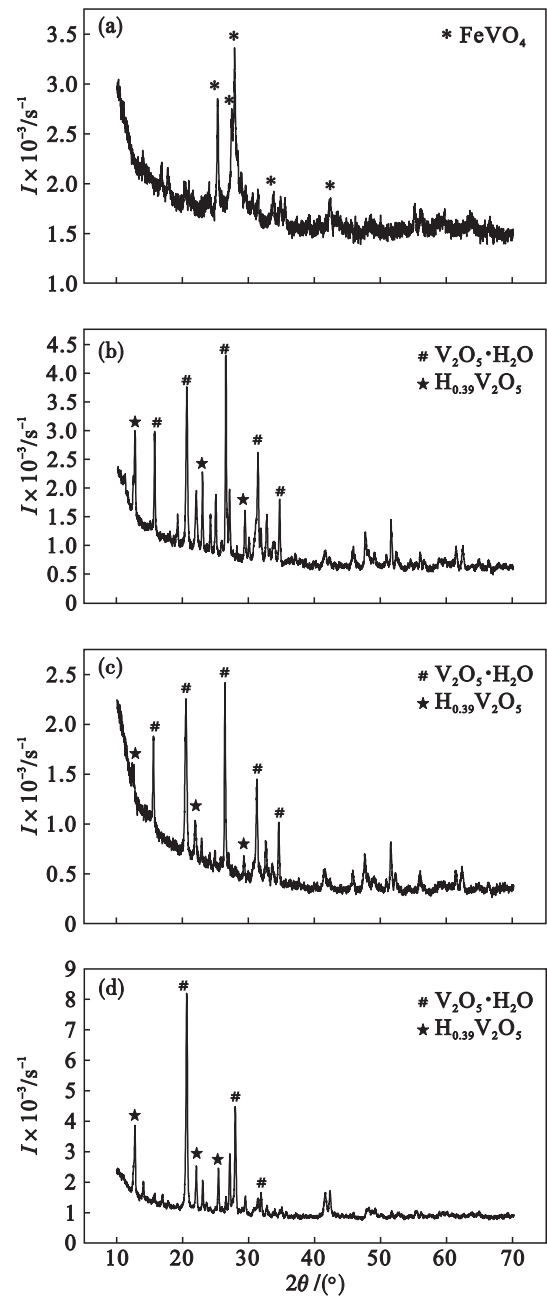


图 5 pH = 1.5 时不同温度下样品的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of sample under different temperature at pH vaule of 1.5
(a)—25 °C; (b)—50 °C; (c)—75 °C; (d)—100 °C.

图 6 为溶液中 pH 为 1.5 时,不同温度下沉淀法所制得样品的 SEM 图像.

从图 6 中可以看出,在低温条件下所制备样品的粒度较小,颗粒均呈晶体状态,呈球状,且形貌较规则,在 25 °C 条件下,颗粒直径可以达到 100 nm 左右;但随着温度的升高,析出物样品的粒度逐渐增大,样品形状由球状逐渐转变为棒状,且形貌也越来越不规则,团聚程度也逐渐增大.

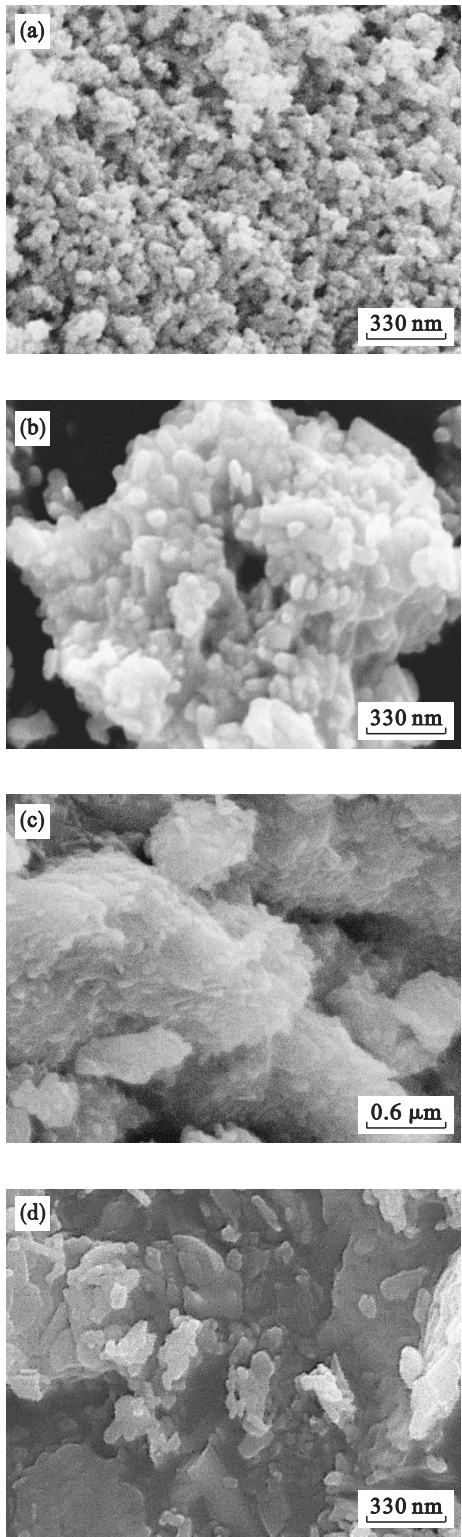


图 6 pH = 1.5 时不同温度样品的 SEM 图
Fig. 6 SEM photos of sample under different temperature at pH value of 1.5
(a)—25 °C; (b)—50 °C; (c)—75 °C; (d)—100 °C.

3 结 论

1) 采用液相沉淀法在低温、常压下可以制备出单一的钒酸铁相,具体的工艺参数:pH 值 1.5 ~ 2,温度 25 °C, $n(\text{V})/n(\text{Fe}) = 1:1$,静置时间

60 min.

2) 溶液中 pH 值是影响结晶型钒酸铁的一个重要因素,当 $\text{pH} < 1.5$ 时, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会析出,使得样品中 $n(\text{V})/n(\text{Fe})$ 大于 1; pH 在 1.5 ~ 2 范围内,样品 $n(\text{V})/n(\text{Fe})$ 比值接近于 1,样品为 FeVO_4 相;但随着 pH 值进一步增加,样品 $n(\text{V})/n(\text{Fe})$ 比值小于 1, FeVO_4 相消失,相继出现了黄钠铁矾相和氧化铁相.

3) 当 pH 值为 1.5 时,升高温度,无 FeVO_4 相析出,但出现了 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相,说明温度的升高使得 V_2O_5 稳定区域扩大.

参考文献：

[1] Nithya V D, Kalai R, Sanjeeviraja C, et al. Synthesis and characterization of FeVO_4 nanoparticles [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46 (10) : 1654 – 1658.

[2] Yoshio O, Takeshi Y, Naoichi Y, et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic properties of FeVO_4 -II [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 123 (1) : 54 – 59.

[3] 王敏, 王里奥, 周丽娜, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeVO}_4$ 新型光催化剂的制备及光催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37 (2) : 203 – 207.

(Wang Min, Wang Li-ao, Zhou Li-na, et al. Synthesis and photocatalytic property of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeVO}_4$ novel photocatalyst [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37 (2) : 203 – 207.)

[4] Mangamma G, Prabhu E, Gnanasekaran T. Investigations on FeVO_4 as a gas sensor material [J]. *Bulletin of Electrochemistry*, 1996, 12 (11) : 696 – 699.

[5] Philippe P, Stéphane L, Marcel T, et al. Wet-chemical synthesis of various iron (III) vanadates (V) by co-precipitation route [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, 6 (1) : 125 – 134.

[6] Deng J H, Jiang J Y, Zhang Y Y, et al. FeV_4 as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84 (3) : 468 – 473.

[7] Klissurski D, Iordanova R, Radev D, et al. Mechanochemically assisted synthesis of FeVO_4 catalysts [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (17) : 5375 – 5377.

[8] Khaled M, Abdullah S M. New form of iron orthovanadate $\text{FeVO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ prepared at normal pressure and low temperature [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 136 (2/3) : 177 – 181.

[9] Suresh R N, Palanna O G. Electrical and magnetic studies of iron (III) vanadate [J]. *Bulletin of Materials Science*, 1995, 18 (3) : 229 – 236.

[10] 杨绍利, 刘国钦, 陈厚生. 钒钛材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

(Yang Shao-li, Liu Guo-qin, Chen Hou-sheng. Vanadium and titanium materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.)

(上接第 32 页)

基体界面处,造成碳化物与基体之间的结合强度降低,使碳化物周围出现空洞,氢压随之增大,则在碳化物周围形成氢致裂纹,沿空洞快速撕裂,从而导致钢的脆性增加、塑性降低.

参考文献：

[1] Kim S, Im Y R, Lee S, et al. Effects of alloying elements on mechanical and fracture properties of base metals and simulated heat-affected zones of SA508 steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32: 903 – 908.

[2] Wu X Q, Han E H, Ke W, et al. Effects of loading factors on environmental fatigue behavior of low-alloy pressure vessel steels in simulated BWR water [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2007, 237: 1452 – 1459.

[3] Lee S G, Kim I S. Effect of carbide distribution on the fracture toughness in the transition temperature region of an SA508 steel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 420: 279 – 283.

[4] Fassina P, Bolzoni F, Fumagalli G, et al. Influence of hydrogen and low temperature on pipeline steels mechanical behavior [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 10: 3226 – 3234.

[5] 余永宁. 材料科学基础 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 369 – 375.

(Yu Yong-ning. Fundamentals of materials science [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 369 – 375.)

[6] 王富强, 王磊, 刘杨, 等. GH690 合金的氢致脆性行为研究 [J]. *郑州大学学报: 工学版*, 2009, 30 (1) : 34 – 38.

(Wang Fu-qiang, Wang Lei, Liu Yang, et al. Hydrogen embrittlement behavior of GH690 alloy [J]. *Journal of Zhengzhou University: Engineering Science*, 2009, 30 (1) : 34 – 38.)

[7] Hall E O. Yield point phenomena in metals and alloys [M]. London: Macmillan, 1970: 67 – 68.

[8] Fujita F E. Hydrogen in metals [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1978: 50 – 52.

[9] Tien J K, Thompson A W, Bernstein I M. Hydrogen transport by dislocations [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1976, 7 (6) : 821 – 829.