

# 赤铁矿高温原位 X 射线衍射研究

张楠, 王河锦, 王冠玉

(北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

**摘要:** 在空气和真空条件下对  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末进行了从室温到1 000℃的高温原位 X 射线衍射研究, 分别修正了空气和真空条件下赤铁矿在 27~1 000℃范围内的晶胞参数, 从而得到了晶胞参数随温度变化的关系和赤铁矿在空气和真空条件下的热膨胀系数, 并得出了热膨胀系数与温度的关系, 即赤铁矿的热膨胀系数不随温度变化。赤铁矿在空气气氛下的热膨胀系数为  $\alpha_a = 9.603\ 16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 6.647\ 67 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 2.606\ 33/^\circ\text{C}$ ; 真空气氛下的热膨胀系数为  $\alpha_a = 9.006\ 79 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 6.891\ 23 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 2.511\ 51/^\circ\text{C}$ 。

**关键词:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 原位 X 射线衍射; 热膨胀

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>4; O741<sup>+</sup>.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-0089-07

## In situ high temperature X-ray diffraction study of hematite

ZHANG Nan, WANG He-jin and WANG Guan-yu

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** In situ X-ray diffraction patterns of the powder hematite polymorphs were recorded in a temperature range from room temperature (RT) to 1 000°C in static air and vacuum. Lattice parameters for hematite (RT~1 000°C) in static air and vacuum were refined. The variations of lattice parameters of hematite with temperature were therefore well described. Linear ( $\alpha$ ) and volume ( $\beta$ ) thermal expansion coefficients of hematite (RT~1 000°C) were calculated. The change laws of  $\alpha$  and  $\beta$  with temperature for hematite in static air and vacuum were summarized. It is shown that linear ( $\alpha$ ) and volume ( $\beta$ ) thermal expansion coefficients of hematite (RT~1 000°C) are constant with increasing temperature. The thermal expansion coefficients for hematite are  $\alpha_a = 9.603\ 16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 6.647\ 67 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 2.606\ 33/^\circ\text{C}$  in static air and  $\alpha_a = 9.006\ 79 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 6.891\ 23 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , and  $\beta = 2.511\ 51/^\circ\text{C}$  in vacuum.

**Key words:**  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; in situ X-ray diffraction; thermal expansion

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41372061)

赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是一种十分有用的矿产资源, 常被应用于炼铁和纳米材料制备等领域。由于其应用广泛, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构、性质及其随温度压力变化而产生的变化也引起了人们的兴趣, 尤其是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的高压相变(叶锡生等, 1997; Schimanke and Martin, 2000; Harrison *et al.*, 2000; Badro *et al.*,

2002; Ono *et al.*, 2004a, 2004b; Ono and Ohishi, 2005)以及纳米级 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备、性能及应用等方面(Chen *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2007; Koukabi *et al.*, 2011)。然而, 有关 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在常压空气和真空气氛加热条件下的性质却并没有被广泛研究。

收稿日期: 2016-08-18; 接受日期: 2016-11-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372061)

作者简介: 张楠(1992-), 男, 汉, 矿物学、岩石学、矿床学方向硕士研究生, E-mail: 591906676@qq.com; 通讯作者: 王河锦(1958-), 男, 汉, 教授, 博士生导师, 从事矿物学研究, E-mail: hjwang@pku.edu.cn。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  主要有两种晶体结构:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。其中,最稳定且在自然界中最常见的是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在加热条件下,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是否会转化为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 还存在争议。从 20 世纪 50 年代以来,对二者在加热条件下是否会发生相转变有着不同的研究结果,目前仍未有定论。Willis 和 Rooksby(1952)利用高温 X 射线粉末照相法研究了 20 ~ 950 $^{\circ}\text{C}$  下  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶体结构,没有发现相变。Finch 和 Sinha(1957)在空气条件下将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  加热到 700 $^{\circ}\text{C}$  并用电子衍射法观察其表面,得出了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  才是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在高温下的稳定相的结论。Blackman 和 Kaye(1960)在 700 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$  下利用电子衍射法研究了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶体结构,发现在某些情况下,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面会有定向排列的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  层出现,也未发现  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  到  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的相转变。Saito(1965)提出了赤铁矿的晶胞参数变化率分为 3 个阶段的结论,但同样没有发现相转变。

随着实验技术的发展,原位测量方法开始被广

泛应用于科学研究中(汪卫华等, 1993; 柳义等, 2003)。这种研究方法同样被应用于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的研究中,但迄今为止,并没有利用高温原位 X 射线粉末衍射法来研究空气和真空气氛下微米级  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  热膨胀系数及其是否相变的报道。本文利用高温原位 X 射线粉末衍射法对赤铁矿在高温下的矿物学特征进行了研究,希望能为高温合成纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  原料、纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  颜料、纳米  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  催化剂等提供一定的依据。

## 1 实验方法

### 1.1 实验样品

实验所用原矿样品产自河北宣化,为鲕状、肾状沉积变质成因赤铁矿。环境扫描电镜分析显示出赤铁矿的形貌特征为片状微米级颗粒,如图 1 所示。样品的 EDS 成分分析结果为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , XRD 实验结果为赤铁矿。

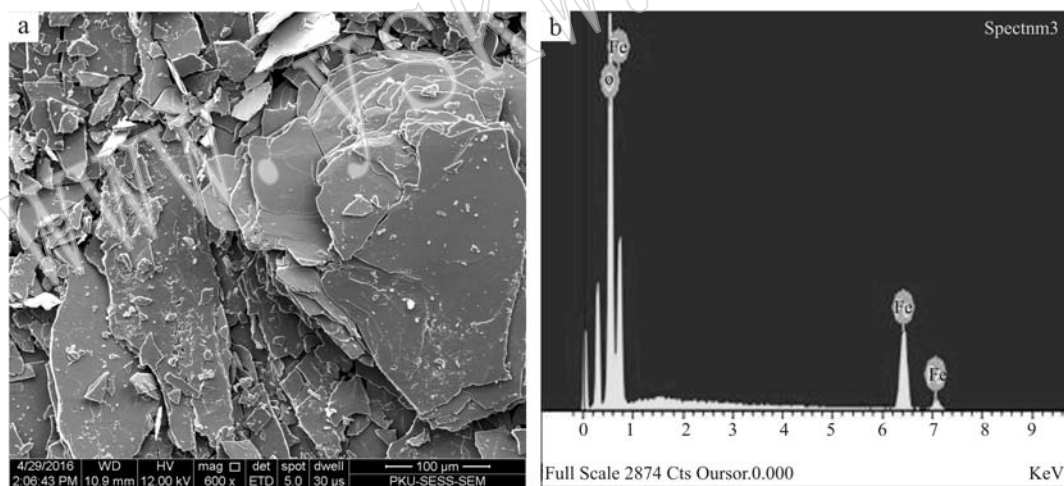


图 1 赤铁矿扫描电镜照片(a)和能谱图片(b)

Fig. 1 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of hematite

### 1.2 高温原位 XRD 实验

高温原位 XRD 实验采用帕纳科公司生产的 X'Pert Pro MPD 型衍射仪,其测角精度为万分之一 ( $2\theta$ ) $^{\circ}$ ,配有 X'Celerator 超能探测器。高温加热采用 Anton Parr HTK-1200N 型加热炉,由 Eurotherm 公司生产的 2604 型温度仪(S 热电偶)控制温度,最大误差为  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,升温率为  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,达到设定温度后恒温 2 min 开始测试。真空设备为 Oerlikon Leybold

Vacuum 公司生产的 TRIVAC D2.5E 型真空控制仪。样品质量为 0.2 ~ 0.25 g。衍射仪工作电压 40 kV,电流 40 mA, Cu 靶,按照最佳法(Wang, 1994; Wang and Zhou, 2000)选择  $0.017^{\circ}(2\theta)$ 步长, 10 s 扫描时间,  $15^{\circ} \sim 90^{\circ} 2\theta$  扫描范围,连续扫描。XRD 数据采集为室温 ~ 1 000 $^{\circ}\text{C}$  范围,  $25^{\circ}\text{C}$  间隔;真空度开始测量时为 0.053 33 Torr,结束测量时为 0.02 000 Torr,其余实验条件与空气中相同。

## 2 实验结果及分析讨论

### 2.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 原位 X 射线衍射实验

通过分析 XRD 图谱发现, 真空与空气条件下样品的 XRD 衍射图谱类似: 随着温度增加, 只出现衍

射峰随温度的位移, 指示晶胞参数随温度的变化, 并未出现新的衍射峰。实验结果表明在 27~1 000℃ 的温度范围内,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  并未出现相转变。

### 2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶胞参数

将所得到的 XRD 数据用 Unitcell 进行晶胞参数拟合, 得到不同温度下  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶胞参数, 结果见表 1。

表 1 赤铁矿晶胞参数随温度的变化

Table 1 Variation of lattice parameters of hematite with temperature

$t/^\circ\text{C}$	空气中			真空中		
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
27(加热前)	5.033 5(3)	13.744 1(1)	301.573(1)	5.031 8(9)	13.745 7(4)	301.412(3)
50	5.033 9(8)	13.748 2(1)	301.717(0)	5.033 4(8)	13.747 4(7)	301.640(8)
75	5.037 0(1)	13.751 7(8)	302.158(7)	5.034 4(6)	13.749 8(2)	301.809(9)
100	5.037 6(8)	13.753 3(7)	302.274(1)	5.035 3(7)	13.752 6(1)	301.980(2)
125	5.038 8(9)	13.756 8(3)	302.495(4)	5.037 0(3)	13.755 2(1)	302.236(5)
150	5.037 9(8)	13.762 1(6)	302.503(3)	5.037 8(5)	13.757 8(6)	302.393(2)
175	5.039 4(8)	13.762 0(9)	302.681(9)	5.038 9(4)	13.763 5(8)	302.649(8)
200	5.041 2(7)	13.763 7(5)	302.933(5)	5.040 1(7)	13.764 5(7)	302.819(4)
225	5.041 4(0)	13.767 2(2)	303.025(5)	5.040 9(6)	13.764 6(3)	302.915(6)
250	5.043 3(5)	13.770 6(3)	303.335(1)	5.043 0(7)	13.772 1(2)	303.334(2)
275	5.044 1(8)	13.771 7(4)	303.459(4)	5.044 8(7)	13.769 6(6)	303.496(6)
300	5.045 1(1)	13.774 5(6)	303.633(5)	5.045 7(6)	13.773 1(4)	303.680(4)
325	5.047 5(2)	13.777 4(8)	303.988(1)	5.046 4(6)	13.774 4(3)	303.793(1)
350	5.048 5(0)	13.775 4(2)	304.060(6)	5.045 5(7)	13.775 3(4)	303.706(0)
375	5.048 4(3)	13.784 2(0)	304.246(0)	5.048 9(5)	13.780 8(3)	304.234(3)
400	5.049 1(3)	13.784 7(9)	304.343(4)	5.049 5(4)	13.782 7(9)	304.348(7)
425	5.052 0(7)	13.784 6(6)	304.695(1)	5.051 9(3)	13.785 3(7)	304.693(9)
450	5.050 9(3)	13.787 9(5)	304.630(3)	5.051 5(1)	13.787 6(2)	304.692(9)
475	5.056 6(6)	13.792 5(2)	305.423(0)	5.050 9(0)	13.788 8(4)	304.646(3)
500	5.052 5(4)	13.800 5(6)	305.103(3)	5.055 2(2)	13.790 1(9)	305.197(5)
525	5.056 1(2)	13.800 8(2)	305.541(5)	5.055 3(1)	13.793 2(8)	305.276(8)
550	5.057 9(7)	13.790 0(1)	305.525(7)	5.053 3(4)	13.792 1(9)	305.014(8)
575	5.060 9(4)	13.804 0(9)	306.196(9)	5.056 8(3)	13.794 3(0)	305.483(0)
600	5.060 7(2)	13.808 8(5)	306.275(9)	5.057 3(2)	13.796 1(9)	305.584(0)
625	5.062 4(0)	13.797 5(6)	306.228(7)	5.058 3(9)	13.797 7(2)	305.747(3)
650	5.063 4(8)	13.811 8(9)	306.677(5)	5.063 0(8)	13.800 9(4)	306.386(0)
675	5.064 4(8)	13.815 1(3)	306.870(6)	5.060 8(7)	13.806 9(7)	306.252(3)
700	5.067 9(8)	13.800 7(4)	306.974(8)	5.062 5(8)	13.811 5(3)	306.560(5)
725	5.071 2(8)	13.812 0(6)	307.626(9)	5.065 3(0)	13.812 3(8)	306.908(9)
750	5.071 2(9)	13.819 4(1)	307.791(8)	5.066 3(9)	13.812 3(2)	307.039(7)
775	5.069 9(3)	13.811 1(4)	307.442(6)	5.066 9(2)	13.811 7(3)	307.090(8)
800	5.072 7(0)	13.809 1(1)	307.733(4)	5.068 1(6)	13.823 5(1)	307.503(2)
825	5.073 7(3)	13.813 9(7)	307.966(8)	5.068 4(7)	13.821 7(2)	307.501(0)
850	5.071 7(3)	13.821 8(2)	307.898(9)	5.064 6(3)	13.814 7(5)	306.880(4)
875	5.073 1(1)	13.824 3(4)	308.122(6)	5.073 6(7)	13.827 2(9)	308.256(4)
900	5.075 7(0)	13.820 5(1)	308.351(9)	5.073 6(9)	13.833 0(1)	308.386(4)
925	5.075 2(0)	13.826 9(4)	308.434(6)	5.067 4(0)	13.839 6(5)	307.769(9)
950	5.072 4(4)	13.839 1(2)	308.370(6)	5.076 1(6)	13.831 8(7)	308.661(3)
975	5.077 7(4)	13.850 2(9)	309.264(7)	5.077 7(4)	13.837 3(7)	308.976(3)
1 000	5.078 7(0)	13.830 7(7)	308.945(7)	5.079 2(4)	13.840 5(6)	309.230(1)
27(加热后)	5.032 4(0)	13.744 1(9)	301.439(5)	5.035 5(8)	13.742 7(7)	301.789(4)

本文的实验结果与(Saito, 1965)的结果有一致之处,但也有不同的地方。

图2表示空气和真空条件下  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶胞参数与温度的变化关系。通过线性拟合可以得出如下关系式:

空气中

$$a = 4.833\ 78 \times 10^{-5} t + 5.031\ 64 \quad (1)$$

$$c = 9.136\ 63 \times 10^{-5} t + 13.746\ 13 \quad (2)$$

$$V = 0.007\ 86 t + 301.380\ 55 \quad (3)$$

真空中

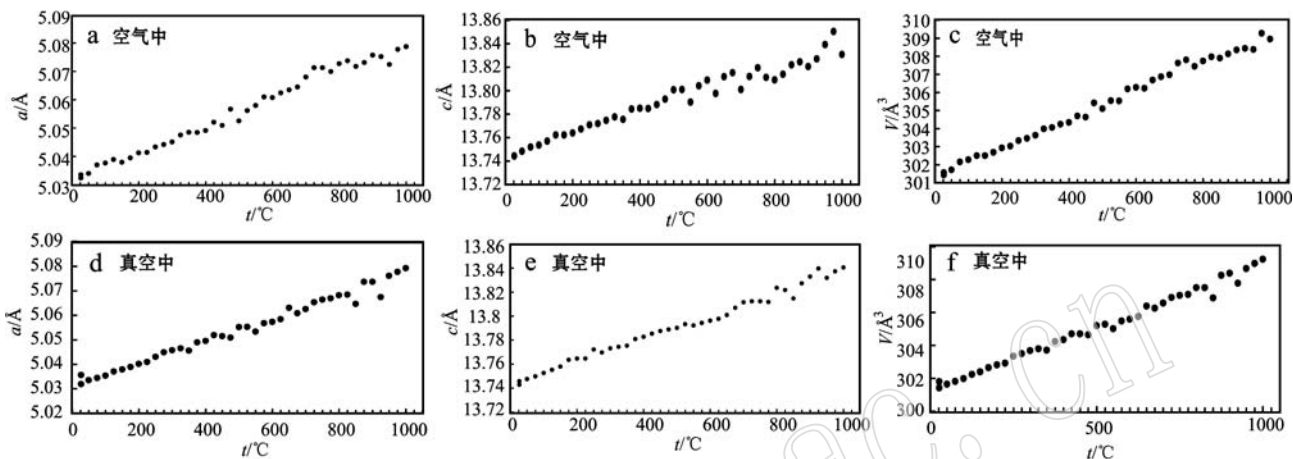


图2 赤铁矿晶胞参数与温度的关系

Fig. 2 The relationship between lattice parameters of hematite and temperature

$$a = 4.532\ 12 \times 10^{-5} t + 5.031\ 33 \quad (4)$$

$$c = 9.472\ 50 \times 10^{-5} t + 13.743\ 40 \quad (5)$$

$$V = 0.007\ 75 t + 301.283\ 44 \quad (6)$$

将空气和真空条件下  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $a$  轴和  $c$  轴晶胞参数变化率与温度做图,结果如图3所示。晶胞参数变化率由下面两个公式得到(其中  $a_t$  为  $t^\circ\text{C}$  时

的晶胞参数  $a$  值,  $a_{27}$  为加热前室温下  $27^\circ\text{C}$  的晶胞参数  $a$  值;  $c_t$  为  $t^\circ\text{C}$  时的晶胞参数  $c$  值,  $c_{27}$  为加热前室温  $27^\circ\text{C}$  下的晶胞参数  $c$  值):

$$\Delta a_t / a_{27} = (a_t - a_{27}) / a_{27} \quad (7)$$

$$\Delta c_t / c_{27} = (c_t - c_{27}) / c_{27} \quad (8)$$

从图中可以看出,空气中,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $a$  轴与  $c$

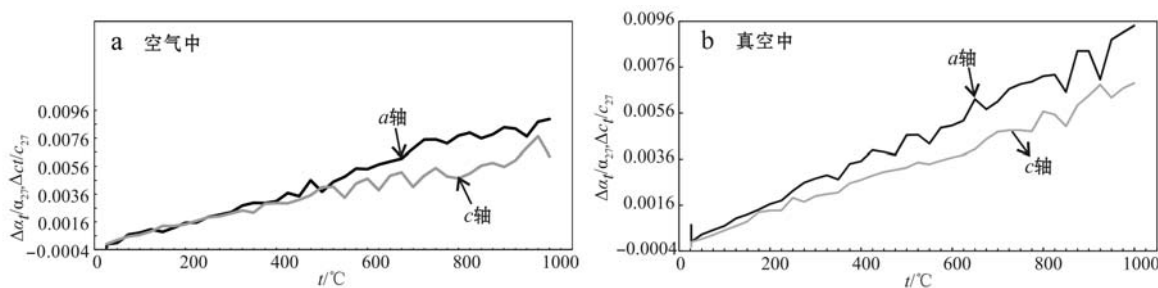


图3 赤铁矿晶胞参数随温度的变化率

Fig. 3 Variation rate of hematite lattice parameters with temperature

轴晶胞参数变化率在  $27\sim 375^\circ\text{C}$  范围内是基本一致的,而在  $375^\circ\text{C}$  以上,  $a$  轴晶胞参数变化率大于  $c$  轴(个别点异常),且随温度升高,二者的差值总体变大,从  $375^\circ\text{C}$  的  $4.326\ 34 \times 10^{-5} \text{\AA}$  增加为  $1\ 000^\circ\text{C}$  的  $0.002\ 67 \text{\AA}$ 。真空中,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $a$  轴与  $c$  轴晶胞参

数变化率在  $27\sim 175^\circ\text{C}$  范围内基本一致,而在  $175^\circ\text{C}$  以上,  $a$  轴晶胞参数变化率大于  $c$  轴(个别点异常),同样,随温度升高,二者的差值总体变大,从  $175^\circ\text{C}$  的  $0.000\ 10 \text{\AA}$  增加为  $1\ 000^\circ\text{C}$  的  $0.002\ 51 \text{\AA}$ 。

通过线性拟合可以得出如下关系式:

空气中

$$\Delta\alpha_t/\alpha_{27}=9.60316\times 10^{-6}t-3.74933\times 10^{-4}t \quad (9)$$

$$\Delta c_t/c_{27}=6.64767\times 10^{-6}t+1.46619\times 10^{-4}t \quad (10)$$

真空中

$$\Delta\alpha_t/\alpha_{27}=9.00680\times 10^{-6}t-1.10950\times 10^{-4}t \quad (11)$$

$$\Delta c_t/c_{27}=6.89122\times 10^{-6}t-1.70481\times 10^{-4}t \quad (12)$$

本文与 Saito (1965) 的数据结果均显示  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的晶胞参数与温度呈线性关系, 但本文的  $a$  轴和  $c$  轴的晶胞参数变化率并没有呈现为 3 个阶段, 而是在  $27\sim 175^\circ\text{C}$  ( $375^\circ\text{C}$ , 空气, 下同) 范围内基本一致, 在  $175^\circ\text{C}$  ( $375^\circ\text{C}$ ) 以上  $a$  轴的晶胞参数变化率大于  $c$  轴, 且随温度的升高, 二者差值变大, 推测与 Saito (1965) 采用的样品、温度控制方式、实验精度、温度间隔以及晶胞参数未修正等方面与本文不同有关 [Saito (1965) 用 MgO 晶胞参数变化测试温度, 温度误差达  $\pm 5^\circ\text{C}$ , 且温度间隔为  $50^\circ\text{C}$ , 晶胞参数未修正]。

### 2.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的热膨胀系数

线性热膨胀系数由公式  $\alpha_L=1/L\cdot\partial L/\partial t$  确定, 体积热膨胀系数由公式  $\beta_L=1/V\cdot\partial V/\partial t$  确定, 其中  $L$  代表赤铁矿晶胞  $a$  轴或  $c$  轴长度,  $\alpha_L$  为线性热膨胀系数,  $V$  代表晶胞体积,  $\beta$  代表体积热膨胀系数,  $t$  代表温度。

将所得的晶胞参数与温度的关系式代入对应的计算公式, 可得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  在空气及真空条件下不同温度的热膨胀系数。计算结果显示,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  无论在

空气还是真空中, 膨胀系数基本不随温度变化而变化, 并且无论真空还是空气条件,  $a$  轴的膨胀系数都要大于  $c$  轴; 空气与真空条件下  $a$  轴的膨胀系数差别较小, 可以忽略; 空气与真空条件下  $c$  轴的膨胀系数差别较小, 可以忽略; 空气与真空条件下, 体积  $V$  的膨胀系数差别较小, 可以忽略。值得注意的是, 由于晶胞不同方向结构上的差异性导致了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的  $a$  轴膨胀系数比  $c$  轴要大。如图 4 所示, 将  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  沿  $c$  轴方向投影得到  $ab$  面 (图 4b), 沿  $a$  轴方向投影得到  $bc$  面 (图 4a)。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  有 Fe—O、O—O、Fe—Fe 这 3 种化学键, 但由于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  是离子晶体, Fe—O 键的强度比其他键要大得多, 因此只考虑 Fe—O 键的影响。Fe—O 键按键长的不同又可以分为键长为  $2.11616\text{ \AA}$  和  $1.94567\text{ \AA}$  两种 (下面分别用长 Fe—O 和短 Fe—O 来指代)。在  $ab$  面上  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  共有 6 个 Fe 原子和 36 个 Fe—O 键, 去掉不属于该晶胞的 14 个 Fe—O 键 (两种 Fe—O 各一半) 和在  $a$ 、 $b$  轴上归属于其他晶胞的  $83/4$  个 Fe—O 键 (两种 Fe—O 各一半), 还剩下 16 个 Fe—O 键归属于  $ab$  面。由于  $ab$  面上,  $a$  轴和  $b$  轴方向是对称的,  $a$  轴方向和  $b$  轴方向各有 8 个 Fe—O 键, 因此  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  受热膨胀时,  $a$  轴方向会有 8 个 Fe—O 键 (两种 Fe—O 键各一半) 起作用, 阻碍其膨胀。而在  $bc$  面上,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  共有 16 个 Fe 原子和 96 个 Fe—O 键, 去掉不属于该晶胞的

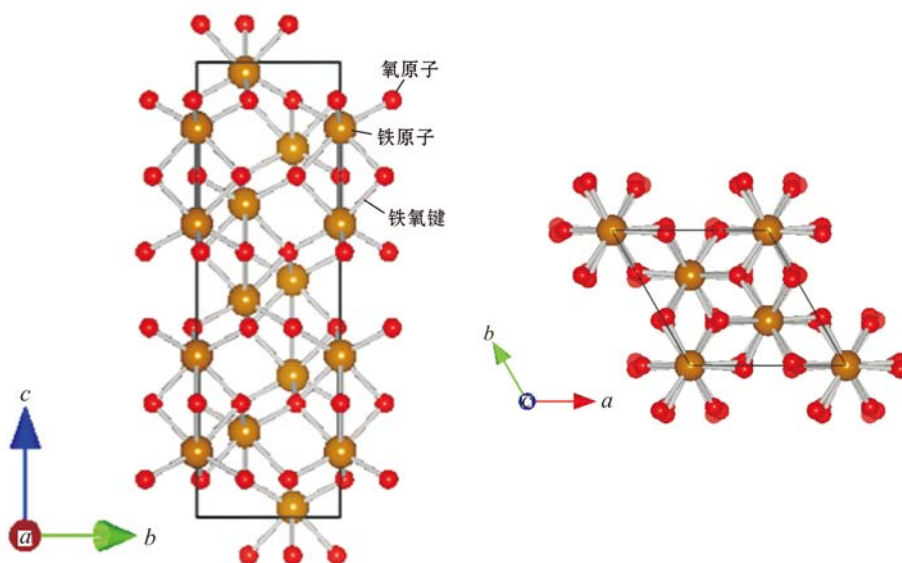


图 4  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  单胞投影图

Fig. 4 Projection of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unit cell

22 个 Fe—O 键(14 个长 Fe—O、8 个短 Fe—O)和在  $c$  轴上归属于其他晶胞的 82/3 个 Fe—O 键(两种 Fe—O 各一半),还剩下 86/3 个长 Fe—O 和 104/3 个短 Fe—O 归属于  $bc$  面。又由于  $bc$  面上  $a$  轴和  $c$  轴方向是不对称的,根据两种 Fe—O 键和  $c$  轴的夹角(短 Fe—O 键与  $c$  轴夹角为  $64.2547^\circ$ ,长 Fe—O 键与  $c$  轴夹角为  $46.7412^\circ$ ),将 Fe—O 键投影到  $c$  轴方向上,可以得出  $c$  轴方向大约有 15.058 21 个短 Fe—O 键和 19.645 12 个长 Fe—O 键。因此  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 受热膨胀时, $c$  轴方向共会有 34.703 36 个 Fe—O 键起作用,阻碍其膨胀。很明显, $c$  轴方向上的阻碍比  $a$  轴方向要大,因此,随温度的升高, $a$  轴方向晶胞参数的增加比  $c$  轴方向要大。

### 3 结论

赤铁矿在 27~1 000℃ 下晶胞参数与温度为线性关系,即晶胞参数随温度的增加而变大,在 27~175℃(375℃)范围内, $a$  轴和  $c$  轴晶胞参数变化率相近,但在 175(375)~1 000℃, $a$  轴的晶胞参数变化率明显比  $c$  轴大,且随温度的增加, $a$  轴和  $c$  轴晶胞参数变化率的差值增大。空气和真空条件下  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热膨胀系数相近,均不随温度而变化,同时  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $a$  轴热膨胀系数明显大于  $c$  轴,推测是由于  $a$  轴方向和  $c$  轴方向  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构的差异性所导致的。同时, $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在空气气氛下的热膨胀系数为  $\alpha_a = 9.603\ 16 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 6.647\ 67 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 2.606\ 33/^\circ\text{C}$ ;真空气氛下的热膨胀系数为  $\alpha_a = 9.006\ 79 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_c = 6.891\ 23 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $\beta = 2.511\ 51/^\circ\text{C}$ 。

### References

- Badro J, Fiquet G, Struzhkin V V, *et al.* 2002. Nature of the high-pressure transition in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematite[J]. *Physical Review Letters*, 89(20): 205 504.
- Blackman M and Kaye G. 1960. An electron diffraction study of the effects of heat treatment on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite) single crystals[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 75(3): 364.
- Chen J, Xu L, Li W, *et al.* 2005.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications[J]. *Advanced Materials*, 17(5): 582~586.
- Finch G I and Sinha K P. 1957. An electron-diffraction study of the transformation of alpha Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to gamma Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 241 (1 224): 1~8.
- Harrison R J, Redfern S A T and Smith R I. 2000. In-situ study of the R3 to R3c phase transition in the ilmenite-hematite solid solution using time-of-flight neutron powder diffraction[J]. *American Mineralogist*, 85(1): 194~205.
- Koukabi N, Kolvari E, Khazaei A, *et al.* 2011. Hantzsch reaction on free nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: excellent reactivity combined with facile catalyst recovery and recyclability[J]. *Chemical Communications*, 47(32): 9 230~9 232.
- Liu Yi, Liu Lin, Wang Jun, *et al.* 2003. In-situ study on structural relaxation of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk amorphous alloy by SAXS[J]. *Acta Physica Sinica*, 9: 2 219~2 222(in Chinese with English abstract).
- Lu L, Li L, Wang X, *et al.* 2005. Understanding of the finite size effects on lattice vibrations and electronic transitions of nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(36): 17 151~17 156.
- Ono S, Funakoshi K, Ohishi Y, *et al.* 2004a. In situ x-ray observation of the phase transformation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(2): 269.
- Ono S, Kikegawa T and Ohishi Y. 2004b. High-pressure phase transition of hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(8): 1 527~1 530.
- Ono S and Ohishi Y. 2005. In situ X-ray observation of phase transformation in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high pressures and high temperatures[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(10): 1 714~1 720.
- Saito T. 1965. The anomalous thermal expansion of hematite at a high temperature[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11): 2 008~2 009.
- Schimanke G and Martin M. 2000. In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[J]. *Solid State Ionics*, 136: 1 235~1 240.
- Shi F, Tse M K, Pohl M M, *et al.* 2007. Tuning catalytic activity between homogeneous and heterogeneous catalysis: Improved activity and selectivity of free nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in selective oxidations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(46): 8 866~8 868.
- Wang H. 1994. Step size, scanning speed and shape of X-ray diffraction peak[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 27(5): 716~722.
- Wang H and Zhou J. 2000. Data smoothing and distortion of X-ray

- diffraction peaks. I. Theory[J]. Journal of Applied Crystallography, 33(4): 1 128~1 135.
- Wang Weihua, Bai Haiyang, Chen Hong, *et al.* 1993. Study the diffusion mechanism of Ni in amorphous Si by X-ray diffraction[J]. Acta Physica Sinica, 9: 1 505~1 509(in Chinese with English abstract).
- Willis B T M and Rooksby H P. 1952. Crystal structure and antiferromagnetism in hematite[J]. Proceedings of the Physical Society, Section B, 65(12): 950.
- Wu C, Yin P, Zhu X, *et al.* 2006. Synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 110(36): 17 806~17 812.
- Ye Xisheng and Peng Zifei. 1997. Transition and its temperature broad-

ening of nanocrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from FCC to HCP[J]. Materials Science & Engineering, 15(1): 29~32(in Chinese with English Abstract).

### 附中文参考文献

- 柳义, 柳林, 王俊, 等. 2003. 用原位 X 射线小角散射研究块体非晶合金 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> 的结构弛豫[J]. 物理学报, 9: 2 219~2 222.
- 汪卫华, 白海洋, 陈红, 等. 1993. Ni 在非晶 Si 中扩散机制的原位 X 射线衍射研究[J]. 物理学报, 9: 1 505~1 509.
- 叶锡生, 彭子飞. 1997. 纳米 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 从 FCC 相到 HCP 相的转变过程及相变温度宽化[J]. 材料科学与工程, 15(1): 29~32.

## 致 谢

2016 年度, 许多专家们在百忙之中抽出时间, 接受编辑部邀请为本刊评审了稿件, 他们对文章的学术质量进行了把关, 付出了辛勤的劳动, 也为提高刊物质量做出了贡献。在此, 编辑部特代表主编及主办单位, 向这些专家表示衷心的感谢! 这些专家有(以姓氏笔画为序):

曹 汇 柴凤梅 陈天虎 陈振宇 戴 慧 邓 新 杜瑾雪 杜杨松 樊海峰 范大伟 范宏瑞  
 高 俊 高晓英 葛文春 耿元生 龚庆杰 郭国林 黄思静 黄智龙 姜耀辉 康 磊 赖绍聪  
 雷如雄 李 峰 李福春 李厚民 李怀坤 李锦轶 李胜荣 李双应 李永军 刘 彬 刘福来  
 刘家军 刘燕学 鲁安怀 陆松年 马昌前 孟繁聪 裴先治 钱 青 丘志力 邱检生 曲晓明  
 任留东 史仁灯 宋玉财 孙宝亮 孙德有 孙庆峰 童 英 汪 洋 王保弟 王国光 王立本  
 王梦飞 王起琮 王庆飞 王晓霞 王义天 王长秋 王治华 温志坚 吴春明 吴宏海 吴平霄  
 夏林圻 项新葵 谢桂青 谢 磊 谢玉玲 徐九华 徐学义 薛怀民 闫全人 闫世勇 闫 臻  
 杨崇辉 杨守业 杨天南 杨志明 叶会寿 叶 霖 尹宏伟 于炳松 喻学慧 袁军平 曾令森  
 翟德高 张成立 张达玉 张洪瑞 张建新 张 舒 张术根 张永旺 张招崇 张照伟 赵红格  
 赵葵东 赵希林 周涛发 周振华 周振宇 朱建喜 朱 江 朱筱敏 祝新友