

• 研究简报 •

纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的溶液催化合成

张秀丽 刘辉 魏雨* 马子川

(河北师范大学化学与材料科学学院 石家庄 050016)

摘要 以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料, 在 pH 为 4~7、微量催化剂 Fe^{2+} 离子及晶体助长剂 NaH_2PO_4 存在下, 沸腾回流, 短时间可直接成长出纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子. 与强迫水解法和水热法比较, 该方法具有操作简单、反应物浓度高、反应条件温和及重现性好等优点. 同时研究了各种因素对产物的轴比及相转化速率的影响.

关键词 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 制备; Fe^{2+} 离子; 相转化; 催化作用

Catalytic Synthesis of Spindle-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles in Solution

ZHANG, Xiu-Li LIU, Hui WEI, Yu* MA, Zi-Chuan

(College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract Spindle-type ultrafine $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles were directly synthesized at $\text{pH}=4\sim 7$ under the conditions of boiling reflux in a short time. In this method, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ was used as raw material, NaH_2PO_4 as growth-regulating agent and trace FeSO_4 as catalyst. Compared to the forced hydrolysis method and hydrothermal synthesis, the proposed method was of characteristics of simple operation, high concentration, mild reaction condition, good reproducibility, *etc.* All kinds of factors that might affect the aspect ratios and phase transformation rate of spindle-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ were studied.

Keywords spindle-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; preparation; Fe^{2+} ion; phase transformation; catalysis

超细氧化铁的性能及应用取决于颗粒形貌、粒径及单分散性等. 由 Fe^{3+} 盐液相直接形成的纺锤状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子, 由于其表面光滑、无针孔等优点, 可用作高保真磁记录材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的理想原料^[1,2]. 因此, 多年来由 Fe^{3+} 盐液相直接合成纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 已开展了大量的研究工作, 其制备方法包括 Fe^{3+} 盐强迫水解法^[3~6]、水热法^[7~11]、凝胶-溶胶法^[12~14]、微波辐射法^[15~17]等, 并对其形成机理进行了初步研究^[5,6]. 但这些制备工艺由于反应物浓度低、反应时间长或需高温高压设备, 综合成本太高, 无法实现工业化.

本文在实验室前期工作的基础上^[18~22], 采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为原料, 在模板剂及微量 Fe^{2+} 催化条件下, 液相沸腾回流直接获得纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, 通过控制模

板剂和催化剂与 Fe^{3+} 的比例合成出了粒径可控、分布范围窄、重现性好的产物, 该方法反应条件温和, 反应物浓度高, 对设备要求简单, 容易实现工业化.

1 实验部分

1.1 装置

实验中采用沸腾回流装置, 在 250 mL 玻璃锥形瓶内进行, 瓶上装有回流冷凝器, 同时采用定时恒温磁力搅拌和 DM 型内热型玻璃纤维电加热套加热. 采用恒温陈化装置进行对照实验时, 连接 SWQ 智能数字恒温控制器.

1.2 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备方法

用普通的去离子水配制一定浓度的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,

* E-mail: weiyu@mail.hebtu.edu.cn

Received July 14, 2004; revised January 16, 2005; accepted February 24, 2005.

河北省自然科学基金(No. 501115)资助项目.

表 1 液相催化相转化法制备 α - Fe_2O_3 的条件及实验结果Table 1 Synthetic conditions and results of α - Fe_2O_3

No.	Composition of reaction (mol/L)			Original pH	Reaction time/h	Morphology
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	FeSO_4	NaH_2PO_4			
a	0.5	5×10^{-3}	1.0×10^{-2}	5.2	15	Spindle
b	0.5	0	1.0×10^{-2}	5.2	36	Sphere + spindle
c	0.5	5×10^{-3}	1.0×10^{-2}	4.5	20	Sphere + spindle
d	0.5	5×10^{-3}	1.0×10^{-2}	7	5	Sphere + spindle
e	0.5	5×10^{-3}	0.3×10^{-2}	5.2	10	Ellipsoid
f	0.5	5×10^{-3}	1.6×10^{-2}	5.2	20	Spindle

用 30% NaOH 制备反应前驱物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶, 加入微量的催化剂 FeSO_4 和晶体助长剂 NaH_2PO_4 , 再将 pH 值调到 4~7 左右, 转移到反应器中并定容, 沸腾回流一定时间, 将制得的产物抽滤、洗涤、并于常温下干燥, 具体制备条件及实验结果参见表 1.

1.3 产物结构表征

产物的形貌和粒度用日立 S-570 扫描电镜(SEM)观测. 产物的物相用德国 Bruker AXS-D8-ADVANCE XRD 分析仪进行分析, 测定条件为铜靶, 管电流为 40 mA, 管电压为 40 kV. 利用 H-9000 透射电镜拍摄到了粒子的高分辨照片和选区电子衍射图. 同时借助 FTIR-8900 型红外光谱仪, 采用 KBr 压片 [$m(\text{KBr}) : m(\text{样品}) = 50 : 1$]法, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 进行了产物的红外光谱分析.

2 结果与讨论

2.1 Fe^{2+} 离子的催化作用及催化剂用量对产物形貌的影响

实验发现, 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶作为反应前驱物制备纺锤形粒子的过程在一定的实验条件下可以进行, 但是模板剂的存在使反应进行得很慢. 最近, 我们报道了 Fe^{2+} 离子能够有效促进氧化物的相转化过程从而促进 α - Fe_2O_3 形成的研究结果, 并且提出了相关作用机理^[21,22]. 同样在有模板剂 H_2PO_4^- 存在的体系中加入微量 Fe^{2+} 离子时, 反应速度也明显加快. 本文主要探讨了模板剂存在下 Fe^{2+} 离子对纺锤形氧化铁生成反应的催化作用, 结果如图 1 所示. 其中 x 指未反应的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与总铁浓度之比, β 表示 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 浓度之比. 曲线 a, b 是分别对应表 1 中的实验条件测得的 $x-t$ 曲线, 同时结合反应的 SEM 图(如图 2 中 a, b 所示)我们发现, 不加催化剂的体系, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶的转化很慢, 在 10 h 后大约有 65% 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化为氧化铁, 此时反应体系开始呈现土黄色, 反应 30 h, 呈现橙黄色, 至反应 36 h, 几乎反应完全, 同

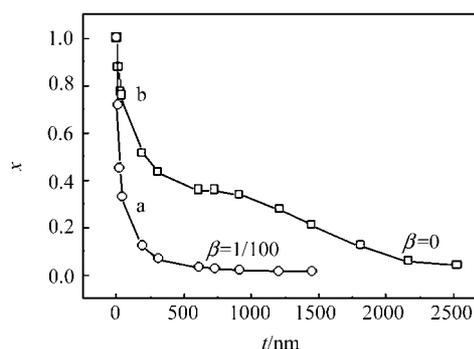


图 1 Fe^{2+} 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶-磷酸二氢钠体系的催化作用
Figure 1 Catalysis of Fe^{2+} on $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel- NaH_2PO_4 system
 β —Ratio of $c_{\text{Fe(II)}}$ to $c_{\text{Fe(III)}}$

时颗粒均匀性变差, 粒子的轴比变小; 而当体系中加入微量催化剂 Fe^{2+} 离子时, 大大加速了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶的转化过程, 10 h 后 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶的转化率达到 95% 以上, 反应时间大大缩短, 继续反应一段时间, 使得颗粒进一步晶化, 最终产物呈现出较为均匀的纺锤形的 α - Fe_2O_3 粒子(如图 2 中 a).

2.2 产物的表征

我们对催化反应条件下的产物进行了进一步的表征, 如图 3 为放大 3×10^4 倍的 SEM 照片, 样品全部为纺锤形的 α - Fe_2O_3 粒子, 长轴约为 $600 \sim 700 \text{ nm}$, 短轴约为 $220 \sim 250 \text{ nm}$, 轴比约为 2.5~3. 样品干燥后所得到的 X 射线衍射图谱与标准图谱相符, 如图 4 所示, 其峰窄而尖锐, 证明是结晶度较好的纯态纺锤形 α - Fe_2O_3 . 红外光谱作为鉴定氧化铁系样品物相的一种简单和可靠的方法, 对干燥后的样品采用 KBr 压片法进行了红外光谱分析, 如图 5 所示, 分别为 $1200, 1130, 1043.4$ 和 983.6 cm^{-1} 的 4 个吸收峰, 据文献[23]记载, 与 SO_4^{2-} 在 α - Fe_2O_3 上的吸附及其相互作用所产生的峰相符. 而 472.5 和 575 cm^{-1} 同 α - Fe_2O_3 的红外特征吸收峰相符^[24], 但是由于 α - Fe_2O_3 微粒轴比增大, 575 cm^{-1} 吸收峰逐渐发生裂分.

图 6 是纺锤形颗粒的高分辨透射电镜照片(如图 6 中 a, b 所示)和选区电子衍射图(如图 6 中 c 所示), 图中

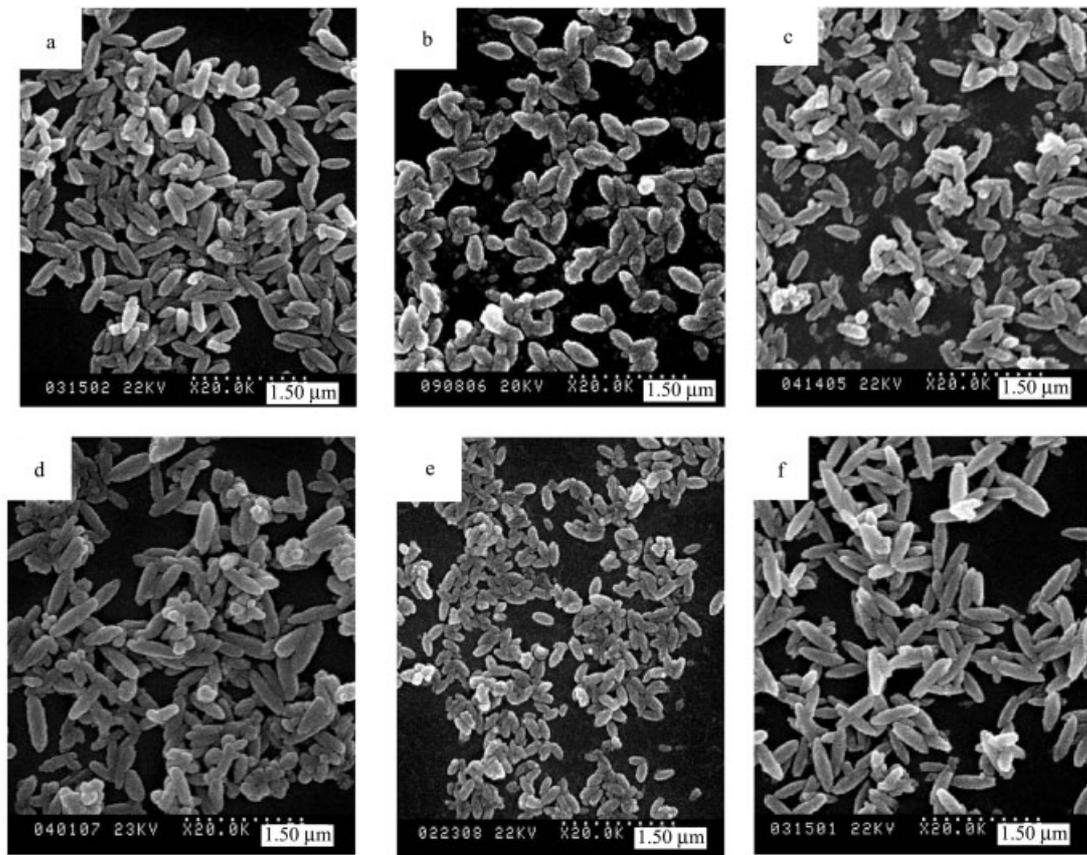


图2 表1中不同条件下所得样品的SEM照片

Figure 2 SEM micrographs of the samples obtained under the synthetic conditions described in Table 1

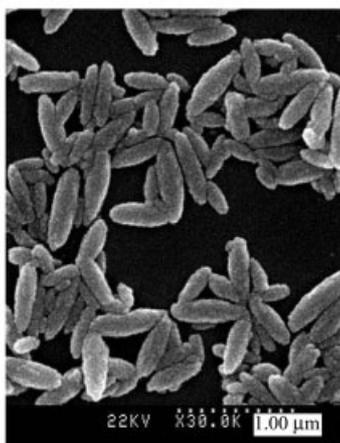


图3 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的SEM照片

Figure 3 SEM photograph of the spindle-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

可以观察到纺锤形颗粒的表面有些粗糙,一方面可能是因为反应过程中磷酸根在其表面的吸附不均匀,初级粒子聚集再结晶的“台阶”形成^[25];另一方面可能是由于采用液相催化相转化法的反应温度比较低,晶化还不够好,从而造成形成的颗粒表面不够光滑.但在该体系 SO_4^{2-}

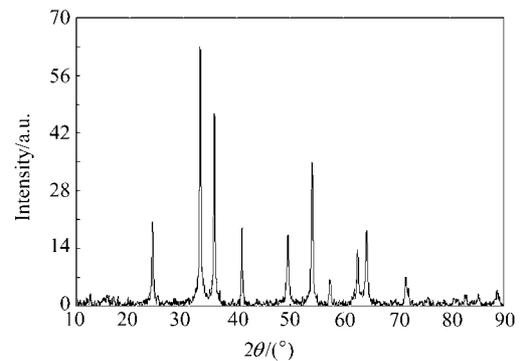


图4 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的XRD图

Figure 4 XRD pattern of the spindle-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

大量存在的条件下,生成颗粒的选区电子衍射呈现单晶所具有的衍射谱,这与文献的报道有所不同^[26].由于单晶结构更符合磁记录材料的性能要求^[27],因此该法具有更大的优点.

2.3 pH 值对反应产物形貌的影响

表1中同时给出了不同pH值条件下制备的样品结果,结合图2中c,d所示,其结果表明:由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程,实质上是一个脱质子的过程,pH

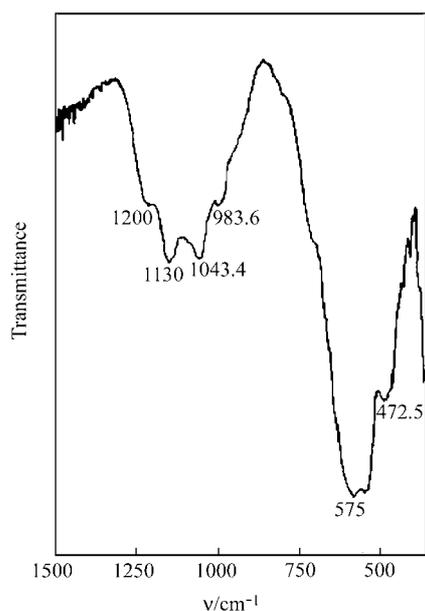


图5 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 IR 光谱

Figure 5 FT-IR spectrum of the spindle-type $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

值对催化剂和晶体助长剂的影响很大^[12,21]. 当 $\text{pH}=4.5$ 时, 可能由于催化剂的作用小, 大量的 H_2PO_4^- 吸附在晶核表面, 使得初级粒子的定向生长受到了限制, 在反应时间延长的同时, 也有大量的球形颗粒生成; 当反应体系处于中性环境下, 催化剂的作用明显, 相转化速度极快, 反应时间大大缩短, 但是纺锤形与球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒共存. 可能是因为该条件下催化剂的促进作用, 爆发性生成大量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶核, 而 H_2PO_4^- 来不及完全吸附, 已经有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 球形粒子生成.

2.4 H_2PO_4^- 离子对反应产物形貌的控制

磷酸盐作为反应物的一个组成部分, 是很好的晶体调节剂, 在整个反应中起到了延长成核时间和诱导 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 长成纺锤形的作用. 在反应中, 由于磷酸根与晶核发生配位吸附作用, 吸附于初级粒子表面上的 PO_4^{3-} 平行于铁红晶核的 c 轴, PO_4^{3-} 在这些表面上的优先吸附^[5,28]导致了晶核的非等轴性生长, 形成了纺锤形粒子. 根据表 1 中 e,f 的实验条件所得的 SEM 照片(如图 2 中 e,f 所示)可以看出, 随着磷酸根浓度的增加, 轴比逐渐增大. 当晶体助长剂浓度低时(e 图), 轴比较小, 这可能是磷酸根浓度过低, 达不到发挥其晶体定向生长所需的浓度, 呈现出椭球形颗粒; 当晶体助长剂浓度高时(f 图), 生成的纺锤形粒子轴比大, 但是不均匀, 而且有球形粒子生成, 这可能是因为此时催化剂浓度相对于 NaH_2PO_4 浓度而言太低, 大量的 H_2PO_4^- 的存在阻碍了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶的成核和生长速率, 相转化速率减慢, 反应时间大大延长, 同时过量的 H_2PO_4^- 会包裹在晶核表面, 使其定向的生长方向受到了限制, 从而造成了大量球形粒子的存在. 但是实验中发现, 当 NaH_2PO_4 浓度太高时(超过 2×10^{-2} mol/L 时), 会大大减慢反应速度, 甚至抑制反应的发生.

2.5 凝胶陈化对反应产物形貌的影响

图 7 是我们将制备的氢氧化铁凝胶分别在室温、75 $^\circ\text{C}$ 下陈化 0.5 h 后沸腾回流所得产物的 SEM 照片, 与不经过陈化的新鲜的氢氧化铁凝胶直接加热沸腾回流的照片(如图 3)进行对照, 可以看出后者颗粒更为均匀. 这可能是由于采用液相催化相转化法的晶体生长过程中,

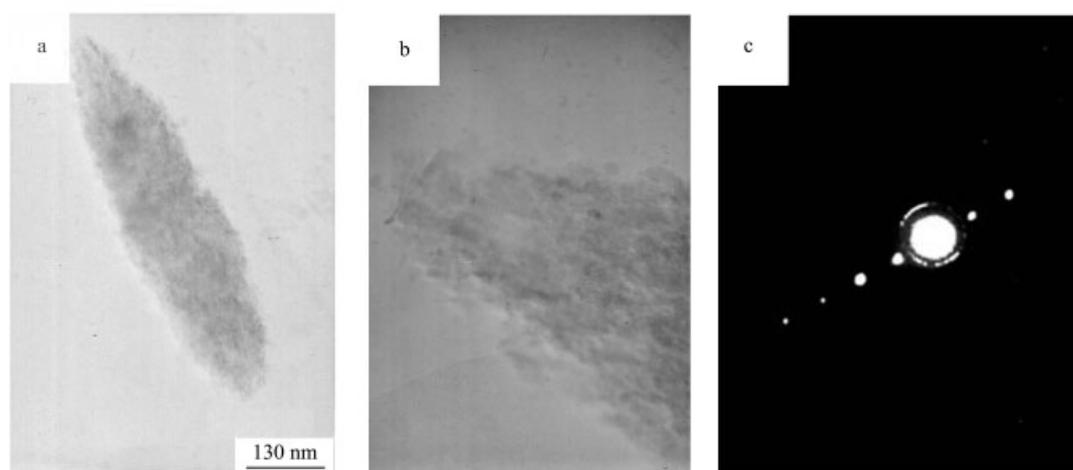


图6 纺锤形粒子的高分辨 TEM 和选区电子衍射

Figure 6 A high-resolution transmission electron micrograph and the selected-area electron diffraction pattern of a single spindle-type particle at an ultrahigh magnification

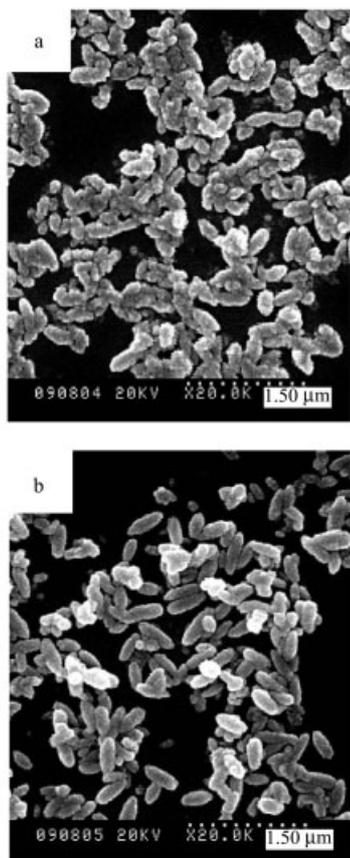


图7 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶在不同温度陈化后制得产物的 SEM 照片
a—室温; b—75 °C 陈化

Figure 7 SEM photographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthesized after aging $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel at different temperature for 0.5 h

生成的氢氧化铁凝胶在老化的过程中可能已经有少量的晶核出现, 从而升温回流后使得晶核的成长没有达到同步进行; 而不经老化, 直接沸腾回流相比较而言, 高的温度有利于更多的溶质溶解在溶剂中, 因而有利于小的粒子的溶解, 然后生长在大的粒子上, 从而使颗粒长大, 促进纺锤形颗粒的生成。

2.6 搅拌对反应产物形貌的影响

如图 8, 利用该催化液相反应, 沸腾回流体系其颗粒的均匀性和形貌明显好于陈化体系。由于沸腾回流的环境有利于提高晶体微粒对溶液介质的相对运动, 消除晶面上过饱和度的差别, 减小晶面附近扩散层的厚度, 使晶体助长剂离子不易进入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格, 得以实现现在高饱和度和晶体助长剂存在下制备纯态的均匀的纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒。

3 结论

本文以硫酸铁盐为原料, 采用液相催化相转化法成功地制备出了均分散的纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子, 证实

了微量的 Fe^{2+} 离子对模板剂 NaH_2PO_4 存在下的纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的生成有明显的促进作用, 研究了催化剂的浓度、反应液的 pH 值、晶体助长剂的浓度、反应温度和搅拌对产物的形貌和相转化的影响。我们发现, 在控制催化剂作用的适宜 pH 值条件下, 催化剂对反应的促进作用和晶体助长剂的抑制作用达到较好的匹配, 是该法合成均分散纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的关键。同时液相催化相转化法为纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成提供了一条操作方便、设备简单、反应条件温和、工艺条件易控的新途径。

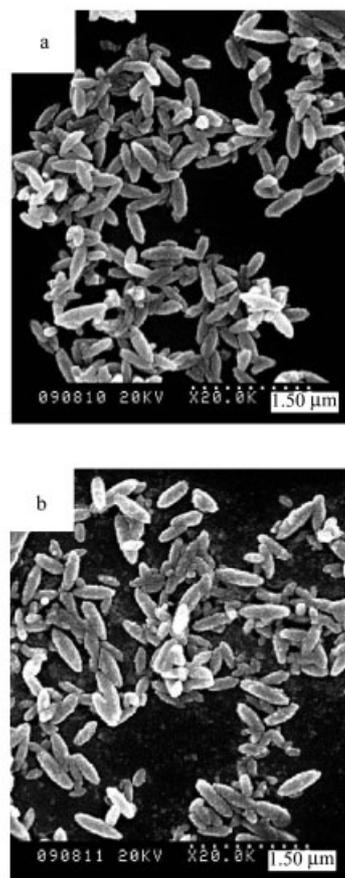


图8 不同制备条件对产物形貌的影响
a—沸腾回流; b—100 °C 陈化

Figure 8 SEM photographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthesized under different experimental conditions

References

- Wei, Y.; Liu, X.-L.; Zheng, X.-Z. *Chin. J. Appl. Chem.* **1997**, *14*(2), 110 (in Chinese). (魏雨, 刘晓林, 郑学忠, 应用化学, **1997**, *14*(2), 110.)
- Itoh, H.; Sugimoto, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *265*, 283.
- Matijević, E.; Scheiner, P. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *61*, 509.
- Ren, F.-M.; Zeng, H.-X. *Chin. Sci. Bull.* **1991**, *36*(8), 627

- (in Chinese).
(任福民, 曾桓兴, 科学通报, **1991**, 36(8), 627.)
- 5 Manuel, O.; Maria, P. M.; Carlos, J. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 171, 85.
- 6 Wang, G.-H.; Whittaker, G.; Harrison, A.; Song, L.-J. *Mater. Res. Bull.* **1998**, 33(11), 1571.
- 7 Šubr, J.; Stengl, V. *J. Mater. Sci. Lett.* **1993**, 12, 836.
- 8 Wei, Y.; Zheng, X.-Z.; Liu, X.-L.; Lu, P. *Chin. Sci. Bull.* **1996**, 41(2), 315 (in Chinese).
(魏雨, 郑学忠, 刘晓林, 鹿平, 科学通报, **1996**, 41(2), 315.)
- 9 Wei, Y.; Zheng, X.-Z.; Liu, X.-L. *Chin. J. Appl. Chem.* **1996**, 13(1), 86 (in Chinese).
(魏雨, 郑学忠, 刘晓林, 应用化学, **1996**, 13(1), 86.)
- 10 Wei, Y.; Liu, H. *Mater. Res. Bull.* **1999**, 34(8), 1227.
- 11 Chen, D.-H.; Jiao, X.-L.; Chen, D.-R. *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 1057.
- 12 Sugimoto, T.; Mohammad, M.; Khan, A. M.; Itoh, H. *Colloids Surf.* **1993**, 79, 233.
- 13 Sugimoto, T.; Wang, Y.-S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 207, 137.
- 14 Zhao, J.-L.; Wei, Y.; Jiang, Y.-M. *J. Inorg. Mater.* **1998**, 13(6), 813 (in Chinese).
(赵建路, 魏雨, 姜玉敏, 无机材料学报, **1998**, 13(6), 813.)
- 15 Li, Q.-L.; Wei, Y.; Li, L. *Inorg. Chem. Industry* **2000**, 32(4), 8 (in Chinese).
(李巧玲, 魏雨, 李琳, 无机盐工业, **2000**, 32(4), 8.)
- 16 Li, Q.-L.; Wei, Y. *Mater. Res. Bull.* **1998**, 33(5), 779.
- 17 Wu, D.-H.; Li, D.; Yang, J. *J. Funct. Mater.* **2002**, 33(1), 39 (in Chinese).
(吴东辉, 李丹, 杨娟, 功能材料, **2002**, 33(1), 39.)
- 18 Wei, Y.; Zheng, X.-Z.; Liu, X.-L.; Shao, S.-X.; Lu, P. *Chin. J. Appl. Chem.* **1996**, 13(1), 86 (in Chinese).
(魏雨, 郑学忠, 刘晓林, 邵素霞, 鹿平, 应用化学, **1996**, 13(1), 86.)
- 19 Wei, Y.; Zhao, J.-L.; Han, X.-Y. *Chin. J. Catal.* **1998**, 19(1), 7 (in Chinese).
(魏雨, 赵建路, 韩秀玉, 催化学报, **1998**, 19(1), 7.)
- 20 Liu, H.; Wei, Y.; Zhang, Y.-F.; Jia, Z.-B. *J. Inorg. Mater.* **2002**, 17(1), 57 (in Chinese).
(刘辉, 魏雨, 张艳峰, 贾振斌, 无机材料学报, **2002**, 17(1), 57.)
- 21 Liu, H.; Wei, Y.; Sun, Y.-H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 226, 135.
- 22 Liu, H.; Wei, Y.; Sun, Y.-H.; Wei, W. *Colloid Surf.* **2005**, 252, 201.
- 23 Sugimoto, T.; Wang, Y.-S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 207, 137.
- 24 Li, R.-L.; Li, C.-F.; Zhang, C.-P. *Acta Phys. Sinica* **1989**, 38(10), 1985 (in Chinese).
(李若林, 李曾发, 张春平, 物理学报, **1989**, 38(10), 1985.)
- 25 Zhang, K.-H.; Jiang, J.-S.; Chen, L.-W. *Chin. J. Appl. Chem.* **1991**, 8(3), 89 (in Chinese).
(张凯华, 姜继森, 陈龙武, 应用化学, **1991**, 8(3), 89.)
- 26 Sugimoto, T.; Wang, Y.-S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 134, 265.
- 27 Itoh, H.; Sugimoto, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 132, 251.
- 28 Goldberg, S.; Sposito, G. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1985**, 16(8), 801.

(A0407143 SHEN, H.)