

微乳液反应法制备 α - Fe_2O_3 超细粒子的研究*

陈龙武 甘礼华 岳天仪 姜继森 杨燮龙

(同济大学化学系, 上海 200092) (华东师范大学化学系, 物理系, 上海 200062)

关键词: 微乳液, 超细粒子, α - Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Mössbauer 谱

铁氧化物胶体微粒的制备具有重要的意义, 因为这些氧化物不仅具有理论研究价值, 而且在催化、防腐、颜料以及磁记录材料等研究领域都有广泛的应用. Matijevic 和 Scheiner^[1] 最初用三价铁盐的升温强迫水解法制备出多种形状的 α - Fe_2O_3 和 β - FeOOH 均匀胶体微粒. 其后, 我们和张玉亭等在无防尘设备的简化实验条件下, 按照修改后的实验手续也成功地获得了均匀球状 α - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等胶体粒子^[2,3], 并对制备条件作了进一步研究^[4]. 但这些方法所能得到的最小粒子直径约为 50nm. 考虑到微乳液体系具有分散相液滴极其微小而且又很均匀的特点, 本文应用微乳液反应法制取 α - Fe_2O_3 超细粒子, 并对其结构特征进行初步的研究.

1 实验部分

试剂 本研究所用硝酸铁、环己烷、正己醇都为分析纯级试剂, 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚 (Triton X-100) 系进口分装品, 溶液用三次重蒸馏水配制.

微乳液相平衡的测量 微乳液用正己醇为辅助表面活性剂. 在配制微乳液时, 先将辛烷基苯酚聚氧乙烯醚和正己醇配成质量比为 3:2 的混合溶液, 然后按一定比例加入环己烷和水. 所用硝酸铁水溶液采用 2%(质量分数, 下同) 浓度. 体系的微乳液相图通过在一定温度下平衡时进行测量, 微乳液的多相性通过目测法观测.

α - Fe_2O_3 超细微粒的制备 取辛烷基苯酚聚氧乙烯醚和正己醇的混合液 (3:2) 50ml, 加入一定量定浓度 (2%~20%) 硝酸铁溶液, 振荡均匀, 然后加入 200ml 环己烷, 振荡使其成为均匀透明的微乳液, 再在搅拌下慢慢滴入被氧饱和的环己烷, 使沉淀反应进行完全, 继续搅拌数分钟, 高速离心分离沉淀物, 用乙醇洗涤三次, 再用水多次洗涤, 以取得 α - Fe_2O_3 超细微粒样品.

电镜及 Mössbauer 谱测定 所得超细微粒分散在水中, 即可通过透射电镜 (TEM) 观察粒子的形状和大小, 并摄取有代表性的照片, 以统计方法求出粒子的平均直径. 超细微粒样品经真空干燥后可进行 Mössbauer 谱测定, Mössbauer 谱采用等加速电磁驱动型谱仪在室温下测得, 放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, 采用 25 μm 厚的 α -Fe 箔进行速度定标.

1993-04-07 收到初稿, 1993-10-06 收到修改稿. 联系人: 陈龙武. * 国家自然科学基金资助项目

α -Fe₂O₃ 超细微粒制备介质的循环使用 将分离掉 α -Fe₂O₃ 微粒后的母液进行减压蒸馏, 馏出物为水和环己烷的混合物, 静置分层可将水和环己烷分离. 假定 Triton X-100 和正己醇在制备 α -Fe₂O₃ 微粒过程中同时消耗, 则此剩余液中 Triton X-100 和正己醇的质量比仍为 3:2.

以此 Triton X-100 和正己醇混合液以及分离所得的环己烷继续和硝酸铁溶液配制成微乳液, 按上述同样的方法制取 α -Fe₂O₃ 超细微粒, 观察所得微乳液的状态, 每次循环所得 α -Fe₂O₃ 微粒样品都经过电镜及 Mössbauer 谱测试, 测试条件保持不变, 以提供对照.

2 结果与讨论

以正己醇为辅助表面活性剂, 水 / 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚 (Triton X-100) / 环己烷体系可组成水 / 油型微乳液 [5]. 测得其相图如图 1. 图中的虚线即为相变线. 在相变线的右侧为水 / 油型微乳液区. 可以看出, 该体系具有较宽阔的微乳液稳定区域, 很适合用于微乳液反应法制备超细微粒. 当用硝酸铁水溶液替代水时, 硝酸铁水溶液 / 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚 / 环己烷体系的相图中的相变线仅发生稍许变化, 如图 1 中的实线, 虽然其微乳液稳定区域稍稍缩小, 但并不影响用微乳液反应法制取超细微粒. 以此微乳液为基础制 α -Fe₂O₃ 微粒时, 必须保持体系的组成位于微乳液区, 以保证微乳液体系的稳定.

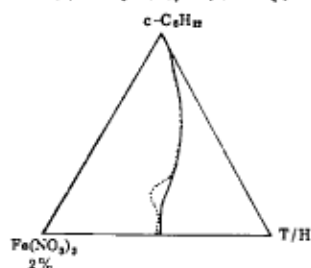


图 1 Triton X-100 / 环己烷 / 硝酸铁水溶液微乳液体系相图 (20 °C)

Fig.1 Microemulsion phase diagram of Triton X-100/cyclohexane/Fe(NO₃)₃ aqueous solution system (20 °C)



图 2 α -Fe₂O₃ 超细粒子的透射电镜照片 (3×10^5)

Fig.2 Transmission electron micrograph of α -Fe₂O₃ ultrafine particles (3×10^5)

在这种情况下, 当加入被氨饱和的环己烷时, 由于氨的作用, 溶液中的硝酸铁以极微细的氢氧化铁粒子沉淀下来, 这种粒子经洗涤和分离后所提取的电镜照片示于图 2. 经统计分析, 此种样品的粒子直径约 3nm, 粒度分布比较均匀. 整个制备过程可以严格地重复.

当配制微乳液所用的硝酸铁溶液浓度和用量不一样时, 经过反应所得粒子的大小稍有不同. 初步结果表明, 随着硝酸铁溶液浓度和用量的增加, 所得粒子的直径将会从 3nm 变化到 6nm, 而当硝酸铁溶液浓度达到 20% 时, 虽然电镜观测和 Mössbauer 谱分析仍表明所得粒子的粒径仅为 6nm, 但已经可以明显地观测到粒子的聚结倾向. 这不仅反映出不同组成的微乳液其分散相液滴的大小有差异, 也预示着由微乳液反应生成的粒子, 有可能有一个从初级粒子向聚集体过渡的过程, 不过微乳液中大量存在的表面活性剂会对这种聚结过程起阻碍作用, 此结果或许对不同粒径的超细微粒的制备具有参考价值.

图3是超细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒样品的室温 Mössbauer 谱。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种反铁磁性物质，其大块材料的室温 Mössbauer 谱是一种典型的具有磁分裂的六线谱，而当样品的粒子足够小（小于单磁畴，约小于 10nm 粒径）时，会出现磁分裂完全消失，而只有四极分裂的双峰谱型，此时样品表现出超顺磁性。因此，这种只有四极分裂双峰的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 Mössbauer 谱型可以作为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒粒径极其微小的一种定性表征。表 1 给出了由图 3 通过计算机拟合所得的基本参数，该样品的同质异能位移 ($\delta=0.36\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 和四极分裂 ($\Delta=51\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 与文献值 [6] 相近，这也可以作为该超细微粒样品的组成确为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的一个旁证。

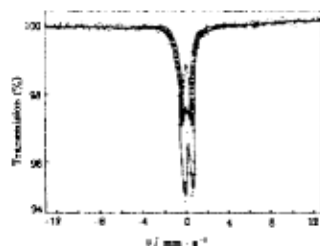


图 3 超细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子样品的室温 Mössbauer 谱
Fig.3 Mössbauer spectrum of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ultrafine particles
(room temperature)

表 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子样品的 Mössbauer 基本参数
Table 1 Mössbauer spectrum parameters of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ultrafine particles

	Isomer shift $\delta/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Quadrupole splitting $\Delta/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Area fraction
bulk	0.36	0.51	0.472
surface	0.36	0.93	0.528

超顺磁小颗粒的粒径极其微小，因此表面的作用相当大，其 Mössbauer 谱也可分解为内部和表面作用两个部分，并可以根据表面部分的比例推断粒子的大小。Selwood^[7] 认为当粒子粒径小于 5nm 时，这种推断具有相当好的准确性。根据制备样品的 Mössbauer 谱计算机解析的结果，该谱可以分解为两组具有四极分裂的双峰，这两组双峰可分别归因于样品的内部和表面两个组分的结果。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 O^{2-} 离子以立方密堆积方式排列， Fe^{3+} 离子则填充在由 O^{2-} 离子所形成的八面体配位间隙中，如果以 O^{2-} 离子的直径 0.352nm 作为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒的表面层厚度，则可以大致估算出在球形粒子中样品的表面层占整个样品体积的比例。

$$\frac{V_S}{V_T} \approx \frac{1}{r} \quad (1)$$

式中 V_S 为样品中表面层所占的体积； V_T 为样品的总体积； r 为粒子的半径，单位为 nm。 Mössbauer 谱上内部和表面的峰面积的比率分别反映了内部和表面体积的百分率。将由 Mössbauer 谱所得的表面层比率 0.528 代入上式，可得样品粒子直径约为 3-4nm。此结果与由透射电镜的观测结果甚为一致。

表 2 微乳液中各种组分的回收和循环使用

Cyclic number	Amount of employment /ml			Amount of recovery/ml		
	T/H	Aq	c-C ₆ H ₁₂	T/H	Aq	c-C ₆ H ₁₂
1	40.0	8.0	200.0	38.0	6.1	175.0
2	37.5	7.5	187.5	35.0	6.0	158.0
3	35.0	7.0	175.0	32.5	5.4	148.0
4	30.0	6.0	150.0	28.0	4.7	127.0
5	27.5	5.5	137.5	26.1	4.4	121.6
6	25.0	5.0	125.0	23.9	4.1	112.0
7	20.0	4.0	100.0	19.0	3.1	89.0

微乳液反应法制取 α -Fe₂O₃ 超细微粒具有反应条件容易实现, 所得微粒粒度极小而且比较均匀等优点, 但是应用这种方法制备超细微粒所消耗的表面活性剂及溶剂的量很多, 成本比较昂贵, 因此, 对制备介质的循环使用研究极有现实意义. 每次制取 α -Fe₂O₃ 超细微粒后的剩余母液, 经分离回收后, 重新循环用于进一步制取 α -Fe₂O₃ 超细微粒子, 经过七次循环测试, 对照每次所得 α -Fe₂O₃ 粒子的电镜照片和 Mössbauer 谱图, 结果表明应用回收的环己烷、Triton X-100、正己醇所制得的 α -Fe₂O₃ 微粒在粒度、形状、纯度等方面未见差异, 说明回收物中的少量杂质对 α -Fe₂O₃ 微粒的制备没有多大影响. 而根据循环过程的物料量, 如表 2 所示, 可以估算出在每次循环中, 环己烷的回收率可以接近 90%, 而 Triton X-100 和正己醇的回收率可接近 95%, 这说明微乳液物料的回收循环使用, 不仅可行, 而且通过回收将大大降低成本. 此结果可以作为应用微乳液反应法批量生产超细微粒的可行性参考.

参 考 文 献

- 1 Matijevic' E, Scheiner P. *J. Colloid and Interface Sci.*, 1979, 63: 509
- 2 张玉亭, 王寅生, 姜继森等. 科学通报, 1985, 13: 1160
- 3 陈龙武, 章萍萍, 姜继森, 周乃扶. 物理化学学报, 1990, 6 (1) 88
- 4 张凯华, 姜继森, 陈龙武. 应用化学, 1991, 3: 89
- 5 Kumar C. Balasubramanian D. *J. Phys. Chem.*, 1980, 84: 1895
- 6 Künding K, Bömmel H, Constabaris G, et al. *Phys. Rev.*, 1966, 142: 327
- 7 Selwood P W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78: 3893

Studies on the Preparation of α -Fe₂O₃ Ultrafine Particles by Microemulsion Reaction

Method

Chen Longwu Gan Lihua Yue Tianyi

(Department of Chemistry, Tongji University, 200092)

Jiang Jisen Yang Xielong

(Department of Chemistry, Physics, East China Normal University, 200062)

Abstract In the water-in-oil microemulsion system of Triton X-100, 1-hexanol, cyclohexane and Fe(NO₃)₃ aqueous solution, α -Fe₂O₃ ultrafine particles were prepared by the method of precipitation using NH₃. From transmission electron micrographs the mean diameter of particles is about 3nm. The uniformity of particle is good. These result have been confirmed by the method of Mössbauer spectrum measurement. The conditions of preparation of α -Fe₂O₃ ultrafine particles could be controlled easily and the reaction medium could be used cyclically.

Keywords: Microemulsion, Ultrafine particle, α -Fe₂O₃, Fe(NO₃)₃, Mössbauer spectrum

1995 年《化学工业与工程》征订启事

《化学工业与工程》是天津市化工学会与天津大学主办的化工科学技术类学术刊物，国内外公开发行。

刊号：ISSN 1004-9533

CN12-1102TQ

本刊主要反映当前化学化工领域的科研成果和国内外化工科学技术的新进展、新动向，努力向读者提供最新科技资料。刊物涉及化工工艺、化学工程、化工设备及其它与化工有关的许多领域；内容包括研究成果、经验总结、技改技革、新技术介绍和综合性学术评论；设有研究论文、专题综述、化工科技报道、分析和测定方法、研究简报、加工和应用等多种栏目。

本刊为季刊，每年逢 2、5、8、11 月出版，16 开本，每期 64 面，每本定价 4.00 元，全年 4 期收费 16.00 元。现在开始收订 1995 年订户，欢迎订阅。

订阅单位及个人请及时到当地邮局(所)办理手续。本刊邮发代号 18-156，有关事宜可直接与编辑部联系。

编辑部地址：天津市和平区湖北路 10 号

邮政编码：300040

电 话：(022) 3396250