

均匀球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子的形成机理

张玉亭* 于 滔

(天津纺织工学院纺化系, 天津 300160)

关键词: 相转化 聚集 再结晶 临界过饱和度 水解

在有关均匀胶体粒子的研究中, 人们大多关注的是均匀胶体粒子的制备方法和实验条件的控制, 其中包括溶液的组成, 陈化温度和时间以及起决定作用的特殊阴离子^[1-4], 然而涉及其形成机理的分析很少, 因为均匀胶体粒子的形成是个微观过程, 成核、成长、相转变和微粒子的聚集等过程瞬息完成, 难于捕捉到各个过程发生的具体时机. Sugimoto 和 Matijević^[5] 将含一定比例的 FeSO_4 , KOH 和 KNO_3 溶液经 65°C 陈化制备均匀球状 Fe_3O_4 的实验中, 发现陈化液中最初生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在硝酸根离子作用下经相转化生成 Fe_3O_4 微粒子, 而后这些微粒子聚集再结晶, 最终形成 Fe_3O_4 均匀球形胶体粒子; Fisher 和 Schwertmann^[6] 将无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在草酸溶液中经两周陈化制备椭圆形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子时发现, 长椭圆形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子是通过 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 聚集体内部发生去水化过程形成的, 在此过程中草酸分子结构与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体结构的某种匹配作用起了关键作用.

我们曾研制出直径为 $0.10\mu\text{m}$ 的均匀球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子^[6], 最近又系统地研究了其形成的动力学过程, 发现其形成遵循相转化-聚集再结晶机理. 在陈化过程中 $\beta\text{-FeOOH}$ 不断产生并连续地相转化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子, 微粒子在一次爆发生成的聚集体上沉积并再结晶形成最终的产品球形粒子. 在此过程中, 决定粒子形态的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子的聚集步骤. 此外我们还对均匀胶体粒子的形成理论提出了新见解. 另外, 三价铁盐水解过程中, 沉淀组分的临界过饱和度的到达或最先出现沉淀的时间与三价铁离子浓度、pH 值及陈化温度有关. 这种函数关系可以用一个含三个参数的对数直线方程来描述.

1 实验

1.1 试剂

分析纯 FeCl_3 和 HCl 用三次蒸馏水配制成浓度分别为 $2.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储液, 并经孔径为 $0.15\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤以去除可能存在的任何粒子性杂质, 最后标定浓度待用.

1.2 动力学实验

实验在一系列 $20\times 150\text{ mm}$ 带螺旋盖的试管中进行, 盖内衬有 0.1 mm 聚四氟乙烯衬垫.

每只试管内装 30ml 陈化液，组成为 $0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 和 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 。依次编号并将旋紧螺盖的试管放入预先恒温至少 2 小时的鼓风式恒温箱中，陈化温度为 100, 110, 125°C，温度波动范围均为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。在适宜的时间间隔内依次取出一定试样，迅速在流动冷水中骤冷以中止水解，并尽可能快地离心使沉淀与母液分离。沉淀用三次蒸馏水洗涤三次，以备物相分析。为确保所有陈化生成的粒子不至随离心上层清液弃去，离心速率不得低于 9000rpm。其它组成的陈化液也严格按上述程序操作。

1.3 出现最初沉淀时间的观测

取一系列内装不同浓度的 FeCl_3 和 HCl 的试管，浓度范围分别为 $0.0050\sim 0.20$ 和 $0.0010\sim 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶液的 pH 值用不致引起粒子形态变化的 HClO_4 调节^[2]。试管放于已恒温的烘箱中，陈化温度 $60\sim 125^\circ\text{C}$ 。随时观测试样并记录各试管发生 Tyndall 乳光突变的时间，此即最初发生沉淀的时间，尽管此时粒子已有一定大小，但沉淀突发时间极短，在几秒钟之内，误差极小。

1.4 粒子形态和物相检查

粒子的形状和大小用日立 H-300 透射电镜观测，试样的物相和纯度用 X-射线衍射仪分析。

2 结果与讨论

图 1 示出组成为 $0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 和 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液在 100°C 不同陈化时期所生成沉淀粒子的透射电镜照片。陈化初期产物是由微晶体聚集而成的松散结构的短纺垂体 (图 1a)，用 $\text{CuK}\alpha$ 所得 XRD 图谱与标准图谱^[3] 对照证明为 $\beta\text{-FeOOH}$ 。随陈化时间的延长，发生由 $\beta\text{-FeOOH}$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相转化过程，生成极其细小的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子，如图 1b 箭头 A 所示。这是一个热力学自发过程，在氧化铁水合物中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较 $\beta\text{-FeOOH}$ 是更稳定的存在形式， $\beta\text{-FeOOH}$ 在陈化母液中经长时期陈化会转变为方形或球形的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒

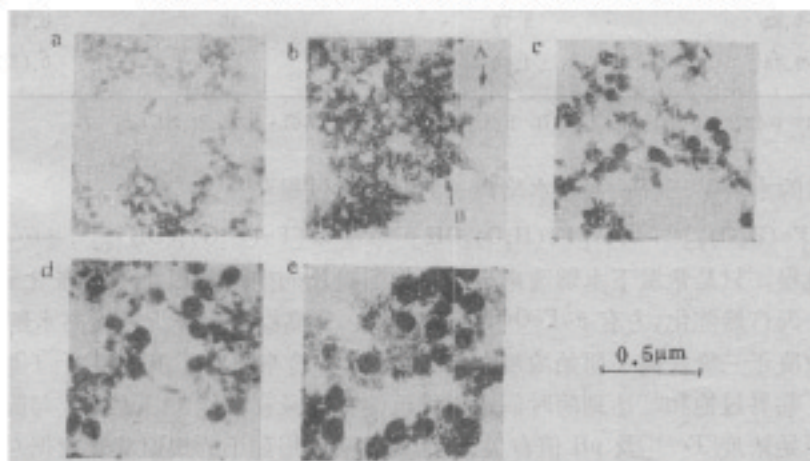


图 1 $\text{FeCl}_3(0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})\text{-HCl}(0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 溶液不同陈化时间粒子的透射电镜照片

Fig.1 Transmission electron micrographs of particles obtained by aging a solution $0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in FeCl_3 , $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in HCl at 100°C at different times, (a) 1h, (b) 3.25h, (c) 10h, (d) 18.5h and (e) 24h

子^[1]。箭头A所示的微粒子因极高的表面能而聚集成箭头B所指的团状的松散的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 聚集体。在其后的陈化过程中以聚集体为基础发生紧缩和沉淀组分的充实而逐渐形成坚实的球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子，见图1c以后各图中的实球体。整个过程是由 $\beta\text{-FeOOH}$ 生成， $\beta\text{-FeOOH}$ 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子的聚集和其后的再结晶的四步连续过程组成，而决定粒子形态的是聚集步骤。均匀胶体粒子的形成理论认为^[10]，在陈化液中，当沉淀组分达到第一批结晶核爆发的临界过饱和度以后，晶体的成长速率必须超过结晶核的形成速率。对于直接结晶过程这是易于理解的，因为二次成核必导致不同粒度的胶体粒子生成。将这一概念应用于通过相转化-聚集再结晶机理生成的单分散体系，则微粒子聚集爆发生成的第一批聚集体的数目决定了最终粒子的大小。由图1c以后照片可见，第一批聚集体生成之后，确实不存在微粒子的二次聚集现象，这正是保证形成均匀粒子的重要条件。实验还表明，决定球形粒子粒径的是三价铁离子的浓度，当陈化液HCl的浓度为 $0.0010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 而 FeCl_3 浓度为 0.018 ， 0.012 和 $0.0060\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，所生成粒子粒径分别为 0.10 ， 0.067 和 $0.040\text{ }\mu\text{m}$ ，二者成比例，这也从另一角度证明第一批聚集体的数目决定了最终产品粒子的数目和大小。

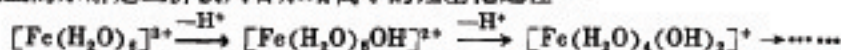
110°C 和 125°C 的结果与 100°C 的结果完全相同，只是产生 $\beta\text{-FeOOH}$ 沉淀和发生相转化的时间大为缩短。然而，过快的相转化速率及因之过多的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子的生成和累积会使二次聚集过程发生，从而均匀性变差，结果列于表1之中。

表1 陈化温度对球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形成的影响^a
Table 1 Effect of aging temperature on the formation of spherical hematite^a

$T/^\circ\text{C}$	t/h			$d(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)/\mu\text{m}$
	initial $\beta\text{-FeOOH}$	phase transformation $\beta\text{-FeOOH}\rightarrow\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	final $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
100	~0.25	4.75	20	0.080 ± 0.007
110	~0.22	2.75	16	0.080 ± 0.010
125	~0.18	1.50	8	0.080 ± 0.015

a. Solutions were $0.016\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in FeCl_3 and $0.0010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in HCl

三价铁盐的水解是三价铁六水络离子的羟基化过程^[11]



这是个自发过程，只是常温下水解速率极小。上面提及的生成球形粒子的陈化液，在 25°C 室温下经十一天自然陈化，方有 $\beta\text{-FeOOH}$ 沉淀产生。升高温度会极大地提高水解速率。另外，水解速率还取决于三价铁离子原始浓度和pH值。水解速率决定了沉淀组分（即三价铁水合羟基络合物）临界过饱和度达到的时间或出现沉淀物的最初时间 t ，因此 t 与陈化温度 T ，三价铁离子原始浓度 $[\text{Fe}^{3+}]$ 及pH值有关。这种关系可用如下的根据实验数据总结出的公式表示：

$$t = (a_1 \cdot a_2) \cdot T^b \quad (1)$$

或
$$\lg t = (\lg a_1 + \lg a_2) + b \lg T \quad (2)$$

式中经验常数 a_1 、 a_2 和 b 与图2和图3所示的 $[\text{Fe}^{3+}]$ 和pH值有关。在pH为定值时，如图2

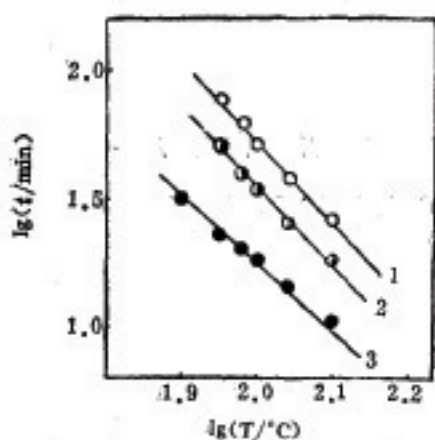


图2 出现沉淀最初时间 t 与陈化温度 T 间关系
 Fig.2 Initial time of precipitation as a function of aging temperature
 The solutions adjusted for pH equal to 1.64 were $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in HCl and (1) $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (2) $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, (3) $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in FeCl_3 .

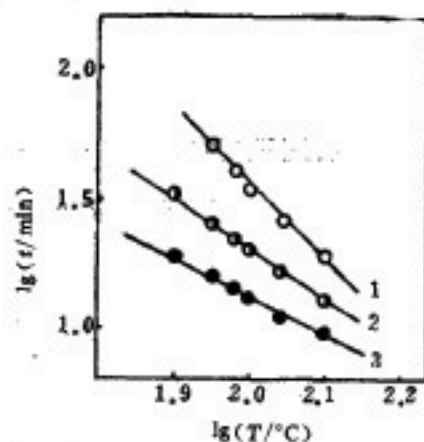


图3 出现沉淀最初时间 t 与陈化温度 T 间关系
 Fig.3 Initial time of precipitation as a function of aging temperature
 The solutions were $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in FeCl_3 and $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in HCl. The pH of the solutions were adjusted to (1) 1.64, (2) 1.86, (3) 2.62.

所示,直线的截距即 $\lg a_1$ 随 $[\text{Fe}^{3+}]$ 增加而减少,但直线族具有基本相同的斜率,即 b 值与 $[\text{Fe}^{3+}]$ 无关;然而,当 $[\text{Fe}^{3+}]$ 为定值时,如图3所示,直线的截距即 $\lg a_2$ 随 pH 增加而减少, b 的绝对值也随 pH 值增加而减少。因此,在公式(1)或(2)中,常数 a_1 和 a_2 分别取决于 $[\text{Fe}^{3+}]$ 和 pH 值,而 b 值仅与 pH 值有关。由此可见,与 $[\text{Fe}^{3+}]$ 比较, pH 值是决定三价铁盐水解沉淀组分过饱和度形成时间的更重要的因素。

参 考 文 献

- 1 Matijević E. *Langmuir*, 1986, 2, 12
- 2 Matijević E, Scheiner P. *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 63, 509
- 3 Hamada S, Matijević E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1982, 78, 2147
- 4 Matijević E, Wilhelmy D. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 88, 476
- 5 Ozaki M, Kratochvíl S, Matijević E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1984, 102, 148
- 6 张五亭, 周乃共等. *科学通报*, 1985, 15, 1160
- 7 Sugimoto T, Matijević E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 76, 227
- 8 Fisher W R, Schwertmann O. *Clays Clay Miner.*, 1975, 23, 83
- 9 Powder Diffraction File JCPDS (USA) 1973
- 10 Matijević E. *Pure and Appl. Chem.*, 1978, 50, 1193
- 11 Liéner K H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, 8, 188

MECHANISM OF THE FORMATION OF UNIFORM SPHERICAL COLLOIDAL HEMATITE

Zhang Yuting* Yu Ming

(Tianjin College of Textile Technology, Tianjin 300160)

ABSTRACT

The formation of uniform spherical hematite particles, obtained by hydrolysis of ferric chloride at elevated temperatures, follows the mechanism of phase transformation from β -FeOOH to α -Fe₂O₃ and recrystallization from tiny α -Fe₂O₃ particles to spherical colloidal α -Fe₂O₃ uniform particles. A new viewpoint on the formation of uniform colloidal particles is suggested, that is, if uniform particles are to be formed by the mechanism of phase transformation-aggregation recrystallization, the secondary aggregations of tiny particles must be avoided after the first burst of aggregates. The relationship between initial time of reaching critical supersaturation with the aging temperature, pH and concentration of ferric chloride can be described by a three-parameter logarithmic linear equation.

Keywords: Phase transformation, Aggregation, Recrystallization, Critical supersaturation, Hydrolysis