

均分散超微细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 水溶胶的制备

魏雨 刘晓林 郑学忠
(河北师范大学化学系, 石家庄 050016)

关键词: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 均分散粒子, 制备

均分散微米、亚微米或纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备包括静态水解法^[1-3]、沸腾回流水解法^[4]以及微乳液反应法^[5]。随着粒子尺寸的减少, 则体系具有明显的表面和体积效应^[6]以及光电化学性质^[7]。预计均分散超微细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 将会在催化、材料等许多新技术领域获得重要的应用。但以 FeCl_3 为原料的水解法, Fe^{3+} 浓度一般在 $0.02\text{--}0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 很窄的浓度范围之内, 超出该浓度范围将得到 $\beta\text{-FeOOH}$ 而不是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[8]。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 虽然 Fe^{3+} 浓度可增至 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 但随之而来的不利因素: (1) 水解时间增加几倍; (2) 产率降低 (约 10-50%); (3) 产物颗粒增大 ($0.1\text{--}1.0\ \mu\text{m}$)。因此限制着均分散胶粒的工业化生产。

本文报导的以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 首先制备出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶, 用水重新分散后, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浓度可达 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 采用水热法, 在无防尘条件下, 加入 Sn^{4+} 离子, 成功地制备出粒径几十纳米的立方和椭球形均匀 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子, 并对其进行了表征。

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 均为 A-R 级。不锈钢高压釜容积为 1 升; 日立 H-600 型透射电子显微镜观测粒子的形貌和尺寸; D/max-rA 型 X 射线衍射仪确定物相。

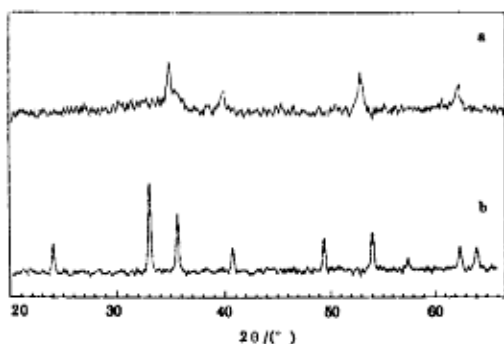


图1 试样的 XRD 谱图
Fig.1 X-ray powder diffraction patterns of samples 2 (a) and 4 (b) in Table 1

1.2 实验方法

所用玻璃仪器用浓盐酸浸泡后用去离子水洗涤。称量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 89 克溶于 300 mL 去离子水中, 加入一定量的浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SnCl_4 溶液, 用 10% (质量分数, 下同) 的 NaOH 溶液调节 pH 至 7.5-8.0, 并加热至 60-70 °C, 然后过滤, 滤饼用约 800 mL 水洗涤, 最后将滤饼重新分散在水中, 体积约 400 mL, 用 5% 的 NaOH 调 pH 为 11.0-11.5 后入釜, 加热, 升温速度 $3.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。于 170 °C 反应约 2 小时, 冷却后出釜, 过滤、水洗。所得沉淀于烘箱中 80

℃干燥约 6 小时. 用 XRD 确定物相. 取少量粉体用超声波分散于水中, 用 TEM 观测粒子的形貌和尺寸.

2 结果与讨论

(1) 为了观察 Sn^{4+} 的浓度对最终 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶形及大小的影响, 在制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶时, 固定 Fe^{3+} 离子浓度而改变 Sn^{4+} 离子的浓度. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶重新分散后的浓度约为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 表 1 列出了 7 种实验条件和结果. 图 1 是试样 2 和 4 号用 $\text{CuK}\alpha$ 对粒子进行的 XRD 物相分析. 4 号试样结果证明是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 未发现有氧化锡的存在 (衍射卡片号为: 13-534 和 24-72). TEM 照片如图 2 所示. 4 号试样的晶粒主要为立方形和椭球形, 统计结果发现, 平均粒径为 38 nm , 粒径 $25\text{--}50 \text{ nm}$ 的粒子约占 95% . 而 5 号试样平均粒径为约 65 nm , 粒径为 $50\text{--}75 \text{ nm}$ 的粒子约占 90% . 因此它是一种均分散体系.



图 2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(a) and (b) correspond to 4 and 5
in table 1 respectively

(2) 由表 1 可以看出, 在制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶时, 随着外加 Sn^{4+} 离子浓度的增加, 产物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径逐渐减小. 但当 Sn^{4+} 浓度增大至 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产物粒子中有部分不定形粒子及少量针形粒子; 随着 Sn^{4+} 离子浓度增至 $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 产物粒子中针形粒子逐渐增加. 经 XRD 物相分析如图 1 中 (a), 证明产物粒子中有 $\text{FeSn}(\text{OH})_6$ 及 Fe_3O_4 存在, 如图 3 所示 (衍射卡片号 31-654 和 19-629), 用磁铁检验证实产物粒子具有磁性. 通常情况下, Fe_3O_4 具有尖晶石结构, 一半 Fe^{3+} 占据四面体空隙, Fe^{2+} 和另一半 Fe^{3+} 占据八面体空隙, 结构式可写成 $\text{Fe}_8^{3+}(\text{Fe}_8^{2+}\text{Fe}_8^{3+})\text{O}_{32}$. 为什么在水热条件下加入高浓度 Sn^{4+} 后的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶在无还

原物质存在下, 会生成 Fe_3O_4 以及为什么会有针形粒子出现, 有待于进一步研究.

表 1 实验条件与结果

Table 1 The experimental conditions and results

Sample No	$c_{\text{Sn}^{4+}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	t/h	r/nm	Shape particles
1	1.5×10^{-1}	2	-	amorphous*
2	1.5×10^{-1}	2	-	amorphous+acicular
3	1.0×10^{-1}	2	-	amorphous+acicular
4	2×10^{-2}	2	38 ± 10	cubic+ellipsoide
5	1×10^{-2}	1.8	65 ± 10	cubic
6	1×10^{-3}	1.7	100 ± 11	cubic
7	-	1.8	700 ± 200	cubic

* blank test (not contain $\text{Fe}(\text{OH})_3$)

(3) 按照均分散胶体粒子的形成理论^[8], 成核过程和成长过程不能同时发生, 首批晶核一旦形成, 以后的生长速度应远大于成核速度才能生成均匀胶体粒子. Sn^{4+} 离子的加入起到增加晶

核数量的作用,这是因为 Sn^{4+} 增至 $0.10\text{--}0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,产物粒子中有 Sn^{4+} 的氢氧化物,未发现有 SnO_2 存在. 再者通过空白实验 [参见图 3(c)] 发现,产物为胶状无定形的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$. 这说明当 Sn^{4+} 浓度为 $2\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,由于反应液中 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶体的存在,不利于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒的长大,同时也抑制了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶核的二次聚集,这可能是低浓度 Sn^{4+} 离子对均匀分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶粒形成的主要影响因素.

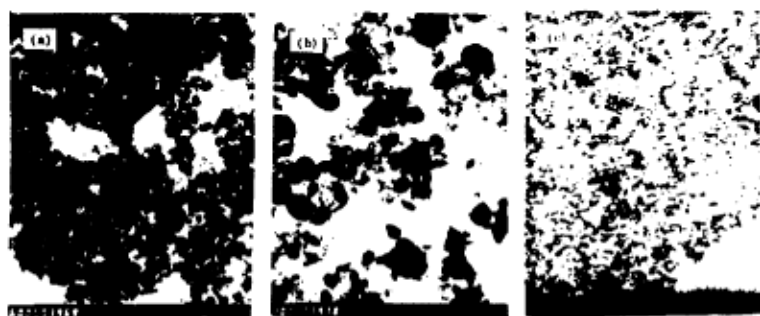


图 3 表 1 中试样 3、2 和 1 的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrographs of sample 3、2 and 1 in table 1

(a) $[\text{Fe}(\text{OH})_3]=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Sn}^{4+}]=0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $[\text{Fe}(\text{OH})_3]=0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Sn}^{4+}]=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $[\text{Sn}^{4+}]=0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(4) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶的浓度一般控制在 $0.02\text{--}1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 最好控制在 $0.3\text{--}0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 过高的浓度会造成分散困难, 也会影响到粒径大小.

本研究完全在无防尘条件下进行, 制备的超细 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶粒的收率近 100%. 这为纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的深入研究及放大实验提供了有价值的信息, 同时由图 3 的结果, 为进一步合成针状 Fe_3O_4 奠定了实验基础.

参 考 文 献

- 1 Matijevic E, Scheiner P. *J. Colloid Interface Soc.*, 1978, 63:509
- 2 张玉亭, 王寅生, 姜继森等. 科学通报, 1985, 30:1160
- 3 王光信, 陈宗淇, 张玉苓等. 物理化学学报, 1991, 7(6): 699
- 4 阙世海, 张 岩, 彭笑刚等. 高等学校化学学报, 1993, 14(7): 1013
- 5 陈龙武, 甘礼华, 岳天仪等. 物理化学学报, 1994, 10(8): 750
- 6 李 泉, 曾广斌, 席时权. 化学通报, 1995, 6:29
- 7 杨迈之, 李会铭, 蔡生民. 物理化学学报, 1994, 10(4): 376
- 8 Morales M P, González-Carreño T, Serna C J. *J. Mater. Res.*, 1992, 7(9): 2538

Preparation of Ultrafine Monodispersed α -Fe₂O₃ Hydrosol

Wei Yu Liu Xiaolin Zheng Xuezhong

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

Abstract Cubic and ellipsoide ultrafine monodispersed hematite colloidal particles were prepared by hydrothermal reaction from Fe(OH)₃ gel in the presence of Sn⁴⁺ ions. The numbers of nuclei increase with the concentration of Sn⁴⁺ ions. The initial concentration of Fe(OH)₃ gel might approach to 0.5 mol·L⁻¹. The products were characterized by TEM and XRD.

Keywords: α -Fe₂O₃, Monodispersed particle, Preparation