

文章编号: 1000-324X(2000)05-0926-03

纳米相铁红粒子的液相制备

贾振斌¹, 魏 雨¹, 王洪敏²

(1. 河北师范大学化学系, 石家庄 050016; 2. 河北省沧州师范专科学校化学系, 沧州 061001)

摘 要: 由 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ 采用微波诱导加热制备了纳米尺寸的准立方和纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, 与常规加热方式比较微波加热制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粒径小且分布均匀, 实验证明无机离子加 H^+ 、 OH^- 和 Na^+ 等的加入可明显加速反应速率.

关 键 词: 微波加热; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 纳米粒子

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

纳米级铁红粉体, 在诸如催化、功能陶瓷、光气敏材料、透明颗粒、磁性材料等许多领域有着广泛和潜在的应用. 目前已发展了不少液相制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的方法, 如强迫水解法^[1,2]、水热法^[3]、凝胶-溶胶法^[4]等. 分析这些制备方法可以看出 Fe^{3+} 盐溶液的直接强迫水解工艺最为简单, 但要求反应物浓度在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下, 在 100°C 时反应时间约 90h 才能完全转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 因此, 如何提高反应物浓度, 缩短反应时间是人们研究的目标.

本文利用微波加热升温速率快、体系受热均匀, 及瞬时温度高等特点, 采用沸腾回流的开放体系, 研究了高浓度 Fe^{3+} 盐溶液的水解, 结果表明: 采用微波加热不仅可在短小时内使高浓度 Fe^{3+} ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 沉淀, 而且仍可获得纳米微粒.

2 实验方法

2.1 实验材料与装置

实验中所用试剂 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 NaOH 及 NaH_2PO_4 均为分析纯, 未经进一步处理. 微波炉为松下公司制造, 自制回流装置一套.

2.2 实验步骤

配制一定浓度的 Fe^{3+} 盐溶液 6 份, 分别加入一定量的 HCl 、 NaOH 及 NaH_2PO_4 , 最后用去离子水稀释到规定的浓度. 将配制好的溶液倾入圆底烧瓶中, 并放置到与冷凝器连接的微波炉中. 使用 100% 的火力 (2.45GHz , 850W) 加热约 1min, 沸腾后换成 30% 的火力连续加热 20min, 之后改为常规带磁搅拌的电加热沸腾回流约 20h, 沉淀过滤、水洗并干燥, 所得粉体使用 XRD 测定物相, TEM 观测粒子的形貌及尺寸.

收稿日期: 1999-09-07, 收到修改稿日期: 1999-10-26

作者简介: 贾振斌 (1962-), 男, 博士, 讲师.

3 结果和讨论

3.1 H^+ 和 OH^- 离子浓度对反应速率的影响

图 1(a) 给出了溶液经微波加热 20min 和常规加热 20h 后所得沉淀的 TEM 照片. 可以看出, 粒子为准球形纳米颗粒, 粉体经 XRD 物相鉴定为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 没有其它物相存在. 如在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中添加 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸, 实验发现不仅初沉淀的出现时间明显缩短, 而且生成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面光滑、粒径有所减小见图 1(b). $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶, pH=7 时, 采用常规电加热回流 7 天, 所得沉淀中仍有少量铁黄存在. 采用微波加热后, 完全相转达化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的时间明显缩短, 图 1(c) 和 (d) 分别给出了 pH=5 和 7 时, $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$, 在微波加热 30min、常规电加热 40h 后, 所得沉淀的 TEM 照片. 可以看出, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子不仅由酸性条件下的准球形改变为立方形和梭形, 而且颗粒尺寸有所增加, 但仍在 100nm 左右.

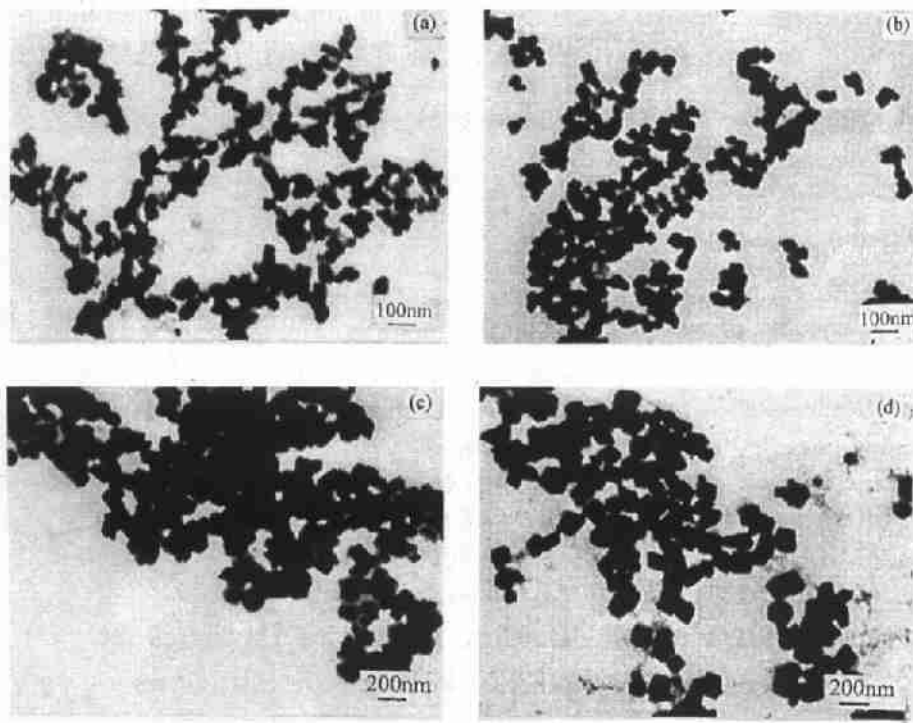


图 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders obtained in different conditions

(a) Microwave-heat 20min, electric heat 20h; (b) $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, microwave-heat 20min, electric heat 20h, (c) pH=5, microwave-heat 30min, electric heat 40h, (d) pH=7, microwave-heat 30min, electric heat 40h

上述结果看出, H^+ 和 Na^+ 离子可以显著加速 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的水解速率. 这是因为反应温度对其水解速率有着明显的影响, 反应温度越高水解速率越快. 当反应物中有大量小分子量的无机离子存在时, 如 H^+ 和 Na^+ 等, 可以与微波 2.45GHz 有效耦合, 使得反应体系内部产生局部过热, 最高可使水温达 110°C ^[5,6], 反应温度的增加, 加速了晶核的形成及成长.

3.2 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成

超细纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子是实现高密度记录的原料, Matijevic 等^[7,8] 采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ 盐溶液在 NaH_2PO_4 存在下高温 110°C 陈化 6 天制得长轴约 $0.6\mu\text{m}$ 的纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。我们

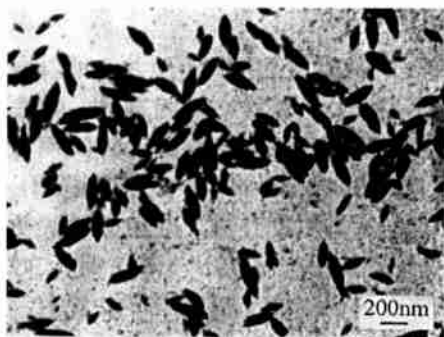


图 2 纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photographs of spindle $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powders

将 Fe^{3+} 盐浓度增至 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 沸腾回流约 70h, 同样制得了长轴约为 $0.5\mu\text{m}$ 的均匀 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒^[9]。如将 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ 盐溶液在 NaH_2PO_4 存在下, 改用微波加热沸腾回流约 150min, 所得沉淀的 TEM 照片如图 2 所示。与常规加热比较, 不仅反应时间大大缩短, 而且所得纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子尺寸明显减小, 长轴平均约 100nm。

4 结论

1. 利用微波诱导加热可加速 Fe^{3+} 盐的水解速率, 制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子粒径小, 分布均匀。
2. 在一定范围内, 小分子量的无机离子如 H^+ 、 OH^- 和 Na^+ 等可使反应速率明显增加。

参考文献:

- [1] Kan Shihai, Yu San, Peng Xiaogang, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **178**: 673-680.
- [2] 张玉亭, 王寅生, 姜继森等. 科学通报, 1985, **30**: 1160-1162.
- [3] 魏 雨, 刘晓林, 郑学忠. 物理化学学报, 1996, **12** (6): 551-554.
- [4] Sugimoto T, Sakata K. *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **152**: 587-591.
- [5] Michael D, Mingos P, Baghurst D V. *Chem. Soc. Rev.*, 1991, **20**: 1-9.
- [6] Buffer C R. *Lindstrom. Microwave World*, 1988, **9**: 10-12.
- [7] Ozaki M, Kratochvil S, Matijevic E. *J. Colloid Interface Sci.*, 1984, **102**: 146-148.
- [8] Morales M P, Gonzalez-Carreno T, Serna C J. *J. Mater Res.*, 1992, **7** (9): 2538-2542.
- [9] 魏 雨, 贺会兰, 郑学忠. 应用科学学报, 1997, **15** (4): 494-496.

Preparation of Ultrafine Hematite Particles by Microwave Heating of Ferric Salt Solutions

JIA Zhen-Bin¹, WEI Yu¹, WANG Hong-Min²

(1. Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China; 2. Department of Chemistry, Cangzhou Teachers' College, Cangzhou 061001, China)

Abstract: Nanometer-sized quasicubic and spindle $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles were prepared by microwave heating from $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ salts solution. The obtained $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles have smaller sizes and uniform distribution by contrast with conventional heating. Inorganic ions such as H^+ , OH^- and Na^+ , can obviously affect the precipitating rate of spindle $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and accelerate the hydrolysis of ferric ions.

Key words microwave heating; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; nanoparticles