

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶两步法水热制备均分散针形铁红胶粒*

赵建路

(石家庄教育学院化学系 石家庄 050031)

魏 雨 姜玉敏

(河北师范大学化学系 石家庄 050016)

摘 要

本文以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶为初始物,研究了成核温度、pH 值以及 Sn^{4+} 离子对水热合成针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子形貌的影响. 实验证明,一定浓度的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶先在 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 成核,而后加入晶体成长剂,并调节 pH 值后入釜在 $150\sim 170^\circ\text{C}$,短时间可转化为均匀针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子. 解决了实验结果重现性差这一关键问题. 使用 TEM 及 XRD 对结果进行了表征.

关键词 铁红, 针形粒子, 制备, $\text{Fe}(\text{OH})_3$

分类号 T 27

1 引言

由 Fe^{3+} 盐或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶直接制备针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子,不但省略了针形铁黄高温煅烧步骤,而且制得的针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子表面光滑、无枝叉、无孔洞、颗粒大小均匀. 是磁记录介质、特种陶瓷的理想材料. Matsunoto 等^[1]早在八十年代初就制备出了针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,而后 Arndt 等^[2,3]对其制备条件进行了改进,使得针形粒子的尺寸有所减小. 但由于针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的成长受到多种因素的影响,导致实验结果的重现性极差,严重阻碍了该工艺的发展. 我们近期对该制备工艺进行了较深入的研究^[4,5],发现以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶为初始物,以有机磷酸为晶体成长剂时,升温速度对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的形貌有明显的影响.

本文报道了一种两步法制备针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的新方法. 研究了成核温度、pH 及外加金属离子 Sn^{4+} 对针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌及大小的影响. 不但实验结果重现性较好,而且可控制最终粒子的大小,为进一步工业化生产提供了基础实验数据.

2 实验方法

2.1 试样的制备

将一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于去离子水中,用 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 为 7.5~7.8,而后将该悬浮液加热到 60°C 过滤、水洗. 滤饼重新分散到水中,使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浓度约为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,并用 5% 的 NaOH 溶液调节到一定的 pH 值,在搅拌下, $50\sim 80^\circ\text{C}$ 老化 2h,之

* 1997-12-05 收到初稿, 1998-01-04 收到修改稿

河北省自然科学基金资助项目 (296168)

后加入 1-羟基亚乙基-1,1'-二膦酸 (HEDP), 使其浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 并加碱调至 pH 值与老化前相同, 倾入带搅拌的不锈钢高压釜中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 170°C 后, 保温 1.5h 停止加热, 待反应釜降至室温后, 取出反应液过滤、水洗, 所得沉淀于 80°C 干燥备用。

2.2 试样的表征

对制备的所有样品, 使用粉末 XRD(D/max-rA, CuK α , 40kV, 20mA) 鉴定物相. 取少量样品重新分散于水中, 制样并干燥后, 用 TEM(日立, H-600, 加速电压 100kV) 观测粒子的形貌及大小。

3 结果与讨论

3.1 初始物 pH 值对针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形貌的影响

为了观察初始物的 pH 值对最终 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的形貌的影响, $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶 pH 值分别为 9、10、11.3 和 12 时, 50°C 釜外老化成核 2h, 此时, 由于部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 已转化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶核, pH 值已有所降低, 再加入酸性较强的晶体成长剂 HEDP, 使其浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以, 入釜前 pH 值需重新调至老化前的数值, 这时获得产物的 TEM 照片如图 1 所示。

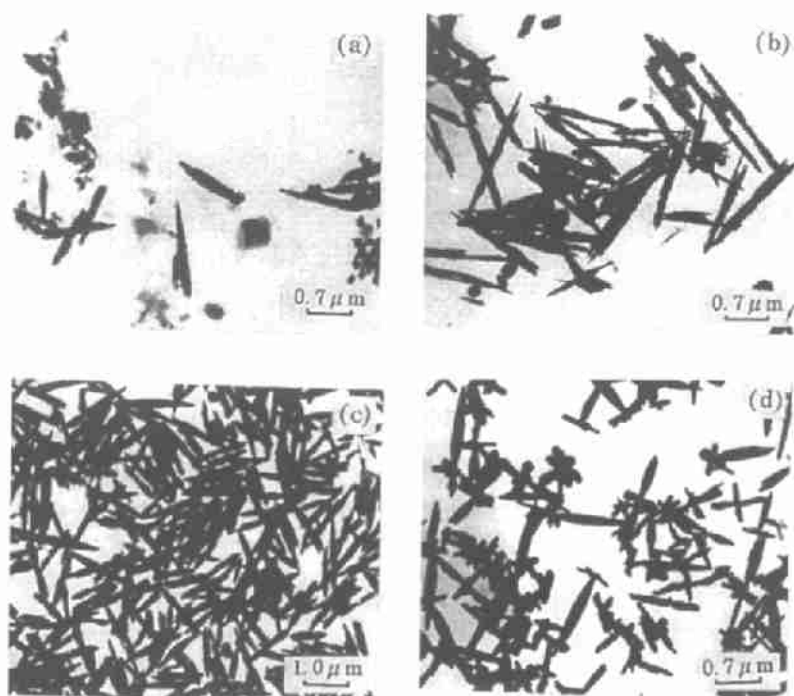


图 1 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶在 50°C 时老化和入釜的 pH 值分别为 9、10、11.3 和 12 时所得产物的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles obtained from $\text{Fe}(\text{OH})_3=0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, aging temperature 50°C and (a) pH=9, (b) pH=10, (c) pH=11.3, (d) pH=12 respectively

由图 1 可以看出, 当老化和入釜的 pH 值为 9 和 12 时, 所得针形粒子的均一性较差, 而

pH 值为 10 和 11.3 时, 得到的针形粒子均一性较好. 通过比较不难发现 pH=10 时, 虽能得到高轴比的针形粒子, 但粒子多数为孪晶, 且有少量球形粒子存在. 只有在 pH=11.3 时, 获得的针形粒子均一性最好, 无聚集现象. XRD 图谱 (如图 2) 证明为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2 成核温度对针形粒子的影响

当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 图 3 示出了 pH 值为 10 和 11.3 时, 釜外成核温度分别为 60、70 和 80°C , 成核时间为 2h 时, 产物的 TEM 照片. 当 pH=10 时, 60、70 和 80°C 成核均可获得针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, 70°C 成核不但可得到高轴比相对均一的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子, 而且聚集体明显减少, pH 为 11.3 时, 60、70 和 80°C 成核与 50°C 成核 (图 1(c)) 比较, 所得针形粒子均一性不仅有所下降, 而且当成核温度为 70 和 80°C 时, 仅得到椭球和球形粒子 (未给出照片). 这说明 pH 值和成核温度对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶的相转化起着主导作用. 随着 pH 值及成核温

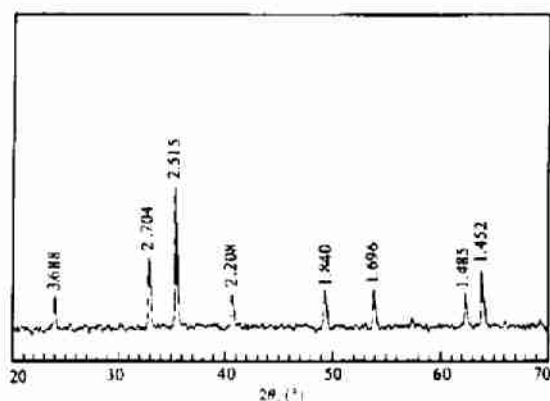


图 2 图 1 中样品 (c) 的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of sample (c) in Fig.1

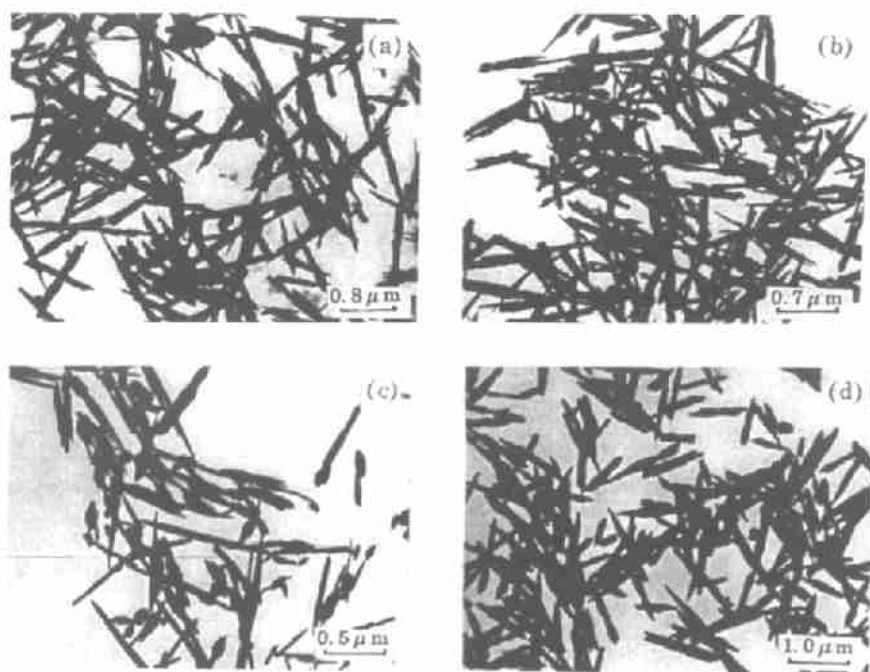


图 3 不同 pH 值和成核温度对针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形貌的影响

Fig. 3 Effects of different pH and aging temperature on morphologies of acicular $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles
Aging temperature and pH: (a) $T=60^\circ\text{C}$, pH=10; (b) $T=70^\circ\text{C}$, pH=10; (c) $T=80^\circ\text{C}$, pH=10; (d) $T=60^\circ\text{C}$, pH=11.3 respectively

度的提高, 在成核阶段, 不仅生成了大量晶核, 而且晶核逐渐长大, 以至于在入釜后晶体成

长剂无法诱导其长成针形. 所以, 要想获得理想的针形粒子, 选择合适的 pH 及成核温度尤为重要.

3.3 Sn^{4+} 浓度对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子形貌及大小的影响

Arndt^[2] 已证明在制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶时, 加入微量 SnCl_4 可增加晶核数量, 使得最终粒子尺寸减小. 最近我们^[6] 采用水热法在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶中加入 Sn^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属离子, 成功地制备出了粒径为几十纳米的准球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 胶粒. 在制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶时, 加入不同浓度的 Sn^{4+} 离子, 当 $\text{pH}=11.3$ 、温度为 50°C 、釜外成核 2h, 所得结果如图 4 所示. 可以看出, 随着 Sn^{4+} 离子浓度由 $5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 针形粒子逐渐减小, 当 Sn^{4+} 浓度为 $5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 仅得到椭球形粒子, 没有获得纳米针形粒子. 这可能与成核和相转化速度过快有关.

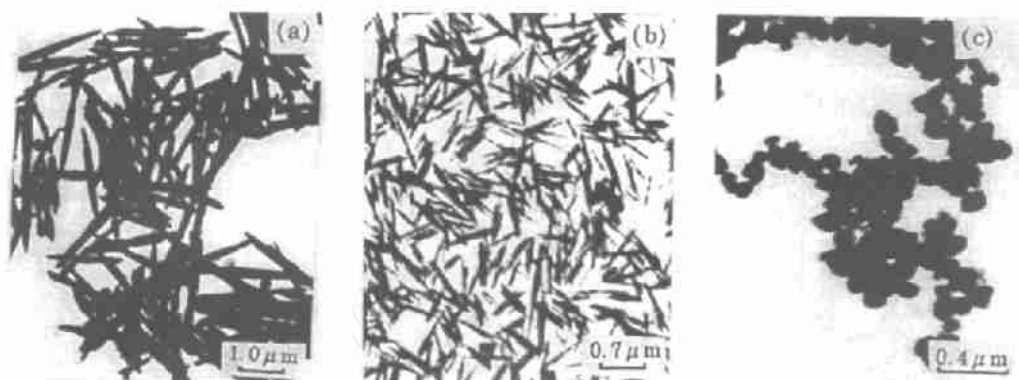


图 4 Sn^{4+} 离子浓度对针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子形貌的影响

Fig. 4 Effect of concentration of Sn^{4+} ions on morphologies of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles

(a) $[\text{Sn}^{4+}]=5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $[\text{Sn}^{4+}]=1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $[\text{Sn}^{4+}]=5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

4 结论

1. 新制备的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶, 在 pH 为 10~11.3 时, 釜外成核一定时间, 而后加入晶体成长剂 HEDP, 重新调节 pH 值, 入釜升温到 170°C 后 1.5h, 可获得相对均一的针形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子.
2. 当 $\text{pH}=10$, 70°C 成核可获得高轴比的粒子. $\text{pH}=11.3$, 成核温度为 50°C 时, 可获得均一性较好的针形粒子.
3. 当凝胶浓度为 $0.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加入 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Sn^{4+} 离子, 可获得长轴为 $0.7\mu\text{m}$, 轴比为 10.5 的针形粒了.
4. 当实验条件相对固定时, 实验结果重现较好.

参 考 文 献

- 1 Matsumoto S, Koga T, Kukai K. USP 4202871
- 2 Amdt V. *IEEE TRANS. MAGN.*, 1988, **MAG-24**: 1796-1797

- 3 Subrt J, Stengl V. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**: 836-838
- 4 魏 雨, 郑学忠, 刘晓林等. 科学通报, 1996, **41** (4): 315-317
- 5 魏 雨, 郑学忠, 邵素霞等. 应用科学学报, 1997, **15** (2): 242-248
- 6 郑学忠, 刘晓林, 赵建路等. 功能材料, 1997, **28** (6): 607-608

Preparation of Uniform Acicular Hematite Particles by Two Steps Hydrothermal Method from $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Gel

ZHAO Jian-Lu

(Department of Chemistry, Shijiazhuang Education College Shijiazhuang 050031 China)

WEI Yu JIANG Yu-Min

(Department of Chemistry, Hibi Normal University Shijiazhuang 050016 China)

Abstract

Uniform acicular hematite particles were prepared by two steps hydrothermal method from $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel. The effect of nucleating temperature, pH and Sn^{4+} ions on the morphologies of hematite particles was studied. The experiments showed that uniform acicular particles can be obtained. First the suspension of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aged at $50\sim 80^\circ\text{C}$ for 2h, crystal growing agent was then added, and put into a stainless steel autoclave with stirring at $150\sim 170^\circ\text{C}$ for 1.5h. The key problem of the poor repeatability of experimental result was solved. The results were characterized by TEM and XRD.

Key words hematite, acicular particles, preparation, $\text{Fe}(\text{OH})_3$