

非晶态 γ -FeOOH 液相合成纳米级 γ -Fe₂O₃ 粉体的历程研究

孟 哲^{a, b} 贾振斌^b 魏 雨^{*, b}

(^a 河北邢台学院化学系 邢台 054001)

(^b 河北师范大学化学学院 石家庄 050016)

摘要 以非晶态 γ -FeOOH 为前驱物的弱酸性悬浮液,液相快速合成粒径小于 25 nm、准球形、高纯度 γ -Fe₂O₃ 粉体. 结合 XRD, FTIR, TEM, TG/DTA 和粒度分析等测试手段,对 γ -FeOOH 液相相转化为 γ -Fe₂O₃ 过程中产物的物相、结构及形貌进行了表征. 研究表明,非晶态 γ -FeOOH 属亚稳相,容易向稳定相 γ -Fe₂O₃ 及 α -FeOOH 转化,而 α -FeOOH 在沸腾回流中会自发地转化为 γ -Fe₂O₃.

关键词 纳米粒子,结构,相转化,前驱物

Research on the Mechanism of the Formation of Nanoparticle of γ -Fe₂O₃ Powder in Aqueous Solution with Amorphous γ -FeOOH

MENG, Zhe^{a, b} JIA, Zhen-Bin^b WEI, Yu^{*, b}

(^a Department of Chemistry, Xingtai College, Xingtai 054001)

(^b School of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract Ultrafine γ -Fe₂O₃ powder, with spherical shape, high purity and a diameter of less than 25 nm, formed rapidly in weak acid suspension by using amorphous γ -FeOOH as precursor. The phase, structure and shape of the product were characterized by XRD, FTIR, TEM, TG/DTA and size-analysis. It is revealed that amorphous γ -FeOOH is sensitive to heat and transfers to stable γ -Fe₂O₃ and α -FeOOH much easily, while α -FeOOH can spontaneously transfer to γ -Fe₂O₃ under refluxing.

Key words nanoparticle, structure, phase transformation, precursor

纳米级铁红(γ -Fe₂O₃)粉体表面张力大、表面活性高、分散性好,对可见光和红外吸收有强烈影响.因此,在磁性材料、现代陶瓷、催化、颜料、油墨、橡胶、药物、光气敏材料及化妆品等中有着至关重要的作用^[1,2].目前,国内外科技工作者多以 Fe(OH)₃, α -FeOOH 及 γ -FeOOH 为反应前驱物,利用不同的制备方法及在不同晶体生长剂的作用下,已制得了多种粒径及形貌不同的 γ -Fe₂O₃^[3~5],但对于制备均匀、粒径小于 30 nm 铁红(γ -Fe₂O₃)粉体还是有一定困难的.因为作为中间物铁黄在第二阶段的相转化起着速控步的作用,它对相转化为 γ -Fe₂O₃ 胶粒的形貌及粒径分布起着关键作用.因此,研究制备形态和结构优良的铁黄粒子是合成高纯度、超细 γ -Fe₂O₃ 粉体的前提.经过多年的研究,我们已成功地开发出以

亚稳态的 γ -FeOOH 液相合成纳米级均分散 γ -Fe₂O₃ 粉体的生产工艺.该工艺在室温、EDTA 的存在下,以 FeSO₄ 和 NaOH 为原料,氧气氧化制备纯相的非晶态 γ -FeOOH,再以纯相非晶态 γ -FeOOH 为反应前驱物,液相快速合成粒径小于 25 nm、均相、高纯度的 γ -Fe₂O₃ 粉体.

γ -FeOOH 是羟基氧化铁的四种异构体之一,呈现出与 α -FeOOH 极不相同的特性^[6,7].Okamoto 等^[8]研究发现,非晶态 γ -FeOOH 中的 Fe³⁺ 非常容易被过渡金属的二价离子取代形成 Fe_{1-x}M_xO_{1-x}(OH)_{1-x} 化合物,为高纯度和高磁导率软磁铁氧体的合成提供了可能的途径;Ishikawa 等^[9]和 Jimenez 等^[10]分别以 H₂O₂ 为氧化剂,高温 N₂ 保护下,制备出了纯相的非晶态 γ -FeOOH,并进行真空热分解及机械分解,

* E-mail: weiyu@mail.hebtu.edu.cn

Received August 28, 2003; revised and accepted November 5, 2003.

河北省自然科学基金(No. 501115)资助项目.

表明固态 γ -FeOOH 的热稳定性差,易相变为晶形很差的 γ -Fe₂O₃ 粒子。都有为等^[7]研究了 γ -FeOOH 的结构与相变过程,并提出了相应的离子分布模型,合理地解释了相变为结晶不完整 γ -Fe₂O₃ 粒子的实验事实。然而,关于液相 γ -FeOOH 相转化为 γ -Fe₂O₃ 的研究报道较少。本文在弱酸性条件下,采用沸腾回流 γ -FeOOH 悬浮液的方法,快速合成了均分散纳米级 γ -Fe₂O₃ 粒子。并在近期的研究中,利用透射电镜 (TEM)、红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、粒度分布仪等测试技术,跟踪了在不同阶段 γ -FeOOH 液相相转化 γ -Fe₂O₃ 产物期间,物相、结构及型貌的变化。

1 实验部分

1.1 装置

实验采用沸腾回流装置,在 250 mL 玻璃锥形瓶内进行,瓶上装有回流冷凝器。用电磁搅拌及 DM 型内热式玻璃纤维电加热套加热。

1.2 方法

将新制的 γ -FeOOH 悬浮液,调为弱酸性 (pH = 6.8),转入反应器的锥形瓶中, γ -FeOOH 悬浮液在沸腾搅拌下进行相转化。定时取样,抽滤、洗涤,恒温 30 °C 干燥 10 h,留待检测。

1.3 产物结构表征

采用红外光谱仪 (日本岛津 FTIR-8900), KBr 压片 [$m(\text{KBr})/m(\text{样品}) = 50/1$],扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} 。RD/MAX-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪 (日本理学公司),用 Cu 靶,扫描速度为 6 (°/min),扫描范围 10 °~ 75 °。差热分析仪 (美国 Perkin Elmer 1700) 用于测定样品的 TG/DTA 曲线,升温速率为 5 °/min,温度范围 30 ~ 950 °,空气气氛,并且以 Al₂O₃ 作为参照物。透射电镜 (日立 H-600) 用于观测相转化期间产物的形貌及粒径。Z-3000 粒度分布仪,Fe₂O₃ 的折光指数为 2.30,校正系数为 0.1。电子天平 (上海精科电子仪器厂的 FA2004)。

2 结果与讨论

2.1 产物的光谱分析

图 1,图 2 分别给出了非晶态 γ -FeOOH 液相相转化为 γ -Fe₂O₃ 不同阶段下,样品的 XRD 衍射谱图和 IR 光谱。由图 1 可观察,纯相非晶态 γ -FeOOH 的 XRD 衍射无特征吸收,但沸腾回流仅 10 min 时,样品的 XRD 衍射出现较强的特征吸收,与文献^[7,11,12]及标准谱图对照,为 γ -Fe₂O₃ 和 γ -FeOOH 混合物。由图 2,该样品的 IR 谱图观察到纯相 γ -FeOOH 沸腾回流仅 10 min 时,FeOH 群中 OH 面内、面外弯曲振动峰 (975 cm^{-1} 和 931.6 cm^{-1}) 在收缩,伴随而生的是 γ -FeOOH 两个 OH 的特征吸收峰 (893.2, 796.5 cm^{-1}) 急剧增加,同时 Fe—O 伸缩振动峰 (482.2 cm^{-1}) 分裂为 γ -Fe₂O₃ 的两个特征峰 (578, 478 cm^{-1}) (其中 1124.6 cm^{-1} 或 1128 cm^{-1} 均为 SO₄²⁻ 的红外吸收)。随着沸腾回流时间延长至 90 min,样品的 XRD 衍射 (图

1) 和 IR 光谱 (图 2) 与文献^[7,12]及标准谱图对照为纯相的 γ -Fe₂O₃。

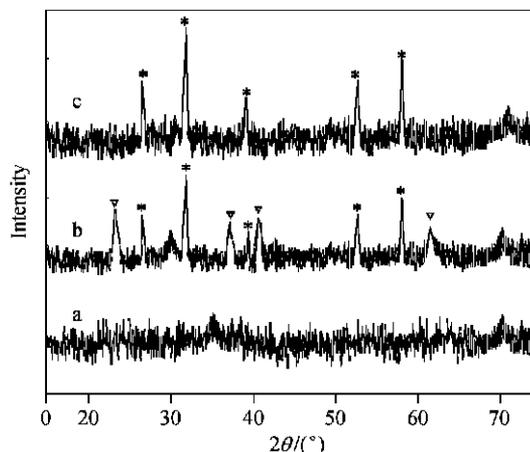


图 1 γ -FeOOH 液相相转化为 γ -Fe₂O₃ 不同阶段下产物的 XRD 衍射谱图

Figure 1 XRD patterns of products of liquid-phase transformation of γ -FeOOH to γ -Fe₂O₃ at different time

▽ — γ -FeOOH; * — γ -Fe₂O₃; a — γ -FeOOH; b — 10 min; c — 90 min

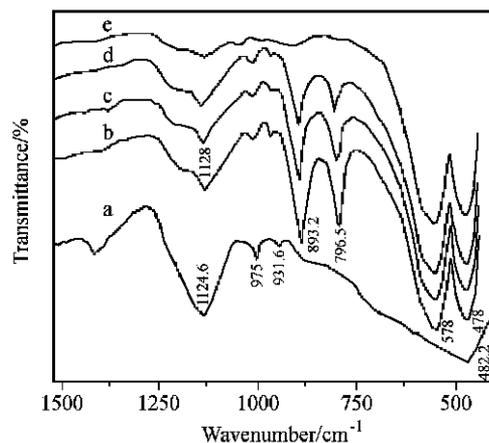
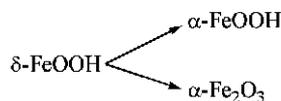


图 2 γ -FeOOH 液相相转化为 γ -Fe₂O₃ 不同阶段下产物的红外谱图

Figure 2 IR spectra of products of liquid-phase transformation of γ -FeOOH to γ -Fe₂O₃ at different time

a — γ -FeOOH; b — 10 min; c — 30 min; d — 50 min; e — 90 min

由以上分析表明,在弱酸性条件下,随着 γ -FeOOH 的溶解,两种物相的晶种同时出现。即:



从结构上分析,无规则六方密堆积结构的 γ -FeOOH,对热的敏感性导致其无规则的晶系结构趋于向稳定的正交晶系结构的 γ -Fe₂O₃ 及 γ -FeOOH 转化更为容易。但因部分途径

FeOOH 而延长相转化时间,由于 γ -Fe₂O₃ 较 γ -FeOOH 在热力学上更稳定,所以 γ -FeOOH 在沸腾回流中会自发地溶解再结晶为 α -Fe₂O₃,这可从以上的 XRD 衍射光谱及 IR 光谱得到证实.如果加入催化剂,则可有效抑制 γ -FeOOH 的含量,大大缩短相转化的时间.

2.2 产物的 TEM 分析

图 3 为对应图 1 及图 2 不同阶段下产物的 TEM 照片.

图 3(a) 为片状堆积的纯相非晶态 γ -FeOOH;沸腾回流 10 min 时,从图 3(b) 可清楚地看出,大部分非晶态 γ -FeOOH 已直接相转化为球状 α -Fe₂O₃ 粒子,而部分非晶态 γ -FeOOH 转化成了针状的 γ -FeOOH 粒子.在针状的 γ -FeOOH 微晶上出现了很多团聚的小球(看似有许多小孔),即为 α -Fe₂O₃ 的晶种.当针断裂后,被解体的小球(α -Fe₂O₃ 晶种)迅速团聚,长大成为 α -Fe₂O₃ 的粒子.反应至 90 min 时,图 3(d) 呈现出了均匀粒径为 23 nm 的准球形 α -Fe₂O₃ 粒子.由 Z-3000 型粒度分布仪测定,得出粉末粒度的分布结果,如图 4 所示.从上述实验结果可知,利用该法可以快速、简便地制得单分散、均匀且粒径小于 25 nm 的球形 α -Fe₂O₃ 粒子.

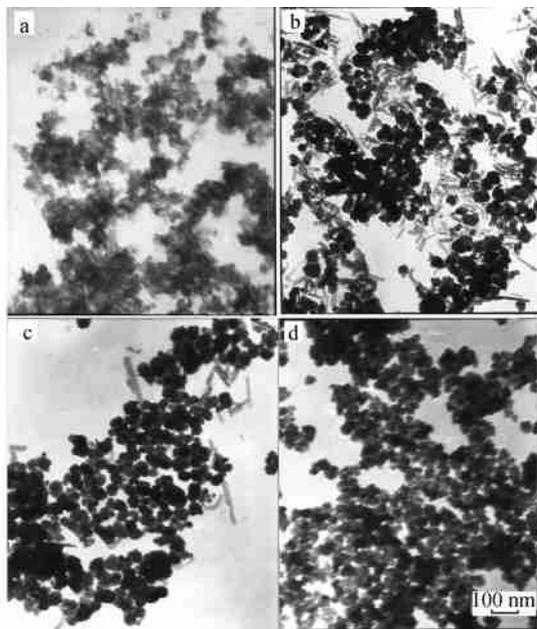


图 3 γ -FeOOH 液相相转化为 α -Fe₂O₃ 的 TEM 照片

Figure 3 TEM micrographs of products of liquid-phase transformation of γ -FeOOH to α -Fe₂O₃ at different time
a— γ -FeOOH; b—10 min; c—30 min; d—90 min

2.3 产物的纯度分析

通过 TG/DTA 热分析曲线亦可进一步印证相转化最终产物 α -Fe₂O₃ 的纯度.从图 5 相转化最终产物 α -Fe₂O₃ 的 TG/DTA 曲线表明升温过程中均无相变.样品 α -Fe₂O₃ 的 DTA 曲线在 170 和 660 附近有两个明显的吸热峰,相应的 TG 曲线近似为两个失重的台阶.由此认为影响 α -Fe₂O₃ 纯度的因素为水,包括表面吸附水(170)和结构水(660).因 γ -FeOOH 直接相转化为 α -Fe₂O₃ 的粒子表面晶化的不完美^[7],

又因生成的为纳米颗粒,这样就使 α -Fe₂O₃ 粒子有较大的比表面和较高的表面能,更易吸附水.除吸附水外,结构水为影响其纯度的主要因素,如图 5 的 TG/DTA 曲线在 660 附近的失重台阶. Kandori 等^[13]认为,晶格中的 O²⁻ 可以被 OH⁻ 取代,形成 γ -Fe_{2-x/3}(OH)_xO_{3-x}.从我们在 800 热处理所做的 IR 图谱观察,3400 cm⁻¹ 处有 OH 伸缩振动吸收峰,证实了这一现象.其失水过程可表示为:

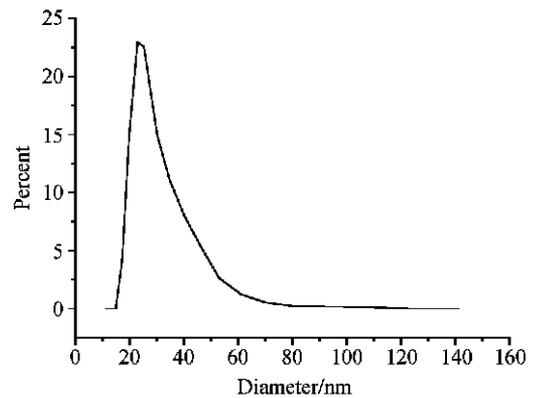
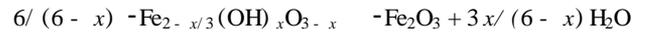


图 4 α -Fe₂O₃ 粉末粒度分布曲线

Figure 4 The curve of size distribution of α -Fe₂O₃

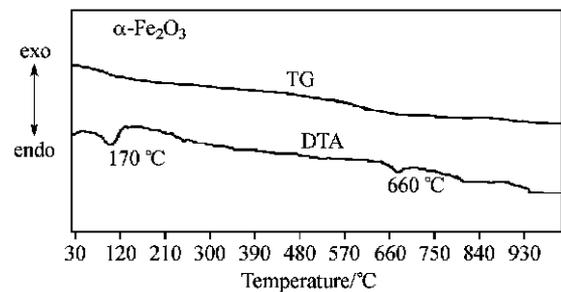


图 5 在空气气氛中 α -Fe₂O₃ 粉末的 TG/DTA 曲线

Figure 5 TG/DTA curves of α -Fe₂O₃ in air

3 结论

通过以上的分析,认为纯相非晶态 γ -FeOOH 液相相转化为 α -Fe₂O₃ 的反应历程为:



对于反应历程(1)无法观察 γ -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ 的瞬间相变过程;而对于 γ -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ 的相变过程观察得比较清楚,我们认为可以用 Naono 等^[14]提出的 α -Fe₂O₃ 在 γ -FeOOH 机体中成核生长模型来解释.大量的实验表明以非

晶态 γ -FeOOH 为反应前驱物,液相相转化合成高纯度、均分散、粒径小于 30 nm 的超细 γ -Fe₂O₃ 粉体是目前简便、快速、较为理想的方法.

References

- 1 Cai, S.-Z.; Mou, J.-M.; Zhang, L.-D. *Acta Phys. Sinica* **1992**, *41*(10), 1620 (in Chinese).
(蔡树芝, 牟季美, 张立德, 物理学报, **1992**, *41*(10), 1620.)
- 2 Henglein, A. *J. Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861.
- 3 Wei, Y.; Zheng, X.-Z.; Liu, X.-L.; Lu, P. *Chin. Sci. Bull.* **1996**, *41*(4), 315 (in Chinese).
(魏雨, 郑学忠, 刘晓林, 鹿平, 科学通报, **1996**, *41*(4), 315.)
- 4 Han, S.-H.; Zhang, Y.; Peng, X.-G.; Li, S.-T.; Xiao, L.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **1993**, *14*(7), 1013 (in Chinese).
(阚世海, 张岩, 彭笑刚, 李守田, 肖良质, 高等学校化学学报, **1993**, *14*(7), 1013.)
- 5 Shen, X.-H.; Gao, H.-C. *Chemistry* **1995**, *11*, 7 (in Chinese).
(沈兴海, 高宏成, 化学通报, **1995**, *11*, 7.)
- 6 Simpson, A. W. *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*(3), 1203.
- 7 Du, Y.-W.; Zhang, Y.-C.; Jiao, H.-Z.; Lu, H.-X.; Li, Z.-Y.; Gu, B.-X. *Acta Phys. Sinica* **1979**, *28*(6), 773 (in Chinese).
(都有为, 张毓昌, 焦洪震, 陆怀先, 李正宇, 顾本喜, 物理学报, **1979**, *28*(6), 773.)
- 8 Okamoto, S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, *51*(10), 594.
- 9 Ishikawa, T.; Yasukawa, A.; Kandori, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*(17), 2567.
- 10 Jim éez Mateos, J. M.; Mac ías, M.; Morales, J.; Tirado, J. L. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 5207.
- 11 Jim éez Mateos, J. M.; Morales, J.; Tirado, J. L. *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, *5*, 1925.
- 12 Cornell, M. R.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides*, Cambridge Press, New York, **1996**, pp. 127~135.
- 13 Kandori, K.; Kawashima, Y.; Ishikawa, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2241.
- 14 Naono, H.; Nakai, K.; Sueyoshi, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *120*(2), 439.

(A0308285 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)