

# 均匀 $\alpha$ -氧化铁纳米粒子的制备及表征\*

严 新 朱雪梅 吴俊方 曹文辉 何建玲 徐为勃

(盐城工学院 化学工程系 江苏 盐城 224003)

**摘 要** 纳米粒子的制备已成为当今的研究热点,而  $\alpha$ -氧化铁纳米粒子由于其独特的性能与广泛的应用,引起了多方面的关注。分别采用均匀沉淀法和强迫水解法来制备氧化铁纳米粒子,用 XRD 谱图和 TEM 电镜进行表征,并探讨了这两种制备方法及反应温度、反应时间等对产率及晶体粒度的影响。

**关键词**  $\alpha$ -氧化铁纳米粒子;制备;均匀沉淀法;水解法

**中图分类号** TQ138.11 **文献标识码** A **文章编号** 1671-532X(2002)02-0050-03

纳米粒子是由数目极少的原子或分子组成的原子群或分子群。它的尺寸大于原子簇(cluster)而小于通常的微粉(fine particle),一般在 1~100 nm 之间。纳米粒子具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应以及量子隧道效应,与常规颗粒性材料相比,纳米材料具有许多优异的力学、电学、磁学、热学、光学、超导性能等特性<sup>[1]</sup>。它在国防、电子、化工、冶金、轻工、航空、陶瓷、医药等领域具有重要的应用价值。

纳米氧化铁由于其独特的性质和用途,倍受人们注目。它可以作为磁性材料应用于高密度化记录<sup>[2]</sup>。同时它还是 20 世纪 80 年代兴起的新型传感器材料,具有较强的敏感性能,而且不需要掺杂贵金属;另外,它在医学上还可用于“靶向给药”,在诸如催化、功能陶瓷、光气敏材料、透明颗粒磁性材料诸多领域有着广泛和潜在的应用。

有关制备  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的方法目前已有许多种,如强迫水解法<sup>[3]</sup>、水热法、凝胶溶胶法等。这些制备方法中,用 Fe<sup>3+</sup> 盐溶液强迫水解的工艺最为简单,但是要求反应物浓度在 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 以下,温度控制在 100℃ 左右,陈化时间约 90 h,才能完全转化为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。时间很长,产量却很少。而常规的水热法,常常需进行热处理。传统的沉淀法是在金属盐溶液中加入沉淀剂,再将产生的沉淀进行热处理。这种方法操作简单,但易

引入杂质,而且制得的粒子不均匀,粒径较大。

本文采用了一种新的方法——均匀沉淀法,向 Fe<sup>3+</sup> 盐溶液中加入均匀沉淀剂,通过控制温度来控制沉淀剂的生成速度,获得了粒度均匀、纯度高的纳米粒子,与文献中氧化铁纳米粒子的制备方法相比,我们有如下改进:

(1) 提高了反应物 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 浓度;

(2) 简化了实验条件;

(3) 大大地提高了反应的产率,使本实验适合工业化生产。

## 1 实验

实验中所用一切玻璃器皿均经严格清洗,先用铬酸洗液浸泡数时,用水冲洗后,再用 10% 的 HNO<sub>3</sub> 液浸泡 24 h,然后依次用自来水、去离子水、二次蒸馏水各自洗 3 遍以上。

分别配制溶液 A(0.20 mol·L<sup>-1</sup> Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液)和溶液 B(0.20 mol·L<sup>-1</sup> Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0.10 mol·L<sup>-1</sup> CCl(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶液),用 0.22 μm 的滤纸过滤,以除去溶液中可能存在的粒子性杂质。油浴加热,恒温陈化一定时间,用流动冰水冷却以终止反应,并尽快地离心分离出沉淀。再用 1 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>、1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 二次水反复洗涤沉淀,离心,真空干燥,即得样品。所得样品以 XRD 鉴定其成份,用 TEM 电镜检查其粒径。

\* 收稿日期 2001-12-05

作者简介:严新(1966-),女,福建仙游县人,盐城工学院讲师,硕士,主要从事纳米材料研究。

2 结果与讨论

2.1 均匀沉淀法的反应机理

颗粒从液相中析出由两个过程构成,一是核的形成过程,称为成核过程,二是核的生长过程。当成核速率小于生长速率时,有利于生成大而少的粗粒子,当成核速率大于生长速率时,有利于粒径小的颗粒的生成。因此,为了获得纳米级粒子,必须保证成核速率大于生长速率。

向金属盐溶液中直接添加沉淀剂,若沉淀剂与溶液不能充分混合,局部浓度过高,会使析出的粒子大小不等。如果在溶液中加入一种物质,它不能直接与溶液发生反应,析出固体,但在一定的条件下,它可以通过化学反应缓慢而均匀地释放出沉淀剂,释放出的沉淀剂分布在溶液的各个部分,避免了浓度不均匀的现象,如果再控制好它的生成速度,就可以使过饱和度控制在适当的范围内,从而控制粒子的成核速率和生长速率,获得粒度均匀、纯度高的纳米粒子。

实验以尿素为均匀沉淀剂,它不能直接与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 反应,但它在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右会发生水解,可以缓慢电离出沉淀剂 $\text{OH}^-$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ :

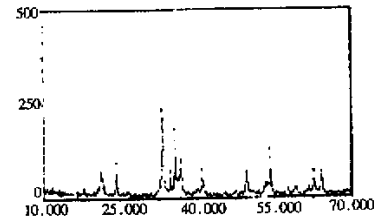
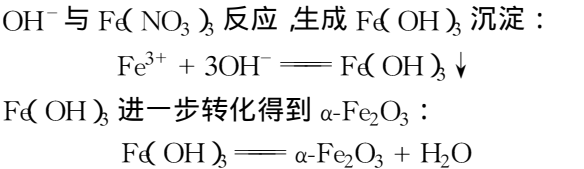
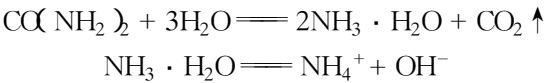


图 1 实验 C-2(水解法)产品的 XRD 谱图  
Fig.1 X-ray diffraction patterns of sample C-2

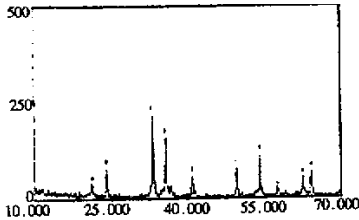


图 2 实验 C-10(沉淀法)产品的 XRD 谱图  
Fig.2 X-ray diffraction patterns of sample C-10

2.2 产品的 XRD 谱图

两种产品的 XRD 谱图与 JCPDS 卡中的三方晶系 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 标准图谱数据对照,均符合较好。说明产品为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。

2.3 实验方法对产物的产率和晶面粒度的影响

表 1 水解法对产物的产率和晶面粒度的影响

Table 1 Conditions for the preparation of hematite particles by hydrolysis

实验编号	陈化温度/ $^\circ\text{C}$	反应物浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	陈化时间/h	产率/%	晶面粒度/nm		
					{012}	{104}	{110}
C-1	97	0.2	8.5	33.75	23.9	20.9	26.9
C-2	99	0.2	8.5	36.70	19.1	20.9	21.5
C-3	96	0.2	5.0	21.25			

表 2 均匀沉淀法对产物的产率和晶面粒度的影响

Table 2 Conditions for the preparation of hematite particles by homogeneous precipitation

实验编号	陈化温度/ $^\circ\text{C}$	反应物浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	陈化时间/h	产率/%	晶面粒度/nm		
					{012}	{104}	{110}
C-4	98	0.2+0.1	8.3	56.25	19.1	20.9	26.9
C-10	99	0.2+0.1	8.5	58.75	23.9	20.9	26.9
C-12	98	0.2+0.1	8.0	50.00	23.9	20.9	17.9

由表 1、2 可知,均匀沉淀法比水解法制得产物的产率要高。

2.4 不同的反应条件对产物产率、晶面粒度均有影响

一定的影响

用同一实验方法(水解法),保持反应物的浓度( $c(\text{Fe}^{3+})=0.20\text{ mol/L}$ )和陈化时间(8.5 h)不

变,改变陈化温度进行实验。结果由表 3 可知,改变温度对产物的产率影响不大,但是提高温度后{012}{110}晶面粒度却减小。

表 3 反应液的温度对产率、晶面粒度的影响  
Table 3 Mean size and yield of the hematite particles by aging at different temperature

实验代号	陈化温度/℃	产率/%	晶面粒度/nm		
			{012}	{104}	{110}
C-2	95	31.75	23.9	20.9	26.9
C-5	99	36.70	19.1	20.9	21.5

采用均匀沉淀法,保持反应浓度( $\text{Fe}^{3+}=0.20\text{ mol/L}$ , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2=0.10\text{ mol/L}$ ) ,陈化温度( $T=98\text{ }^\circ\text{C}$ )恒定,改变陈化时间进行实验,结果由表 4 可知,在固定其它条件下,延长陈化时间,产物的产率相应得到提高,{012}晶面粒度增大,而{110}晶面粒度却减小。

表 4 反应时间对产率、晶面粒度的影响  
Table 4 Mean size and yield of the hematite particles by aging at different time

实验代号	陈化时间/h	产率/%	晶面粒度/nm		
			{012}	{104}	{110}
C-3	7.5	41.25			
C-12	8.0	50.0	23.9	20.9	17.9
C-4	8.5	56.25	19.1	20.9	26.9

2.5 产品的 TEM 电镜照片

从产品的 TEM 电镜照片来看,产品为球形,C-2(水解法)粒径约为 20 nm 左右,C-10(沉淀法)

粒径约为 24 nm 左右,比较均匀。

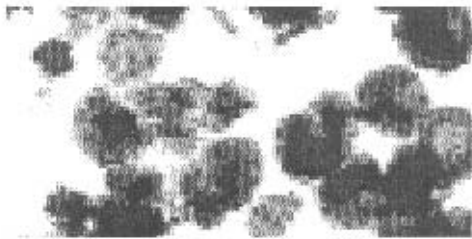


图 3 实验 C-2(水解法)产品的 TEM 电镜照片  
Fig.3 TEM of x-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles obtained by hydrolysis(C-2)



图 4 实验 C-10(沉淀法)产品的 TEM 电镜照片  
Fig.4 TEM of x-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles prepared by homogeneous precipitation(C-10)

3 结论

(1)用均匀沉淀法制备氧化铁纳米粒子是可行的,和水解法比较,均匀沉淀法的粒子成长较快,要达到所需的粒径时间较短,而且粒子的均匀程度、产率均高于水解法。

(2)本实验原料易得,制备工艺简单,产品纯度高,性能好,且易于工业化生产。

参考文献:

[1] 严东生.材料新星:纳米材料科学[M].长沙:湖南科学技术出版社,1996.  
[2] 任福民,曾桓兴.强迫水解法制备纺锤形  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  微粒研究[J].科学通报,1991,36(8):627.  
[3] Ozaki M,Kratohvil S E, Matijevic Formation of Monodispersed Spindle-type Hematite Particles[J]. Colloid and Interface Sci,1984,102:146-151.

Preparation and Characterization of Uniform x-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles

YAN Xin ,ZHU Xian-mei ,WU Jun-fang ,CAO Wen-hui ,HE Jian-ling ,XU Wei-bo  
(Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology ,Jiangsu Yancheng 224003 ,China )

**Abstract** :Ultrafine particles will be a most significant material in the 21st century. Monodispersed hematite nanoparticles have a wide use in the world. More and more attention will be drawn to their study. The methods for preparation of ferric hydrous oxide solutions( consisting of particles uniform in shape of narrow size distribution ) are described in detail. The final outcome of the hydrolysis and uniform precipitation process depends on ferric ions , temperature , time of aging , the nature of the anions present etc. In summary , the shape and size of the particles depend on the environmental conditions during the process. The particles are characterized by TEM and XRD. In this experiment , we give some improvement , such as simplified experiment conditions and greatly improve the yield.

**Keywords** :hematite nanoparticles preparation hydrolysis uniform precipitation