

固相法制备氧化铁纳米粒子*

严 新

(盐城工学院 化学工程系,江苏 盐城 224003)

摘 要 采用固相法制备了氧化铁纳米粒子,并对其进行了 XRD 谱图表征,发现产物氧化铁的晶型与灼烧温度及灼烧时间有关,随着灼烧温度的升高和灼烧时间的延长,氧化铁的晶型从 γ 型向 α 型转变。同时讨论了温度、时间等条件对产品粒径、产率等因素的影响。

关键词 α - Fe_2O_3 纳米粒子; γ - Fe_2O_3 纳米粒子;固相法;制备

中图分类号 TQ138.11 **文献标识码** :A **文章编号** :1671-5322(2002)04-0024-03

氧化铁纳米材料由于具有特殊的物理和化学性质,已经成为一种应用最广泛的材料。氧化铁纳米粒子的制备大多采用液相法^[1~4]、还有激光气相法^[5]等,对固相法研究不多^[6]。本文用柠檬酸铁为原料,用固相法合成氧化铁纳米粒子。

1 实验

称取一定量的柠檬酸铁(A.R),在研钵中充分研磨 2 h(注意防尘),再放入马弗炉中灼烧一段时间,冷却后用 D/MAX-III C 型 X 射线粉末衍射仪进行表征。实验条件如表 1 所示,XRD 谱图见图 1(从下到上依次为实验 1~6 的谱图)。

表 1 实验条件

Table 1 Conditions for the experiments

编号	灼烧温度/℃	灼烧时间/h
1	600	4
2	600	5
3	600	6
4	300	5
5	400	5
6	500	5

2 实验结果讨论

2.1 反应机理

柠檬酸铁受热与氧气发生反应:

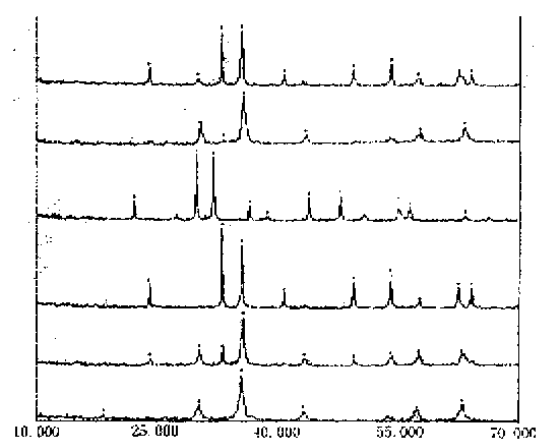


图 1 产品的 XRD 谱图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of samples

通常处于亚稳定状态的 γ - Fe_2O_3 在 400℃ 以上时,晶型就部分地转化为 α - Fe_2O_3 。当温度在 500℃、5 h 以上时,晶型就全部转化为 α - Fe_2O_3 。同样当温度为 600℃,而改变灼烧时间时,其反应趋势仍是由 γ - Fe_2O_3 转化为 α - Fe_2O_3 。只不过是随着灼烧时间的变化而实现晶型的转换。

2.2 实验条件对粒径的影响

2.2.1 时间的影响

先固定灼烧温度为 600℃,改变灼烧时间。根据谱图上的数据,可由谢乐公式 $d = k\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$ 计算出纳米粒子的粒径,每张谱图选取衍射线由强到弱的 4 个峰值进行计算,结果见表 2、表 3。

* 收稿日期:2002-11-16
作者简介:严新(1966-),男,福建仙游县人,盐城工学院化工系讲师,硕士,主要从事纳米材料研究。

表 2 不同灼烧时间对 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒径的影响

Table 2 Size of the sample at every incandescence time		
晶面(hkl)	600℃,3 h	600℃,4 h
220	11.0	13.6
311	10.2	13.8
511	10.9	11.9
440	8.5	12.3
平均值	10.2	12.9

表 3 不同灼烧时间对 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒径的影响

Table 3 Size of the sample at every incandescence time		
晶面	600℃,5 h	600℃,6 h
104	13.7	15.2
110	13.8	15.3
024	11.5	16.0
116	14.7	16.3
平均值	13.4	15.7

根据所得结果,画出 600℃下灼烧不同时间的粒径趋势走向图(见图 2),再结合 JCPDS 卡 33-664 和 39-1346,可知当温度为 600℃,灼烧时间为 3 h 时,所得产品的主体为 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$,其粒径较小。随着灼烧时间的增加,粒径也随之增大,当

达到 4 h 时,基本上是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的混合体。其粒径增幅较大,说明 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转化主要发生在此段时间内。当达到 5 h 时,反应所得产品基本上都是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子,产品较纯,几乎不含其它物质,此时粒径稍有增加,说明此段时间是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 进一步转化完善的阶段。随着反应的继续进行, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米晶体有所长大,当反应时间达到 6 h,纳米粒子的粒径继续增加,产品还是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

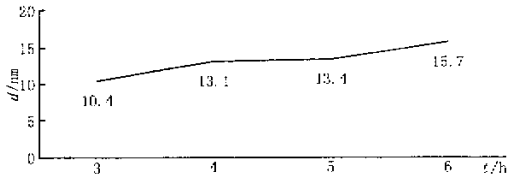


图 2 粒径的趋势走向图
Fig.2 The chart of relation between mean size and incandescence time

2.2.2 温度的影响

当固定灼烧时间,而改变灼烧温度时,做一组对比实验,结果见表 4。

表 4 不同灼烧温度对 $\alpha, \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒径的影响

Table 4 Size of the sample at every incandescence temperature		
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$		$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
晶面(hkl)	400℃,5 h	晶面(hkl) 500℃,5 h 600℃,5 h
220	11.0	104 11.0 13.7
311	10.9	110 10.9 13.8
511	14.9	024 11.5 11.5
440	8.8	116 8.4 14.7
平均值	11.4	平均值 10.45 13.4

根据所得结果,画出不同温度下灼烧 5 h 的粒径趋势走向图(见图 3),当灼烧时间一定,改变灼烧温度时,其粒径缓慢增大,当温度为 400℃时,所得产品主要为 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$,粒径较小,当温度为 500℃时,所得产品为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的纳米粒子的混合体。此时粒径的增幅较小,而当温度为 600℃时,所得产品基本上都是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子,此段粒径的增幅较大,说明 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转变主要就是发生在 500℃~600℃。

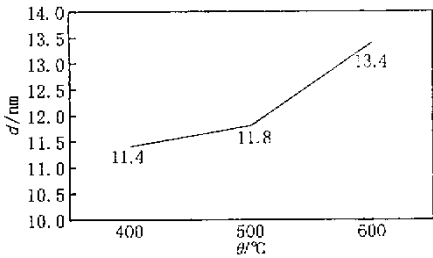


图 3 粒径趋势走向图
Fig.3 The chart of relation between mean size and incandescence temperature

2.3 产率

表 5 不同反应条件下的产量和产率

Table 5 Yield of the sample						
编号	1	2	3	4	5	6
产量/g	1.95	2.01	1.98	2.00	2.05	2.10
产率/%	81.6	84.1	82.8	83.7	85.8	87.9

从表 5 中的结果可知,固相法制备纳米氧化铁,改变反应条件对所得产品的产率影响并不是很大,但对所得产品的类型存在不可忽视的影响。当灼烧温度在 400 ℃ 时,产品以 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为主,温度为 500 ℃ ~ 600 ℃ 时,产品为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物。温度高于 600 ℃ 时,所得产品基本上都是 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。在一定温度下当灼烧时间在 4 h 以下时,产品以 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为主,灼烧时间在 4 ~ 5 h 时,产品为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物,灼烧时间在 5 h 以上时,产品以 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为主。

参考文献：

[1] 张玉亭,王寅生,姜继森,等. 均匀球状 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 胶体粒子的制备[J]. 科学通报,1985,30 :1160 - 1162.
[2] 王光信,陈宗淇,张玉苓,等. 均分散胶体的研究Ⅲ 均分散 Fe_2O_3 粒子的制备[J]. 物理化学学报,1991,7(6) :699 - 702.
[3] Matijevic E,Scheiner P. Ferric Hydrous Oxide Sols Ⅲ Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Chloride}$, - Nitrate, - and perchlorate solution[J]. J. Colloid Interface Soc.,1978,63(3) :509 - 521.
[4] 韩晓斌,黄丽,回峥. 微波水解法制备针形 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子[J]. 无机材料学报,1999,14(4) :669 - 672.
[5] 郭广生,张九岭,高晓云,等. 激光气相法制备 Fe_2O_3 超微粒子[J]. 无机材料学报,1993,8(9) :378 - 381.
[6] 廖莉玲,刘吉平. 固相法合成纳米氧化镁[J]. 精细化工,2001,18(12) :696 - 696.

Preparation by solid phase reaction and Characterization of Iron Oxide Nanometer particles

YAN Xin

(Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology,Jiangsu Yancheng 224003,China)

Abstract In this paper, we have studied on the preparation of iron oxide nanometer particles by solid phase reaction through orthogonal experimental design. The characterization of the iron oxide was carried out from the X - ray powder patterns. It was found that crystal style depend on incandescence temperature and incandescence time.

Keywords hematite ; maghemite - C ; nanometer particles ; solid phase reaction ; preparation

3 总结

用固相法制备 Fe_2O_3 纳米粒子,影响实验结果的因素主要有两个,其一是温度,其二就是灼烧时间。从以上的实验结果,我们可以得出如下结论：

(1) 当一定温度下改变灼烧时间时,纳米粒子的粒径会随时间的增加而增大,反应所得产品会从 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 逐渐转化为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

(2) 当时间不变,而改变灼烧温度时,纳米粒子的粒径也会随温度的升高而增大,反应所得产品同样由 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

(3) 比较两种影响因素,改变反应时间,从 3 ~ 5 h,粒径变化值 $\delta_1 = 15.7 - 10.4 = 5.3 \text{ (nm)}$,而改变反应温度,从 400 ℃ ~ 600 ℃,粒径变化值 $\delta_2 = 13.4 - 11.4 = 2.0 \text{ (nm)}$ 。

用固相法制备 Fe_2O_3 纳米粒子,工艺流程短,设备简单,原料成本低廉,适应工业化生产需要。