

# 水热法制备纳米氧化铁的研究

杨旭,胡波,胡玲

(山东省化工研究院,山东 济南 250014)

**摘要:**对水热法制备纳米氧化铁以及氧化氢氧化铁进行了研究。通过实验制得了多种不同形貌的纳米氧化铁以及纳米氧化氢氧化铁,利用X射线电子衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)对所得产物进行了表征,研究了反应时间、温度对最终产物形貌、粒径的影响,对产物的变化规律进行了总结。

**关键词:**氧化铁;氧化氢氧化铁;水热法

中图分类号:TB383;TQ622.15

文献标识码:A

文章编号:1008-021X(2010)06-0017-03

## Study on Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles

YANG Xu, HU Bo, HU Ling

(Shandong Chemical Industry Research Institute, Jinan 250014, China)

**Abstract:** Multifarious iron oxides with specific shapes were obtained in our experiments, and were investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscope, and scanning electron microscope. It has been researched that the effect of controlling the reaction time, temperature. The changes' tendency of the product's shape was also summarized.

**Key words:** iron oxide; iron oxide-hydrogen; hydrothermal method

### 1 前言

纳米氧化铁具有良好的耐候性、耐光性、磁性并且对紫外线具有良好的吸收和屏蔽作用,可广泛应用于闪光涂料、油墨、塑料、皮革、汽车面漆、电子、高磁记录材料、磁流体、催化剂、以及生物医学过程等方面。目前常用的制备纳米氧化铁方法总体上可分为干法和湿法。湿法包括水热法、强迫水解法、凝胶-溶胶法、微乳液法、沉淀法、胶体化学法等;干法包括微波法、火焰热分解、气相沉积、低温等离子体化学气相沉积法、激光热分解法等。湿法具有原料易得且可直接使用(仅需适当净化处理)、操作简便、粒子可控等特点,因而普遍受到重视,尤其在工业生产中多用此法;干法具有工艺流程短,操作环境好,产品质量高,粒子超细、均匀、分散性好等特点,但其技术难度大,对设备的结构及材质要求高。本文采用水热法进行研究<sup>[1-3]</sup>。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

氯化铁,硝酸铁,硫酸铁,氢氧化钠,乙醇,丙醇,尿素等均为分析纯;去离子水。

D/Max- $\gamma$ A型X射线衍射仪(日本理学);JEM-100CXII型透射电子显微镜(日本电子);S-520扫描电子显微镜(日本日立);聚四氟内衬的自制高压釜。

#### 2.2 实验方法

##### 2.2.1 以 $\text{FeCl}_3$ 为起始物

配制1mol/L  $\text{FeCl}_3$ 溶液,取3mL加水至10mL,加入一定量0.9mol/L NaOH,搅拌30min。加入乙醇回流4h。抽滤,加乙醇分散,装入高压釜,加入对应量的0.5mol/L HCl,180℃水热反应12h。

水热法合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的前驱体是 $\text{FeOOH}$ ,通过使用尿素替代NaOH,并且用丙醇分散,可有效降低体系的电离程度,得到单纯的 $\text{FeOOH}$ 。

##### 2.2.2 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为起始物

配制1mol/L  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,取3mL加水至10mL,加入一定量0.9mol/L NaOH,搅拌30min。加入乙醇回流4h。抽滤,加乙醇分散,装入高压釜,加入对应量的0.5mol/L  $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,180℃水热反应12h。

##### 2.2.3 以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为起始物

收稿日期:2010-03-10

作者简介:杨旭(1982—),山东沂源人,本科,助理工程师,从事有机合成研究。

配制 0.5mol/L  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液,取 3 mL 加水至 10mL,加入一定量 0.9mol/L NaOH,搅拌 30min。加入乙醇回流 4h。抽滤,加乙醇分散,装入高压釜,加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}$ ,180℃ 水热反应 12h。

#### 2.2.4 前驱物 $\text{FeOOH}$ 不同条件下的合成

水热法合成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的前驱体是  $\text{FeOOH}$ ,通过加入使用尿素替代 NaOH,并且用丙醇分散,可有效降低体系电离程度,得到单纯的  $\text{FeOOH}$ <sup>[4]</sup>。

配制 0.3mol/L  $\text{FeCl}_3$  溶液,加入丙醇、尿素,搅拌回流 5h。回流产品洗涤后,用丙醇分散,分三份各加入一定量  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ ,180℃ 水热数小时。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果

##### 3.1.1 以 $\text{FeCl}_3$ 为起始物

TEM 观察发现在  $\text{HCl}$  条件下,水热后得到的产物多为球状,有少数片,分散性好。仔细观察发现,氧化铁球体为小颗粒聚集形成,表面比较粗糙见图 1。

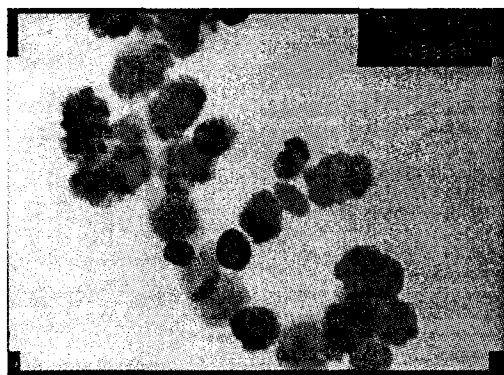


图 1  $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} + \text{乙醇} + \text{HCl}$ ,180℃ 的 TEM 图  
XRD 表征证明产物物相是氧化铁。

##### 3.1.2 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为起始物

图 2 是  $\text{HNO}_3$  条件下生成的产物 TEM 图。主要为球形,颗粒边缘光滑。图 3 是加水后的产物 TEM,产物主要为菱形。

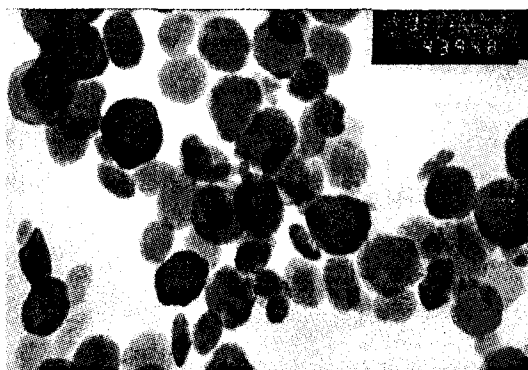


图 2  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} + \text{乙醇} + \text{HNO}_3$ ,180℃ 的 TEM 图

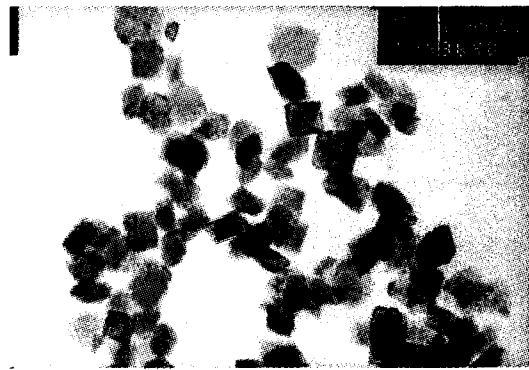


图 3  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} + \text{乙醇} + \text{水}$ ,180℃ 的 TEM 图  
XRD 表征说明两种产物物相都是氧化铁。

##### 3.1.3 以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 为起始物

TEM 观察发现主要产物为菱形,单分散性良好。见图 4。

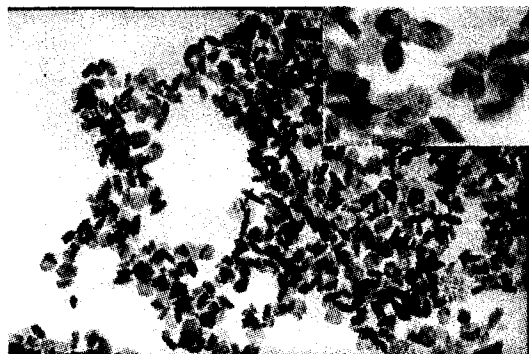


图 4  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} + \text{乙醇} + \text{水}$ ,180℃ 的 TEM 图  
XRD 表征证明产物物相是氧化铁。

##### 3.1.4 前驱物 $\text{FeOOH}$ 的合成

通过 TEM 以及 SEM 观察发现,三种情况下均得到了中空氧化氢氧化铁,不同的是三种中空颗粒的外部形貌均不相同,分别为方形(见图 5)、椭圆形(见图 6)和 UFO 形(见图 7)。颗粒大小都在几百纳米左右,表面粗糙,高倍下显示为小颗粒堆积而成。电子衍射显示为单晶,分散性良好。经过 XRD 表征,证明三种产物物相为同一种成分,均为  $\text{FeOOH}$ ,见图 8。

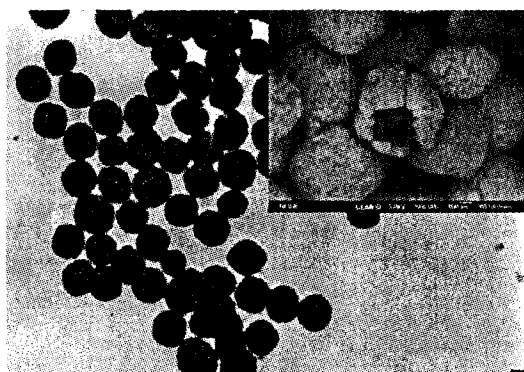
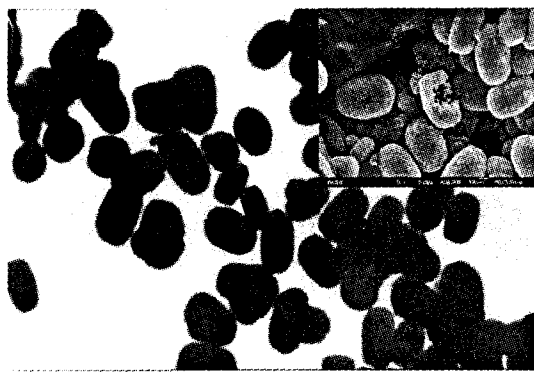
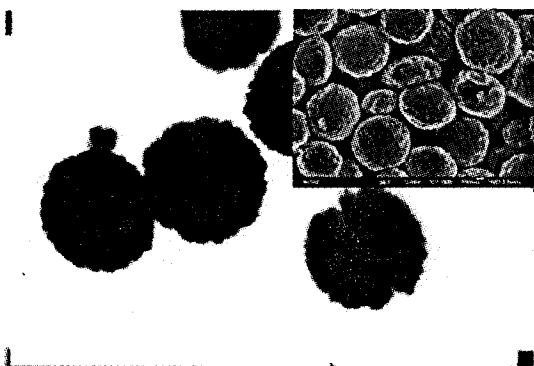
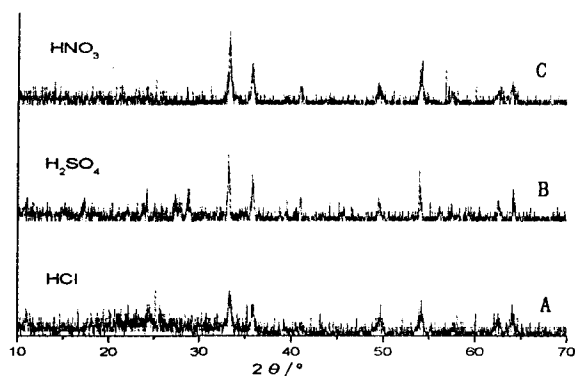


图 5  $\text{FeCl}_3 + \text{尿素} + \text{丙醇} + \text{HCl}$ ,180℃ 的 TEM 与 SEM 图

图6  $\text{FeCl}_3$  + 尿素 + 丙醇 +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $80^\circ\text{C}$  的 TEM 与 SEM 图图7  $\text{FeCl}_3$  + 尿素 + 丙醇 +  $\text{HNO}_3$ ,  $180^\circ\text{C}$  的 TEM 与 SEM 图

A. 盐酸; B. 硫酸; C. 硝酸

图8 氧化氢氧化铁的 XRD

### 3.2 讨论

当碱加入到体系中后,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  首先形成沉淀, 生成氢氧化铁, 在回流过程中, 形成零维  $\text{FeOOH}$  纳米颗粒。在醇热过程中, 当体系中加入酸时, 体系中  $\text{H}^+$  有利于  $\text{FeOOH}$  发生溶解再结晶形成  $\alpha$ -

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  的过程, 酸的加入同时也提高了体系的电离程度, 有利于液相体系中颗粒之间物质传输过程的进行, 因此在该条件下得到的颗粒比在体系中加入水的粒径要大, 同时, 带入体系中的阴离子也对产物形貌产生了一定的影响。在加入水的体系中, 由于水的溶解作用和电离程度均小于上述的酸, 因此  $\text{FeOOH}$  颗粒的溶解再结晶过程发生较为缓慢, 相同时间下得到的  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒均较小, 同时, 由于没有阴离子的影响, 颗粒的形状均趋向于生成其晶体结构的基本形状, 即菱形六面体<sup>[5-6]</sup>。

### 4 结论

使用水热法, 利用水-醇热合成与回流相结合, 通过不同的无机铁盐, 在不同的条件下可以制备得到特殊形貌的氧化铁纳米材料。通过调控酸碱度可以对颗粒形貌进行控制, 通过调控溶液中的阴离子可以实现对颗粒形貌精细结构的控制。

### 参考文献

- [1] 缪应菊, 刘潍涓, 刘刚, 等. 纳米氧化铁的制备工艺综述[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(2): 71-76.
- [2] 贾振斌, 罗辉, 李国樑, 等. 液相合成纳米氧化铁红粉体的研究现状[J]. 广州化工, 2008, 36(3): 8-9, 16.
- [3] 俞海云, 陈国柱, 孙思修, 等. 通过  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  纳米棒无顺序聚集制备  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中空球[J]. 无机化学学报, 2007, 23(12): 2115-2118.
- [4] 李艳玲, 李先国, 冯丽娟, 等. 纳米氧化铁的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(6): 741-744.
- [5] Grimm S, Schultz M, Barth M, Flame pyrolysis - a preparation route for ultrafine pure  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powders and the control of their particle size and properties [J]. Materials Science, 1997, 32(4): 1080-1092.
- [6] 刘祥萱, 王煊军, 等. 制备方法对纳米氧化铁晶型的影响[J]. 火炸药学报, 2002, 25(6): 85-86.

(本文文献格式: 杨旭, 胡波, 胡玲. 水热法制备纳米氧化铁的研究[J]. 山东化工, 2010, 39(6): 17-19.)

欢迎订阅!

欢迎投稿!