

具有不同形貌的 α - Fe_2O_3 超细粒子可控制备

胡建设¹, 孙楠¹, 李松², 秦高梧²

(1. 东北大学理学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学材料各向异性教育部重点实验室, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 采用水热合成法, 通过改变反应条件与表面活性剂的种类、添加量、铁源等, 制备了具有不同形貌的 Fe_2O_3 超细粒子, 并利用扫描电镜与 X 射线衍射仪等对 Fe_2O_3 粒子的形貌和尺寸及晶型结构进行了观察. 研究表明: 反应温度、反应时间、pH 值和反应物添加量的比例等都会影响 Fe_2O_3 粒子的形貌和尺寸, 通过调控添加剂种类等实验条件, 获得了片状、立方体状、汉堡状、梭子状、长方体状、核桃状、六棱柱状、中空状等 Fe_2O_3 粒子的不同形貌, 实现了对 α - Fe_2O_3 超细粒子形貌的可控制备.

关 键 词: 氧化铁; 超细粒子; 水热法; 形貌; 可控制备

中图分类号: O 643.26

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)09-1260-05

Controllable Preparation of α - Fe_2O_3 Particles with Different Morphology

HU Jian-she¹, SUN Nan¹, LI Song², QIN Gao-wu²

(1. School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: QIN Gao-wu, E-mail: qingw@smm.neu.edu.cn)

Abstract: A series of the iron oxide particles with different morphology were prepared by changing the hydrothermal synthesis conditions, type and addition amount of surfactant. The morphology, size and crystal form of the iron oxide particles were characterized using scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurement. The results showed that the reaction temperature, reaction time, pH value and reactant amount could affect morphology and size of the iron oxide particles. The iron oxide particles with sheet-like, cubic, burger-like, shuttle-like, rectangular, walnut-like, hexagonal prism and hollow morphology can be obtained by adjusting the additive type and other experimental conditions. The controllable preparation of the iron oxide particles with different morphology is realized.

Key words: iron oxide; superfine particles; hydrothermal method; morphology; controllable preparation

作为当今应用最广泛的无机纳米材料之一, 纳米 Fe_2O_3 可应用于磁性材料、光催化剂、锂离子电池电极材料、气敏材料、生物医学等领域^[1-5]. 纳米 Fe_2O_3 的性质不仅和它们本身的物理和化学性质有关, 而且还与其形貌、粒径和分散性有关. 有关纳米 Fe_2O_3 的制备方法及性能的研究受到众多学者的关注, 通过添加表面活性剂, 改善制备条件可以合成不同形貌和粒径的纳米氧化铁粒子. 目前, 纳米 Fe_2O_3 的主要合成方法有: 水热法、溶

剂热法、共沉淀法、模板法、溶胶-凝胶法、机械球磨法等^[6-10]. 水热合成法是在高温高压条件下来制备纳米材料的一种方法, 由于反应活性高、操作简单及对环境友好而成为目前应用较多的制备方法之一. 通过改变体系的反应条件和添加剂种类等, 可调节晶粒的生长速度, 控制晶粒的成核与生长, 从而控制晶粒的形貌和尺寸. 本文重点研究具有不同形貌纳米 Fe_2O_3 粒子可控制备, 采用水热合成法, 通过调节反应条件等制备出了一系列具

收稿日期: 2014-07-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2012AA030314).

作者简介: 胡建设(1971-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师; 秦高梧(1970-), 男, 江苏盐城人, 东北大学教授, 博士生导师.

有不同形貌的 Fe_2O_3 粒子。

1 实 验

1.1 药品

六水氯化铁、硫酸铁(上海国药集团化学试剂有限公司);季戊四醇(上海化学试剂站);氢氧化钠、乙二醇、尿素(天津市大茂化学试剂厂);碳酸氢钠(沈阳新兴试剂厂);氯化铵(天津博迪化工股份有限公司);吐温 80、氯化钠(沈阳市新西试剂厂);乙二胺(天津博迪化工股份有限公司);十二烷基硫酸钠(沈阳化学试剂厂, SDS);聚乙二醇单甲醚(Aldrich 化学有限公司);以上试剂均为市售分析纯(AR)。实验用水均为去离子水。

1.2 仪器

电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司);集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);台式高速冷冻离心机(长沙平凡仪器仪表有限公司);高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);扫描电镜(SEM, 日本电子公司的 JEOL 6500F 型);X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司的 DMAX-3A 型)。

1.3 具有不同形貌的 Fe_2O_3 粒子的制备

1.3.1 片状 Fe_2O_3 的制备

将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min,然后将 1 g 季戊四醇加入到该溶液中,继续搅拌 10 min,再将 10 mL 1.5 mol/L NaOH 溶液在搅拌的条件下逐滴加入上述溶液中,搅拌 15 min 后将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封,在电热鼓风干燥箱中 200 °C 保温 8 h。反应结束后,取出反应釜,自然冷却至室温,然后将产物离心并用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品。

1.3.2 立方体状 Fe_2O_3 的制备

将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min,然后将 1 g NaHCO_3 和 1 g NH_4Cl 加入到该溶液中,稍微搅拌后立即将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;在电热鼓风干燥箱中 200 °C 保温 8 h。反应结束后,取出反应釜,自然冷却至室温;将产物离心后并用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品。

1.3.3 汉堡状 Fe_2O_3 的制备

将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子

水中,磁力搅拌 10 min,然后将 1 mL 吐温 80 加入到该溶液中,继续搅拌 10 min,再将 10 mL 1.5 mol/L NaOH 溶液在搅拌的条件下逐滴加入上述溶液中,搅拌 15 min 后将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;于电热鼓风干燥箱中 200 °C 保温 9 h,取出反应釜,自然冷却至室温。将产物离心后并用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品。

1.3.4 梭子状 Fe_2O_3 的制备

将 3.1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到由 30 mL 去离子水和 30 mL 甲醇组成的混合溶液中,磁力搅拌 10 min,然后将 1 g 十二烷基硫酸钠(SDS)加入到该溶液中,继续搅拌 10 min,将 10 mL 乙二胺在搅拌的条件下逐滴加入上述溶液中,搅拌 15 min 后将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;于电热鼓风干燥箱中 200 °C 保温 8 h。取出反应釜,自然冷却至室温;将产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品。

1.3.5 长方体状 Fe_2O_3 的制备

将 2.7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 30 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min,然后加入 0.5 g NaF 继续搅拌 10 min,再加入 5 mL 乙二醇搅拌 15 min,将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;于电热鼓风干燥箱中 140 °C 保温 10 h,取出反应釜,自然冷却至室温。将产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品。

1.3.6 核桃状 Fe_2O_3 的制备

将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min,然后加入 0.05 g 聚乙二醇单甲醚,继续搅拌 10 min,再将 10 mL 1.5 mol/L NaOH 溶液在搅拌的条件下逐滴加入上述溶液中,搅拌 15 min 后将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;于电热鼓风干燥箱中 200 °C 保温 8 h 后,取出反应釜,自然冷却至室温。将产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 °C 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品。

1.3.7 六棱柱状 Fe_2O_3 的制备

将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子水中,超声振荡溶解,然后加入 1 g 尿素和 0.5 g NaHCO_3 ,继续超声振荡 30 min,将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;

于电热鼓风干燥箱中 200 ℃ 保温 9 h 后,取出反应釜,自然冷却至室温.将产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 ℃ 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品.

1.3.8 中空状 Fe_2O_3 的制备

将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5 g $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 加入到 50 mL 去离子水中,磁力搅拌 10 min,然后将 1 mL 吐温 80 与 10 mL 乙二醇加入到该溶液中,继续搅拌 10 min,将 10 mL 1.5 mol/L NaOH 溶液在搅拌的条件逐滴加入上述溶液中,搅拌 15 min 后将反应前驱液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并密封;于电热鼓风干燥箱中 200 ℃ 保温 8 h,自然冷却至室温.将产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 遍,在 70 ℃ 的恒温烘箱中干燥 24 h,得到红褐色样品.

2 结果与讨论

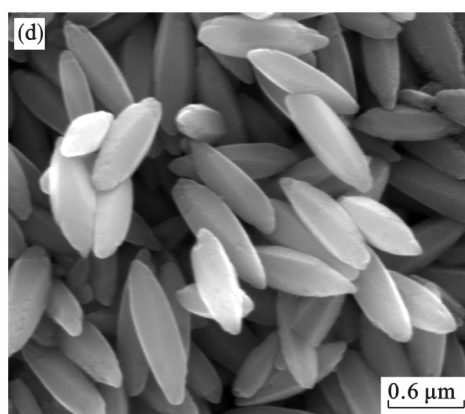
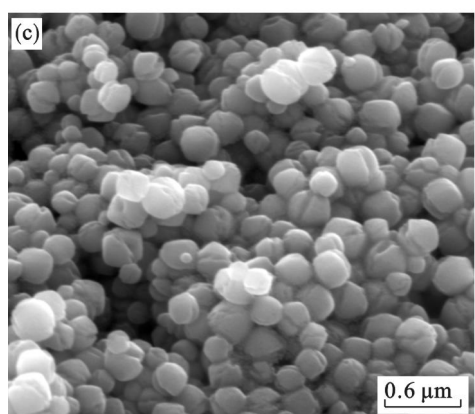
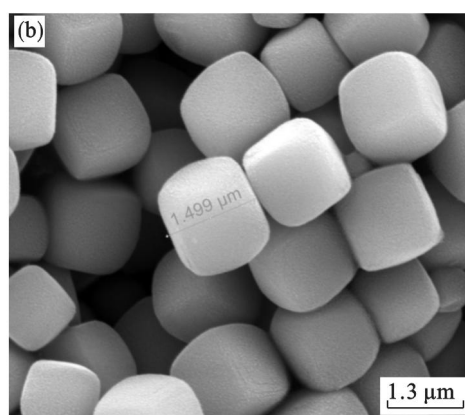
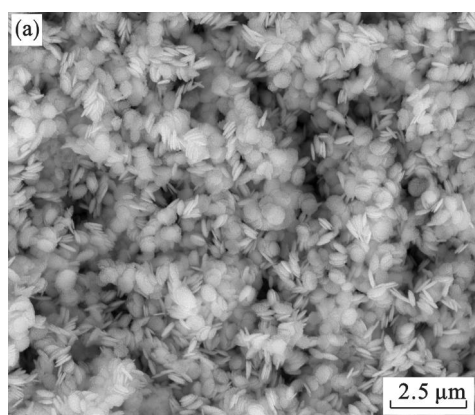
2.1 形貌分析

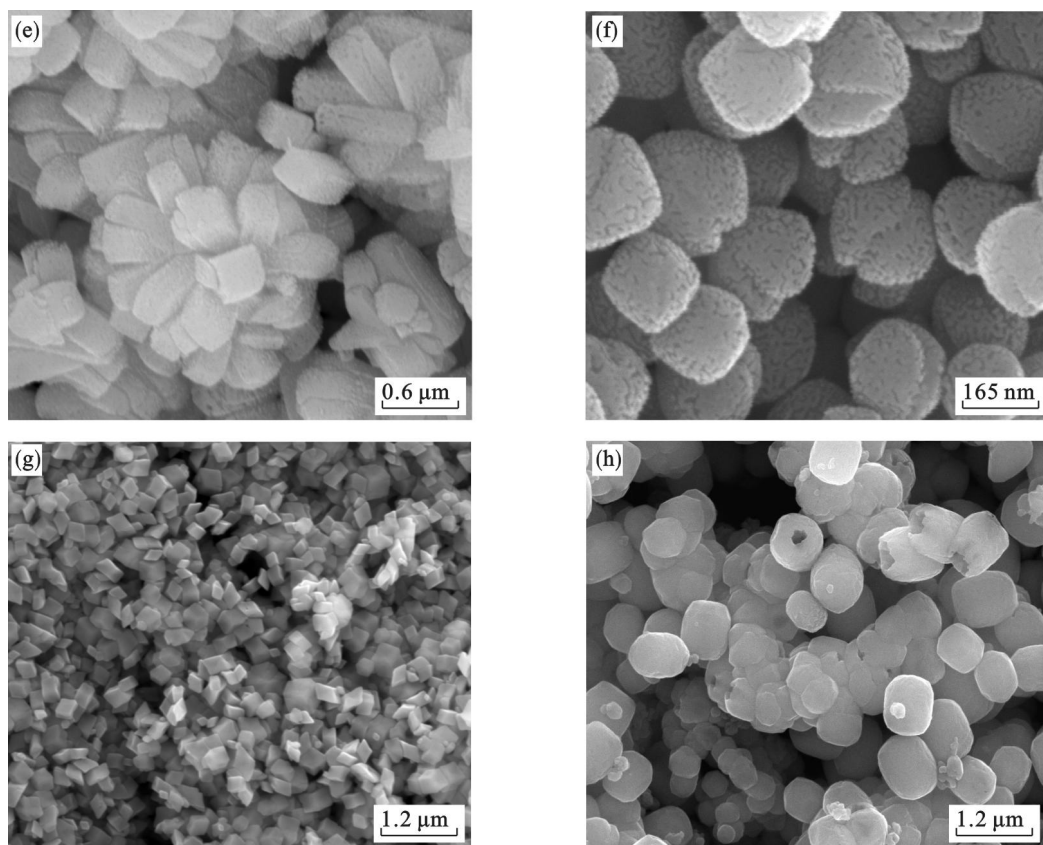
采用扫描电镜来分析不同合成条件下所制备的氧化铁形貌.图 1 为在不同条件下制备的具有不同形貌的氧化铁超细粉末的 SEM 图片.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子对有机化合物如染料、塑

化剂、农药等光催化降解效率与其形貌及尺寸大小密切相关,通过改变体系的反应条件和添加剂的种类等,可调节 Fe_2O_3 晶粒的生长速度,并控制晶粒的成核与生长,从而控制晶粒的形貌和尺寸大小.根据图 1 可以看出,片状粒子的大小约为 200 ~ 250 nm,形状很规整;立方体状粒子的大小约为 970 nm;汉堡状粒子的粒径约为 150 ~ 250 nm,且颗粒分明;梭子状粒子的长约为 700 ~ 1 000 nm,横截面直径约为 250 ~ 350 nm,分布较均匀,且分散性好;立方体状粒子的长宽高分别约为 800 nm × 600 nm × 300 nm;核桃状颗粒分布比较均匀,粒径范围在 150 ~ 280 nm;六棱柱状粒子的粒径范围在 150 ~ 250 nm;中空状粒子的外部粒径约为 300 ~ 500 nm,内部孔径约为 150 ~ 250 nm.

乙二醇是一种强碱性物质,能与金属离子进行配合形成螯合物,既充当碱源又起到表面活性剂的控制生长形态的作用.乙二醇形成一个空间位阻限制粒子的尺寸,有助于产物的分散,使各个晶核之间有充分的生长空间,避免了互相干扰,进而保证了各个粒子的完整性.从扫描电镜图片可以看出乙二醇的加入可以抑制晶体的横向生长,使得晶体定向地向两端生长,进而使得所制备的产物具有转子状结构.此外,SDS 是一种具有长



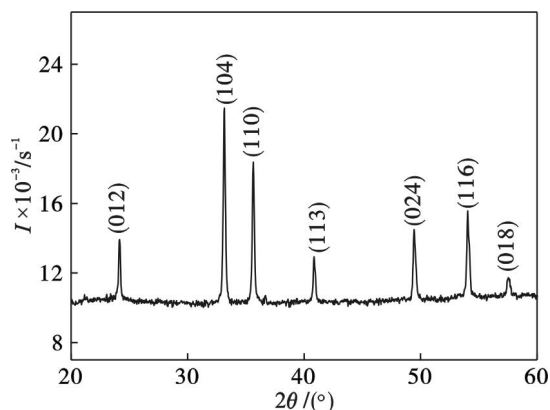
图1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的形貌Fig. 1 Morphology of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles

(a)一片状; (b)一立方体状; (c)一汉堡状; (d)一梭子状;
(e)一长方体状; (f)一核桃状; (g)一六棱柱状; (h)一中空状.

烷基链的阴离子表面活性剂,将其添加到反应溶液中,可以形成一个空间位阻限制粒子的尺寸,有助于产物的分散,使各个晶核之间有足够的生活空间,避免了互相干扰,进而保证了各个粒子的完整性;还可对晶体的生长方式加以控制,从扫描电镜图片可以看出 SDS 的加入可以抑制晶体的横向生长,使得晶体定向地向两端生长,故所制备的产物具有梭子状结构. 中空形貌的形成机制可能是在合成的过程中生成了 CO_2 , 构成气体空腔,成为单晶生长或多晶聚集的异类成核中心,进而促进了中空形貌的形成. 另外,吐温 80 的加入可以控制 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒径,同时还起到分散剂的作用. 聚乙二醇单甲醚在反应过程的开始阶段起到保护 Fe_2O_3 粒子的作用,保证各个晶粒可以生长完整;而后聚乙二醇单甲醚分子将吸附在粒子的表面,控制晶体的生长速率,以达到对形貌和粒径的控制作用,同时由于表面活性剂吸附在晶粒的表面,有效地阻止了各个粒子之间的团聚,进而使得所制备的粒子具有良好的分散性,故所制备的产物具有核桃状结构.

2.2 XRD 分析

采用 XRD 对文中所制备的 Fe_2O_3 粒子的结晶结构进行测试分析,结果表明,所得 8 种产物的 XRD 谱图完全一致,都是 α 晶型,而且各衍射峰的峰位与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准谱峰的峰位也全部吻合,没有杂峰,表明产物为纯的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子. 此外, XRD 衍射峰的半峰宽较窄,也说明合成的 Fe_2O_3 粒子结晶度较高. 图 2 给出了代表性的片状粒子形貌的 XRD 谱图.

图2 片状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的 XRD 谱图Fig. 2 XRD patterns of sheet-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles

3 结 论

本文以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 作为反应原料, NaOH 或乙二醇作为碱源, 添加适量的表面活性剂, 采用水热法, 制备出具有片状、立方体状、汉堡状、梭子状、长方体状、核桃状、六棱柱状与中空状等形貌的纯相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粒子, 而且这些 Fe_2O_3 粒子具有较好的分散性, 粒径较小, 表面活性剂的加入对粒子的形貌、尺寸及分散性能均起到很好的调控作用。

参考文献:

- [1] Jain G, Balasubramanian M. Structural studies of lithium intercalation in a nanocrystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ compound [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(2): 423–434.
- [2] Liang B, Yao Q. Enhanced degradation of azo dye alizarin yellow in a combined process of iron-carbon microelectrolysis and aerobic bio-contact oxidation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1385–1391.
- [3] Murugandham M, Amutha R, Ahmmad B. Self-assembled fabrication of superparamagnetic highly stable mesoporous amorphous iron oxide [J]. *Journal of Physical Chemistry C*,

2010, 114(51): 22493–22501.

- [4] Fu Y Y, Wang R M. Synthesis of large arrays of aligned $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanowires [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379(3/4): 373–379.
- [5] Sun Y K, Duan L. An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 285(1): 65–70.
- [6] Tang B, Wang G L. Facile route to $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and magnetic property of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(13): 5196–5200.
- [7] Davydov A, Chuang K T. Mechanism of H_2S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(24): 4745–4752.
- [8] Liu X M, Fu S Y. Preparation and characterization of shuttle-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by supermolecular template [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(9): 2798–2803.
- [9] Zhan S H, Chen D R. Facile fabrication of long $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow fibers using sol-gel combined co-electrospinning technology [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(1): 265–270.
- [10] Arbain R, Othman M. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(1): 1–9.

(上接第 1259 页)

氏体相变, 退火时马氏体发生逆相变, 转变成奥氏体和铁素体; 因为铝的加入会抑制渗碳体的析出, 所以退火过程中, 碳元素会很快地扩散到奥氏体中, 退火 10 min 后的实验钢即能得到体积分数为 50.3% 的残余奥氏体。

2) 随着退火时间的增加, 奥氏体稳定性随其体积的增大而降低, 冷却过程中部分奥氏体发生相变, 转变成马氏体, 提高了抗拉强度。退火时间影响了实验钢中奥氏体含量。

3) 实验钢的力学性能和退火后奥氏体的体积分数有关, 奥氏体的体积分数越高, 强塑积越高; 退火 10 min 后, 残余奥氏体体积分数最高, 抗拉强度达到 765 MPa, 断后延伸率达到 49.1%。

4) 实验钢变形过程中发生 TRIP 效应, 残余奥氏体转变成马氏体; 退火 10 min 后马氏体相变最为明显, 奥氏体的体积分数由变形前的 50.3% 降低到变形后的 11%, 奥氏体转化率为 78%。

参考文献:

- [1] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 29–31.

(Xu Zu-yao. Martensitic transformation and martensite [M]. Beijing: Science Press, 1999: 29–31.)

- [2] Ding H, Tang Z Y, Li W. Microstructures and mechanical properties of Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2006, 13(6): 66–70.
- [3] Miller R L. Ultrafine grained microstructures and mechanical properties of alloy steels [J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 37(3): 905–912.
- [4] Tjahjanto D D, Suiker A S J, Turteltaub S, et al. Micromechanical predictions of TRIP steel behavior as a function of microstructural parameters [J]. *Computational Materials Science*, 2007, 41(1): 107–116.
- [5] Clarke A J, Speer J G, Miller M K, et al. Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partitioning process [J]. *World Iron & Steel*, 2009, 9(1): 31–35.
- [6] Miller R L. Ultrafine grained microstructures and mechanical properties of alloy steels [J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 31(3): 905–912.
- [7] Cai Z H, Ding H, Xue X, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of hot-rolled 11% manganese TRIP steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 560(1): 388–395.
- [8] Cai Z H, Ding H, Misra R D K, et al. Unique serrated flow dependence of critical stress in a hot-rolled Fe-Mn-Al-C steel [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 71(1): 5–8.