

⑧49-54

第1期
1999年1月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 1
Jan., 1999环氧氯丙烷法制备超细 β -FeOOH 粒子

谢玉群

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

0614.81

TQ 586.1

FeCl_3 水溶液和环氧氯丙烷作用, 可生成 β -FeOOH 溶胶, 粒子外形呈纺锤状, 粒径分布均匀, 溶胶经表面处理, 可制得油溶性 β -FeOOH 超细粒子。采用多步反应法, 还可控制粒子的大小, 并保持粒子外形的各向异性不变。

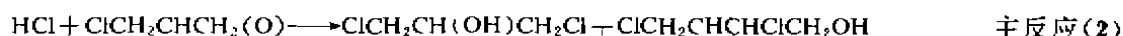
关键词: 超微粒 羟基氧化铁 环氧氯丙烷 三氯化铁
分类号: O614.81 O648

超细粒子

0 引言

1962年, Watson, John H. L. et al 将 2.34 mmol/L FeCl_3 水溶液在室温下放置 326 天, 制得了 β -FeOOH 晶体。他们用高倍(80 万倍)电子显微镜观察了粒子的形貌呈棒状, 测得了粒子的平均长轴为 234 ± 23 nm, 短轴为 60 ± 10 nm, 长短轴之比为 4.0 ± 0.3 ; 同时还研究了粒子的内部结构, 发现粒子的横截面呈正方形^[1]。1978 年, Matijevic, Egon et al 在酸性(HCl)环境下将 FeCl_3 强制水解, 制得的产物为 β -FeOOH 和 α - Fe_2O_3 。两者的差异在于水解温度的不同, 在 100℃ 以下水解, 制得的是棒状 β -FeOOH 粒子, 其长短轴之比从 4:1 到 20:1 不等; 在 100℃ 以上水解, 制得的是方形或球形(粒子很小时) α - Fe_2O_3 粒子; 而在 100℃ 水解, 二种产物兼而有之^[2-5]。大量的研究结果表明^[1-10], β -FeOOH 的结晶形态呈棒状或纺锤状、金黄色, 长轴为 [001] 晶轴, 仅在存在 Cl^- 或 F^- 离子时才容易生成, 一般利用 FeCl_3 水解产生^[11]。

本文用 FeCl_3 水溶液与环氧氯丙烷作用, 制取 β -FeOOH 超微粒子。其原理是 FeCl_3 在水溶液中水解成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 HCl, 环氧氯丙烷与 HCl 作用, 生成非电解质二氯丙醇, 使水解反应不断向右进行。整个反应过程, 离子强度不断降低, 生成的副产物部分被胶粒吸附, 使制得的溶胶十分稳定。



收稿日期: 1997-10-10。 收修改稿日期: 1998-04-20。

浙江省自然科学基金资助项目(No. 292027)。

作者: 谢玉群, 34 岁, 讲师, 研究方向: 无机固体材料。

1 实验部分

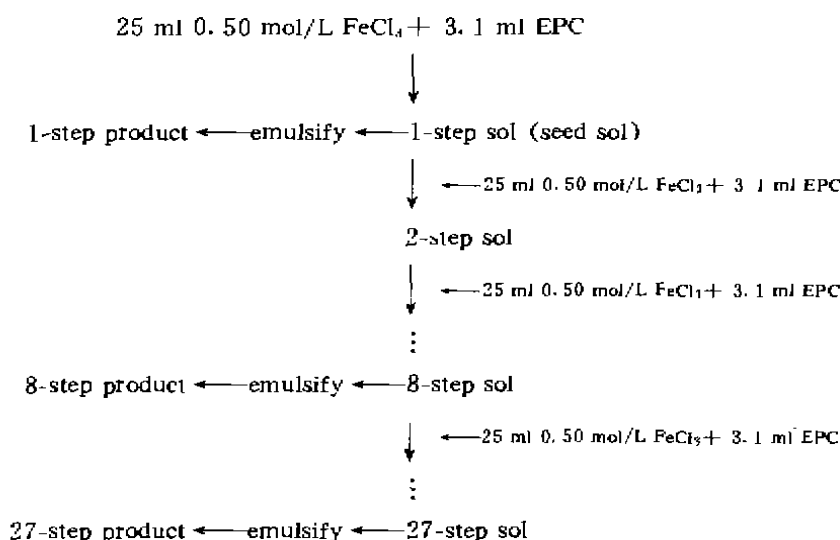
1.1 试剂

FeCl_3 化学纯, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含量 $>98\%$, 实验测得 $\text{Fe} : \text{Cl} = 1 : 3.23$ (摩尔比); 环氧氯丙烷 (EPC), 分析纯, 沸程 ($113 \sim 115^\circ\text{C}$), 含量 $>90\%$ (按 90% 计); 十二烷基苯磺酸钠 (DBS), 含量 $80 \sim 85\%$ (按 80% 计)。

1.2 制备

取 $250\text{ ml } 0.50\text{ mol/L } \text{FeCl}_3$, 加入 31 ml 环氧氯丙烷 ($\text{EPC} : \text{Cl}^- = 0.9 : 1.0$), 在室温或微热条件下 ($25 \sim 60^\circ\text{C}$), 使其充分反应。反应结束后, 加入 $200\text{ ml } 0.125\text{ mol/L}$ 十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 乳化, 同时加入 50 ml 二甲苯进行萃取, 萃取物经真空干燥, 粉碎即得超微粉。

多步反应: 将 FeCl_3 和 EPC (按 $\text{EPC} : \text{Cl}^- = 0.9 : 1.0$, 一次加入) 完全反应制得的溶胶作为晶种 (称作一级溶胶或晶种溶胶), 按相同的比例连续加入若干倍的 FeCl_3 和 EPC, 继续反应, 可制得粒子粒径增大若干倍的产品。如下所示。



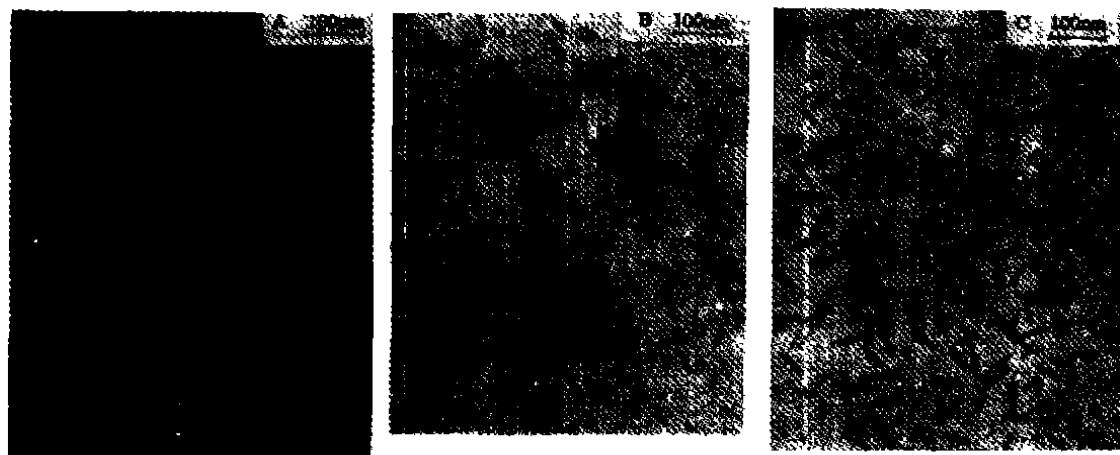
1.3 表征

Rigaku D-MAX/3B 型粉末衍射仪测定有关溶胶及超微粉的物相 (除部分样品灼烧外, 其他样品均在真空条件下干燥, 温度 30°C); H-600A (Hitachi) 透射电子显微镜观察粒子的形貌、大小; U3400 (Hitachi) 紫外分光光度计测定产品对紫外光的吸收能力; GC-16A (Simadazu) 气相色谱仪检测副产物, TG7, DTA1700 研究超微粉的热稳定性及变化规律。

2 结果与讨论

2.1 反应结果

EPC 不溶于 FeCl_3 水溶液, 反应在两相界面上进行。气相色谱检出生成的副产物为 1,3-二氯-2-丙醇以及少量的 1,2-二氯-3-丙醇, 它们部分被胶粒吸附, 使得溶胶变得非常稳定。实验测得溶胶为 $\beta\text{-FeOOH}$, 粒子的形状呈纺锤状。图 1A。



(A) 1-step sol

(B) 8-step sol

(C) 27-step sol. bar = 100 nm

图 1 β -FeOOH 溶胶的 TEM 照片Fig. 1 TEM photos of β -FeOOH particles, formed at 60 °C

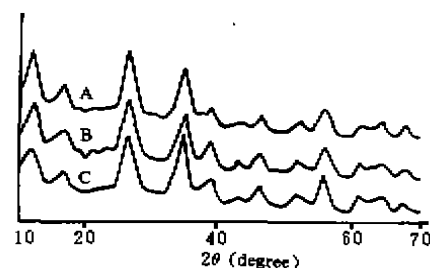
2.2 温度的影响

温度对粒子的大小、形貌和晶型不产生明显影响,制得的产物仍为纺锤状,物相仍为 β -FeOOH。温度只影响反应的速度。室温下 (25 °C),反应速度很慢,需 20 多小时反应才能完成;在 60 °C 左右,反应可在几分钟内完成。见图 2 所示。

2.3 乳化剂和萃取剂

由于胶粒带正电荷,故选用阴离子表面活性剂做乳化剂对胶粒进行表面改性处理,如十二烷基苯磺酸钠。实验发现 DBS 的用量可以在一定范围内波动,其用量的变动并不引起溶胶的絮凝,但过量时会出现双电层吸附或多层吸附,使得油溶性的粒子再次转变成水溶性粒子,原因是副产物部分参与了粒子的表面改性。此外还发现 DBS 的用量对 FeCl_3 的转化率有一定的影响,用量大, FeCl_3 的转化率就较大;反之转化率就偏小。见表 1。

萃取剂的用量不影响 FeCl_3 的转化率,它对最终能否得到干燥的产品有直接的影响。萃取剂用量大,则有机相中副产物较多,产品难以干燥,得到的是粘稠的油状物;萃取剂用量小则有机相中副产物较少,易于干燥,制得的产品为块状固体。



(A) 27~32 °C, (B) 47~53 °C, (C) 58~63 °C

图 2 β -FeOOH 溶胶的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of β -FeOOH sol, prepared

表 1 DBS 的用量对 FeCl_3 的利用率的影响Table 1 Effect of the Amount of DBS on the Utilization Ratio of FeCl_3

1 step sol/ml	0.125 mol/L DBS/ml	xylene/ml	utilization ratio of $\text{FeCl}_3/\%$
33.0	12.0	30.0	92.7
	13.7		93.9
	18.8		94.4
	17.5		94.9
	23.0		95.7
	27.0		97.1

2.4 多步反应

采用多步反应可制得粒径增大 2~3 倍的粒子。从图 1 可以看出,粒子的形貌仍保持原有的各向异性,为纺锤状,长短轴之比接近 4:1,粒径分布均匀。能够获得这种结果,我们认为有两方面原因:一是反应体系中离子强度不断降低,副产物部分被胶粒吸附,对粒子起着稳定化作用;其次是反应速度较慢,生成的 FeOOH 有足够的时间在晶种上沉积,从而不会形成新的晶核。XRD 图谱也清晰地表明这一结果,即晶粒增大后,相应的衍射峰变得越来越尖锐,用粉末 X 衍射半高宽法^[12]测得的平均粒径 (D_{411} 、 D_{521}) 与电镜观察的结果基本一致。见图 3、表 2。

再者,由于粒径的增大,比表面积相对减少,相应地,表面活性剂的相对用量也减少。见表 2。

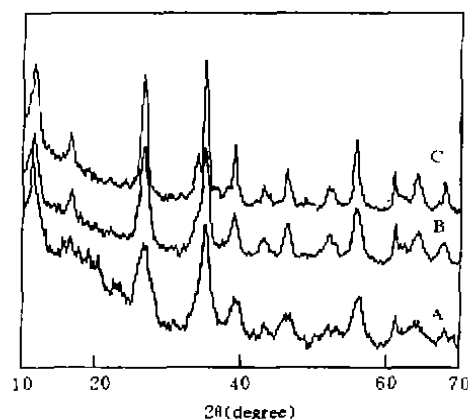
表 2 多步反应的结果

Table 2 Results of Multi-Step Reaction

sample	sol		product		
	particle size (TEM) / nm × nm	Fe : DBS (molar ratio)	utilization ratio of $\text{FeCl}_3/\%$	$D_{411}/$ nm	$D_{521}/$ nm
1-step	5 × 20	5 : 1.00	95.7	5.71	1.46
8-step	10 × 40	5 : 0.50	93.0	11.69	8.3
27-step	15 × 60	5 : 0.28	91.2	20.07	12.13

2.5 热稳定性

用该法制得的超细 FeOOH 粒子在常温上十分稳定。加热至 220℃ 以上, DBS 开始分解;至 295℃ 左右失去结构水,生成 Fe_2O_3 ;继续加热则副产物二氯丙醇开始分解, Fe_2O_3 部分被碳还原成 Fe_3O_4 , 而后又被氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;至 460℃ 以上,碳逐步被氧化,同时 Fe_2O_3 完全转变成红色 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。如图 4、图 5 所示。



(A) 1-step product, (B) 8-step product,
(C) 27-step product

图 3 乳化后的 $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of $\beta\text{-FeOOH}$ particles emulsified by DBS, CuA , CuA_2

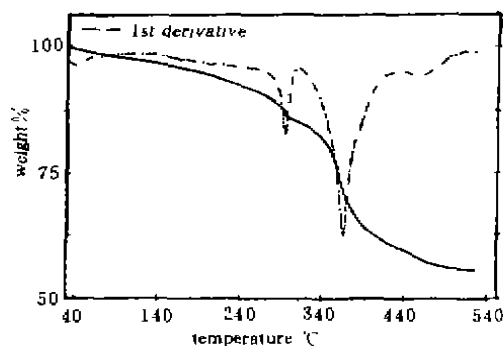
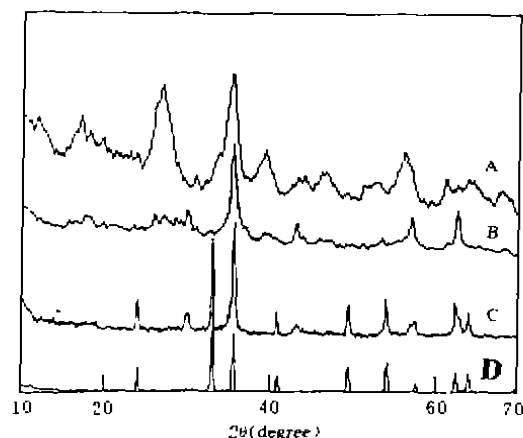


图4 乳化后的 β -FeOOH 粒子的 TG 曲线
Fig. 4 TG curve of emulsified β -FeOOH particles (1-step product)



(A) 200°C, (B) 300°C, (C) 440°C, (D) 580°C
图5 1-step 产物灼烧后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of 1-step product calcined

2.6 对紫外线的吸收能力

为了消除二甲苯在紫外区的强吸收作用,在制备过程中改用环己烷作萃取剂,将制得的固体产品再配成浓度为 0.1% 的环己烷溶液,测得其对紫外光的吸收曲线如图 6 所示。从图中可以看出,这种超微粒子对波长在 350 nm 以下的紫外光有极强的吸收作用,因此可用它来做紫外光吸收材料。

3 结 论

在室温或微热条件下,FeCl₃ 水溶液与环氧氯丙烷作用可制得 β -FeOOH 超微粒,粒子呈纺锤状,热稳定性较好。用该法制备超细 β -FeOOH 粒子,其过程简单、反应极易控制。按照晶体生长原理,采用多步反应可控制粒子的大小。

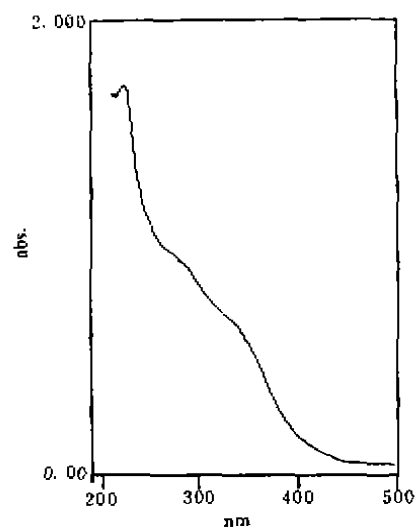


图6 β -FeOOH 的紫外吸收曲线
Fig. 6 Absorbivity curve of UFP β -FeOOH (1-step product)

致谢: 本文的部分测试工作得到了杭州大学测试中心胡秀荣、陈林深两位同志的大力协助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Watson J. H. L., Cardell Jr., R. R., Heller W., *J. Phys. Chem.*, **1962**, **66**(10), 1757.
- [2] Matijevic E., Scheiner P., *J. Coll. Int. Sci.*, **1978**, **63**(3), 509.
- [3] Hamada S., Matijevic E., *J. Coll. Int. Sci.*, **1981**, **84**(1), 274.
- [4] ZHANG Yu-Ting(张玉婷), WANG Yin-Sheng(王寅生), JIANG Ji-Sen(姜继森), YANG Xie-Long(杨燧龙), Gu Yuan-Ji(顾元吉), ZHOU Nai-Fu(周乃扶) *Kexue Tongbao(Chinese Sci. Bull.)*, **1985**, **30**, 1160.
- [5] ZHANG Kai-Hua(张凯华), JIANG Ji-Sen(姜继林), CHEN Long-Wu(陈龙武) *Guangdong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1991**, **8**(3), 89.
- [6] Sorum C. H., *J. A. C. S.*, **1928**, **50**, 1263.
- [7] Weiser H. B., Milligan W. O. *J. Phys. Chem.*, **1935**, **39**, 25.
- [8] SUI Yu(隋郁), XU Da-Peng(许大鹏), SU Wen-Hui(苏文辉), XIAO Liang-Zhi(肖良质), LI Tie-Jin(李铁津) *Kexue Tongbao(Chinese Sci. Bull.)*, **1995**, **40**(22), 2034.
- [9] ZHANG Qi-Chao(张启超), YOU Bo(游波), LU Rong-Zhong(吕荣中) *Chongqing Daxue Xuebao(J. Chongqing University)*, **1987**, **7**, 82.
- [10] JPDS, 13~157, 34~1255.
- [11] LUO He-Lie(罗河烈) *Magnetic Recording Material(磁记录材料)*, Gongye Chubanshe Beijing Press Co. of Electronic Industry, **1992**, p. 135.
- [12] CHEN Lin-Shen(陈林深), LU Guang-Lie(吕光烈) *Huaxue Xuebao(Acta Chemica Sinica)*, **1995**, **53**, 966.

PREPARATION OF ULTRAFINE BETA-FeOOH PARTICLES BY EPICHLOROHYDRIN METHOD

XIE Yu-Qun

(Department of Chemistry Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The aqueous solution of FeCl_3 react with epichlorohydrin and form beta-FeOOH sol. Treat the sol with surfactant, an oil-soluble product can be obtained. The particles, spindle-type, are nearly uniform. By adopting multi-step reaction, the particle's size can be desirably controlled and the anisotropy of the particle's shape can also be kept.

Keywords: iron(3) chloride iron hydroxide oxide ultrafine particle epichlorohydrin