

利用 P204-正庚烷萃取体系制备纳米氧化氢氧化铁和氧化铁的研究

俞海云 孙思修* 林作栋 宋新宇 张卫民 樊唯镡

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

本文利用氨水皂化后 P204-正庚烷体系, 以不同的方式加入氢氧化钠, 在水热条件下制备出了氧化氢氧化铁纳米棒和立方状纳米氧化铁, 为纳米氧化氢氧化铁和氧化铁的制备提供了新途径。氧化氢氧化铁纳米棒宽约 15~27 nm, 长约 100~250 nm, 立方状氧化铁粒径在 80 nm 左右。并对反应条件对产物的影响和生成机理进行了讨论。

关键词: P204(HDEHP) 纳米 氧化氢氧化铁 氧化铁
分类号: O614.8

形貌单一的氧化铁和氧化氢氧化铁纳米颗粒可以被广泛地应用于催化剂、高档颜料、凝聚剂、磁记录材料的制备等方面^[1,2]。尤其是纳米氧化铁, 由于其在纳米粒径时所具有良好的气敏性^[3], 其制备技术近年来得到广泛关注。常用的制备方法有强迫水解法、胶体化学法、水热法等^[4-6]。众多的研究表明颗粒的形貌对产品各方面的性能有较大影响。对纳米颗粒的形貌控制研究, 尤其是低维纳米材料^[7]的制备近年来一直是纳米材料制备技术研究的热点之一。

本文报道了一种制备氧化氢氧化铁纳米棒和氧化铁纳米颗粒的新方法。首先将 Fe(III) 萃入氨水皂化 P204-正庚烷体系, 通过不同的方式加入 NaOH 水溶液, 然后对整个体系进行水热。利用萃取剂的表面活性及其液相中存在的有序分子聚集态对产物形貌和粒径进行控制, 并对反应条件对产物的影响和生成机理进行了初步讨论。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

P204 即二 (2-乙基己基) 磷酸, 英文缩写 HDEHP, 工业品经铜盐法提纯, 纯度>99%; 其余试剂为市售分析纯试剂。

电热磁力搅拌器, D/Max- γ A 型 X 射线衍射仪 (日本理学), JEM-100CX II 型透射电子显微镜 (日本电子公司), FT2IR 5DX 红外光谱仪 (美国 NICOLET

公司), 自制聚四氟乙烯内衬高压釜。

1.2 产物的制备

配制 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 P204 正庚烷溶液, 用移液管移取 5 mL 的 P204 的正庚烷溶液先用浓氨水皂化, 然后用离心机 ($2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 离心 10 min 分离多余水相, 再与 5 mL $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液达萃取平衡, 再次离心分离, 弃去水相。

得到的有机相部分按下述两种方法进行处理:

(1) 在搅拌条件下加入 $0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 5 mL, 继续搅拌 20 min, 使整个体系混合均匀, 再将体系移入自制聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜, 体系在 180°C 水热 12 h 得到产物, 分别用去离子水、无水乙醇洗涤 2 次, 70°C 烘干。

(2) 先将萃取体系移入自制聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 再用移液管将 $0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 5 mL 缓慢注入有机相底部, 整个过程尽量保持两相界面稳定。体系在 180°C 水热 4 h 得到产物, 分别用去离子水、无水乙醇洗涤 2 次, 70°C 烘干。

下文提及其他实验及对比实验除提及的条件改变外其他实验条件均不变。

1.3 产物的表征

所得实验产物的晶相组成用 D/Max- γ A 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 步宽 0.02° , 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$) 表征; 粒子形貌用 JEM-100CX II 型透射电子显

收稿日期: 2003-12-25。收修改稿日期: 2004-03-15。

国家自然科学基金资助项目 (No.20171029)。

* 通讯联系人。E-mail: ssx@sdu.edu.cn

第一作者: 俞海云, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 液-液体系中纳米材料的制备。

显微镜(加速电压 120 kV)表征;萃取有机相结构用 FT2IR 5DX 红外光谱仪(测定范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 最大分辨率 0.5 cm^{-1})进行分析。

2 结果与讨论

2.1 物相及形貌分析

产物的 X 射线衍射图 1 和标准谱图对照,表明在搅拌条件下加入 NaOH 溶液水热 12 h 后得到的黄色粉体(A)为 FeOOH(JCPDS No.81-0464),而用移液管移入 NaOH 溶液水热 4 h 后得到的红色产物(D)为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS No.86-0550)。

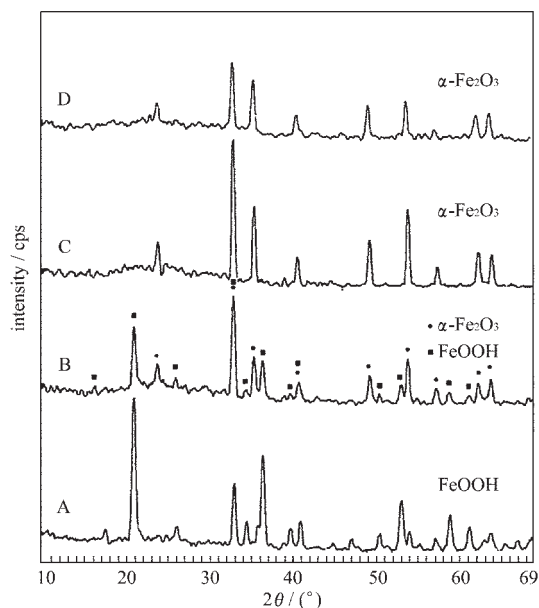


图1 搅拌下加入 NaOH,水热不同时间得到样品(A,B,C)和用移液管加入 NaOH 水热后得到样品(D)的 XRD

Fig.1 XRD patterns of samples(A, B, C) obtained by NaOH addition with stirring and sample (D) obtained by NaOH addition with pipet ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h)

A: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h; B: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 h; C: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 65 h

用透射电子显微镜对合成出的 FeOOH 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行形貌分析。图 2 为 FeOOH 的 TEM 照片,可以看出其形貌为边缘光滑的纳米棒,棒宽约 $15\sim 27\text{ nm}$,长约 $100\sim 250\text{ nm}$ 。图 3 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片,可见大部分产物为粒径在 80 nm 左右的立方状纳米颗粒。两种颗粒均具有良好的分散性,无显著团聚。

2.2 反应物浓度、反应时间和反应温度对产物的影响

为考察反应物浓度对产物的影响,其他反应条



图2 FeOOH 的 TEM 照片

Fig.2 TEM image of FeOOH ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 h)

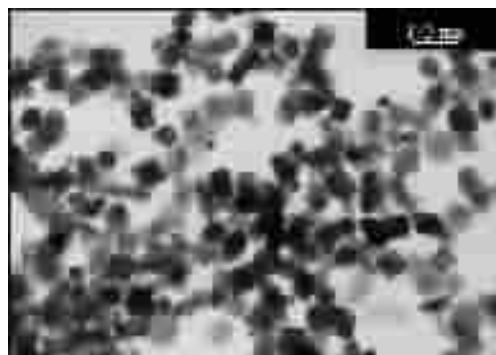


图3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片

Fig.3 TEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h)

件不变,在 $0.10\sim 0.30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内调整氯化铁浓度,对应氢氧化钠浓度在 $0.30\sim 0.90\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内按 1:3 物质的量之比调整,对两个反应作对比实验,水相体积均为 5 mL 。当氯化铁浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时两种反应方式下均得到单分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,粒径小于 5 nm 。当浓度在 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 间变化时按步骤 1 得到 FeOOH 纳米棒,步骤 2 条件下得到立方状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒。当浓度为 $0.30\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所用的 $0.40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ P204-正庚烷体系已经无法将 Fe(III)完全萃入有机相。

在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对两个反应分别作 4 h、12 h、30 h、65 h 对比实验,考察反应时间对产物的影响,其他反应条件不变。得到的产物用 X 射线衍射进行物相分析,结果表明对于搅拌滴加 NaOH 溶液得到的 FeOOH,时间的延长使其开始向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相转化,大约在 65 h 转化完全。透射电镜观察发现其形貌也从纳米棒转变为亚微米级的块体。而用移液管移入 NaOH 溶液水热 4 h 得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在延长长时间后物相和形貌均无明显变化。

分别在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对两个

反应作对比实验,其他反应条件不变。对于两种产物,X射线衍射结果均表明相同的时间下,反应温度越低得到的产物结晶度越低,需要的晶化时间越长。

2.3 对成形机理的讨论

二-(2-乙基己基)磷酸(P204)是一种良好的阳离子交换型萃取剂。对 P204 皂化体系的溶液结构研究表明,在用氨水皂化后的 P204-煤油体系和 P204-仲辛醇-煤油体系中可以形成反相胶束和微乳液^[7,8],从而使体系对金属离子的萃取效率大大提高。图 4 示出了 P204 的正庚烷溶液 (A)、用氨水皂化后的 P204 正庚烷溶液(B)和萃铁后的 P204 正庚烷溶液(C)的红外谱图。从谱图中可以看出,皂化前位于 $1\,229\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰皂化后向低波数 ($1\,199\text{ cm}^{-1}$)移动,这是由于萃取剂的水化和 NH_4^+ 与萃取剂阴离子配位导致 $\text{P}=\text{O}$ 键被削弱引起的,萃取 Fe(III) 后继续移动到 $1\,189\text{ cm}^{-1}$ 处是由于 P204 和 Fe(III) 形成配合物后, Fe(III) 和 P204 的磷酸基氧原子相键合 $\text{P}=\text{O}$ 振动减弱造成。原 $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{P}-\text{O}-\text{R}(\text{H})$ 峰出现分裂,是由于 H^+ 被从 P204 上夺去造成的,经过皂化后体系在 $3\,000\sim 3\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现水的宽吸收峰,说明有水相进入有机相形成反相胶束,萃取过

后 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰减弱,表明部分 Fe(III) 进入反相胶团内核取代了其中的水,有机相中大部分水重新回到水相。

P204 分子未皂化前在正庚烷体系中主要是以二聚体的形式存在^[7,8],加入氨水皂化后则主要以单体的阴离子形式存在,并水化将部分水分子带入有机相,形成反相胶团。此前人们对未皂化 P204 饱和萃 Fe(III) 的研究证明其最大萃取比例为 3:1^[9],而利用皂化后的 $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ P204-正庚烷体系可以将 $0.24\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 完全萃取,实际萃取比例已经超过这个比例。结合前面的红外分析可知有机相中的 Fe(III) 一部分和 P204 形成萃合物存在,另一部分则以 FeCl_3 或 Fe(OH)_2^+ 的形式直接进入有机相中的水核。当在搅拌条件下加入 NaOH 溶液时,进入有机相的 NaOH 溶液先和反胶团中的 FeCl_3 或 Fe(OH)_2^+ 反应生成无定形 Fe(OH)_3 纳米颗粒(图 5)。其后的水热过程中部分 Fe(OH)_3 颗粒相变晶化为 FeOOH 成核(图 6),体系中的 P204- Fe(III) 萃合物和部分再溶解的 Fe(OH)_3 为 FeOOH 颗粒的长大提供了铁源。由于 Fe(OH)_3 胶体颗粒带有正电,其表面吸附有 P204 阴

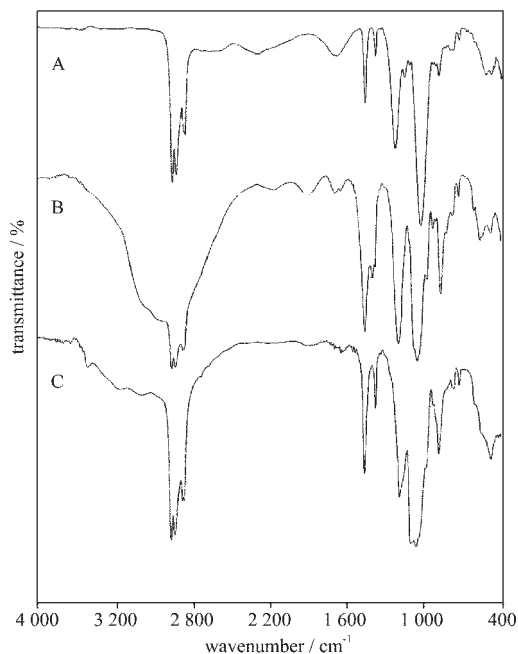


图 4 不同情况下 P204-正庚烷体系的红外谱图

Fig.4 IR spectra of $(0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ P204-}n\text{-heptane system})$

A: before saponification

B: after saponification

C: after extraction by $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ FeCl}_3$

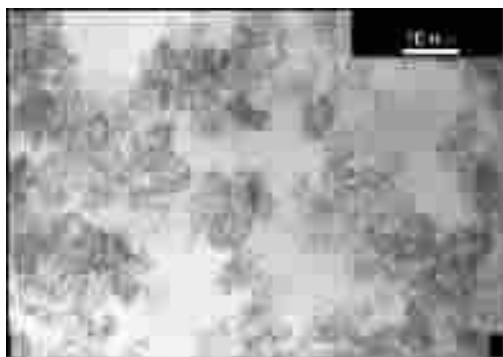


图 5 搅拌后得到 Fe(OH)_3 的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of Fe(OH)_3 (after stirring)



图 6 水热 1 h 后得到的 FeOOH 的 TEM 照片

Fig.6 TEM image of FeOOH ($180\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h)

离子,此时吸附在其表面的 P204 阴离子可能参与了 Fe^{3+} 在水相中的传输并起到导向剂的作用,使 FeOOH 颗粒一维生长最终形成纳米棒(图 7)。为对比 P204 阴离子在产物形成中的作用,我们做了不加 P204 的对比实验,在搅拌条件下向 5 mL $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中滴加 5 mL $0.72 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,持续搅拌 20 min,然后 180°C 水热 12 h,得到产物为椭圆形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微米级颗粒(图 8),说明具有两亲活性的 P204 阴离子确实在 FeOOH 纳米棒形成过程中起了形貌控制剂^[10]的作用。在得到 FeOOH 纳米棒后如果持续水热则生成的 FeOOH 继续向更稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相转化,直至反应完全,此时颗粒不断变大,形貌向立方状转化。



图 7 水热 3 h 后得到的 FeOOH 的 TEM 照片

Fig.7 TEM image of FeOOH (180°C , 3 h)

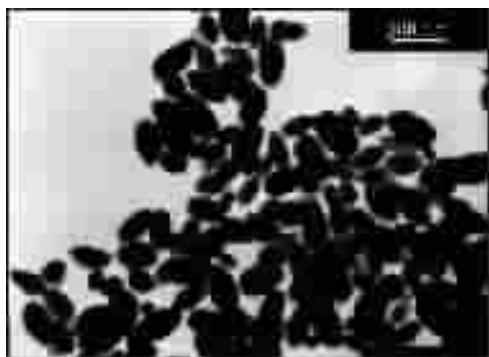


图 8 水热 12 h 后得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片

Fig.8 TEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (180°C , 12 h)

当用移液管缓慢将 NaOH 溶液放入有机相底部时,两者间的反应只在两相界面进行。而两相界面全部被具有一定表面活性的 Fe(III) 和 P204 的萃合物占据,使 NaOH 无法和有机相中的反胶团接触而和含铁萃合物接触,水热条件下两者直接反应生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。有机相中含铁萃合物和反胶团水核中 Fe(III) 之间的平衡则向前者移动,使反应得以持续进行。通过

静置观察发现常温下该反应几乎不进行。水热条件加速了反应的进行,同时也促进了在界面上的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的长大晶化,当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 长大到两相界面张力无法承受时则脱离界面进入水相停止生长,最后得到颗粒大小相近的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒。

根据上述机理我们推测当降低萃入的 Fe^{3+} 浓度时,有机相中 Fe^{3+} 则主要以萃合物形式存在,此时即便是在搅拌条件下加入 NaOH ,也主要和含铁萃合物反应而得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,产物形貌也应当以颗粒为主。而如果以相同浓度 FeCl_2 替代 FeCl_3 ,由于 Fe^{2+} 和 P204 形成萃和物的比例为 1:2,则进入反胶团水核的 Fe^{2+} 将减少,得到的产物尺寸将减小。分别将萃入有机相的 FeCl_3 改为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 作验证实验,其他反应条件不变。当浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对应水相为 5 mL $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,得到的产物为单分散纳米颗粒(图 9),衍射峰宽化且较弱,说明晶粒度变小,结晶度较差。当用 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 来替代 FeCl_3 ,在搅拌条



图 9 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TEM 照片

Fig.9 TEM image of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 , 180°C , 12 h)



图 10 FeOOH 的 TEM 照片

Fig.10 TEM image of FeOOH ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 , 180°C , 12 h)

件下滴加 5 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 水热后得到的产物仍为 FeOOH 纳米棒 (图 10), 宽度约为 10~20 nm, 长度约为 80~200 nm, 相对于 FeCl_3 的产物纳米棒的宽度和长度都有所减小。所得实验结果和推测基本符合。对于其形成的更深一步机理和有机相体系中 Fe(III) 和 P204 的萃合物和水核中 Fe(III) 之间的相互转化正在研究中。

3 结 论

实验表明, 利用氨水皂化 P204-正庚烷萃铁体系, 当被萃 FeCl_3 浓度在 $0.15 \sim 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化时, 在搅拌条件下加入 NaOH 水溶液可以制得分散性良好的氧化氢氧化铁纳米棒; 利用移液管从有机相底部缓慢释放 NaOH 水溶液, 保持两相界面稳定则可以制得单分散立方状纳米氧化铁颗粒。当被萃 FeCl_3 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时两种 NaOH 加入方式均得到颗粒直径小于 5 nm 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒。在同一体系中可以通过改变 NaOH 溶液加入方式和调节 FeCl_3 溶液浓度来控制产物的物相和形貌。本文的工作提供了一条制备纳米材料的新途径, 对探索制备特定形貌纳米材料的新方法有一定意义。

参 考 文 献

[1] Matijevic E., Scheiner P. *J. Colloid Interface Sci.*[J], **1978**,63

- (3),509.
- [2] Tadao Sugimoto, Atsushi Muramatsu. *J. Colloid Interface Sci.* [J], **1996**,184,626.
- [3] ZHAO Ke-Hui(赵克辉), WANG Chen-Quan(王承权), YAN Tao(闫 涛) et al. *Huagong Jinzhan(Progress in Chemical Industry and Engineering)*, **2002**,21(8),579.
- [4] WEI Yu(魏 雨), HE Hui-Lan(贺会兰), LIU Xiao-Lin(刘晓林), ZHENG Xue-Zhong(郑学忠) *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. -Chim Sin.)*, **1997**,13(6),564.
- [5] GAN Li-Hua(甘礼华), LI Guang-Ming(李光明), YUE Tian-Yi(岳天仪) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1999**,20(1),132.
- [6] Hiroyuki Itoh, Tadao Sugimoto. *J. Colloid Interface Sci.*[J], **2003**,265(2),283.
- [7] ZENG Ping(曾 平), WANG Gui-Qing(王贵清) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1995**,16(12),1945.
- [8] WU Jin-Guang(吴谨光), CHEN Dian(陈 滇), GAO Hong-Cheng(高宏成) et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1980**,1(2),14.
- [9] LIU Hui-Zhou(刘会洲), YU Shu-Qiu(于淑秋), CHEN Jia-Yong(陈家镛) *Huagong Xuebao(Chinese Chemical Industry and Engineering)*, **1991**,42(3),283.
- [10] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐 建), XU Sheng(徐 晟), LI Ya-Dong(李亚栋) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,18(8),815.

Studies on Syntheses of FeOOH and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in P204/*n*-heptane System Saponified by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

YU Hai-Yun SUN Si-Xiu* LIN Zuo-Dong SONG Xin-Yu ZHANG Wei-Min FAN Wei-Liu

(Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of State Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100)

FeOOH nanorods with width of 15~27 nm and length of 100~250 nm and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles with diameter of 80 nm were hydrothermal synthesized in P204/*n*-heptane system saponified by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The method for NaOH addition had a significant effect on the phase and morphology of the final product. Some of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The structure of organic phase was characterized by FT-IR. The reaction conditions and the mechanism were also studied.

Keywords: P204(HDEHP) nanoparticle FeOOH $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$