

空气氧化法制备纳米氧化铁黄

方 敏,段学臣

(中南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要 :采用空气氧化法制备了纳米级氧化铁黄颗粒,并用 XRD、TEM 对样品进行了表征。工艺过程分两步,第一步,晶种制备过程,讨论了初始 Fe^{2+} 浓度、空气流量和通气时间对晶种形成的影响,最佳工艺分别为 1 mol/L、2 L/min、2 h;第二步,铁黄制备过程,研究了 pH 值、空气流量和通气时间对铁黄制备的影响,最佳工艺分别为 2.5~3.5 之间、4 L/min、36 h。此法可制得黄色、梭形、长、径分别约为 51 nm、9 nm 的纳米氧化铁黄粉末。

关键词 :空气氧化法;纳米粒子;氧化铁黄

中图分类号 :TQ138.11

文献标识码 :A

文章编号 :1008-5548(2006)05-0032-03

Study on Preparation of Nano-sized Iron Oxide Yellow Particles by Air Oxidation

FANG Min, DUAN Xue-chen

(School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract : Nano-sized iron oxide yellow particles were prepared by air oxidation, and characterized by XRD and TEM. This process include two steps. First, the effects of Fe^{2+} initial concentration, air flow rate and bubbling time on the formation of crystal seed were discussed, the best qualifications were 1 mol/L, 2 L/min, 2 h; then, the effects of pH value, air flow rate and bubbling time on the preparation of iron oxide yellow particles were discussed, the best qualifications were 2.5~3.5, 4 L/min, 36 h. Nano-sized iron oxide particles of yellow, shuttle-shape, 51nm long and 9nm diameter can be got.

Key words : air oxidation; nano-sized particles; iron oxide yellow

氧化铁微粒制备及性能研究不仅在理论研究上常作为金属氧化胶体与界面性质的模型体系^[1],而且在催化、防腐、颜料、磁记录材料及生物等领域都有广泛的应用。氧化铁黄又称羟基铁,化学式为 FeOOH ,具有非常好的耐光性、耐大气性和耐碱性。纳米氧化铁黄的粒径小于 100 nm,使其具有一些独特的特点,当光线照射到其表面时,会发生透射和绕射现象,呈现透明色泽,同时能强烈吸收紫外线。

收稿日期:2005-10-28,修回日期:2006-01-10。

第一作者简介:方敏(1981-),女,硕士研究生。

纳米氧化铁黄的制备方法有多种,工业上主要有空气氧化法^[2]、氯酸盐氧化法^[3]、羟基氧化法^[4]和胶溶法^[5]。前二者多以硫酸亚铁为原料,生产成本低,但产品质量难以控制;后者产品质量好,但生产成本低。为了节省成本并得到高质量的氧化铁黄,本文对空气氧化法制备的纳米氧化铁黄的制备工艺进行了研究并利用 XRD、TEM 对样品进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR), H_2SO_4 (AR), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR), 十二烷基苯磺酸钠 (AR), 还原铁粉 (CP), 去离子水。

1.2 实验方法

将一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水(滴加几滴浓硫酸),置于三口烧瓶中,快速搅拌,快速加入浓氨水,溶液颜色转为深蓝色后通空气氧化。当 pH 值降至 4.5 左右时,晶种制备完毕。将晶种稀释后,加入少量分散剂与表面活性剂,水浴 85℃ 保温,继续通空气氧化,滴加硫酸亚铁和稀氨水以控制溶液的 Fe^{2+} 浓度和 pH 值。待反应到溶液的颜色和标样接近,停止通气,保温 1 h,反应过程完毕。经过滤、洗涤、干燥、研磨后即得氧化铁黄产品。

2 结果与讨论

2.1 初始 Fe^{2+} 浓度、空气流量和通气时间对晶种形成的影响

据文献^[6]可知,温度升高,晶种制备速度加快。但温度过高,会严重影响晶种的质量,结合 α - FeOOH 的生成相图考虑,实际控制温度在 20~30℃ 之间。所以本实验晶种制备在室温下进行。

2.1.1 初始 Fe^{2+} 浓度对晶种形成的影响

反应物浓度大小是影响产品质量的重要指标,同时也是衡量实际生产效益的重要指标。表 1 为初

始 Fe^{2+} 浓度对晶种形成的影响。

表 1 初始 Fe^{2+} 浓度对晶种形成的影响(空气流量 2 L/min)

Tab.1 Effects of Fe^{2+} initial concentration on crystal seed formation

初始 Fe^{2+} 浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	晶种制备时间 / h	晶种颜色
0.5	5	浅黄色
1	7	黄色
2	10	黄 稍亮

从表中可以看出,随着初始 Fe^{2+} 浓度的增大,晶种制备时间延长,而晶种颜色变黄变亮,因为硫酸亚铁与氨水作用形成氢氧化亚铁的溶解度非常小。氢氧化亚铁晶核生成的速率 ω 可表示为^[2]:

$$\omega = k \frac{C-L}{L} \quad (1)$$

式中 k 为比例系数 C 为析出物质的浓度 L 为溶解度。

由于 L 非常小,晶核生成的速度相当迅速,晶核无暇长大,可以得到细小的氢氧化亚铁粒子。故较高浓度的硫酸亚铁与氨水作用,可制得粒子小而量多的晶种,为后面生产高质量的铁黄提供了保障。因此,初始 Fe^{2+} 浓度可控制在 1 mol/L。

2.1.2 空气流量对晶种形成的影响

通气量直接影响氧化反应速率和晶体形态。表 2 表明:空气流量大,氧化速率快,晶种制备时间短;空气流量小,氧化速率慢,晶种制备时间延长。但空气流量过大,会使晶种液由于激烈的翻滚而导致粒子表面扩散层厚度变薄,造成部分晶核粒子长大所形成的颗粒大小不一,最终影响晶种质量。因此,空气流量的大小应保持在既不使晶种液沉降,又不使晶种液翻滚,且通气孔分布均匀。实验表明,取空气流量为 2 L/min 是比较好的。

表 2 空气流量对晶种形成的影响(初始 Fe^{2+} 浓度 1 mol/L)

Tab.2 Effects of air flow rate on crystal seed formation

空气流量 / $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	晶种制备时间 / h	Fe^{2+} 转化率/%
1	12	45.4
2	9	44.9
4	7	44.1

2.1.3 通气时间对晶种形成的影响

从表 3 及图 1 可以看出,在反应 60 min 以前,晶种以非晶态为主,溶液的 pH 值比较高(7.2)。这主要是因为晶种制备之初,晶种液中存在大量 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 悬浮体,氧化得到的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 很少,并且有可能被悬浮体所遮盖,晶种为蓝色。随着氧化反

表 3 通气时间对晶种形成的影响

Tab.3 Effects of bubble time on crystal seed formation

通气时间 / min	晶种颜色	pH 值	物相组成
60	深蓝色	7.20	非晶态
150	墨绿色	6.40	少量 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 中间体
240	黄绿色	6.20	大量 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 中间体减少
360	黄 色	5.20	$\alpha\text{-FeOOH}$

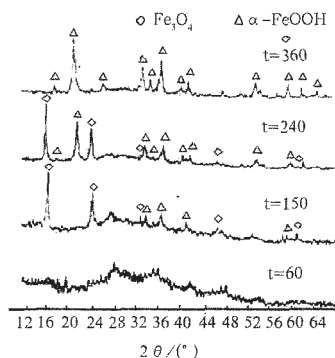


图 1 不同通气时间下晶种的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of crystal seed

应的进行,非晶态物质逐渐减少,并形成一种中间物质,此时 pH 值为 6.4,根据 FeOOH 的生成相图及 X 射线衍射图,可以看出,这种中间体应该是 Fe_3O_4 为主,且此时晶种颜色加深。随着溶液 pH 值下降, Fe_3O_4 溶解,非晶态物质逐渐向晶态物质转化,溶液变为黄绿色。最后,晶种液全部转变为晶态的 $\alpha\text{-FeOOH}$,晶种制备完毕。

2.2 pH 值、空气流量、通气时间对铁黄制备的影响

2.2.1 pH 值对铁黄制备的影响

由于氧化时间长,溶液的 pH 值很难控制,可以通过滴加硫酸亚铁和稀氨水以控制溶液的 pH 值。因为铁黄的化学式亦可写做 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,因此探讨了 pH 值变化对铁黄中 Fe_2O_3 含量的影响。从表 4

表 4 pH 值对铁黄制备的影响

Tab.4 Effects of pH value on preparation of iron oxide yellow

平均 pH 值	氧化时间 / h	Fe_2O_3 含量 / %
1.80	22	61.3
1.88	23	65.1
2.16	16.5	82.5
2.54	15	93.6
2.65	17	91.3
2.69	16	94.5
3.15	35	91.3
3.20	37	91.6

中可以看出，随着 pH 值的增加铁黄中 Fe_2O_3 含量增加，当 pH 值为 2.5 以后 Fe_2O_3 含量可达到 90% 以上。因 pH 值过低会导致铁黄溶解，从而导致 Fe_2O_3 含量降低。而 pH 值过高会有 Fe_3O_4 生成，为了保证铁黄不被溶解，又不会有大量 Fe_3O_4 生成，可将溶液的 pH 值控制在 2.5 ~ 3.5 之间。

2.2.2 空气流量对铁黄制备的影响

表 5 为通气量分别为 2、3、4、6 L/min 时制备铁黄所滴加氨水的体积，以及生成铁黄的产率、平均粒度、颜色。从表中的结果可以看出，随着通气量的增大，铁黄颜色转好，产率增大，粒径减小。图 2 为不同空气流量下铁黄的 TEM 图，(a)、(b)、(c)、(d) 图为通气量分别为 2、3、4、6 L/min 时的晶体形貌。可以看到，铁黄粒子为梭形，随着通气量的增大，铁黄粒径减小，长径比略有增加，空气流量为 6 L/min 后，晶粒大小开始不均匀。

表 5 空气流量对铁黄制备的影响

Tab.5 Effects of air flow rate on preparation of iron oxide yellow

空气流量 /L·min ⁻¹	滴加氨水的 体积 /mL	产率 /%	平均粒度(长×径) /nm×nm	颜色
2	325	93.62	58×12	深黄、黄
3	358	96.75	57×11	黄、白
4	375	97.86	51×9	黄
6	387	97.90	46×7	黄

氧化反应是一个固、液、气三相间的反应，通气量大，使供氧充足，有利于氧气与反应物充分接触，使颜料粒子均匀分布，保障了反应较全面发生，有利于氧化反应的进行。但通气量过大，会造成晶体生长过快，易形成疏松和不规则的晶体，且能耗高。因此，通气量为 4 L/min 较好，且可保持颜料粒子不沉淀。

2.2.3 不同氧化时间对铁黄制备的影响

取空气流量为 4 L/min，探讨了氧化时间对铁黄颜色的影响，如表 6 所示。

从表 6 中的结果可以看出，氧化时间长，铁黄

表 6 不同氧化时间对铁黄制备的影响

Tab.6 Effects of bubble time on preparation of iron oxide yellow

氧化时间 /h	20	28	36	40
颜色	黄、白	黄、略暗	黄、亮	黄

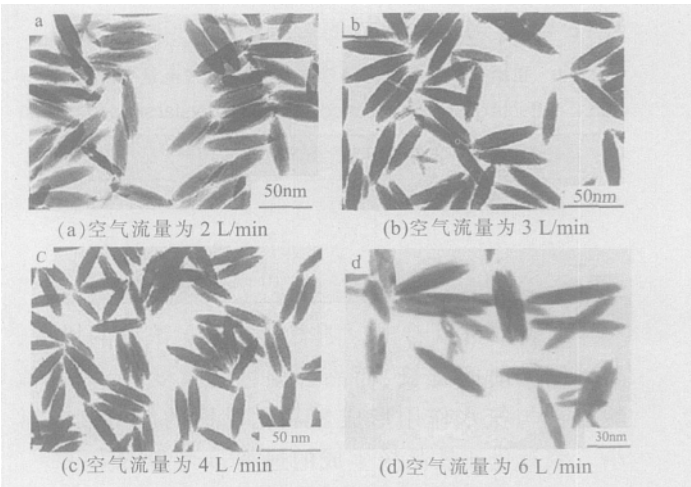


图 2 不同空气流量下铁黄的 TEM 图

Fig.2 TEM images of iron oxide yellow

产品的色光好。因为氧化时间长，有利于铁黄粒子的充分生长，这样有利于得到颜色较好的产品。但时间过长，会氧化过头，反而使颜色发暗。因此，氧化时间取 36 h 为宜。

3 结 论

(1) 晶种制备过程中，为了得到粒子小而多的晶种，控制初始 Fe^{2+} 浓度在 1 mol/L，空气流量的大小应保持在既不使晶种液沉降，又不使晶种液翻滚，取 2 L/min，通气时间 6 h，使晶种液全部转变为晶态 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

(2) 在铁黄制备过程中，溶液的 pH 值控制在 2.5 ~ 3.5 之间，通气量为 4 L/min，氧化时间 36 h，可得到黄色、梭形、长、径分别约为 51 nm，9 nm 的纳米粉末。

参考文献(References):

[1] JAMES De Yoreo. The secrets of crystal growth [J]. Science & Technology Review, 1996, 166: 91.
[2] 余心才. 透明氧化铁的应用[J]. 化工生产与技术, 1996 (1): 8-10.
[3] 化工部涂料研究所四室, 镇江新华化工厂. 透明氧化铁黄小试验[J]. 涂料工业, 1979 (2): 1-4.
[4] JULIUS Jackson, WESTFIELD W J. Modified Iron Oxide Pigments [P]. 美国专利: US2818348, 1957- 12- 31.
[5] EBENHOECH. Transparent Yellow Iron Oxide Pigment[P]. 美国专利: US3918985, 1975- 11- 11.
[6] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.