

## 高纯纳米氧化铁的制备

吴文军, 韩 召, 张福元, 刘鹏飞, 李 杰

(安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:**【目的】改进纳米氧化铁的制备工艺流程, 制备高纯纳米氧化铁。【方法】首先, 采用重结晶法去除硫酸亚铁中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 等杂质离子, 采用氟化铵沉淀进一步去除硫酸亚铁中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 杂质离子, 然后使用过氧化氢氧化法、氨水沉淀法对硫酸亚铁进行沉淀制得羟基氧化铁, 接着采用调浆法和超声法洗涤羟基氧化铁制得前驱体, 最后焙烧前驱体制得高纯纳米氧化铁; 使用仪器和设备分析高纯纳米氧化铁的颗粒形貌、粒径分布和杂质离子的质量浓度。【结果】改进后的制备高纯纳米氧化铁的工艺流程为: 将温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的饱和硫酸亚铁溶液进行降温, 在温度至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时实现2次重结晶, 将重结晶后的硫酸亚铁配置为 $\text{pH}$ 为6的溶液; 在水浴温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 氟化铵过量系数设为5以使 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 沉淀, 制得纯净硫酸亚铁溶液; 利用过氧化氢氧化、氨水沉淀硫酸亚铁溶液制得羟基氧化铁; 重复利用调浆洗涤、超声洗涤羟基氧化铁去除铵根离子和硫酸根离子; 将沉淀物在温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时焙烧1 h, 制得高纯纳米氧化铁。【结论】由改进的制备方法制得的高纯纳米氧化铁球形颗粒形貌均匀, 中位粒径为 $300\text{ nm}$ , 高纯纳米氧化铁中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的质量分数大于 $99.95\%$ 。

**关键词:**高纯纳米氧化铁; 重结晶法; 氟化铵沉淀; 调浆-超声洗涤法; 氨水沉淀法; 物相分析

**中图分类号:** TQ138.1; TB4

**文献标志码:** A

**引用格式:**

吴文军, 韩召, 张福元, 等. 高纯纳米氧化铁的制备[J]. 中国粉体技术, 2024, 30(1): 56-65.

WU W J, HAN Z, ZHANG F Y, et al. Preparation of high-purity nano iron oxide[J]. China Powder Science and Technology, 2024, 30(1): 56-65.

氧化铁是一种具有广泛应用的无机非金属物质, 外观为红色或红棕色粉末, 通常将质量分数 $>99.5\%$ 的氧化铁称为高纯氧化铁。高纯纳米氧化铁具有优异的光学、电学、吸附、催化和磁化特性, 因此被广泛地应用于传感器、催化剂、生物医药等和光催化领域等<sup>[1-4]</sup>。

高纯纳米氧化铁中仍旧包含多种杂质离子, 其中, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等杂质离子是影响其颜色、微观形貌和综合性能的主要因素; $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 等杂质离子会影响铁氧体的显微结构和电磁性能; 氧化铁中的 $\text{Mn}^{2+}$ 等重金属离子的含量在生物医药领域也有严格的要求<sup>[5]</sup>。在铁氧体磁芯中, 当氧化铁的质量分数误差达到 $0.1\%$ 时, 就会对磁芯的磁性产生很大影响, 同时, 氧化铁粉体的粒径较小时, 可压缩性能更好, 并有利于制备尺度较小的铁磁体<sup>[6]</sup>。高纯纳米氧化铁还有去除硫化氢的功能, 氧化铁中所含杂质越少, 脱硫性能就越好<sup>[7]</sup>。综上所述, 不同应用领域均对高纯纳米氧化铁提出了高纯度、小粒径和窄粒度分布的苛刻要求。

制备纳米氧化铁的方法主要有水热法、溶剂热法、溶胶凝胶法、液相沉淀法、模板法、物理溅射法、脉冲激光沉积法、电子束蒸发法等<sup>[8-11]</sup>。余旺等<sup>[12]</sup>以硫酸亚铁( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ )为原料, 通过重结晶后的水热反应合成了质量分数为 $98.8\%$ 、粒径为 $580\text{ nm}$ 的纳米氧化铁。焦建国<sup>[13]</sup>利用水热法制备出了羟基氧化铁( $\text{FeOOH}$ ), 在温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时煅烧制得氧化铁纳米棒。郝素菊等<sup>[14]</sup>以九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )为原料, 以尿素为沉淀剂, 用热解前驱体法制得球状纳米氧化铁。目前, 关于制备的纳米氧化铁的研究对纯度的关注度较低, 导致其制备的纯度较低, 主要原因是未对实验中所使用的铁源进行提纯处理, 水热法制备难以完全去除氧化铁中剩余的铵根离子和硫酸根离子, 因此, 需要寻

收稿日期: 2023-07-07, 修回日期: 2023-11-16, 上线日期: 2023-11-28。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 52074003。

第一作者简介: 吴文军(1999—), 男, 硕士生, 研究方向为粉体制备技术。E-mail: w543150801@163.com。

通信作者简介: 韩召(1976—), 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为粉体制备及应用技术。E-mail: aathan@163.com。

找一种操作简单有效的制备高纯纳米氧化铁的方法。

为了制备高纯纳米氧化铁,本文中首先采用重结晶法去除硫酸亚铁中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等杂质离子,采用氟化铵沉淀进一步去除硫酸亚铁中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  杂质离子,然后使用过氧化氢氧化法、氨水沉淀法对硫酸亚铁进行沉淀制得羟基氧化铁,接着采用调浆法和超声法洗涤羟基氧化铁制得前驱体,最后焙烧前驱体制得高纯纳米氧化铁;使用仪器和设备分析高纯纳米氧化铁的颗粒形貌、粒径分布和杂质离子的质量浓度,对制得的高纯纳米氧化铁产品进行验证。

## 1 方法

### 1.1 试剂材料和仪器设备

试剂材料:七水合硫酸亚铁(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司);过氧化氢(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硫酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氨水(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);氟化铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

设备:HK2000ULT型超低温循环恒温槽(杭州三浦精密仪器公司);TL1200型卧式管式炉(南京亚玥五金机电有限公司);DK-8D型数显恒温水浴锅(金坛西城新瑞仪器厂);DHG-9145A型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);F-12080型超声波清洗机(深圳市洁盟清洗设备有限公司)。

仪器:ICE-3000型原子吸收光谱仪(赛默飞世尔公司),LCMS-8040型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(日本岛津公司),Rigaku Utlmal V型X射线衍射仪(日本理学公司),Apreo 2型场发射扫描电子显微镜(赛默飞世尔公司),90Plus型纳米激光粒度仪(布鲁克海文公司),CT-20型笔式电导率仪(上海力辰仪器科技有限公司)。

利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测七水合硫酸亚铁配置的溶液,硫酸亚铁溶液中的主要杂质离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的初始质量浓度分别为 161、128、91 mg/L。

### 1.2 制备

制备高纯纳米氧化铁的工艺流程图如图1所示。由图可知,首先,利用重结晶法一次提纯硫酸亚铁,将饱和硫酸亚铁溶液放入低温循环恒温槽中进行结晶,去除杂质后制得硫酸亚铁晶体,重复结晶步骤直到纯度达到要求;其次,通过氟化铵沉淀进行二次提纯硫酸亚铁,先将初次提纯后的硫酸亚铁晶体配置为溶液,再向硫酸亚铁溶液中加入氟化铵和氨水,沉淀后再次去除杂质制得纯净硫酸亚铁溶液;最后,向纯净硫酸亚铁溶液中加入过氧化氢进行氧化,并通过氨水沉淀制得羟基氧化铁,再对羟基氧化铁通过调浆法、超声洗涤法进一步去除杂质制得氧化铁前驱体,氧化铁前驱体经焙烧后制得高纯纳米氧化铁。

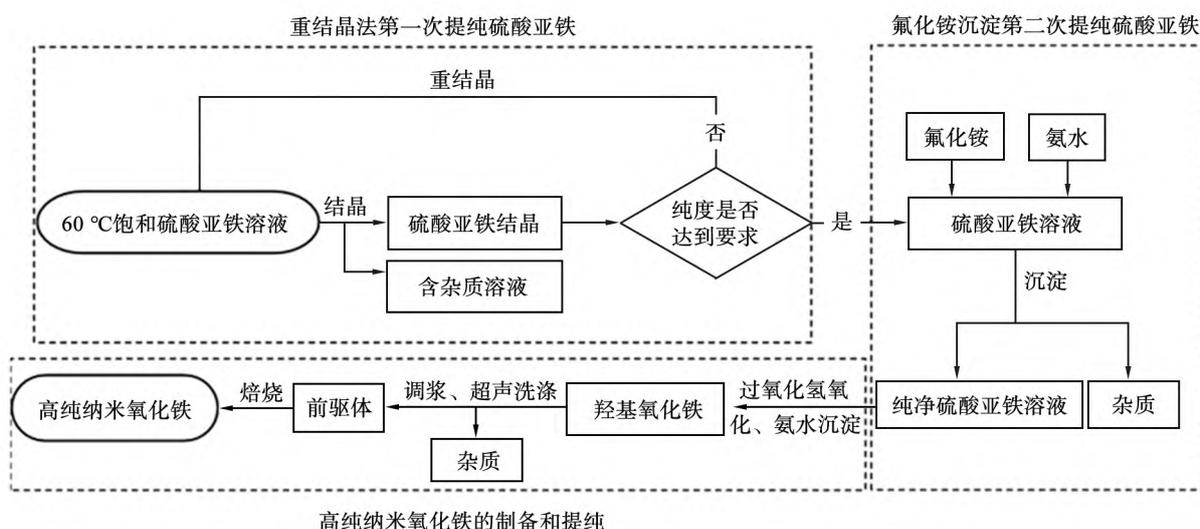


图1 制备高纯纳米氧化铁的工艺流程图

Fig.1 Process flow chart for preparing high purity nano-iron oxide

### 1.2.1 重结晶法第一次提纯硫酸亚铁

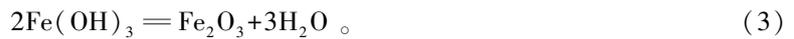
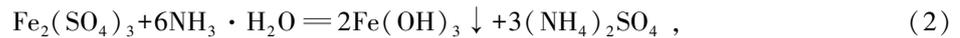
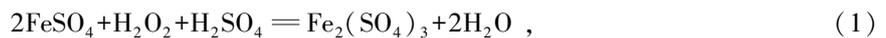
将 60 ℃ 时饱和硫酸亚铁溶液放入低温循环水槽中,以不同的降温速率进行降温(直接放入结晶温度降温和降温速率为 2 ℃/h),使得溶液的降低至不同的结晶温度(结晶温度为 5~30 ℃),使得硫酸亚铁第一次结晶,待结晶稳定后,进行抽滤处理制得硫酸亚铁晶体;整个结晶过程重复 5 次。

### 1.2.2 氟化铵沉淀第二次提纯硫酸亚铁

将上一步制备的硫酸亚铁结晶配置成  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 60 g/L 溶液,加入稀氨水调节 pH 为 2.5~8 时,加入能使  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  完全沉淀的过量系数为 1~15 的氟化铵,在不同温度(分别为 20~60 ℃)反应 1 h 后,将硫酸亚铁液体通过孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤制得纯净硫酸亚铁溶液。

### 1.2.3 高纯纳米氧化铁的制备和提纯

向除杂后的硫酸亚铁溶液加入质量分数为 10% 的过氧化氢,将硫酸亚铁进行氧化;待溶液完全氧化后,加入稀氨水调节硫酸铁溶液的 pH 至 6.5,制得羟基氧化铁沉淀;收集沉淀物,置入烧杯后重复加入去离子水,调浆洗涤沉淀物,直到过滤后滤液的总溶解固体值维持稳定;将溶液放入超声清洗器中继续清洗,记录不同洗涤时间和次数时的滤液总溶解固体值,直到总溶解固体值不再发生改变,固液分离后制得最终产物的前驱体;将前驱体放入真空干燥箱中烘干,干燥后将前驱体放入管式炉焙烧,在温度为 500~800 ℃ 的空气中焙烧 2 h,制得高纯纳米氧化铁。在制备过程中,过氧化氢氧化硫酸亚铁、氨水沉淀、焙烧氢氧化铁时发生的化学反应的方程式分别为



## 1.3 物相分析

使用原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析硫酸亚铁溶液和高纯纳米氧化铁中的离子质量浓度;针对最终产物高纯纳米氧化铁,使用 X 射线衍射仪分析物相组成,使用场发射扫描电子显微镜分析颗粒形貌,使用纳米激光粒度仪分析粒径分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 重结晶法

硫酸亚铁的溶解度在温度为 60 ℃ 时最大,选取硫酸亚铁饱和溶液为初始溶液。随着温度的下降,硫酸亚铁的溶解度快速减小,当温度约为 0 ℃ 时,硫酸亚铁溶液到达冰点,故结晶温度应大于 0 ℃。不同结晶温度条件下硫酸亚铁晶体中杂质离子的质量浓度如图 2 所示。由图可知,硫酸亚铁晶体中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  离子的质量浓度随着结晶温度的降低而减小,这是因为,温度较低时,杂质离子的动能较小,富集速度较慢,此时硫酸亚铁结晶中富集的杂质减少;当结晶温度低于 10 ℃ 时,硫酸亚铁晶体中 3 种杂质离子的质量浓度均较小,杂质  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的质量浓度分别 34、33、15 mg/L。综上,饱和硫酸亚铁溶液的结晶温度选为 10 ℃。

为了研究降温速率对硫酸亚铁晶体中各杂质离子质量浓度的影响,配置好温度为 60 ℃ 的饱和硫酸亚铁溶液后,分别按照快速降温(直接放入温度为 10 ℃ 的冷却槽中)和缓慢降温(降温速率为 2 ℃/h)的方法,将溶液温度调节至结晶温度 10 ℃,然后进行实验,检测硫酸亚铁晶体中杂质离子的质量浓度。不同降温速率下硫酸亚铁晶体中各杂质离子的质量浓度如图 3 所示。由图可知,硫酸亚铁晶体中质量浓度从大到小的杂质离子依次为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ,缓慢降温时  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的质量浓度分别为 36、35、13 mg/L,快速降温时  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的质量浓度分别为 43、32、12 mg/L;对同一种离子而言,缓慢降温和快速降温对硫酸亚铁晶体中杂质离子的质量浓度的影响并不明显,这是因为,无机物离子的性质与硫酸亚铁的差异较小,在结晶过程中,部分杂质离子被夹杂在晶体内部,难以通过 1 次重结晶过程去除杂质离子。综上,选取快速降温法进行重结晶。

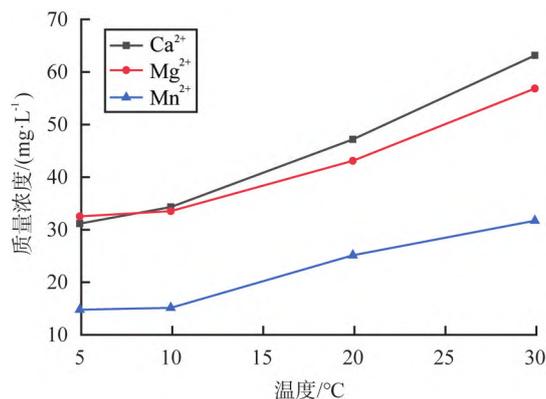


图2 不同结晶温度下硫酸亚铁晶体中杂质离子的质量浓度

Fig.2 Mass concentrations of impurity ions in ferrous sulfate crystals at different crystallization temperatures

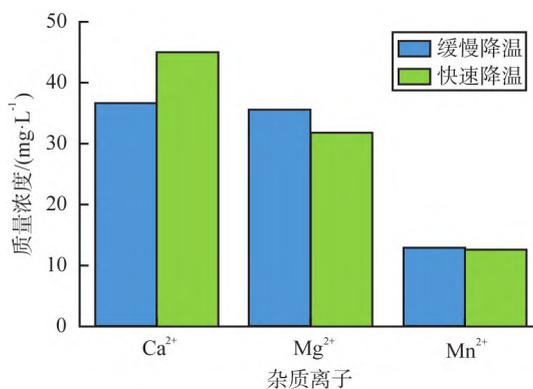


图3 不同降温速率下硫酸亚铁晶体中杂质离子的质量浓度

Fig.3 Mass concentrations of impurity ions in ferrous sulfate crystals at different cooling rates

重结晶次数对硫酸亚铁晶体中杂质离子质量浓度影响如图4所示。由图可知,第2次重结晶时,硫酸亚铁中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>的质量浓度分别从161、128、91 mg/L减小到20、16、6 mg/L,结晶提纯效果明显;随着重结晶次数的继续增加,杂质离子的质量浓度的减小幅度逐渐变缓,每次重结晶的回收率在60%左右,硫酸亚铁中的3种杂质离子的质量浓度逐渐趋于0,可见重复结晶能够有效地去除硫酸亚铁晶体的杂质<sup>[15]</sup>。综上,重结晶次数控制在2次较为合适。

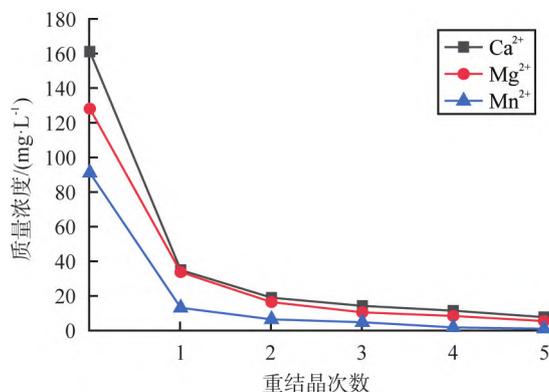


图4 重结晶次数对硫酸亚铁晶体中杂质离子的质量浓度影响

Fig.4 Effects of recrystallization times on mass concentration of impurity ions in ferrous sulfate crystals

## 2.2 氟化铵沉淀

向硫酸亚铁溶液中加入氟化铵,氟化铵分解为铵根离子( $\text{NH}_4^+$ )和氟离子( $\text{F}^-$ ),对沉淀杂质起作用的是 $\text{F}^-$ ,溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 杂质离子与 $\text{F}^-$ 发生反应生成沉淀物。采用氟化铵沉淀去除硫酸亚铁溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 杂质时,选取硫酸亚铁溶液 pH 为 2~8。

氟化铵去除杂质时硫酸亚铁溶液 pH 对杂质离子质量浓度的影响如图 5 所示。由图可见,随着硫酸亚铁溶液 pH 的增大, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的质量浓度减小, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 分别形成 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 沉淀物;当 pH 为 6 时,硫酸亚铁溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的质量浓度为 11.5、7.0 mg/L,当 pH>7,溶液中生成较多 $\text{FeOOH}$ 沉淀物。当溶液 pH 为 4 时, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的去除率存在一个最低点,原因是溶液 pH 为 3.5~4 时会形成 $[\text{MF}_n]^{2-n}$ 配合离子(M 为 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等杂质离子),部分 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 沉淀物会重新溶解,导致 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 在溶液中质量浓度的减小趋势减缓<sup>[16-17]</sup>。综上所述,采用氟化铵去除杂质时,选取硫酸亚铁溶液 pH 为 6。

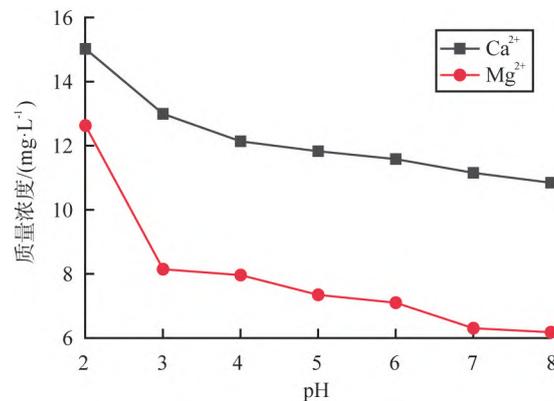


图 5 氟化铵去除杂质时硫酸亚铁溶液 pH 对杂质离子质量浓度的影响

Fig.5 Effects of pH of ferrous sulfate solution on mass concentration of impurity ions in ammonium fluoride process

氟化铵去除杂质时,反应温度对杂质离子质量浓度的影响如图 6 所示。由图可见,在温度为 30 °C 时,硫酸亚铁溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 质量浓度分别为 11.5、6.7 mg/L;在温度高于 40 °C 时,大部分 $\text{FeOOH}$ 沉淀物从溶液中去除, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 在硫酸亚铁溶液中质量浓度相对增大。综上所述,采用氟化铵去除杂质时,需控制反应温度为 30 °C。

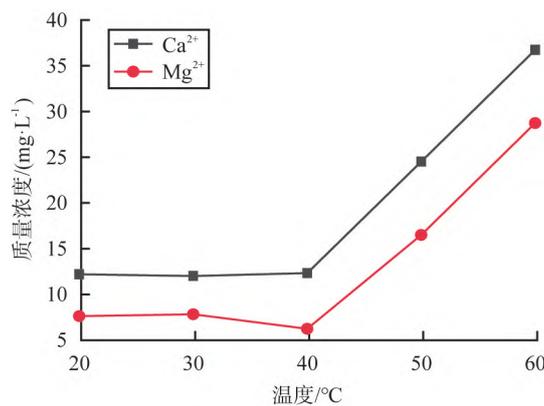


图 6 氟化铵去除杂质时反应温度对杂质离子的质量浓度的影响

Fig.6 Effects of reaction temperature on mass concentration of impurity ions in ammonium fluoride process

氟化铵过量系数为 1 时,氟化铵可与硫酸亚铁溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 完全反应,将氟化铵过量系数设为 1~15,氟化铵过量系数对杂质离子的质量浓度的影响如图 7 所示。由图可见,随着氟化铵过量系数的增大,溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 质量浓度逐渐减小;当氟化铵过量系数为 5 时,硫酸亚铁溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 、

$Mg^{2+}$  的质量浓度为 10.4、6.5 mg/L;当氟化铵过量系数大于 5 时,  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  质量浓度减小趋势减缓。因为  $CaF_2$ 、 $MgF_2$ 、 $FeF_2$  的沉淀溶解平衡常数分别为  $2.7 \times 10^{-11}$ 、 $6.4 \times 10^{-9}$ 、 $2.36 \times 10^{-6}$ ,硫酸亚铁溶液中的 3 种离子的沉淀顺序依次为  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 。过量的  $F^-$  和溶液中硫酸亚铁溶液中少部分的  $Fe^{2+}$  反应,以  $FeF_2$  沉淀物形式从溶液中去除,但添加过多的氟化铵仍可能引入额外杂质。综上所述,氟化铵过量系数选择为 5。

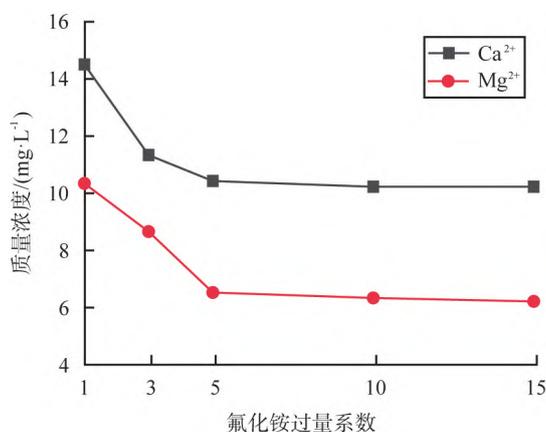


图7 氟化铵过量系数对杂质离子的质量浓度的影响

Fig.7 Effects of ammonium fluoride excess coefficient on mass concentration of impurity ions

### 2.3 调浆洗涤法和超声洗涤法

羟基氧化铁中的铵根离子和硫酸根离子的质量浓度随着调浆洗涤次数的变化如图 8 所示。由图可知,随着调浆洗涤次数的增多,固液分离后的滤液中,羟基氧化铁中的铵根离子和硫酸根离子的质量浓度逐渐减小,从 3 500 mg/L 减小至 18 mg/L,说明重复洗涤对于铵根离子和硫酸根离子有着较好的去除效果,重复 8 次调浆洗涤后能够有效去除羟基氧化铁中的铵根离子和硫酸根离子。

羟基氧化铁中的铵根离子和硫酸根离子的质量浓度随超声洗涤时间的变化如图 9 所示。由图可见,超声洗涤 1 次时,在洗涤时间 20 min 内,羟基氧化铁中的铵根离子和硫酸根离子的质量浓度急剧增大至 25 mg/L,洗涤时间为 30~60 min 时,铵根离子和硫酸根离子的质量浓度变化不大;重复 3 次超声洗涤后,铵根离子和硫酸根离子的质量浓度约为 17 mg/L,较为稳定。在超声辅助洗涤时,粉体的分散性增强,溶液中生产大量的空化气泡有助于破碎团聚物,使羟基氧化铁沉淀物中夹杂的铵根离子和硫酸根离子溶解在溶液中<sup>[18]</sup>。综上所述,通过 3 次超声洗涤能够有效去除羟基氧化铁沉淀中铵根离子和硫酸根离子。

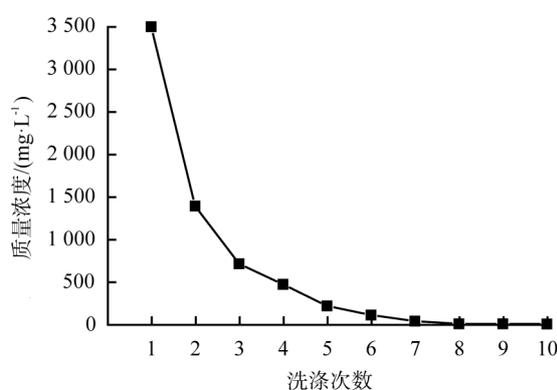


图8 铵根离子和硫酸根离子的质量浓度随着调浆洗涤次数的变化

Fig.8 Mass concentrations of ammonium ion and sulfate ion varying with washing times

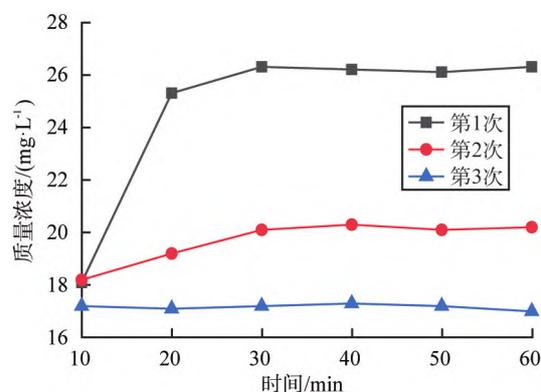


图9 铵根离子和硫酸根离子的质量浓度随超声洗涤时间的变化

Fig.9 Mass concentrations of ammonium ion and sulfate ion varying with ultrasonic washing time

## 2.4 高纯纳米氧化铁的物相分析

不同焙烧温度时的高纯纳米氧化铁的 XRD 谱图如图 10 所示。由图可见,在不同温度下焙烧时,衍射峰的位置未发生变化,对应的卡片号为 PdfNo.5-637,说明产物均为高纯纳米氧化铁;当焙烧温度为 600~800 °C 时,产物结晶度较好。综合考虑各方因素,选取焙烧温度为 600 °C。

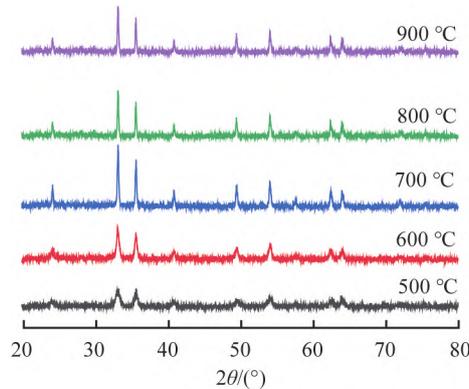


图 10 不同焙烧温度时的高纯纳米氧化铁的 XRD 谱图

Fig.10 XRD patterns of high-purity nano-iron oxide at different roasting temperatures

采用盐酸溶液溶解在温度为 600 °C 时焙烧制得的高纯纳米氧化铁,高纯纳米氧化铁中主要杂质离子质量浓度如表 1 所示。由表 1 可知,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  的质量浓度分别 128、118 mg/L,而  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{S}^{2+}$  等杂质离子的质量浓度均小于 50 mg/L,总杂质离子质量浓度小于 500 mg/L,经换算可知制得的高纯纳米氧化铁中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的质量分数大于 99.95%。

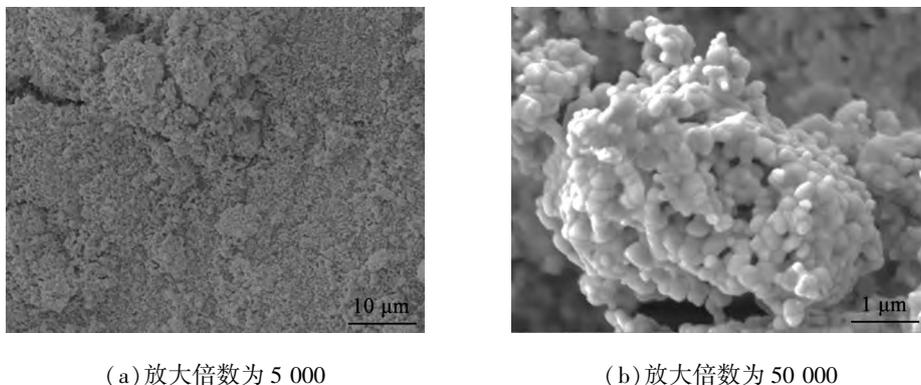
表 1 高纯纳米氧化铁中主要杂质离子的质量浓度

Tab.1 Mass concentration of major impurities ions in high-purity nano-iron oxide

杂质离子	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{K}^{+}$	$\text{S}^{2+}$
质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	128	42	7	29	118	34	50	32

不同放大倍数下的高纯纳米氧化铁的 SEM 图像如图 11 所示。由图可见,在焙烧温度为 600 °C 时,高纯纳米氧化铁均为球形颗粒,形貌均一,粒度为纳米级,颗粒间存在团聚现象,这是因为高纯纳米氧化铁粒子径小,比表面积大,表面能高,容易产生团聚体<sup>[19]</sup>。

高纯纳米氧化铁的粒径分布曲线如图 12 所示。由图可见,氧化铁的中位粒径  $D_{50}$  为 300 nm,粒径分布较窄。



(a) 放大倍数为 5 000

(b) 放大倍数为 50 000

图 11 不同放大倍数下的高纯纳米氧化铁的 SEM 图像

Fig.11 SEM images of high-purity nano-iron oxide at different magnifications

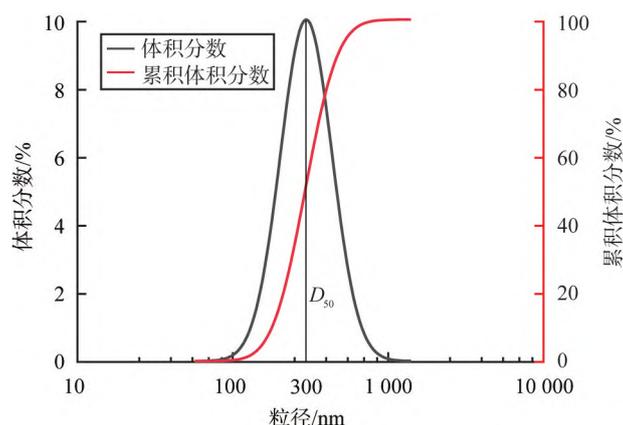


图 12 高纯纳米氧化铁的粒径分布曲线

Fig.12 Particle size distribution curves of high-purity nano-iron oxide

### 3 结论

在制备高纯纳米氧化铁过程中,首先采用重结晶法去除硫酸亚铁中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等杂质,采用氟化铵沉淀进一步去除硫酸亚铁中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  杂质,然后使用过氧化氢氧化法、氨水沉淀法对硫酸亚铁进行沉淀制得羟基氧化铁,采用调浆法和超声法洗涤羟基氧化铁制得前驱体,最后焙烧前驱体制得高纯纳米氧化铁,结论如下:

1) 采用重结晶法对硫酸亚铁溶液进行提纯时,饱和硫酸亚铁溶液的结晶温度选为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,采用快速降温法进行 2 次重结晶,硫酸亚铁中杂质离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的质量浓度分别从 161、128、91 mg/L 减小为 20、16、6 mg/L。

2) 采用氟化铵对硫酸亚铁溶液进行提纯时,用稀氨水调节硫酸亚铁溶液 pH 为 6,反应温度设为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,氟化铵的过量系数设为 5,沉淀后硫酸亚铁溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的质量浓度分别减小为 10.4、6.5 mg/L。

3) 采用调浆洗涤法和超声洗涤法去除羟基氧化铁中的铵根离子和硫酸根离子,8 次调浆洗涤后滤液中铵根离子和硫酸根离子质量浓度从 3 500 mg/L 减小至 18 mg/L,3 次超声洗涤后滤液的质量浓度为 17 mg/L,趋于稳定。

4) 制得的高纯纳米氧化铁为球形颗粒,形貌均匀,中位粒径为 300 nm,高纯纳米氧化铁中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的质量分数大于 99.95%。

#### 利益冲突声明 (Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

#### 作者贡献 (Author's Contributions)

吴文军、韩召和张福元进行了方案设计,吴文军和刘鹏飞参与了论文的写作和修改。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

The study was designed by Wu Wenjun, Han Zhao and Zhang Fuyuan. The manuscript was written and revised by Wu Wenjun and Liu Pengfei. All authors have read the last version of paper and consented for submission.

#### 参考文献 (References):

- [1] 黄龙超, 刘南君, 王章洁, 等. 高纯铁的研发进展及展望[J]. 中国材料进展, 2021, 40(10): 762-771.  
HUANG L C, LIU N J, WANG Z J, et al. Research and development progress and prospects of high purity iron[J]. Materials China, 2021, 40(10): 762-771.
- [2] WU W, JIANG C Z, ROY V A L. Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising

- photocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 38–58.
- [3] PEI L, PANG H, RUAN X. Magnetorheology of a magnetic fluid based on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  immobilized  $\text{SiO}_2$  core-shell nanospheres: experiment and molecular dynamics simulations[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(14): 8142–8150.
- [4] MIRZAEI A, JANGHORBAN K, HASHEMI B, et al. A novel gas sensor based on Ag- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  core-shell nanocomposites[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(16): 18974–18982.
- [5] 梁绪树, 孙体昌, 程帅, 等. 几种离子对氨法制备氧化铁红晶种的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(9): 1133–1140.
- LIANG X S, SUN T C, CHENG S. Effects of several ions on the morphology of iron oxide red seeds produced by ammonium process[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(9): 1133–1140.
- [6] 王章岭, 徐亮, 田贵昌, 等. 氧化铁粉的回收与再利用技术探讨[J]. *中国冶金*, 2018, 28(10): 72–75.
- WANG Z L, XU L, TIAN G C, et al. Discussion on recovery and reuse of iron oxide powder[J]. *China Metallurgy*, 2018, 28(10): 72–75.
- [7] LIN Y, CHU H. The mechanism of coal gas desulfurization by iron oxide sorbents[J]. *Chemosphere*, 2015, 121(1): 62–67.
- [8] JOYA M R, ORTEGA J B, MALAFATTI J, et al. Evaluation of photocatalytic activity in water pollutants and cytotoxic response of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(17): 17477–17486.
- [9] TIAN C, LI W, LIN Y, et al. Electronic structure, optical properties and photo electro chemical activity of Sn doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thin films[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(23): 12548–12558.
- [10] DAVIDE B, LORENZO B, MAX K, et al. A versatile Fe(II) diketonate diamine adduct: preparation, characterization and validation in the chemical vapor deposition of iron oxide nanomaterials[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 277: 125534.
- [11] MAXIME R, DANA S, EMILIANO F, et al. Oxygen vacancies engineering of iron oxides films for solar water splitting[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016: 7482–7490.
- [12] 余旺, 郑雅杰. 硫酸亚铁的重结晶对其水热法制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(9): 2951–2957.
- YU W, ZHENG Y. Effect of recrystallization on formation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles prepared from ferrous sulphate by hydrothermal process[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 47(9): 2951–2957.
- [13] 焦建国. 氧化铁基纳米棒(颗粒)的可控合成与磁性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- JIAO J. The controllable synthesis and study on magnetic properties of iron oxide-based nanorods and nanoparticles[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [14] 郝素菊, 高一策, 蒋武锋, 等. 一种新型球状纳米氧化铁的制备[J]. *材料研究学报*, 2022, 36(12): 887–892.
- HAO S J, GAO Y C, JIANG W F, et al. Preparation of a novel spherical nano-sized iron oxide[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2022, 36(12): 887–892.
- [15] 张克宇, 吴鉴, 周朝金, 等. 结晶法提纯钛白副产硫酸亚铁[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(2): 10–15.
- ZHANG K Y, WU J, ZHOU C J, et al. Purification of ferrous sulfate byproduct from titanium dioxide by crystallization process[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(2): 10–15.
- [16] 何婷婷, 钱磊, 崔静贤, 等. 氟化法深度脱除工业硫酸锰中钙镁的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(7): 1–4.
- HE T T, QIAN L, CUI J X, et al. Deep removal of Ca and Mg from industrial manganese sulfate with fluorination precipitation[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018(7): 1–4.
- [17] SHIBATA N, SATO H, SAKAKI S, et al. Theoretical study of magnesium fluoride in aqueous solution[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(35): 10553–10559.
- [18] FENG D, REN Q, RU H, et al. Iron removal from ultra-fine silicon carbide powders with ultrasound-assisted and its kinetics[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 247: 122860.
- [19] 刘昭成, 郑雅杰. 硫铁矿烧渣水热法合形成貌可控的氧化铁[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(9): 2563–2570.
- LIU Z C, ZHENG Y J. Morphology controllable iron oxide synthesized from pyrite cinders by hydrothermal method[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(9): 2563–2570.

## Preparation of high-purity nano iron oxide

WU Wenjun, HAN Zhao, ZHANG Fuyuan, LIU Pengfei, LI Jie

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

### Abstract:

**Objective** Various application areas put forward demanding requirements for high-purity iron oxide nanoparticles with high purity, small particle size and narrow particle size distribution. Currently, studies on prepared iron oxide nanoparticles pay less attention to the purity, mainly because of the failure to purify the iron source used in the experiments. It is difficult to completely remove the remaining ammonium ion and sulfate ion in the iron oxide by hydrothermal method of preparation, so there is a need to find an operationally simple and effective method for the preparation of high-purity iron oxide nanoparticles. To prepare high-purity iron oxide nanoparticles, the preparation method of iron oxide nanoparticles needs to be further improve, followed by detailed phase analysis.

**Methods** Firstly, the recrystallization method was used to purify ferrous sulfate at one time. The saturated ferrous sulfate solution was put into a low-temperature circulating thermostat for crystallization, and the ferrous sulfate crystals were prepared after removing impurities. The crystallization processes above were repeated until the purity reached the requirements. Secondly, the second purification of ferrous sulfate was carried out by ammonium fluoride precipitation method. The ferrous sulfate crystals after the initial purification were first configured as a solution, and then ammonium fluoride and ammonia were added to the ferrous sulfate solution. After precipitation and removing the impurities, a pure ferrous sulfate solution was obtained. Finally, hydrogen peroxide was added to the pure ferrous sulfate solution for oxidation. The hydroxyl iron oxide was precipitated by adding ammonia. After further removing impurities by the slurry mixing method and ultrasonic washing method, the iron oxide precursor was prepared and calcined to obtain high-purity nano iron oxide. Subsequently, atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry were used to analyze the ionic mass concentration in ferrous sulfate solution and high-purity nano iron oxide. An X-ray diffractometer was used to analyze the phase composition, field emission scanning electron microscopy was used to analyze the particle morphology and a nanolaser particle size analyzer was used to analyze the particle size distribution of the final product of high-purity nano iron oxide.

**Results and Discussion** When the ferrous sulfate solution is purified by recrystallization method, the crystallization temperature of the saturated ferrous sulfate solution is selected as 10 °C, and the mass concentrations of impurities  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in ferrous sulfate decrease from 161, 128 and 91 mg/L to 20, 16 and 6 mg/L respectively. With the increase of ferrous sulfate solution pH, the mass concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  impurities decreases,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  impurities form  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  precipitates. When the pH is 6, the mass concentration of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  in the ferrous sulfate solution is 11.5, 7.0 mg/L, and when the pH is more than 7, more  $\text{FeOOH}$  precipitates are generated in the solution. When the solution pH is 4, there is a minimum point in the removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  because  $[\text{MF}_n]_{2-n}$  coordination ions (M is impurity ions such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) are formed when the solution pH is from 3.5 to 4, and part of the  $\text{CaF}_2$  and  $\text{MgF}_2$  precipitates will be re-dissolved, which leads to a slowdown in the trend of decreasing the mass concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the solution. Therefore, the pH of ferrous sulfate solution is adjusted to 6 with dilute ammonia water when the ferrous sulfate solution is purified by the ammonium fluoride method, the reaction temperature is set to 30 °C, the excess coefficient of ammonium fluoride is set to 5, and the mass concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in the ferrous sulfate solution are reduced to 10.4 and 6.5 mg/L respectively. The concentration of ammonium ion and sulfate ion in the filtrate decreases from 3, 500 mg/L to 18 mg/L after 8 times of slurry washing and 17 mg/L after 3 times of ultrasonic washing, which tends to be stable. The SEM image results show that at the roasting temperature of 600 °C, the high-purity iron oxide nanoparticles are all spherical particles with uniform morphology and nanometer size, and there are agglomerates between the particles, which is because high-purity iron oxide nanoparticles have a small diameter, large specific surface area, high surface energy, and easy to produce agglomerates. The results of the particle size distribution show that the median particle size  $D_{50}$  of iron oxide is 300 nm, and the particle size distribution is narrow.

**Conclusion** The XRD pattern result indicates that the product calcined at from 600 °C to 800 °C shows better crystallinity. At the calcined temperature of 600 °C, the high-purity iron oxide nanoparticles are all spherical particles with uniform morphology and nanometer size, and there are agglomerations between the particles. The prepared high-purity nano iron oxide is spherical particles, with uniform morphology, a median particle size of 300 nm, and the mass fraction of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in high-purity nano-iron oxide is greater than 99.95%.

**Keywords:** high purity nano iron oxide; recrystallization method; ammonium fluoride precipitation; mixing-ultrasonic washing method; ammonia precipitation; phase analysis

(责任编辑:刘鲁宁)