均匀球状 Fe_3O_4 胶体粒子的制备

陈龙武* 章萍萍 姜继森 周乃扶

(华东师范大学化学系 上海)

近年来,有关均匀胶体粒子的制备及其性质的理论研究已经成为一项新兴的研究领域^[1,2]。 Fe_3O_4 均匀胶体在催化剂、磁性材料、药物等方面具有广泛的用途,尤其值得注意的是其形成过程与钢铁的腐蚀过程极为相似,因此对 Fe_3O_4 均匀胶体的制备研究还将有助于钢铁腐蚀机理的阐明。

Sugimoto 和 Matijevic^[3]最初将 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶胶用氧化剂部分氧化而得到 Fe_3O_4 均匀胶体,但制备条件苛刻,操作复杂,且为了减小反应容器的大小对升温速率的影响,每次反应液量只有 10ml 左右,一次制得的 Fe_3O_4 均匀胶体量只有约 0.02 克。本文报导在无防尘设备的简化实验条件下,通过在加液方法、除氧操作以及分离纯化等实验手续的修改后,对 Fe_3O_4 均匀粒子较大量制作所得到的结果。

实 验 部 分

反应原理 在溶液中,亚铁离子和氢氧化钾作用生成氢氧化亚铁溶胶。此时,当反应液中有 NO_3^- 存在,并在 90℃ 温度下陈化适当时间,就能得到 Fe_3O_4 。

反应体系中各组分的浓度、pH 值以及陈化条件等都能影响所得 Fe_3O_4 粒子的大小和均匀性,溶液中溶解氧的大量存在,将使 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 进一步氧化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

仪器和试剂 所有玻璃器皿必须经过严格清洗,洗涤及清洁程度的检验方法前文已经报导^[4]。

本实验所用试剂都为 A.R. 级,贮备液用经过离子交换及二次蒸馏后的纯水配制。贮备液及反应用纯水均经过孔径为 0.2 μm 的微孔膜过滤,以除去溶液中有害的粒子性杂质。 FeSO_4 溶液和 KOH 溶液都经预先标定。

Fe_3O_4 均匀胶体粒子的制备 将计算量的 KOH 贮备液及纯水置于 800ml 烧杯中,煮沸 2 分钟除氧,在搅拌下同时慢慢加入计算量的 FeSO_4 溶液及煮沸的 KNO_3 溶液,反应液最后保持 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 为 0.025mol L^{-1} , KNO_3 为 0.2mol L^{-1} ,过量的亚铁离子浓度为 0.025mol L^{-1} 。溶液加完后,迅速将反应液转移入容量为 500ml 的耐温陈化瓶中,尽量装满,封好瓶口后,置于鼓风式烘箱中陈化六小时,烘箱温度保持 $90 \pm 1^\circ\text{C}$,陈化后有黑色沉淀物分离。

分离及洗涤 通过离心沉降使沉淀物分离, 先用纯水洗涤, 并用浓度为 1mol L^{-1} 的 HNO_3 处理, 以除去少量尚未转化的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 再经离心沉降分离, 并使沉淀物分散于纯水中, 在超声波振荡下用磁铁反复进行磁悬浮分离, 磁悬浮分离法可以分离除去反应过程中可能产生的少量 $\alpha\text{-FeOOH}$ 夹杂物, 有助于得到纯净的 Fe_3O_4 胶体粒子。

磁性、粒子大小、物相及组成测定 所得样品具有很强的磁性, 应全部能被磁铁所吸引。样品的粒子大小及分布均匀度经透射电镜观察, 并摄片统计分析。通过 XRD 鉴定其物相及组成。

结 果 与 讨 论

虽然我们简化了实验室的防尘条件, 但由于注意了器皿的严格清洗, 改进并严格控制了反应条件, 还通过磁悬浮分离方法进一步筛选产物, 所得到的结果与 Sugimoto, T. 和 Matijevic, E. 的报导甚为接近。制得的粒子基本上为均匀球体, 实验的重现性令人满意, 这说明了现用制备方法的可行性。粒子均匀度方面的稍许不足, 说明实验条件尚有改进的余地。反应液的加入次序对实验结果有很大的影响, 现在采用 FeSO_4 溶液和 KNO_3 溶液同时加入到 KOH 溶液中去的方法, 使反应条件更易控制, 有利于均匀粒子的获得。应用煮沸方法除氧既快速又方便, 反应液量与 Sugimoto, T. 和 Matijevic, E. 的报导相比, 增加了五十多倍, 现在一次陈化所得 Fe_3O_4 均匀粒子的量约有 1 克左右。制备量的扩大为均匀 Fe_3O_4 粒子的深入研究和应用创造了条件。

实验结果表明, 当反应液中亚铁离子稍微过量时, 按照上述严格控制反应条件和操作步骤往往能够得到均匀的球状 Fe_3O_4 粒子, 但亚铁离子过量程度不同时, 球体尺寸不一样。图 1、图 2 为实验制得的 Fe_3O_4 胶体粒子的透射电镜照片, 这二种样品制备时亚铁离子过量

图1 粒子的透射电镜照片 ($\times 20000$)
Fig.1 Transmission electron micrograph of particles ($\times 20000$)
 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ex}} = 0.025\text{mol L}^{-1}$
 $\bar{D} = 0.53\mu\text{m}$

图2 粒子的透射电镜照片 ($\times 20000$)
Fig.2 Transmission electron micrograph of particles ($\times 20000$)
 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ex}} = 0.005\text{mol L}^{-1}$
 $\bar{D} = 0.27\mu\text{m}$

程度不同, 所得粒子的直径也不一样。此结果对进一步制备不同粒径的 Fe_3O_4 均匀胶体有参考价值。而当亚铁离子大量过量时, 往往得到大颗粒的方形粒子, 且均匀性欠佳。而当亚铁离子过量时, 将获得细小的方形粒子。

值得注意的是实验中还观察到不论用 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 还是用 FeSO_4 作为亚铁离子的来源

时, 只要保持亚铁离子不被氧化, 所得结果基本一致。这一点与 Sugimoto, T. 和 Matijevic, E. 的报导不尽相同。

将用 Cu K α 对样品测定获得的 XRD 谱与 Fe₃O₄ 标准图谱对照, 可证明样品为 Fe₃O₄, 且具有较好的结晶度和纯度。

参 考 文 献

- [1] Matijevic, E., *Accounts of Chemical Research*, 1981, 14, 22.
- [2] Overbeek, J.Th.G., *Chemistry in Australia*, 1981, 48, 419.
- [3] Sugimoto, T., Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 74, 227.
- [4] 张玉亭等, 科学通报, 1985, 30, 1160.

PREPARATION OF UNIFORM SPHERICAL MAGNETITE PARTICLES

Chen Longwu* Zhang Pingping Jiang Jisen Zhou Naifu

(Department of Chemistry, East China Normal University,)

ABSTRACT

In a simple experimental condition without dustproof equipment, satisfactory spherical magnetite particles of narrow size distribution had been obtained by aging ferrous hydroxid gels in the presence of nitrate ion. this note reports a new result according to the modified experimental procedure, in which included the mixed of reactants, elimination of oxygen and magnetic separation etc. According to transmission electron micrographs the mean diameter of particles is about 0.5 μ m.