

纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 制备工艺的研究

余 鸿¹, 李敏娇¹, 张述林², 司玉军¹, 曾微微¹

(1. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘 要:用微乳液法制备纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 研究不同反应温度和煅烧温度对其晶型结构和形貌的影响, 并用 X 射线衍射仪(XRD)对其进行表征、用扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌。结果表明, 当煅烧温度大于 600 °C 时, 所得样品均为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 随着反应温度和煅烧温度的增加, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的粒径逐渐增大, 表面呈现蓬松多孔状, 而且出现少量团聚现象。

关键词:纳米材料; 微乳液; 纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$

中图分类号:TB3

文献标志码:A

引 言

众所周知, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 作为常温下最稳定的铁的氧化物, 具有廉价、原料丰富、环境友好、高抗腐蚀性等优点, 可应用于颜料、气敏元件、催化剂以及各种软硬磁性材料^[1], 此外, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与锂反应具有良好的嵌脱性能, 可作为可逆转换电极材料。大量研究发现 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的大小和结构对其电化学性能有重要的影响, 因此, 为了提高 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 电化学性能, 研究者们相继合成了纳米颗粒^[2]、纳米薄膜^[3]、纳米线^[4]、纳米棒和纳米簇^[5-7]、纳米管^[8]、纳米空心球^[9]和纳米薄片^[10]等不同形貌的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米电极材料。

在自然界存在的赤铁矿是 α 型^[10], $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 属于六方晶系, 其晶格常数分别为: $a = 0.5043 \text{ nm}$, $c = 1.375 \text{ nm}$ 。纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒具有 n 型半导体^[11]的特性, 其禁带宽度为 2.2 eV, 在可见区具有很强的吸收, 其吸收光谱与太阳光谱较为匹配, 可以更好地利用太阳能, 所以很多人对其光电化学性质也进行了广泛研究, 了解和掌握纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 各种制备方法无疑具有重要的现实意义。

近二十年来, 材料科学的研究更为强调材料的制

备, 要想获得优越性能的材料, 其制备是至关重要的。纳米材料的制备方法归纳起来可分为两大类: 物理方法和化学方法^[12-14]。化学方法主要包括: 胶体化学法、沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、化学气相沉积法等。微乳液法是二十一世纪被研究和应用的制备纳米微粒的方法, 与传统的制备方法相比, 微乳液法具有明显的优势, 故迅速发展起来。

本文用微乳液法制备纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 主要研究了不同反应温度下和不同煅烧温度下对其表面形貌、晶形和粒径大小的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验药品和仪器

HJ-8 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), SE601F 电子天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司), SHB-B 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司), 干燥箱(上海市实验仪器总厂), KXX-5-12A 型马弗炉(普瑞塞斯仪器有限责任公司), DX-2600 型 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司), VEGA 3 型扫描电子显微镜(TESCAN)。正己烷、正丁醇、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、亚硝酸钠(NaNO_2)、十六烷基三

收稿日期:2013-08-28

基金项目:绿色催化四川省高校重点实验室资助项目(LYJ03;LYJ1203)

作者简介:余 鸿(1963-), 男, 四川自贡人, 讲师, 主要从事材料化学方面的研究, (E-mail)120173538@qq.com

甲基溴化铵 (CTAB) (A · R, 成都市科龙化工试剂厂), 氯化四乙胺 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$) (A · R, 上海源叶生物科技有限公司), 无水乙醇 (A · R, 重庆川东化工有限公司), 蒸馏水 (实验室自制)。

1.2 实验原理

制备两个微乳液体系, 微乳液体系 I 由 CTAB/正丁醇/正己烷/ FeSO_4 溶液组成, 微乳液体系 II 由 CTAB/正丁醇/正己烷/ NaNO_2 溶液组成, CTAB 作表面活性剂, 正丁醇作助表面活性剂, 正己烷作油相, 微乳液 I 是以 FeSO_4 溶液为分散水相, 该微乳液中加入氯化四乙胺溶液, 氯化四乙胺透过表面活性剂单层进入水核, 使得离子水解。微乳液 II 含有 NaNO_2 溶液作被分散的水相, 将微乳液 II 加入到微乳液 I 中, 保持一定温度搅拌 1 h, 由于水滴间不断碰撞和聚结, 被水解的 Fe^{2+} 离子和亚硝酸钠反应使得水解产物在微乳的水核中被氧化生成 FeOOH , 将生成的 FeOOH 放在马弗炉中煅烧, 使之转化成 α - Fe_2O_3 。

1.3 纳米 Fe_2O_3 的制备

1.3.1 微乳液体系 I 的制备

以 CTAB (0.6 g) 作表面活性剂, 正丁醇作助表面活性剂, 正己烷作油相, FeSO_4 溶液作水相。正丁醇与正己烷的用量为 1:1, 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.0 g, 并用适量蒸馏水溶解, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 2.0 g, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 是透过表面活性剂单层进入水核, 使得离子水解。将 CTAB、正己烷和 FeSO_4 溶液混合均匀后, 向该体系中加入正丁醇, 搅拌均匀后再加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 。

1.3.2 微乳液体系 II 的制备

以 CTAB (0.6 g) 作表面活性剂, 正丁醇作助表面活性剂, 正己烷作油相, NaNO_2 溶液作水相。正丁醇与正己烷的用量为 1:1, 称取 NaNO_2 4.0 g, 并用适量水溶解。将 CTAB、正己烷和 NaNO_2 溶液混合均匀后, 向该体系中加入正丁醇。

1.3.3 纳米 Fe_2O_3 的制备

按照步骤配制微乳液体系 I 和微乳液体系 II 各 9 份。将微乳液 II 加入到微乳液 I 中, 分别在 40 °C、50 °C、60 °C 下搅拌 1 小时, 抽滤, 用蒸馏水反复洗涤, 直至滤液成无色, 再用无水乙醇洗涤 3 次。再将产品放在干燥箱中干燥, 将干燥后的产品 (40 °C、50 °C、60 °C 各取一份) 放入马弗炉中煅烧 2 小时, 分别制备 500 °C、600 °C 和 700 °C 条件下的纳米 Fe_2O_3 。

1.4 纳米 Fe_2O_3 的结构表征

1.4.1 X 射线衍射仪 (XRD) 表征

采用丹东方圆仪器有限公司 DX-2600 型 X 射线

衍射仪对煅烧后的产品分别进行结构表征。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 电流 25 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。根据 Scherrer 公式计算纳米材料的尺寸。 $L = k\lambda / (B \cos\theta)$, 式中 L 是材料的尺寸, λ 是衍射角辐射的波长, 本实验中 $\lambda = 1.5405$; k 为常量, 取值 0.89; B 是半波高的线宽; θ 为衍射角。

1.4.2 扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米 Fe_2O_3 的表面形貌

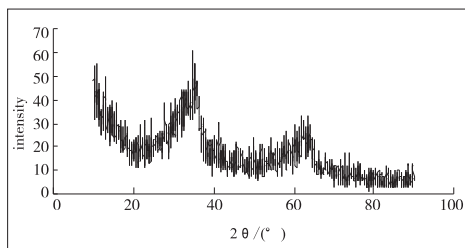
用 VEGA 3 型扫描电子显微镜对煅烧后的产品分别进行扫描, 观察它们的表面形貌。

2 实验结果与讨论

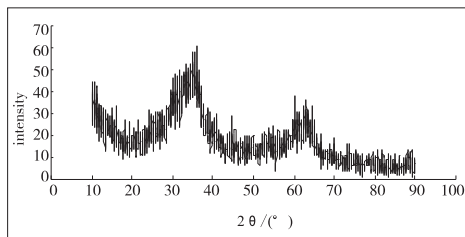
2.1 X 射线衍射 (XRD) 图谱分析

2.1.1 煅烧温度为 500 °C 的 XRD 图谱分析

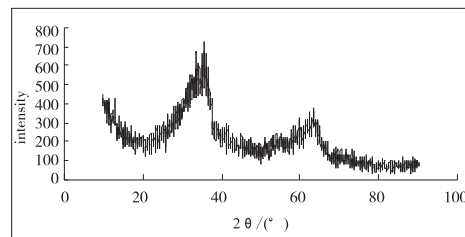
图 1 为煅烧温度为 500 °C、反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得到的纳米 Fe_2O_3 的 XRD 图。



(a) 反应温度为 40 °C



(b) 反应温度为 50 °C



(c) 反应温度为 60 °C

图 1 煅烧温度为 500 °C 的 Fe_2O_3 XRD 图

将图 1 中的 (a)、(b)、(c) 图对比可知: 煅烧温度为 500 °C 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得的三个样品的衍射角 2θ 大致相同, 将其与 α - Fe_2O_3 的 XRD 标准图谱对比, 这三个样品没有出现 α - Fe_2O_3 的特征吸收峰, 晶型特征不明显, 因而得知: 煅烧温度为 500 °C 所得的样品都不是 α - Fe_2O_3 。

2.1.2 煅烧温度为 600 °C 的 XRD 图谱分析

图 2 为煅烧温度为 600 °C, 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得到的纳米 Fe₂O₃ 的 XRD 图。

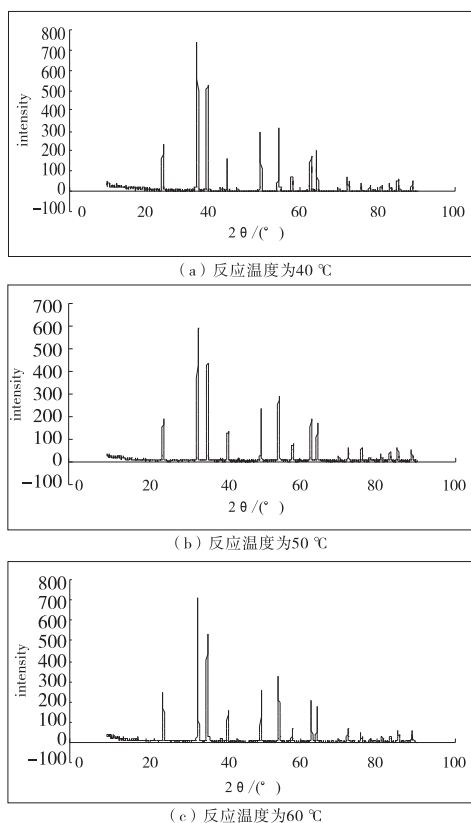


图 2 煅烧温度为 600 °C 的 Fe₂O₃ XRD 图

将图 2 中的(a)、(b)、(c)图对比可知:煅烧温度为 600 °C 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得的三个样品的衍射角 2θ 大致相同, 将其与 α -Fe₂O₃ 的 XRD 标准图谱对比, 在 2θ 为 24.3°、33.3°、35.8°、41.1°、49.6°、54.3°、62.6°、64.2° 处有明显的衍射峰, 所以这三个样品均是 α -Fe₂O₃。对比三个图的衍射峰的最大吸收值, 可以看出: 在反应温度为 40 °C 时, 最大吸收值是最大的, 说明煅烧温度为 600 °C 反应温度为 40 °C 所得的样品具有良好的结晶性。再对比三个图的最大吸收值的衍射峰的半高峰宽, 可以得到, 煅烧温度为 600 °C 反应温度为 50 °C 是最大的, 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ 分别计算煅烧温度为 600 °C 反应温度为 40 °C、50 °C 和 60 °C 可得粒径分别为 $D = 45.6$ nm、27.4 nm 和 34.2 nm, 所以煅烧温度为 600 °C 反应温度为 50 °C 样品的粒径最小。

2.1.3 煅烧温度为 700 °C 的 XRD 图谱分析

图 3 为煅烧温度为 700 °C、反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得到的纳米 Fe₂O₃ 的 XRD 图。

将图 3 中的(a)、(b)、(c)图对比可知:煅烧温度为

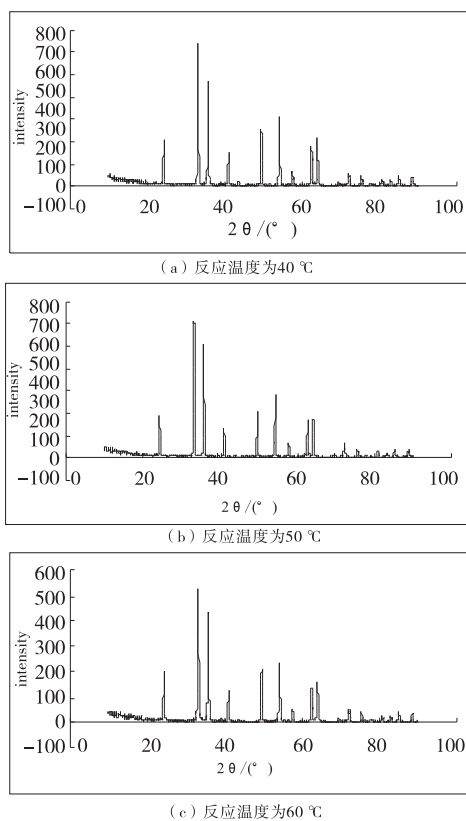


图 3 煅烧温度为 700 °C 的 Fe₂O₃ XRD 图

700 °C 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得的三个样品的衍射角 2θ 大致相同, 将其与 α -Fe₂O₃ 的 XRD 标准图谱对比, 在 2θ 为 24.3°、33.3°、35.8°、41.1°、49.6°、54.3°、62.6°、64.2° 处有衍射峰, 所以这三个样品均是 α -Fe₂O₃。对比三个图的衍射峰的最大吸收值, 在反应温度为 40 °C 时, 最大吸收值是最大的, 说明该样品具有更好的结晶性。再对比三个图的最大吸收值的衍射峰的半高峰宽, 它们的半高峰宽的大小都一样, 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta \cos \theta$, 计算可得粒径 $D = 68.4$ nm, 所以这三个样品的粒径大小都相同。

从以上分析可知, 煅烧温度在 600 °C、700 °C 时均可以得到纳米 α -Fe₂O₃。

2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 图片分析

2.2.1 煅烧温度为 600 °C 的 SEM 图分析

图 4 为煅烧温度为 600 °C, 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C, 不同放大倍数下的纳米 α -Fe₂O₃ 的 SEM 图。

图 4(a)、(a') 图可以看出, 所测样品微粒比较均匀, 当观测倍数放大到 5.00 kx 时, 所得纳米 α -Fe₂O₃ 表面形状呈现蓬松状, 像雪花样。图 4 中(b)、(b') 图中可以观测到纳米 α -Fe₂O₃ 颗粒表面有较多的孔洞, 当倍数放大到 4.98 kx 时, 可以看到纳米 α -Fe₂O₃ 表面形状呈

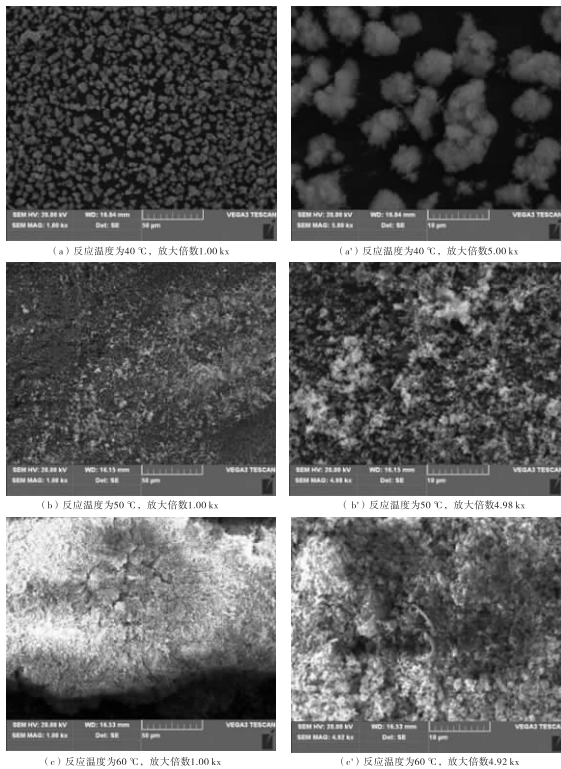


图 4 600 °C 煅烧温度下纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SEM 图

现絮状。从图 4(c)、(c') 图可以看出,有较多纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的颗粒聚结在一起,相对于反应温度为 50 °C,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的孔洞较少。

2.2.2 煅烧温度为 700 °C 的 SEM 图分析

图 5 为煅烧温度为 700 °C,反应温度分别为 40 °C、50 °C、60 °C,不同放大倍数所得到的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图。

图 5(a) 图可以看出,该样品表面有较多的孔洞,而且有部分颗粒聚结在一起,当放大至 4.99 kx 时,观察到的样品是呈珊瑚礁状(图 5(a'))。从图 5(b) 图可以看出,该样品表面有较多的孔洞,而且该样品有较多的颗粒聚结在一起,当放大到 5.09 kx 时,观察到的样品表面形貌呈珊瑚礁状(图 5(b'))。从图 5(c) 图可以观察到,该样品有较多的孔洞,与反应温度为 40 °C、50 °C 样品相比较,反应温度为 60 °C 所得样品聚结在一起的颗粒相对较少,当放大至 5.02 kx 时,观察到的样品表面呈现蘑菇状,显得更加蓬松(图 5(c'))。

3 结论与展望

3.1 结论

本文用微乳液法制备纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,研究了不同反应温度和煅烧温度对其晶型结构和形貌的影响,得到以下结论:

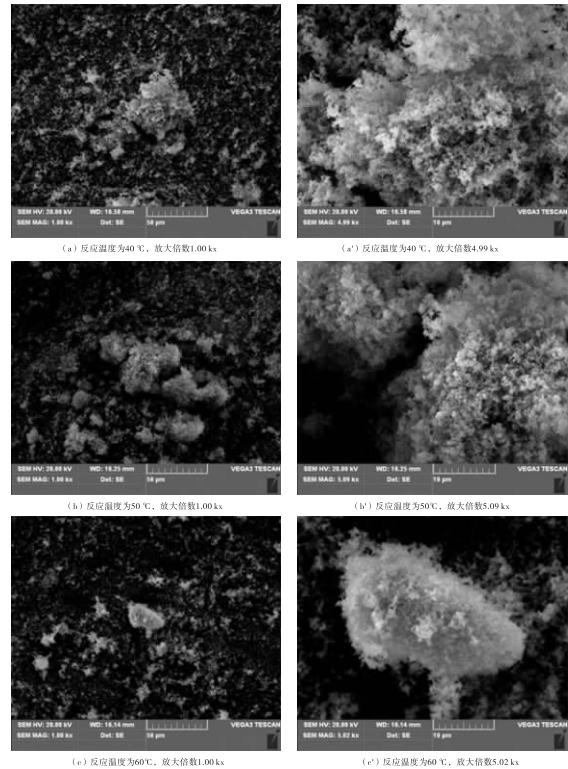


图 5 700 °C 煅烧温度下的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SEM 图

(1) 经 XRD 图谱分析,当煅烧温度相同时,样品的 XRD 图谱都相似,所以反应温度对样品的晶型结构影响不大。在 500 °C 下煅烧得到的样品均不是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,当煅烧温度大于 600 °C 所得样品均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在所有制备得到的样品中,在煅烧温度为 600 °C,反应温度为 40 °C 时得到的样品的衍射峰的最大吸收值是最大的,所以该 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的结晶性是最好的,并且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径大小在 27 ~ 46 nm 之间,当煅烧温度为 700 °C 时,其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径大小为 68.4 nm。

(2) 经 SEM 图分析,反应温度和煅烧温度对其形貌都有影响。当煅烧温度为 600 °C 时,在反应温度为 40 °C, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品粒径大小比较均匀,随着反应温度的增加, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品表面出现孔洞,且聚结的颗粒也在增多;当煅烧温度为 700 °C,在反应温度为 40 °C 和 50 °C 的时候, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品表面孔洞较多,而且存在团聚现象,当反应温度为 60 °C 时,团聚现象有所减少。

3.2 展望

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种应用十分广泛的纳米材料,随着对纳米材料的不断深入研究,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成方法将越来越多样化,而微乳液法制备纳米材料具有粒径均匀、可通过改变微乳液组成调节纳米材料的粒径大小的优点。纳米材料的制备在以后还将不断吸收基础科学和工程学的最新成果,实现纳米材料结构的控制

和粒径大小的调整,扩大纳米材料的应用范围和改进其性能。纳米科学的发展,很大程度上取决于纳米材料的制备,纳米材料的制备是纳米材料学发展的基础,这方面的研究需要各方面的研究人员共同努力。

参考文献:

- [1] Zhu L Z, Han E S, Cao J L. Optimization of synthesis condition for LiFePO_4/C cathode material [J]. 2011, 236-238:698-7021.
- [2] 靳素芳, 韩恩山, 朱令之, 等. 高温固相法合成锂、铁位掺杂的 LiFePO_4/C [J]. 电池, 2011, 41(2):66-681.
- [3] Hyun G, Chang W, Young H, et al. Preparation and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2009, 517:1853-1856.
- [4] Chen Xiangying, Zhang Zhong Jie, Qiu Zhi guo, et al. A facile biomolecule-assisted approach for fabricating $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanowires in solution [J]. Solid State Commun, 2006, 140:267-269.
- [5] Wu C Z, Yin P, Zhu X, et al. Synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism [J]. lithium ion battery, and gas sensor, J. Phys. Chem. B, 2006, 110:17806-17812.
- [6] Zeng suyuan, Tang kaibin, Tan Weili. Controlled synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties [J]. Colloid Interface Sci, 2007, 312:513-521.
- [7] Saikat M, Axel H E, Müller. Facile route to the synthesis of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111:438-441.
- [8] Chen J, Xu L, Li W X, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications [J]. Advanced Materials, 2005, 15:582-586.
- [9] Wu zhengcui, Yu kuai, Zhang shudong, et al. Hematite Hollow Spheres with a Mesoporous Shell: Controlled Synthesis and Applications in Gas Sensor and Lithium Ion Batteries [J]. Phys. Chem. C, 2008, 112:11307-11313.
- [10] Reddy M V, Ting Y, Chong H S, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries [J]. Adv. Funct. Mater., 2007, 17:2792-2799.
- [11] 党胜男, 王悦. 纳米三氧化二铁的制备方法小结 [J]. 科技创新报导, 2009, 13:38-45.
- [12] 本宏. 超微粒在生物和医学上的应用 [J]. 金岭松, 译. 日本的科学与技术, 1985(1):55-61.
- [13] 麦振洪, 赵永男. 微乳液技术制备纳米材料 [J]. 物理, 2001, 30(2):106-111.
- [14] 李竞先, 李涛. 微乳液法制备纳米颗粒及其在陶瓷材料中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(增):145-151.

Study on Fabrication of Nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

YU Hong¹, LI Min-jiao¹, ZHANG Shu-lin², SI Yu-jun¹, ZENG Wei-wei¹

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is prepared by micro-lacteous method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and observed by scanning electron microscopy (SEM). The effects of reaction and calcining temperature on the crystal structure and morphology of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are studied. The results show that the samples obtained are $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ when the calcining temperature is higher than 600°C , the size of particles increases as the reaction and calcining temperature increasing, the surface is porous and puffy with a small amount of agglomerations.

Key words: nano materials; microemulsion; nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$