

纺锤形 β -FeOOH 的形成过程研究*

张霞^a, 赵岩^b, 张彩碚^{a**}

(a. 东北大学理学院, 沈阳 110004; b. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要: 应用透射电镜技术观察了 FeCl_3 水解形成纺锤形 β -FeOOH 过程中颗粒的形貌变化, 发现纺锤形 β -FeOOH 颗粒是由针形初级粒子沿长轴聚集长大形成的. 加入表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 后, β -FeOOH 形成机制发生改变, β -FeOOH 晶核通过扩散过程而长成纺锤形颗粒. CTAB 的存在使 β -FeOOH 颗粒变小而且粒径更均匀. 改变反应条件包括起始 FeCl_3 的浓度、陈化温度, 得到了纺锤形和针形、不同轴比的单分散 β -FeOOH.

关键词: 纺锤形; β -FeOOH; 表面活性剂; CTAB; 形成过程

中图分类号: O643.13 文献标识码: A

Study on the Formation Process of Spindle β -FeOOH Particles*

Zhang Xia^a, Zhao Yan^b, Zhang Caibei^{a**}

(a. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004;

b. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

Abstract The formation process of spindle β -FeOOH particles obtained through the hydrolysis of FeCl_3 solutions has been investigated by means of TEM and XRD. The effect of surfactant-Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) on this process has also been studied. The results show that growth of the needle-like pre-particles is based on the aggregation process, when there is no CTAB in the FeCl_3 solution. Once CTAB was added, $[\beta\text{-FeOOH}]$ nuclei would grow up through the diffusion mechanism. The β -FeOOH particles were smaller and uniform under the effect of CTAB. The spindle and needle-like β -FeOOH particles with different axis ratios can be synthesized by controlling the reaction parameters such as the concentration of the original FeCl_3 solution and aging temperature.

Keywords Spindle, β -FeOOH, Surfactant, CTAB, Formation process

1 引言

近几十年来,无论在胶体科学研究领域还是在实际工业生产中, β -FeOOH 纳米颗粒引起了人们的注意. 具有高分散性的 β -FeOOH 常被作为研究胶体粒子光电性质的模型^[1]. 此外, β -FeOOH 是合成 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的重要前驱体^[2,3], 而且是化妆品常用的无毒颜料. 近几年,人们发现 β -FeOOH 作为锂电池的阳极活性材料,显示较高的放电容量,

有着可喜的应用前景^[4].

β -FeOOH 的制备通常是利用 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐的水解反应. 反应条件的微小改变,可能会影响到粒子的形貌、结构、颗粒尺寸及分散性^[5]. 通过控制 $\text{Fe}(\text{III})$ 盐的水解反应条件,已得到棒状、纺锤形的 β -FeOOH 颗粒^[6,7]. 但是对于这些异形晶粒的形成机理还没有明确的解释,而 β -FeOOH 颗粒的形成机理对于制备单分散胶体粒子有着重要的指导意义.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50202014).

** Corresponding author, E-mail: zhangxia@imr.ac.cn Received 1 August 2003; in final form 17 October 2003.

Music 等将聚茴香脑磺酸钠 (SPAS) 作用于 FeCl_3 的水解过程^[6], 使得水解产物 $\beta\text{-FeOOH}$ 颗粒形貌发生改变. 谢玉群等在 FeCl_3 的水解反应中加入环氧氯丙烷, 使得 $\beta\text{-FeOOH}$ 的颗粒尺寸变小^[8]. 将十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 应用于铁盐的水解, 并研究其对铁盐水解过程的影响还未见报道.

Meyer 等根据小角 X 衍射谱 (SAXS) 研究了 $\beta\text{-FeOOH}$ 的形成过程^[9], 推断 $\beta\text{-FeOOH}$ 的长大是由拉长的小粒子聚集完成的. 应用透射电镜 (TEM) 观察 $\beta\text{-FeOOH}$ 颗粒形成和长大过程的形貌变化未见报道. 我们应用 TEM 观察了 0.1 mol/L FeCl_3 水解过程颗粒的形貌变化, 观察到了针形初级粒子沿长轴聚集长成纺锤形颗粒的过程. 同时, 研究了加入表面活性剂 CTAB 后, 对 $\beta\text{-FeOOH}$ 的形成机制的影响. 并研究了反应条件如 FeCl_3 的浓度、陈化温度的变化对 $\beta\text{-FeOOH}$ 颗粒的形貌的影响.

2 实 验

具体实验参数见表 1. 大致过程如下, 准确称取一定量的 CTAB 溶于 200 mL 去离子水中, 称取计算好的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于上述溶液中, 过滤滤去杂质, 放入一定温度的水浴锅中, 待反应停止后, 离心分离 (4000 r/min), 用去离子水洗涤沉淀两次, 在 100 °C 下烘干, 得到 $\beta\text{-FeOOH}$.

所制得颗粒的形貌应用 Philips EM420 分析电子显微镜观察, 应用日本理学 (Rigaku) D/max-rA 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 线, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA, 石墨单色器衍射束单色化) 测定颗粒的晶体结构.

表 1 制备单分散 $\beta\text{-FeOOH}$ 颗粒的不同实验条件

Table 1 Reaction parameters employed in the synthesis of monodispersed $\beta\text{-FeOOH}$ particles

Sample	$\text{C}(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}(\text{CTAB})$	Aging
	/(mol/L)	/(mmol/L)	Temperature/°C
A-1	0.10	0	60
B-1	0.10	5	60
C-1	0.07	5	60
C-2	0.07	5	50
D-1	0.04	5	60
D-2	0.04	5	50
E-1	0.03	5	60
F-1	0.02	5	60

3 结果与讨论

3.1 无表面活性剂作用时 FeCl_3 的水解过程

按照表 1 中 A-1 所示的反应参数配制反应初始液, 每隔一定反应时间提取样品, 进行透射电镜观察, 结果见图 1. 图 1a 为反应进行 5 min 时的 TEM 照片, 此时 FeCl_3 已水解, 水解产物聚集, 电子衍射出现非晶环, 说明无晶体结构出现; 反应进行 10 min 后 (图 1b), 小的针状晶体开始出现, 同时小的针状晶体沿长轴方向发生聚集; 反应进行到 20 min 时 (图 1c), 小的针形粒子之间的聚集程度增加; 反应进行到 30 min 时 (见图 1d), 可观察到大量的表面光滑的纺锤形颗粒, 反应时间继续延长, 颗粒形貌和大小不再变化. 我们测量了图 1d 中尽可能多的单个的 $\beta\text{-FeOOH}$ 颗粒的长度, 得到其粒径分布结果见图

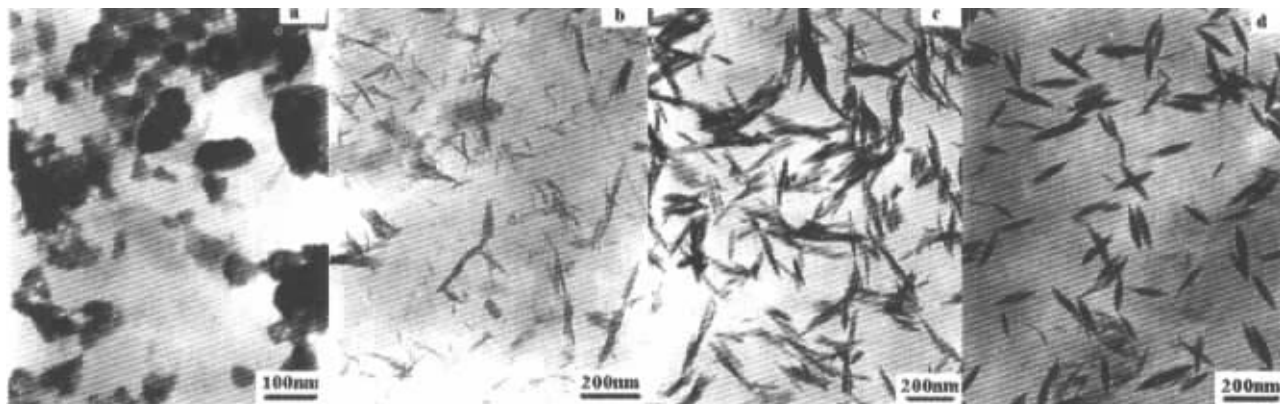


图 1 无 CTAB 时不同反应阶段纺锤形 $\beta\text{-FeOOH}$ 的透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of spindle $\beta\text{-FeOOH}$ particles without CTAB at different times

a. 5 min; b. 10 min; c. 20 min; d. 30 min.

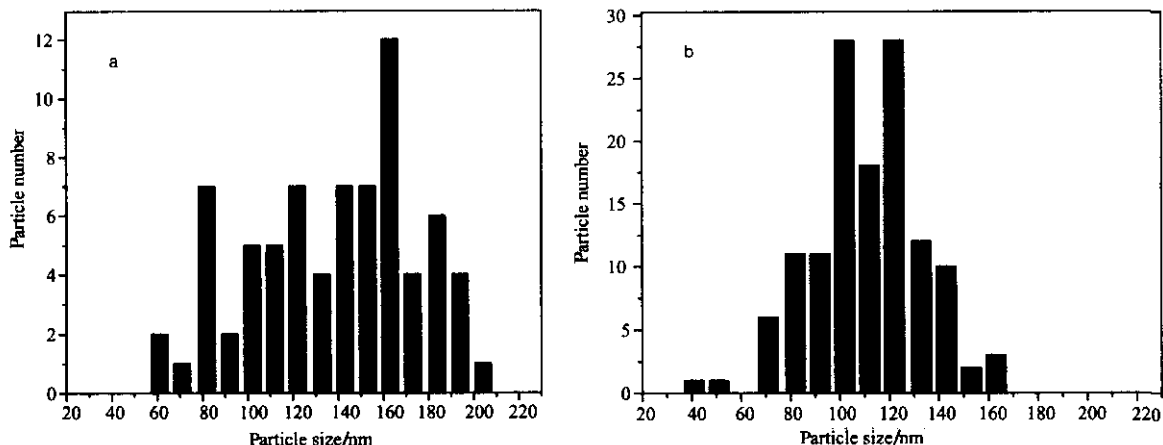


图 2 纺锤形 β -FeOOH 的粒度分布

a. A-1, 无表面活性剂; b. B-1, 加入 CTAB 后.

Fig. 2 The size distribution of spindle β -FeOOH particles

a. A-1, without CTAB; b. B-1, with CTAB.

2a, 平均长度为 139 nm.

上述 TEM 观察结果说明, FeCl_3 水解首先得到针状 β -FeOOH 初级晶粒, 然后初级晶粒之间沿着长轴方向聚集而长大, 最终长成表面光滑的纺锤形颗粒. 此纺锤形颗粒经 X 衍射分析(图 3a)证明其结构为四方晶系 β -FeOOH.

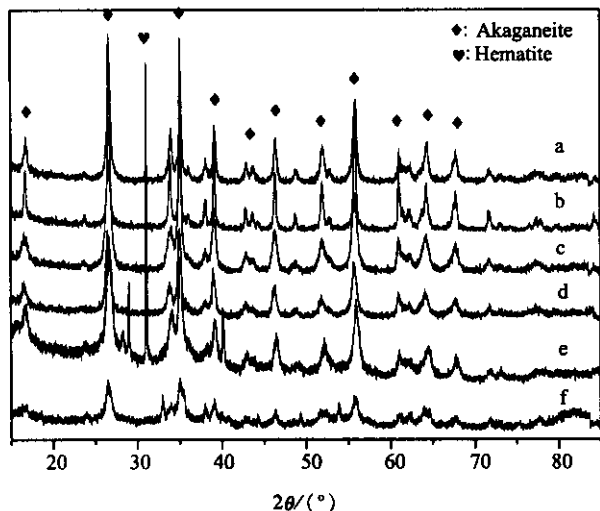


图 3 不同条件下 FeCl_3 水解得到的 β -FeOOH 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 The XRD patterns of β -FeOOH particles obtained by FeCl_3 under different conditions

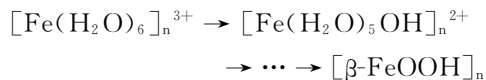
a. A-1; b. B-1; c. C-1; d. D-1; e. E-1; f. F-1

3.2 加入 CTAB 后 FeCl_3 的水解过程

我们按照表 1 中 B-1 反应参数配制研究体

系, 应用透射电镜观察到的不同时间反应产物的形貌见图 4. 图 4a 为水解反应进行 15 min 时的 TEM 照片, 此时 FeCl_3 已经开始水解, 水解产物与 CTAB 形成网状结构, 电子衍射显示此时溶液中无任何晶体存在; 反应进行到 45 min (图 4b, 图 4c 为 b 的局部放大), 我们可以清楚地看到, 纺锤形颗粒(电子衍射显示为晶体)从 CTAB 网状结构上产生; 反应进行 65 min 后(图 4d), 形状完整、表面光滑的纺锤形颗粒出现, 反应时间继续延长, 纺锤形 β -FeOOH 颗粒不再变化. X 衍射分析(图 3b)证明其结构为四方晶系 β -FeOOH. 同样, 我们测量了图 4d 中尽可能多的单个的 β -FeOOH 颗粒的长度, 得到其粒径分布结果见图 2b, 平均长度为 112 nm. 与无 CTAB 时得到的颗粒分布结果(图 2a)比较, 颗粒明显变小, 颗粒的粒径分布变窄, 颗粒大小更均匀.

FeCl_3 的水解过程可以用下面化学方程式表示:



根据 TEM 观察, 我们推断, 纺锤形 β -FeOOH 的形成遵循 Lamer 均匀形核理论^[10]. FeCl_3 水解产生 β -FeOOH 分子, 随着水解反应进行, 溶液中 β -FeOOH 分子浓度逐渐增加, 至呈过饱和状态, 瞬间迸发形成晶核, 然后溶液中 β -FeOOH 分子通过扩散作用到达晶核, 使晶核逐渐长大, 最终体系达到平衡状态, 晶核生长停止.

与图 1 所示的无 CTAB 时 FeCl_3 的水解过程相

比较, 由于 CTAB 与 β -FeOOH 晶核之间存在相互 之
作用, CTAB 吸附在晶核表面, 使得 β -FeOOH 晶核

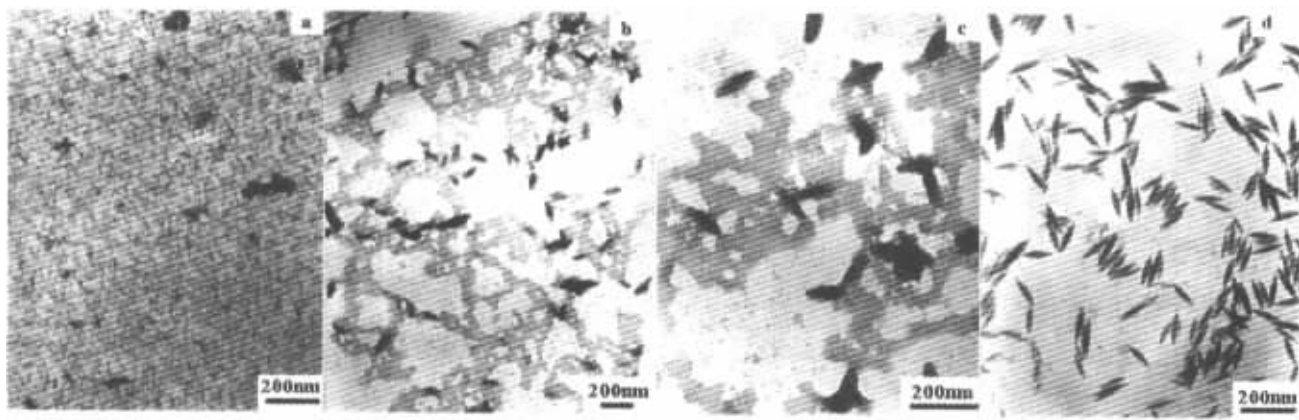


图 4 在 CTAB 作用下不同反应阶段纺锤形 β -FeOOH 的透射电镜照片

Fig. 4 TEM images of spindle β -FeOOH particles with CTAB at different times

a. 15 min; b, c. 45 min.; d. 65 min.

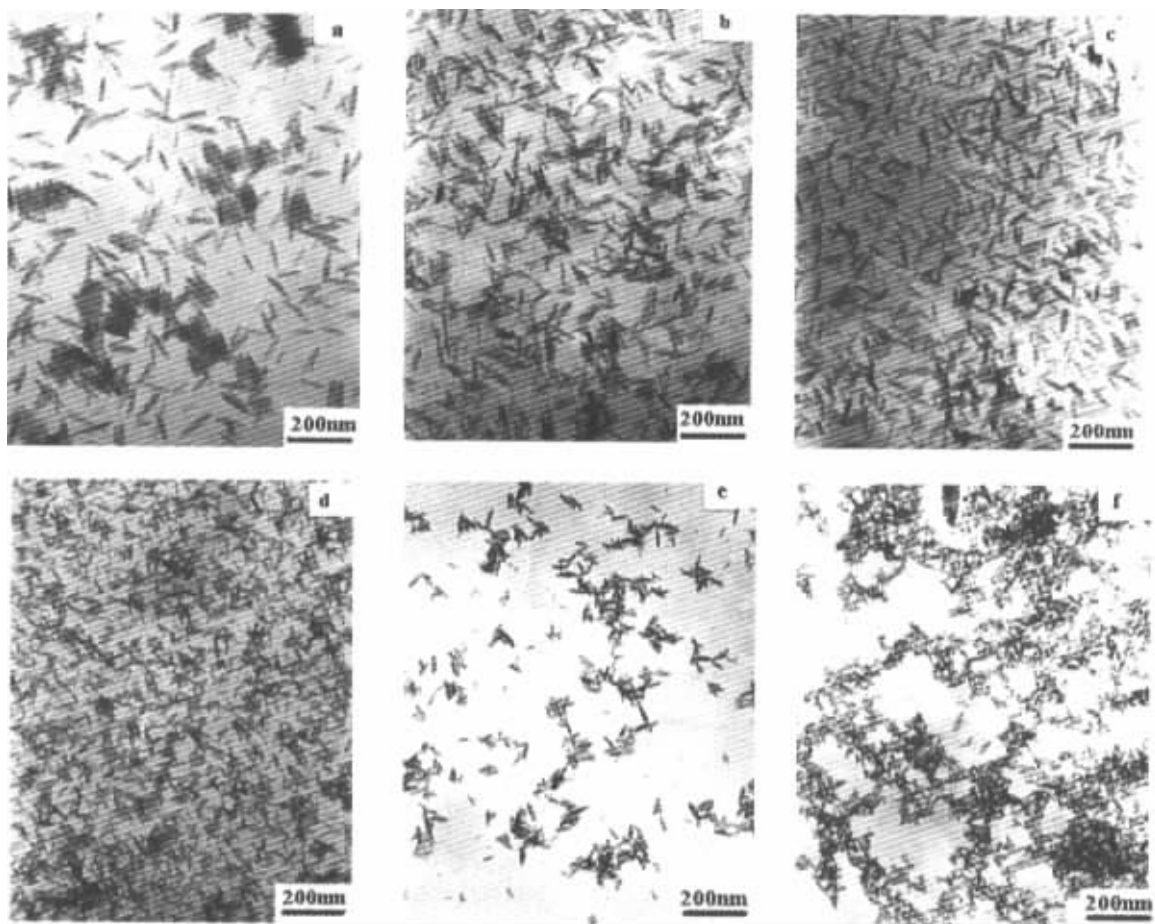


图 5 不同 FeCl_3 的浓度和陈化温度下 FeCl_3 水解得到的 β -FeOOH 的透射电镜照片

Fig. 5 TEM images of β -FeOOH particles obtained by FeCl_3 at different conditions

a. 0.07 mol/L, 50°C, b. 0.07 mol/L, 60°C, c. 0.04 mol/L, 50°C,
d. 0.04 mol/L, 60°C, e. 0.03 mol/L, 60°C, f. 0.02 mol/L, 60°C.

间聚集变得非常困难,而只能通过扩散机制长大.从电镜照片上,可观察到纺锤形 β -FeOOH 颗粒从 CTAB 网状结构上生成.在本实验中,加入 CTAB 后, β -FeOOH 的生成速度明显变慢,最终生成的颗粒尺寸变小,与生长机制的改变有关.

3.3 实验条件变化对 β -FeOOH 颗粒形貌的影响

3.3.1 FeCl_3 的起始浓度对颗粒形貌的影响: 在加入 CTAB 制备 β -FeOOH 的过程中,我们改变了起始 FeCl_3 的浓度,获得水解产物的 TEM 照片见图 5. 通过观察 TEM 照片,得到颗粒的尺寸相对 FeCl_3 浓度变化的关系见图 6. 当 FeCl_3 的浓度从 0.1 mol/L 减小到 0.02 mol/L 时,颗粒大小逐渐降低,轴比逐渐减小,颗粒的形貌也由表面光滑的纺锤形过渡到针形. 所得样品的 X 衍射(图 3c~f)分析表明, FeCl_3 的浓度从 0.1 mol/L 到 0.02 mol/L 变化时,所得颗粒晶体结构主要为四方晶系 β -FeOOH.

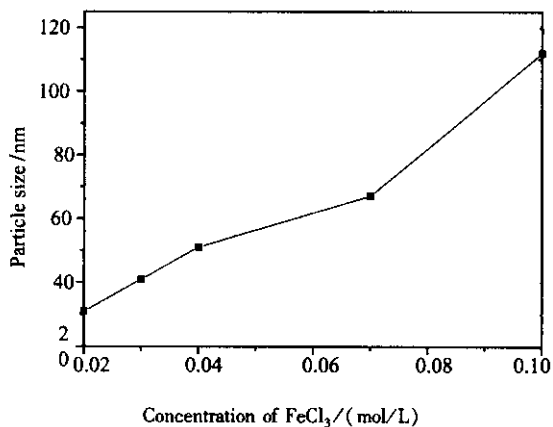


图 6 60°C 下 β -FeOOH 颗粒尺寸随 FeCl_3 的浓度变化的关系图

Fig. 6 Diagram of particle size of β -FeOOH versus the concentration of FeCl_3 at 60°C

3.3.2 陈化温度对 β -FeOOH 颗粒的影响: 我们将 FeCl_3 的浓度固定为 0.07 和 0.04 mol/L, 反应陈化温度分别为 50 和 60°C, 得到颗粒的 TEM 照片如图 5. TEM 照片显示, 当陈化温度从 50°C 提高到 60°C 时, 颗粒的大小明显减小.

按照 Lamer 均匀形核理论^[10], 反应初始物浓度增加, 晶粒尺寸逐渐增加. 而当反应起始物的浓度不变, 由于 FeCl_3 水解反应为吸热过程, 反应温度升高将促进水解反应地进行. 因此, 随着反应温度的升高, FeCl_3 的水解速率加快, 在瞬间形成的 β -FeOOH 晶核数目增多, 在相同浓度条件下, 由于晶核数目的增多, 使得晶粒尺寸变小. 单分散 β -FeOOH 粒径随

着 FeCl_3 的浓度的增加而增加及随着反应温度的升高而减小的变化规律进一步验证了 CTAB 作用下纺锤形 β -FeOOH 的形成遵循均匀形核理论.

4 结 论

FeCl_3 水解得到单分散、纺锤形及针形 β -FeOOH, 起始 FeCl_3 浓度减小或陈化温度升高, 单分散的 β -FeOOH 粒径减小. 应用透射电镜技术观察了不同反应阶段 β -FeOOH 颗粒的形貌, 发现无表面活性剂存在时 FeCl_3 水解首先生成针状的初级粒子, 然后针状粒子沿着长轴聚集而最终得到表面光滑的纺锤形颗粒; 加入表面活性剂 CTAB, 改变了 β -FeOOH 的形成机制, CTAB 吸附在 β -FeOOH 晶核表面, 阻碍了晶核之间的聚集, 使得溶液中 β -FeOOH 分子只能通过扩散作用到达晶核表面, 得到纺锤形颗粒. CTAB 的存在, 使得 β -FeOOH 颗粒尺寸变小、粒径更均匀.

参 考 文 献

- [1] Svetla M, Maria S. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **209**: 207
- [2] Morales M P, Gonzalez-Carreno T, Serna C J. *J. Mater. Res.*, 1992, **7**: 2538
- [3] Tatsuo A I, Yoshinori T I, Yoshinori K, Akemi Y, Kazuhiko K, *Corrosion Sci.*, 1998, **40**: 1239
- [4] Amine K, Yasuda H, Yamachi M. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 221
- [5] Music S, Krehula S, Popovic S, Skoko Z. *Materials Letters*, 2003, **57**: 1096
- [6] Music S, Gotic M, Ljubescic N. *Materials Letters*, 1995, **25**: 69
- [7] Tatsuo I, Ryuichi K, Akemi Y, Kazuhiko K, Takenori N, Fumio Y, *Corrosion Sci.*, 2001, **43**: 1727
- [8] Xie Yuqun (谢玉群). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1999, **15**: 49
- [9] Wagner R Meyer, Sandra H Pulcinelli, Celso V Santilli, Aldo F Craievich. *J. Non-Crystalline Solids*, 2000, **273**: 41
- [10] LaMer V K, Dinegar R H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**: 4847