

国外铁氧化物研究现状

巩志坚¹, 田原宇¹, 李文华², 徐振刚²

(1. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510;

2. 煤炭科学研究总院北京煤化分院, 北京 100013)

摘要: 综述了铁氧化物的不同制备方法, 包括 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化法、缓慢或强制水解 Fe^{3+} 盐溶液法、凝胶-溶胶法、水热法等方法。指出目前国外铁氧化物的研究趋势是纳米铁氧化物的制备, 以及制备过程中开发特殊的添加剂或模板合成特定晶型和形态的晶体, 以满足不同领域的应用要求。

关键词: 铁氧化物; 制备; 纳米; 晶型

中图分类号: TQ138.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0014-04

Present situation of research preparation of iron oxides in foreign countries

GONG Zhi-jian¹, TIAN Yuan-yu¹, LI Wen-hua², XU Zhen-gang²

(1. Faculty of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;

2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Several different methods for iron oxide preparation, including the oxidization of $\text{Fe}(\text{OH})_2$, slow or forcible hydrolyzation of Fe^{3+} solution, gel-sol and hydro-thermal ones, etc. are presented. It is pointed out that the recent research trend of iron oxides is the preparation of nanometer iron oxides, and the development of specific additive for the preparation process, or the synthesis of crystals with specific crystalline phases and shapes by templates in order to meet the application demand from different fields.

Key words: iron oxides; preparation; nanometer; crystalline phases

铁氧化物包括羟基氧化铁(FeOOH)和氧化铁(Fe_xO_y)。由于 FeOOH 和 Fe_xO_y 在学术上可作为研究胶体和金属氧化物表面特性的模型体系;在工业应用领域是重要的材料,如用作颜料、催化剂、磁记录介质、磁性涂料、气体传感器等;在环境保护过程中还可作为功能性材料,如气体脱硫剂、废水重金属的脱除剂等,因此国内外研究者对 FeOOH 和 Fe_xO_y 的合成及其性能进行了大量的研究。

1 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化法

在各种制备方法中,在接近中性条件下氧化 Fe^{2+} 盐水溶液的沉淀,是制备 FeOOH 的最简单过程。然而在中性条件通过氧化 Fe^{2+} 盐溶液制备的粒子通常是发育不正常的^[1],而且亚铁盐溶液通过空气鼓泡氧化生成包括 α - FeOOH (针铁矿)、 γ - FeOOH (纤铁矿)、 Fe_3O_4 (磁铁矿)和 α - Fe_2O_3 (赤铁矿)的混合物。此外,反应物的浓度、pH、温度、氧化速率和各种添加剂(阳离子或阴离子)等影响粒子最

终的形状和大小。材料颗粒的大小和形状与决定性能的晶体结构同样重要。

C. Sudakar^[2]对阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HPO_4^{2-} 对 α - FeOOH 或 γ - FeOOH 沉淀过程相稳定性的影响进行了研究。氧化从高 Cl^- 浓度 $[c(\text{Cl}^-):c(\text{Fe}) = R_{\text{Cl}} \geq 8]$ 的 FeCl_2 溶液或高 HPO_4^{2-} 浓度 $[c(\text{HPO}_4^{2-}):c(\text{Fe}) = R_{\text{P}} \geq 0.02]$ (NH_4) $_2$ $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 得到纯的 γ - FeOOH 相,在 R_{Cl} 和 R_{P} 的中间区域生成 α - FeOOH 和 γ - FeOOH 的混合相。在中间相 $[\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_y^{3+}(\text{OH})_{2x+2y-nz} \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{A})_z]^{n-}$,其中A代表阴离子如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 等]中 OH^- 被具有桥式阴离子或强结合键的 HPO_4^{2-} 离子代替,从而促进了低密度 γ - FeOOH 的生成。当在 FeCl_2 溶液($R_{\text{Cl}} \geq 8$)中加入形态控制阳离子添加剂如 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 或 Rh^{3+} 时,可获得单相、大小均匀、轴比 >10 的纳米板条形粒子。

C. Susakar等^[3]研究了添加阳离子形貌控制剂合成针形 α - $\text{FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粒子和由其制备的 γ -

收稿日期:2006-12-13;修回日期:2007-03-05

基金项目:科技部科研院所技术开发研究专项基金项目(2002ZX03)

作者简介:巩志坚(1956-),男,博士,高级工程师,长期从事煤化工教学与研究,最近从事铁系干法脱硫剂的研究,0532-86057766, gongzhijian2002@sohu.com。

Fe_2O_3 的磁特性。他在 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液中添加金属阳离子 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 或 Rh^{3+} , 经空气氧化 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 凝胶沉淀而制得 $\alpha\text{-FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粒子。 $\alpha\text{-FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粒子是从无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 凝胶通过异相成核和生长演变的, 添加剂竞争吸附到特定晶面上阻止了垂直方向上晶体的生长, 从而获得具有高轴比(9~15)的针形粒子^[4]。

Fe^{2+} 的氧化总是要经过固体绿锈(GR)相。P. H. Refait 等^[5]研究了由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 盐生成的羟基硫酸盐绿锈的共沉淀热力学。羟基硫酸盐绿锈通过 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 硫酸盐溶液与 NaOH 混合沉淀制得, 大多数情况下伴随着 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成。经 Mössbauer 谱测定, 无论溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 的初始比值是多少, $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 最终比值都是 2.0 ± 0.2 。当 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 初始比值增加时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的比例增加, 而当该比值减小时, $\alpha\text{-FeOOH}$ 的比例增加。

在腐蚀环境中存在的阴离子(如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等)会影响 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的氧化机理。S. J. Oh 等^[6]为了对同时存在于 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子环境中的 Fe^{2+} 的腐蚀过程有更好的了解, 对 Fe^{2+} 离子氧化反应的动力学和热力学影响进行了研究, 在低 pH 条件下研究了在硫酸盐和含氯水介质中 SO_4^{2-} 离子对 Fe^{2+} 氧化的影响。研究显示, 在溶液中增加 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Cl}^-)$ 的比例是形成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 而不形成 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 的原因之一。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 优先形成, 一是因为形成 2 种绿锈, 二是反应速率低(动力学)的缘故。在溶液中增加 $c(\text{SO}_4^{2-}):c(\text{Cl}^-)$ 比值降低了内部的反应速率, 并且 SO_4^{2-} 离子的存在引起了绿锈 I(GR I) 向绿锈 II(GR II) 的转变。增加 $c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{Cl}^-)$ 的比例增加了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 作为最终产物的形成量, 相反减少了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的形成量。J. Y. Lee 等^[7]研究了在氯化物溶液中合成细 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子和超细度之间的关系, 其中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在氯化物溶液中通过控制反应速率制备而成。

因为金属替代的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 经常在土壤中被发现, 导致土壤污染, 因此, 在环境科学领域采用金属离子与 Fe^{3+} 的共沉淀从废水中脱除各种有害金属离子。另一方面, 可向钢中加入少量的 Cr、Ni 和 Cu 作抗腐蚀元素。

T. Ishikawa 等^[8]对 Ti^{4+} 对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的形成和结构的影响进行了研究。当 Ti/Fe 原子比增加时,

产物粒子宽度分布增加, 当 Ti/Fe 原子比 > 0.05 时, $\alpha\text{-FeOOH}$ 的晶体尺寸随 Ti/Fe 原子比的增加而增加。分析证明, 掺 Ti^{4+} 扰乱了 Fe^{3+} 周围最近的配位结构。 N_2 吸附分析结果发现, 在添加 Ti^{4+} 的粒子中有微孔形成。C. A. dos Santos 等^[9]研究了 Ga 对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的结构和磁性的影响, 制备的 $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ 样品均为单相, 通过对结构进行精确观察, 提出一种 Ga 结合 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的模型, 主要影响是减少了晶体大小。T. Ishikawa 等^[10]报道了各种金属离子(如 Cu、Ni、Cr 和 Ti 离子)对 α 、 β 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\delta\text{-FeOOH}$ 形成的影响。

2 均相沉淀法

均相沉淀法是制备胶体粒子的有效方法。均相沉淀过程有 3 种不同方式: ①金属盐溶液的强制水解, 它是随着温度的升高配位水分子的脱质子化过程。在这个过程中, 将含水盐溶液在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 温度下加热老化不同的时间。水合阳离子的脱除导致 pH 的降低, 同时生成固体水合氧化物。②水合金属离子不必脱质子, 阳离子的水解可通过减慢有机分子如尿素或甲酰胺释放氢氧根的速度来控制。③均匀的金属(水合)氧化物胶体通过有机化合物的分解获得, 典型的方法是醇盐低温水解。金属螯合物或类似的有机金属化合物在碱溶液中分解也可生成均匀的金属氧化物。

酸性 Fe^{3+} 盐溶液强制水解是制备铁氧化物的一种非常简单的方法, 因而国际上对缓慢或强制水解三价铁盐制备铁氧化物进行了广泛的研究。制备 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子最简单的方法是使稀 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液在室温下长时间(缓慢)水解。 Fe^{3+} 离子的水解随温度升高(强制水解)而迅速加速; 当水解时间延长时, $\alpha\text{-FeOOH}$ 经溶解/再沉淀机理转变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子还可通过强制水解 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 盐的稀水溶液得到, 也可通过水合氧化铁在高碱性 pH 介质中结晶生成^[11]。

四甲基氢氧化胺(TMAH)是一种强的有机碱, 在许多无机合成中作为结构模板使用。S. Krehula 等^[12]采用 TMAH 在高 pH 条件下合成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。A. Saric 等^[13]监测了各种 Fe^{3+} 盐溶液水解过程中胶体相的形成, 提出含 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 阴离子的酸性 Fe^{3+} 盐溶液强制水解的沉淀机理。K. Kandori 等^[14]对酸性 Fe^{3+} 溶液中强制水解制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时 Cl^- 和 NO_3^- 离子对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子结构和形态的影响进行

了研究。结果表明,当添加 Cl^- 时, Fe^{3+} 水解速率降低,生成较大的球形粒子;相反 NO_3^- 离子阻止了快速水解反应,导致粒径较小的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形成。

磷酸盐在铁氧化物制备过程中是一种作用力很强的添加剂,许多研究者对其作用进行了研究。F. Jones 等^[15]研究了磷酸盐基生长调节剂对酸性 FeCl_3 溶液水解合成纳米铁氧化物形貌的影响。

大分子(如各种有机聚合物)在沉淀体系中影响铁氧化物晶体的生长和形貌,其作用主要由于立体化学因素。A. Manceau^[16]研究了 FeCl_3 强制水解过程添加聚乙烯醇(PVA)的影响。K. Kandori^[17]等报道,聚乙二醇(PEG)对球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成与结构具有特殊影响。随后他们又对聚乙烯醇对强制水解酸性 FeCl_3 溶液生成球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的影响进行了研究,结果表明,用 PVA 制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子是含水 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其具有晶格缺陷及多晶特性。在高于 300°C 时消除其中的 PVA 残留物后,这些粒子的孔结构从微孔转变为中孔。许多研究者^[18-20]进行了添加乌洛托品强制 FeCl_3 水解制备铁氧化物的研究,结果表明,乌洛托品用作 OH^- 离子的生成剂且当提高温度强制水解 FeCl_3 溶液时,可得到条状、棒状、球状、立方状、双椭球状、星形状和雪茄状粒子。

从三价铁盐溶液制备不同形貌粒子的化学条件虽然已经得到很好的建立,然而研究人员至今不清楚粒子形成机理。W. R. Meyer 等^[21]研究了强制水解 FeCl_3 水溶液初始阶段 FeOOH 形成和生长机理,对水解温度的影响和添加尿素在等温条件下形成胶体粒子的影响也进行了研究。

$\beta\text{-FeOOH}$ 通常在较宽的水解条件下^[22]从 Fe^{3+} 水溶液中合成。在中性 FeCl_3 溶液中添加氢氧化钠、碳酸氢盐或硫酸盐部分水解沉淀 $\beta\text{-FeOOH}$, 得到比表面积约为 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 的黑棕色产物。由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液、氨溶液制备的 $\beta\text{-FeOOH}$ 最近已被用于 $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 阴离子的脱除。添加乌洛托品可生成粒径为 $7\sim 11\text{ nm}$ 的 $\beta\text{-FeOOH}$ 小粒子。含氯的氢氧化铁凝胶在 pH 高于 5 时仅生成痕量的 $\beta\text{-FeOOH}$, 并且当洗涤凝胶到无氯离子或接近无氯离子时,完全阻止了 $\beta\text{-FeOOH}$ 的形成。当有氯离子或氟离子存在时, $\beta\text{-FeOOH}$ 的成核与长大只能在相对低的 pH 条件下生成,这样形成的晶体含少量的氯(或氟)。在 pH = 8 时从 FeCl_3 溶液中用碳酸铵作沉淀剂,最终合成的产品由具有高比表面积和一定孔分布的纳米晶组成。

3 凝胶-溶胶法

所谓凝胶-溶胶方法来源于氢氧化铁凝胶的凝结,氢氧化铁凝胶由 FeCl_3 溶液与 NaOH 溶液反应制得,凝胶在 100°C 下经过 8 d 老化,可获得单分散的假性立方粒子,这些粒子是多晶体,由许多较小的亚单元组成。详细的机理研究显示,反应通过两级相转变进行,从沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶到纤维状 $\beta\text{-FeOOH}$ 最终转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。H. Itoh 等^[23]发明并广泛地发展了批量制备不同形貌的单分散粒子的凝胶-溶胶法,这种方法典型的例子是通过该方法精确控制粒子大小、形态和内部结构制备出均匀的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子,特别是制备均匀多晶椭球形和花生形粒子,其是从含有硫酸盐和一些有机添加剂如对苯二酚、儿茶酚、硝基三乙酸和乙烯二氨四乙酸的体系中批量制得的,而且采用这种方法添加聚磷酸钠,可成功制备出粒径较大的单分散椭球形单晶粒子。

4 其他制备方法

水热法也被用于合成铁氧化物粒子。不同于上述合成路线,为了合成铁氧化物胶体,水热法不是基于沉淀的铁氧化物的再溶解,而是将初始铁的氢氧化物经水热处理转化为纯的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。Wang Xiong 等^[24]通过水热法低温合成具有通道形结构的纳米棒状 $\beta\text{-FeOOH}$, 经过电化学测试显示这些纳米棒状物相对于 Li 金属具有大的放电容量 (275 mAh/g), 有可能在锂电池中用作电极材料。通过焙烧(于 520°C 下) FeOOH 得到的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒具有规则的孔结构。F. J. Berry 等^[25]研究了掺锡 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的制备和表征。通过沉淀的水热过程直接制备掺锡的 $\alpha\text{-FeOOH}$, 晶体的形貌取决于沉淀介质的 pH。

$\text{FeOOH}(\alpha\text{-}, \beta\text{-}, \gamma\text{-FeOOH})$ 与亚铁化合物在无氧含 Cl^- 的水溶液体系中反应生成 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 的生成伴随着 FeOOH 的耗尽^[26], Fe_3O_4 的产率取决于 $\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+}$ 的摩尔比。 Fe_3O_4 最大产率的次序为: $\beta\text{-FeOOH} > \gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-FeOOH}$ 。研究显示, Fe_3O_4 是通过溶解的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 FeOOH 反应生成的。D. K. Lee 等^[27]在异丙醇和水溶液中对棒状 FeOOH 进行 γ 射线照射的作用进行了研究,结果表明,随着连续照射棒状 FeOOH 纳米粒子,分离出的产物为球形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。Xiong 等^[28]向 FeCl_2 溶液添加 1,10-菲咯啉作为复合反应剂,经由简单的温和还原或还原氧化过程成功合成 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米

线。Y. R. Uhm 等^[29]通过 Fe 纳米粉的水解和脱水,合成出具有高比表面积 ($70 \text{ m}^2/\text{g}$) 的纳米纤维 Fe_2O_3 。纤维状 FeOOH 作为水解的最终产物被合成, FeOOH 通过脱水被转变为形貌无显著变化的 Fe_2O_3 相。Xiong 等^[30]在 60°C 下使 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 复合物经过简单的溶液反应制备出线形 $\beta\text{-FeOOH}$ 纳米线,该产品在锂电池和半导体电子技术中可能有潜在的用途。该合成过程简单、条件温和、洁净、重复性好,而且不需要使用任何模板。S. Deki 等^[31]成功地从含有硼酸的 $\text{FeOOH-NH}_4\cdot\text{F}\cdot\text{HF}$ 水溶液体系中通过液相沉积方法(LPD)制备成 FeOOH 薄膜。沉积膜的取向随溶液中 H_3BO_3 浓度的不同而不同, $\beta\text{-FeOOH}$ 薄膜在气流中经热处理转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。此外,他们还提出了 LPD 方法来阐明 $\beta\text{-FeOOH}$ 薄膜的形成机理。

5 结语

综上所述,铁氧化物的制备方法多种多样,各有特色。值得注意的是,最近几年研究兴趣已经转向亚微米或甚至纳米区域具有窄的粒径分布的单分散粒子的制备,因为固体粒子的相关特性不仅依赖于它们的化学组成,而且强烈地依赖于粒子的大小和形状,人们已经广泛认识到只有采用化学组成、结构和形态特性经过适当处理的特定组分才能制得具有特殊性能的材料。粒子形状的特殊控制在合成纳米粒子过程中是关键挑战之一,因为单个粒子特性在决定大量分散和组成物特性中是非常重要的。反应条件的精心选择,如反应物浓度和搅拌方式,在纳米沉淀反应中经常决定粒子大小和形状控制的程度,而且最近大量研究也是为了开发这种方法而进行的。然而,在纳米粒子合成中一个更加重要的任务是开发化学添加剂、吸附物质或模板材料来控制纳米晶体的生长,这样可直接形成特定晶相和形态的晶体。

参考文献

- [1] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
- [2] Sudakar C, Subbanna G N, Kutty T R N. Effect of anions on the phase stability of $\gamma\text{-FeOOH}$ nanoparticles and the magnetic properties of gamma-ferric oxide derived from lepidocrocite[J]. Journal of Physics of Solids, 2003, 64: 2337 - 2349.
- [3] Sudakar C, Subbanna G N, Kutty T R N. Synthesis of acicular hydrogoethite($\alpha\text{-FeOOH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$; $0.1 < x < 0.22$) particles using morphology controlling cationic additives and magnetic properties of maghemite derived from hydrogoethite[J]. J Mater Chem, 2002, 12: 107 - 116.
- [4] Schwertmann U, Connoell R M. Iron oxides in the laboratory[J]. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [5] Refait P H, Gehin A, Abdelmoula M, et al. Coprecipitation thermodynamics of iron(II-III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 659 - 676.
- [6] Oh S J, Kwon S J, Lee J Y, et al. Department of Acoustics, JuSung College NaeSoo-Ub ChengWon-Kun ChungBuk: 363 - 794.
- [7] Lee J Y, Oh S J, Sohn J G, et al. On the correlation between the hyperfine field and the particle size of fine goethite synthesized in chloride solution[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 803 - 808.
- [8] Ishikawa T, Yamashita H, Yasukawa A, et al. Structures of Ti(IV)-doped $\alpha\text{-FeOOH}$ particles[J]. J Mater Chem, 2000, 10(2): 543 - 547.
- [9] dos Santos C A, Horbe A M C, Barcellos C M O, et al. Some structure and magnetic effects of Ga incorporation on[J]. Solid State Communications, 2001, 118: 449 - 452.
- [10] Ishikawa T, Motoki T, Kandori K, et al. Influence of hydrolyzed and nonhydrolyzed Ti, Cr, and Al ions on the formation of $\beta\text{-FeOOH}$ particles[J]. Journal of Colloid and Interface, 2003, 265: 320 - 326.
- [11] Chua-anusorn W, Webb J M J. The effect of prolonged iron loading on the chemical form of iron oxide deposits[J]. Inorg Biochem, 2000, 79: 191 - 200.
- [12] Krehula S, Popovic S, Music S. Synthesis of acicular $\alpha\text{-FeOOH}$ particles at a very high pH[J]. Materials Letters, 2002, 54: 108 - 113.
- [13] Saric A, Music S, Nomura K, et al. Microstructural properties of Fe-oxide powders obtained by precipitation from FeCl_3 solutions[J]. Materials Science and Engineering, 1998, B56: 43 - 52.
- [14] Kandori K, Sakai J, Ishikawa T. Definitive effects of chloride ions on the formation of spherical hematite particles in a forced hydrolysis reaction[J]. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2: 3293 - 3299.
- [15] Jones F, Ogden M I, Oliveira A, et al. The effect of phosphonate-based growth modifiers on the morphology of hematite nanoparticles formed via acid hydrolysis of ferric chloride solutions[J]. Cryst Eng Comm, 2003, 5(30): 159 - 163.
- [16] Manceau A, Nagy K L, Spadini L, et al. Influence of anionic layer structure of Fe-oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 228: 306 - 316.
- [17] Kandori K, Yamamoto N, Yasukawa A, et al. Preparation and characterization of disk-shaped hematite particles by a forced hydrolysis reaction in the presence of polyvinyl alcohol[J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 6116 - 6122.
- [18] Saric A, Music S, Nomura K. Influence of urotropin on the precipitation of iron oxides from FeCl_3 solutions[J]. CCACAA71, 1998(4): 1019 - 1036.
- [19] Sarc A, Music S, Nomura K, et al. FT-IR and Fe mossbauer spectroscopic investigation of oxide phases precipitated from $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions[J]. Journal of Molecular Structure, 1991, 480/481: 633 - 636.
- [20] Saric A, Nomura K, Popovic S, et al. Effects of urotropin on the chemical and microstructural properties of Fe-oxide powders prepared by the hydrolysis of aqueous[J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 52: 214 - 220.

自养培养起步晚。1953年, Lewin等^[5]首先发现了一些藻类能利用有机物作为唯一碳源和能源进行异养生长, 目前对微藻异养生长机理的研究还处于初级阶段。Gladue等针对有些微藻不能进行异养生长这一现象推测有3种假说: ①缺乏利用有机物的酶类, 如一些微藻缺乏利用某些有机物的酶。②通透性障碍。有机物必须通过细胞膜进入细胞内部才能被藻类利用, 然而有些藻类缺乏吸收有机物的机制, 为了克服这一问题, 必须选取合适的有机物。③限制性的呼吸能力。藻类通过呼吸作用分解自身储存的物质, 获得能量, 维持细胞的存活。然而, 有些藻类在异养条件下呼吸所产生的能量不足以维持生长及运输外界环境中的有机物。Endo等检测了小球藻利用包括糖、有机酸和醇类等60多种有机碳源的能力, 结果表明, 只有葡萄糖、半乳糖、乙酸、乙醇、乙醛、丙酮酸可分别作为唯一碳源支持小球藻的生长, 其中葡萄糖、半乳糖和醋酸盐可在无光照条件下支持蛋白核小球藻的快速生长。目前, 小球藻异养培养中应用最广泛的培养基是Basal改良培养基^[6]和K2N培养基^[7]。

近年来, 对于小球藻的异养培养研究受到了众多学者的重视, 特别是高细胞浓度培养技术得到了较深入和广泛的探索, 取得了一系列重要的研究进展^[1,8-9]。异养培养小球藻可以克服光自养培养的诸多缺陷, 是提高小球藻产量与产率的有效途径。笔者所在课题组于2004年从天然水体中成功筛选出了能够异养生长的小球藻种^[1], 发现当小球藻接种量较低时, 无论是自养培养还是异养培养, 生长都

非常缓慢, 延迟期达到3d以上。当增大初始藻生物量时, 在黑暗条件下, 小球藻生长迅速进入对数期, 培养第2d就达到了最大生物量。在高的初始藻生物量培养条件下, 无光照异养培养小球藻的生长速度远高于光照培养, 因此黑暗异养培养超高细胞浓度小球藻显示出了非常大的优势和潜力。

Shi等^[10]研究了不同葡萄糖浓度对小球藻生长的影响, 研究表明, 当初始葡萄糖质量浓度在10~80g/L时, 所得小球藻细胞浓度随葡萄糖含量的升高而增大, 最大细胞干质量浓度可达31.2g/L。但当初始葡萄糖质量浓度达到100g/L时, 小球藻的延迟期相对较长, 生长受到抑制。Sasaki等^[11]在小球藻与细菌混合培养的污水处理体系中研究了葡萄糖浓度对小球藻生长规律的影响, 发现当葡萄糖浓度较低时, 藻细胞浓度也低, 相对高的葡萄糖起始质量浓度(如50g/L)可用于培养高细胞浓度的小球藻。王素琴等^[12]的研究结果表明, 当初始葡萄糖质量浓度大于17.3g/L时, 会抑制小球藻的生长, 因此推测在用发酵罐发酵培养小球藻的过程中, 应该依据小球藻的生长状况和葡萄糖的利用情况进行葡萄糖的流加控制, 这样可避免高葡萄糖浓度对小球藻生长的抑制。刘世名等报道, 流加分批培养小球藻时, 补料液中最适碳氮比为41.2。张丽君等^[13]认为, 在以葡萄糖和硝酸钾分别作为小球藻生长的碳源和氮源时, 碳氮比维持在4~5是一种比较优化的控制条件。王素琴等^[12]采用葡萄糖和硝酸钾对小球藻进行异养培养的结果表明, 初始碳氮比为25:1时最好。导致最佳碳氮比差异的原因既可能与实验

(上接第17页)

- [21] Meyer W R, Pulcinelli S H, Santilli C V, *et al.* Formation of colloidal of hydrous iron oxide by forced hydrolysis[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 273:41-47.
- [22] Deliyanni E A, Bakoyannakis D N, Zouboulis A I, *et al.* Akaganeite-type β -FeO(OH) nanocrystals: Preparation and characterization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 42:49-57.
- [23] Itoh H, Sugimoto T. Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, 132:251.
- [24] Wang Xiong, Chen Xiangying, Gao Lisheng, *et al.* Synthesis of β -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanorods and electrochemical properties of β -FeOOH[J]. *J Mater Chem*, 2004, 14:905-907.
- [25] Berry F J, Helgason O, Bohorquez A, *et al.* Preparation and characterization of tin-doped α -FeOOH (goethite) [J]. *J Mater Chem*, 2000, 10:1643-1648.
- [26] Ishikawa T, Kondo Y, Yasukawa A, *et al.* Formation of magnetite in the

presence of ferric oxyhydroxides[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(7):1239-1251.

- [27] Lee D K, Lang Y S. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles by γ -irradiation[J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, C24:107-111.
- [28] Xiong Yujie, Xie Yi, Li Zhengquan, *et al.* Complexing-reagent assisted synthesis of α -Fe and γ -Fe₂O₃ nanowires under mild conditions[J]. *New J Chem*, 2003, 27:588-590.
- [29] Uhm Y R, Kim W W, Rhee C K. A study of synthesis and phase transition of nanofibrous Fe₂O₃ derived from hydrolysis of Fe nanopowders [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50:561-564.
- [30] Xiong Yujie, Xie Yi, Chen Shaowei, *et al.* Fabrication of self-supported patterns of aligned β -FeOOH nanowires by a low-temperature solution reaction[J]. *Chem Eur J*, 2003, 9:4991-4996.
- [31] Deki S, Aoi Y, Okibe J, *et al.* Preparation and characterization of iron oxyhydroxide and iron oxide thin films by liquid-phase deposition[J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(9):1769-1772. ■