

# 高比表面积羟基氧化铁的制备及影响因素

王鲁璐\*, 李海英, 王立贤, 刘振义

(北京三聚环保新材料股份有限公司, 北京 110308)

**摘要:**采用先氧化后中和的方法制备具有高比表面积的羟基氧化铁, 考察不同碱源以及亚铁离子浓度对羟基氧化铁的影响。通过 XRD、红外光谱、N<sub>2</sub> 吸附等手段对比分析使用碳酸氢铵和 1.2 ~ 1.5 mol/L 亚铁可合成出比表面积为 305 的羟基氧化铁。

**关键词:**羟基; 铁; 高比表面积

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0114-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.027

## Preparation of hydroxyl iron oxide with high specific surface area and its influencing factors

WANG Lu-lu\*, LI Hai-ying, WANG Li-xian, LIU Zhen-yi

(Sanju Environmental Protection, Beijing 110308, China)

**Abstract:** The hydroxyl iron oxide with high specific surface area is prepared with the method of oxidation before neutralization. The effect of different alkali source and ferrous ion concentration on hydroxyl iron oxide is studied. XRD, IR and BET are used to characterize the resultant hydroxyl iron oxide. The specific surface area of hydroxyl iron oxide can reach 305 when the best alkali source is ammonium bicarbonate and the most suitable ferrous ion concentration is 1.5 ~ 1.7 mol/L.

**Key words:** hydroxyl; iron; high specific surface area

羟基氧化铁(FeOOH)广泛存在于如土壤、矿山废水等自然环境介质中<sup>[1-3]</sup>。羟基氧化铁具有稳定的物理化学性质及较大的比表面积, 这些性质赋予羟基氧化铁广泛的用途, 如可用于净化水资源<sup>[3-6]</sup>。此外, 羟基氧化铁(FeOOH)还可以用于环境保护和工业应用领域, 在环境保护过程中其不仅可以脱去气体中的硫以及吸附工业废水中的重金属, 还可作为催化剂、颜料等运用在工业应用中。因此, 人们对羟基氧化铁的研究与应用日益关注<sup>[7-9]</sup>。

## 1 羟基氧化铁合成方法

### 1.1 实验仪器

HH-S6 数显恒温水浴锅, 金坛市晶玻实验仪器厂生产; JJ-1 精密增力电动搅拌器, 金坛市晶玻实验仪器厂生产; 彼奥德 SSA-4300 孔径比表面积分析仪; 德国布鲁克 VERTEX70 傅里叶红外光谱仪; 丹东浩元仪器 DX-2700 型 X 射线衍射仪。

### 1.2 试剂

FeSO<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 工业级, 国药集团化学试剂有限公司生产; 氢氧化钠、碳酸铵, 国药

集团化学试剂有限公司生产; 自来水为自制。

## 2 合成条件的影响

### 2.1 先氧化后中和合成方法与传统合成方法对比

(1) 常规方法。采用先中和后氧化的方法, 即将硫酸亚铁配制成溶液 (1.2 mol/L), 加入碱源, 调制 pH 至 6~7, 通入空气氧化至亚铁转化率达 95% 为止, 将得到的产品洗涤, 干燥, 即得羟基氧化铁, 命名为 C。

(2) 本文中的制备方法。采取的是在酸性条件下先氧化后中和的方法, 包括如下步骤: 称取硫酸亚铁配制得到浓度为 1.2 mol/L 的硫酸亚铁溶液; 在搅拌条件下, 向硫酸亚铁溶液中加入 (摩尔比为 1:0.25) 硫酸, 再加入双氧水 (摩尔比为 1:1.2), 反应一段时间后, 使硫酸亚铁完全氧化为硫酸铁, 得到硫酸铁溶液; 向硫酸铁溶液中加入碱源, 控制 pH 为 6~7, 控制反应温度为 30~40℃, 沉淀完全后进行陈化 1~3 h, 之后经洗涤, 干燥, 即得所述无定形羟基氧化铁。根据碱源不同, 分别命名为 N1 (以氢氧化钠为碱源), N2 (以碳酸钠为碱源), N3 (以碳酸氢铵为碱源)。

## 2.2 XRD 光谱分析

样品 XRD 光谱图如图 1 所示。

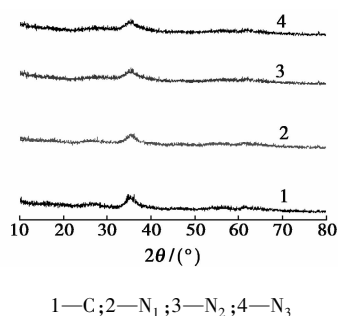


图 1 样品 XRD 谱图

从图 1 可以看出,样品的 XRD 谱图只有 1 个很小的峰,说明合成的样品是没有晶型的结构,先中和后氧化的常规合成方法和先氧化后中和的方法都合成了无定型的羟基氧化铁。

## 2.3 红外光谱分析

样品的红外光谱图如图 2 所示。

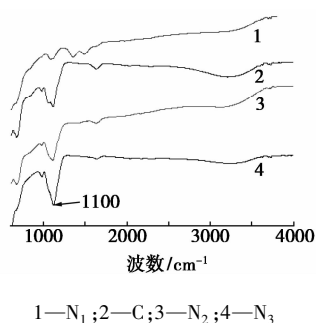


图 2 红外光谱图

由图 2 可知,样品红外光谱中均于 3 100 ~ 3 140、1 400 ~ 1 640  $\text{cm}^{-1}$  处出现—OH 的伸缩振动吸收峰及 H—O—H 的变形振动吸收峰;1 005 ~ 1 125  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{SO}_4^{2-}$  基团的振动峰,表明产物  $\text{FeOOH}$  中还有残留的作为原料的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 900 ~ 450  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{FeOOH}$  的特征吸收峰,相比之下,样品 N1 即氢氧化钠为碱源合成的样品的振动吸收峰略微弱一些。总之,IR 光谱与 XRD 谱线一致,反应产物的矿相组成为无定型羟基氧化铁。

## 2.4 BET 谱图

样品的 BET 谱图如图 3 所示。

由图 3 可以看出,所有样品的氮气吸附等温线在 I 型和 II 型之间,即偏向于化学吸附。4 种样品的比表面积分别为:C 为 95  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{N}_1$  为 178  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{N}_2$  为 158  $\text{m}^2/\text{g}$ ,  $\text{N}_3$  为 241  $\text{m}^2/\text{g}$ 。显而易见,先氧化后中和的方法能大大提高样品的比表面积,并且以碳酸氢铵为碱源的效果最明显,故以下实验均以碳酸氢铵为碱源来合成。

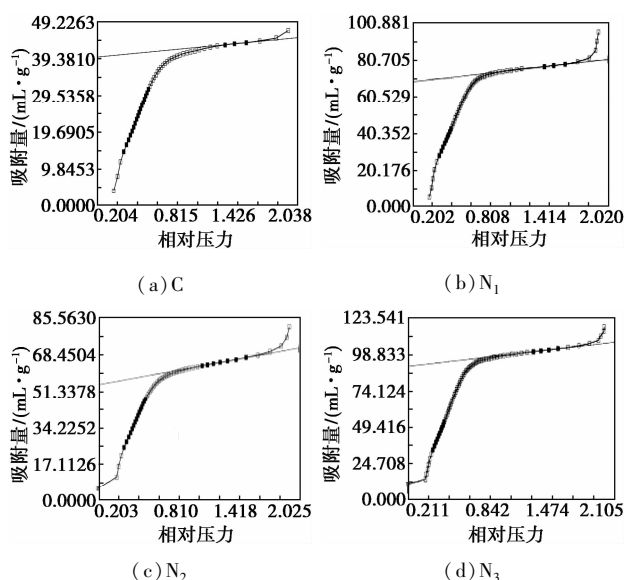


图 3 样品的等温线

## 3 亚铁离子浓度的影响

按照 2 中所述方法,以碳酸氢铵为碱源制备无定形羟基氧化铁,考察亚铁离子浓度对羟基氧化铁的影响,反应条件如表 1 所示。

表 1 样品编号及反应条件

样品名称	亚铁浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	碱源
M1	1.0	(固体)
M2	1.5	碳酸氢铵
M3	1.8	碳酸氢铵

### 3.1 XRD 谱图

样品的红外谱图如图 4 所示。从图 4 可以看出,1.0、1.5、1.8  $\text{mol/L}$  的亚铁和碳酸氢铵中和并陈化 3 h 后,都合成了非晶态、无定型氧化铁,说明用这种方法合成高比表面积羟基氧化铁所需要的亚铁浓度比较广泛,工艺简单易操作,条件易控制。

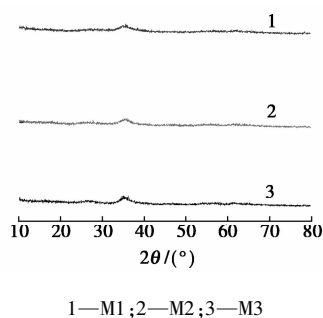
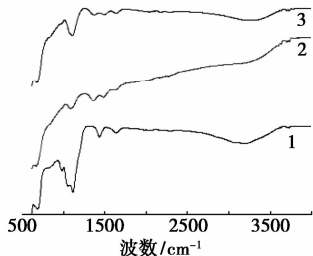


图 4 样品 XRD 谱图

### 3.2 红外谱图

3 个样品的红外光谱谱图如图 5 所示。由图 5

可以看出,在所有样品的红外光谱线中,均于 3 100~3 150、1 400~1 600  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了一OH 的伸缩振动吸收峰、H—O—H 的变形振动吸收峰;1 000~1 100  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为  $\text{SO}_4^{2-}$  基团的振动峰,表明产物 FeOOH 中还有残留的原料  $\text{SO}_4^{2-}$ ,900~450  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 FeOOH 的特征吸收峰。由此可见,IR 光谱与 XRD 谱线一致,表明产物的矿相组成为无定型羟基氧化铁。



1—M1;2—M2;3—M3

图 5 红外光谱图

### 2.3 比表面积分析

样品的氮气吸附等温线如图 6 所示。

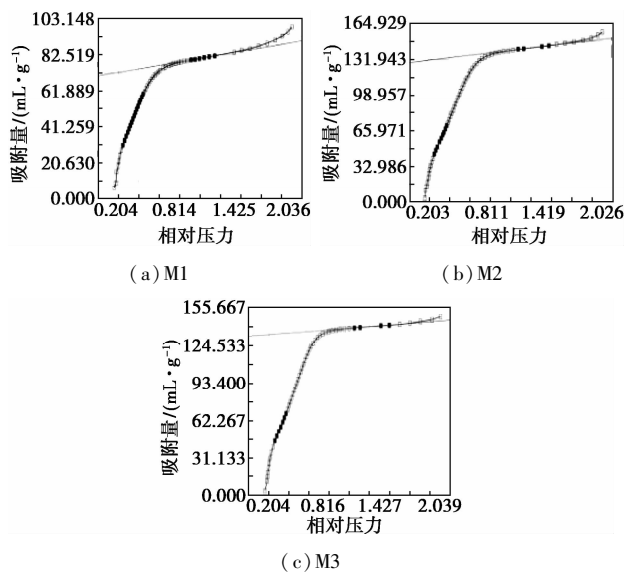


图 6 M1 样品的等温线

由图 6 可以看出,所有样品的氮气吸附等温线均在 I 型 II 型之间,即偏向于化学吸附。3 种样品在相对压力  $p/p_0$  很小时吸附量非常少,基本都为 0,说明(羟基)氧化铁中形成微孔较少孔径较大。之后等温线缓慢上升,随着  $p/p_0$  的逐渐增大,等温线增长趋势缓慢增加,当  $p/p_0$  接近 1 时,吸附量急剧上升,中孔内发生毛细凝聚,使得等温线继续向上,吸附量增加。

3 样品的结构参数如表 2 所示。从表 2 可以看

出,3 个样品的比表面积分别为 210、312、305  $\text{m}^2/\text{g}$ 。结合 XRD、IR 谱图可以看出,在考察范围内都成功合成出具有高比表面积的无定型羟基氧化铁。

表 2 3 种样品的性质

样品	M1	M2	M3
孔容/ $(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	0.15	0.24	0.23
孔径/nm	1.45	1.55	1.50

从表 2 还可以看出,3 种样品的孔径随着亚铁浓度的增大逐渐升高,3 种样品都具有纳米结构的特征。

### 4 结论

(1)经 XRD、IR、 $\text{N}_2$  吸附试验表明,先氧化后中和的方法合成出的样品的比表面积远远超过常规的先合成后氧化的方法合成出的羟基氧化铁。

(2)浓度为 1.5~1.7 mol/L 亚铁溶液,在不除杂的工业级原料下,采用先氧化后中和的简易方法,均成功合成了具有高比表面积的羟基氧化铁。

(3)用双氧水先氧化方法简单易行,易于操作,并且节省了大量的工时和人力,合成条件宽泛,适于大规模的生产。并且具有大的比表面积和纳米级的结构,更增强了吸附能力,提高了羟基氧化铁的应用性。

### 参考文献

- [1] Fortin D, Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals[J]. Earth-Science Reviews, 2005, 72(1): 1-19.
- [2] 周顺桂,周立祥. 施氏矿物 Schwertmannite 的微生物法合成、鉴定及其对重金属的吸附性能[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(12): 367-370.
- [3] Sheng O W, Pan G X, Li J H, et al. Progress of preparation technology of heat-resistant coated iron oxide yellow pigment[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1): 224-227.
- [4] 肖曙阳,施利毅. 纳米氧化铁黄颜料的制备和表征[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2002, 8(3): 251-254.
- [5] Liang K, Tang L Y, Li G H. Preparation and characterization of  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-FeOOH}$  nanocomposite[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(4): 1011-1016.
- [6] 张立德,牟季美. 纳米材料和结构[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [7] 许小荣,李建芬,肖波,等. 均匀沉淀法制备纳米氧化铁及工艺优化[J]. 无机盐工业, 2009, 41(6): 1-3.
- [8] 王桂萍,周建辉. 室温固相法制备纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. 沈阳理工大学学报, 2013(1): 2-4.
- [9] Sheydaeim, Aber S, Khataee A. Preparation of a novel gamma-FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo fenton-like process in a continuous reactor[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 392: 229-234. ■