

尖晶石 MgFe_2O_4 纳米粉的水热反萃合成

Synthesis of Spinel MgFe_2O_4 Nanopowder

by Hydrothermal Stripping

王兴尧, 韩珺圆, 王静, 杨桂琴
(天津大学 化学系, 天津 300072)

WANG Xing-yao, HAN Jun-yuan, WANG Jing, YANG Gui-qin
(Chemistry Department of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 介绍一种合成尖晶石铁酸镁纳米粉的新方法——水热反萃合成法,并用此法合成了晶粒粒度在 12~18nm 的 MgFe_2O_4 粉体。借助于 XRD 和 TEM 测试手段,考察了反萃温度、水相的 pH 和组成对产物形貌和粒度的影响。结果表明:在 190~210℃ 时,用纯水反萃负载金属铁和镁的混合有机相可以直接得到尖晶石结构、近似球形和粒度分布均匀的 MgFe_2O_4 纳米粉体,且不会发生硬团聚。

关键词: 水热反萃; MgFe_2O_4 ; 纳米粉体; 合成

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0098-03

Abstract: A new method of synthesis of spinel MgFe_2O_4 nanopowder, the hydrothermal stripping, was introduced, and it was applied to synthesize MgFe_2O_4 nanopowders of 12-18nm. Some factors influencing morphology and size of MgFe_2O_4 powders, such as stripping temperature, the pH and ingredients of water phase, were investigated with the help of XRD and TEM. The results suggest that the MgFe_2O_4 nanopowders can be synthesized with water directly from the mix inorganic phase of iron-loaded and magnesium loaded at 210-220℃. This method can give a typical spinelferrite with well crystallized, much narrower particle size distribution shaped in quasi-sphere and without agglomeration.

Key words: hydrothermal stripping; MgFe_2O_4 nanopowder; synthesis

MgFe_2O_4 作为一种尖晶石型结构的多元复合氧化物,其磁学性能早已受到人们的普遍关注^[1]。近年,发现 MgFe_2O_4 作为 n 型半导体气敏材料,具有良好的气敏性能^[2,3]。由于采用物理方法制备纳米级的 MgFe_2O_4 有一定困难,所以多用化学法合成。目前较具实际意义的化学合成方法有草酸盐共沉淀法、反滴定化学共沉淀法、微乳液沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法和微波合成法等^[3-8],以上方法各有其优缺点。

本工作介绍一种合成 MgFe_2O_4 纳米粉的新方法——水热反萃法(Hydrothermal stripping method)。水热反萃法是指在 130~300℃ 的温度范围内,用水反萃负载金属有机相中的金属,使金属以氧化物或氢氧化物的形式直接沉淀结晶出来的过程^[8-10]。与其它合成方法相比,该法有如下优点^[10-13]:(1)通过廉价的有机萃取剂将金属离子转变成金属有机化合物能使沉淀变“温和”,达到控制沉淀粒子大小的目的;(2)用水和热能代替传统的草酸盐、碳酸盐等,避免了人为地将杂质引入系统,既能保证产品纯度,又能减少化

工产品的消耗和废水的排放,同时所用萃取剂还可以再生使用;(3)所得产物只需低温干燥即可,省去了高温煅烧和球磨过程。水热反萃法在合成复合金属氧化物方面将具有很好的应用前景,开展这一合成方法的研究具有理论和现实的意义。本工作在应用该法合成单一金属氧化物研究的基础上^[10-15],将水热反萃法用于合成复合金属氧化物铁酸镁纳米粉的研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

环烷酸(平均分子量为 255)为工业纯,由天津开发区乐泰化工有限公司提供。图 1 是环烷酸在 20, 250℃ 时的红外光谱图,吸收峰位置不变说明环烷酸在 20~250℃ 温度范围内能够稳定存在。图中出现二聚体的 C=O 伸缩振动吸收峰 1709~1712 cm^{-1} ,而几乎没有对应的单体峰(波数约为 1750 cm^{-1}),说明环烷酸以二聚体 $(\text{RCOOH})_2$ 的形式存在。浓氨水、浓盐酸、

异辛醇和固体试剂硫酸铁、硫酸镁等均为分析纯, 由天津大学科威公司提供。

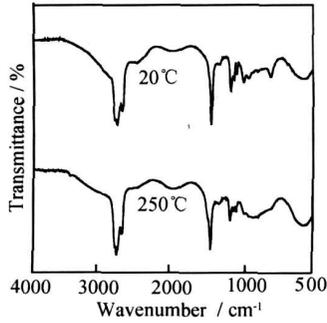
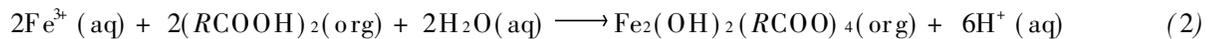
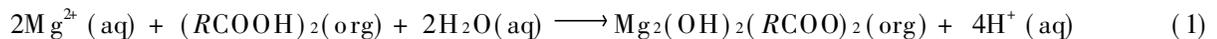


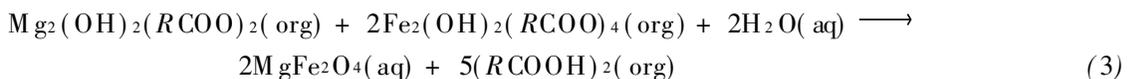
图1 环烷酸的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of naphthenic acid

使用 Rigaku D/max 2500v/pc 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 确定产品的物相, 使用 JEM-100C* II 型透射电子显微镜 (日本电子 JEOL) 观察产品的形貌和粒径, 使用振动样品磁强计 (LDJ-V SM, 9600) 测定产品的磁性。



然后在加热条件下用水反萃取前驱物合成复合金属氧化物, 反应原理如下^[17, 18]:



释放出的环烷酸可再次使用, 生成的氧化物经成核和生长成为纳米晶粒^[13-15]:



2.2 工艺条件对产品的影响

图2为水热反萃法合成 $MgFe_2O_4$ 的 XRD 图谱。在 $2\theta = 30.1, 35.5, 43.1, 53.6, 57.1, 62.7, 71.1, 74.1^\circ$ 处出现的峰均与 $MgFe_2O_4$ 的标准衍射峰位相符, 且无 Fe_2O_3 , $FeO(OH)$ 和 MgO 的杂质峰, 说明合成的样品是纯度较高的尖晶石结构; 主要峰尖锐、峰宽窄, 说明 $MgFe_2O_4$ 的结晶状况良好。

在本实验中环烷酸有二个作用: 一是制备水热反萃所需的前驱物, 二是通过萃取提纯金属离子, 环烷酸在反萃后重新释放出来, 经分离后可反复使用。实验发现: 用水反萃放置 10 h 的前驱物其速率明显下降, 约为反萃新鲜配制前驱物速率的 30%。因此, 在进行反萃实验时应使用新配制的负载金属有机相。在温度低于 $180^\circ C$ 用水反萃时, 铁酸镁的产率很低, 提高到 $190^\circ C$ 用水反萃 2.0 h 可使有机相中约 94% 的金属被反萃。水热反萃法合成 $MgFe_2O_4$ 的 TEM 照片见图 3。

实验表明, 反萃温度为 $190, 210, 220^\circ C$ 时产物的平均粒径分别约为 12, 18, 34nm。升高温度会加快反

1.2 实验过程

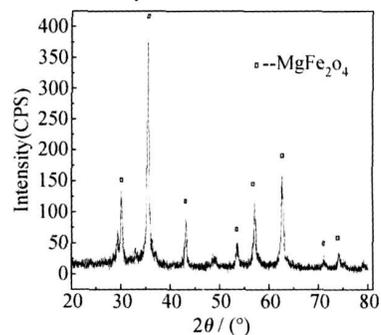
向锥形瓶中依次加入 10mL 环烷酸和 5mL 异辛醇, 磁力搅拌下加入适量 1:1 氨水进行皂化并控制溶液的 pH 值。将上述有机相加入含金属离子的溶液, 磁力搅拌 0.5h 后分出有机相, 用蒸馏水洗涤 2-3 次, 制得纯净的负载金属有机相前驱物。

按所需摩尔比将负载铁和镁的有机相混合均匀引入自制的高压釜中, 加入一定量的蒸馏水后密封。调节到所需温度, 开启磁力加热搅拌器 (78-1 型), 使反应进行 2.0 h。反应结束后, 将体系自然冷却至室温, 经分液、离心分离 (LG10-24 型离心机) 后, 将产品用无水乙醇洗涤 2-3 次, 保持 $50^\circ C$ 干燥 0.5h 得铁酸镁产品。

2 结果与讨论

2.1 方法原理

本方法先用环烷酸萃取水相中的金属离子制备负载金属的有机相前驱物, 反应如下^[11, 12]:



Conditions: $T = 210^\circ C$, $pH = 7.0$, $t = 2.0 h$

图2 水热反萃法合成 $MgFe_2O_4$ 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of $MgFe_2O_4$ synthesized by hydrothermal stripping

萃生成氧化物 (2.1 反应 3) 的速率, 导致单位时间内生成更多的氧化物^[15], 从而增加了溶液的过饱和度。随着温度和过饱和度的增加, 晶体成核和生长速率均有所增加, 但在温度不太高的情况下晶体的生长速率增长占优, 这时便形成了较大的晶粒^[13, 15, 16]。当温度升到 $220^\circ C$ 时, 除样品的粒度增大外, 还出现一定程度的

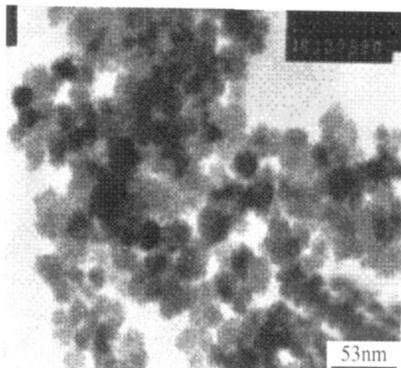
图3 水热反萃法合成 MgFe_2O_4 的 TEM 图

Fig 3 TEM micrograph of MgFe_2O_4 synthesized by hydrothermal stripping

团聚。所以,合成温度最好控制在 $190\sim 210^\circ\text{C}$ 。与固相合成法相比,水热反萃为液相反应有利于合成粒度分布均匀的粒子,所得产物只需低温干燥便可获得产品,且省去了某些液相合成法^[3-7]的后续高温煅烧过程。

相同温度(210°C)下,若分别使用酸性水相($\text{pH}=3$)、纯水相($\text{pH}=7$)和碱性水相($\text{pH}=9$)反萃金属有机相时,得到样品的粒径分别为 $45, 18, 9\text{nm}$ 。根据文献[16]对氧化物晶体的成核机理微观动力学的研究结果,当 pH 值较低时,晶体的成核速率较小、形成晶核较大,故得到较大粒度的晶粒。

在水相中加入硫酸钠时,生成晶形不规则的产物且发生较严重的团聚;在水相中加入十二烷基硫酸钠(SDBS)时得到粉末的颗粒十分细小(只有几纳米),但出现严重的团聚,原因可能是表面活性剂的加入降低了晶体的表面能,减小了成核的临界尺寸结果导致晶体粒度的减小^[13],而超细颗粒的比表面积巨大极易发生团聚^[17]。通过考察水相的组成对产品的影响可知:使用纯水反萃负载金属的有机相不仅可以合成近似球形和无硬团聚的纳米 MgFe_2O_4 粉体,而且还可以避免人为地将杂质引入系统。

样品的磁性测量结果(图4)表明磁滞回线基本为一重合的曲线,对外显示出超顺磁性。在 $T=210^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.0$, $t=20\text{h}$ 时 MgFe_2O_4 的比饱和磁化强度(σ)为 $45.94\text{ kA}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 、剩余比饱和磁化强度(σ_r)为 $3.019\text{ kA}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$,矫顽力(H_c)为 $21.72\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。与溶胶-凝胶法、水热法和微波法等^[6,7]合成的样品(σ 约为 $30\text{ kA}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)相比,水热反萃法合成样品的比饱和磁化强度较大。

3 结论

(1) 使用廉价的环境酸和金属盐为原料制备负载

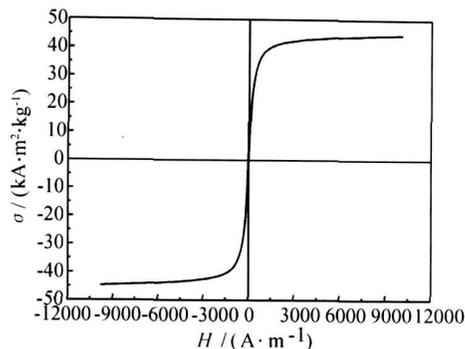
图4 水热反萃法合成 MgFe_2O_4 的磁滞回线

Fig 4 Hysteresis Cycle of MgFe_2O_4 synthesized by hydrothermal stripping

金属的有机相前驱物,然后用纯水反萃取前驱物可直接合成纳米 MgFe_2O_4 粉体。

(2) 在温度高于 190°C 时,用纯水反萃取负载金属有机相合成的 MgFe_2O_4 为结晶状况良好的尖晶石结构,其形状近似椭球体,粒度均匀,且无硬团聚现象。

(3) 水热反萃法合成样品的比饱和和磁化强度较溶胶-凝胶法、水热法和微波法等合成样品的比饱和磁化强度大。

参考文献

- [1] CHEN Q, RONDINONE A J, CHAKOUMAKOS B C, et al. Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 194: 1-7.
- [2] LIU YL, LIU ZM, YANG Y, et al. Simple synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles as gas sensing materials[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 107: 600-604.
- [3] 杨留方, 李星, 赵鹤云, 等. MgFe_2O_4 纳米复合氧化物的制备和气敏性能[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(12): 1491-1495.
- [4] 王雪松, 杨桂琴, 王晓曦, 等. 微乳-沉淀法制备纳米尖晶石型 MgFe_2O_4 及表征[J]. 硅酸盐通报, 2001, 3: 58-61.
- [5] SEEMA VM, JOY PA, KHOLLAM Y B, et al. Synthesis of nanosized MgFe_2O_4 powders by microwave hydrothermal method[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 1092-1095.
- [6] 黄玉洁, 王军, 陈乾旺. MgFe_2O_4 纳米粉体的水热合成及其表征(英文)[J]. 无机化学学报, 2005, (5): 91-94.
- [7] YU JJE H, YAN T, JUN W, et al. Synthesis of MgFe_2O_4 nanocrystallites under mild conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97(2-3): 394-397.
- [8] KONISHI Y, NOSHIIYUKI T, MIZOE K, et al. Preparation of cobalt ferrite nanoparticles by hydrolysis of cobalt-iron(III)-nickel carboxylate dissolved in organic solvent[J]. Materials Transactions, 2004, 45(1): 81-85.
- [9] KONISHI Y, NOMURA T, SATOH D, Ind. Solvothermal preparation of cuprous oxide fine particles by copper(II) carboxylate in two-phase liquid-liquid system[J]. Eng Chem Res, 2004, 43: 2088-2092.

(下转第 105 页)

了形成折叠链时所克服的能垒,增加了分子链的柔性,从而使分子链的构象在熔融前后发生变化,即 ΔS 发生变化,故使熔点降低。又由于 PEG-SiO₂ 中采用的 PEG 分子量较低($M_w = 200$),所以对 LMPET 的 T_m 影响较小。

3 结论

(1) 在纳米 SiO₂ 表面包覆 PEG, 制备 PEG-SiO₂ 复合体系, FT-IR 与 XPS 分析证明 PEG 分子链已经结合在 SiO₂ 上。再将 PEG-SiO₂ 加入到 LMPET 中进行共聚, 得到 LMPET-PEG-SiO₂ 复合材料。FT-IR, ¹H-NMR 分析证明 PEG 成功地将 LMPET 与纳米 SiO₂ 在分子尺度上连接在一起。

(2) 与 PEG-SiO₂ 链段共聚的 LMPET 的热性能变化很小, T_{mc} 降低 4℃, T_m 降低 3℃。

(3) PEG 包覆的纳米 SiO₂ 的加入, 对 PET 的结晶温度和熔点的影响很小, 只是稍有降低, 这对于 PET 的加工(如可纺性)是有利的。

参考文献

- [1] KE Yang-chuan, WU Tian-bin, YAN Cun-ji. Dispersion and nucleation for ultrafine particles of silica and silicate in poly(ethylene terephthalate) based composites[J]. China Particology, 2003, 1(6): 247- 252.
- [2] HE Jiang-ping, LI Hua-ming, WANG Xi-yu. In situ preparation of poly(ethylene terephthalate)-SiO₂ nanoparticles[J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 1128- 1134.
- [3] 刘海明, 王锐, 张大省. PET/无机纳米粒子复合物的制备及性能[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(3): 15- 17.
- [4] 安秋凤, 郭锟. 纳米 SiO₂ 表面改性及其应用在复合材料中的研究

进展[J]. 纳米科技, 2007, (5): 9- 14.

- [5] 黄勇, 郭亚昆, 路学成, 等. 纳米二氧化硅的表面改性及其应用进展[J]. 塑料助剂, 2006, 60(6): 1- 5.
- [6] 王锐, 武荣瑞, 张大省, 等. PET/纳米 SiO₂ 复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 181- 184.
- [7] KE Yang-chuan, WU Tian-bin, XIA Yan-feng. The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET-m onodisperse SiO₂ composites[J]. Polymer, 2007, 48: 3324- 3336.
- [8] 阮长久, 田兴友, 崔平. PET/SiO₂ 纳米复合材料的结晶和形貌研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 159- 162.
- [9] 陆龙. 纳米 SiO₂ 粒子对 PET 结晶过程的影响[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(2): 9- 12.
- [10] 杨光福, 柯扬船, 刘维康. PET/SiO₂ 纳米复合材料的光学性能和结晶成核行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 94- 97, 101.
- [11] 吴嘉麟, 叶忍记, 陈烨. PET/纳米 SiO₂ 的聚合及结晶性能和纺丝性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 22(4): 169- 171, 175.
- [12] 李鑫, 仲蕾兰, 顾利霞. 抗静电 PET-PEG 共聚酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 50- 53, 57.
- [13] 胡吉, 周光宇, 陈彦模. 相变调温 PET-PEG 嵌段共聚物的性能和结构的研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2006, 32(3): 105- 109.
- [14] 钱志勇, 刘孝波, 邓春梅. 可降解 PET/PEG 共聚物的合成[J]. 合成化学, 2001, 9(4): 287- 290.

基金项目: 国家重大基础研究 973 前期专项资助项目(2004CC A04800); 国家自然科学基金资助项目(50083001)

收稿日期: 2008-06-17; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 王瑶(1972—), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向为高分子功能复合材料, 联系地址: 青岛市宁夏路 308 号青岛大学化学化工与环境学院(266071)。E-mail: wangyaoqdu@126.com

(上接第 100 页)

- [10] 卢立柱, 谢慧琴, 王兴尧, 等. 水热反萃合成三氧化二铁纳米粉[P]. 中国专利: CN03105005. 0, 2003-02-28.
- [11] 王兴尧, 康晓红, 谢慧琴, 等. 载铁环烷酸-异辛醇-煤油体系异相水热反萃[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(6): 800- 803.
- [12] 康晓红, 王兴尧, 谢慧琴, 等. 用水热反萃法制备氧化铁粉末[J]. 材料研究学报, 2003, 17(5): 466- 470.
- [13] 王兴尧, 康晓红, 谢慧琴, 等. 水热反萃法制备纳米 α -Fe₂O₃[J]. 应用化学, 2004, 21(7): 655- 659.
- [14] WANG XY, KANG XH, XIE HQ, et al. Study of heterogeneous hydrothermal stripping from Iron-loaded naphthenic acid alcohol kerosene[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, 3(2): 109- 115.
- [15] WANG XY, HAN JY, YANG GQ, et al. Kinetic study of hy-

drothermal stripping from iron-loaded organic phase[J]. Transactions of Tianjin University, 2007, 13(2): 113- 116.

- [16] 李国军, 黄校先, 郭景坤, 等. 醇水法制备纳米晶 NiO 粉体[J]. 功能材料, 2002, 33(4): 398- 400.
- [17] 纪守峰, 李桂春. 超细粉体团聚机理研究进展[J]. 中国矿业, 2006, 15(8): 54- 56, 90.

收稿日期: 2008-07-05; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 王兴尧(1962—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向: 纳米材料合成与制备, 联系地址: 天津大学化学系(300072)。E-mail: wxyghw@tju.edu.cn