

“珠串”堆叠超结构的介孔铁酸锌的制备与表征

Preparation and Characterization of
Mesoporous ZnFe_2O_4 with Superstructure
of Stacking Strings of Bead

沈水发, 刘玉红, 李 玲, 潘海波

(福州大学 化学化工学院, 福州 350108)

SHEN Shui-fa, LIU Yu-hong, LI Ling, PAN Hai-bo

(College of Chemistry and Chemical Engineering,

Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

摘要: 以硫酸亚铁和硝酸锌为铁源和锌源, 十二烷基硫酸钠为颗粒尺寸控制剂, 草酸钠为沉淀剂, 通过草酸盐的热分解制备了介孔铁酸锌。利用 X 射线粉末衍射、热分析、红外光谱、场发射扫描电镜和氮气吸附-脱附等手段对不同表面活性剂加入量制备的样品的晶相组成和表面结构进行了表征, 结果显示, Fe^{2+} 和十二烷基硫酸钠的摩尔比为 10 : 1, 煅烧温度为 500℃ 时制备的铁酸锌有较大的表面积 ($82.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), BJH 平均孔径为 12.5 nm, 孔体积为 $0.257 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 得到的介孔铁酸锌具有由尺寸均一的纳米粒子规则排列而形成的“珠串”堆叠超结构。

关键词: 铁酸锌; 介孔; 共沉淀; 珠串超结构

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.004

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)10-0024-05

Abstract: Mesoporous ZnFe_2O_4 was successfully synthesized through the reaction of Zn^{2+} , Fe^{2+} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ using sodium dodecyl sulfate (SDS) as size-controlling reagent. The characterizations were done by X-ray powder diffraction (XRD), differential thermal analysis-thermo gravimetric analysis (DTA-TG), fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM), nitrogen adsorption-desorption measurement, showing that mesoporous ZnFe_2O_4 can be obtained after calcined at 500℃ with $\text{Fe}^{2+} : \text{SDS (mol)} = 10 : 1$, its surface area is $82.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH average diameter is 12.5 nm, pore volume is $0.257 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, and the mesoporous ZnFe_2O_4 has superstructure of stacking strings of bead.

Key words: ZnFe_2O_4 ; mesoporous; coprecipitation; superstructure of stacking strings of bead

铁酸锌是尖晶石型铁氧体 (MFe_2O_4 , $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$) 中重要的一种^[1], 由于磁性能突出, 已被广泛应用于电子器件^[2]、生物医药等领域^[3]。此外, 铁酸锌在高温煤气脱硫^[4]、光电转换^[5]、光催化^[6]、气敏^[7]等领域也显示出诱人的应用前景。铁酸锌的性能与其材料形态密切相关, 如其磁特性依赖于颗粒尺寸^[8]。除了颗粒纳米化外, 多孔化也是提高铁酸锌性能的重要手段, 尤其在与界面面积紧密相关的催化、气敏等领域。孔材料按照国际纯粹与应用化学学会 (IUPAC) 的定义^[9], 孔径在 2 nm 以下的称为微孔材料, 2~50 nm 称为介孔材料, 大于 50 nm 的称为大孔材料。大孔材料比表面积不高, 微孔材料不利于尺寸较大的

分子的作用, 而介孔材料由于具有大比表面积、合适的孔径分布等特点, 使其在表面吸附和催化等方面有更为广泛的应用, 自 1992 年 Kresge 等^[10]首次报道合成了 MCM41 二氧化硅类有序介孔材料以来, 介孔材料的合成和应用研究已成为材料领域的研究热点之一。

与铁酸锌纳米颗粒的制备相比, 有关多孔性铁酸锌制备的文献就少得多了, 主要制备方法有水热法^[11,12]、Sol-gel 法^[13]、微乳液法^[14]等, 材料的形态有纳米粉体、纳米棒、纳米薄膜等。如 Su 等^[11]用 NaOH 共沉淀 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 离子, 沉淀经水热处理后, 煅烧得到 5~10 nm 的纳米颗粒堆砌形成蠕虫状孔网络的介孔 ZnFe_2O_4 。Lv 等^[12]以 CTAB 作模板剂, 运用水热

法制备了由多孔纳米棒形成的花状 ZnFe_2O_4 。Brown 等^[13]以环氧化物作脱质子剂,利用环氧化物的亲核开环反应促使含水盐溶胶-凝胶化,再利用 CO_2 超临界干燥技术处理所得湿凝胶,得到比表面积高达 $371\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的 ZnFe_2O_4 气凝胶。Zhu 等^[14]采用微乳液法制备了 $\text{ZnFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 纳米棒,经煅烧得到 ZnFe_2O_4 多孔纳米棒。Haetge 等^[15]用两性性二嵌段共聚物 KLE 为模板剂采用有机无机自组装法制备了介孔铁酸锌膜。这些方法制备出的 ZnFe_2O_4 纳米粉体的多孔性一般是由纳米粒子的无序堆积而形成的颗粒间孔隙造成的,热稳定性较差,如 Brown 等^[13]制备的 ZnFe_2O_4 气凝胶经 450°C 煅烧后比表面积从 $371\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 $66\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Su 等^[11]制备的蠕虫状孔网络的介孔 ZnFe_2O_4 经 500°C 煅烧后比表面积也仅有 $67.4\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。而 ZnFe_2O_4 多孔纳米棒比表面积有限,如 Lv 等^[12]制备的高度结晶的多孔 ZnFe_2O_4 纳米棒比表面积仅有 $52\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。比表面积不高限制了 ZnFe_2O_4 性能的发挥。

本研究以表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)为颗粒尺寸控制剂, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为共沉淀剂,利用草酸盐的热分解制备了具有较大比表面积和新颖结构的由尺寸均一的纳米粒子规则排列而形成“珠串”堆叠超结构的介孔铁酸锌。草酸盐热分解产生的 CO_2 气体有利于孔隙率的提高和颗粒的细化。

1 实验

1.1 样品的制备

实验所用试剂均为分析纯,水为去离子水。 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, SDS 均购自国药集团化学试剂有限公司。

典型的样品制备流程为:分别将 20mL 不同浓度的 SDS 表面活性剂滴加到 50mL 含 FeSO_4 ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的混合溶液中,搅拌均匀后,快速加入 35mL 的含 2.0g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的溶液,继续搅拌 1h 后,抽滤,沉淀用去离子水洗涤至无硫酸根离子为止,然后移入真空干燥箱中 80°C 下烘干,最后置于管式炉中在空气气氛下以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 500°C ,保持 2h 后,冷却,得最终产物。

1.2 样品的表征

样品的比表面积和孔结构的测定在 Autosorb-1C-TCD 全自动比表面和孔径分布分析仪上进行,样品先在 200°C 下抽真空脱气 2h,然后在液氮温度下进行 N_2 吸附测定,用 BET 方程计算样品的比表面积,用 BJH 法计算孔容和孔径分布(脱附分支)。红外光

谱分析采用 PE-983G 型红外光谱仪, KBr 压片。物相分析采用 D/max-3c 型 X 射线粉末衍射仪, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 射线 ($\lambda=0.15406\text{nm}$),管流 15mA,管压 30kV,扫描速率 $0.2^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ 。微观形貌分析在 Nova NanoSEM 230 场发射扫描电子显微镜上进行。热分析采用 Perkin-Elmer DTA7 和 Perkin-Elmer TGA7,温度扫描范围为 $50\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,空气为载气,流速 $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,差热分析的参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 表面积及孔径分布分析

采用不同浓度的十二烷基硫酸钠制备的样品的物理吸附测试结果见表 1,图 1 和图 2 是相应的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,样品都是经过 500°C 煅烧 2h 得到的。从图 1 可以看出所有样品的曲线形状都是 IV 型,为典型的介孔结构吸脱附等温线^[16]。在相对压力为 $0.50\sim 0.95$ 时出现滞后环,这些滞后环的出现是由于介孔的存在而产生了毛细管凝聚现象所致^[16]。其中 SDS 浓度为 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (即 Fe^{2+} 与 SDS 摩尔比为 10 : 1)时制备的样品在较低压力处出现滞后环,显示其有较小的孔尺寸。从表 1 中可以看

表 1 不同 SDS 浓度下制备样品 (500°C 煅烧) 的吸附数据
Table 1 Physical adsorption data of samples prepared at different concentration of SDS (calcined at 500°C)

$c_{\text{SDS}} /$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$S_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}} /$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$D_{\text{pore}} /$ nm
0	53.5	0.286	21.4
0.0175	54.9	0.218	15.9
0.0500	82.0	0.257	12.5
0.1750	40.4	0.220	22.0

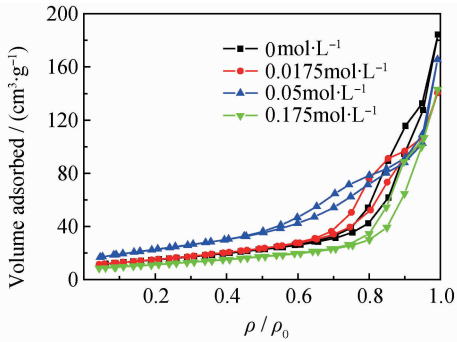


图 1 不同 SDS 浓度下制备的样品 (500°C 煅烧) 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption and desorption isotherms of the samples (calcined at 500°C) prepared at different concentrations of SDS

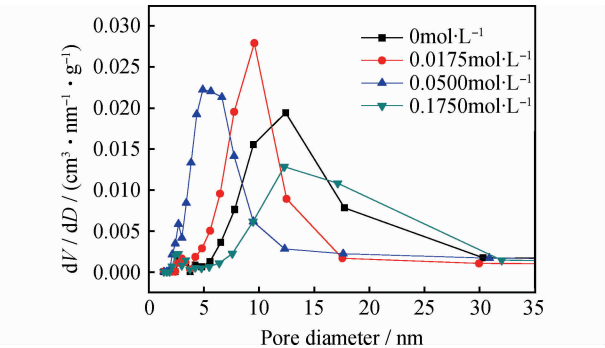


图2 不同 SDS 浓度下制备的样品(500℃煅烧)的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution of the samples (calcined at 500℃) prepared at different concentration of SDS

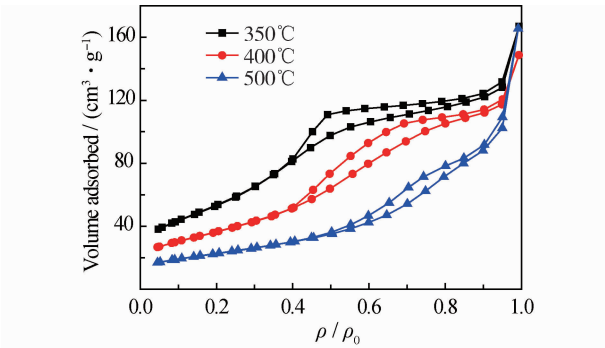


图3 不同煅烧温度制备的样品 SDS 浓度为 0.05mol·L⁻¹ 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption and desorption isotherms of the samples prepared at 0.05mol·L⁻¹ SDS and calcined at different temperature

出此浓度下制得的样品有较大的比表面积(82.0 m²·g⁻¹),而其平均孔径较小(12.5nm)。从图2可以看出不同表面活性剂的量对样品的孔径分布有显著影响,适中的用量所得样品孔径分布较为集中,且尺寸较小,而未加表面活性剂或用量太大所得样品的孔径分布都较宽,且尺寸较大。这是由于 SDS 阴离子能吸附在初始粒子表面,抑制了初始粒子的团聚,有利于得到小且均一尺寸的产物粒子,进而有利于产物比表面积的提高和粒子规则堆砌形成的孔的孔径的均一性。但 SDS 浓度过高时,溶液中将产生胶束,争夺吸附在初始粒子表面上的表面活性剂分子,使产物表面积减小。

表2是 SDS 浓度为 0.05mol·L⁻¹ 时制备的前驱体经不同温度煅烧所得样品的物理吸附数据,图3与图4是相应的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。由表2和图3,4可以看出,随着煅烧温度的提高,样品的比表面积逐渐减小,而孔径则趋于增大,且宽化。这与煅烧温度的提高促使晶粒长大、颗粒熔连和孔道坍塌等有关。

表2 不同煅烧温度所得样品 SDS 浓度为 0.05mol·L⁻¹ 的物理吸附数据

Table 2 Physical adsorption data of samples prepared at 0.05mol·L ⁻¹ SDS and calcined at different temperatures			
T/℃	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{pore} / (cm ³ ·g ⁻¹)	D _{pore} / nm
350	205.5	0.259	2.5
400	135.3	0.231	3.4
500	82.0	0.257	12.5

2.2 DTA-TGA 分析

铁酸盐前驱体需经过煅烧转化成铁酸锌,而作为颗粒尺寸控制剂的 SDS 也需通过煅烧除去。图5为铁酸锌前驱体在 50~800℃ 范围内在空气氛围下的

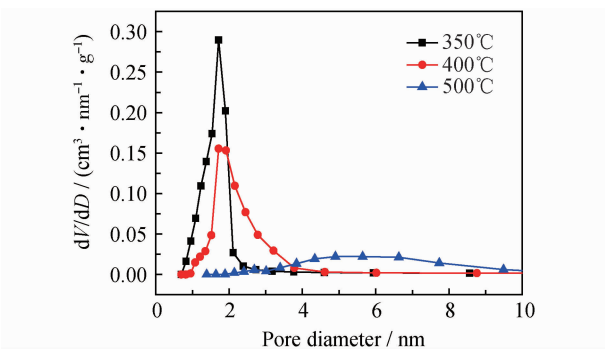


图4 不同煅烧温度制备的样品 SDS 浓度为 0.05mol·L⁻¹ 的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution of the samples prepared at 0.05mol·L⁻¹ SDS and calcined at different temperatures

DTA-TGA 曲线。从图5可以看出,150℃前微小的失重是由吸附水的脱附引起的;150~250℃间失重约20%,DTA 曲线有吸热峰,这是由结晶水的脱除导致的;250~350℃间失重较明显,约30%,DTA 曲线有放热峰,这应是 FeC₂O₄·ZnC₂O₄ 和残余表面活性剂的热分解、ZnFe₂O₄ 的晶化所致。这与 IR 谱图中 350℃之后煅烧的样品有机官能团对应的峰很弱是一致的。

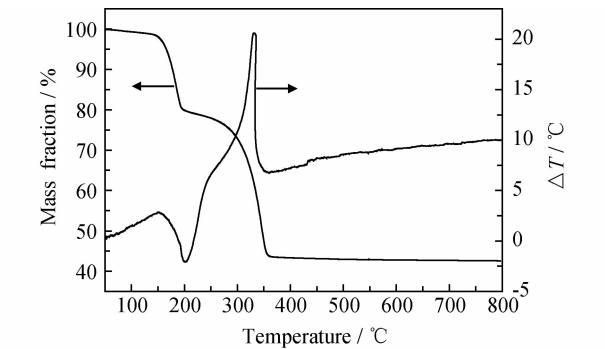


图5 未煅烧样品的 DTA-TGA 曲线

Fig. 5 DTA-TGA curves of as-prepared ZnFe₂O₄ precursor

2.3 红外分析

图6为铁酸锌前驱体在不同温度煅烧后的样品的红外光谱图,由图6可以看出所有样品在 3356cm^{-1} 左右都有吸附水造成的较宽的峰,在 $1000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 间对应于 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等有机官能团的峰比较弱,且随着煅烧温度的提高,进一步减弱,500℃煅烧的样品已不见这些峰,说明草酸盐已完全分解,表面活性剂也已完全除去。 $400\sim 600\text{cm}^{-1}$ 间的两个峰是 $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ 的特征峰,550 cm^{-1} 归因于四面体(A)位中 $\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 键的振动,453 cm^{-1} 归因于八面体(B)位中 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键的振动。

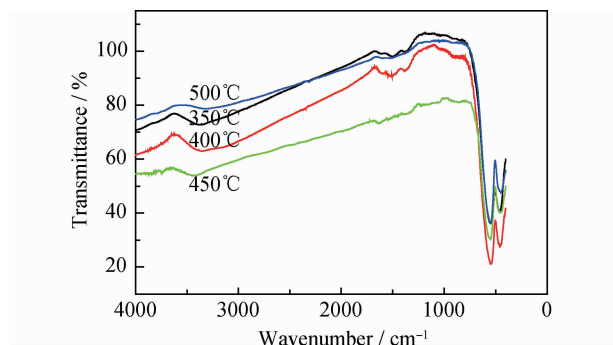


图6 不同温度煅烧所得样品的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of the samples calcined at different temperatures

2.4 XRD 分析

图7为煅烧前及不同温度下煅烧得到的样品的XRD图谱。由图7可看出,前驱体出现单斜草酸铁($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 72-1305)晶相,未见草酸锌的衍射峰,说明煅烧前草酸锌呈无定形。350℃煅烧的样品已出现立方晶系尖晶石型铁酸锌(JCPDS 22-1012)的衍射峰,但很弱,说明晶化程度很差,随着煅烧温度的提高,铁酸锌的各衍射峰增强并锐化,这是晶粒的长大所致。未见氧化铁和氧化锌的衍射峰,说

明得到的是纯相的铁酸锌。尽管400℃已呈现尖晶石铁酸锌晶相,且表面积比500℃煅烧样品要大($135.3\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 对 $82.0\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),孔径分布比较窄,但IR显示500℃之前煅烧的样品仍有少量有机物残留,因而选择500℃作为煅烧温度。

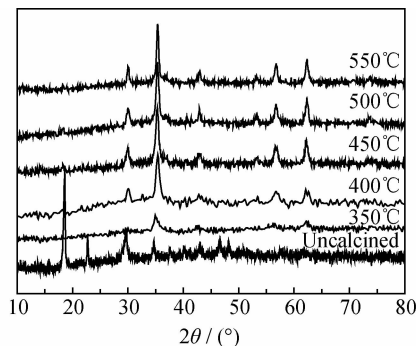


图7 不同温度下煅烧的样品的XRD谱图

Fig. 7 XRD patterns of the samples calcined at different temperatures

2.5 扫描电镜分析

图8是 Fe^{2+} 和十二烷基硫酸钠的摩尔比为10:1,煅烧温度为500℃制备的介孔铁酸锌粉末的电镜照片。由图8可见,铁酸锌颗粒大致呈椭球状,尺寸较均一,长短径分别约为40nm和25nm。颗粒大小的高度均一性与表面活性剂的作用有关。由图8还可以看出,粒子排列比较规则:先连接形成直线状珠串,珠串再紧挨堆叠,颗粒间隙就形成具有空间网络结构的孔道,孔道直径约为12nm,与 N_2 吸附测定结果接近,其间还存在少量因开裂而形成的大孔。这种特殊微结构的形成可能与纳米铁酸锌的磁性有关,纳米晶铁酸锌在室温下是有磁性的^[17],每个椭球状铁酸锌粒子相当于一个个微小磁棒,因而能通过磁极相互作用连成直线串,颗粒串之间同样通过磁极相互作用而堆叠成如图的超结构。

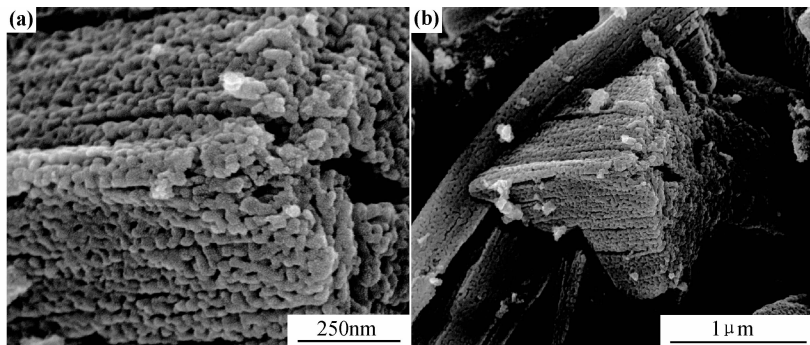


图8 样品的FESEM照片

Fig. 8 FESEM images of the sample

3 结论

(1)以硫酸亚铁、硝酸锌为铁源和锌源,草酸钠为共沉淀剂,通过控制十二烷基硫酸钠(SDS)的加入量制备了介孔铁酸锌。当 Fe^{2+} 和 SDS 摩尔比为 10:1,煅烧温度为 500℃时制备的铁酸锌有较大的表面积($82.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),BJH 平均孔径为 12.5nm,孔体积为 $0.257\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

(2)制备的铁酸锌纳米晶粒子为椭球形,尺寸均一,长短径分别约为 40nm 和 25nm,纳米粒子以磁性作用紧密相连而成直线“珠串”,再相互堆叠,这种有序堆叠结构的粒间空隙就形成了有规则的空间网络介孔孔道结构。

参考文献

- [1] 徐波,王树林,李生娟,等. ZnFe_2O_4 纳米结构制备及其 Mössbauer 谱分析[J]. 材料工程, 2011, (8): 28—31.
XU Bo, WANG Shu-lin, LI Sheng-juan, et al. ZnFe_2O_4 nano-structure preparation *via* water splitting reaction and mössbauer spectrum analysis[J]. Journal of Materials Engineering, 2011, (8): 28—31.
- [2] SUGIMOTO M. The past, present, and future of ferrites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(2): 269—280.
- [3] SHAH S A, HASHMI M U, ALAM S, et al. Magnetic and bio-activity evaluation of ferrimagnetic ZnFe_2O_4 containing glass ceramics for the hyperthermia treatment of cancer [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(3): 375—381.
- [4] DOLAN M D, ILYUSHECHKIN A Y, MCLENNAN K G, et al. Glass-based processing of mixed-oxide desulfurization sorbents [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(23): 10498—10503.
- [5] LIU F F, LI X Y, ZHAO Q D, et al. Structural and photovoltaic properties of highly ordered ZnFe_2O_4 nanotube arrays fabricated by a facile sol-gel template method [J]. Acta Materialia, 2009, 57(9): 2684—2690.
- [6] CAO S W, ZHU Y J, CHENG G F, et al. ZnFe_2O_4 nanoparticles: microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1—3): 431—435.
- [7] 焦正,陈锋,李民强,等. 纳米 ZnFe_2O_4 气敏材料的结构和敏感特性研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 316—320.
JIAO Z, CHEN F, LI M Q, et al. Preparation and sensitive characteristics of nano ZnFe_2O_4 gas sensitive materials[J]. Journal of

Inorganic Materials, 2002, 17(2): 316—320.

- [8] YAO C W, ZENG Q S, GOYA G F, et al. ZnFe_2O_4 nanocrystals: synthesis and magnetic properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(33): 12274—12278.
- [9] IUPAC. Manual of symbols and terminology [J]. Pure and Applied Chemistry, 1972, 31(4): 578—638.
- [10] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359(6397): 710—712.
- [11] SU M H, HE C, SHARMA V K, et al. Mesoporous zinc ferrite: synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H_2O_2 /visible light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211—212: 95—103.
- [12] LV H J, MA L, ZENG P, et al. Synthesis of fluoriated ZnFe_2O_4 with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(18): 3665—3672.
- [13] BROWN P, HOPE-WEEKS L J. The synthesis and characterization of zinc ferrite aerogels prepared by epoxide addition [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009, 51(2): 238—243.
- [14] ZHU H L, GU X Y, ZUO D T, et al. Microemulsion-based synthesis of porous zinc ferrite nanorods and its application in a room-temperature ethanol sensor [J]. Nanotechnology, 2008, 19(40): 405503/1—405503/5.
- [15] HAETGE J, SUCHOMSKI C, BREZESINSKI T. Ordered mesoporous MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) thin films with nanocrystalline walls, uniform 16 nm diameter pores and high thermal stability: template-directed synthesis and characterization of redox active trevorite [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(24): 11619—11626.
- [16] 徐如人,庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京:科学出版社, 2004. 146—149.
- [17] 杨桦,宋利珠,裘晓辉,等. ZnFe_2O_4 纳米晶的性能[J]. 材料研究学报, 1994, 8(3): 242—244.
YANG H, SONG L Z, QIU X H, et al. Studies of performances on nanocrystalline ZnFe_2O_4 [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1994, 8(3): 242—244.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21101028);福建省自然科学基金资助项目(2012J01204);福建省教育厅资助项目(JK2012002)

收稿日期:2013-03-12;**修订日期:**2013-05-20

作者简介:沈水发(1966—),男,博士,副研究员,主要从事纳米功能材料研究,联系地址:福建省福州市福州地区大学城园路 2 号福州大学化学化工学院(350108),E-mail: sfshen@fzu.edu.cn