

氨基化纳米 Fe_3O_4 的表征及其吸附机理研究

曾琪静¹ 王逸峰² 杨 静^{1,2} 任月明²

(1.新疆维吾尔自治区环境保护科学研究院,新疆环境污染监控与风险预警重点实验室,乌鲁木齐 830011;
2.哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院超轻材料与表面技术教育部重点实验室,哈尔滨 150090)

摘 要 以二价铁盐和三价铁盐为原料,采用化学共沉淀法制备了磁性纳米四氧化三铁(Fe_3O_4),并采用 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷对其进行氨基化,制备出氨基化纳米 Fe_3O_4 。对氨基化纳米 Fe_3O_4 进行了表征及分析。研究结果表明:氨基已成功在纳米 Fe_3O_4 颗粒表面修饰,制得的氨基化纳米 Fe_3O_4 不含羟基铁等其他铁氧化物,改性后材料的磁性并没有发生明显变化。同时,研究了氨基化纳米 Fe_3O_4 吸附水中氟离子(F^-)的动力学吸附机理,对 F^- 的平衡吸附容量为 4.7393mg/g,吸附符合动力学二级方程。

关键词 纳米 Fe_3O_4 ,氨基化,表征,氟离子,吸附机理

Study on characterization and adsorption mechanism of amination Fe_3O_4 nanoparticle

Zeng Qijing¹ Wang Yifeng² Yang Jing^{1,2} Ren Yueming²

(1.Xinjiang Academy of Environmental Protection Science,Xinjiang Key Laboratory for Environmental Pollution Monitoring and Risk Warning,Urumqi 830011;2.College of Material Science and Chemical Engineering,Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology,Ministry of Education,Harbin Engineering University,Harbin 150090)

Abstract Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were prepared with the bivalent iron salt and trivalent iron salt as raw materials, and coprecipitation method. 3-Aminopropyltrimethoxysilane was used to prepare amination Fe_3O_4 nanoparticle. Fe_3O_4 nanoparticles were characterized and analyzed. It was confirmed that the amino group was successfully modified on the surface of Fe_3O_4 nanoparticles, and the samples were free of other iron oxides such as hydroxyl iron. And the magnetism of material did not show great change after the modification. At the same time, the kinetic mechanism of adsorption of fluoride ions (F^-) in ammoniated nano- Fe_3O_4 was studied. The equilibrium adsorption capacity of F^- was 4.7393mg/g, and the adsorption conformed to the kinetic second order equation.

Key words Fe_3O_4 nanoparticle, amination, characterization, F^- , kinetic mechanism

氟是人体必需的微量元素之一,微量氟有促进儿童生长发育和防龋齿的作用,但是过量摄入会危害人体健康。国内外处理含氟废水的方法主要包括吸附法、离子交换法、化学法、电化学和反渗透法等^[1]。其中,吸附法是最常见的方法,一般用于处理低浓度含氟废水,可用于深度处理。其操作简便,效果稳定,吸附剂可以再生重复利用。

四氧化三铁(Fe_3O_4)是一种分布较广的矿产资源,价格低廉,具有较好的磁性,应用广泛^[2-4]。随着

纳米技术的发展应用,人们对 Fe_3O_4 的研究也逐渐从微米向纳米过渡。纳米级的 Fe_3O_4 颗粒粒径在 5~100nm,并且表现出很多微米级 Fe_3O_4 颗粒不具备的特性,如具有很好导电性、磁性、表面活性和气湿敏特性等。近年来发展了很多制备纳米 Fe_3O_4 的方法,常用的有共沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法和溶剂热法等^[5]。其中,共沉淀法是最早用液相化学反应合成金属氧化纳米颗粒的方法,其操作简便,技术成熟稳定,得到的纳米颗粒比较均匀。

基金项目:国家重点研发计划水资源高效开发利用专项(2016YFC0400505);国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项(2016YFE0123800);新疆维吾尔自治区公益性科研院所基本科研业务经费资助项目(KY2017125);新疆维吾尔自治区科技支撑项目(2016E02102)

作者简介:曾琪静(1986-),女,硕士,工程师,主要研究方向为土壤污染防治,水污染控制。

纳米 Fe_3O_4 存在一定的缺陷,因为拥有较大的比表面积,所以极易导致团聚,并且其磁性作用较强,导致进一步的团聚,从而降低了其性能。为了改善这种缺陷,研究人员通过各种途径对纳米 Fe_3O_4 进行修饰。已有很多研究用硅烷偶联剂或表面活性剂进行改性,克服了其团聚的缺陷,提高了性能^[6-10]。近年来,表面修饰在纳米 Fe_3O_4 的制备、分散和改性等方面受到了广泛的重视,表面修饰剂的种类也越来越多,合成技术也得到了很大的发展。本研究首先通过化学沉淀法合成纳米 Fe_3O_4 颗粒,再采用氨基对其进行表面修饰,并对其吸附水中氟离子的吸附机理进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氨水、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷(APTES)、十二烷基硫酸钠、油酸、无水乙醇,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品的制备

称取一定配合比的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,于去离子水中溶解,加入 9mL 氨水和 231mL 去离子水。将溶液采用电热恒温水浴锅(DK-98-1 型,天津市泰斯特仪器公司)在 30℃ 恒温水浴中搅拌 1h,使反应充分均匀,于 80℃ 条件下,恒温静置晶化 2h,得到溶胶状的 Fe_3O_4 ,用去离子水将 Fe_3O_4 洗涤至中性。将一定配合比的油酸和十二烷基硫酸钠于去离子水中混合均匀,制成溶液。将此溶液和 Fe_3O_4 一起加入到 150mL 乙醇中,采用超声波清洗器(KQ-33E 型,昆山市超声波仪器有限公司)超声 30min,在此混合物中加入 1mL 的 APTES,60℃ 静止陈化 5h。得到的固体用无水乙醇和去离子水分别洗涤几次,采用电热鼓风干燥箱(101-1A 型,天津市泰斯特仪器公司)进行干燥,干燥后即制得氨基化纳米 Fe_3O_4 颗粒。

1.3 样品测试

采用傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR, Avatar-360 型,美国 NICOLET 公司)对样品进行测试, KBr 压片,扫描 32 次,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描范围 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。采用 X 射线衍射仪(XRD, DMax 2500 型,日本理学公司)对样品进行测试,步进角度为 0.02° ,扫描范围 $5 \sim 70^\circ$ 。采用振动样品磁强计(JDM-13D 型,吉林大学)对样品的磁性进行测试,取干燥约 40mg 样品,在磁场强度 10000T,温度

25℃ 条件下进行测试。

表面氨基含量的测定采用线性滴定法,主要过程如下:取 20mL 蒸馏水于 100mL 锥形瓶中,投入 0.1g 氨基化 Fe_3O_4 ,加入 2mL 标定浓度的盐酸溶液,再滴加 2 滴酚酞试剂,然后用 0.05mol/L 的 NaOH 滴定至溶液呈浅粉红色(30min 不褪色),记录消耗 NaOH 的体积。

1.4 吸附容量测试

1.4.1 不同振荡时间的吸附容量测试

在室温条件下,取 50mL 浓度为 10mg/L 的氟离子(F^-)溶液,调节 pH 为中性,加入 0.1g 氨基化纳米 Fe_3O_4 ,振荡 0.5h、1h、2h、3h、4h 后过滤,测定上清液中残留的 F^- 溶液浓度,计算氨基化纳米 Fe_3O_4 对 F^- 溶液的吸附容量。

1.4.2 不同 F^- 溶液浓度的吸附容量测试

在室温条件下,取 50mL 浓度分别为 5mg/L 、 10mg/L 、 15mg/L 、 20mg/L 、 25mg/L 的 F^- 溶液,调节溶液 pH 至中性,分别加入 0.1g 氨基化纳米 Fe_3O_4 ,振荡 1h 后过滤,分别测定上清液中残留的 F^- 溶液浓度,计算氨基化纳米 Fe_3O_4 对氟 F^- 溶液的吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,氨基修饰前后的 Fe_3O_4 都存在 481.5cm^{-1} 、 572.8cm^{-1} 这两个特征吸收峰,这表明修饰后对 Fe_3O_4 的主体结构没有影响,从修饰后的氨基化纳米 Fe_3O_4 的谱线中可以看到,在 857.4cm^{-1} 、 945.4cm^{-1} 处存在 C—OH 的振动吸收峰,在 3392.3cm^{-1} 处的 —OH 吸收峰变窄,说明 Fe_3O_4 表面的羟基一部分已经和 APTES 作用; 1089.6cm^{-1} 是 C—N 键的伸缩振动,在 $1650 \sim 1590\text{cm}^{-1}$ 是 NH_2 收缩振动;在 2852.3cm^{-1} 、 2921.8cm^{-1} 是 — NH_2 的振动吸收峰。通过以上分析,可知氨基已经成功修饰在 Fe_3O_4 的表面。

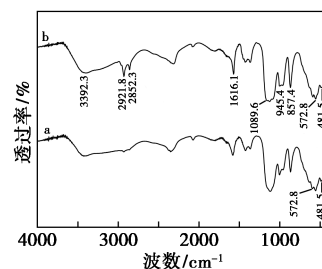


图 1 Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的 FT-IR 谱图

[(a) Fe_3O_4 ; (b) 氨基化纳米 Fe_3O_4]

2.2 XRD 分析

Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,对比 Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的谱线相差不大,只是氨基化后的氨基化纳米 Fe_3O_4 的信号强度更强; Fe_3O_4 谱线(见图中 a 谱线)的 2θ 分别在 220° 、 311° 、 400° 、 422° 、 511° 、 440° 处分别出现了衍射峰,与标准卡片进行对照后可知,合成的材料为 Fe_3O_4 ;氨基化纳米 Fe_3O_4 (见图中 b 谱线)的衍射峰与 Fe_3O_4 出峰位置也一致,说明氨基化并不影响 Fe_3O_4 的晶体结构,并且在修饰前后的谱图中没有发现其他杂峰,可以确定合成的材料纯度较高,没有羟基铁等其他产物。

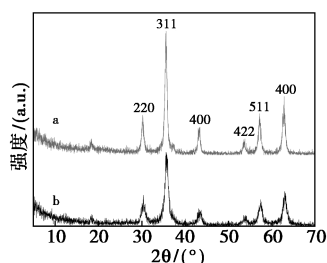


图 2 Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的 XRD 谱图
[(a) Fe_3O_4 ; (b) 氨基化纳米 Fe_3O_4]

2.3 磁性能分析

氨基化纳米 Fe_3O_4 的磁滞回线见图 3。从图可以看出,氨基化纳米 Fe_3O_4 的磁滞回线闭合性较好。由此可知,在室温条件下此材料可以被外加磁场吸引,易与溶液分离,有利于吸附剂的回收与利用。

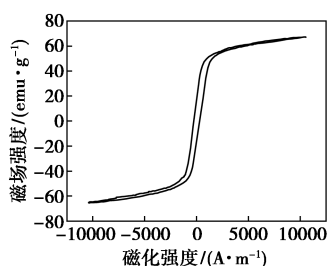


图 3 氨基化纳米 Fe_3O_4 的磁滞回线图

Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的磁性能参数见表 1。从表 1 可知, Fe_3O_4 磁性粒子和氨基化纳米 Fe_3O_4 的饱和磁化强度分别为 67.08emu/g 和 65.84emu/g ,相比而言,经氨基化改性后的氨基化纳米 Fe_3O_4 比 Fe_3O_4 磁性粒子饱和磁化强度降低了 1.24emu/g ,这说明氨基化对其磁性影响不大;从矫顽力来对比,两者的矫顽力在 $280\sim 300\text{Oe}$ 之间,相差也不大,说明氨基化后对材料的温度稳定性影响也不大,还较好保持了纳米 Fe_3O_4 磁性粒子的

磁性能。

表 1 Fe_3O_4 、氨基化纳米 Fe_3O_4 的磁性能参数

样品	饱和磁化强度(Ms)/ ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	剩磁/ ($\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$)	矫顽力 (Oe)
Fe_3O_4	67.08	18.04	282
氨基化纳米 Fe_3O_4	65.84	16.44	297

2.4 材料表面氨基含量分析

材料表面氨基的含量直接影响材料的性能,测定其含量可以评价吸附性能。线性滴定法是 20 世纪 70 年代发展起来的一种滴定氨基的方法,当强酸滴定强碱时其函数公式见式(1)。

$$f(V) = \frac{V_0 + V}{N_B} ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \quad (1)$$

式中, V 为到达等当点时所需滴定液的体积, $L;V_0$ 为被滴定液的体积, $L;N_B$ 为滴定液浓度, mol/L 。即氨基含量(mol/g)=(总酸的物质的量—消耗酸的物质的量)÷固体物的质量。根据实验结果,分别计算表面氨基量。得氨基化纳米 Fe_3O_4 表面氨基量为 0.15mmol/g ,对比相关文献可以确定该实验数据较为理想,说明本研究选择的试剂和合成方法都很合理。

2.5 吸附动力学分析

吸附动力学方程是通过研究在吸附过程中,吸附剂对吸附质的吸附速率,从而判断控制吸附速率的主要影响因素。一般固体吸附的都符合 Lagergren 一级($\log(q_e - q_t) = \log q_e - t \times k' / 2.303$)或者 Lagergren 二级($t/q_t = 1/k_2 \times q_e^2 + t/q_e$)速率方程。本研究通过在不同时间氨基化纳米 Fe_3O_4 对 F^- 的吸附实验,分别得到不同时间的到吸附容量(q_t)和平衡吸附容量(q_e)。以 $\log(q_e - q_t)$ 对时间(t)作

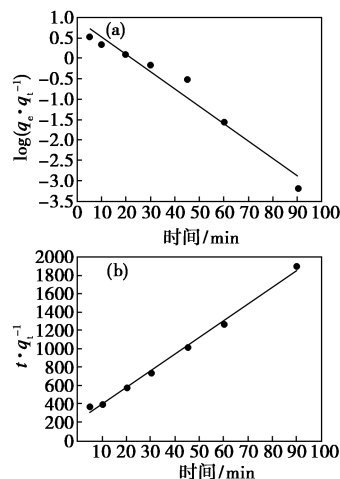


图 4 氨基化纳米 Fe_3O_4 吸附 F^- 的 Lagergren 一级动力学(a)和二级动力学(b)拟合曲线图

图,进行拟合得图 4(a) Lagergren 一级拟合曲线,以 t/q_t 对 t 作图,进行拟合得图 4(b) Lagergren 二级拟合曲线。根据拟合分别得到一级和二级动力学线性方程分别为: $y = -0.0425x + 0.9455$ 和 $y = 0.2023x + 1.5618$ 。

氨基化纳米 Fe_3O_4 吸附 F^- 动力学拟合参数见表 2。从表 2 可知,氨基化纳米 Fe_3O_4 对 F^- 的吸附过程的一级和二级动力学吸附速率方程拟合的线性相关系数分别为 0.9612 和 0.9991,从线性相关系数来看说明两个动力学吸附速率方程都可以较好的描述氨基化纳米 Fe_3O_4 对 F^- 的吸附过程。通过实验得到氨基化纳米 Fe_3O_4 对 F^- 的平衡吸附容量为 4.7393mg/g,通过一级的方程计算出的平衡吸附容量为 8.8206mg/g,二级方程计算出的为 4.9432mg/g。由此可见,一级的方程算出的吸附容量要远远高于实际实验的吸附平衡容量,而经过二级方程算出来的平衡吸附容量与实验值相差不大。因此,二级动力学方程更符合实际的吸附情况,说明吸附过程是化学吸附机理。

表 2 氨基化纳米 Fe_3O_4 吸附 F^- 动力学拟合参数

动力学方程	线性相关系数(R^2)	速率常数(K)	实验吸附容量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	平衡吸附容量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
一级	0.9612	0.0978	4.7393	8.8206
二级	0.9991	0.0262	4.7393	4.9432

3 结论

通过化学沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 , 并采用 APTES 对其进行表面氨基化改性, 制得氨基化纳米 Fe_3O_4 。研究结果表明: 氨基成功修饰在纳米

Fe_3O_4 的表面, 且没有其他杂质, 材料纯度较高; 修饰后, 氨基化纳米 Fe_3O_4 的磁性并未发生很大变化, 氨基没有改变材料的磁性能; 经过线性滴定法测得氨基化 Fe_3O_4 的表面氨基含量为 0.15mmol/g, 氨基修饰改性比较成功; 氨基化纳米 Fe_3O_4 对 F^- 的平衡吸附容量为 4.7393mg/g, 吸附符合二级动力学方程。

参考文献

- [1] 从凤英. 电吸附技术去除水中氟离子的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.
- [2] 罗新, 张灵, 王小军. 琼脂铁氧体水基磁流体的制备[J]. 机械工程材料, 2005, 29(9): 58-61.
- [3] Avilés Misael O, Chen Haitao, Ebner Armin D, et al. In vitro study of a ferromagnetic stents for implant assisted-magnetic drug targeting[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 311(1): 306-311.
- [4] 周一平, 刘归, 周克省, 等. 纳米 Fe_3O_4 /PANI 复合体系的微波电磁特性研究[J]. 湖南大学学报, 2006, 33(6): 81-84.
- [5] 付佳, 许启明, 李宁. 纳米四氧化三铁化学法制备及其应用[J]. 无机盐工业, 2007, 39(10): 5-7.
- [6] 施卫贤, 杨俊, 王亭杰, 等. 磁性 Fe_3O_4 微粒表面有机改性[J]. 物理化学学报, 2001, 17(6): 507-510.
- [7] 曾恒兴, 周文运. 单分子层油酸包覆 Fe_3O_4 的研究应用[J]. 科学报, 1989, 7(1): 75-80.
- [8] Zeng H, Li J, Wang Z H, et al. Bimagnetic core/shell $\text{FePt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles[J]. NanoLetters, 2004, 4(1): 187-190.
- [9] 张海永, 景晓燕, 张密林. 一种新型的纳米功能材料: 磁性纳米镁铝水滑石[J]. 无机化学学报, 2002, 18(2): 185-189.
- [10] 黄俊, 官建国. 酞菁铜- Fe_3O_4 纳米复合粒子复合机理及其性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 432-436.

收稿日期: 2017-03-16

修稿日期: 2018-05-02

超薄磁性材料有望用于开发新型存储设备

美国一个科研团队基于二维磁体三碘化铬开发出了超薄磁性材料, 有望用于研制新型存储设备, 从而大幅提高信息存储密度并减少能量损耗。

发表在最新一期美国《科学》杂志上的研究显示, 研究人员利用新型二维磁性材料三碘化铬, 可基于“电子自旋”对电子流动进行调控, 从而实现存储信息。

华盛顿大学许晓栋研究组和麻省理工学院团队在 2017 年利用三碘化铬首次制出二维磁体。所谓二维磁体是只有一层原子还能保有磁性的材料。三碘化铬的晶体结构是层叠状的, 在零下 228℃ 以下环境中, 单个原子厚的三碘化铬材料具有永磁体特性。这种材料在低温下还

展示出独特的层间反铁磁性, 可高效用于允许或禁止电子流动。

研究人员将两层三碘化铬置于两层导电的石墨烯间, 当这两层三碘化铬中的电子自旋指向相同或相反时, 电子可无阻通行或基本被阻止, 这被称为“隧穿磁阻效应”。可实现这种效应的结构被称为“磁性隧道结”, 是磁性信息存储的最基本单元。

他们发现, 区别于传统的“磁性隧道结”, 当增加三碘化铬层数时, 可拥有更多电子自旋组合, 从而有望大幅提高单个器件的信息存储容量。研究团队在 4 层的纳米器件中实现了超过现有技术 10 倍的“隧穿磁阻效应”。(新型)