

一种新型的纳米功能材料: 磁性纳米镁铝水滑石

张海永 景晓燕 张密林* 李向欣

(哈尔滨工程大学化学工程系, 哈尔滨 150001)

段雪

(北京化工大学, 北京 100029)

本文将磁性基质与镁铝水滑石进行组装首次合成出一种新型的纳米磁性功能材料—磁性纳米镁铝水滑石。这种新型纳米功能材料的 XRD 及 TA 结果表明, 镁铝水滑石赋予磁性后并没有改变其层状结构的典型特征。样品的 TEM 图表明, 磁性基质的加入后样品的颗粒粒径并没有明显增大, 且保持在 20~50nm 之间。对磁性镁铝水滑石磁性能的考察结果表明, 样品的比饱和磁化强度随磁性基质含量的增加而线性增加。

关键词: 纳米材料 磁性 镁铝水滑石
分类号: O643

0 前言

磁性基质的出现给化工分离技术注入了新的活力, 产生了以磁力为推动力的化学反应体系磁性分离技术。这一技术具有快速、高效、对反应体系影响小等优点, 受到了世界各国的广泛关注。如今已广泛应用于医药、环保、食品及分析领域。磁性基质与目标组分选择性结合可极大地提高目标组分在磁场中受到的力, 并以此实现与其它组分的分离。磁性基质已在生物技术的诸多领域, 如细胞分离、免疫监测、生物导弹及 DNA 分离得到了应用^[1], Flygare 等人利用磁性聚乙二醇/葡萄糖双水相系成功地实现了细胞碎片与蛋白质的连续分离^[2]。本文将磁性基质与镁铝水滑石进行组装, 首次合成出磁性纳米镁铝水滑石, 并对所制得的磁性纳米功能材料进行了结构、热性能及磁学性能的研究, 国内这方面的报道较少^[3]。本文的工作可为纳米催化剂材料与反应体系的分离及其回收提供新的思路。

1 实验部分

1.1 磁性基质的合成

磁性基质按文献中的方法合成^[4]: $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 按 1:2 的比例配制成水溶

液 50mL, 将此溶液加入到 500mL 的三颈烧瓶中, 升温至 $333 \pm 5\text{K}$, 逐滴加入氨水, 同时剧烈搅拌, 滴至 pH 为 10~11, 陈化 60min, 得到黑色的沉淀。加磁场吸引倾去上清液, 然后洗涤至中性, 且无 SO_4^{2-} (Ba^{2+} 检验), 备用。

1.2 磁性镁铝水滑石的合成

取一定量的磁性基质加入到 1L 的三颈烧瓶中, 再加入 200mL 二次蒸馏水, 剧烈搅拌, 温度控制为 $280 \pm 5\text{K}$ 。取一定量镁铝摩尔比为 2、3、4 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成硝酸盐水溶液 250mL, 其中 $C_{(\text{Mg}^{2+})} + C_{(\text{Al}^{3+})} = 1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 磁性基质分别按镁/铁(III)比(摩尔比)为 100、50、20、10 量取。另取一定量的 NaOH 和 Na_2CO_3 配制成溶液 250mL, 其中 $C_{(\text{OH}^{-})} / [C_{(\text{Mg}^{2+})} + C_{(\text{Al}^{3+})}] = 2.25$, $C_{(\text{CO}_3^{2-})} / [C_{(\text{Mg}^{2+})} + C_{(\text{Al}^{3+})}] = 0.666$ 。将上述两种溶液同时逐滴加入到上述烧瓶中, pH 为 9~10。升温至 $338 \pm 5\text{K}$ 搅拌陈化 18h, 过滤, 反复洗涤至中性, 产物于 353K 干燥 12h, 样品记作 MA-m-MHT- n (n 为镁铝摩尔比, n 为 Mg/Fe(III)摩尔比, 镁铝水滑石样品, 记为 HT)。上述样品不同温度下在马福炉中经 10h 焙烧, 转变成复合氧化物, 记作 MA-m-CMHT- n 。

1.3 样品的表征

收稿日期: 2001-06-25。收修改稿日期: 2001-09-11。

国家自然科学基金资助项目(No. 20076003), 中石化总公司资助项目(No. X5000068)。

* 通讯联系人。E-mail: zhangml@hrbeu.edu.cn

第一作者: 张海永, 男, 25 岁, 硕士; 研究方向: 纳米材料化学。

在 Y500 型 X 射线衍射仪上进行结构分析。Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda = 0.15418\text{nm}$)。管压 30kV, 管流 20mA。采用 HITACHI H-800 型透射电子显微镜进行样品的表面形貌分析。样品的热分析在 Universal V1.10B 型 (TA Instruments) 热重-差热联动分析仪上完成, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。用振动样品磁强计 (VSM) 测量室温下的饱和磁化强度 σ_s 、最大磁场强度 $326\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

从图 1 中可以看出, 当镁铝摩尔比为 3 时, 磁性镁铝水滑石的层状结构最为明显, 其结晶度也最好, 这与所有文献报道的结果一致。图 2 为样品 MA-3-MHT 的 XRD 图, 从图中可以明显看出, 镁铝水滑石赋予磁性后, 仍具有水滑石典型的层状结构。随着 $\text{Fe(III)}/\text{Mg}$ 摩尔比的增加, 磁性镁铝水滑石的衍射强度明显降低, 且衍射峰出现不同程度的宽化, 这可能是添加磁性基质加快了晶核生成速度而减慢了晶核生长速度, 使得到的产物晶形较差^[3]。

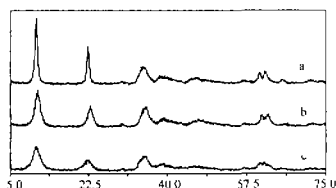


图 1 不同铁铝摩尔比的磁性镁铝水滑石的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of magnetic Mg-Al hydrotalcites for different Mg/Al molar ratios
(a) $\text{Mg}/\text{Al} = 3$; (b) $\text{Mg}/\text{Al} = 2$; (c) $\text{Mg}/\text{Al} = 4$

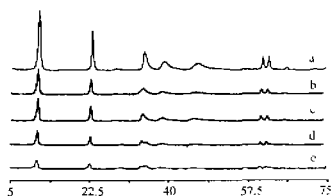


图 2 不同铁(III)摩尔比的磁性镁铝水滑石的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of magnetic Mg-Al hydrotalcites for different $\text{Fe(III)}/\text{Mg}$ molar ratios
(a) $\text{Mg}-\text{Al}$ hydrotalcites; (b) 1:100; (c) 1:50; (d) 1:20; (e) 1:10

图 3 是样品 MA-3-MHT-20 在不同温度下焙烧形成磁性镁铝复合氧化物的 XRD 图, 与参比物 MgO 晶体的 XRD 图比较可以发现磁性镁铝复合氧化物具有和 MgO 一样的晶体结构 (473K 焙烧产物除外), 且从图中未发现其它物相存在, 这表明在磁性镁铝复合氧化物中不存在分离的 Al_2O_3 和铁氧化物的物相。从图 3 中还可以看出, 473K 焙烧后的样品, 只是部分衍射峰消失, 余下的衍射峰变宽且向高角方向移动, 这表明水滑石结构并未完全分解, 其层状结构依然存在^[6], 这是由于在该温度时, 对层状结构起支撑作用的 OH^- 发生脱除, 而 CO_3^{2-} 基本还没有脱除, 这与热分析的结果一致。

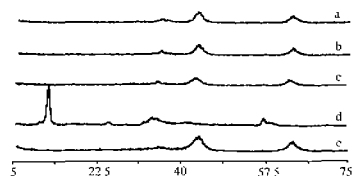


图 3 样品 MA-3-MHT-20 不同温度焙烧后的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of calcinated product of sample of MA-3-MHT-20 at different temperatures
(a) 1023 K; (b) 923 K; (c) 723 K; (d) 473 K; (e) $\text{Mg}-\text{Al}$ hydrotalcite calcinated at 723 K

2.2 TEM 分析

由图 4 中可以看出, 磁性基质的粒径约在 10 nm 左右, 作为磁核加入到镁铝水滑石中后, 磁性镁铝水滑石的粒径在 20~50 nm 之间, 此值比由 Debye-Scherrer 公式, $d = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$, 计算值略大 2~3 倍, 这是由于纳米晶粒的表面能很大, 晶粒发生团聚引起的^[12], 从 (c) 中也可以看出大量细小的晶粒聚集成雾团状。

图 5 是不同焙烧温度对磁性镁铝水滑石表面形貌的影响, (a), (b), (c) 分别是 200 $^\circ\text{C}$ 、550 $^\circ\text{C}$ 、750 $^\circ\text{C}$ 时样品 MA-2-CMHT-50 焙烧产物的电镜照片。从图中可以看出, 高温焙烧后磁性镁铝水滑石的层状结构并没有消失, 这与相关文献的报道^[11]不同, 且与 XRD 的结果也不一致, 我们认为这可能是磁性基质进入水滑石对其层板起支撑作用, 所以, 磁性基质的加入稳定了水滑石的层状结构, 使得水滑石即使在较高温度下焙烧, 其层状结构也不发生塌陷。

2.3 DTA 分析

表1 不同磁性基体含量 MA-3-MHT 样品的热分析数据

Table 1 Results of Thermal Analysis

sample	first weight loss / %	temperature / K	second weight loss / %	temperature / K
HT	16.86	496.78	26.09	608.72
HT100	17.03	492.22	26.14	590.84
MHT50	16.97	498.52	25.80	651.33
MHT20	16.92	506.45	26.02	617.71
MHT10	17.21	486.36	25.74	606.96

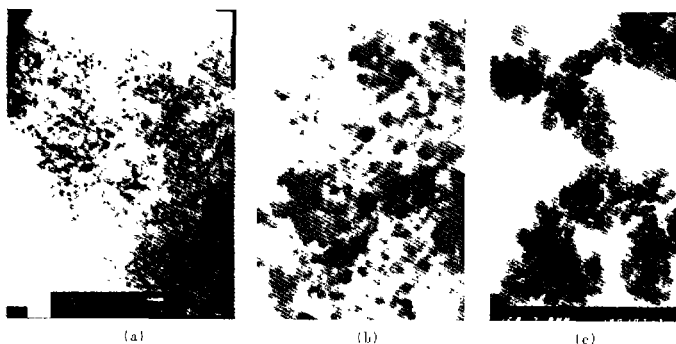


图4 (a)磁性基体、(b)镁铝水滑石及(c)磁性镁铝水滑石的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of (a)magnetic particles; (b)Mg-Al hydrotalcites; (c)magnetic Mg-Al hydrotalcites

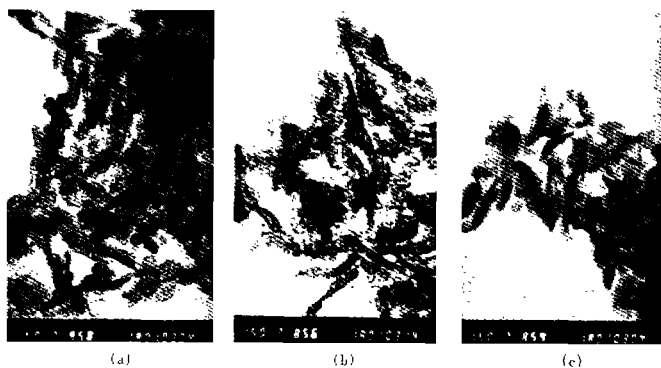


图5 样品 MA-2-MHT-50 在不同温度下焙烧产物的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of MA-2-MHT-50 calcinated at different temperatures: (a)200°C; (b)550°C; (c)750°C

不同磁性基体含量 MA-3-MHT 样品的 TG-DTA 数据列于表 1 中。从表中数据可以看出,所有样品的失重均呈现出水滑石两阶段失重的典型特征,每一阶段失重都伴随着样品的一种吸热转换^[9]。对于所有样品,第一阶段失重发生在 490K 与 507K 间,这

部分失重归因于层间的疏松结合水的失去,约占 17% 左右;第二阶段失重发生在 606K 与 652K 间,这部分失重归因于晶格的脱羟基和脱羰基作用,约占 26% 左右。

2.4 磁性能分析

图 6 及图 7 分别给出了磁性镁铝水滑石样品 MA-3-MHT 及其焙烧产物的比饱和磁化强度和 MA-4-MHT-20 磁滞回线。从表中数据及样品的磁滞回线可以看出, 镁铝水滑石添加磁性基质后表现出顺磁性, 其饱和比磁化强度随磁性基质含量的增加而近乎线性增加, 这说明磁性镁铝水滑石样品的磁性仅与磁性基质的含量有关。另外, 焙烧后形成的复合氧化物样品的比饱和磁化强度有所降低。这是由焙烧过程中磁性基质的价态变化引起的^[10], 但其比饱和磁化强度随磁性基质含量增加而增加的趋势

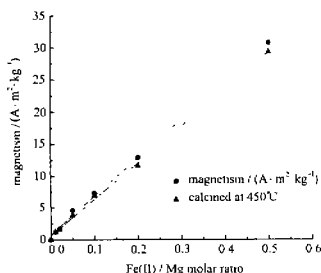


图 6 磁性镁水滑石及其焙烧产物的比饱和磁化强度随磁性基质含量的变化曲线

Fig. 6 Curves of specific saturation magnetization of magnetic Mg-Al hydrotalcites and calcined products with the content of magnetic particles

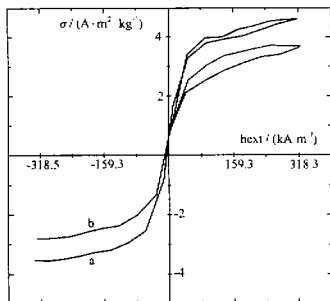


图 7 样品的磁滞回线

Fig. 7 Typical magnetization curves for

(a) MA-4-MHT-20, (b) MA-4-CMHT-20

势仍然存在, 这进一步说明磁性基质含量对样品的磁性能起决定性作用。

3 结论

(1) 合成出颗粒大小均匀的磁性纳米镁铝水滑石, 其粒径在 20 ~ 50 nm 之间。

(2) 磁性镁铝水滑石的 XRD、TEM 及 DTA 结果表明, 镁铝水滑石赋予磁性能后, 并没有改变其典型的层状结构, 且磁性基质的加入稳定了水滑石的层状结构。这一结果充分证实了将磁性基质与层状材料组装的可行性。

(3) 样品的磁性能分析表明磁性基质含量对样品的磁性能起决定性作用。

参考文献

- [1] DING Xiao-Bing (丁小斌), SUN Zong-Hua (孙宗华), WAN Guo-Xiang (万国祥) *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, **1997**, **1**, 1.
- [2] Flygare S., Wikstrom P., Johansson G. et al *Enzyme Microb Technol.*, **1990**, **12**(2), 95.
- [3] CHANG Zheng (常铮), LI Feng (李峰), DUAN Xue (段雪) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(3), 366.
- [4] LI Xue-Hui (李学慧), WU Ye (吴业), LIU Zong-Ming (刘宗明) *Huaxue Shijie (Chemical World)*, **1998**, **1**, 15.
- [5] XIAO Yi (肖猷), MA Jun (马骏), REN Shao-Ling (任昭玲), YANG Xi-Yao (杨锡尧) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1999**, **20**(4), 459.
- [6] LIU Yu (刘钰), YANG Xiang-Guang (杨向光), ZHANG Zhong-Liang (张忠良), WU Yue (吴越) *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1999**, **20**(4), 450.
- [7] FANG Dao-Lai (方道来), ZHENG Chong (郑崇红), ZHU Wei-Chang (朱伟长), JIN Chuan-Cui (晋传贵) *Cailiao Yanjiu Xuebao (Chinese Journal of Materials Research)*, **2000**, **14**(2), 159.
- [8] Reichle W. T., Kang S. Y., Everhardt D. S. *J. Catal.*, **1986**, **101**, 352.
- [9] Rao K. K., Gravelle M., Valente J. S., Figueiras F. *J. Catal.*, **1998**, **173**, 115.
- [10] CENG Jing-Hui (曾京辉) *Huaxue Shijie (Chemical World)*, **1995**, **7**, 353.

A Novel Magnetic Nanometer-sized Functional Material: Magnetic Nanometer-sized Mg-Al Hydrotalcites

ZHANG Hai-Yong JING Xiao-Yan ZHANG Mi-Lin* LI Xiang-Xin

(*Chemical Engineering Department, Harbin Engineering University, Harbin 150001*)

DUAN Xue

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

In this report, magnetic particles were assembled in Mg-Al hydrotalcites for the first time, and we synthesized magnetic nanometer-sized Mg-Al hydrotalcites, results of XRD and TA of which showed that the addition of magnetic substrates didn't changed the typical character of layered-structure. By TEM photos of samples, we may find that after magnetic substrates added, particle size of samples didn't obviously enlarged, and remained between 20nm and 50nm. Magnetic properties of magnetic Mg-Al hydrotalcites were studied by Vibrating-sample Magnetometer(VSM) and the results showed specific saturation magnetization of samples increased linearly with the content of magnetic particles.

Keyword: nanometer-sized materials magnetic property Mg-Al hydrotalcites