

研究简报

纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的水热合成研究

阎 鑫 胡小玲* 岳 红 张秋禹 卢锦花

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

关键词: 纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 水热合成 模板剂

分类号: O611.4

0 引言

尖晶石型铁酸盐是一类重要的磁性材料, 它可用于防止电磁波辐射设备以及隐身材料中的吸波剂^[1,2], 具有价格低廉、吸波性能优良的特点。同时尖晶石型铁酸盐也是一类重要的催化剂, 90 年代初又发现了氧缺位的该类化合物具有将 CO_2 还原为 C 的优良催化性能^[3]。因此, 有关铁酸盐的制备及性能研究一直是化学工作者和材料科学工作者感兴趣的领域。随着新的合成方法的不断涌现, 对传统铁氧体材料进行结构改造以提高其性能是一个重要的研究发展方向, 本文采用模板剂造孔技术, 首次在 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 水热合成中选用模板剂, 通过水热法成功地合成出纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体, 目前国内尚未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器及药品

硝酸铁(天津市天大化工实验厂)、硝酸锌(西安秦岭精细化工厂)、硝酸镍(西安化学试剂厂)、三乙胺(西安化学试剂厂)、三乙醇胺(西安化学试剂厂)、乙醇胺(西安化学试剂厂), 以上试剂均为分析纯。水热合成采用 GSH- 型强力磁力回转搅拌高压釜(威海化工机械有限公司)、GSP-84-02 型磁力恒温搅拌器(山东电讯七厂)、PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 水热合成的实验步骤

收稿日期: 2001-06-25。收修改稿日期: 2002-04-10。

国防科工委航空基金资助项目(No. 99G53074)。

* 通讯联系人。

第一作者: 阎 鑫, 男, 26 岁, 在读博士; 研究方向: 功能无机材料合成。

按一定化学计量比配制硝酸铁、硝酸锌、硝酸镍的混合溶液, 置于磁力搅拌器上搅拌均匀, 再配制一定浓度的 NaOH 溶液缓慢滴定到上述的混合液中, 直至所有金属离子沉淀完全, 将滴定后的溶液用精密酸度计调节到适当的 pH, 室温陈化 12h, 在陈化后的溶液中加入一定比例的模板剂, 搅拌 10min 后转移到高压釜中, 同时加入适量的蒸馏水, 使高压釜的填充度达到 80%, 以达到所需压力, 设定反应温度及反应时间, 反应结束后, 高压釜自然冷却, 过滤, 依次使用热蒸馏水-乙醇洗涤产物, 直至淋洗液呈中性, 然后转入干燥箱 110℃ 干燥 2h, 得到的产物进行 X-射线衍射(XRD)分析其晶体结构、电子透射显微镜(TEM)分析晶体形貌、真空重量法测定晶体的吸附性能、差热(DTA)分析晶体的热行为。

2 结果与讨论

2.1 模板剂的选择

为了制备具有微孔结构的吸波剂, 在材料合成过程中, 模板剂的选用是一个关键。目前, 并没有文献报道有关模板剂的选择理论原则。我们从沸石分子筛的合成^[4]中得到启发, 使用各种有机胺以便找到适合的模板剂。

在试验中对三乙醇胺、三乙胺和乙醇胺作为模板剂进行了合成研究, 以确定合适的模板剂。将合成的晶体粉末进行差热分析。图 1 是三乙胺作为模板剂所合成的晶体的 DTA 曲线。

在差热曲线 100℃ 左右, 都有一个吸热峰, 这是

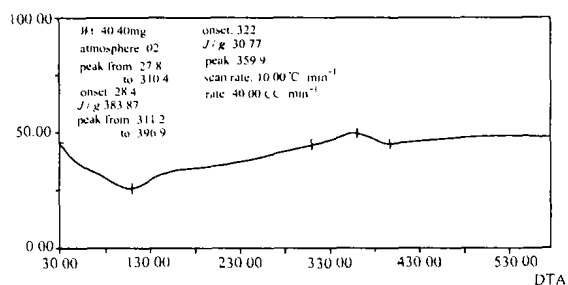


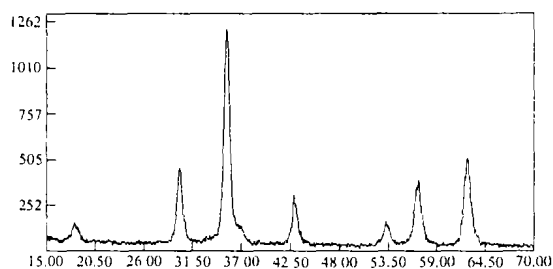
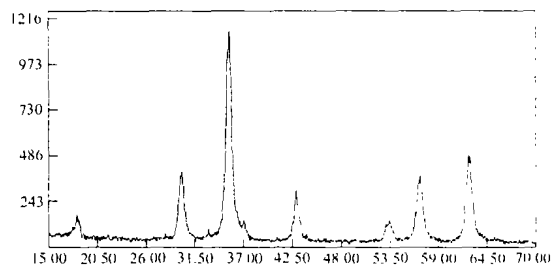
图 1 三乙胺为模板剂的差热曲线

Fig. 1 Curve of DTA using tri-ethylamine as template

因为合成的纳米晶体表面的活性比较大, 合成是在水溶液中进行, 这使得铁氧体晶体表面吸附了大量水。在干燥过程中和晶体表面结合较弱的水分子都可以除去, 而与晶体结合较强的水分子仍然滞留在晶体内部。在差热和热重分析中, 这些水分子从晶体中脱附, 而这一脱附过程需要一定的能量消耗, 在曲线上形成了吸热峰。从差热曲线可分析出, 三乙醇胺、乙醇胺由于分子结构的不适合, 在合成的晶体的差热曲线上只有这单一的吸热峰中, 这两种有机胺不适合作为模板剂。三乙胺差热曲线上 300℃ 左右有一个放热峰的出现, 放热峰的出现是由于加入的模板剂三乙胺从晶体中脱附并燃烧而放热形成的峰。研究结果表明, 三乙胺是纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体较为理想的模板剂。

2.2 合成晶体的物相分析

将合成的铁酸锌及镍锌铁氧体晶体进行 X-射线衍射分析, 图谱见图 2、图 3, 与标准的铁酸锌、镍

图 2 水热合成的 ZnFe_2O_4 的 X-射线衍射图谱Fig. 2 X-ray diffraction pattern of ZnFe_2O_4 after hydrothermal treatment图 3 水热合成的 $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ 的 X-射线衍射图谱Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ after hydrothermal treatment

锌铁氧体的标准 X-射线衍射图谱比较, 各个衍射峰的面间距与相应的衍射强度均一致。结果表明, 合成的晶体确为铁酸锌、镍锌铁氧体物相。

2.3 合成晶体的密度分析

根据 GB-4472-84 比重瓶法测定所合成晶体的真密度。标准密度是通过查阅晶体的 X-射线衍射图谱卡片所得, 结果如表 1。我们同时分别测得加有模板剂和烧除了模板剂的铁氧体的密度。结果表明, ZnFe_2O_4 加入模板剂的密度为 $4.74\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、烧除了模板剂的密度为 $4.43\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 加入模板剂的密度为 $4.72\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、烧除了模板剂的密度为 $4.33\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 可以看出加入模板剂与烧除了模板剂的两种产物的密度确有差异, 由此说明了模板剂在晶体结构中的存在。

2.4 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的吸附性能

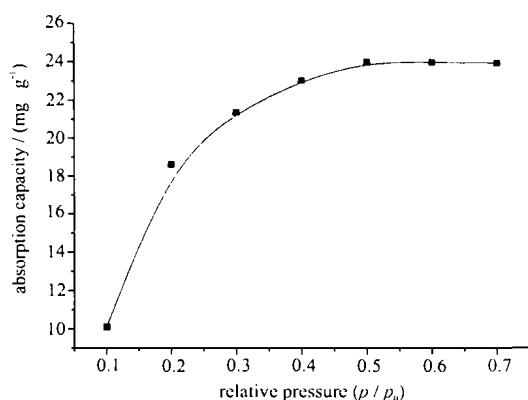
采用真空重量法在 15℃ 测定水在铁氧体上的吸附等温线, 样品先在 500℃ 灼烧 4h, 除去模板剂有机胺后, 再在 300℃ 活化, 图 4 是 15℃ 时对水的吸附等温线, 横坐标为水的分压与其饱和蒸气压之比, 纵坐标为每克样品吸附水的毫克数, 即吸附量。

得到的吸附等温线为典型的 I 型 Langmuir 等温线, 在 15℃ 时, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体的饱和吸附量为 $23.70\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。微孔吸附等温线的类型与固体的孔结构有关, 由于 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体对水的吸附量较大, 表明其孔道是畅通的, 可以认为样品具有微孔结构。

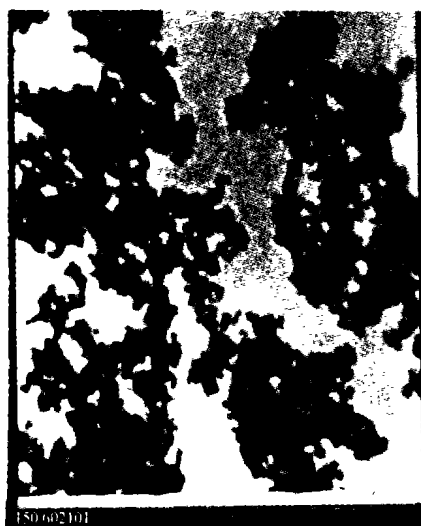
2.5 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的晶体形貌分析

表 1 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.5$) 晶体的密度Table 1 Crystals Density of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.5$)

sample	the density of involving template	the density of removing template	standard density
ZnFe_2O_4	$4.74\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$4.43\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$5.32\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$	$4.72\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$4.33\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$5.32\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

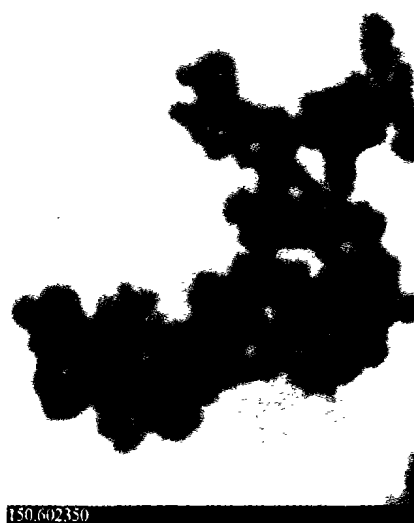
图 4 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的吸附等温线Fig. 4 Adsorption isotherm of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ for water

合成晶体的 TEM 照片如图 5 和图 6, 从电镜照片可以观察到合成晶粒呈不规则的圆形或球形, 大小较均匀, 而且粒子的分散性较好。但部分晶粒存在团聚, 其主要原因可能是合成的晶粒具有一定的弱磁性, 使得部分晶粒之间产生一定的吸引力。根据电镜照片分别可以测出 ZnFe_2O_4 、微孔 (NiZn) Fe_2O_4 晶粒直径大约在 10nm、20nm 左右。

图 5 175℃ 水热 6h ZnFe_2O_4 的透射照片 ($\times 1500000$)Fig. 5 TEM of hydrothermal ZnFe_2O_4 for 6h at 175°C

2.6 三乙胺模板剂的作用机理初探

模板剂在 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体合成中所起到的作用, 目前还没有合适的理论来解释。经过我们的试验研究, 对模板剂的造孔机理作了一些探索性解释, 分子筛合成中也用到有机胺模板剂, 人们认为有机胺在合成中起到结构导向剂的作用^[4]。在介孔氧化硅的研究中^[5], 人们认为有机-无机离子之间通过水中的静电作用而完成自组装过程, 模板剂对最

图 6 175℃ 水热 6h $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ 的透射照片 ($\times 1500000$)Fig. 6 TEM of hydrothermal $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ for 6h at 175°C

终产物的形成起到十分重要的作用, 模板剂的分子大小、分子量和最终孔的形成、孔径大小有十分密切的关系。

在本试验研究中, 我们认为有机胺兼起两种作用, 在结构导向的同时又可通过静电作用成核、结晶、长大。由于前驱物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的表面活性很大, 它在水溶液中可以吸附多种离子, 当加入模板剂后, 模板剂分子和镍锌水合离子开始竞争在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的表面吸附, 如果模板剂分子极易吸附, 导致镍锌水合离子较难吸附, 得不到合成产物。乙醇胺分子小, 易吸附所以不能用于合成前驱物; 三乙醇胺分子官能团较大, 难于在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的表面吸附, 从而无法起到模板剂作用。吸附后的模板剂分子在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的表面上起到结构导向剂的作用, 吸附在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面的镍锌水合离子开始脱水、固溶、晶化。所以只有结构合适的模板剂才能导向微孔晶体的形成, 三乙胺是比较理想的模板剂。

3 结 论

(1) 采用水热合成法成功地合成了纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体。

(2) 三乙胺是合成纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体较为理想的模板剂。

(3) 纳米微孔 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 晶体具有密度小、结构稳定、分散性较好等特点。

(4) 模板剂三乙胺在水热合成中的作用机理主要是起结构导向和静电作用。

参 考 文 献

- [1] ZHOU Zhi-Gang(周志刚) *Ferrites Magnetic Material*(铁氧体磁性材料), Beijing: Science Press, 1981.
- [2] YAN Xin(阎鑫), HU Xiao-Ling(胡小玲), YUE Hong(岳红) et al *Cailiao Daobao*(*Material Review*), 2001, 15(1), 62.
- [3] LIU Hui(刘辉), WEI Yu(魏雨) *Gongneng Cailiao* (*Function Material*), 2000, 31(2), 124.
- [4] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Gang(屠昆岗) *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis*(沸石分子筛的结构与合成), Jilin University Press, 1987.
- [5] WANG Lian-Zhou(王连洲), SHI Jian-Lin(施剑林), YU Jian(禹剑), YAN Dong-Sheng(严东生) *Wuji Cailiao Xuebao*(*Journal of Inorganic Materials*), 1999, 14(3), 333.

Hydrothermal Method on Preparation Nano-Meter Micro-Porous $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Crystals

YAN Xin HU Xiao-Ling* YUE Hong ZHANG Qiu-Yu LU Jin-Hua

(*Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Nanometer micro-porous $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ power was synthesized by hydrothermal method. This is first time to apply template to the synthesis. The structure, characteristics and crystal appearance are studied further by XRD, DSC, TEM, etc. It is found that nanometer micro-porous crystal is well-crystallized, well-degree of dispersion and smaller than 100nm in diameter. Moreover, tri-ethylamine can be used to be a ideal template in this synthesis, and the first time it is reported in our country. The synthesis mechanism is also preliminary discussed in this paper.

Keywords: nanometer micro-porous $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ hydrothermal synthesis template