

膜法脱盐对纳米 Fe_2O_3 粉体粒度形貌等的影响*

何旭敏¹, 许晓熊¹, 刘嘉¹, 夏海平¹, 丁马太^{1,2}, 蓝伟光¹

(1. 厦门大学 化学化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2. 龙岩学院 化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

摘要: 以截留分子量为 100kDa 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 超滤膜纯化液相沉淀法合成的纳米氧化铁水合物乳液, 并以 SEM、XRD、BET 等考察不同残留氯化物含量对纳米 Fe_2O_3 粉体粒径、比表面积、形貌等微观结构的影响。结果表明, 膜法纯化后纳米 Fe_2O_3 粉体颗粒呈规则球状, 表面界限清晰, 且粒径变小, 比表面积增大, 性能因而得到优化。

关键词: 纳米 Fe_2O_3 ; 形貌; 脱盐; 超滤膜

中图分类号: TQ174.758

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2008)02-0334-03

1 引言

纳米 Fe_2O_3 由于具有诸多特性和用途, 其制备研究近些年来备受青睐^[1~5]。

前文^[6]通过不同材质、不同截留分子量 (MWCO) 的超滤膜在不同操作参数条件下分离由液相沉淀法所合成的纳米 Fe_2O_3 水合物实验, 证实膜法可有效地纯化纳米 Fe_2O_3 水合物, PVDF 超滤膜具有最大的和最稳定的透过通量。MWCO 为 100kDa 的 PVDF 超滤膜在操作压力为 0.48MPa、回流比为 3 时, 纯化纳米 Fe_2O_3 水合物平均透过通量达到 1165.5L/(m²·h), 截留液电导率下降至相当去离子水的 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 所需的运行时间仅 1.42h。本文在此实验结果的基础上, 侧重考察液相沉淀法制备的纳米 Fe_2O_3 水合物经膜法提纯后, 由其所制备的纳米 Fe_2O_3 粉体粒度、形貌因此而受到的影响, 验证这一提纯过程的必要性和重要性。

2 实验

2.1 实验材料

Ultra-floTM 超滤膜片及设备均由三达膜科技 (厦门) 有限公司提供; 同文献^[6]。

纳米 Fe_2O_3 粉体的制备: 纳米 Fe_2O_3 乳液制备同文献^[6]。该乳液经超滤膜脱盐纯化及 70℃ 下真空干燥脱除水分后, 在 500℃ 下烧结 3h, 得纳米 Fe_2O_3 粉体。该粉体中残留的氯含量以其每克所含氯离子物质的量表示。

2.2 膜分离装置和方法

参见文献^[6]。

2.3 测试仪器

使用 DDS-12 型电导温度测定仪测定电导率。使用 LEO 1530 扫描电镜观察纳米 Fe_2O_3 微粒的形貌、分散情况并测量其粒径。使用 X 射线粉末衍射仪 (Panalytical, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 光源波长 λ 为 0.15406 nm, 工作电流为 30mA, 电压为 40kV, 扫描速度为 10°/min) 测量纳米 Fe_2O_3 粉体的物相、物相组成, 以及估算晶粒的尺寸 (衍射角 2θ : 10~90°)。使用 Tristar 比表面积测定仪测量纳米 Fe_2O_3 粉体的比表面积。

3 结果与讨论

3.1 超滤膜法纳米 Fe_2O_3 乳液的纯化

采用 MWCO 为 100kDa 的 PVDF 超滤膜, 在最佳的操作条件下 (操作压力 0.48MPa、回流比 3)^[6] 对液相沉淀法所合成的纳米 Fe_2O_3 水合物乳液进行脱盐纯化。图 1 曲线 a 和 b 分别是顶洗过程中截留液的电导率和 $p[\text{Cl}^-]$ 随运行时间增加而变化的曲线。

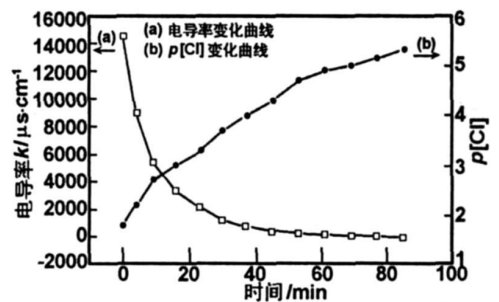


图 1 顶洗过程中截留液的电导率和 $p[\text{Cl}^-]$ 随运行时间变化曲线

Fig 1 Conductivity and $p[\text{Cl}^-]$ of retentate vs running time

结果表明, 随着膜滤时间的增加, 截留液的电导率在不断地降低, 意味着截留液中残留的氯离子浓度随膜滤时间的增加在不断地减少。经过 1.42h 的运行, 截留液的电导率降至相当于去离子水的 20 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 此时残留的氯离子浓度为 $4.80 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。提取不同膜滤时间的截留液样品, 它们是残留氯离子浓度分别为 1.62×10^{-2} 、 1.58×10^{-3} 、 2.24×10^{-5} 和 $4.80 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的纳米 Fe_2O_3 水合物乳液, 以这 4 个样品进行后续的烧结实验, 探讨纳米 Fe_2O_3 乳液中残留氯含量对纳米 Fe_2O_3 粉体微观结构的影响。

* 基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0603)

收到初稿日期: 2007-07-09 www.cnki.net 收到修改稿日期: 2007-10-08

通讯作者: 何旭敏

作者简介: 何旭敏 (1965-), 女, 福建平潭人, 副教授, 博士, 研究方向为膜分离技术和高分子材料。

3.2 脱盐对纳米 Fe₂O₃ 粒度和形貌的影响

3.2.1 纳米 Fe₂O₃ 乳液的 TEM 分析

图 2(a) 与 (b) 分别为未经脱盐和脱净盐的纳米 Fe₂O₃ 乳液中微粒(其所含的残留氯离子含量分别为 1.62×10^{-2} 和 4.80×10^{-6} mol/L) 的 TEM 图。

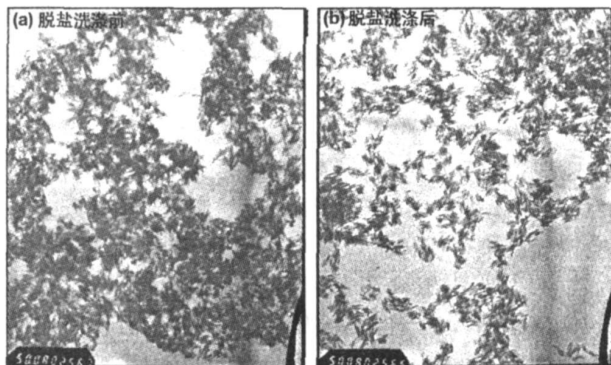


图 2 脱盐纯化前后纳米 Fe₂O₃ 水合物乳液微粒的 TEM 图

Fig 2 TEM images of the nanosized ferric oxide hydrates before or after desalination

可以看出,在膜分离过程中,纳米 Fe₂O₃ 水合物的形态并没有发生明显的变化,始终呈现针状,是由小粒子发生软团聚形成的聚集体;只是脱盐之后,粒子的轮

廓加更清晰。说明脱盐过程产生的剪切力并不会对纳米 Fe₂O₃ 水合物的结构特征造成影响。乳液通过膜分离只是有效地脱盐,只有好处,那便是使“盐”桥作用消失,从而减少烧结过程中硬团聚的发生。

3.2.2 Fe₂O₃ 纳米粉体的 SEM 分析

SEM 具有形象直观的优点,可用于观察由经历不同膜法脱盐运行时间的纳米 Fe₂O₃ 乳液所烧结而成的、不同氯离子残留量的纳米 Fe₂O₃ 粉体的颗粒形貌、大小及团聚状况。图 3 便是这些纳米 Fe₂O₃ 粉体的 SEM 图。图 3a 是由液相沉淀合成、未经脱盐的纳米 Fe₂O₃ 乳液制得的、残留氯离子量为 5.4×10^{-2} mol/g 的纳米 Fe₂O₃ 粉体的 SEM 图。从该图很难看到单个粒子的形貌,且粒子大小极不均匀,形状也较不规则,平均粒径为 56.2 nm。图 3(b)和(c),是 Fe₂O₃ 乳液经过膜法脱盐、再经干燥、烧结得到的氯离子残留量分别降低至 5.3×10^{-3} 和 7.5×10^{-5} mol/g 的纳米 Fe₂O₃ 粉体的 SEM 图。其单个粒子的形貌较为明显,粒子的形状渐趋于球形,但大小仍不均匀。图 3(d)对应的是乳液深度脱盐而制得的氯离子残留量仅为 1.6×10^{-6} mol/g 的纳米 Fe₂O₃ 粉体 SEM 图。可以清楚地看到其颗粒大小基本均匀、边界清晰、呈较规则的球形,平均粒径为 39.8 nm。

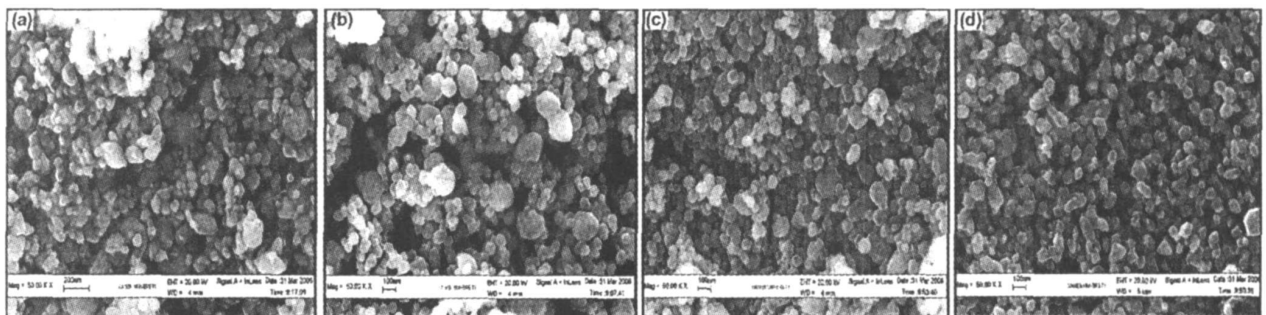


图 3 经 500°C 烧结 3h 烧结后不同氯离子残留量 Fe₂O₃ 粉体的 SEM 图

Fig 3 SEM image of the nanosized ferric oxide with different redimental chloride ion content after calcination at 500°C for 3h

对比上述几张 SEM 图,可以发现:随着乳液脱盐程度的增加,氯离子残留量的下降,所烧结得到的纳米 Fe₂O₃ 粉体粒子形貌越来越趋于均匀,分散性也是越来越好。也就是说,通过液相沉淀法合成的纳米 Fe₂O₃ 水合物经过洗涤脱盐,降低纳米 Fe₂O₃ 乳液残留氯离子含量,也就相应降低其粉体氯离子残留含量,氯化物的“盐桥”的作用相应消除,因而有效地减少纳米 Fe₂O₃ 粉体硬团聚的发生。由于纳米粒子的表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等许多特性都强烈依赖于粒子的尺寸及尺寸分布,因此纳米 Fe₂O₃ 乳液的脱盐有利于纳米 Fe₂O₃ 粉体颗粒的细微化,从而使纳米微粒的性能得到优化。

3.2.3 纳米 Fe₂O₃ 粉体的 XRD 和比表面积分析

借助 XRD 的手段研究以表 1 中所示的 a~d 4 种不同残留氯离子含量的纳米 Fe₂O₃ 乳液经真空干燥、

500°C 烧结 3h 制得纳米 Fe₂O₃ 粉体,并使用专业 XRD 分析软件 X-Pert HighScore 分别分析所得到的 XRD 谱图(图 4),根据 XRD 图谱显示的强峰位置(2θ)和对应峰的强度,可以确定 4 个样品均为 α-Fe₂O₃。

表 1 不同残留氯离子含量纳米 Fe₂O₃ 经 500°C 烧结 3h 的粒径和比表面积

Table 1 The particle size and specific surface area of the nanosized ferric oxide with different redimental chloride ion content after calcination at 500°C for 3h

样品	[Cl ⁻] (mol/g)	粒径 (nm)(500°C)	比表面积 (m ² /g)
a	5.4×10^{-2}	55.4	12.4
b	5.3×10^{-3}	47.6	15.2
c	7.5×10^{-5}	44.3	28.6
d	1.6×10^{-6}	39.8	36.5

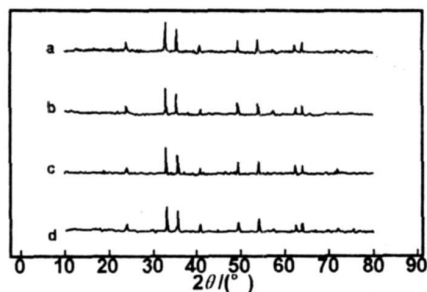


图4 脱盐样品的XRD图谱

Fig 4 XRD patterns of desalting samples

继根据 Scherrer 公式估算 Fe_2O_3 晶粒的平均直径:

$$D = \frac{k\lambda}{\Delta B \cos \theta}$$

式中, k 为固定常数, 约为 0.89; λ 为所用 X 射线波长, 为 0.15406 nm; 特征峰的宽化程度 $\Delta B(^{\circ}) =$ 特征峰的半高宽 $B - B_0$, B_0 值为 0.09; θ 为衍射角。

估算结果列于表 1。可以见到, 纳米 Fe_2O_3 粉体粒径随氯离子残留量的减少而减小; 由未经脱盐的乳液所得到的粉体粒径最大, 为 55.4 nm; 由彻底脱盐的乳液所得到的粉体粒径最小, 为 39.8 nm。这一粒径变化趋势与图 4 显示的 SEM 实验结果是相一致的; 但具体数据上有微小差异, 这是因为 XRD 测出的特征峰半高宽 (FWHM) 数据是每个小晶体衍射的平均结果, 据此以 Scherrer 公式计得的是晶粒的平均直径; 而 SEM 观测到的是小晶粒聚集在一起的团聚状态。

比表面积是衡量粉体材料粒子粗细 (或粒径大小) 的又一指标。材料的粒径越小, 则比表面积越大。分别测定了 500 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3h 不同氯离子残留含量纳米 Fe_2O_3 粉体的比表面积, 也列于表 1。可以看出, 纳米 Fe_2O_3 粉体的比表面积是随着氯离子残留量的降低而

增大, 也就意味着纳米 Fe_2O_3 粉体的粒径是随着氯离子残留量的降低而减小。比表面积的这一变化趋势也与 SEM 和 XRD 的结果基本相互吻合。

4 结论

液相沉淀法制备的纳米 Fe_2O_3 水合物, 经截留分子量为 100kDa 的 PVDF 超滤膜顶洗进行脱盐处理, 通过控制洗涤的次数得到不同氯化铵残留量的纳米 Fe_2O_3 水合物, 这些水合物经真空干燥和 500 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 3h 处理得到不同氯离子残留量的纳米 Fe_2O_3 粉体。对这些粉体进行 SEM、XRD、BET 测试, 得出以下结论: 脱盐处理可使体系氯离子残留量下降, 且随着脱盐次数的增加, 即氯离子残留量降低的幅度增大, 纳米 Fe_2O_3 粉体平均粒径因此随之变小, 比表面积随之增大; 低的氯离子残留量还有利于纳米 Fe_2O_3 粉体粒子由不规则形状向圆球状转变, 且表面界限清晰。表明膜法可有效地使液相沉淀法合成的纳米 Fe_2O_3 水合物体系脱除所含的残留氯化物, 而这一脱除确实可有效地改善纳米 Fe_2O_3 粉体粒子的微观结构。

致谢: 感谢新加坡厦大校友会研发与学术交流基金的大力支持!

参考文献:

- [1] Pitzer U. [P]. USA: 5885545, 1999-03-23.
- [2] Pitzer U. [P]. USA: 5879441, 1999-03-9.
- [3] Subrt J, Bohacek J, Stengl V, et al. [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(6): 905-914.
- [4] Wei Yu, Liu Hui. [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34, 1227-1231.
- [5] Musi S, Krehula S, Popovi S, et al. [J]. Materials letters, 2003, 57: 1096-1102.
- [6] 何旭敏, 刘嘉, 许晓熊, 等. [J]. 功能材料, 2007, 38(5): 842-845.

The effect of desalting process by membrane technology on the nano-ferric oxide size and their morphology

HE Xu-min¹, XU Xiao-xiong¹, LIU Jia¹, XIA Hai-ping¹, DING Ma-tai^{1,2}, LAN Wei-guang¹

(1. Department of Materials Science and Engineering,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

Abstract: PVDF membranes with MWCO 100kDa were used to purify the emulsion of the nanosized ferric oxide hydrates prepared by means of liquid-phase precipitation. The influence of the residual chlorides content in the nanosized ferric oxide powders on the diameters and specific surface area of nano-ferric oxide and their morphology was investigated by SEM, XRD and BET techniques. The results showed that the grains after being desalinated were with clear and spherical morphology, and possessed smaller particle size and larger specific surface area. We concluded that this desalination process could optimize the capability of nano-ferric oxide.

Key words: nano-ferric oxide; morphology; desalination; ultrafiltration