

文章编号: 1000-324X(2008)04-0794-05

磁性膨胀石墨的制备及影响因素研究

张晏清, 孙庆荣

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法, 以可膨胀石墨、硝酸铁、硝酸钴、柠檬酸为原料制备磁性膨胀石墨, 利用 SEM、EDS、XRD 和磁滞回线等对其微观形貌和磁性能进行了表征, 研究了原料配比、可膨胀石墨的 pH 值及膨胀时间对磁性膨胀石墨的磁性能和油吸附性能的影响。综合磁性强度、油吸附性能及制备成本等指标, 得到最佳的制备条件为: 可膨胀石墨: 铁氧体 (w/w)=2:1, 可膨胀石墨的 pH=5, 在 900°C 膨胀温度下膨胀时间为 120s。试验结果表明: 最佳制备条件下, 铁氧体在膨胀石墨表面和层间沉积效果良好且分布均匀, 制备出的磁性膨胀石墨具有良好的磁性强度和油吸附性能, 其饱和磁化强度和油吸附容量分别为 $17.95\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $32.6\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 柠檬酸盐溶胶-凝胶法; 磁性; 膨胀石墨

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Influence Factors of Magnetic Exfoliated Graphite Prepared by Citrate Sol-Gel Process

ZHANG Yan-Qing, SUN Qing-Rong

(School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Using exfoliatable graphite, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and citric acid as raw materials, magnetic exfoliated graphite (MEG) was prepared by citrate sol-gel process. The microcosmic performance and magnetic property of MEG were characterized by SEM, EDS, XRD and hysteresis loop. In addition, the effects of raw material ratio, pH value of exfoliatable graphite and expanded time on magnetic property and adsorption oil capacity of MEG were studied. Based on the factors of magnetic intensive, adsorption oil capacity and costs of preparation and so on, the optimum preparation conditions of MEG are found as follows, the ratio of exfoliatable graphite to ferrite is 2:1, the pH value of exfoliatable graphite is 5 and the expanded time is 120s at 900°C. The experimental results show that ferrite can be effectively deposited which is homogeneous distribution on/between exfoliatable graphite in the optimum preparation condition, and the prepared MEG has high magnetic intensive and adsorption oil capacity. The saturation magnetization and adsorption oil capacity of MEG are $17.95\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ and $32.6\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: citrate sol-gel process; magnetism intensive; exfoliated graphite

1 引言

随着全球经济发展, 对石油等能源原料的需求愈来愈大, 由于世界范围内船舶作业和船舶事故, 尤其是油船事故及石油平台、贮油和输油设施等偶发性事故的日益增多, 环境水域油污染也愈来愈严重。因此, 控制和治理水域油污染及其回收事故漏

油的研究迫在眉睫, 其关键技术在于开发研究高效吸附、易于回收综合利用的新型环境功能材料。

膨胀石墨以独特的优点成为近年来水体油污的研究热点, 它具有发达的网络状孔隙结构^[1], 比表面积大, 孔隙主要由大孔组成, 具有很好的吸附性能^[2]; 同时膨胀石墨表面的基团主要为非极性基

收稿日期: 2007-08-13, 收到修改稿日期: 2007-11-09

基金项目: 上海市科委纳米项目 (05nm05029)

作者简介: 张晏清 (1955-), 男, 副教授。E-mail: zhangyq333@sina.com

团^[3], 因而对于水溶液中的疏水物质具有良好的吸附性能, 尤其对于油类污染物具有极高的吸附性能, 具有低密度、高化学稳定性、无毒和循环利用率高^[4]等特点, 并且膨胀石墨吸附的油类物质能够方便回收, 被认为是很有发展前景的治理水上溢油的理想材料. 但是由于膨胀石墨质轻、易碎等缺点, 并且海上天气情况复杂, 受海浪、海风影响不易控制和回收, 不利于实际应用.

目前对于膨胀石墨对于水域油污的研究, 主要集中在膨胀石墨对各种油的高吸附能力, 膨胀石墨孔结构以及其对油污的吸附动力学上^[5-7]. 任慧等^[8]、彭俊芳等^[9]和周明善等^[10]研究了膨胀石墨与铁氧体复合, 制备磁性膨胀石墨, 用作吸波材料. 对于磁性膨胀石墨用于油污治理还未见报道. 本研究将膨胀石墨和磁性铁氧体复合, 制备具有磁性的吸附油污材料, 以实现既能够高效吸附水域油污, 又便于控制和回收, 为治理水环境油污染提供新的实用性.

2 实验

2.1 试剂及仪器

试剂: 可膨胀石墨, 硝酸铁 (分析纯), 硝酸钴 (分析纯), 柠檬酸 (分析纯), 氨水 (分析纯)、长城牌柴机油.

主要仪器: Philips XL-30 ESEM 扫描电镜, CDJ-9500 型振动样品磁强计, 能量色散 X 射线谱仪 EDS(EDAX 公司), XRD D/max2550 Rigakm 公司, 电子天平 (上海衡平仪器仪表厂), 2XZ(s)-2 型旋片式真空泵.

2.2 制备

将 pH=3 左右的市售可膨胀石墨用去离子水分别洗至 pH=3, 5, 7, 烘干备用. 采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备磁性膨胀石墨: 将制备铁氧体的原料以硝酸铁: 硝酸钴: 柠檬酸=2:1:4(摩尔) 比配成透明的有色溶液, 用氨水调节溶液 pH=7~8, 于 (90±2)°C 水浴中持续搅拌反应, 在反应过程中, 当液体呈粘稠状时按可膨胀石墨与铁氧体质量配比为 0.5:1.0、1:1、1.5:1.0、2:1、4:1 加入已调节的不同 pH 值的备用可膨胀石墨, 并保持 pH=7~8, 搅拌至形成胶体. 将胶状样品在烘箱中于 120°C 烘干, 然后在马弗炉中于 900°C 下快速加热 30、60、90、120、180s, 制成负载钴铁氧体的磁性膨胀石墨.

以样品的饱和磁化强度和油吸附性能为评价判据, 优化制备工艺条件. 用 CDJ-9500 型振动样品磁强计测试样品的饱和磁化强度; 磁性膨胀石墨对油的吸附性能采用质量法. 其方法为: 准确称取

m_0 磁性膨胀石墨于烧杯中, 加入足量的柴机油, 搅拌 15min, 静止 30min, 用磁铁将其吸出, 静置至不滴油, 称量吸附油后的样品质量为 m_1 , 则磁性膨胀石墨的吸附量即为 $m_1 - m_0$. 吸附油后的磁性膨胀石墨样品用真空泵抽滤, 使磁性膨胀石墨和油分离.

3 结果和讨论

3.1 反应条件对样品磁性能的影响

3.1.1 原料配比对样品磁性能的影响

可膨胀石墨和铁氧体是磁性膨胀石墨的主要原料, 其配比的大小直接影响最终样品的磁性. 图 1 是不同的原料配比制得的磁性膨胀石墨的磁滞回线, 由图 1 可以看出, 总体上随着原料可膨胀石墨与铁氧体质量比的增大, 制得的样品的比饱和磁化强度和剩磁降低, 即单位质量样品中铁氧体的含量直接决定了样品的磁性大小. 其中可膨胀石墨与铁氧体的质量比为 1.5:1.0 制得的样品的比饱和磁化强度为 $7\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右, 低于 2:1 时制得的样品的比饱和磁化强度 $13\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 从整体趋势来看, 可能是由于实验误差引起的. 而当质量比为 0.5:1.0 时制得样品的比饱和磁化强度高达 $29.96\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 接近于纯铁氧体的比饱和磁化强度. 说明采用该法制备磁性膨胀石墨样品, 磁性能有很大的增长空间, 可以满足应用要求. 但是当质量比为 4:1 时所得样品的磁化强度很低, 已不能满足应用要求, 所以选择制备样品的质量配比小于 4:1. 研究表明, 当可膨胀石墨和铁氧体质量比为 2:1 时, 即可达到样品吸附油污后从水中分离的要求.

3.1.2 可膨胀石墨的 pH 值对样品磁性能的影响

采用可膨胀石墨和铁氧体的质量比为 2:1、不同 pH 值的可膨胀石墨制得的各样品的磁滞回线示于图 2. 结果表明, 随着原料可膨胀石墨 pH 值的升高, 制得样品的比饱和磁化强度增大. 原因在于柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备铁氧体的反应环境要求 pH 值维持在 7~8 之间, 在溶液反应的过程中加入的可膨胀石墨的 pH 值可以略微改变反应的酸性环境, 从而影响到所制样品的磁性能.

3.1.3 膨胀时间对样品磁性能的影响

可膨胀石墨与铁氧体质量比为 2:1 时, 不同膨胀时间下烧制样品的磁滞回线示于图 3. 结果表明, 随着膨胀时间的延长, 样品的磁性增强. 由图 3 可知膨胀 120 和 180s 所得样品的磁滞回线几乎重合, 说明当膨胀时间达到 120s 后, 再增加膨胀时间, 样品的磁化强度不再增加. 原因是: 在铁氧体

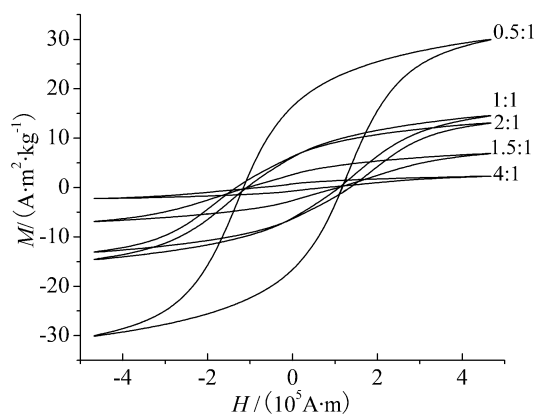


图 1 原料对比对样品磁性能的影响

Fig. 1 Effect of ingredient ratio on magnetic capability of samples

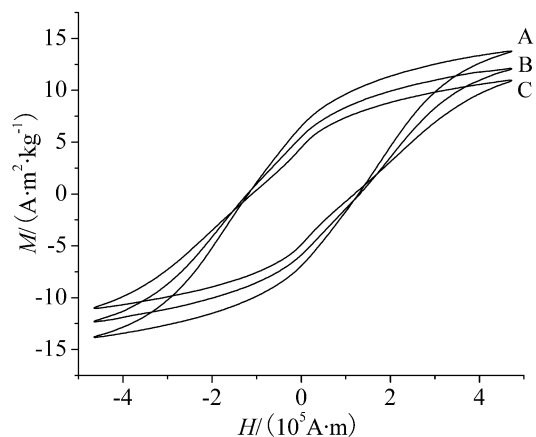


图 2 不同 pH 值可膨胀石墨制得样品的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loops of samples attained from exfoliated graphite with different pH values

A: pH=7; B: pH=5; C: pH=3

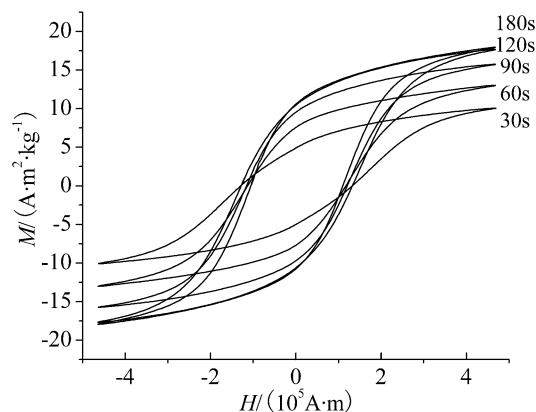


图 3 不同膨胀时间的磁性膨胀石墨的磁滞回线

Fig. 3 Hysteresis loops of magnetic exfoliated graphite attained with different expanded time

的结晶过程中, 温度升高, 结晶度提高; 高温时间延长, 结晶发育时间充分, 晶体程度提高, 导致磁畴较完整, 磁性增强. 当晶体发育充分后, 再延长高温时间, 对晶体的结晶度没有影响, 铁氧体的磁性也不再增大.

3.2 反应条件对磁性膨胀石墨吸附性能的影响

3.2.1 原料对比对样品吸附性能的影响

可膨胀石墨与铁氧体在不同配比条件下制备的磁性膨胀石墨的油吸附容量示于图 4(a), 图示表明: 随着样品中可膨胀石墨的增多, 样品的吸附容量线性增加, 但是当原料中可膨胀石墨与铁氧体的质量比达到 2:1 后, 吸附容量的增加不再显著. 原因是铁氧体有一定吸附油性能, 但膨胀石墨为主要吸油组分, 当膨胀石墨达到一定比例后, 铁氧体的质量比对样品吸附容量影响甚小, 可忽略不计. 图 4(b) 为不同原料配比的样品按纯膨胀石墨的实际量折算而得的吸附容量, 可以看出各样品的吸附容量相差很小, 说明膨胀石墨中复合铁氧体后并不影响膨胀石墨本身的吸附性能.

3.2.2 可膨胀石墨的 pH 值对样品吸附性能的影响

图 5 为当可膨胀石墨和铁氧体的质量比为 2:1 时, 不同 pH 值的可膨胀石墨原料制得样品的吸附容量. 由图 5 可知, 随着膨胀石墨 pH 值的增大, 样品的吸附容量降低. 这是因为决定样品吸附能力大小的是膨胀石墨, 而可膨胀石墨是在酸性条件下制

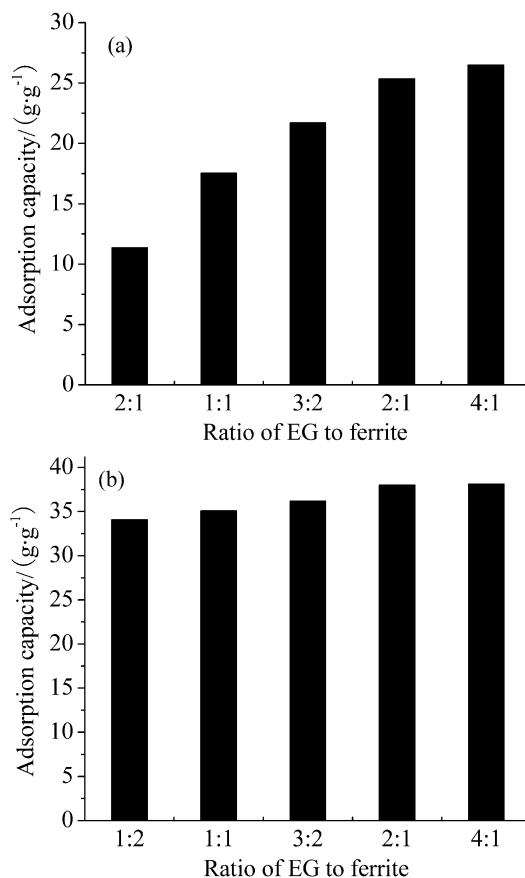


图 4 不同原料配比的磁性膨胀石墨的吸附容量

Fig. 4 The adsorption capacity of MEG samples with different ingredient ratios

(a) Adsorption capacity of samples; (b) Adsorption capacity of samples converted to equivalent pure EG

得的, 酸性环境对于膨胀石墨的吸附效果是较为有利的^[11]. 采用 pH=5 的可膨胀石墨制得的样品吸附容量仅比采用 pH=3 的可膨胀石墨的吸附容量小 2.43g, 说明 pH 值从 3 增大到 5 时, 对样品的吸附容量影响相对较小.

3.2.3 膨胀时间对样品吸附性能的影响

不同膨胀时间下制得的各样品的吸附容量示于图 6. 由图 6 得知随膨胀时间的增长, 吸附容量

总体趋势提高, 当膨胀时间少于 90s 时, 吸附容量的增加并不显著, 而当膨胀时间增加到 120s 时, 吸附容量明显增加, 大于 120s 后再延长膨胀时间, 吸附容量也不再增加. 即当膨胀时间少于 90s 时, 样品不能充分膨胀, 从而影响其吸附容量. 而当膨胀时间为 120s 时, 样品已充分膨胀, 达到最大的膨胀体积, 吸附容量达到最大值. 延长膨胀时间大于 120s, 不影响样品的膨胀体积, 吸附容量不再增加.

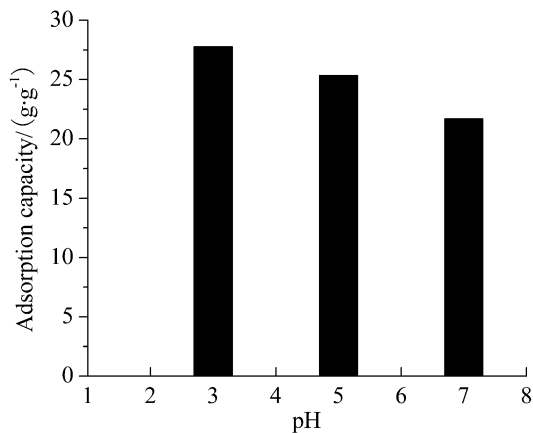


图 5 可膨胀石墨的 pH 值对磁性膨胀石墨吸附容量的影响

Fig. 5 Effect of pH value of exfoliatable graphite on adsorption capacity of magnetic EG

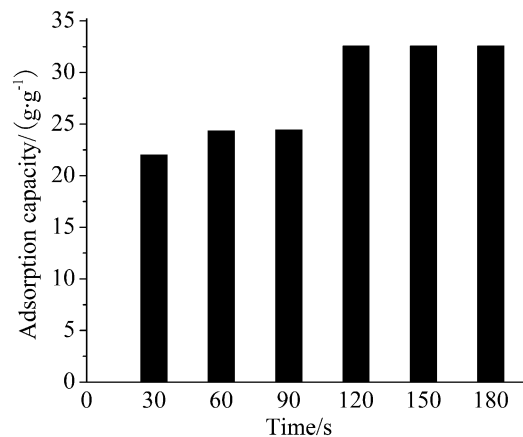


图 6 膨胀时间对磁性膨胀石墨吸附容量的影响

Fig. 6 Effect of expanded time on adsorption capacity of magnetic EG

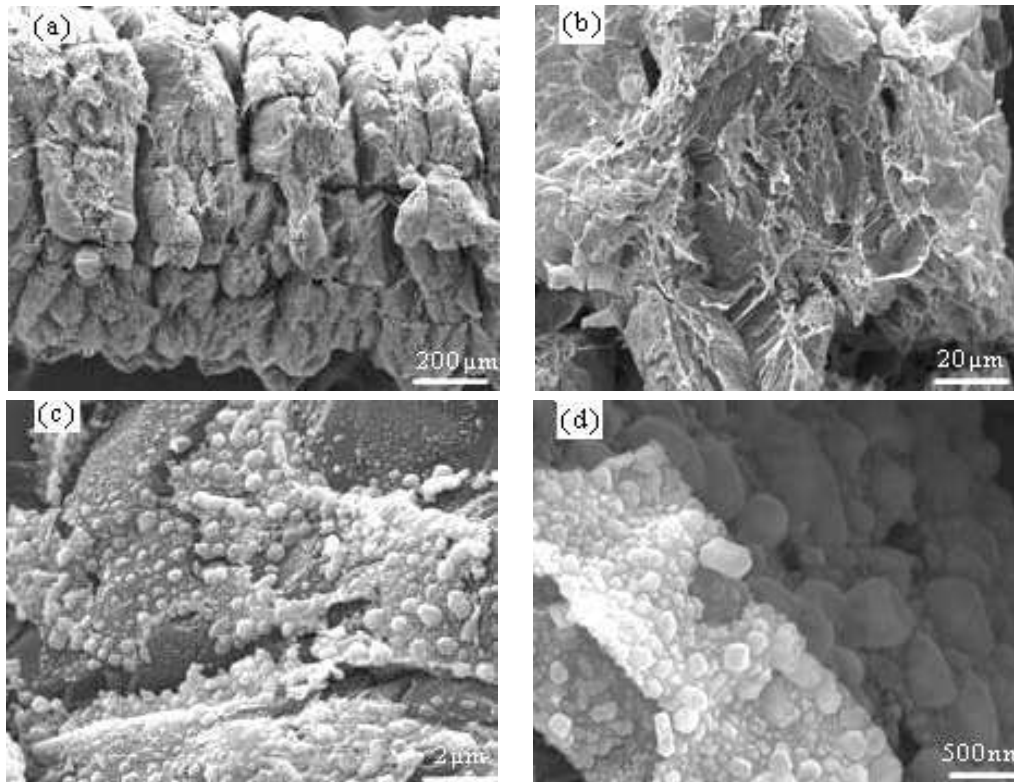


图 7 磁性膨胀石墨的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of magnetic EG

(a), (b), (c) Surface morphologies of magnetic EG with different magnifications; (d) Interlayer morphology of magnetic EG

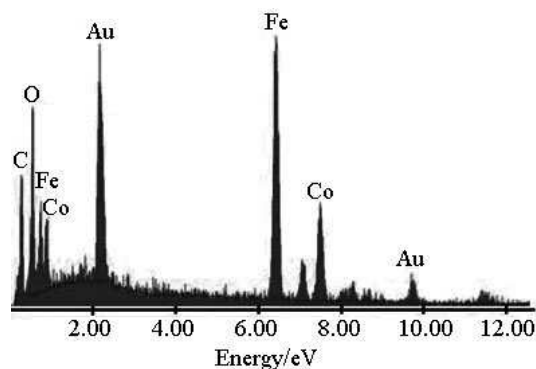


图 8 磁性膨胀石墨的 EDS 能谱图

Fig. 8 EDS spectrum of MEG

综合考虑样品的饱和磁化强度、油吸附容量与制备成本等经济因素, 磁性膨胀石墨的最佳制备工艺条件为: 可膨胀石墨: 铁氧体为 2:1(w/w), 原料可膨胀石墨的 pH=5, 在 900°C 膨胀温度下膨胀时间为 120s. 在此条件下制得的磁性膨胀石墨的饱和磁化强度与吸附容量分别为 $17.95 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $32.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.

3.3 磁性膨胀石墨的形貌和组成分析

磁性膨胀石墨的表面和层间形貌示于图 7, 样品的外观结构为蠕虫状 (如图 7(a)), 结合图 7(b) 可知在蠕虫状表面包覆有网状的颗粒物质, 包覆铁氧体并不改变膨胀石墨的外观结构. 图 7(c) 表明: 铁氧体在膨胀石墨表面均匀沉积, 颗粒大小均匀. 由图 7(d) 得知, 颗粒在层间沉积致密均匀, 颗粒大小均匀, 而且不会占据孔隙的体积, 因而对膨胀石墨的吸附性能影响不大. 原因在于柠檬酸盐凝胶体受热后逐步反应、形成铁氧体过程中, 石墨亦逐渐膨胀. 凝胶体即铺展于石墨表面. 当铁氧体形成时从液体转变为固态, 体积收缩形成网状物质, 包裹于大块膨胀石墨表面, 并且进入膨胀石墨层间, 由于包裹于外表面的铁氧体发展空间较大, 膨胀较充分, 在层间的铁氧体由于受空间限制, 结构较紧凑.

图 8 是磁性膨胀石墨的 X 射线电子能谱 (EDS) 分析图. 图像表明: 样品中除了 C 外, 还有 Fe、Co、O 等元素, 说明石墨基体上负载有钴铁氧体, 结合图 7 可以得知, 石墨表面和层间分布均匀的颗粒物质为钴铁氧体. 图 9 是磁性膨胀石墨的 XRD 图谱, 经结果分析和 PDF 卡片号查询, 可知样品中物相主要为石墨和立方晶型钴铁氧体 (CoFe_2O_4 , 卡片号为 03-0864), 进一步证明石墨表面和层间负载的颗粒物为 CoFe_2O_4 .

微观研究表明: 铁氧体沉积于膨胀石墨表面与结构层间, 颗粒形态良好, 对膨胀石墨的层间空间结构影响不大.

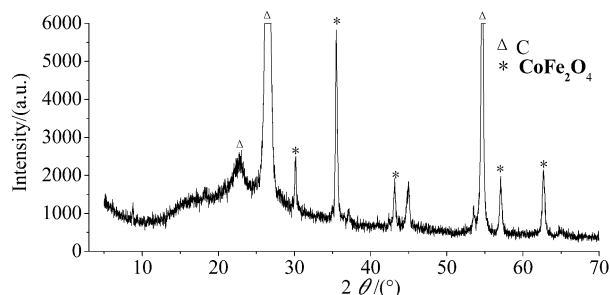


图 9 磁性膨胀石墨的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern of MEG

4 结论

1. 以硝酸铁、硝酸钴、柠檬酸和可膨胀石墨为原料, 采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备了磁性膨胀石墨. 铁氧体良好负载于膨胀石墨的表面与层间, 不改变膨胀石墨的蠕虫结构.

2. 磁性膨胀石墨的饱和磁化强度与样品中铁氧体的含量、可膨胀石墨原料的 pH 值及膨胀时间成正比, 在最佳制备条件下, 磁性膨胀石墨的饱和磁化强度为 $17.95 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

3. 磁性膨胀石墨的油吸附容量随着膨胀石墨含量的增加而增大; 随膨胀时间延长而增大并趋于定值; 在最佳制备条件下, 磁性膨胀石墨的油吸附容量为 $32.6 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$.

4. 综合磁性强度、油吸附性能及制备成本等因素, 得到最佳的制备条件为: 可膨胀石墨: 铁氧体 = 2:1(w/w), 原料可膨胀石墨的 pH=5, 在 900°C 膨胀温度下膨胀时间为 120s.

参考文献

- [1] 曹乃珍, 沈万慈, 刘英杰, 等. 炭素技术, 1996, **1**: 1-6.
- [2] Marysin I, Shelef G. Sandbank E. E P 435766. 1991.
- [3] 曹乃珍, 沈万慈, 金传波. 中国环境科学, 1997, **17** (2): 188-190.
- [4] Toyoda M, Inagaki M. *Spill Science and Technology Bulletin*, 2003, **8** (5-6): 467-474.
- [5] Toyoda M, Inagaki M. *Carbon*, 2000, **38** (2): 199-210.
- [6] Inagaki M, Suwa T. *Carbon*, 2001, **39** (6): 915-920.
- [7] Nishi Y, Iwashita N, Sawada Y, et al. *Water Research*, 2002, **36** (20): 5029-5036.
- [8] 任慧, 康飞宇, 焦清介, 等. 新型炭材料, 2006, **21** (1): 24-29.
- [9] 彭俊芳, 康飞宇, 黄正宏. 材料科学与工程, 2002, **20** (4): 469-472.
- [10] 周明善, 李澄俊, 徐铭, 等 (ZHOU Ming-Shan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (3): 509-513.
- [11] 张宝杰, 甄捷, 许霞, 等. 哈尔滨工业大学学报, 2006, **38** (4): 578-580.