

介孔氧化铁的制备与表征

薛红涛, 沈水发, 潘海波, 谢长淮

(福州大学 化学化工学院, 福州 350108)

摘要: 以氢氧化钠和三氯化铁为原料, 通过控制碱和铁盐的比例来制备铁的聚合物溶液, 然后以十二烷基硫酸钠(SDS)为模板剂制备了介孔氧化铁. 通过X射线粉末衍射、热重分析、红外光谱、氮气吸附-脱附方法对不同焙烧温度下样品的晶体结构和表面结构进行表征. 结果显示, $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比为 2.0, 焙烧温度为 450℃ 时, 样品完全转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 制备的介孔氧化铁有较大的表面积 ($146.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), BJH 平均孔径为 6.9 nm, 孔体积为 $0.27\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 所制备的介孔氧化铁有较好的热稳定性, 经 550℃ 高温焙烧表面积仍有 $110.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

关键词: 介孔氧化铁; 制备; 表征

中图分类号: O614

文献标识码: A

Preparation and Characterization of Mesoporous Iron-Oxide

XUE Hong-Tao, SHEN Shui-Fa, PAN Hai-Bo, XIE Chang-Huai

(College of Chemistry and Chemistry Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Transition metal oxides are easy to form insoluble oligomer in reaction because of complicated oxidation states, so it is difficult to obtain the desired mesoporous structure. To resolve the problem, mesoporous iron oxide was synthesized by reacting a micellar phase of sodium dodecyl sulfate (SDS) with iron polymer solution which was prepared by controlling the proportion of sodium hydroxide and ferric chloride. Crystal structure and surface structure of the mesoporous iron oxide was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform - infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analyse (TGA), Nitrogen adsorption-desorption method and so on. The results show that mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ can be obtained after calcining at 450℃ with $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ ratio of 2.0. Its surface area is $146.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, BJH average diameter is 6.9 nm, pore volume is $0.27\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The as-prepared mesoporous iron oxide has better thermal stability, it still has surface area of $110.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ after calcination at 550℃.

Key words: mesoporous iron-oxide; preparation; characterize

按照国际纯粹与应用化学学会(IUPAC)的定义^[1], 孔径在 2~50 nm 的多孔材料称为介孔材料. 这些孔大大地增加了材料的比表面积, 使其在表面吸附和催化等方面有了更为广泛的应用. 自 1992 年 Kresge 等^[2]首次报道合成了 MCM-41 二氧化硅类有序介孔材料以来, 介孔材料的合成和应用研究已成为材料领域的研究热点之一.

介孔氧化铁在吸附、催化、气敏材料、电极材料、磁性存储、染料和颜料、离子交换^[3-7]等领域有着广泛的应用. 但是, 氧化铁具有复杂的晶相, 在晶化过程中容易引起骨架坍塌, 而且反应中也容易形成各种羟

基氧化铁(如 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ 等), 使得介孔氧化铁的制备存在一定的困难. Stucky 等^[8]最早合成了介孔氧化铁, 他们以 FeCl_2 和 FeCl_3 为源物质, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OSO}_3\text{Na}$ ($n = 10, 12, 14, 16, 18$) 为表面活性剂, 通过有机无机自组装方法合成了层状介孔氧化铁. 然而在表面活性剂去除后, 这种复合物却极不稳定. 接着 Srivastava 等^[9]又以乙醇铁为无机源, 以 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)为表面活性剂, 采用声化学方法制备了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 并研究了其磁性能和光催化性能. 然而, 这些用软模板法合成的介孔氧化铁大都是无定型的, 结晶度不高, 结构的不稳定限制了它

们在催化等方面的应用. 随后, Jiao 等^[10]利用介孔硅做硬模板合成了孔壁高度有序的介孔氧化铁,并研究了其磁性能. 实验表明,用硬模板法合成的氧化铁虽然孔壁高度有序,然而模板剂要用 HF 和 NaOH 除去,并且很难除净,这极大地限制了硬模板法的应用.

本工作通过控制碱(NaOH)和铁盐的比例来制备铁的聚合物溶液,然后将铁水解后的溶液滴加到 SDS (十二烷基硫酸钠)表面活性剂水溶液中制备介孔 α -Fe₂O₃.

1 实验部分

1.1 样品的合成

按不同比例(OH⁻/Fe³⁺)将 NaOH(0.1mol/L)滴加到 FeCl₃ 水溶液(0.1mol/L)中,搅拌 12h 后,在 80℃ 水浴和剧烈搅拌下将此混合液滴加到 SDS 表面活性剂水溶液中,保持 8h. 离心分离洗涤至检验无 Cl⁻为止. 然后将样品放在烘箱中 120℃ 干燥 5h,最后在空气气氛下经两段焙烧法(250℃ 预烧 2h,然后升温到 550℃ 焙烧 5h)除去表面活性剂,即得到介孔氧化铁.

1.2 样品的表征

样品的比表面积和孔结构的测定在美国康塔公司的 Autosorb-1C-TCD 全自动比表面和孔径分布分析仪上进行,样品在 250℃ 下抽真空处理 3h,然后在液氮温度下进行 N₂ 吸附测定,用 BET 方程计算样品的比表面积,用 BJH 法计算孔容和孔径分布(脱附分支). 热重分析在美国 TA 公司的 SDTQ600 V6-1 Build 72 热分析仪上进行,氮气的流速为 100mL/min,温度扫描范围为 25~700℃,升温速率 10℃/min. 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum2000 型红外光谱仪进行红外吸收光谱表征,KBr 压片. 物相分析在荷兰 Philips 公司的 Panalytic X'pert-pro 型 X 射线粉末衍射仪上进行,Co 靶 K α 射线($\lambda = 0.1790\text{nm}$),管流 40mA,管压 40kV.

2 结果与讨论

2.1 表面积及孔径分布

不同比例($r = \text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$)制备的样品的物理吸附实验结果见表 1,从表中可以看出当 $r = 2$ 时,所制备样品的比表面积最大,达到了 214.3m²/g. 不同比例($r = \text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$)制备的样品比表面积差别很大,可能是由于溶液中 Fe³⁺ 的水解产物不同造成的. 当 $r \leq 1$ 时,溶液中的铁主要以高价的单体和二聚体的形式存在,迫使胶束相向层状相转变^[11]. 当 $r \geq 1.5$ 时,溶液中的铁主要以三聚体和聚阳离子的形式存在,这些聚

阳离子是由 24 个铁原子组成的,他们的结构类似 β -FeOOH 的结构,并带 8 个正电荷^[12]. 当 $r > 2$ 时有沉淀析出. 说明 $r = 2$ 是最佳比例,后面的实验都选取这个比例制备样品并进行表征.

图 1 是氧化铁的前驱体在 350、450、550℃ 焙烧 3h 后的低温 N₂ 吸脱附曲线,从图中可以看出所有样品的曲线形状都是 IV 型,为典型的介孔结构吸脱附等温线^[13]. 经 350、450℃ 焙烧的样品在相对压力为 0.4~0.8 时出现滞后环,经 550℃ 焙烧的样品在相对压力为 0.6~0.9 时出现滞后环,这些滞后环的出现是由于有很多介孔的存在而产生了毛细管凝聚现象^[14]. 根据 IUPAC 的分类,该滞后环为 H₂ 型,是典型的“墨水瓶”形状的孔,但后来有学者认为这种分类过于简单化,孔道的网络作用也应该考虑^[13]. 随着处理温度的升高,吸附-脱附等温线中的滞后环移向较高相对压力的区域,且滞后环的面积也慢慢的减小. 这暗示着样品孔体积的降低和平均孔径的增大(见表 2 和图 2).

图 2 是氧化铁的前驱体在 350、450、550℃ 焙烧 3h 后的孔径分布图. 从图中可以看出焙烧温度对氧化铁的介孔孔径分布曲线有着显著影响,随着焙烧温度的升高,孔径分布范围宽化,平均孔径也从

表 1 不同(OH⁻/Fe³⁺)摩尔比制备的样品在不同焙烧温度下的表面积
Table 1 Surface area of samples with different molar ratios of OH⁻ to Fe³⁺ calcined at different temperatures

OH ⁻ /Fe ³⁺	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)		
	350℃	450℃	550℃
0.5	80.7	57.6	19.7
1.0	103.2	75.3	23.5
1.5	137.2	94.8	60.7
2.0	214.3	146.5	110.2
2.5	113.2	80.1	35.6

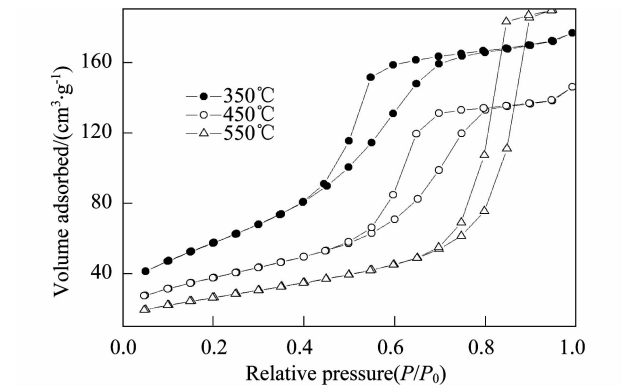


图 1 不同温度焙烧的样品的 N₂ 吸脱附曲线
Fig. 1 N₂ adsorption and desorption isotherms of the samples calcined at different temperatures

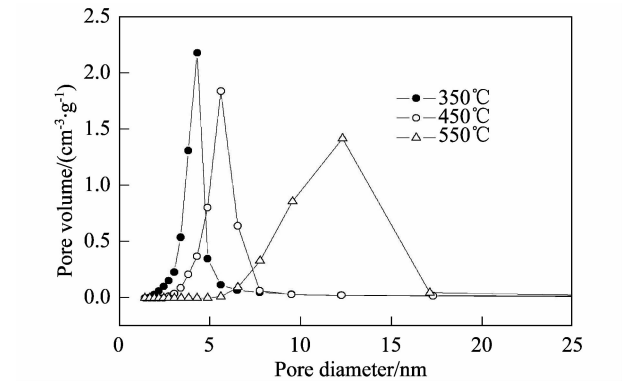


图2 不同温度焙烧的样品的孔径分布图

Fig.2 Pore size distribution of the samples calcined at different temperatures

表2 不同焙烧温度下的氧化铁样品的物理吸附数据			
Table 2 Physical adsorption data of iron-oxide samples calcined at different temperatures			
Calcined temperature/°C	350	450	550
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	214.3	146.5	110.2
Pore size/nm	5.1	6.9	13.2
Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.309	0.271	0.256
Porosity/%	44.0	40.8	39.8

5.1nm增加到了13.2nm. 有两个原因导致了孔径的增大和表面积及孔容的减小(见表2). 首先,小孔在热处理的过程中要比大孔承受更大的压力,所以在热处理的过程中,较小的孔更容易坍塌. 其次,由于焙烧温度的升高,晶粒的晶化程度好,单个晶粒的尺寸变大. 所以大的晶粒之间的团聚就可以形成较大的孔.

2.2 热分析

图3为Fe₂O₃前驱体在25~700℃范围内的TGA曲线. TG曲线分为三个阶段,第一阶段是从室温到150℃,此阶段失重最大,失重率为50%左右,这是由于物理吸附水脱附释放引起的;其次是从150℃到350℃,失重率为15%左右,这一阶段的失重主要是模板剂SDS的分解和结晶水的脱除引起的,第三阶段从350℃到450℃,失重率为7%,可能是因为发生了FeOOH向α-Fe₂O₃的晶相转变失水造成的. 后面的红外和XRD分析进一步证明了此推断. 450℃以后TG曲线趋于稳定,表明样品中的模板剂在450℃已基本完全脱除. 从TG曲线看出,可以选取250、450℃两个温度对样品进行焙烧,先把样品在250℃焙烧2h,然后升温到450℃焙烧5h,采取两段焙烧法不仅可以把模板剂几乎完全除去,而且对介孔网络结构的有序性和完整性的破坏也较小^[14],Fe₂O₃的晶型也会因此更加完整.

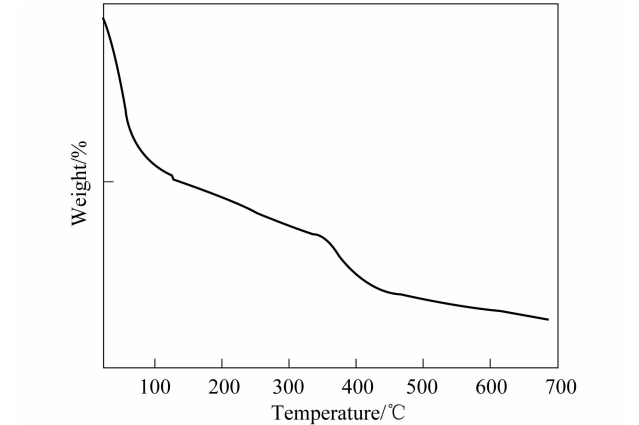


图3 Fe₂O₃前驱体的TGA曲线

Fig.3 TGA curve of as-prepared iron-oxide precursor

2.3 红外分析

图4为Fe₂O₃前驱体及其在不同温度焙烧后的样品的红外光谱图. 由图可以看出所有样品在3335cm⁻¹左右都有一个较宽的峰,在1630cm⁻¹左右也有一个较强的峰,这两个峰归属于物理吸附水的—OH伸缩振动和弯曲振动峰. Fe₂O₃前驱体在2850、2920和1450cm⁻¹处有较强的吸收峰,归属于模板剂SDS中—CH₂—的伸缩振动及—CH₃的伸缩振动,焙烧温度达到350℃后这些峰消失了,说明样品经350℃后已基本把模板剂除去,与热重分析结果相符合. 1000~1200cm⁻¹的峰归属为—OSO₃⁻的特征吸收峰. 400~600cm⁻¹为Fe—O伸缩振动峰.

2.4 XRD分析

图5为Fe₂O₃前驱体不同焙烧温度下的小角(a)和广角(b)XRD图谱. 由图5(a)可以看出,不同焙烧温度下的样品在1°左右都有一个衍射峰,说明合成的介孔Fe₂O₃的孔道具有一定的有序性^[15]. 随温度升高峰强逐渐减弱是由孔的部分坍塌造成的. 图5(b)中350℃焙烧的样品对应的是FeOOH的晶相(JCPDS卡号01-0662). 450、550℃焙烧的样品对应的是赤铁矿α-Fe₂O₃的斜方六面体晶相(JCPDS卡号33-0664).

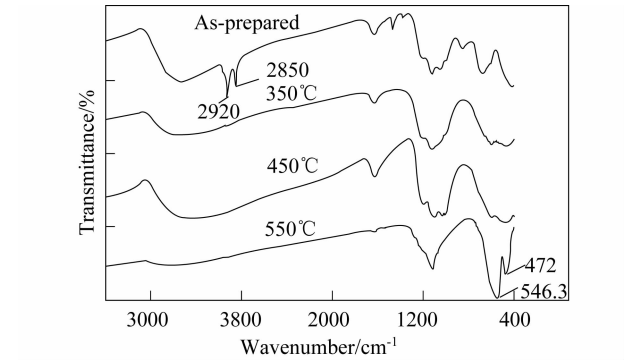


图4 氧化铁前驱体和不同温度焙烧后的样品的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the samples calcined at different temperatures

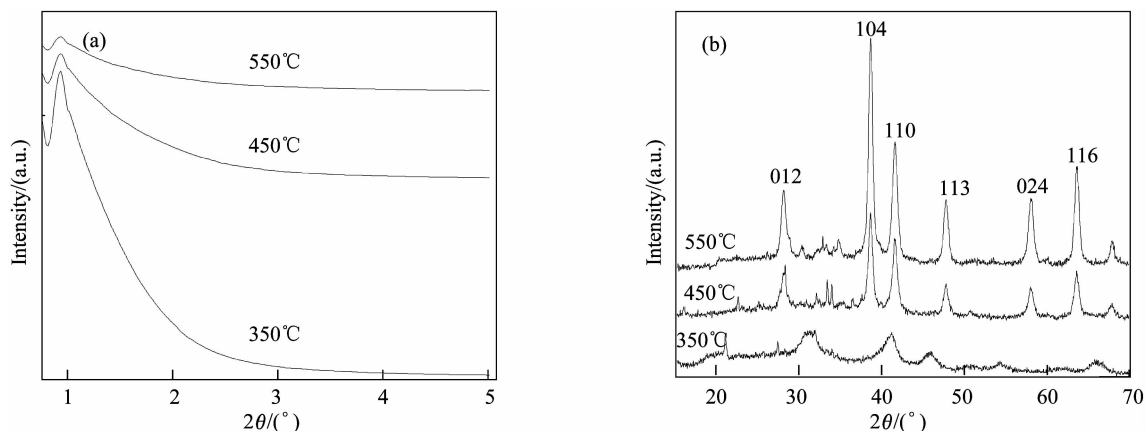


图5 不同温度下焙烧样品的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of the samples calcined at different temperatures

(a) Low angle; (b) Wide angle

说明在350~450℃发生了 FeOOH 向 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶相转变. 热重TG曲线在350~450℃的失重与此相符合(见图3). 基于红外、热重和XRD分析结果, 选取450℃为样品的最佳焙烧温度.

3 结论

通过控制碱和铁盐的比例来控制铁盐的水解, 获得铁的聚合物溶液, 然后以十二烷基硫酸钠(SDS)为模板剂制备出介孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 采用两段焙烧法去除表面活性剂, 对孔结构的有序性和完整性破坏较小. 当 $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比为2.0时制备的介孔氧化铁有较窄的孔径分布和最大的比表面积, 同时用该比例制备的介孔氧化铁具有较好的结晶性, 有望在催化和气敏方面得到广泛的应用.

参考文献:

- [1] Muller P. *Pure & App. Chem.*, 1972, **31**(4): 578-638.
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, 1992, **359**(6397): 710-712.
- [3] Kim D K, Zhang Y, Kao K V, et al. *Scr. Mater.*, 2001, **44**(8): 1713-1717.
- [4] Leslie-Pelecky D L, Rieke R D. *Chem. Mater.*, 1996, **8**(8): 1770-1783.
- [5] Feldmann C. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(17): 1301-1308.
- [6] Jiao F, Yue B, Zhao D Y, et al. *Chem. Lett.*, 2003, **32**(8): 770-773.
- [7] Korotcenkov G. *Sensors and Actuators B*, 2005, **107**(1): 209-232.
- [8] Tolbert S H, Sieger P, Stucky G D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(37): 8652-8661.
- [9] Srivastava D N, Perkas N, Gedanken A, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(8): 1878-1883.
- [10] Jiao F, Jumas J C, Womes M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(39): 12905-12909.
- [11] Michot Laurent J, Mathieu Caroline, Bouquet Edith, et al. *C. R. Acad. Sci.*, 1998, **1**(3): 167-174.
- [12] Bottero J Y, Manceau A, Villeras F. *Langmuir*, 1994, **10**(1): 316-319.
- [13] Sing K S W, Everett D H, Moscou L, et al. *Pure & App. Chem.*, 1985, **57**(4): 603-619.
- [14] He J, Yang X B, Duan X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **77**(1): 270-275.
- [15] Kong Ai G, Wang Haiwen, Li Jiang, et al. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(6-7): 943-945.