

# 磁性凹凸棒土的原位制备与表征

韩 帅,李光进,李 娜,严世强

(兰州大学化学化工学院,甘肃 兰州 730000)

**摘要:**采用原位合成法制备磁性凹凸棒土。通过正交试验,研究了制备过程中反应温度、反应时间、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度以及热处理温度对产品磁性能的影响,结果表明影响产品磁性能的主次顺序为反应温度 > 反应时间 > 体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度 > 灼烧温度;并得到优化的制备工艺条件为:反应温度  $80^\circ\text{C}$ ,反应时间 60 min,体系中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度  $0.05\text{ mol/L}$ ,灼烧温度  $300^\circ\text{C}$ 。

**关键词:**磁性凹凸棒土;原位合成法;磁性能;正交试验;制备;表征

中图分类号:TQ050.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)10-0046-03

## *In-Situ* preparation and characterization of magnetic attapulgite

HAN Shuai, LI Guang-jin, LI Na, YAN Shi-qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Magnetic attapulgite is prepared by in-situ synthesis. The factors which affect the magnetic performance in the preparation process are optimized by orthogonal design, such as reaction temperature, reaction time,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration and the calcination temperature of activation treatment. The results show that the major and minor factors affecting the magnetic performance of the product are reaction temperature > reaction time >  $\text{Fe}^{2+}$  concentration > calcination temperature of activation treatment. And the optimized preparation conditions are reaction temperature of  $80^\circ\text{C}$ , reaction time of 60 min,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of  $0.05\text{ mol/L}$ , calcination temperature of  $300^\circ\text{C}$ .

**Key words:** magnetic attapulgite; in-situ synthesis; magnetic performance; orthogonal design; preparation; characterization

凹凸棒土属于天然矿物纳米材料<sup>[1]</sup>,具有良好的吸附、脱色、离子交换、热稳定、造浆和高温相变等性能,可广泛应用于石油、化工、环保和医药等领域<sup>[2-3]</sup>。近年来,研究人员尝试将一些黏土矿物赋予磁性能,制备磁性复合材料<sup>[4-6]</sup>。该种材料可在保持黏土原有优异性能的同时,兼具可磁性分离、磁性靶向等特征,在废水处理、矿物加工、工业催化、临床医学等领域显示出了广阔的应用前景。对于磁性复合材料或组装体的制备,相对溶胶-凝胶法、机械法等,原位合成法具有工艺简单、易控制、成本低等优点<sup>[7]</sup>。笔者即采用原位合成法在凹凸棒土的表面直接生成纳米磁性颗粒,制备磁性凹凸棒土复合材料,并以样品的磁化率为指标对制备工艺参数进行优化。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

氯化铁、氯化亚铁和氨水,均为分析纯;凹凸棒土产自甘肃临泽。日本 Rigaku D/Max -2400 型 X 射线衍射仪(XRD);日本岛津 IL-270 红外光谱仪(IR);日本 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM);

德国 Lake Shore -735 振动样品磁强计(VSM)。

### 1.2 实验过程

将凹凸棒土矿粉和去离子水按质量比 1.0:6.5 加料,搅拌 30 min,静置 24 h。然后再搅拌 15 min,并加去离子水配制成凹凸棒土矿粉与水质量比 1:10 的料液,继续搅拌 10 min,再静置 4 h。取出上层清液用于下次配制料液,弃去下层沙土,取出中层精土,在烘箱中  $100^\circ\text{C}$  下干燥,粉碎,过 200 目分样筛制得提纯凹凸棒土。

在氮气保护下,按照  $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=3:5$  和复合率为 20% 称取适量的铁盐,溶解于一定量的蒸馏水中。称取 2 g 提纯凹凸棒土加入配制好的铁离子混合溶液中,并在恒温条件下强烈搅拌 10 min。随后逐滴快速加入  $8\text{ mol/L}$  氨水溶液,使混合液的 pH 保持在 11~12。为了促进反应,保持恒温水浴 30 min 并继续进行恒速搅拌。反应达到规定时间后,用磁铁将生成的磁性凹凸棒土从悬浮液中分离出来,分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次,再置于  $60^\circ\text{C}$  干燥箱中干燥 3 h 后放入干燥器。

为增加磁性颗粒与黏土矿物的结合强度,将原位制备的磁性凹凸棒土置于马弗炉中,按设定

收稿日期:2010-06-03

作者简介:韩帅(1984-),男,硕士生;严世强(1957-),女,大学,教授,硕士生导师,主要从事精细化工方面的研究,通讯联系人,0931-8913623,ysquse@yahoo.cn。

温度活化处理 1 h。

### 1.3 正交试验

在探索性实验研究的基础上,按照  $L_9(3^4)$  正交表,采用正交试验法设计了原位制备磁性凹凸棒土的 4 因素 3 水平的试验方案。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验结果与分析

**反应温度:**升高温度有利于加速反应。但如果温度过高,会使合成出的磁性粒子粒径增大,不易在凹凸棒土表面附着成核,导致产品的磁性能下降。

**反应时间:**一定温度下延长反应时间有利于反应的充分进行,提高产品的磁性能,但从节约能源角度,需要选择合适的反应时间。

**体系中  $Fe^{2+}$  浓度:**反应体系中  $Fe^{2+}$  浓度较低时,生成的磁性粒子( $Fe_3O_4$ )相对较少,凹凸棒土晶表面会有较多的空间供磁性粒子沉淀成核,所以随着  $Fe^{2+}$  浓度升高,产品的磁性能会相应地增强。但  $Fe^{2+}$  浓度过高时,会产生过多的磁性粒子而发生粒子团聚,使产品出现凹凸棒土与磁性粒子两相的物理混合。

**灼烧温度:**灼烧会使凹凸棒土中含有的吸附水( $H_2O^-$ )、沸石水( $H_2O^+$ )、结合水( $OH_2$ )和结构水(OH)等在不同温度下分别逸出,使凹凸棒土比表面积增加,产品的磁性能提高。但加热到一定温度时,会导致凹凸棒土的孔道发生折叠,比表面积缩小<sup>[8]</sup>,从而不利于产品的吸附、脱色等性能。

各因素与水平的具体选择见表 1。

表 1 正交试验法设计原位制备磁性凹凸棒土的因素水平表

水平	因素			
	反应温度/ ℃	时间/ min	体系中 $Fe^{2+}$ 浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	灼烧温度/ ℃
1	40	20	0.01	150
2	60	40	0.03	300
3	80	60	0.05	500

正交优化设计的试验结果见表 2。根据极差  $R$  的大小可以看出在各因素选定的范围内,影响产品磁化率的各因素主次关系依次为反应温度 > 反应时间 > 体系中  $Fe^{2+}$  浓度 > 灼烧温度。另外考虑到灼烧温度过高会对产品的比表面积造成负面影响,并且该因素对产品磁性能的影响较小,灼烧温度选定为  $300^\circ C$ 。结合各因素的均值  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_3$  大小比

较可知,原位合成法制备磁性凹凸棒土的优化实验条件为反应温度  $80^\circ C$ ,反应时间 60 min,体系中  $Fe^{2+}$  浓度  $0.05 mol/L$ ,灼烧温度  $300^\circ C$ 。

表 2 原位制备磁性凹凸棒土的正交试验结果

实验号	反应温度/℃	时间/min	体系中 $Fe^{2+}$ 浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	灼烧温度/℃	磁化率/ $emu \cdot g^{-1}$
1	1	1	1	1	5.186
2	1	2	2	2	5.244
3	1	3	3	3	11.659
4	2	1	2	3	9.684
5	2	2	3	1	10.525
6	2	3	1	2	10.940
7	3	1	3	2	13.032
8	3	2	1	3	12.513
9	3	3	2	1	13.050
均值 $K_1$	7.363	9.300	9.546	9.587	
均值 $K_2$	10.383	9.427	9.326	9.739	
均值 $K_3$	12.865	11.883	11.739	11.285	
极差 $R$	5.502	2.583	2.413	1.698	$T = 10.204$

在选定的最优条件下进行重复验证实验,并对最终的产品进行表征与分析。

### 2.2 磁性能 VSM 分析

图 1 是在最优条件下所制得磁性凹凸棒土的室温磁化曲线,由磁化曲线计算可得,该磁性凹凸棒土矫顽力为 980e,饱和磁化强度为  $14.35 emu/g$ ,这样的磁性意味着在选择了适宜的外加磁场和磁场梯度下,磁性凹凸棒土能较易与作用体系分离,并可表现出良好的靶向性能,因而具有一定的实用价值。

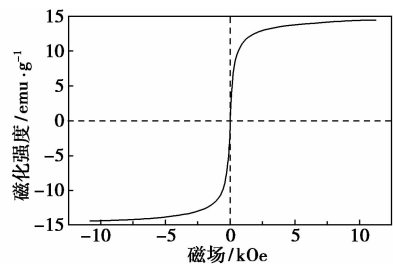


图 1 磁性凹凸棒土的室温磁化曲线

### 2.3 XRD 分析

图 2(a)是提纯凹凸棒土的 XRD 谱图。提纯凹凸棒土的成分以凹凸棒为主,仍含有少量的石英和伊利石等杂质矿物。所制磁性凹凸棒土的 XRD 谱

图见图2(b),通过与图2(a)比较可知,衍射峰的位置没有发生明显改变,但图中出现了 $2\theta$ 为 $30.2^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $57.2^\circ$ 这4个峰,它们代表 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。而铁的氧化物主要包括4种,分别为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Mn)、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Mh)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (H)和 $\text{FeO}(\text{OH})$ ,其中只有 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有磁性<sup>[9]</sup>,这正是磁性凹凸棒土具有磁性的原因。

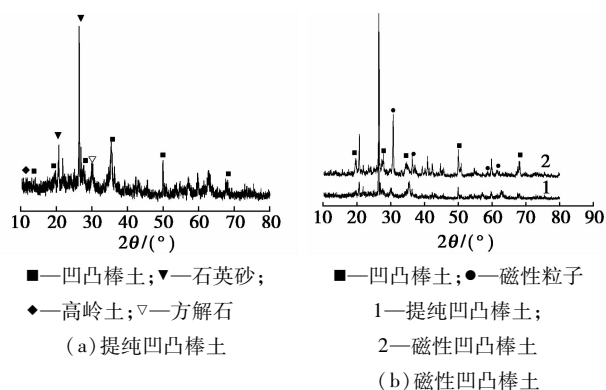


图2 提纯凹凸棒土和磁性凹凸棒土的XRD谱图

## 2.4 红外光谱分析

现将合成的磁性凹凸棒土复合材料进行红外光谱分析,其结果见图3。从图3可以看出,由于加入的纳米磁性微粒在 $618\text{ cm}^{-1}$ 的Fe—O伸缩振动峰的强度太弱,被较强的凹凸棒土伸缩振动峰所掩盖,因而,磁性凹凸棒土复合材料的红外光谱图与凹凸棒土的谱图类似。

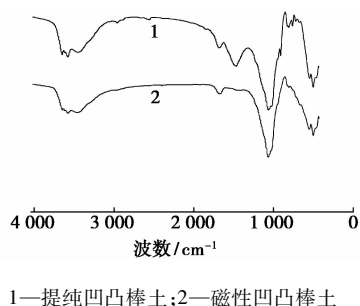


图3 提纯凹凸棒土和磁性凹凸棒土的红外光谱图

## 2.5 SEM分析

提纯凹凸棒土和磁性凹凸棒土的SEM形貌如图4所示,从图4(a)可以看出,提纯凹凸棒土晶体颗粒呈针状或纤维状,而图4(b)显示磁性凹凸棒土表面非均匀地附着了铁氧化物的细小颗粒,即磁性粒子是以包覆的形式负载在凹凸棒土颗粒表面。

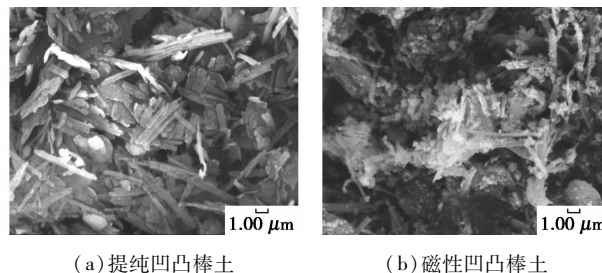


图4 提纯凹凸棒土和磁性凹凸棒土的TEM照片

## 3 结语

采用原位合成法制备磁性凹凸棒土,并通过正交试验,得出影响产品磁化率的主次顺序为反应温度>反应时间>体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度>灼烧温度;并得到优化的制备工艺条件为:反应温度 $80^\circ\text{C}$ ,反应时间60 min,体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度 $0.05\text{ mol/L}$ ,灼烧温度 $300^\circ\text{C}$ 。相关表征表明,磁性粒子为 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 或 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,并以包覆的形式非均匀地附着在凹凸棒土晶粒表面,所制备的磁性凹凸棒土饱和磁化强度为 $14.35\text{ emu/g}$ ,矫顽力为 $98\text{ Oe}$ ,在环保、矿物加工等领域具有一定的实用价值。

## 参考文献

- [1] 陈天虎. 苏皖凹凸棒粘土纳米尺度矿物学及地球化学[D]. 安徽:合肥工业大学,2003.
- [2] Aguzzi C, Cerezo P, Viseras C, et al. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations[J]. Clay Sci, 2007, 36: 22-36.
- [3] 马玉恒,方卫民,马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报,2006,20:43-46.
- [4] Chen H, Wang A Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay[J]. Colloid and Interface Science, 2007, 307(2): 309-316.
- [5] Galindo C, Vicente J, Ramos M M, et al. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-overed clay particles[J]. Langmuir, 2005, 21: 4410-4419.
- [6] Liu Yushan, Liu Peng, Su Zhixing, et al. Attapulgite- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles via co-precipitation technique[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2020-2025.
- [7] 陶可, 窦红静, 孙康. 铁的氧化物纳米颗粒及其组装体的化学制备[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1460-1466.
- [8] Kuang Wenxing, Fucey G A, Dettliier C. Dehydration and rehydration of palygorskite and the influence of water on the nanoporous[J]. Clay Mineral, 2004, 52(5): 635-642.
- [9] Oliveira L C A, Rios R V R A, Fabris J D, et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. Applied Clay Science, 2003, 22: 169-177. ■