

DOI:10.12119/j.yhyj.202003012

Fe₃O₄/Mg(OH)₂复合材料的制备及形貌控制

韩文生^{1,2,3},李丽娟^{1,2},宋富根^{1,2},时东^{1,2},张禹泽^{1,2,3},李娜^{1,2,3},郭凡^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心,青海西宁 810008;

3 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:通过种子沉积法制备出 Fe₃O₄/Mg(OH)₂复合材料并进行 XRD、SEM 测试分析。探究了氨水的浓度与加入速度、搅拌速度及等因素对磁性复合材料形貌的影响。氨水浓度与注入速度的降低,对氢氧化镁基体形貌的影响是相同的,但要使合成磁性复合材料形貌和四氧化三铁粒子在氢氧化镁中分散性均匀,应控制氨水浓度($\omega = 2.5\%$)或加入速度在一个合理的较低值。

关键词:磁性复合材料;形貌控制;氢氧化镁;花状复合材料

中图分类号:TQ129

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2020)03-0093-06

我国是镁资源大国,镁资源分布广、类型全,既有丰富的固体含镁矿物,如白云石、菱镁石、水镁石、滑石和蛇纹石等,又有丰富的液体含镁矿物,如盐湖卤水、地下卤水和海水等。根据当前世界镁工业对液体含镁矿物的开发情况来看,所用原料主要以盐湖卤水为主。我国的盐湖镁资源尤为丰富,主要分布在西部地区的青海、内蒙、新疆、西藏,此外还有地处华北地区的山西。青海盐湖镁资源以储量大、品位高为著称,柴达木盐湖镁资源总储量 60.0×10^8 t(氯化镁 48.1×10^8 t、硫酸镁 17.2×10^8 t),位居世界第一,占全国镁盐储量的 74%^[1]。青海盐湖含有巨大的镁资源一直作为提钾的副产物被排放,镁资源利用率只有 2% 左右,大量的镁资源排放对盐湖的组成与环境造成了严重影响。因此,如何高效利用副产的镁资源开发及高附加值镁基产品,是亟待解决的科学技术问题。

随着我国西部开发和盐湖战略的实施,使得越来越多的镁基化合物被开发出来。目前盐湖镁资源开发的产品主要有金属镁、镁合金、氯化镁、

硫酸镁、氢氧化镁、镁质建筑材料、镁质能源材料等等,其中氢氧化镁是镁基化合物产品中重要部分。氢氧化镁因具有阻燃、消烟、阻滴、填充等多种功能被用作无机阻燃材料,同时也是一种绿色环保的多功能材料,已经被广泛地应用到不同的领域之中。主要包括阻燃剂(阻燃高分子材料、电线电缆的绝缘与护套材料、电子电器产品、建筑材料等领域)^[2-6]、废水处理^[7-9]、纸保存^[10]、抗菌剂^[11-13]、药物^[14]、能源^[15-16]等。在应用到废水处理和重金属脱除的过程中,普通氢氧化镁对于重金属离子的移除效率不高以及处理后氢氧化镁的分离具有一定的困难,使其应用受到一定的局限性。因此急需探索出一种新型的镁基磁性复合材料进一步拓宽氢氧化镁的应用领域以及提高镁资源的利用率。

目前,在氢氧化镁移除水中重金属离子之后在采取固液分离的过程中,废水中的杂质容易和氢氧化镁混合在一起,使处理重金属离子后移除剂的进一步分离与回收再利用带来困难。因此,本文合成了一种新型的磁性氢氧化镁复合材料。

收稿日期:2018-11-04;修回日期:2018-11-12

基金项目:青海省科技计划项目(2016-GX-145);江苏省宜兴市重点研发项目(YGB2017004)

作者简介:韩文生(1994-),男,硕士研究生,研究方向:氢氧化镁合成及应用。Email:wshan@foxmail.com。

通信作者:李丽娟(1962-),女,研究员,研究方向:盐湖盐矿资源分离提取与为纳米材料等。Email:lilj@isl.ac.cn;584231926@qq.com。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，乙酸钠(CH_3COONa)，乙二醇(DG)，聚乙二醇(PEG)，七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，氨水($\omega = 25\% \sim 28\%$)。

1.2 复合材料实验方法

复合材料的制备通过较为简单的沉淀法^[17]制备。逐步地将粒径约 150 nm 的 Fe_3O_4 质量比与体积比以 1:10 (mg:mL) 分散在一定浓度的氨水中,超声 30 min 作为悬浮液 A,取 20 mL MgSO_4 溶液与 0.148 g 聚乙二醇加入到三口烧瓶中,搅拌 15 min 作为溶液 B。先将三口烧瓶放入水浴锅中升温至 60 °C 后持续十分钟并以一定速度搅拌,然后将悬浮液 A 以一定速度注入三口烧瓶中。注入完 A 后,陈化 30 min。

1.3 样品表征

复合材料的物象结构通过荷兰帕纳科公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)来表征, 2θ 在 5° ~ 85° 进行连续步进式扫描。步进速度为 0.34 °/min。使用英国牛津仪器公司的 JSM - 5610LV/INCA 型的扫描电子显微镜(SEM)来观察复合材料的尺寸分布及形貌。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 为种子沉积法制备出的样品的 XRD 谱图。通过与氢氧化镁标准卡片(JCPDS:44 - 1482)和四氧化三铁标准卡片(JCPDS:01 - 072 - 2303)对比,可以在制备得到样品的 XRD 谱图发现, 2θ 在 18.53°、32.88°、37.94°、50.84° 和 58.68° 位置出现的特征衍射峰分别对应于氢氧化镁(001)、(100)、(101)、(102)、(110)晶面,而其 2θ 在 30.06°、35.413° 出现的特征衍射峰则分别对应于四氧化三铁(220)、(311)晶面,且无其他杂质峰出现,说明合成的磁性复合材料仅由

氢氧化镁和四氧化三铁复合而成,并无其他杂质。

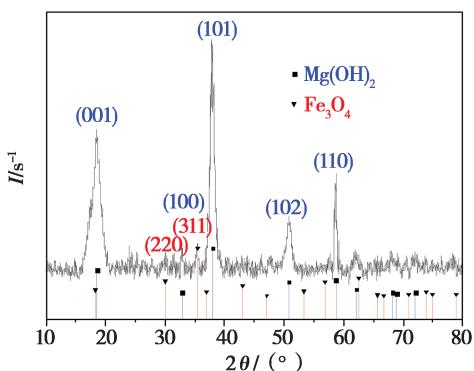


图 1 样品 XRD 谱图

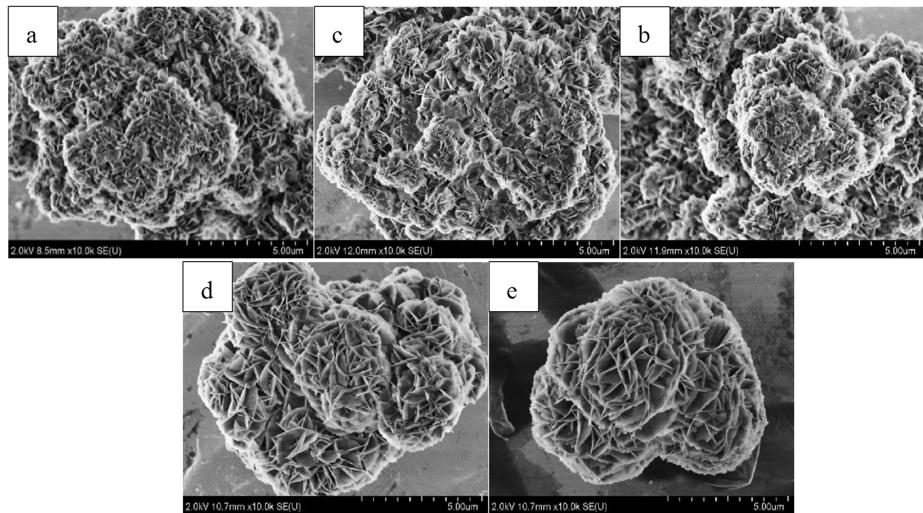
Fig. 1 The XRD pattern of the sample

2.2 氨水浓度的影响

探究种子沉积法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 磁性复合材料使用不同浓度的氨水对其形貌的影响,结果如图 2 所示。随着氨水浓度的降低(质量分数由 12.5% 到 1.25%),可以看到磁性复合材料的尺寸逐渐增大。氨水浓度为 $\omega = 12.5\%$ 时,SEM 图中磁性复合材料尺寸分布大概为 2 ~ 3.5 μm;氨水浓度为 $\omega = 1.25\%$ 时,SEM 图中磁性复合材料尺寸分布大概为 3 ~ 6 μm。其中,磁性复合材料的尺寸大小主要取决于组成花状结构的氢氧化镁片的大小。在沉淀的过程中,当氨水浓度较高时,氢氧化镁过饱和度较大,结晶时产生晶核较多、生长速度也较快。因此,氨水浓度较高时,磁性复合材料中氢氧化镁片的尺寸相对氨水浓度较低时要小,氢氧化镁因结晶较快,容易产生晶体缺陷而使晶体结构相对不够规整。

反之,当氨水浓度低时,氢氧化镁过饱和度较低,产生晶核较少,氢氧化镁的结晶速度也较慢、宏观表观即为磁性复合材料中氢氧化镁片的尺寸相对高浓度时要大,且晶体形貌较规整。同时,氨水浓度较高时,氢氧化镁结晶晶粒较多,结晶速度较快导致结晶的片状氢氧化镁不能及时进行有序的自组装,使得氢氧化镁堆叠时比较混乱,组装成的磁性复合材料尺寸较小。因此,氨水浓度较高时,磁性复合材料形貌结构规整度较差,且会在表面粘附很多没有有序组装的氢氧化镁单晶片,而氨水浓度较低时生成的磁性复合材料因自组装较有序而表现出形貌较规整,尺寸较大,单独氢氧化

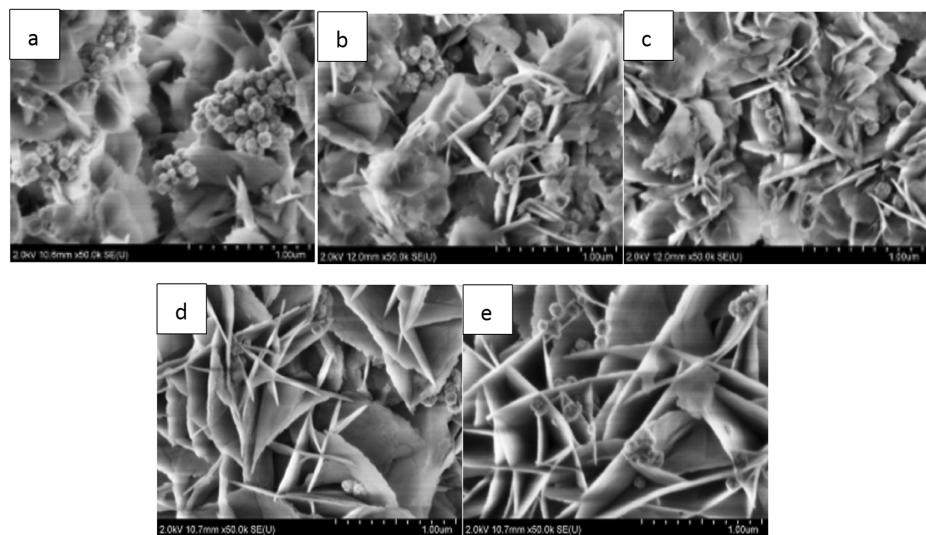
镁晶片粘附较少的特点。



(a) $\omega = 12.5\%$; (b) $\omega = 10\%$; (c) $\omega = 7.5\%$; (d) $\omega = 2.5\%$; (e) $\omega = 1.25\%$

图2 使用不同氨水浓度下的低倍率SEM测试

Fig. 2 The SEM images of composites with different concentration of ammonium hydroxide



(a) $\omega = 12.5\%$; (b) $\omega = 10\%$; (c) $\omega = 7.5\%$; (d) $\omega = 2.5\%$; (e) $\omega = 1.25\%$

图3 使用不同氨水浓度下的高倍率SEM测试

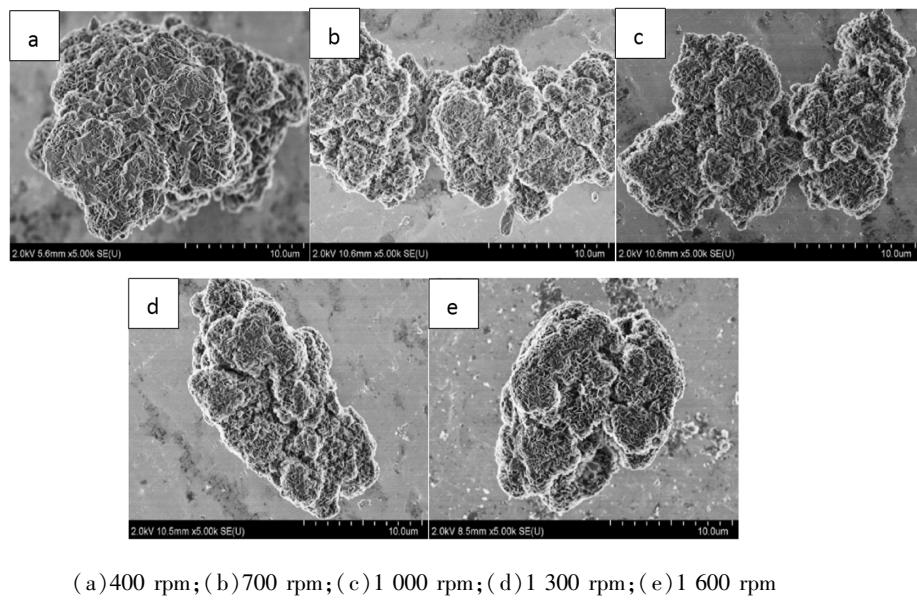
Fig. 3 The SEM images of composites with different concentration of ammonium hydroxide

从图3(a)到(e)中的嵌入的高分辨率的SEM图中,可以观察不同浓度氨水制备的磁性复合材料中四氧化三铁在花状氢氧化镁基体中的分布情况。从图3中(a)、(b)、(c)、(e)中可以看到,大量裸露的四氧化三铁粒子分布在氢氧化镁表面。图(a)、(b)和(c)中的现象可能是因为氢氧化镁结晶太快,四氧化三铁粒子无法及时分散到磁性复合材料内部所致,同时因为氨水高浓度

时堆叠的花状氢氧化镁的晶片较小,无法对四氧化三铁粒子进行很好的束缚,且氢氧化镁晶片间作用力又强于其与四氧化三铁的作用,所以才会使得四氧化三铁粒子不均匀出现在复合材料表面。而图(d)中的现象主要是因为氨水浓度低,氢氧化镁晶片的生长速度较慢,规整度较好,层片间作用力较强,自组装时间较充分且规整度较好,从而四氧化三铁粒子均匀并最终附着在花状氢氧

化镁的表面。而图 3 中(e)也出现了部分四氧化三铁裸露可能是氨水浓度过低导致了氢氧化镁的

结晶生长速度过慢没有将四氧化三铁固定在氢氧化镁内部。



(a) 400 rpm; (b) 700 rpm; (c) 1 000 rpm; (d) 1 300 rpm; (e) 1 600 rpm

图 4 不同搅拌速度下 SEM 测试

Fig. 4 The SEM image of composites with different stirring rate

2.3 搅拌速度的影响

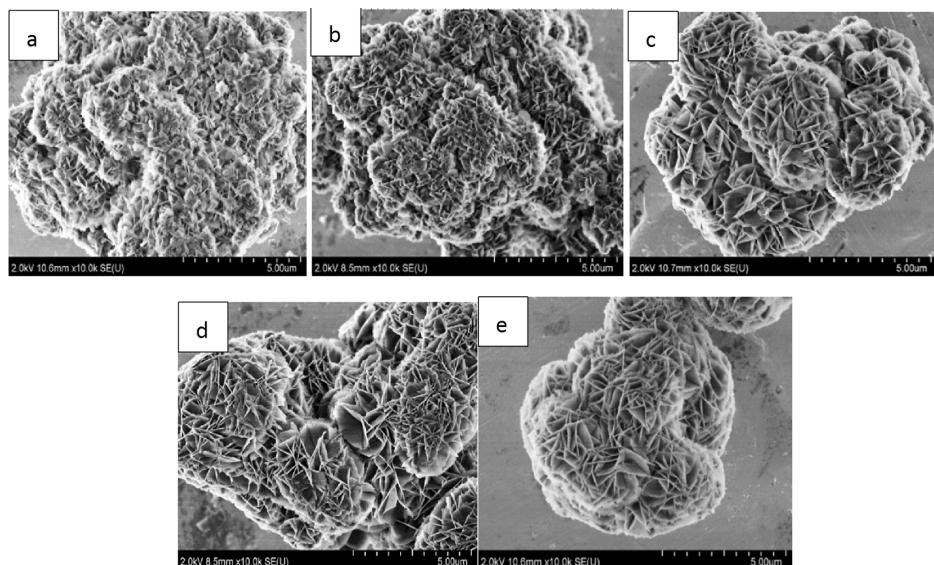
探究种子沉积法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 磁性复合材料使用不同搅拌速度对其形貌的影响, 搅拌速度分别为 400 rpm、700 rpm、1 000 rpm、1 300 rpm、1 600 rpm, 结果如图 4 所示。通过种子沉积法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 磁性复合材料时, 搅拌速度对其形貌影响不是很明显。随着搅拌速度由 400 rpm 增加到 1 600 rpm 时, 溶剂对磁性复合材料的机械力相应逐渐增大, 明显能观察到花状磁性复合材料的团聚度有所降低, 但团聚现象依旧存在。

2.4 氨水加入速度的影响

探究种子沉积法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 磁性复合材料在不同搅拌氨水加入速度对其形貌的影响, 结果如图 5 所示。通过种子沉积法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 磁性复合材料时, 氨水的注入速度对其形貌影响也较明显, 且其与氨水浓度的降低对磁性复合材料形貌的影响是相仿的、变化规律也是一致的, 这进一步说明磁性复合材料形貌

与加入氨水导致的过饱和度是相关的。与降低氨水浓度类似, 随着碱注入速度的降低, 能在磁性复合材料表面观察到的四氧化三铁粒子越来越少, 即四氧化三铁在磁性复合材料中的分散性变好。这种现象可能是因为氢氧化镁晶片的生长速度变慢、晶片自组装变慢, 导致氢氧化镁在堆叠的过程中, 四氧化三铁粒子有更加充分地时间分散并嵌入到花状氢氧化镁基体中。如果将氨水加入速度进一步降低, 可能还会出现氢氧化镁晶片形貌较好, 堆叠规整度较高, 但在磁性复合材料的边缘出现附着四氧化三铁粒子的现象。

综上所述, 一定程度上降低磁性复合材料生成过程中氨水的浓度或加入速度(即降低氢氧化镁过饱和度), 可使磁性复合材料中氢氧化镁晶片及复合材料形貌更加规整, 增加四氧化三铁磁性粒子在材料中的分散性; 如降低过多, 可能使四氧化三铁磁性粒子在磁性复合材料中的分散性变差。故在具体合成过程中, 应该控制氨水浓度或加入速度在最佳值, 才能使所合成的复合材料形貌规整度和四氧化三铁的分散性达到最佳的效果。



(a) 5 mL/min; (b) 4 mL/min; (c) 3 mL/min; (d) 2 mL/min; (e) 1 mL/min

图5 不同加碱速度下SEM测试:

Fig. 5 The SEM image of composites with different injection rate of alkali

3 结 论

通过种子沉积法可以制备出花状磁性Fe₃O₄/Mg(OH)₂磁性复合材料。探究了氨水的浓度与加入速度、搅拌速度及等因素对磁性复合材料形貌的影响。通过实验研究发现四氧化三铁粒子可以均匀的分散在花状氢氧化镁基体中。氨水浓度与注入速度的降低,两者对氢氧化镁基体形貌的影响是相同的,但要使合成磁性复合材料形貌和四氧化三铁粒子在氢氧化镁中分散性均匀,应控制氨水浓度($\omega = 2.5\%$)或加入速度在一个合理的较低值。通过调节搅拌速度可以改善样品的团聚程度,但并不能完全消除可能由磁性复合材料产生的部分团聚。

参考文献:

- [1] 杨永征,杨建元,魏新俊.柴达木盆地盐湖镁资源开发前景[J].青海国土经略,2005,5(3):6-9.
- [2] Hu Y H, Li S F. The effects of magnesium hydroxide on flash pyrolysis of polystyrene [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2007, 78(1):32-39.
- [3] Balakrishnan H, Hassan A, Isitman N A, et al. On the use of magnesium hydroxide towards halogen-free flame-retarded polyamide-6/polypropylene blends [J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(8):1447-1457.
- [4] Liany Y, Tabei A, Farsi M, et al. Effect of nanoclay and magnesium hydroxide on some properties of HDPE/wheat straw composites [J]. Fibers & Polymers, 2013, 14(2):304-310.
- [5] Chen Y B, Zhou T, Fang H X, et al. A novel preparation of nanosized hexagonal Mg(OH)₂ as a flame retardant [J]. Particuology, 2016, 24(1):177-182.
- [6] Cao H Q, Zheng H Z, Yin J F, et al. Mg(OH)₂ Complex Nanostructures with Superhydrophobicity and Flame Retardant Effects [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(41):17362-17368.
- [7] Dong J, Li B W, Bao Q B. In situ reactive zone with modified Mg(OH)₂ for remediation of heavy metal polluted groundwater: Immobilization and interaction of Cr(III), Pb(II) and Cd(II) [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2017, 199:50-57.
- [8] Black A P. Split-treatment water softening at Dayton [J]. Journal, (American Water Works Association) 1966, 58(1):97-106.
- [9] Wu C, Liu W Z, Zhang J, et al. Mechanisms of synergistic removal of low concentration As(V) by nZVI@Mg(OH)₂ nanocomposite [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(39):21411-21419.
- [10] Giorgi R, Bozzi C, Dei L, et al. Nanoparticles of Mg(OH)₂: synthesis and application to paper conservation [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2005, 21(18):8495-8501.
- [11] Agnieszka P, Karol B, Kamila M, et al. Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide [J]. Open Chemistry, 2014, 13(1):161-171.
- [12] Dong C X, Cairney J, Sun Q H, et al. Investigation of Mg

- (OH)₂ nanoparticles as an antibacterial agent [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(6): 2101–2109.
- [13] Jung W K, Koo H C, Kim K W, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2008, 74(7): 2171–2178.
- [14] Lee H, Kihm J, Choo J, et al. Characterization of a polymeric PLGA-injectable implant delivery system for the controlled release of proteins [J]. J Biomed Mater Res, 2000, 50(3): 388–396.
- [15] Yan J, Zhao C Y, Pan Z H. The effect of CO₂ on Ca(OH)₂, and Mg(OH)₂ thermochemical heat storage systems [J]. Energy, 2017, 124: 114–123.
- [16] Mastronardo E, Bonaccorsi L, Kato Y, et al. Strategies for the enhancement of heat storage materials performances for MgO/H₂O/Mg(OH)₂, thermochemical storage system [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 120: 626–634.
- [17] 韩文生, 时东, 张禹泽, 等. Fe₃O₄/Mg(OH)₂ 复合材料的制备及对铅离子的移除应用 [J]. 盐湖研究: 2019, 27(4): 23–27.

Preparation and Morphology Control of Fe₃O₄/Mg(OH)₂ Composite

HAN Wen-sheng^{1,2,3}, LI Li-juan^{1,2}, SONG Fu-gen^{1,2}, SHI Dong^{1,2}, ZHANG Yu-ze^{1,2,3},
LI Na^{1,2,3}, GUO Fan^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining,
810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100000, China)

Abstract: Fe₃O₄/Mg(OH)₂ composites was prepared by seed deposition method and analyzed by XRD and SEM. The effects of ammonia concentration and injection rate, stirring speed on the morphology of magnetic composites were investigated. The decrease of ammonia concentration and injection rate led to the formation of flake structures. In order to manipulate the morphology of magnetic composite materials and the dispersion of ferric oxide particles in magnesium hydroxide, the concentration of ammonia ($\omega = 2.5\%$) or the addition rate should be controlled at a reasonable lower value.

Key words: Magnetic composites; Morphology control; Magnesium hroxide; Flower-like composites