



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103172123 A

(43) 申请公布日 2013.06.26

(21) 申请号 201110442263.4

(22) 申请日 2011.12.20

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

(72) 发明人 康升红 汪国忠 方明 刘毛

王慧敏 邓泉

(74) 专利代理机构 合肥和瑞知识产权代理事务

所(普通合伙) 34118

代理人 任岗生 王挺

(51) Int. Cl.

C01G 49/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

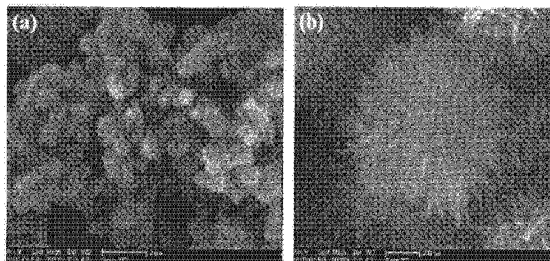
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

纳米羟基氧化铁及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米羟基氧化铁及其制备方法。纳米羟基氧化铁的形貌为纳米片簇,纳米片簇的簇直径为 400~500nm,组成纳米片簇的纳米片的片长为 200~250nm、片宽为 20~25nm、片厚为 2~5nm,纳米片簇由正交晶系 α -羟基氧化铁构成,其氮气吸附脱附表征的比表面积为 100~105m²/g;方法为先将乙二醇和去离子水混合后超声得到乙二醇水溶液,再分别将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声得到硫酸亚铁混合液,将尿素加入乙二醇水溶液中超声得到尿素混合液,随后,先按照体积比为 0.8~1.2:3 的比例将尿素混合液以 0.8~1.2ml/min 的速率注入搅拌下的硫酸亚铁混合液中,得到反应液,再向反应液中以 2.5~3.5ml/min 的速率注入空气,制得目标产物。它可广泛地用于对有机物进行吸附和光催化分解。



1. 一种纳米羟基氧化铁,由羟基氧化铁组成,其特征在于:
所述羟基氧化铁的形貌为纳米片簇;
所述纳米片簇的簇直径为 400 ~ 500nm,组成纳米片簇的纳米片的片长为 200 ~ 250nm、片宽为 20 ~ 25nm、片厚为 2 ~ 5nm;
所述纳米片簇由正交晶系 α -羟基氧化铁构成,其氮气吸附脱附表征的比表面积为 100 ~ 105m²/g。
2. 根据权利要求 1 所述的纳米羟基氧化铁,其特征是纳米片为剑形。
3. 根据权利要求 2 所述的纳米羟基氧化铁,其特征是剑形纳米片为针铁矿 (101) 面的单晶结构。
4. 一种权利要求 1 所述纳米羟基氧化铁的制备方法,采用水浴法,其特征在于完成步骤如下:
步骤 1,先将乙二醇和去离子水按照体积比为 0.8 ~ 1.2 : 0.8 ~ 1.2 的比例混合后超声至少 5min,得到乙二醇水溶液,再分别按照重量比为 1.8 ~ 2.2 : 90 的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声至少 5min,得到硫酸亚铁混合液,按照重量比为 1.3 ~ 1.7 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声至少 5min,得到尿素混合液;
步骤 2,先按照体积比为 0.8 ~ 1.2 : 3 的比例将尿素混合液以 0.8 ~ 1.2ml/min 的速率注入搅拌下的温度为 90 ~ 95℃的硫酸亚铁混合液中,得到反应液,再向反应液中以 2.5 ~ 3.5ml/min 的速率注入空气 2 ~ 3h,制得纳米羟基氧化铁。
5. 根据权利要求 4 所述的纳米羟基氧化铁的制备方法,其特征是对制得的纳米羟基氧化铁进行固液分离、洗涤和干燥处理。
6. 根据权利要求 5 所述的纳米羟基氧化铁的制备方法,其特征是固液分离处理为离心分离,离心的转速为 7000 ~ 10000r/min、时间为 5 ~ 13min。
7. 根据权利要求 5 所述的纳米羟基氧化铁的制备方法,其特征是洗涤处理为使用去离子水和乙醇清洗至洗涤液呈中性。
8. 根据权利要求 5 所述的纳米羟基氧化铁的制备方法,其特征是干燥处理的温度为 50 ~ 80℃、时间为 5 ~ 10h。

纳米羟基氧化铁及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化铁及制备方法,尤其是一种纳米羟基氧化铁及其制备方法。

背景技术

[0002] 羟基氧化铁(α -FeOOH)是一种含水氧化铁矿物,具有表面羟基密集、价廉易得、对有机物有一定的吸附能力和较好的分解作用等特性。纳米羟基氧化铁因其具有较大的比表面积,以及在多方面展现出的优异性质而越来越引起人们的广泛关注。近期,人们为了获得纳米羟基氧化铁,做出了不懈的努力,如在“介孔结构的 α -FeOOH对苯酚的催化臭氧化降解”(无机化学学报,第25卷第9期,2009年9月,曹玉明等)一文第1595~1600页公开了一种羟基氧化铁和其制备方法。该文中提及的羟基氧化铁的形貌为纳米棒状,其棒长为70~100nm、棒外径为13~20nm,棒上具有6~10nm的内部介孔,棒的BET比表面积为 $132\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;制备方法采用水热法,以硫酸亚铁和双氧水为原料,在密闭状态于 150°C 下反应6h后,经分离、洗涤和干燥的处理得到一维棒状羟基氧化铁。但是,无论是羟基氧化铁,还是其制备方法,都存在着欠缺之处,首先,最终产物——棒状纳米羟基氧化铁的尺寸偏小,加之棒状的形貌使其更易团聚,极不利于将其用于对有机物的吸附和分解;其次,制备方法所用的原料双氧水的价格较高,反应时的温度和时间也过高和过长,致使生产的成本难以降低,不利于最终产物的商业化应用。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的欠缺之处,提供一种结构合理、不易团聚的纳米羟基氧化铁。

[0004] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种上述纳米羟基氧化铁的制备方法。

[0005] 为解决本发明的技术问题,所采用的技术方案为:纳米羟基氧化铁由羟基氧化铁组成,特别是,

[0006] 所述羟基氧化铁的形貌为纳米片簇;

[0007] 所述纳米片簇的簇直径为400~500nm,组成纳米片簇的纳米片的片长为200~250nm、片宽为20~25nm、片厚为2~5nm;

[0008] 所述纳米片簇由正交晶系 α -羟基氧化铁构成,其氮气吸附脱附表征的比表面积为 $100 \sim 105\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0009] 作为纳米羟基氧化铁的进一步改进,所述的纳米片为剑形;所述的剑形纳米片为针铁矿(101)面的单晶结构。

[0010] 为解决本发明的另一个技术问题,所采用的另一个技术方案为:上述纳米羟基氧化铁的制备方法采用水浴法,特别是完成步骤如下:

[0011] 步骤1,先将乙二醇和去离子水按照体积比为0.8~1.2:0.8~1.2的比例混合后超声至少5min,得到乙二醇水溶液,再分别按照重量比为1.8~2.2:90的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声至少5min,得到硫酸亚铁混合液,按照重量比为1.3~

1.7 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声至少 5min, 得到尿素混合液;

[0012] 步骤 2, 先按照体积比为 0.8 ~ 1.2 : 3 的比例将尿素混合液以 0.8 ~ 1.2ml/min 的速率注入搅拌下的温度为 90 ~ 95°C 的硫酸亚铁混合液中, 得到反应液, 再向反应液中以 2.5 ~ 3.5ml/min 的速率注入空气 2 ~ 3h, 制得纳米羟基氧化铁。

[0013] 作为纳米羟基氧化铁的制备方法的进一步改进, 所述的对制得的纳米羟基氧化铁进行固液分离、洗涤和干燥处理; 所述的固液分离处理为离心分离, 离心的转速为 7000 ~ 10000r/min、时间为 5 ~ 13min; 所述的洗涤处理为使用去离子水和乙醇清洗至洗涤液呈中性; 所述的干燥处理的温度为 50 ~ 80°C、时间为 5 ~ 10h。

[0014] 相对于现有技术的有益效果是, 其一, 对制得的目标产物分别使用扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射仪和比表面与孔隙率分析仪进行表征, 由其结果可知, 目标产物为分散分布的、形貌均一的纳米片簇; 纳米片簇的簇直径为 400 ~ 500nm, 组成纳米片簇的纳米片的片长为 200 ~ 250nm、片宽为 20 ~ 25nm、片厚为 2 ~ 5nm; 纳米片簇由正交晶系 α -羟基氧化铁构成, 其氮气吸附脱附表征的比表面积为 100 ~ 105m²/g。其二, 采用水浴的制备方法, 并使用分散剂乙二醇和选择尿素作为沉淀剂, 同时控制尿素混合液注入搅拌下的硫酸亚铁混合液的速率, 既控制住了反应液中 pH 值的均匀性, 又防止了氢氧根浓度过高造成目标产物的团聚, 保证了目标产物的分散性和形貌尺寸的均一性, 使制得的目标产物不仅具备了合适的比表面积, 还有着不易团聚的合理结构和尺寸, 以及优异的光催化性能; 同时, 制备过程绿色环保, 除原料价廉之外, 还有着工艺简单, 反应温度低、时间短的特点, 极利于工业化的生产和目标产物的商业化应用。

[0015] 作为有益效果的进一步体现, 一是纳米片优选为剑形, 剑形纳米片优选为针铁矿 (101) 面的单晶结构, 纳米片的此种形貌和结构, 既兼顾了比表面积, 又极大地减小了团聚发生的可能, 还使其有着较高的纯度。二是对目标产物优选进行固液分离、洗涤和干燥处理, 其中, 固液分离处理优选为离心分离, 离心的转速为 7000 ~ 10000r/min、时间为 5 ~ 13min, 洗涤处理优选为使用去离子水和乙醇清洗至洗涤液呈中性, 干燥处理的温度优选为 50 ~ 80°C、时间优选为 5 ~ 10h, 利于确保获得高品质的目标产物。

附图说明

[0016] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0017] 图 1 是对制得的目标产物使用扫描电镜 (SEM) 进行表征的结果之一。其中, 图 1a 为目标产物的 SEM 图像, 图 1b 为图 1a 所示目标产物的高分辨率 SEM 图像; 图 1 显示出目标产物为分散的、形貌均一的纳米片簇。

[0018] 图 2 是对制得的目标产物使用透射电镜 (TEM) 进行表征的结果之一。其中, 图 2a 为图 1b 所示目标产物的部分选区 TEM 图像, 其显示出目标产物中的纳米片为剑形; 图 2b 为图 2a 所示目标产物的电子衍射图, 表明了作为目标产物的正交晶系 α -FeOOH 为单晶结构; 图 2c 为图 2a 所示目标产物的高分辨率 TEM 图像, 由显示的晶格间距 0.253nm 可知其对应于针铁矿的 (101) 面; 图 2d 为使用透射电镜附带的能谱 (EDS) 测试部件表征目标产物后得到的 EDS 谱图, 其证实了目标产物具有较高的纯度。

[0019] 图 3 是对制得的目标产物使用 X 射线衍射 (XRD) 仪进行表征的结果之一。XRD 谱图表明, 目标产物为 α 相结构的羟基氧化铁, 其谱线与羟基氧化铁 (α -FeOOH) 的标准谱图

JCPDS card No :81-0462 相同。

[0020] 图 4 是对制得的目标产物使用比表面与孔隙率分析仪进行表征的结果之一。由其可知,通过氮气吸附和脱附方法测得的目标产物的比表面积为 $103.47\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0021] 图 5 是对制得的目标产物使用紫外-可见分光光谱仪进行光催化测试的结果之一。由其可知,目标产物在紫外-可见光范围具有较强的吸收,说明其在光催化方面存在着潜在的应用前景。

具体实施方式

[0022] 首先从市场购得或用常规方法制得：

[0023] 乙二醇；去离子水；硫酸亚铁；尿素。

[0024] 接着，

[0025] 实施例 1

[0026] 制备的具体步骤为：

[0027] 步骤 1,先将乙二醇和去离子水按照体积比为 0.8 : 1.2 的比例混合后超声 5min,得到乙二醇水溶液。再分别按照重量比为 1.8 : 90 的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声 5min,得到硫酸亚铁混合液；按照重量比为 1.3 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声 5min,得到尿素混合液。

[0028] 步骤 2,先按照体积比为 0.8 : 3 的比例将尿素混合液以 $0.8\text{ml}/\text{min}$ 的速率注入搅拌下的温度为 90°C 的硫酸亚铁混合液中,得到反应液。再向反应液中以 $2.5\text{ml}/\text{min}$ 的速率注入空气 3h,制得近似于图 1 和图 2 所示,以及如图 3、图 4 和图 5 中的曲线所示的纳米羟基氧化铁。

[0029] 实施例 2

[0030] 制备的具体步骤为：

[0031] 步骤 1,先将乙二醇和去离子水按照体积比为 0.9 : 1.1 的比例混合后超声 6min,得到乙二醇水溶液。再分别按照重量比为 1.9 : 90 的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声 6min,得到硫酸亚铁混合液；按照重量比为 1.4 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声 6min,得到尿素混合液。

[0032] 步骤 2,先按照体积比为 0.9 : 3 的比例将尿素混合液以 $0.9\text{ml}/\text{min}$ 的速率注入搅拌下的温度为 91°C 的硫酸亚铁混合液中,得到反应液。再向反应液中以 $2.8\text{ml}/\text{min}$ 的速率注入空气 2.8h,制得近似于图 1 和图 2 所示,以及如图 3、图 4 和图 5 中的曲线所示的纳米羟基氧化铁。

[0033] 实施例 3

[0034] 制备的具体步骤为：

[0035] 步骤 1,先将乙二醇和去离子水按照体积比为 1 : 1 的比例混合后超声 7min,得到乙二醇水溶液。再分别按照重量比为 2 : 90 的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声 7min,得到硫酸亚铁混合液；按照重量比为 1.5 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声 7min,得到尿素混合液。

[0036] 步骤 2,先按照体积比为 1 : 3 的比例将尿素混合液以 $1\text{ml}/\text{min}$ 的速率注入搅拌下的温度为 93°C 的硫酸亚铁混合液中,得到反应液。再向反应液中以 $3\text{ml}/\text{min}$ 的速率注入空

气 2.5h, 制得如图 1 和图 2 所示, 以及如图 3、图 4 和图 5 中的曲线所示的纳米羟基氧化铁。

[0037] 实施例 4

[0038] 制备的具体步骤为:

[0039] 步骤 1, 先将乙二醇和去离子水按照体积比为 1.1 : 0.9 的比例混合后超声 8min, 得到乙二醇水溶液。再分别按照重量比为 2.1 : 90 的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声 8min, 得到硫酸亚铁混合液; 按照重量比为 1.6 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声 8min, 得到尿素混合液。

[0040] 步骤 2, 先按照体积比为 1.1 : 3 的比例将尿素混合液以 1.1ml/min 的速率注入搅拌下的温度为 94°C 的硫酸亚铁混合液中, 得到反应液。再向反应液中以 3.3ml/min 的速率注入空气 2.3h, 制得近似于图 1 和图 2 所示, 以及如图 3、图 4 和图 5 中的曲线所示的纳米羟基氧化铁。

[0041] 实施例 5

[0042] 制备的具体步骤为:

[0043] 步骤 1, 先将乙二醇和去离子水按照体积比为 1.2 : 0.8 的比例混合后超声 9min, 得到乙二醇水溶液。再分别按照重量比为 2.2 : 90 的比例将硫酸亚铁加入乙二醇水溶液中超声 9min, 得到硫酸亚铁混合液; 按照重量比为 1.7 : 30 的比例将尿素加入乙二醇水溶液中超声 9min, 得到尿素混合液。

[0044] 步骤 2, 先按照体积比为 1.2 : 3 的比例将尿素混合液以 1.2ml/min 的速率注入搅拌下的温度为 95°C 的硫酸亚铁混合液中, 得到反应液。再向反应液中以 3.5ml/min 的速率注入空气 2h, 制得近似于图 1 和图 2 所示, 以及如图 3、图 4 和图 5 中的曲线所示的纳米羟基氧化铁。

[0045] 若为进一步获得较高纯度和品质的目标产物, 可再对制得的纳米羟基氧化铁进行固液分离、洗涤和干燥处理; 其中, 固液分离处理为离心分离, 离心的转速为 7000 ~ 10000r/min、时间为 5 ~ 13min, 洗涤处理为使用去离子水和乙醇清洗至洗涤液呈中性, 干燥处理的温度为 50 ~ 80°C、时间为 5 ~ 10h。

[0046] 显然, 本领域的技术人员可以对本发明的纳米羟基氧化铁及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样, 倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内, 则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

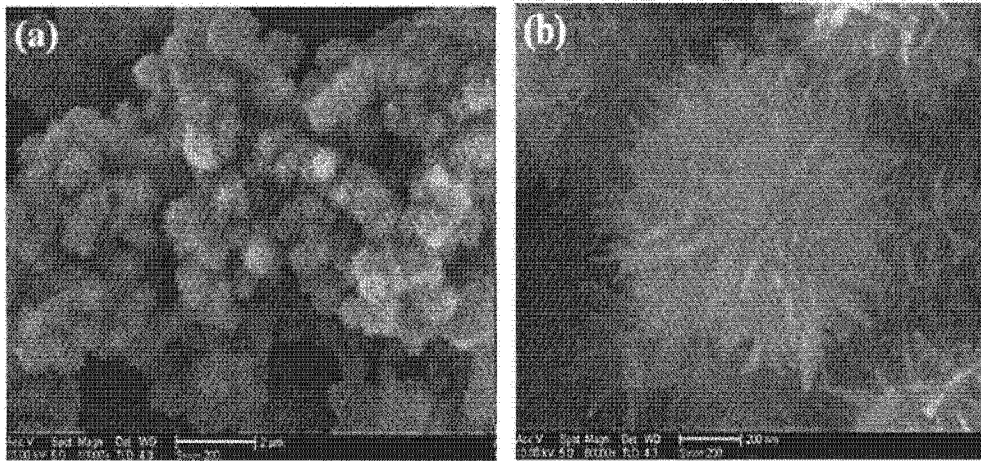


图 1

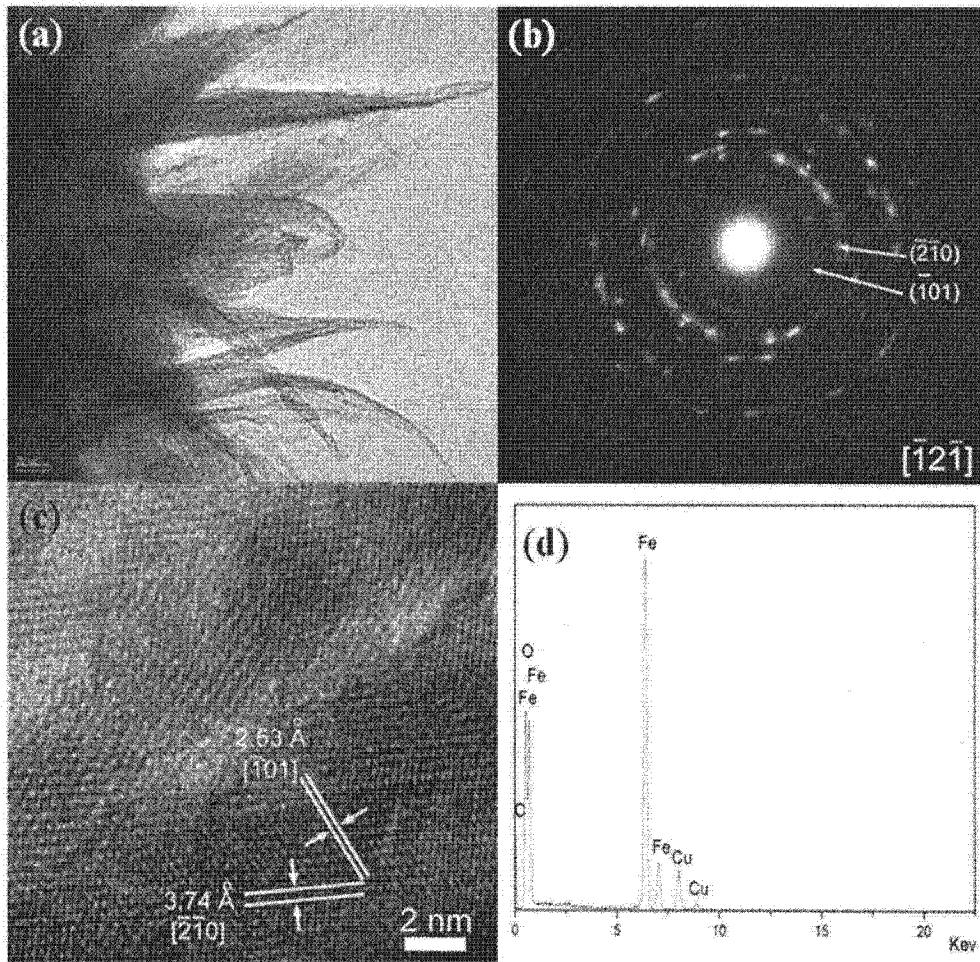


图 2

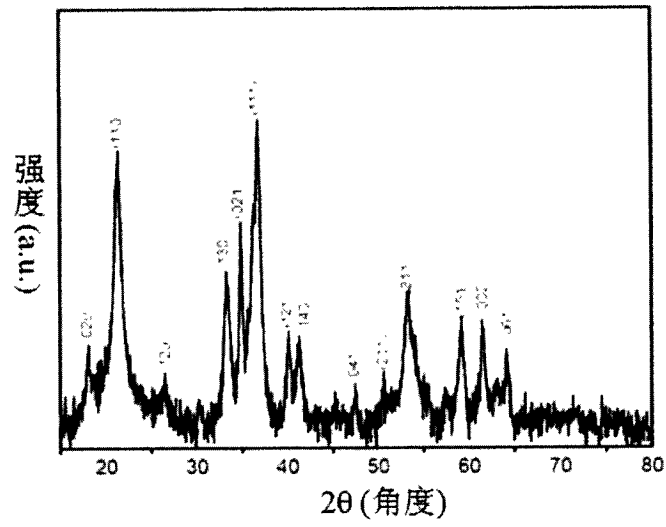


图 3

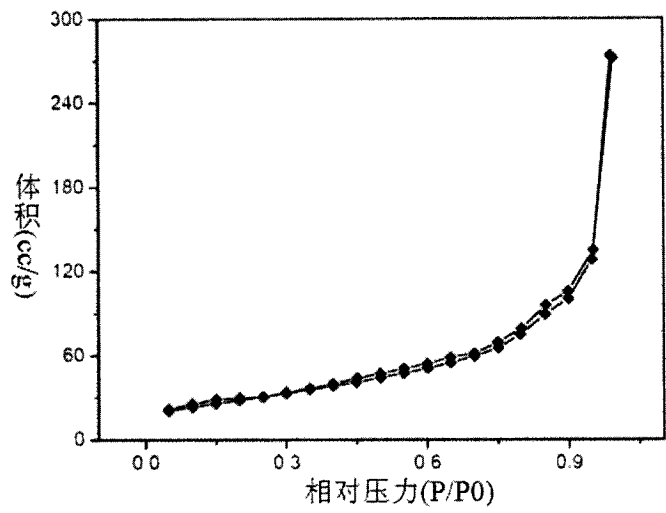


图 4

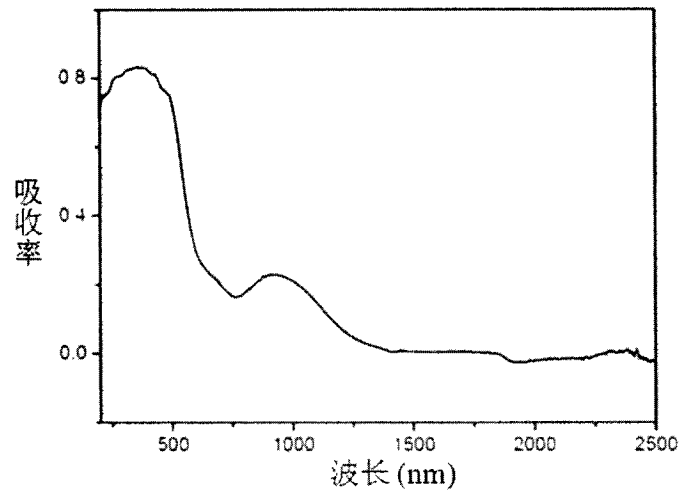


图 5