

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102275998 A

(43) 申请公布日 2011.12.14

(21) 申请号 201110142469.5

(22) 申请日 2011.05.30

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5 号

(72) 发明人 胡长文 冯力蕴 孔祥伟 曹敏花
暴丽霞

(51) Int. Cl.

C01G 49/08 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B01J 20/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

(54) 发明名称

磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法及其在吸附分离重金属离子中的应用

(57) 摘要

本发明涉及磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法及其在吸附分离重金属离子中的应用,属于纳米材料和工农业废水中重金属离子吸附和分离处理应用技术领域。采用水热合成法,以水为溶剂,先制备三氯化铁水溶液,然后加入抗坏血酸,得到溶液;在得到的溶液中加入水合肼,然后转移至不锈钢反应釜中使其发生反应,反应结束后离心分离,将获得的沉淀物洗涤、干燥,得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子。本发明的方法制备的 Fe_3O_4 原料低廉易得,合成方法简单,对含有 As、Cr 金属离子具有良好的吸附特性,去除率达到 90% 及以上,可广泛地用于工农业废水中 As、Cr 的吸附分离。

1. 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,其特征在于:采用水热合成法,以水为溶剂,具体步骤为:

1) 制备三氯化铁水溶液,然后加入抗坏血酸,得到溶液;

2) 在步骤 1) 得到的溶液中加入水合肼,然后转移至不锈钢反应釜中使其发生反应,反应结束后离心分离,将获得的沉淀物洗涤、干燥,得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子;

上述步骤 1) 中三氯化铁水溶液中 Fe^{3+} 的浓度为 $0.01 \sim 1\text{mol/L}$,加入的抗坏血酸与三氯化铁水溶液中 Fe^{3+} 的摩尔比为 $0.77 \sim 7.7$;

上述步骤 2) 中加入水合肼的体积与步骤 1) 中三氯化铁水溶液的体积比为 $1 : 1 \sim 100$,反应温度为 $120 \sim 220^\circ\text{C}$,反应时间为 $4 \sim 36\text{h}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,其特征在于:步骤 1) 中三氯化铁水溶液是将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水所得。

3. 根据权利要求 1 所述的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,其特征在于:步骤 2) 中干燥条件为真空烘箱干燥,真空烘箱的温度为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$,干燥时间为 $2 \sim 6\text{h}$ 。

4. 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附分离金属离子中的应用,其特征在于步骤为:将磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有重金属离子的水溶液中,重金属离子经过磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的吸附后,重金属离子的去除率达到 90% 及以上。

5. 根据权利要求 4 所述的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附分离金属离子中的应用,其特征在于:水溶液中重金属离子的总浓度为 $0.05 \sim 1.25\text{mg/L}$ 。

6. 根据权利要求 4 所述的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附分离金属离子中的应用,其特征在于:重金属离子为 As 离子或 Cr 离子中的一种或其混合物。

7. 根据权利要求 4 所述的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附分离金属离子中的应用,其特征在于:磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有重金属离子的水溶液中后的浓度为 $0.0245 \sim 1.95\text{mmol/L}$ 。

8. 根据权利要求 4 所述的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附分离金属离子中的应用,其特征在于:磁性 Fe_3O_4 纳米粒子吸附重金属离子的时间为 $12 \sim 48\text{h}$ 。

磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法及其在吸附分离重金属离子中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法及其在吸附分离重金属离子中的应用,属于化学、纳米材料科学与技术以及工农业废水中重金属离子吸附和分离处理应用等技术领域。

背景技术

[0002] 重金属一般以天然浓度广泛存在于自然界中,但由于人类对重金属的开采、冶炼、加工及商业制造活动日益增多,造成重金属如砷、铬等进入大气、水、土壤中,引起严重的环境污染。以各种化学状态或化学形态存在的重金属,在进入环境或生态系统后就会存留、积累和迁移,造成危害。如随废水排出的重金属,即使浓度小,也可在藻类和底泥中积累,被鱼和贝类体表吸附,产生食物链浓缩,从而造成公害。

[0003] 吸附法是一种传统的水处理方法。活性炭作为处理金属离子废水中一种常用的吸附剂,其主要是利用活性炭的物理吸附、化学吸附、氧化、催化氧化和还原等性能去除水中污染物。但活性炭生产成本较高,处理费用昂贵。纳米材料由于其表面效应使得纳米粒子的比表面积显著增大,吸附性能优良,作为吸附材料在水处理中有着巨大的应用前景,是非常有研究价值的一类吸附剂。纳米 Fe_3O_4 粉体,化学性能稳定,粒径在一定范围之内具有超顺磁性,对于重金属离子吸附方面的研究是其众多研究热点中的一个。Yavuz, C. T. [Yavuz, C. T. ; Mayo, J. T. ; Yu, W. W. ; Prakash, A. ; Falkner, J. C. ; Yean, S. ; Cong, L. ; Shipley, H. J. ; Kan, A. ; Tomson, M. ; Natelson, D. ; Colvin, V. L. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals. Science 2006, 314 :964-967.] 等报道油酸修饰的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子具有很强的吸附 As(III) 和 As(V) 离子的作用。J. T. Mayo [The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal J. T. Mayo a, C. Yavuz a, S. Yean b, L. Cong b, H. Shipley b, W. Yua, J. Falkner a, A. Kan b, M. Tomson b, V. L. Colvin Science and Technology of Advanced Materials 2007, 8 : 71-75.] 等研究了纳米 Fe_3O_4 的粒径变化对砷吸附的影响,当 Fe_3O_4 的粒径从 300nm 降为 12nm 时,As (V) 和 As(III) 的吸附容量都提高了近 200 倍。

[0004] 但是,上述所采用的磁性纳米粒子均采用有机热解合成方法,反应条件不易控制,其所用原料价格昂贵,生产成本高。水热合成是一种制备纳米材料的重要方法。其最大优点是一般不需高温烧结即可直接得到结晶粉末,所得粉末的粒度范围通常可达纳米量级,且一般具有结晶好、团聚少、纯度高、粒度分布窄以及形貌可控等特点。在超细(纳米)粉末的各种制备方法中,水热法被认为是环境污染少、成本较低、易于商业化的一种较强竞争力的方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决水溶液中重金属离子去除的技术难题,提出了磁性 Fe_3O_4

纳米粒子的制备方法及其在吸附分离重金属离子中的应用。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0007] 本发明的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,采用水热合成法,以水为溶剂,具体步骤为:

[0008] 1) 制备三氯化铁水溶液,然后加入抗坏血酸,得到溶液;

[0009] 2) 在步骤 1) 得到的溶液中加入水合肼,然后转移至不锈钢反应釜中使其发生反应,反应结束后离心分离,将获得的沉淀物洗涤、干燥,得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子;

[0010] 上述步骤 1) 中三氯化铁水溶液是将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水所得,三氯化铁水溶液中 Fe^{3+} 的浓度为 $0.01 \sim 1\text{mol/L}$,加入的抗坏血酸与三氯化铁水溶液中 Fe^{3+} 的摩尔比为 $0.77 \sim 7.7$;

[0011] 上述步骤 2) 中加入水合肼的体积与步骤 1) 中三氯化铁水溶液的体积比为 $1 : 1 \sim 100$,反应温度为 $120 \sim 220^\circ\text{C}$,反应时间为 $4 \sim 36\text{h}$;干燥条件为真空烘箱干燥,真空烘箱的温度为 $40 \sim 80^\circ\text{C}$,干燥时间为 $2 \sim 6\text{h}$ 。

[0012] 本发明的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在吸附分离金属离子中的应用,步骤为:将制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有重金属离子的水溶液中,其中水溶液中重金属离子的总浓度为 $0.05 \sim 1.25\text{mg/L}$,重金属离子经过磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的吸附后,去除率达到 90% 及以上,其中,重金属离子为 As 离子或 Cr 离子中的一种 或其混合物,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有重金属离子的水溶液中后的浓度为 $0.0245 \sim 1.95\text{mmol/L}$,吸附时间为 $12 \sim 48\text{h}$ 。

[0013] 有益效果

[0014] 本发明的方法制备的 Fe_3O_4 原料低廉易得,合成方法简单,对含有 As、Cr 金属离子具有良好的吸附特性,去除率达到 90% 及以上,可广泛地用于工农业废水中 As、Cr 的吸附分离。

附图说明

[0015] 图 1 为实施例 1 制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的透射电子显微镜图片;

[0016] 图 2 为实施例 1 制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的高分辨透射电子显微镜图片;

[0017] 图 3 为实施例 1 制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在含有重金属离子 As 水中分散图片;

[0018] 图 4 为实施例 1 制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在外磁场作用下的吸附分离金属离子 As 后的图片;

[0019] 图 5 为实施例 1 制备的不同量的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子对重金属离子 As 的吸附曲线和吸附率;

[0020] 图 6 为实施例 2 制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的 X-射线衍射图;

[0021] 图 7 为实施例 1 制备的不同量的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子对重金属离子 Cr(VI) 的吸附曲线和吸附率;

[0022] 图 8 为实施例 3 制备的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的磁滞回线。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。

[0024] 实施例 1

[0025] 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,采用水热合成法,以水为溶剂,具体步骤为:

[0026] 1) 将 $0.27\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40.5mL 水中,得到三氯化铁水溶液,然后加入 0.162g 抗坏血酸,得到溶液;

[0027] 2) 在步骤 1) 得到的溶液中加入 1mL 水合肼,然后转移至不锈钢反应釜中在 140°C 下反应 24h ,反应结束后在 4500 转/分的转速下离心分离 30min 获得沉淀物,将获得的沉淀物用乙醇和水交替洗涤 3 次,在 40°C 真空烘箱干燥 8h ,得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,为球形,其粒径为 $3 \pm 1\text{nm}$,其透射电子显微镜图片如图 1 所示,高分辨透射电子显微镜图片如图 2 所示。

[0028] 将上述制备的 5mg 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有 As 离子的 25mL 水溶液中,As 离子的浓度为 0.121mg/L ,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的分散图片如图 3 所示,吸附 24h 后,As 离子的浓度为 0.011mg/L ,去除率为 97.5% ,此时,在外磁场作用下磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在水中被吸附到一侧,如图 4 所示;

[0029] 将上述制备的不同量的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有不同量 As 离子的水溶液中,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子对 As 离子的吸附率和去除率如图 5 所示,由图中可知,在 Fe_3O_4 浓度为 1.95mmol/L 时,AS 离子的去除率为 97.5% ,达到最大值。

[0030] 实施例 2

[0031] 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,采用水热合成法,以水为溶剂,具体步骤为:

[0032] 1) 将 $0.27\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40mL 水中,得到三氯化铁水溶液,然后加入 0.405g 抗坏血酸,得到溶液;

[0033] 2) 在步骤 1) 得到的溶液中加入 1.5mL 水合肼,然后转移至不锈钢反应釜中在 160°C 下反应 12h ,反应结束后在 4500 转/分的转速下离心分离 30min 获得沉淀物,将获得的沉淀物用乙醇和水交替洗涤 3 次,在 50°C 真空烘箱干燥 6h ,得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,为立方相四氧化三铁,其 X-射线衍射图如图 6 所示。测试用的仪器型号: XRD-6000;测试条件:扫描范围 $10-70^\circ$,扫描速率 $0.02/\text{s}^{-1}$ 。

[0034] 将上述制备的 7mg 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有 Cr 离子的 25mL 水溶液中,Cr(VI) 离子的浓度为 1.25mg/L ,吸附 24h 后,Cr(VI) 离子的浓度为 0.1mg/L ,去除率为 92% ;

[0035] 将上述制备的不同量的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子加入到含有不同量 Cr(VI) 离子的水溶液中,磁性 Fe_3O_4 纳米粒子对 Cr(VI) 离子的吸附率和去除率如图 7 所示,由图中可知,在 Fe_3O_4 浓度为 1.95mmol/L 时,Cr(VI) 离子的去除率为 99.2% ,达到最大值。

[0036] 实施例 3

[0037] 磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备方法,采用水热合成法,以水为溶剂,具体步骤为:

[0038] 1) 将 $0.27\text{gFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40mL 水中,得到三氯化铁水溶液,然后加入 0.54g 抗坏血酸,得到溶液;

[0039] 2) 在步骤 1) 得到的溶液中加入 2.6mL 水合肼,然后转移至不锈钢反应釜中在 200°C 下反应 6h ,反应结束后在 4500 转/分的转速下离心分离 30min 获得沉淀物,将获得的沉淀物用乙醇和水交替洗涤 3 次,在 60°C 真空烘箱干燥 4h ,得到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子,其在室温下的磁滞回线如图 8 所示,由图中可知,得到的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子表现为超顺磁性,其饱和磁化率接近 40emu/g 。

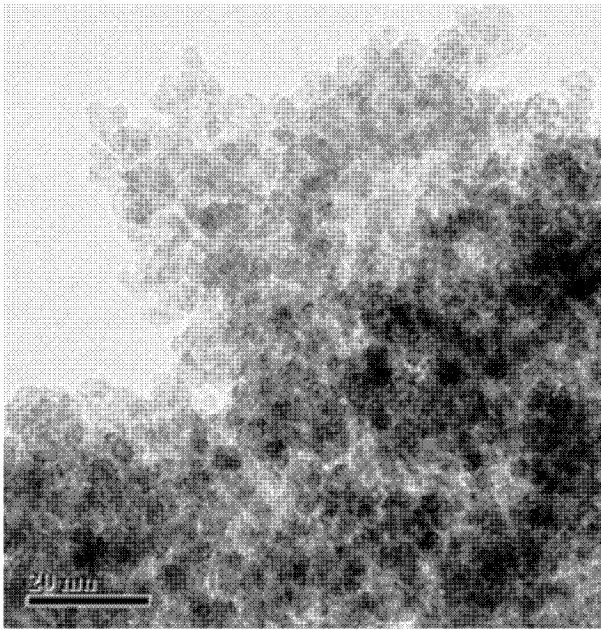


图 1

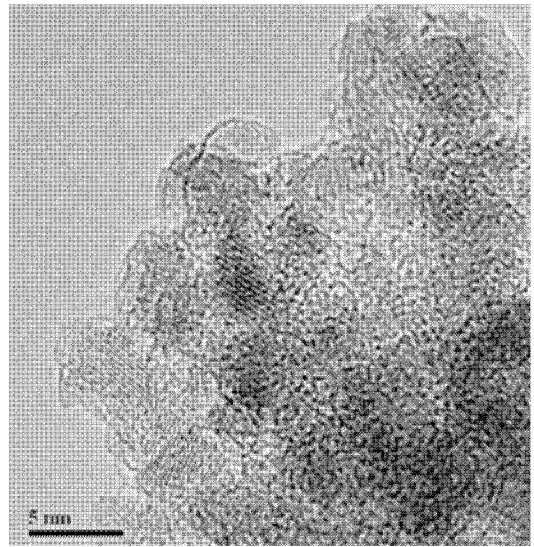


图 2



图 3



图 4

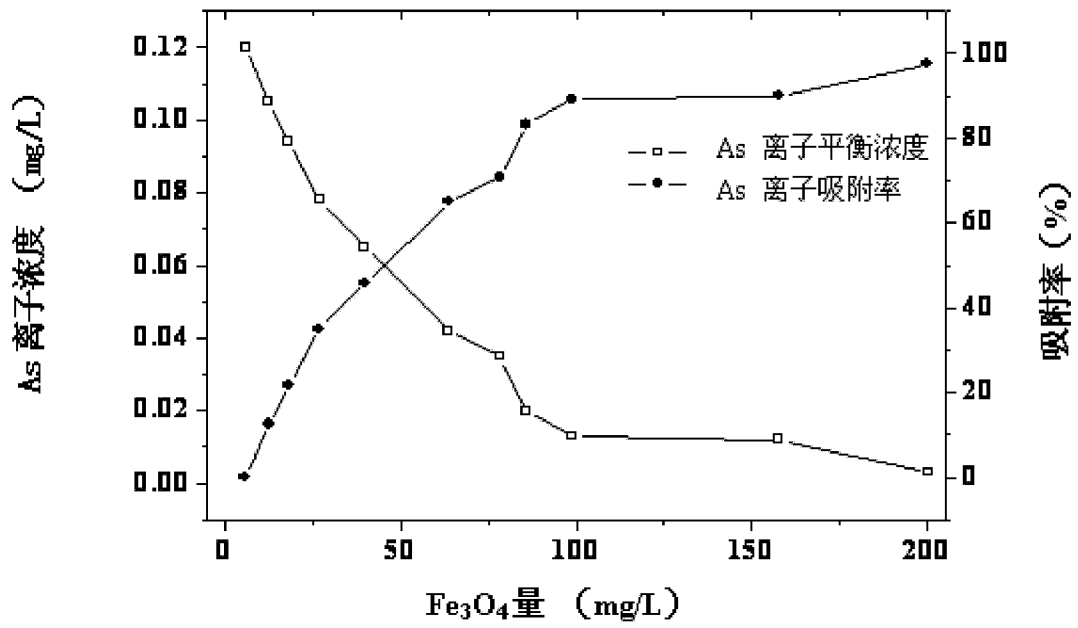


图 5

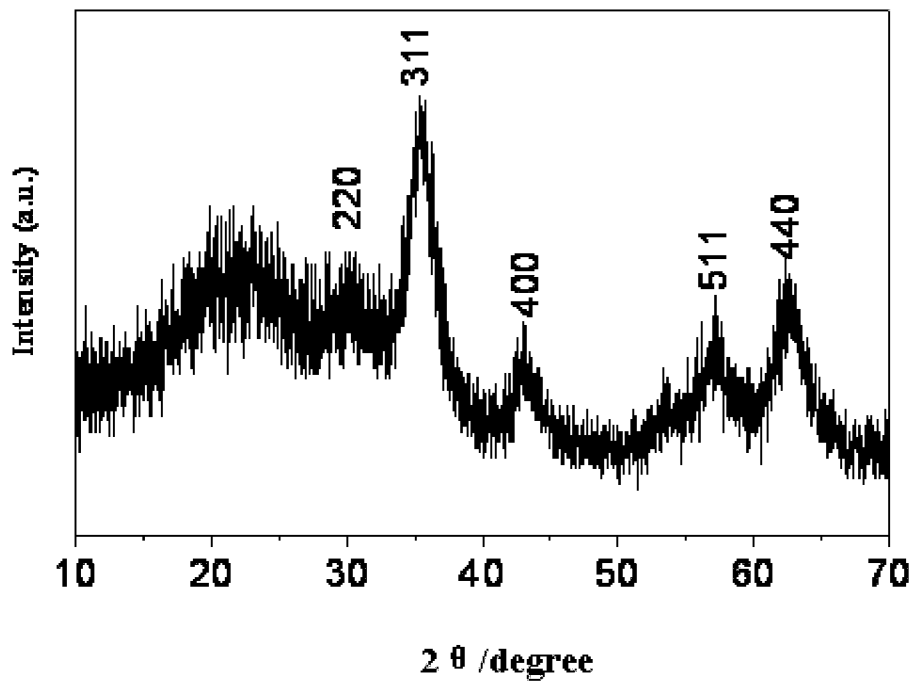


图 6

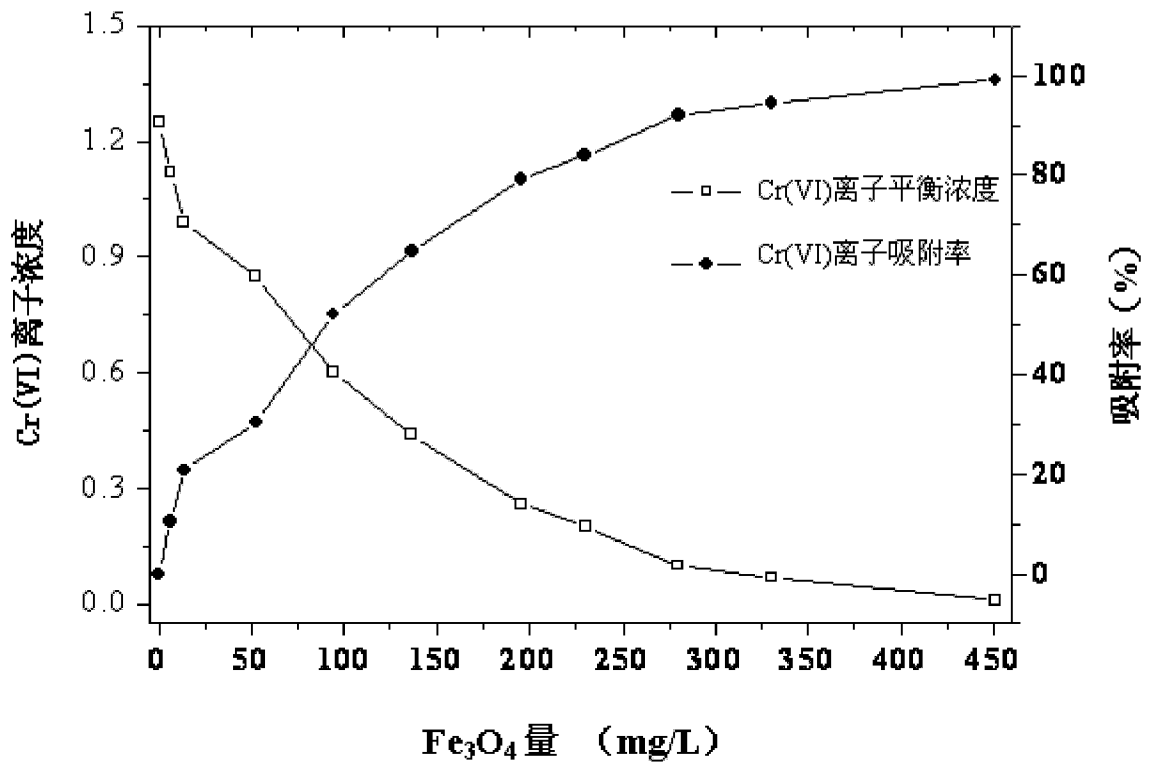


图 7

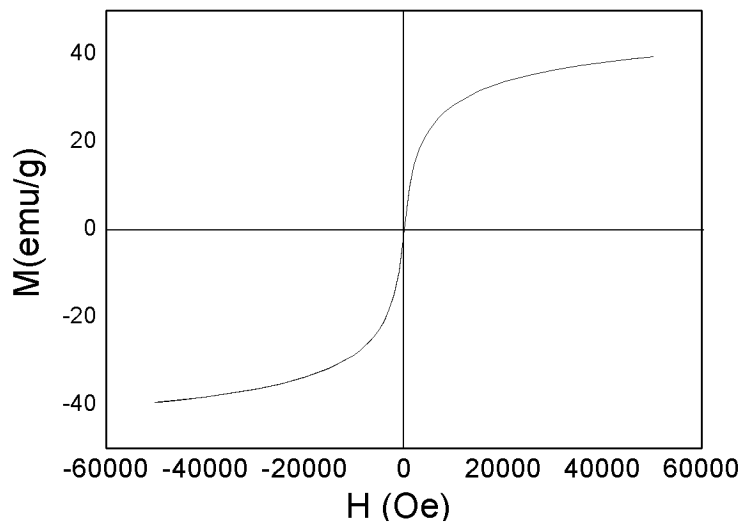


图 8