

Fe₃O₄ 催化纤维素水热法制备 Fe₂O₃/碳纳米复合材料

江浩¹, 杨继涛^{1,2}, 胡国新¹, 黄浩³

(1. 上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240; 2. 中原工学院 能源与环境学院, 郑州 450007;
3. 中国船舶重工集团公司第七一一研究所, 上海 201108)

摘要: 目的 在较为温和的条件下制备氧化铁/碳纳米复合材料。方法 以纳米 Fe₃O₄ 粉体为催化剂, 水热催化纤维素碳化, 并借助扫描电镜、透射电镜、X 射线光电子能谱仪和 X 射线衍射仪对碳化产物进行表征分析。结果 获得了粒径约为 150 nm 的枣核形氧化铁/碳纳米复合材料。结论 通过相对温和的水热反应, 纤维素被碳化形成了壳核结构的纳米产物, Fe₃O₄ 催化剂在反应过程中被氧化并成为壳核结构产物的核心。

关键词: 纤维素; Fe₃O₄; 水热法; 碳化

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0115-04

Preparation of Fe₂O₃/Carbon Nano-material by Hydrothermal Carbonization of Cellulose Using Fe₃O₄ as Catalyst

JIANG Hao¹, YANG Ji-tao^{1,2}, HU Guo-xin¹, HUANG Hao³

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2. School of Energy and Environment Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

3. Shanghai Marine Diesel Engine Research Institute, Shanghai 201108, China)

ABSTRACT: **Objective** To obtain Fe₂O₃/carbon nano material in a relatively mild environment. **Methods** Cellulose was hydrothermally treated using nano Fe₃O₄ as catalyst, the product was analyzed using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. **Results** After 3 h of hydrothermal treatment, Fe₂O₃/carbon nano material with a size of 150 nm and a rhombic shape was obtained. **Conclusion** By hydrothermal treating using nano Fe₃O₄ as catalyst, cellulose was carbonized and formed a core-shell nano-sized product, the Fe₃O₄ catalyst was oxidized and became the core of the product.

KEY WORDS: cellulose; Fe₃O₄; hydrothermal treatment; carbonization

纳米氧化铁作为一种重要的磁性材料,在催化剂等领域有着广泛的应用前景,但纳米级的氧化铁易被污染而钝化,因此需要施加一定的保护措施。碳材料具有良好的稳定性和较大的比面积,适合作为催化剂

的载体,如活性炭负载二氧化钛后具备良好的光催化性能,且可被多次再生循环使用^[1]。到目前为止,氧化铁/碳复合物已广泛应用到不同的领域^[2],如降解苯酚^[3],处理纺织业污水^[4],从污水中去除重金属离

收稿日期: 2014-04-16; 修订日期: 2014-06-18

Received: 2014-04-16; Revised: 2014-06-18

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20100073110036)

Fund: Supported by the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education(20100073110036)

作者简介: 江浩(1989—),男,湖北黄冈人,硕士生,主要从事生物质碳化与制氢方面的研究。

Biography: JIANG Hao(1989—), Male, from Huanggang, Hubei, Master student, Research focus: Biomass gasification and carbonization.

子和放射性物质(镍和锶)^[5],对苯乙烷催化去氢^[6],电化学感应探测过氧化氢^[7],等等。

氧化铁/碳复合材料作为完美的能源材料,也可被用来制备铁-空气电池、超级电容器以及锂电池等。Hang 等采用不同的碳材料对 Fe_2O_3 进行表面修饰,增大了活性材料的表面积,从而提高了 Fe_2O_3 颗粒的氧化还原反应活性^[8]。Zhao 等通过低温水热处理与喷射沉积技术,制备出一种以氧化铁/碳纳米管复合物为阳极的新型混合超级电容器,功率密度为 1000 W/kg 时,其能量密度可达到 $50 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ ^[9]。Chou 等人采用一步原位工业喷雾热解法合成了一种具有中空结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /碳纳米复合材料,其表面积约为 $260 \text{ m}^2/\text{g}$,且具有很好的电化学性能^[10]。Wu 等人提出一种新型的阳极 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /VGCF(气相生长碳纤维)膜结构材料,发现其比容量在 1 C 时可高达 $1850 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,10 C 时降至 $970 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,并认为 VGCF 支架有利于锂离子从电解液中迁移^[11]。

目前,氧化铁/碳复合材料的制备多需要在较极端的反应条件下进行,比如长时间的高温加热。基于此,文中提出了一种简便、温和的氧化铁/碳复合材料制备新方法,并对氧化铁/碳复合物包裹结构的形成机理进行了详细阐述,以期为该材料的制备工业提供借鉴。

1 实验

1.1 氧化铁/碳纳米复合物的制备

所用试剂有:微晶纤维素(纯度 99%),购自上海申美医药开发科技有限公司; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (均为分析纯),国药集团化学试剂有限公司; NaOH (分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司。

先将 1 g 干燥的微晶纤维素与 0.0604 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合,置于真空反应容器中,使其处于真空状态,并加热至 80°C 。再依次向真空反应器中加入 1 mL 硫酸溶液(0.055 mol/L)、10 mL 去离子水、3 mL FeCl_3 溶液(0.1385 mol/L)、20 mL 去离子水,并用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器持续搅拌加热 5 min。然后缓慢依次加入 3 mL NaOH 溶液(0.576 mol/L)和 25 mL 去离子水,持续加热 30 min,即得到 Fe_3O_4 /微晶纤维素混合悬浊液。

将 Fe_3O_4 /微晶纤维素混合悬浊液转移至高压反应

釜中,加热至 280°C 恒温 3 h。自然冷却至室温后,取出水热反应后的产物,用去离子水和无水乙醇多次交替洗涤,直至洗涤后的溶液呈中性,然后过滤、干燥、研磨,得到黑色的碳化产物——氧化铁/碳复合物粉末。

1.2 测试及表征

用 KratosAXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)测试产物表面元素组成;用 D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)表征产物的晶体结构;用 FEI Sirion 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察产物的微观形貌特征;用 JEOL JEM2100F 型高分辨场发射透射电子显微镜(TEM)观察产物的微观结构,并测定产物的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 碳化产物的表征

2.1.1 SEM 表征

图 1 为催化碳化产物的形貌。由图 1 可知,碳化产物中包含有两种不同的产物:一种是直径约 $2 \mu\text{m}$ 的碳微球,这是生物质碳化常见的产物;另一种是粒径约为 150 nm 的微粒。陈磊山等人以氢氧化铝载硝酸铁为催化剂,乙炔为碳源,通过气相沉积法合成出直径约 600 nm 的碳微球^[12];王建刚等人以纳米 SiO_2 为添加剂,在氮气保护条件下高温碳化酚醛树脂粉末,合成了直径约 $10 \mu\text{m}$ 的碳微球^[13]。文中 150 nm 的微粒仅通过 SEM 无法得知物质组成与结构,需借助后续 TEM、XPS、XRD 手段进行分析。

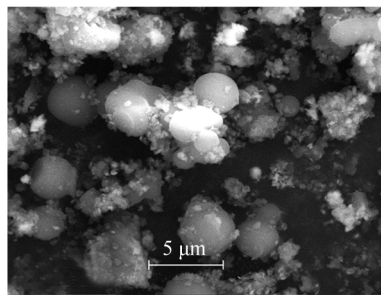


图 1 碳化产物的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of the carbonized product

2.1.2 TEM 表征

图 2 为催化碳化产物的高分辨率 TEM 照片。图 2 中可清晰地看到包裹结构的内部:核心呈枣核形,长度约 150 nm ;核外的包裹厚度约为 20 nm ,且包裹

层是直接附在核心表面的,两者之间无间隙。为进一步了解包裹结构的元素组成,对包裹结构核心进行了 EDS 电子能谱扫描,结果见图 3。图 3 表明,碳化产物中仅包含 Fe、C、O 三种元素。

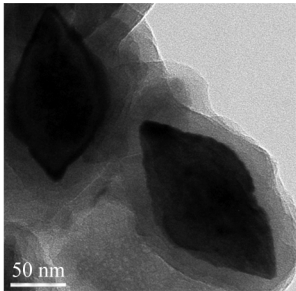


图 2 碳化产物的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of the carbonized product

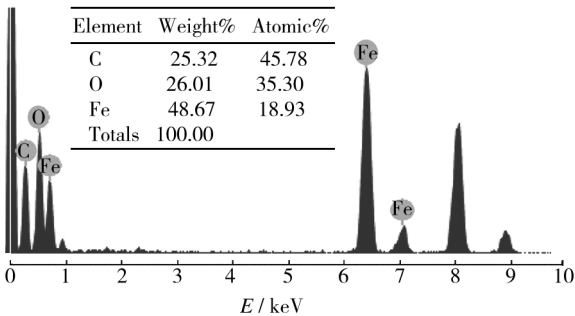


图 3 碳化产物的 EDS 能谱图

Fig. 3 EDS image of the carbonized product

2.1.3 XPS 分析

图 4 为碳化产物的 XPS 图。图 4 中,285,532 eV 结合能处出现了两个尖锐的电子谱峰,分别归属于 C 和 O 元素。此外还发现,Fe 元素的谱峰非常不明显。经 XPS 谱峰积分计算可知,Fe 原子摩尔分数仅为 0.1%,远低于 EDS 测试值(18.93%)。鉴于 XPS 为表面扫描测试,其测试深度不超过 10 nm,小于碳化

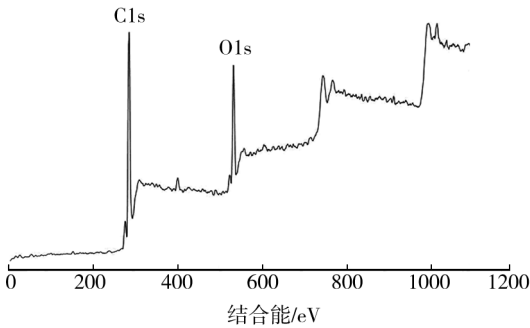


图 4 碳化产物的 XPS 图

Fig. 4 XPS pattern of the carbonized product

包裹结构产物的包裹层厚度,故认为碳化产物包裹层仅含 C 和 O 两种元素,而 Fe 元素存在于碳化产物内核之中。

2.1.4 XRD 分析

图 5 为产物的 XRD 图。由图 5 可见,在不同的 2θ 衍射角处出现了尖锐的赤铁矿特征峰,并未发现 Fe₃O₄ 对应的特征峰(30°,35.5°,43°,53°,56°),这表明复合产物中仅存在赤铁矿晶相结构。鉴于此,笔者认为碳化过程结束后,Fe₃O₄ 已被完全氧化,成为假象赤铁矿,被碳化层包裹成为碳化产物的内核,TEM 图也提供了佐证。

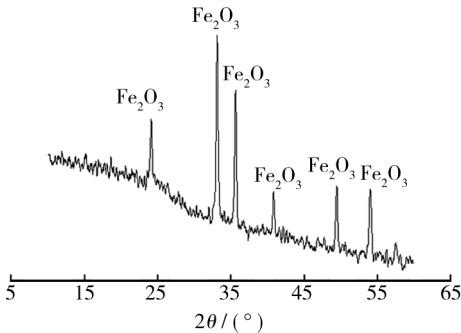


图 5 碳化产物的 XRD 图

Fig. 5 XRD pattern of the carbonized product

2.2 包裹形成机理

基于 2.1 小节对碳化产物的表征分析结果,提出包裹形成原理:在 Fe₃O₄ 的生成过程中,Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 与 OH⁻ 结合,分别生成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃,且两者结合并脱水。由于形成纳米颗粒的活化能比形成稳定晶体低,因此在结晶过程中倾向于形成纳米尺寸的颗粒,即纳米 Fe₃O₄。随后,由于纳米 Fe₃O₄ 表面能较高,因而会趋于团聚以降低表面能。

另一方面,Fe₃O₄ 为反式尖晶石结构,其中 O 做最密立方堆积,平行于图 6 所示的 {111} 面,沿[111] 轴向方向紧密堆积^[14],因此 {111} 面的负电荷密度高于其他晶面,从而使得 {111} 面成为负极性面,这导致

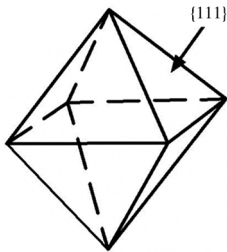


图 6 Fe₃O₄ 晶体

Fig. 6 Crystal structure of Fe₃O₄

{111} 面间相互排斥,阻碍了 Fe_3O_4 纳米颗粒沿 {111} 面的聚集。此时,初步形成的纳米颗粒将沿 [110] 聚集,形成片状亚稳定晶体。

Fe_3O_4 晶体继续生长,一些纳米颗粒经生长形成了小八面体。根据奥斯特瓦尔德熟化机制,大晶体的生长可通过消耗小颗粒进行^[15]。由于片状晶体本质上是纳米颗粒的有序聚集体,处于亚稳状态,当更为稳定的八面体生长时,片状晶体发生溶解,以提供八面体生长需要的溶质,直至形成类八面体。因此,片状晶体是通过溶解再结晶转化为八面体单晶结构的。

在被转入高压反应釜加热后, Fe_3O_4 被混合液中微量的氧气逐渐氧化为 Fe_2O_3 ,形成八面体 Fe_3O_4 结晶形状的假象赤铁矿,同时纤维素也逐渐水解为低聚糖与葡萄糖等化合物^[16]。在非均相体系的晶体成核与生长过程中,新相在原有的固相上形成或生长,体系表面自由能的增加量小于均相成核体系自由能增加量。由于分子在异相界面的成核与生长优先于体系中的均相成核^[17],部分溶解度小的化合物,比如油性物质等,首先吸附到 Fe_2O_3 颗粒表面,并在 280 °C 的水热温度下逐渐碳化。碳化层的羟基继续与邻近自由碳化合物分子的氢键发生脱水反应^[18],使得碳化层逐渐变厚,最终形成氧化铁/碳的包裹微粒。

3 结论

1) Fe_3O_4 晶体在水热过程中被氧化,形成假象赤铁矿。

2) 碳化过程在氧化铁晶体表面进行,碳壳在氧化铁晶体表面均匀覆盖,而非形成球形包裹结构。

参考文献

- [1] 王彬,邹许邦,闫军,等. TiO_2/AC 复合光催化剂的研究进展[J]. 装备环境工程,2011,8(3):49—53.
WANG Bin,ZOU Xu-bang,YAN Jun,et al. Research Progress of TiO_2/AC Composite Photo-catalyst[J]. Equipment Environmental Engineering,2011,8(3):49—53.
- [2] THOSTENSON E T,REN Z F,CHOU T W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review[J]. Compos Sci Technol,2001,61:1899—1912.
- [3] 赵松林,梁华定,琚晓敏. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ 催化湿法 H_2O_2 氧化苯酚[J]. 应用化学,2010,27(2):197—200.
ZHAO Song-lin,LIANG Hua-ding,JU Xiao-min. Catalytic

Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Iron Oxide on Carbon Nanotube[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2010,27(2):197—200.

- [4] 陆荣荣. 蔗渣活性炭/氧化铁的制备及其在废水处理中的应用[D]. 桂林:桂林理工大学,2011.
LU Rong-rong. Research on Fe(III)-impregnated Sorbent Prepared from Bagasse and Its Application in the Wastewater Treatment[D]. Guilin: Guilin University of Technology,2011.
- [5] CHEN C L,HU J,SHAO D D,et al. Adsorption Behavior of Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composites for Ni(II) and Sr(II)[J]. Hazard Mater,2009,164:923—928.
- [6] 彭峰,傅小波,余皓,等. 碳纳米管负载 Fe_2O_3 催化剂的制备及其乙苯脱氢催化活性[J]. 新型炭材料,2007,22(3):213—217.
PENG Feng,FU Xiao-bo,YU Hao,et al. Preparation of Carbon Nanotube-supported Fe_2O_3 Catalysts and Their Catalytic Activities for Ethylbenzene Dehydrogenation[J]. New Carbon Materials,2007,22(3):213—217.
- [7] MIAO Y Q,WANG H,SHAO Y Y,et al. Layer-by-Layer Assembled Hybrid Film of Carbon Nanotubes/Iron Oxide Nanocrystals for Reagentless Electrochemical Detection of H_2O_2 [J]. Sens Actuators B,2009,138:182—188.
- [8] HANG B T,WATANABE T,EASHIRA M,et al. The Electrochemical Properties of Fe_2O_3 -loaded Carbon Electrodes for Iron-air Battery Anodes[J]. Power Source,2005,150:261—271.
- [9] ZHAO X,JOHNSTON C,GRANT P S. A Novel Hybrid Supercapacitor with a Carbon Nanotube Cathode and an Iron Oxide/Carbon Nanotube Composite Anode[J]. Mater Chem,2009,19:8755—8760.
- [10] CHOU S L,WANG J Z,WEXLER D,et al. High-surface-area $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Carbon Nanocomposite: One-step Synthesis and Its Highly Reversible and Enhanced High-rate Lithium Storage Properties[J]. Mater Chem,2010,20:2092—2098.
- [11] WU M S,OU Y H,LIN Y P. Electrodeposition of Iron Oxide Nanorods on Carbon Nanofiber Scaffolds as an Anode Material for Lithium-ion Batteries[J]. Electrochim Acta,2010,55:3240—3244.
- [12] 陈磊山,王存景,陈改荣. 化学气相沉积法催化合成尺寸可控的碳微球[J]. 化工新型材料,2013,41(4):135—136.
CHEN Lei-shan,WANG Cun-jing,CHEN Gai-rong. Catalytic Synthesis of Carbon Spheres with Controllable Size by Chemical Vapor Deposition[J]. New Chemical Materials,2013,41(4):135—136.

- ture and Properties of Plasma Sprayed CoCrAl-B₄C Coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(3): 1—4.
- [9] 周学杰, 张三平, 付志勇. 金属喷涂层在青海盐湖水中的腐蚀初探[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3): 30—33.
ZHOU Xue-jie, ZHANG San-ping, FU Zhi-yong. The Preliminary Study of Metal Spraying Layer, Corrosion Resistance in Qinghai Salt Lake Water[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3): 30—33.
- [10] 李朋, 李秉忠. 热喷涂铝涂层与玻璃结合机理的研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(2): 36—39.
LI Peng, LI Bing-zhong. Bonding Mechanism of Thermal Sprayed Aluminum Coating on Glass[J]. Equipment Environmental Engineering, 2009, 6(2): 36—39.
- [11] 王文焱, 卢高, 谢敬佩, 等. 溶胶凝胶法在钛表面制备钛/羟基磷灰石生物涂层[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 21—24.
WANG Wen-yan, LU Gao, XIE Jing-pei, et al. Sol-Gel Derived Titania/Hydroxyapatite Bioactive Layer on Titanium Substrate[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 21—24.
- [12] 温芳, 林涛, 刘祥庆. SHS 合成 TiC 粉对钛基涂层显微组织和硬度的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(4): 30—33.
WEN Fang, LIN Tao, LIU Xiang-qing. Effect of SHS TiC Reinforced Fe on Microstructure and Hardness of Composite Coatings on Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 30—33.
- [13] 冯春进, 杨俊, 崔浩然. 节能型搪瓷涂层烧成工艺及其性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 44—47.
YAN Chun-jin, YANG Jun, CUI Hao-ran. The Sintering Process and Performance Study on Energy-efficient Enamel Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 44—47.
- [14] 李景学, 钱蕙春, 蒋伟忠. 低温搪瓷密着结构研究[J]. 上海应用技术学报, 2011, 11(2): 129—132.
LI Jing-xue, QIAN Hui-chun, JIANG Wei-zhong. Study of Low Temperature Enamel Adherence Structure[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology, 2011, 11(2): 129—132.
- [15] 手册编委会. 日用搪瓷手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1982.
Manual Editorial Board. Daily-use Porcelain Enamel Manual [M]. Beijing: Light Industry Press, 1982.
- [16] 邵规贤, 苟文彬. 搪瓷学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983.
SHAO Gui-xian, GOU Wen-bin. Enamel[M]. Beijing: Light Industry Press, 1983.
- [17] JIANG Wei-zhong, WANG Ying, DAI Qi. Influence of the Superfine Crystal of Li₂Ni₈O₁₀ as Mill Addition on the Enamel Adherence[J]. Materials Letters, 2004, 58: 1611—1615.
- [18] 胡春和, 唐电. 添加稀土对瓷釉的影响[J]. 热处理, 2001(2): 16—19.
HU Chun-he, TANG Dian. Influence of RE-Addition on Glaze[J]. Heat Treatment, 2001(2): 16—19.
- [19] 王海燕, 程麟. 钢板处理工艺对搪瓷性能的影响[J]. 南京工业大学学报, 2008, 30(2): 90—93.
WANG Hai-yan, CHENG Lin. Effect of Treatment Techniques on Enamel's Properties[J]. Journal of Nanjing University, 2008, 30(2): 90—93.
- [20] LEILA S. Microstructure and Adherence of Cobalt Containing and Cobalt Free Enamels to Low Carbon Steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 458: 88—95.
- [21] YANG C. The Effects of a Nickel Oxide Precoat on the Gas Bubble Structures and Fish-scaling Resistance in Vitreous Enamels[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 366: 254—261.

(上接第 118 页)

- [13] 王建刚, 薛锐生, 贾梦秋, 等. 一种简单的碳微球制备方法及其电性能研究[J]. 电源技术, 2006, 30(9): 731—735.
WANG Jian-gang, XUE Rui-sheng, JIA Meng-qiu, et al. A Simple Preparation Method for Spherical Carbons and Study on Their Electrochemical Performance[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(9): 731—735.
- [14] ZHENG X, KUANG Q, XU T, et al. Growth of Prussian Blue Microcubes under a Hydrothermal Condition: Possible Non-classical Crystallization by a Mesoscale Self-assembly[J]. Phys Chem C, 2007, 111: 4499—4502.
- [15] ITOH H, SUGIMOTO T. Synthesis of Monodispersed Magnetic Particles by the Gel-Sol Method and Their Magnetic Properties[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 132: 251—254.
- [16] SEVILLA M, FUERTES A B. The Production of Carbon Materials by Hydrothermal Carbonization of Cellulose[J]. Carbon, 2009, 47: 2281—2289.
- [17] 丁子上, 王民权. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
DING Zi-shang, WANG Min-quan. Physical Chemistry of Silicates [M]. Beijing: Chinese Architecture & Building Press, 1983.
- [18] WANG Q, CHEN L Q. Novel Spherical Microporous Carbon as Anode Material for Li-ion Batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152/153: 43—50.