

# $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C 柔性复合纳米纤维的制备及结构性能

高 强<sup>1</sup>,童宁军<sup>1a</sup>,鲍 纬<sup>2</sup>,刘婉婉<sup>1b</sup>,葛明桥<sup>1</sup>

(1. 江南大学, a 纺织服装学院; b. 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 无锡出入境检验检疫局, 无锡 200438)

**摘 要:** 磁赤铁矿( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)具有廉价的成本、独特的催化特性以及良好的磁学性能。由静电纺丝制备了新型柔性磁性纳米纤维,使用红外光谱、扫描电子显微镜、X射线光电子能谱、X射线衍射仪及超导量子干涉仪对产物进行了表征,结果显示:柔性磁性纳米纤维具有 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性纳米粒子包覆在碳骨架上的复合结构。吸附试验结果显示 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C纳米纤维对甲基橙染料有快速吸附的性能。

**关键词:** 静电纺丝; 柔性; 磁性纳米纤维; 三氧化二铁

**中图分类号:** TQ 343+.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 03-0351-04 **引用页码:** 050201

## 0 引 言

磁性纳米纤维具有独特的形状各向异性和磁晶各向异性,在电磁屏蔽、吸附分离、靶向载药等领域具有潜在应用<sup>[1]</sup>。目前,合成磁性纳米纤维的方法主要有模板法、相分离法、磁场辅助法、水热法和静电纺丝法等<sup>[1-2]</sup>,其中静电纺丝技术因其操作简单,且制得的纤维具有较大的长径比和比表面积,被认为是目前制备连续微纳米长纤维的主要方法之一<sup>[2-4]</sup>。

通过静电纺丝技术已经获得许多磁性纳米纤维。如 Li 等<sup>[3]</sup>制备出尖晶石 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米纤维,王新月等<sup>[4]</sup>制备出 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中空纳米纤维,Zhang<sup>[5]</sup>合成了石榴石型 Bi<sub>1.0</sub>Y<sub>2.0</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 纳米纤维,Gao 等<sup>[6]</sup>合成了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA 复合纳米纤维。单一的磁性无机纳米纤维普遍缺少柔性,表现为硬脆,不可弯曲。而磁性复合纤维的静电纺丝多数是将磁性纳米粒子加入到聚合物溶液中再纺丝,其磁性粒子极易团聚,会增加纺丝难度,影响纤维形貌。

目前,有关柔性磁性纳米纤维的报道极少。本

文通过电纺、水热合成和高温煅烧的制备路线首次制备出 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C 柔性磁性纳米纤维,对其形态、结构进行表征,并调查了 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C 柔性磁性纳米纤维对甲基橙的吸附性能。

## 1 实 验

### 1.1 磁性纳米纤维的制备

#### 1.1.1 实验材料

聚乙烯醇(PVA),醇解度 99%,分子量 13.2 万,日本 Kuraray;六水合氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四水合氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

#### 1.1.2 静电纺丝及水热合成

配制浓度为 6% 的 PVA 纺丝液,使用天津东文高压电源厂产 DW-P503-4AC 型高压直流电源,在纺丝电压 12 kV,距离为 8 cm,流速为 1.5 mL/h 的条件下进行电纺,用转速为 50 r/min 的滚筒收集纳米纤维。取下后放入北京恒泰丰科试验设备有限公司产 DZF-6020 型真空干燥箱中 180 °C 下热处理

收稿日期: 2015-08-17

基金项目: 国家高科技研究发展计划(863)项目(2012AA030313);江苏出入境检验检疫局科技计划项目(2015KJ18);中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP11444)

作者简介: 高 强(1983-),男,江苏南通人,副教授,主要从事功能纤维制备方面的研究。

15 min。

取 2.66 mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 1.35 mmol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于 100 mL 水中,待溶液均匀混合后,置入通氮气的三口烧瓶中,并将热处理后的 PVA 纤维剪成  $3\text{cm} \times 3\text{cm}$  的片状加入,使用上海申顺生物科技有限公司产 W201B 型恒温水浴锅进行水浴加热,当升温至  $70^\circ\text{C}$  时,再向反应液中依次滴入一定量 1.78 mol/L NaOH 溶液,并使反应继续 1h,反应过程中要充分搅拌,反应完成后取出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PVA 复合膜并室温下干燥。

### 1.1.3 一步法高温煅烧

如图 1,将干燥后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PVA 复合膜放入通有高纯氮气的合肥科晶材料技术有限公司产 GSL-1600X 型高温管式炉进行煅烧,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $700^\circ\text{C}$  下保温 4 h,即制得黑色复合纳米纤维。

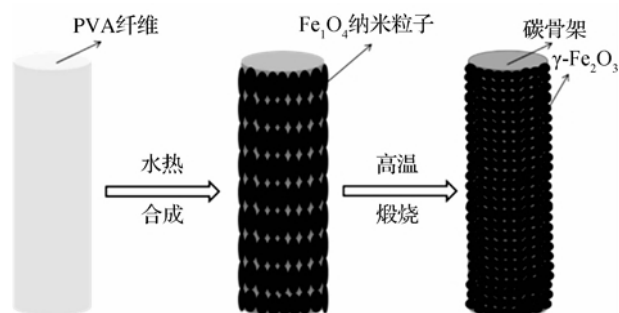


图 1  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C 纳米纤维的工艺流程示意

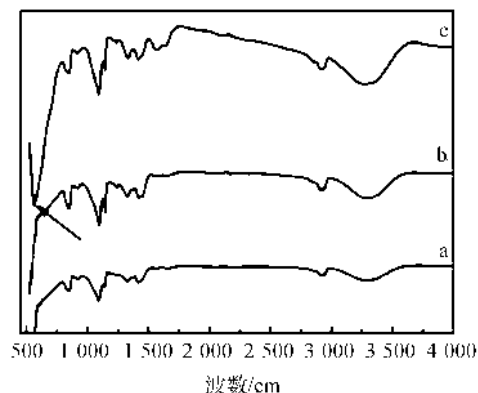
### 1.2 样品的结构性及表征

采用美国 Thermo Fisher 公司的 NICOLET 型傅立叶-红外光谱仪分析产物的化学结构;美国 Thermo Fisher 公司的 ESCALAB 250XI 型多功能成像电子能谱仪分析测定产物的成分;德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪测定产物的结晶,  $\text{Cu K}\alpha$  射线源,  $4^\circ/\text{min}$ ;日本 Hitachi 公司的 SU1510 型扫描电子显微镜观测纤维的微观形貌;美国 Quantum Design 公司的 MPMS-2 型超导量子干涉仪分析样品的磁学性质。

## 2 结果与分析

### 2.1 官能团

图 2 为初生、热处理、包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子三种 PVA 纳米纤维的红外光谱图。对比曲线 a,曲线 b 中没有产生新的吸收峰,表明无化学结构的改变。曲线 c 中,出现了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe-O 键的特征峰( $567\text{cm}^{-1}$ )<sup>[7-9]</sup>,说明水热合成制备的复合纤维中存在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。



a: 初生; b: 热处理; c: 包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子

图 2 PVA 纳米纤维的红外光谱图

### 2.2 表面元素

图 3 为包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的 PVA 纳米纤维煅烧产物 ( $\text{N}_2$  气氛,  $700^\circ\text{C}$ ) 的 XPS 谱图。XPS 测试结果显示煅烧产物中含有 C, O 和 Fe 元素。并由图 3(a)、(b)可知,  $\text{Fe}(2\text{p}_{1/2})$  及  $\text{Fe}(2\text{p}_{3/2})$  的结合能分别为  $724.00\text{eV}$  和  $711.00\text{eV}$ ,  $\text{Fe}(3\text{p})$  的结合能为  $56.00\text{eV}$ ,且在箭头所指处存在一个卫星峰<sup>[10]</sup>。结合 XPS 化学状态数据库 (Moulder et al., 1992)对能谱中原子结合能的分析,可推断样品煅烧产物中的 Fe 以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形式存在<sup>[10-12]</sup>。

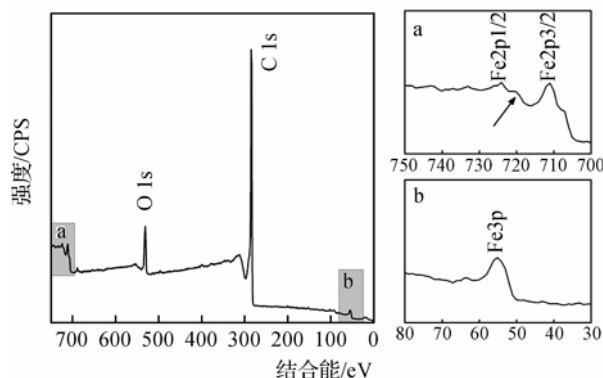


图 3 包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的 PVA 纳米纤维煅烧产物的 XPS 谱图

### 2.3 晶型

图 4 为煅烧产物的 XRD 谱图。图 4 中,  $2\theta = 26.1^\circ, 35.6^\circ, 43.3^\circ, 53.7^\circ, 57.2^\circ, 63.0^\circ$  处的衍射峰为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的衍射特征峰,分别对应 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面 (JCPDS NO: 39-1346),表明高温煅烧使得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  转变为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[13-15]</sup>。

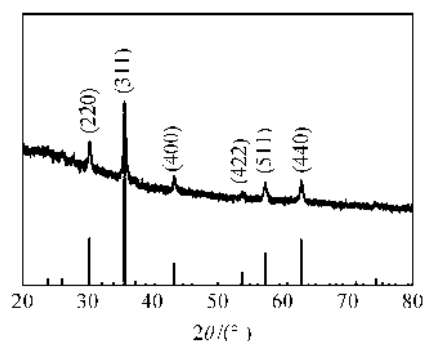


图4 包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的 PVA 纳米纤维煅烧产物的 XRD 谱图

## 2.4 微观形貌

图5为四种纳米纤维的 SEM 照片。从图5(a)、(b)可以看出,初生 PVA 纳米纤维的平均直径为  $(335 \pm 24)\text{nm}$ 。热处理后纤维平均直径为  $(362 \pm 20)\text{nm}$ ,这是热处理退火导致的。从图5(c)箭头处可以看到 PVA 纳米纤维的表面均匀包覆了一层  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$  复合纤维平均直径为  $(400 \pm 35)\text{nm}$ 。从图5(d)箭头处可以看出煅烧产物保留了较好的纤维形态,平均直径为  $383 \pm 42\text{nm}$ ,这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PVA}$  复合纤维中间的 PVA 载体在煅烧过程中经高温氧化转化成炭,而磁性纳米粒子始终吸附在上面,并最终形成包覆  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子的碳骨架结构。

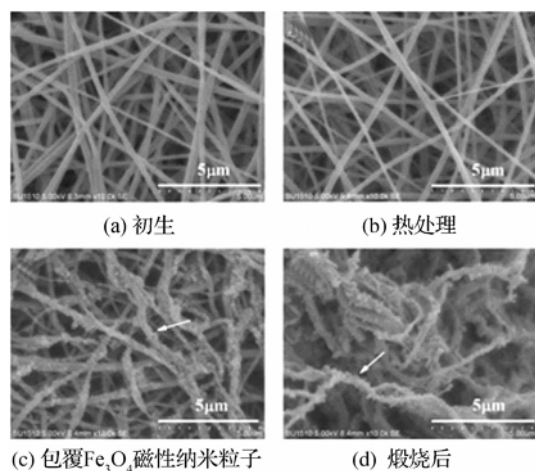


图5 PVA 纳米纤维的 SEM 照片

## 2.5 磁性

图6为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  复合纳米纤维的磁滞回线图。从图6可以看出,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  具有良好的铁磁性<sup>[16-17]</sup>,其饱和磁化强度  $M_s$  为  $96.4\text{ emu/g}$ ,剩余磁化强度  $M_r$  为  $5.5\text{ emu/g}$ ,矫顽力  $H_c$  为  $112.5\text{ Oe}$ ,曲线有微小的回线面积,说明  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  磁性纳米纤维具有一定的剩磁,并产生磁滞损耗。

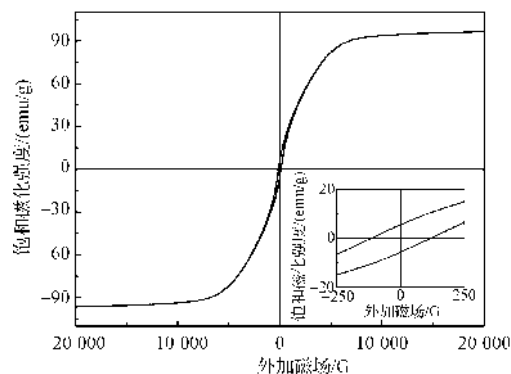


图6  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  磁性纳米纤维的磁滞回线

## 2.6 柔性分析

图7为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  磁性纳米纤维的柔性测试照片。从图7(b)、(c)可以看出,在样品膜一端受握持的状态下,通过磁铁吸引  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  磁性纳米纤维,可使其做上下弯曲的运动,弯曲角度近似  $90^\circ$ ,且样品膜弯曲后又回复其伸直状态,表明  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  磁性纳米纤维具有良好的柔性结构。

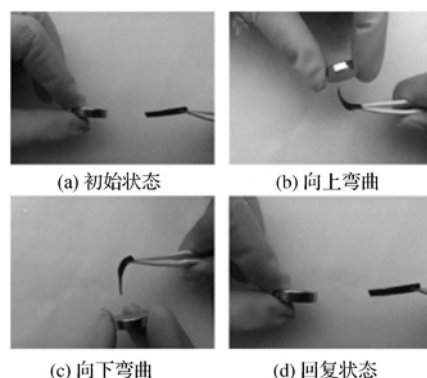


图7  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  磁性纳米纤维的柔性

## 2.7 吸附性能

图8为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  柔性磁性纳米纤维吸附甲基橙的示意图。从图8可以看出其对模拟染料(甲基橙)具有快速吸附的作用,吸附时间  $10\text{min}$  后达到吸附平衡。  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  柔性磁性纳米纤维还可以通过磁石回收、煅烧后重复使用。

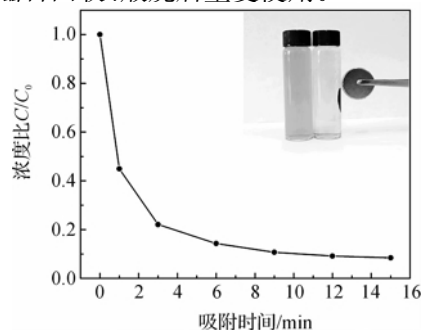


图8  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@C}$  柔性磁性纳米纤维对甲基橙的吸附曲线

## 4 结 论

本文通过静电纺丝技术制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PVA 纳米纤维,并煅烧获得了具有柔性的磁性纳米纤维。产物经 XPS, XRD 测试并通过 SEM 观察确认了  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  磁性纳米粒子包覆在碳骨架上的复合结构使其具有柔性。同时  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C 复合纳米纤维对甲基橙有快速吸附性能。

### 参考文献:

- [1] 黄博能,李从举. 静电纺丝法制备磁性纳米纤维材料的研究进展[J]. 材料导报,2012,26(5):139-143.
- [2] 潘伟伟. 静电纺丝法制备磁性纳米纤维及其形貌和磁性研究[D]. 兰州:兰州大学,2013.
- [3] LI D, HERRICKS T, XIA Y. Magnetic nanofibers of nickel ferrite prepared by electrospinning[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(22): 4586-4588.
- [4] 王新月,高强,高春霞,等.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  中空磁性纳米纤维的制备研究[J]. 功能材料,2015,46(8):8094-8097.
- [5] ZHANG X W. Fabrication of crystalline bismuth-substituted yttrium iron garnet nanofibers via sol-gel and calcination-assisted electrospinning [J]. Journal of Crystal growth, 2008, 310(13): 3235-3239.
- [6] GAO Q, TAKIZAWA J, KIMURA M. Hydrophilic non-wovens made of cross-linked fully-hydrolyzed poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers [J]. Polymer, 2013, 54(1): 120-126.
- [7] LEE J S, LEE E J, HWANG H J. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -coated silica aerogel nanocomposites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: s702-s706.
- [8] UVAROV V, POPOV I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials [J]. Materials Characterization, 2007, 58(10): 883-891.
- [9] DARMAWAN A, SMART S, JULBE A, et al. Iron oxide silica derived from sol-gel synthesis [J]. Materials, 2011, 4(2): 448-456.
- [10] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in oxide materials [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(8): 2441-2449.
- [11] 王泽敏,刘勇,耿明,等.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粉末的光谱吸收特性研究[J]. 功能材料,2006,37(2):284-286.
- [12] 林立华.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  基磁性复合纳米微粒及其磁性液体的制备及性质研究[D]. 重庆:西南大学,2013.
- [13] SI Y, TANG X, GE J, et al. In situ synthesis of flexible magnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ $\text{SiO}_2$  nanofibrous membranes [J]. Nanoscale, 2014, 6(4): 2102-2105.
- [14] 张嵩波,王方标,李发铭,等. 高温高压方法合成碳包覆  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米棒及其磁学性能[J]. 物理学报,2014, (10):421-426.
- [15] 张丽东. 基于  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的磁性复合材料及超疏水磁性薄膜的制备与研究[D]. 济南:山东轻工业学院,2012.
- [16] 朱巩固,周少敏,袁先友. 水热/超声法合成  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米空心球及磁性[J]. 科学通报,2013,58(2):188-195.
- [17] SREEJA V, JOY P A. Microwave-hydrothermal synthesis of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles and their magnetic properties[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42 (8): 1570-1576.

## Preparation, Structural Properties of Flexible $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C Composite Nanofibers

GAO Qiang<sup>1</sup>, TONG Ningjun<sup>1a</sup>, BAO Wei<sup>2</sup>, LIU Wanwan<sup>1b</sup>, GE Mingqiao<sup>1</sup>

(1a. Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education; 1b. College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Wuxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Wuxi 214101, China)

**Abstract:** Maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) is characterized by low cost, unique catalytic properties and good magnetic properties. Electrospinning, hydrothermal synthesis and high-temperature calcination were combined successfully to prepare the new magnetic nanofiber. The infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and superconducting quantum interference device were employed to characterize the calcined product. The results indicates that the flexible magnetic nanofiber is of the composite structure with  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  magnetic nanoparticles coating the carbon skeleton. As shown in the result of absorption test,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @C nanofiber has good adsorption performance for methyl orange dye.

**Key words:** electrospinning; flexibility; magnetic nanofiber;  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

(责任编辑: 许惠儿)