

文章编号:1671-6833(2016)04-0044-05

利用废弃硒鼓墨粉制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏材料

章雨勤,程知萱,张源,胡鹏飞,徐甲强

(上海大学理学院化学系,上海 200444)

摘要:利用废旧硒鼓经过废旧硒鼓破碎磁选装置处理得到的黑色有机墨粉作为原料,采用环境友好的低沸点有机溶剂处理除去表面有机物,通过 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧处理即可得到棕褐色的磁性氧化铁材料.经 XRD 测定发现,该方法处理得到的氧化铁为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;扫描电镜 SEM 显示,其形貌为均匀的圆颗粒状,平均粒径在 200 nm 左右.气敏性能测试结果表明,与商业 Fe_2O_3 相比,这种 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对 VOCs(乙醇、丙酮等)气体有较好的气敏响应和选择性,有望在挥发性有机化合物气体检测方面取得应用.

关键词:废弃硒鼓墨粉; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;纳米材料;气敏性质;VOCs

中图分类号:X705 **文献标志码:**A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.010

0 引言

随着激光打印机和复印机的广泛使用,加上现代化办公对其配件的质量和数量的要求,使得这些设备的更新速度越来越快,作为耗材的硒鼓的废弃量也越来越多.据 2011 年统计,我国每年消耗的硒鼓约 6 000 万只,而残留在硒鼓中的有机墨粉约占了 14.42%^[1].这些平均粒径在 8 ~ 12 μm 之间^[2],肉眼根本看不到的有机墨粉颗粒对人体的危害极大,若漂浮在大气中,会在频繁接触的情况下被吸入人体呼吸道和肺部,引起不适或疾病.倘若简单地埋于地下,将会造成土壤的严重污染.因此对废旧硒鼓中的残余墨粉进行资源化利用具有非常重要的现实意义.

早在 2004 年刘漫青等^[3]就提出了一种废弃墨粉再生的机制.首先对废墨粉进行前处理,再按照传统的墨粉生产工艺重新制成新品墨粉.但这种方法会影响墨粉的品质,不能作为高质量墨粉使用.董金庆等^[4]发明了一种资源化利用废弃墨粉的方法,让废弃墨粉中的有机物经高温裂解转化为燃油,固态渣体作为水泥添加剂进行利用,从而实现其资源化利用.但是该方法由于成本过高,并未进入广泛的实际应用.程知萱等^[5]发明了一种将废弃墨粉制备成超细氧化铁红颜料的方法,

实现了对废弃墨粉的资源化利用.

墨粉的主要成分为树脂、染料、电荷调节剂、辅助添加剂、磁粉(单组分墨粉使用)/载体(双组分墨粉使用)^[2].其中,磁粉的主要成分是 Fe_3O_4 , Fe_3O_4 经氧化后可用于制备 Fe_2O_3 .目前,简单的对废弃墨粉进行高温直接焚化处理费用也很高,因此,将墨粉表面有机物去除进行资源化利用也是一种资源化利用的途径.

金属氧化物半导体纳米材料(如 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 等)由于具有独特的物理、化学及生物性能,其生长、制备以及应用引起了人们极大的兴趣^[6-7].其中, Fe_2O_3 尤其是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料在磁性、催化、气敏等方面的广泛应用而备受关注^[8].目前,已报道的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的制备方法有很多,如热分解法、固相法、化学共沉淀法、溶胶-凝胶法、超声化学法以及微乳液法等^[9-12].而笔者是利用废弃硒鼓的残余墨粉作为原料,制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体材料,并对其气敏性能进行了测试.结果表明,与商业 Fe_2O_3 相比,这种处理方法得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对 VOCs(乙醇、丙酮等)具有较好的响应和选择性,有望在挥发性有机化合物检测方面取得应用.相对于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 其他制备方法,这种处理工艺简单,在实现对废弃硒鼓墨粉的资源化利用的同时可减少废弃物的排放,有利于保护环境.

收稿日期:2015-09-26;修订日期:2015-11-19

基金项目:上海市宝山科委产学研合作项目(CXY-2012-40)

通信作者:程知萱(1963—),女,上海人,上海大学副教授,博士,主要从事功能无机材料方面的研究,E-mail:zxcheng@shu.edu.cn.

1 实验

1.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的制备

将收集到的废弃硒鼓置于废旧硒鼓破碎磁选装置中,经过破碎、磁选、风力分选等程序,依次得到金属(铁、铝)、塑料、最后收集到黑色的有机墨粉.将收集到的墨粉置于烧杯中,用适量环境友好的低沸点有机溶剂浸泡以除去墨粉表面的有机物,离心、干燥得到黑色粉末.将该黑色粉末置于马弗炉中 500 ℃ 煅烧,得到棕褐色的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体材料.

1.2 气敏材料的表征及性能测试

所得产品的形貌测定采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(日本电子公司),扫描电压为 20 kV.样品的物相分析采用 DX-2700 X 射线粉末衍射仪(丹东浩元仪器有限公司),Cu K α ($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),30 mA,40 kV,扫描步长为 0.03°/s,记录从 10°到 90°的数据.

取适量样品置于玛瑙研钵中,研磨均匀后滴入适量黏结剂,调成糊状后涂覆到带两个 Au 电极和 4 根 Pt 导线的 Al_2O_3 陶瓷管上,如图 1 所示^[13].红外灯烘干后,于马弗炉中 350 ℃ 煅烧 2 h,冷却至室温.将涂好材料的陶瓷管的 4 根铂电极丝和加热丝两端都焊接在底座上,然后再在 5 V 的直流电压下老化一周,即得到所需的气敏元件.气敏性能测试采用 WS-30A 气敏元件测试仪(郑州炜盛电子科技有限公司),采用静态旁热式测量与气敏元件串联的负载电阻 R_L 上的输出电压来反映气敏元件的特性,计算气敏元件的电阻变化.在加热电压 V_h :3 ~ 5.5 V 范围内测定对丙酮、乙醇、氨水、苯、甲醛、甲苯 6 种气体的灵敏度,气体灵敏度 S 用 R_a/R_g 表示(R_a 、 R_g 分别表示元件在空气和检测气氛中的电阻).实验采用的测试条件: V_c 为 5 V;负载电阻 R_L 为 10 M Ω ;环境湿度为 46% RH.

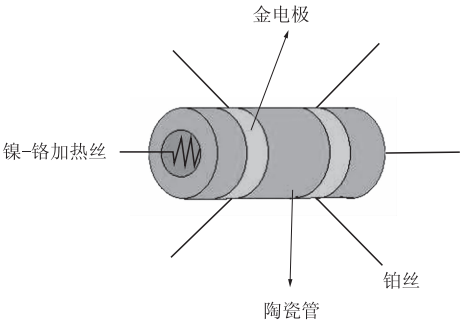


图 1 气敏元件陶瓷管
Fig.1 Schematic diagram of ceramic tube

2 分析与讨论

2.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的表征

图 2 是产品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体和商业 Fe_2O_3 的 XRD 图谱.图中产品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体和商业 Fe_2O_3 峰型基本保持一致,且主要的衍射峰与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS:25-1402) 标准峰完全相符,表明二者均为四方晶系^[14].

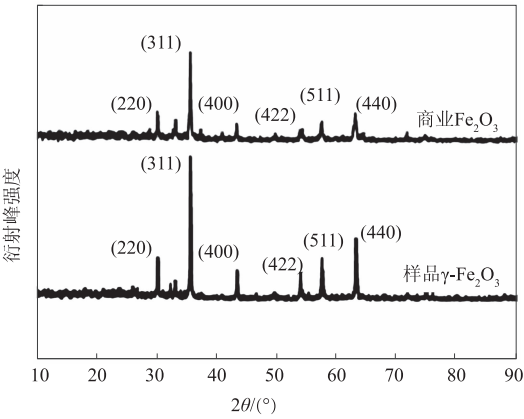


图 2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体和商业 Fe_2O_3 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowders and commercial Fe_2O_3

图 3(a)、3(b)和 3(c)分别是原墨粉、有机溶剂处理后的墨粉和煅烧得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的 SEM 图.由图 3(a)和 3(b)可见,原墨粉粒径大约在 5 ~ 10 μm ,大小比较均匀.经有机溶剂处理后,颗粒粒径增大(30 ~ 50 μm),可能是由于原来包裹在墨粉表面的有机物经有机溶剂处理后溶解,将原先均匀分散的颗粒黏结起来使得颗粒变大.图 3(c)是煅烧后得到的产物 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的 SEM 图,从图中可以看出,该产物 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为分散均匀的球形颗粒,平均粒径在 200 nm 左右.

2.2 气敏性能测试

元件的最佳工作温度是指元件在相同浓度的气体下响应最高时所对应的工作温度.通常情况,气体传感器的气敏性能会受工作温度的影响,所以首先要确定气敏元件的最佳工作温度.图 4 所示为样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 对体积分数为 100×10^{-6} 丙酮以及乙醇的响应灵敏度与工作温度的关系曲线图.从图 4(a)和 4(b)可看出,样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 280 ℃ 时对丙酮的响应最佳,在 330 ℃ 时,对乙醇的响应最佳.而商业 Fe_2O_3 对丙酮、乙醇响应最佳温度均出现在较高的 330 ℃.并且,样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对丙酮和乙醇的响应均比商业 Fe_2O_3 高.

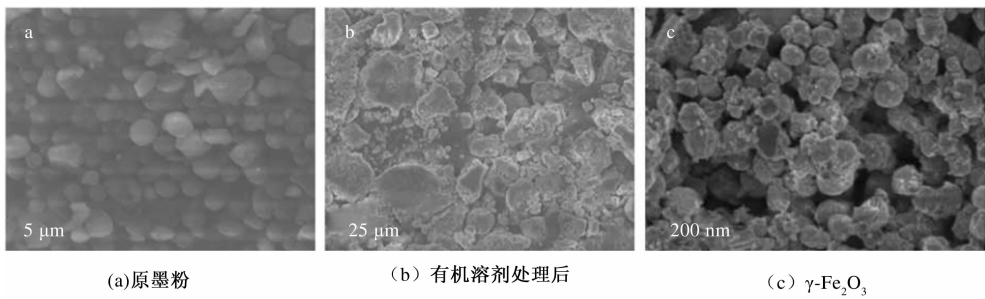


图 3 各种墨粉的 SEM 图

Fig.3 SEM patterns of various toners

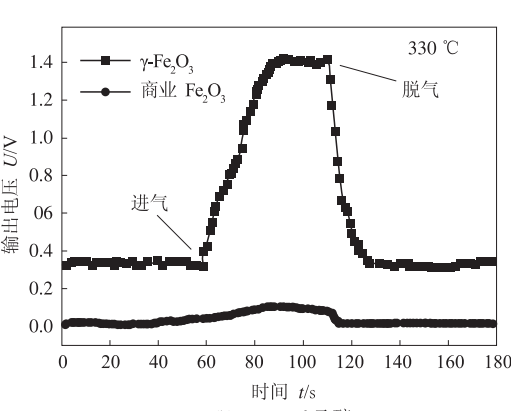
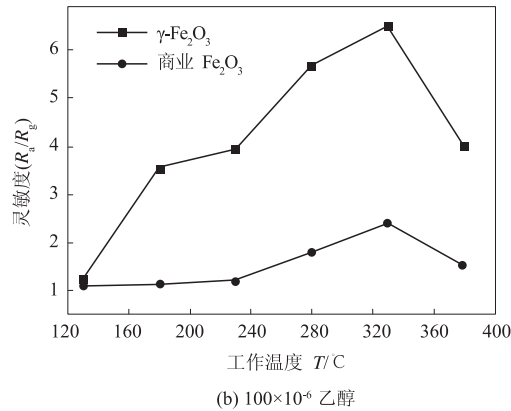
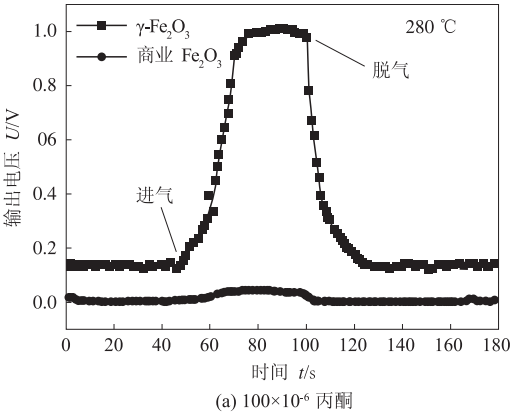
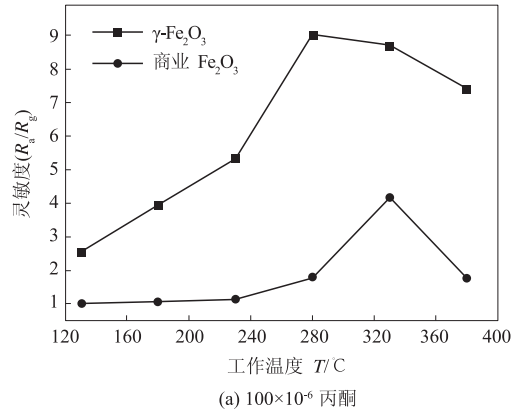


图 4 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 对不同气体的响应灵敏度与工作温度的关系曲线图

Fig.4 The response curves of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanomaterial and commercial Fe_2O_3 sensors at different working temperatures to various gases

图 5 (a) 为在最佳工作温度 280 $^\circ\text{C}$ 时, 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 对 100×10^{-6} 丙酮的响应-恢复特性曲线, 图 5 (b) 为在 330 $^\circ\text{C}$, 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 对体积分数为 100×10^{-6} 乙醇的响应-恢复特性曲线. 从图中可以看出, 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料对丙酮和乙醇的响应均远高于商业 Fe_2O_3 材料.

响应和恢复时间是气体传感器的重要性能参数. 响应时间 t_{res} 定义为元件接触被测气体后, 负

图 5 最佳工作温度下, 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 对不同气体的响应-恢复曲线图

Fig.5 The response and recovery characteristics of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanomaterial and commercial Fe_2O_3 sensors to various gases during optimal working temperature

载电阻 R_L 上的电压由 U_0 变化到 $U_0 + 90\% (U_x - U_0)$ 所需的时间, 恢复时间 t_{rev} 定义为元件脱离被测气体后, 负载电阻 R_L 上的电压由 U_x 恢复到 $U_0 + 10\% (U_x - U_0)$ 所用的时间^[15]. 其中 U_0 为初始电压, U_x 为响应达到饱和值时的电压. 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料对丙酮的响应时间约为 23 s, 恢复时间约为 20 s; 对乙醇的响应时间约为 24 s, 恢复时间约为 13 s. 由于商业 Fe_2O_3 对丙酮和乙醇气体不敏感, 因此无法准确测定其响应及恢复时间

(因误差太大,没有意义).

图 6(a) 为 280 ℃ 时,样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 两种气敏元件的响应灵敏度随丙酮浓度变化曲线图. 从图中可以看出,随着丙酮浓度的增加,样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏元件响应值增加,而商业 Fe_2O_3 响应值基本不变. 图 6(b) 为在 330 ℃ 时,两种粉体材料气敏元件的响应灵敏度随乙醇浓度变化曲线图,可以看出随着乙醇浓度的增加,样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 元件响应值增加,而商业 Fe_2O_3 元件响应值的变化幅度很小.

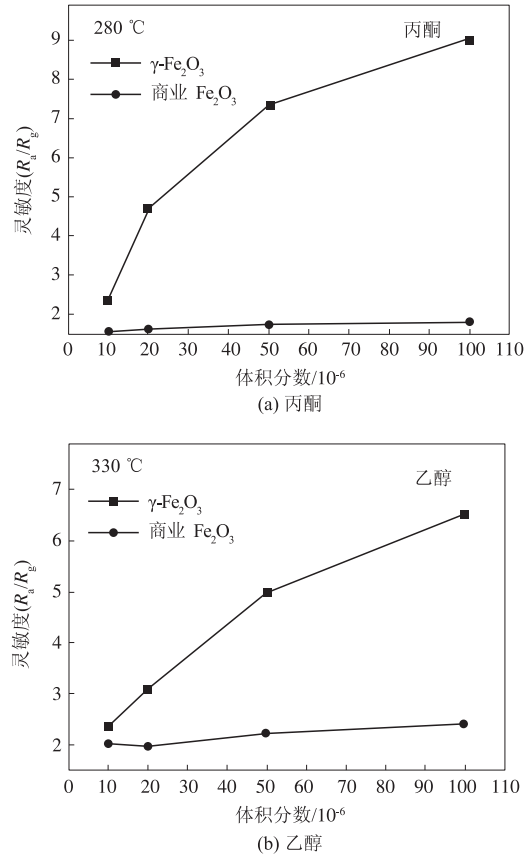


图 6 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料和商业 Fe_2O_3 的响应灵敏度与气体浓度的关系曲线图

Fig. 6 The response curves of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanomaterial and commercial Fe_2O_3 sensors in different gases concentration

为了研究样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对丙酮、乙醇的选择性,分别对浓度均为 100×10^{-6} 的氨水、苯、甲苯、甲醛等在工作温度为 280 ℃ 下进行了测试,如图 7 所示. 测试发现该材料对氨水、苯、甲苯、甲醛的灵敏度都很低,唯独对丙酮和乙醇的灵敏度较好,由此可知,由废弃墨粉处理所得的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对丙酮、乙醇有着较好的选择性,有望在丙酮及乙醇的检测方面取得应用.

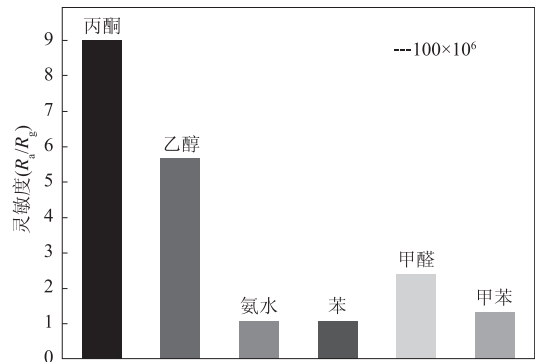


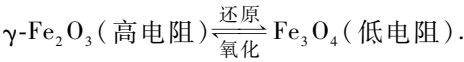
图 7 样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料对不同气体的响应

Fig. 7 Responses of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanomaterial sensors to various gases

2.3 气敏机理分析

有机墨粉中存在少量的起控制墨粉流动性作用的 SiO_2 [16], 它是一种原子晶体, 导电性差, 会残留在样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体材料中, 使得样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米材料的体电阻增大, 从而使该材料在空气中的电阻 R_a 升高, 而 $S = R_a/R_g$, 所以样品 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体材料气敏性能会高于商业 Fe_2O_3 .

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为一种体电阻控制型材料, 当接触到还原性气体 (丙酮、乙醇) 时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被还原成 Fe_3O_4 , 产生的 Fe^{2+} 空位使得材料的体电阻降低. 当还原性气体脱附后, Fe_3O_4 又重新被空气中的氧气氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 使得材料的体电阻升高 [17]. 其过程可简单表示为



3 结论

笔者利用废弃硒鼓墨粉作为原料, 用低沸点、环境友好的有机溶剂除去墨粉表面的有机物, 经煅烧制备出了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 平均粒径在 200 nm 左右, 并对其气敏性能进行研究. 结果表明, 与商业 Fe_2O_3 相比, 该方法得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 材料在 280 ℃ 时对丙酮的响应较好, 在 330 ℃ 时对乙醇的响应较好. 并且相对于其他气体来说, 该材料对丙酮和乙醇有较好的选择性, 有望在挥发性有机化合物检测方面取得应用.

参考文献:

[1] 黄庆,王景伟,王鹏程,等. 废弃硒鼓资源化技术研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2014, 31(2): 104-108.

[2] 王威,王宝群,刘京玲,等. 墨粉的制备及发展概况

- [J]. 中国材料进展, 2012, 31(1): 1-7.
- [3] 刘漫青, 刘树果. 废弃墨粉的再生机理及工艺[J]. 仪器仪表学报, 2004, 25(4): 60-61.
- [4] 董金庆. 复印机废弃墨粉处理工艺[J]. 技术与市场, 2003(1): 16-16.
- [5] 程知萱, 杨桂兴, 宋玲玉, 等. 一种利用废弃硒鼓墨粉制备超细氧化铁红颜料的方法: 102796402[P]. 2012-11-28.
- [6] ZHANG S F, REN F, WU W, et al. Controllable synthesis of recyclable core-shell γ - Fe_2O_3 @ SnO_2 hollow nanoparticles with enhanced photocatalytic and gas sensing properties [J]. Physical chemistry chemical physics, 2013, 15(21): 8228-8236.
- [7] 刘志芳, 刘新红, 黄亚磊, 等. 纳米 ZrO_2 对 Al-Si 复合 Al_2O_3 -C 材料性能、组成和结构的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2015, 36(5): 15-19.
- [8] SEN T, SHIMPI N G, MISHRA S, et al. Polyaniline- γ - Fe_2O_3 nanocomposite for room temperature LPG sensing [J]. Sensors and actuators b, 2014, 190: 120-126.
- [9] REDDY C V G, SEELA K K, MANORAMA S V. Preparation of γ - Fe_2O_3 by the hydrazine method-Appliation as an alcohol sensor [J]. International journal of inorganic materials, 2000, 2(4): 301-307.
- [10] SUN Y K, MA M, ZHANG Y, et al. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from Magnetite [J]. Colloids and surfaces a: Physicchemical and engineering aspects, 2004, 245(1/3): 15-19.
- [11] RAY I, CHAKRABORTY S, CHOWDHURY A, et al. Room temperature synthesis of γ - Fe_2O_3 by sonochemical route and its response towards butane [J]. Sensors and actuators b, 2008, 130(2): 882-888.
- [12] 姜国华, 姜继森. γ - Fe_2O_3 纳米粒子的(湿)固相研磨法制备研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(3): 405-408.
- [13] 杨敏, 刘晓旻, 赵旭东, 等. γ - Fe_2O_3 纳米纤维的丙酮敏感特性[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(8): 1615-1619.
- [14] BISWAL R C. Pure and Pt-loaded gamma iron oxide as sensor for detection of sub ppm level of acetone [J]. Sensors and actuators b, 2011, 157(1): 183-188.
- [15] 徐甲强, 刘艳丽, 牛新书. ZnSnO_3 纳米粉体的合成及其气敏特性研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 321-324.
- [16] 蒋立琴, 黄甦. 墨粉的结构及鉴别方法研究进展[J]. 信息记录材料, 2010, 11(5): 44-46.
- [17] MING J, WU Y Q, WANG L Y, et al. CO_2 -assisted template synthesis of porous hollow bi-phase γ -/ α - Fe_2O_3 nanoparticles with high sensor property [J]. Journal of materials chemistry, 2011, 21(44): 17776-17782.

Use of Waste Toner Cartridges for Preparing γ - Fe_2O_3 Sensitive Material

ZHANG Yuqin, CHENG Zhixuan, ZHANG Yuan, HU Pengfei, XU Jiaqiang

(Department of Chemistry, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The waste drums are used after crushing processing magnetic separation device to get black organic toner as raw materials. Then we use the environmentally friendly low boiling point organic solvent treatment to remove organics on the surface of toners, and the brownish magnetic iron oxide materials is obtained by 500 °C calcination treatment. XRD experiments found that the products are γ - Fe_2O_3 crystal; scanning electron microscope (SEM) found that γ - Fe_2O_3 particulates present uniform particle size of about 200 nm. Gas sensing test results show that compared with commercial Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 material obtained with this method have a good response and selectivity to VOCs (ethanol, acetone, etc.). The materials are expected to achieve detection of volatile organic compounds.

Key words: waste toner cartridge; γ - Fe_2O_3 ; nanomaterial; gas sensing property; VOCs