

纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备及其红外吸收性能研究*

胡永茂¹ 项金钟¹ 李茂琼² 张学清² 吴兴惠¹

(1 云南大学化学与材料工程学院,昆明 650091)

(2 大理学院物理系,大理 671000)

文 摘 用溶胶—凝胶法制备了纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料,并用 XRD、TEM 等方法对其进行了表征,给出了相关的工艺参数。研究了不同组分的纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的红外吸收特性。结果表明,纳米 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料在 $400\text{ cm}^{-1} \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 内随 Fe_2O_3 含量的增加,吸收峰明显宽化。

关键词 溶胶—凝胶法, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 纳米复合材料, 红外吸收

A Study of Synthesis and Infrared Absorbency of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposite

Hu Yongmao¹ Xiang Jinzhong¹ Li Maoqiong² Zhang Xueqing² Wu Xinghui¹

(1 College of Chemistry and Material Engineering, Yunnan University, Kunming 650091)

(2 Department of Physics, Dali College, Dali 671000)

Abstract Nanoscale composites of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ are synthesized under different processing parameters by using Sol-gel method. The structure and infrared absorbency of $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite with different compositions are studied with XRD, TEM and infrared spectra. Experimental results show that absorption peaks of the $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ extend from wavenumber of 400 cm^{-1} to $1\,000\text{ cm}^{-1}$ with increase of Fe_2O_3 content.

Key words Sol-gel method, $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, Nanocomposite, Infrared absorbency

溶胶—凝胶法属于湿化学方法(亦即液相法)的一种,其基本原理是以液体或固体化学试剂配制成金属无机盐或金属醇盐前驱体,将前驱体溶于溶剂中形成均匀溶液,溶质与溶剂通过水解或醇解反应,进而生成物经聚集形成稳定的溶胶体系;溶胶经陈化干燥后,在低于传统烧成温度下烧结制得样品。与其它方法相比,溶胶—凝胶法具有反应温度低、化

学均匀性好、纯度高等特点。溶胶向凝胶转变过程中形成的大量孔隙,适宜于掺杂组分和掺杂工艺的设计,为制备纳米复合材料提供了一种简便有效的途径^[1~5]。

纳米 TiO_2 是一种新型功能材料,在光催化、紫外可见光吸收以及微波和红外波段的吸收、功能陶瓷等方面具有广阔的开发和应用前景。纳米 TiO_2

收稿日期:2002-06-10;修回日期:2003-05-13

* 云南省自然科学基金重点项目:2001 E0003Z

胡永茂,1974 年出生,硕士,主要从事功能材料的研究工作

与其它材料复合,能实现功能互补,拓宽使用范围,特别是纳米尺寸上的复合,可望得到性能优异的新型功能材料。分析表明^[6],TiO₂、Fe₂O₃的红外吸收强峰出现在相近频率范围内,两者复合可以扩宽吸收频段,为多功能、宽频带红外吸收材料的研制提供了一条新的思路。本文采用溶胶—凝胶法制备了不同组分的纳米 TiO₂/Fe₂O₃ 复合材料,给出了相关的工艺参数,对样品的红外吸收性能进行了研究。

1 实验

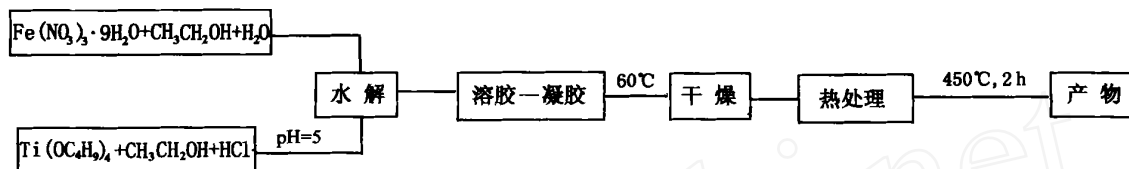


图 1 工艺过程示意图

Fig. 1 Schematic procedure of preparing samples

表 1 样品的制备条件

Tab. 1 Preparation conditions of the samples

样品	用量/ mol				凝胶时间 / h	热处理 条件
	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	CH ₃ CH ₂ OH	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	H ₂ O		
1 [#]	0.1	2	0	0.4	3.5	5 / min; 450 ×2 h
2 [#]	0.1	2	0.005	0.355	9	5 / min; 450 ×2 h
3 [#]	0.1	2	0.01	0.31	74.5	5 / min; 450 ×2 h
4 [#]	0.1	2	0.02	0.22	181	5 / min; 450 ×2 h
5 [#]	0.1	2	0.04	0.04	600	5 / min; 450 ×2 h

样品凝胶时间以反应完成到溶胶容器倾斜 45° 不流动为准;原材料的反应以及溶胶—凝胶转变均在(22 ±1)、相对湿度(42 ±2)%条件下进行;实际参与反应的水量是表中所列水量加上引入的硝酸铁中结晶水量;在调节 pH 值过程中使用浓盐酸,引入的水量忽略不计。

1.3 样品的表征

用日本理学公司 D/MAX—3B 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析和纳米晶粒度计算;用日本日立公司 H—800 型透射电子显微镜观察样品形貌;用美国 BIO—RAD 公司 FTS—40 型红外光谱仪对样品红外吸收特性进行研究。

2 结果与讨论

图 2 为样品的 XRD 图谱。从图中可以看到,所制得的 TiO₂ 纳米晶均为锐钛型结构,另外还观察到

1.1 试剂

钛酸四丁脂[Ti(OC₄H₉)₄](化学纯);硝酸铁[Fe(NO₃)₃ · 9H₂O](分析纯);乙醇(CH₃CH₂OH)(分析纯);盐酸(HCl)(分析纯)。

1.2 样品制备

按图 1 所示工艺过程制备纳米 TiO₂/Fe₂O₃ 复合材料[Ti(OC₄H₉)₄ CH₃CH₂OH H₂O = 1 20 4(摩尔比)],其中的 HCl 起反应催化作用,其它制备条件见表 1。

样品由于晶粒细化而引起的峰形展宽现象。随着 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 的引入,在样品的 XRD 图谱中 2θ = 33.12°、35.58°、53.98° 处出现了三角晶系结构的 Fe₂O₃ 的特征峰,说明 Fe³⁺ 已掺入,且经过 450 ×2 h 热处理后,有机网络断开并吸附和挥发,以稳定的 Fe₂O₃ 存在;同时还看到 Fe₂O₃ 的特征峰亦明显宽化,通过与 TiO₂ 的特征峰相比,可以断定 Fe₂O₃ 亦呈纳米颗粒存在。由此可见通过上述工艺已制得纳米 TiO₂/Fe₂O₃ 复合材料。样品晶粒尺寸用 Sherrer 公式 $D = K / \cos \theta$ 进行计算(以 TiO₂ 特征峰计算)^[7],式中: D 为平均晶粒尺寸, θ 为衍射角, λ = 0.154 06 nm, K = 0.9, Δ = $\sqrt{b^2 - b_0^2}$, b₀ 为仪器引起的峰宽化(以半峰宽表示), b 为样品晶粒细化引起的峰宽化,计算结果见表 2。

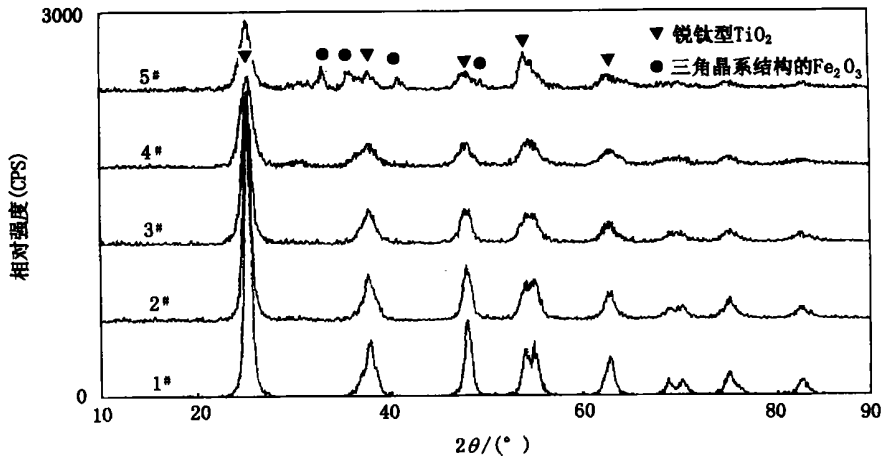


图2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

表2 样品平均晶粒尺寸

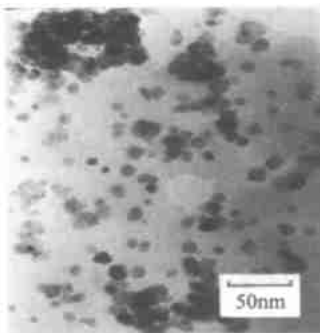
Tab. 2 Average crystallite size of samples nm

样品	平均晶粒尺寸
1#	11.6
2#	10.6
3#	8.6
4#	5.8
5#	4.5

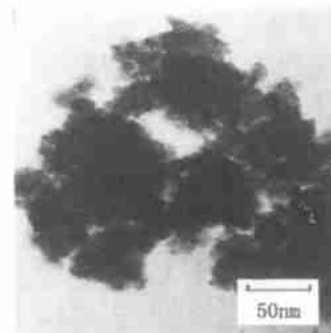
从表1、表2可以看出,随着 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 引入量的增加,样品凝胶时间明显变长,同时晶粒尺寸变小。用酸度计跟踪实验反应过程,发现加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 后,pH值变小,变化程度随 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 量增加而加剧,这是由于 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水醇混合溶液呈酸性,溶液中电离的 H^+ 与水分子结合形成水合氢离子 H_3O^+ ,在 TiO_2 表面吸附 H_3O^+ ,

形成带正电的胶体颗粒。在胶体颗粒的外层,由于库仑引力的作用,进一步吸附 NO_3^- 离子,最终形成具有双电层结构的胶体颗粒,这种双电层结构阻碍了胶体颗粒之间的团聚,增加了胶体的稳定性,而且使胶体颗粒的粒径减小,结果延长了胶体体系的凝胶时间,减小了晶粒尺寸,这与目前胶体化学的理论是一致的^[8]。

图3为1#、4#样品的TEM照片,可以看到1#样品的平均粒度在11nm左右,分布均匀,分散度好,这与XRD结果是一致的;4#样品的晶粒粒度(约为6nm)较1#的小,但存在一定程度的交联。由此可见,引入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 虽然可起到晶粒细化的作用,却导致了颗粒间的交联。这可以认为是由于纳米 Fe_2O_3 颗粒的较强团聚特性所致。



(a) 1# 样品



(b) 4# 样品

图3 1#、4#样品的TEM照片

Fig. 3 TEM photographs of 1#, 4#

图4为1[#]、3[#]、5[#]样品的红外吸收图谱,从图中可以看到,样品对红外光的强吸收峰出现在400 cm⁻¹~1 000 cm⁻¹内,峰形较常规尺度材料的吸收峰有明显宽化。样品的红外吸收特性采用该峰极大值一半处的全宽度即半高宽度(FWHM)表示,1[#]、3[#]和5[#]样品FWHM的计算值分别为:300.7 cm⁻¹、428.2 cm⁻¹、475.4 cm⁻¹。由此表明,随Fe₂O₃含量的增加,样品在400 cm⁻¹~1 000 cm⁻¹内的吸收峰明显宽化,这是由于TiO₂和Fe₂O₃的特征吸收峰在该波数范围内相互重叠扩展所致。纳米材料由于粒径

极小,表面原子所占的比例很大,这些原子结合成分子时,结合键的键长和键角均有不同程度的畸变,分子振动时,其频率相对中心频率有一定的差异,结果使纳米材料的红外吸收峰宽化。此外由于纳米颗粒的表面悬挂键数目较多,活性高,与红外光作用时,形成等离子激发元,对红外光进行吸收,结果同样导致纳米材料对红外光的吸收增强。本实验得到的纳米TiO₂/Fe₂O₃复合材料的红外电磁波吸收能力的增强除两种材料的吸收峰重叠而扩展之外,还包括上述机理所致。

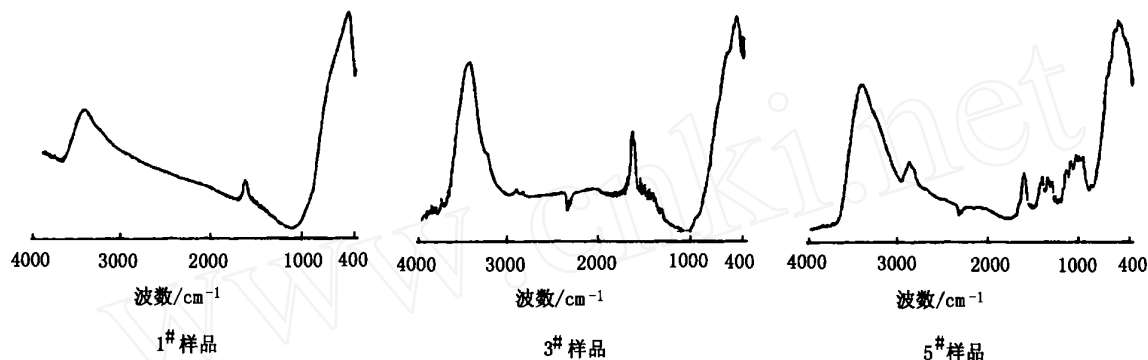


图4 1[#]、3[#]、5[#]样品的红外吸收图谱

Fig. 4 Infrared absorbency spectra of 1[#], 3[#], 5[#]

3 结论

(1)溶胶—凝胶法是制备纳米复合材料的有效方法。通过在Ti(OC₄H₉)₄的水解过程中引入Fe(NO₃)₃·9H₂O,体系由溶胶向凝胶转变过程中形成富含水和有机溶剂的孔隙,为Fe³⁺的进入创造了条件。对样品进行热处理时,有机网络断开并脱附和挥发,剩下了均匀分散的TiO₂和Fe₂O₃纳米颗粒复合材料。

(2)Fe(NO₃)₃·9H₂O的引入导致溶液pH值减小,H₃O⁺浓度增加,有利于提高Ti(OC₄H₉)₄的水解速度,同时H₃O⁺在溶胶粒子表面的吸附,抑制了颗粒间的凝聚,提高了溶胶的稳定性,从而延长了溶胶向凝胶转化的时间,减少了晶粒尺寸。

(3)所制得的纳米TiO₂/Fe₂O₃复合材料在400 cm⁻¹~1 000 cm⁻¹内随Fe₂O₃含量的增加,红外吸收峰宽化,这对制备宽频带电磁波吸收复合材料提供

了依据。

参考文献

- 1 张立德. 纳米材料. 北京: 化学工业出版社, 2000: 39
- 2 曹茂盛, 关长斌, 徐甲强等. 纳米材料导论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001: 5
- 3 王世敏, 许祖勋, 傅晶. 纳米材料制备技术. 北京: 化学工业出版社, 2001: 75
- 4 丁子上, 翁文剑. 溶胶—凝胶制备技术的进展. 硅酸盐学报, 1993; 21(5): 443~450
- 5 Petrullat J, Ray S, Schubert U et al. Preparation and processing of metal-ceramic materials. J. Non-cryst. Solid, 1992; 147: 594
- 6 中本一雄著, 黄德如, 汪仁庆译. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 北京: 化学工业出版社, 1986: 106
- 7 曾昭权, 李翔, 邹莘等. 现代分析仪器导引. 昆明: 云南大学出版社, 2000: 89
- 8 江龙. 胶体化学概论. 北京: 科学出版社, 2002: 57

(编辑 李洪泉)