

# 纳米掺铁二氧化钛的 sol-gel 法制备与表征(I) 热重红外联用分析掺铁二氧化钛凝胶的热分解和晶化特性

岳林海\* 刘 清 徐铸德 水 淼  
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

本文通过热分析、红外联用和 X 射线衍射分析了不同煅烧温度下的纳米掺铁二氧化钛样品,研究了 sol-gel 方法制备的纯二氧化钛和掺铁二氧化钛干凝胶的热分解和晶化过程。结果表明,干凝胶有较为明显的两个阶段的热分解。在实验条件下得到的二氧化钛干凝胶粉为无定形,无定形二氧化钛加热晶化过程是一个持续的过程,没有明显的晶化温度。

关键词: sol-gel 热分析 晶粒度  
分类号: O614.41+1

自从 Gleiter<sup>[1]</sup> 等人对纳米材料进行了系统的研究以来,纳米材料已引起了人们的极大研究兴趣。纳米材料具有大的比表面积和高的反应活性等,使其在敏感材料和催化材料方面具有广阔的应用前景。纳米二氧化钛,作为一种重要的无机功能材料,是纳米氧化物陶瓷中的一个典型,它不仅可以作为吸附剂和催化剂载体<sup>[2]</sup>,传感器<sup>[3]</sup>(二氧化钛对一氧化碳,氢气极为敏感),而且还可以和二氧化硅形成二氧化钛-二氧化硅纤维,利用溶胶-凝胶法制备特种玻璃,同时纳米二氧化钛又是许多电子器件的重要组成部分<sup>[4]</sup>。而掺杂的二氧化钛比如掺铁有文献报道在降解有机物的光催化方面显示出比普通粒径的纯二氧化钛高的活性而倍受关注<sup>[5]</sup>。

然而,要在较低的温度下能够烧出性能优良的纳米材料或要显示出较高的光催化活性,就要求得到晶粒尺寸小而均匀和较低的团聚度的粉体。因此讨论超微粒子的晶粒大小和分布,分散特性,表面特征等显微结构和物化性质如结构相变就显得尤为重要。已有很多作者发现纳米材料的熔点<sup>[6]</sup>,烧结温度,居里温度,德拜温度<sup>[7]</sup>等固体材料的特征温度比相应的宏观晶体的值大大降低。也有作者讨论了在煅烧过程中的晶粒长大动力学和纳米材料的热稳定性。然而,对溶胶-凝胶方法制备的纳米掺铁二氧化钛粉体随煅烧温度的结晶程度,晶粒大小,结构相变等性质的讨论,目前还少见报导。

本文的第一部分通过热分析结合各煅烧温度下的红外图谱,分析了溶胶-凝胶方法制备的纯的和掺铁二氧化钛粉的热分解和晶化过程。

## 1 实验部分

配置含一定量  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A. R., 上海南汇彭镇)的乙醇 (A. R., 中国兰溪市化工试剂厂)溶液于圆底烧瓶中,同时另配含一定量的钛酸丁酯 (C. P., 上海试剂三厂)和冰醋酸 (A. R., 中国杭州化学试剂厂)的乙醇溶液于滴液漏斗中,在一定的温度和搅拌速度下,将滴液漏斗中的溶液以 1 滴/秒左右的速度滴入圆底烧瓶中,并使其混合均匀。以同样的方法再滴加一定量

收稿日期 2000-06-12。收修改稿日期: 2000-08-28。

\* 通讯联系人。

第一作者:岳林海,男,36岁,博士,副教授,研究方向:材料无机化学。

的去离子水。保温并持续搅拌直至生成淡黄色溶胶。将此淡黄色的溶胶转移到烧杯中，恒温 110℃ 干燥 5 小时之后 120 目过筛，从而得到溶胶-凝胶方法制备的干凝胶粉。得到的干凝胶粉分别在 110℃、200℃、300℃、400℃、500℃、550℃、600℃、700℃ 下煅烧 3 小时即得到一系列最终实验用样。

热分析过程采用 Shimadzu 公司的 DT-30 型热分析仪，在空气气氛下，样品均分别以  $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率进行动态实验。将不同的升温阶段的样品用 Nicolet FT-IR 5DX 红外分析仪做傅立叶红外分析，以考察样品的分解状况。

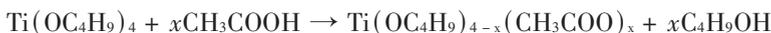
X 衍射采用 X Pert MPD 全自动衍射仪，功率为  $35\text{kV} \times 45\text{mA}$ ，选用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射，采用定时阶梯扫描方式收集衍射峰型，阶宽  $0.02^\circ$ ，步速为  $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用仪器自带 PC-APD 4.0 软件分离  $K_{\alpha 2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二氧化钛干凝胶粉的热分解状况

文献表明，醋酸加入到沉淀物中，不仅可以作为酸性催化剂，而且可以改变醇盐前驱物的结构，在不同的比例下可能形成三种配位体，Monodentate, Bidentate chelating II, Bidentate bridging III<sup>[8]</sup>。这是因为醋酸根 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 有较强的电负性，而  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  中 Ti 有较强的正电性，醋酸根离子作为配位体可以取代  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  中丁氧基，形成具有二配体基团的化合物  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x$ 。

其反应式为：



然后醋酸的聚合物再发生水解聚合反应，形成三维空间的网络结构。因此，在实验中保持一定的水和醋酸比例，使得水解和聚合反应达到平衡，起到延缓水解，改善微晶结构，减小晶粒度的目的。在二氧化钛干凝胶粉中，可能吸附游离的水、乙醇、乙酸、丁醇，另外还有这些物质与表面二氧化钛反应所形成的诸如  $(\text{TiO}_2)_n\text{-O-CO-CH}_3$ 、 $(\text{TiO}_2)_n\text{-O-C}_4\text{H}_9$  等结构。

如图 1 所示为采用溶胶-凝胶方法制得的掺铁 0.5wt% 和纯二氧化钛干凝胶粉在空气气氛下的热重差热曲线。纯二氧化钛干凝胶粉在 77℃ 左右的较弱的吸热峰为干凝胶粉所吸附的水份和有机溶剂如乙醇、乙酸、丁醇等的脱附，相应的温度的热重曲线呈现出失重现象。而在 257℃ 和 377℃ 左右的较强的放热峰应为干凝胶中吸附的有机物杂质脱附氧化燃烧的结果，对应温度的热重曲线有较大的失重。从不同煅烧温度下的红外图谱中可见，在 343℃ 以后  $1030\text{cm}^{-1}$  COC 伸展频率和  $1550\text{cm}^{-1}$  羧酸盐的吸收位置已经不再有吸收峰的存在，而  $1650\text{cm}^{-1}$  羰基和  $1460\text{cm}^{-1}$  -CH<sub>2</sub>- 和 -CH<sub>3</sub> 吸收峰仍然存在，所以，这两个强放热峰中前一个可能为  $(\text{TiO}_2)_n\text{-O-C}_4\text{H}_9$  和  $(\text{TiO}_2)_n\text{-O-CO-CH}_3$  结构中的钛氧键的断裂。而后一个峰则可能为醋酸螯合物和烷基分解氧化所致。而

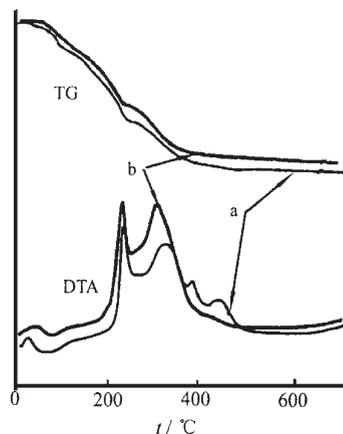


图 1 (a) 纯二氧化钛 (b) 掺铁二氧化钛干凝胶粉的热重和差热曲线

Fig. 1 TG and DTA curves for (a) pure  $\text{TiO}_2$  and (b) Fe doping  $\text{TiO}_2$  xerogel powder

在 377℃ 左右出现的放热峰比 257℃ 左右出现的要显得宽而大, 这可能在这个温度下有较多的无定形结构的二氧化钛晶化放热所致。

此后在纯二氧化钛的差热曲线中还出现 2 个约在 380℃ 和 420℃ 的持续小放热峰, 对应的热重曲线上没有明显的失重, 可能为二氧化钛晶型从无定形转化为锐钛矿放热所致。有不少的文献报道二氧化钛晶化存在明显的晶化温度和单一的晶化放热峰<sup>[9]</sup>, 我们认为二氧化钛干凝胶粉末没有确定的晶化温度, 而是一个持续的晶化过程, 直至最后完全变成晶体。因此, 表现在差热曲线图上为一系列幅度较小而且和缓的小放热峰。377℃ 前面的小放热峰被干凝胶吸附的有机物杂质的强氧化放热峰所掩盖, 而这之后的连续放热峰则由于没有其他的热效应而显示出来。X 射线衍射图谱中随着煅烧温度的提高而不断变强的锐钛矿主峰也说明了这个问题。对比掺铁的二氧化钛干凝胶粉的热分解情况, 77℃ 和 257℃ 的吸热峰和放热峰同纯的二氧化钛基本相同, 分别为吸附溶剂的脱附和吸附有机物杂质氧化分解。从 X 射线衍射的数据来看, 掺铁之后的二氧化钛干凝胶粉末初始晶化的温度提前, 晶化过程加快。说明掺铁促进了无定形二氧化钛向锐钛矿转化。因此, 在掺铁二氧化钛干凝胶粉末的热重曲线上, 只表现出一个较强的放热峰, 而且强度要比纯二氧化钛干凝胶粉的要大。小的晶化放热峰可能被干凝胶吸附的有机物杂质的强氧化放热峰所掩盖。掺铁干凝胶粉的最终失重率比之纯二氧化钛干凝胶粉的失重率要小, 两者分别为 38.8% 和 40.0%。

### 2.2 热分析的不同温度阶段样品的红外图谱

图 2、3 分别为纯和掺铁二氧化钛在热分析的不同温度阶段样品的红外图谱。表 1 所示为纯二氧化钛干凝胶在 110℃ 煅烧 3 小时后的红外峰位归属。

表 1 纯二氧化钛干凝胶在 110℃ 煅烧 3 小时后的红外峰位归属

Table 1 Attribution of the Peak Position in IR Spectrum in the Case of Pure TiO<sub>2</sub> Xerogel Powder Calcinated at 110℃ for 3h

peak position/cm <sup>-1</sup>	about 690 envelope Ti-O bond in TiO <sub>2</sub>	1030 COC stretching	1460 -CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub>	1550 carboxylate	1650 OC = O	2930 C-H stretching	3350 -OH
pure TiO <sub>2</sub>							

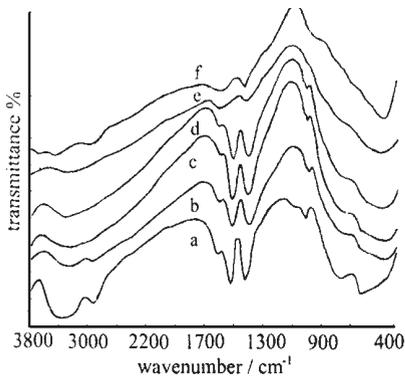


图 2 纯二氧化钛干凝胶粉在热重分析中的红外图谱

Fig. 2 IR spectra of pure TiO<sub>2</sub> xerogel powder, the terminating temperature of which in the TG analysis were a. 110℃, b. 253℃, c. 268℃, d. 281℃, e. 343℃ f. 450℃, respectively

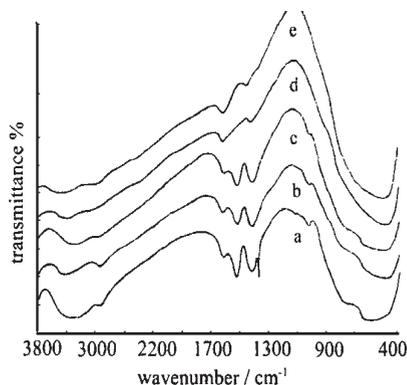


图 3 掺铁二氧化钛干凝胶粉在热重分析中红外图谱

Fig. 3 IR spectra of Fe doping TiO<sub>2</sub> xerogel powder, the terminating temperature of which in the TG analysis were a. 110℃, b. 245℃, c. 268℃, d. 348℃, e. 403℃, respectively

随着煅烧温度的提高,有机物的吸收峰逐步变小, $1030\text{cm}^{-1}$ 的C-O-C吸收峰和 $1550\text{cm}^{-1}$ 羧酸盐吸收峰在 $343^\circ\text{C}$ 之后就已经消失。而其他的有机物基团吸收峰随着煅烧温度的提高逐渐变小,但是仍然存在。结合热重差热实验,可以看到,随着煅烧温度的提高,首先较为可能发生的是和结构中的钛氧键的断裂。而在较高的温度下发生醋酸螯合物和烷基分解氧化。掺铁样品的各煅烧温度下的红外图与纯的二氧化钛相似,但是在 $110^\circ\text{C}$ 下在 $1380\text{cm}^{-1}$ 左右有一个小峰,这可能是硝酸根离子所导致的,而随着温度的提高,这个峰很快地就消失了。

### 2.3 二氧化钛干凝胶粉在不同煅烧温度下的 XRD 图谱

图 4 所示为溶胶-凝胶方法制备的纯二氧化钛干凝胶粉在 $110^\circ\text{C}$ , $200^\circ\text{C}$ , $300^\circ\text{C}$ , $400^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ , $550^\circ\text{C}$ , $600^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 小时后的 X 射线衍射图谱。图 5 所示为溶胶凝胶方法所制备的掺铁量为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉在上述各煅烧温度下煅烧 3 小时后 X 射线衍射图谱。从图上看,纯二氧化钛和掺铁二氧化钛干凝胶粉没有明显的衍射峰形,应为无定形。D. C. Hague<sup>[10]</sup>等人认为,这种无定形结构的形成与溶液中水和乙醇的比例有关,实际上,在水解过程中<sup>[9]</sup>,大量的乙醇在球形的二氧化钛的颗粒表面形成 R-O 层,当醇的比例比较高时,几

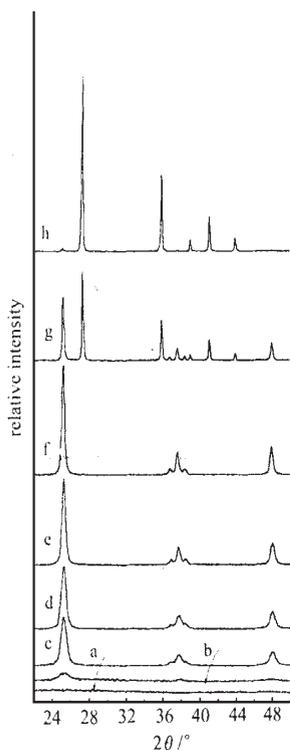


图 4 溶胶-凝胶方法制备的纯二氧化钛干凝胶粉在不同温度下煅烧 3 小时的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of pure  $\text{TiO}_2$  xerogel powder prepared by sol-gel method calcinated for 3h (a) $110^\circ\text{C}$ , (b) $200^\circ\text{C}$ , (c) $300^\circ\text{C}$ , (d) $400^\circ\text{C}$ , (e) $500^\circ\text{C}$ , (f) $550^\circ\text{C}$ , (g) $600^\circ\text{C}$ , (h) $700^\circ\text{C}$

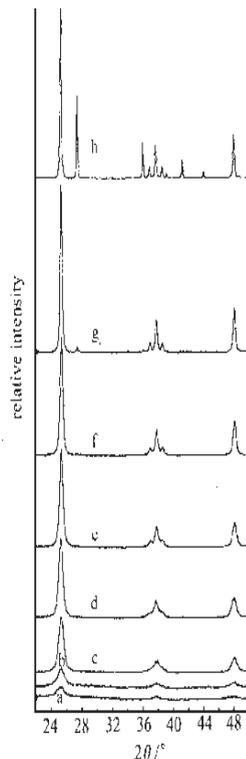


图 5 溶胶-凝胶方法制备的掺铁量为 0.5wt% 的二氧化钛干凝胶粉在不同温度下煅烧 3 小时的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Fe(0.5wt%) doping  $\text{TiO}_2$  xerogel powder prepared by sol-gel method calcinated for 3h (a) $110^\circ\text{C}$ , (b) $200^\circ\text{C}$ , (c) $300^\circ\text{C}$ , (d) $400^\circ\text{C}$ , (e) $500^\circ\text{C}$ , (f) $550^\circ\text{C}$ , (g) $600^\circ\text{C}$ , (h) $700^\circ\text{C}$

乎包围了整个球体,即使在干燥后形成干凝胶时,这层醇氧层仍然存在,这一点可以从粉体的红外光谱图上看到,醇氧层阻止了钛原子和氧原子的有序排列,因而从 XRD 结果显示为无定形。而此后随着煅烧温度的提高,锐钛矿晶型的衍射峰越来越强。显示出无定形结构的二氧化钛正逐步地转变成锐钛矿结构的二氧化钛,但此过程并没有确定的晶化温度。经对比,我们可以认为掺铁二氧化钛干凝胶粉的开始晶化的温度要低而且晶化的速度较快。随着煅烧温度的进一步提高,有相当的锐钛矿转化为金红石结构,这样,金红石结构的衍射峰逐渐地变得强了起来。从图上看,对于二氧化钛从锐钛矿到金红石的结构相变,掺杂的铁离子起到了抑制作用,相变温度从纯二氧化钛的约 550℃ 延迟到了掺铁样品的 600℃ 左右,且到了 700℃ 时仍保留了较多的锐钛矿物相。

### 3 结 论

在该实验条件下得到的二氧化钛干凝胶粉由于有大量的醇氧层包裹,基本上呈无定形状态。无定形二氧化钛的晶化是一个随着煅烧温度不断提高而持续进行的过程。而掺铁促进了晶化过程,但却抑制了二氧化钛从锐钛矿向金红石的相变。晶化过程的持续进行和掺铁对晶化过程的促进作用同时也体现在热重曲线上。

### 参 考 文 献

- [1] Rainer B., Ulrich H., Herbert G. *JIMS 4, Suppl. Trans. Japan, Inst. Met.*, **1986**, **27**, 43.
- [2] Haro-Paniatowski E., Rodriguex-Talavera et al *J. Mater. Res.*, **1994**, **9**, 2102.
- [3] Birkefeld L. D., Azad Adal M., Akbor S. A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1992**, **75**, 2964.
- [4] Doeff S., Henry M., Sanchez C. et al *Journal of Non-crystalline Solid*, **1987**, **89**, 207.
- [5] Choi W., Termin A., Hoffmann M. R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 13669.
- [6] FENG Duan(冯 端) *Metal Physics Vol. 2 Structure and Defects(金属物理学 第二卷 结构与缺陷)*, Beijing: Science Press, **1987** p408.
- [7] Gleiter H. *Progress in Material Science*, **1989**, **33**, 223.
- [8] HUANG Jun-Hua(黄军华), GAO Lian(高 濂), CHEN Jing-Yuan(陈锦元) et al *Wuji Cailiao Xuebao( J. Inorg. Mater. )*, **1996**, **11**, 51.
- [9] LIU Shuang-Huai(刘双怀), ZHOU Gen-Tao(周根陶), PENG Ding-Kun(彭定坤) et al *Huaxue Wuli Xuebao ( Chinese Journal of Chemical Physics )*, **1994**, **7**, 227.
- [10] Hague D. C., Mayo M. J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**, 1957.

**The Characterization and Preparation of Nano-scale Fe  
Doping TiO<sub>2</sub> by Sol-gel Method (I)  
The Crystallization and Thermal Decomposition Process of Fe Doping TiO<sub>2</sub>  
Xerogel Powders using Thermal TG-IR Spectrometry**

YUE Ling-Hai\* LIU Qing XU Zhu-De SHUI Miao  
(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

The pure and Fe doping TiO<sub>2</sub> xerogel powders were prepared by sol-gel method. Thermal stability of the TiO<sub>2</sub> xerogel powders were investigated in air by TG-DTA. At the several temperature elevating stages, the samples were submitted to IR analyzing for the elucidation of decomposition process. The crystallization and phase transformation of the TiO<sub>2</sub> xerogel powders, from amorphous to anatase and from anatase to rutile, were studied by X-ray diffraction. It was shown that the xerogel powders obtained were amorphous. Upon heating, the amorphous powders crystallized continuously. No crystallization temperature previously reported in the literature was observed.

**Keywords:** sol-gel thermal analysis grain size