

室温研磨固相反应法制备 γ - Fe_2O_3 纳米粉体及其气敏性能研究

景志红^{*,1} 吴世华²

(¹ 曲阜师范大学化学学院, 曲阜 273165)

(² 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 本文首次以硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠 NaOH 和聚乙二醇(PEG-200)为反应物, 采用室温研磨固相反应法合成了 γ - Fe_2O_3 纳米粉体, 并用红外光谱(FTIR)、X 射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和气敏元件测试系统对产物的结构、表观形貌及气敏性能进行表征。结果表明, FeOOH 在 300~500 $^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 均为 γ - Fe_2O_3 晶相, 粒径为 4~10 nm; 600 $^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后转化为 α - Fe_2O_3 晶相。300 $^\circ\text{C}$ 焙烧后获得的 γ - Fe_2O_3 纳米粉体制成的气敏元件对乙醇有较高的灵敏度和较好的选择性。另外, 以 FeCl_3 为铁源时仅能得到纯 α - Fe_2O_3 纳米粉体, 表明不同的铁源和 PEG 碳链的长短对产物的形成具有至关重要的影响。

关键词: γ - Fe_2O_3 纳米粉体; 研磨固相反应法; 气敏性能; 聚乙二醇

中图分类号: O614.81+1; O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0483-05

Preparation and Gas Sensing Properties of γ - Fe_2O_3 Nanopowders by Solid-state Grinding Method at Room Temperature

JING Zhi-Hong^{*,1} WU Shi-Hua²

(¹ College of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165)

(² College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract: γ - Fe_2O_3 nanopowders have been synthesized by solid-state grinding method using $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH and polyethylene glycol (PEG-200) as the starting material. The products have been characterized by FTIR, XRD, TEM and gas sensor measuring system. The result suggests that γ - Fe_2O_3 with particle size about 4~10 nm has been obtained when FeOOH calcined at 300~500 $^\circ\text{C}$ for 1 h, while α - Fe_2O_3 can be obtained calcined at 600 $^\circ\text{C}$ for 1 h. At the same time, the sensor has high sensitivity and good selectivity to ethanol gas. Besides, α - Fe_2O_3 nanopowders can be produced when FeCl_3 and polyethylene glycol (PEG-200) as the starting materials, indicating that different iron salt precursors and carbon chain length of polyglycol can evidently affect the final products.

Key words: γ - Fe_2O_3 nanopowders; solid-state grinding method; gas sensing properties; polyethylene glycol

近年来, γ - Fe_2O_3 纳米粉体以其在磁记录材料、磁制冷、气敏材料、药物控制扩散和生物加工等方面的广泛应用而倍受瞩目。与其他气敏材料相比, γ - Fe_2O_3 纳米材料无需添加贵金属催化剂便可达到实用化的目的, 因而 γ - Fe_2O_3 纳米粉体的制备和气敏

性能研究一直受到科研工作者的极大关注。由于不同的制备方法将会影响材料的形貌和微结构, 进而影响材料的性质, 所以许多方法被用来合成 γ - Fe_2O_3 纳米粉体。主要方法包括化学沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、水热法、非水介质法和固相反应法等^[1~5]。

收稿日期: 2005-10-17。收修改稿日期: 2005-12-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20271028)。

*通讯联系人。E-mail: zhjhj@126.com

第一作者: 景志红, 女, 40 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 纳米粒子的制备及性质研究。

由于室温研磨固相反应法具有工艺简单、能耗低、无需溶剂、产率高、制备条件温和等优点,成为制备纳米材料价廉而又简易的全新方法^[6-10]。姜国华等^[9,10]曾报道,在聚乙二醇(PEG-400)存在下,室温研磨 FeCl_3 和 NaOH 的混合物制备了粒径为 30 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒;而固相研磨 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaOH 的混合物则得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒。以 FeCl_3 为反应物来制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体,产物中残留的氯离子会对材料的气敏性能产生一定的影响,因此,本文首次采用室温固相研磨法,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为铁源,选择碳链较短的聚乙二醇(PEG-200)为有机介质,成功地制备了粒径小、气敏性能好的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。而在相同的实验条件下,以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 取代 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 则仅能得到纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

硝酸铁、氯化铁、聚乙二醇(PEG-200)、氢氧化钠和无水乙醇等试剂均为市售分析纯试剂。

红外光谱(FTIR)在美国 Nicolet 公司 AVATAR 380 FTIR 光谱仪上记录(样品与溴化钾混合研磨后压片,测量范围在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。粉体的物相结构由日本 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定,铜靶, $K\alpha(\lambda=0.15418\text{ nm})$ 。纳米粉体的形貌和粒径采用荷兰 Phillips EM400ST 型透射电镜观测。气敏性能测试在中国郑州汉威公司 HW-30A 气敏元件测试系统上进行,元件在所测气体中的电阻 R_g 与在空气中电阻 R_a 之比定义为灵敏度 S 。

1.2 研磨固相反应法制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体

向 4 g 研细的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中加入 1.6 g NaOH 粉末,再加入 7 mL PEG-200 继续研磨 1 h,所得产物用二次蒸馏水洗涤后,再用无水乙醇洗涤 3 次,离心,在真空干燥箱中于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h。将中间体 FeOOH 在 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h,得到一系列样品。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相分析

图 1 是所制备的中间体 FeOOH 在不同焙烧温度下的 XRD 图。由图可见,中间体在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理得到的均是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 所测的 XRD 图中各衍射峰的峰位与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准 JCPDS 卡(25-1402)的峰位完全一致,只是 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理得到的衍射峰峰形变得略微尖锐,表明样品是

微结晶体更好的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。利用 Scherrer 公式算得晶粒粒径分别为 4 nm、7 nm 和 10 nm, 粒径随着焙烧温度的提高略有增大。而在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理前驱物 1 h 得到的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相, 所测的 XRD 图中各衍射峰的峰位与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的标准 JCPDS 卡(33-664)的峰位完全一致, 表明中间体经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 后已完全转化为最稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相。利用 Scherrer 公式算得晶粒粒径约为 12 nm。

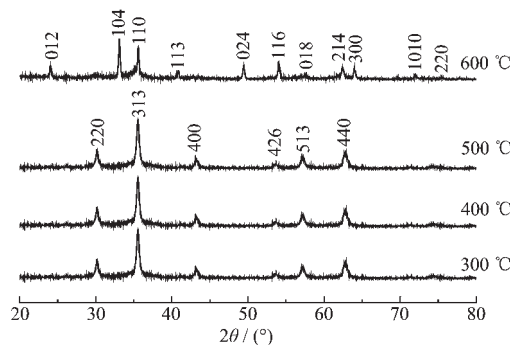


图 1 FeOOH 在不同温度下焙烧 1 h 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of FeOOH calcined at different temperature

2.2 样品的形貌分析

图 2 为中间体经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的透射电镜(TEM)照片。通过观测可看到产物为球形 5 nm 左右的颗粒,粒度均匀。由 X 射线衍射数据计算所得的粒径与透射电镜观测结果基本吻合。一般来说,由 XRD 的数据计算所得的粒度反映的是原生粒子的大小,而透射电镜观测所得的是原生粒子团聚体的粒度,后者一般大于前者。从实验结果可见,二者基本一致,说明所得样品是单晶。

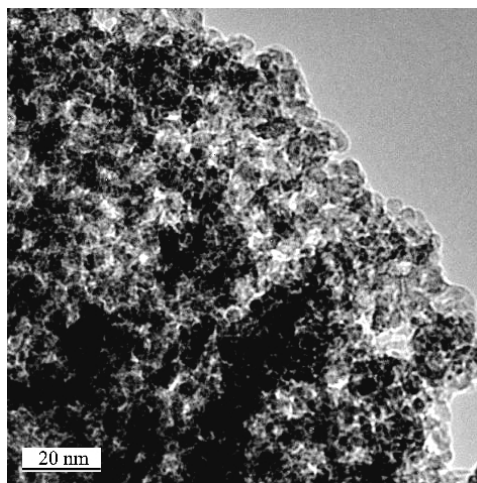


图 2 FeOOH 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的透射电镜照片
Fig.2 TEM image of FeOOH calcined at $300\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 样品的红外光谱表征(FTIR)

为了方便比较,我们做了聚乙二醇、 FeOOH 和 FeOOH 分别在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的红外光谱分析,见图3所示。由图3(a)可见,为 2918 cm^{-1} 和 2870 cm^{-1} 的吸收峰可指认为聚乙二醇中亚甲基($-\text{CH}_2$)的伸缩振动吸收峰, $1100\sim 1065\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带指认为乙醚中的 C-O 伸缩振动吸收峰,约 3400 cm^{-1} 和 1643 cm^{-1} 的吸收带指认为羟基或吸附水的吸收峰^[11]。由图3(b)可知,除聚乙二醇的特征峰依然存在外, 1384 cm^{-1} 的吸收峰可指认为硝酸根离子(NO_3^-)的特征峰^[12,13], $838, 602$ 和 436 cm^{-1} 的吸收带可指派为 FeOOH 中的 Fe-OH 的变形振动吸收峰,而 Fe-OH 在 $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 的伸缩振动峰带被羟基和水峰覆盖。这表明 FeOOH 已生成,且含有一定量的硝酸根离子和聚乙二醇。 FeOOH 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的红外谱图见图3(c)。前驱物经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,聚乙二醇的所有特征峰全部消失,表明在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,聚乙二醇已完全分解。硝酸根离子的吸收峰的强度大大减弱,但约 882 cm^{-1} 的吸收峰可能是残留的硝酸根离子与 Fe 形成酯所致。 3400 和 1440 cm^{-1} 的吸收带可分别对应于羟基的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。另外, $637, 567$ 和 445 cm^{-1} 的吸收带是 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰^[14,15], 表明 FeOOH 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后已生成了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。 FeOOH 经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的红外谱图见图3(d)。可看出, 567 cm^{-1} 的宽峰和 462 cm^{-1} 的吸收峰是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰^[16], 3400 和 1600 cm^{-1} 的宽吸收带可对应于羟基的吸收峰,这说明 FeOOH 经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后已完全转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 但是颗粒表面的羟基依然存在。

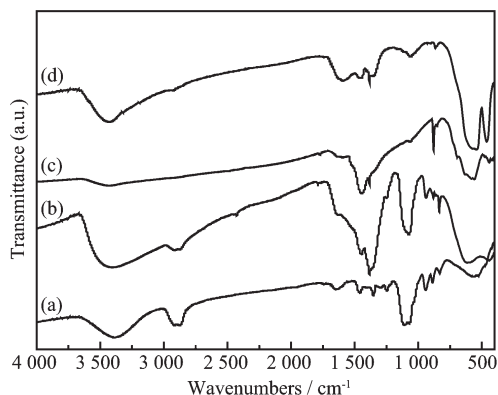


图3 样品的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of (a) polyethylene glycol (b) FeOOH (c) FeOOH annealed at $300\text{ }^\circ\text{C}$ (d) FeOOH calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$

综合上述晶相与制备过程分析可以看出,在 PEG-200 存在下研磨 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaOH 的混合物,由于铁氧化物与 PEG-200 之间强烈相互作用,所得产物经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 后即可直接得到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。随着热处理的温度升高到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子有逐渐长大的趋势,并进一步晶化。而焙烧温度升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 后,则得到最稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相。

2.4 不同的铁源对产物的影响

用相同的方法,在 PEG-200 存在下,研磨 FeCl_3 与 NaOH 的混合物,所得产物在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 后无晶相 Fe_2O_3 生成, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 后得到晶相 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物。经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 后可得到纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相。其 XRD 图见图4。由此可见,不同的铁源化合物 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeCl_3] 在相同的条件下反应得到的产物并不相同。

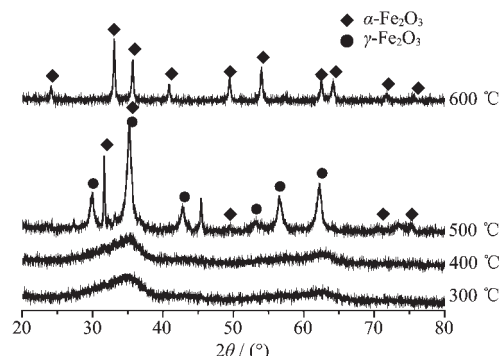


图4 FeCl_3 为铁源时的 FeOOH 在不同焙烧温度时的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of FeOOH calcined at different temperature using FeCl_3 as the starting material

早期的文献^[9,10]报道,在 PEG-400 存在下研磨 FeCl_3 与 NaOH 的混合物,所得产物在 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 后得到粒径为 $30\sim 40\text{ nm}$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子,而在同样条件下研磨 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 NaOH 的混合物,经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h 后即可直接得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。

可以认为 PEG 的加入改变了相变过程。PEG 的碳链的长短是影响产物的一个重要因素。另一方面,经研磨过程,PEG-200 可以包裹在粒子表面防止热处理过程中较大程度的团聚,因而可以得到粒径较小的纳米颗粒。关于 PEG-200 在 Fe_2O_3 纳米粒子生成过程中的具体作用机理尚在进一步研究之中。

2.5 样品的气敏性能测试

对 3 个不同焙烧温度下得到的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体进

行气敏性能测试。首先将粉体在玛瑙研钵内研细,然后滴加适量的含 3% 乙基纤维素的松油醇作为粘合剂,调成糊状,用涂抹方法将浆料涂在三氧化二铝绝缘瓷管上,经烘干后进行 350 °C 烧结处理 1 h,之后将烧结而得的管芯装上镍铬加热丝并焊接在管座上,封帽,即制成所需的试样元件。

在回路电压为 10 V 的条件下,测试 3 个不同焙烧温度下的气敏元件对体积分数为 1% 的乙醇在不同工作温度的灵敏度。由图 5 可看出,随着工作温度的变化,3 个气敏元件的灵敏度均发生不同程度的改变,有一个极大值出现,这个极大值对应的温度即最佳工作温度,在最佳工作温度时,元件对所测气体的灵敏度最大。3 个不同焙烧温度的气敏元件均在 335 °C 时具有最大的灵敏度,且 300 °C 焙烧温度制成的元件比 400 °C 和 500 °C 焙烧温度制成的元件的灵敏度要高,这可能与颗粒粒径小,比表面积较大,与吸附气体的接触面积大有关。所以我们选定 300 °C 焙烧温度制成的元件进行其他气敏特性测试,且工作温度确定在 335 °C。

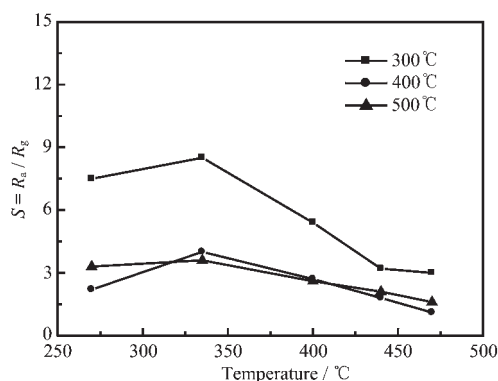


图 5 3 个不同焙烧温度下的气敏元件的灵敏度与工作温度的关系

Fig.5 Gas sensitivity vs operating temperature of the three sensors calcined at different temperature

在工作温度为 335 °C 的条件下,测定了焙烧温度为 300 °C 制成的元件在不同浓度的各种气体中的灵敏度,如图 6 所示。由图可见,元件对所测定的气体具有不同程度的敏感性,对丙酮、汽油、氨水、正己烷、乙醚、甲烷、氢气和一氧化碳的灵敏度较小,而对乙醇的灵敏度较高,且灵敏度与浓度呈良好的线性关系。从实验结果来看,该方法合成的材料仅对乙醇具有较高的灵敏度和较好的选择性,可以满足实际应用的要求。

响应-恢复时间是气敏元件的另一个重要的参

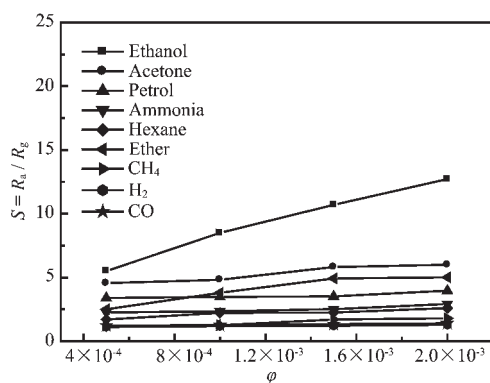


图 6 元件的灵敏度与各种气体的体积分数 ϕ 之间的关系

Fig.6 Gas sensitivity vs gas concentration of the sensors

数,也是实际应用中气敏元件一个必要的要求。定义响应时间为元件接触被测气体后,负载电阻上的电压由 U_0 变化到 $U_0 + 90\% (U_x - U_0)$ 所需的时间,恢复时间为元件脱离被测气体后,负载电阻的电压由 U_x 恢复到 $U_0 + 10\% (U_x - U_0)$ 所用的时间。在工作温度为 335 °C,环境温度为 16 °C,环境湿度为 50% RH 的测试条件下,元件对体积分数为 1% 乙醇蒸气的响应-恢复曲线如图 7 所示。元件接触被测气体后,阻值降低,负载电压升高,反之,脱离被测气体后,负载电压降低,响应-恢复特性明显。经计算可知,响应时间为 20 s,恢复时间为 5 s。

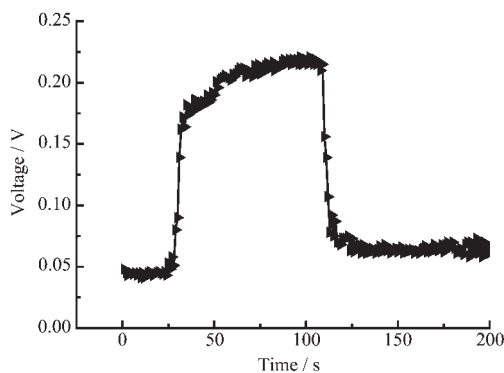


图 7 元件的响应-恢复特征曲线

Fig.7 Response-recovery characteristics of the sensor to 1% ethanol

3 结 论

(1) 采用室温研磨固相反应法,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源,PEG-200 为有机介质,成功地合成了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。XRD 晶相分析表明, FeOOH 经 300~500 °C 焙烧后均可得到纯的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相。通过透射电镜

(TEM)观测可看到产物为球形 5 nm 左右的颗粒,粒度均匀。红外光谱分析表明,FeOOH 经 300~600 °C 焙烧后, γ -Fe₂O₃ 纳米颗粒表面仍有大量羟基存在。

(2) 气敏性能测试表明,在经 300、400 和 500 °C 焙烧后制成的 γ -Fe₂O₃ 元件中,经 300 °C 焙烧后制成的 γ -Fe₂O₃ 元件对乙醇有较高的灵敏度和较好的选择性,响应-恢复时间较快,可望研制成实用性的酒敏元件。

(3) 采用相同的研磨固相合成条件,以 FeCl₃ 为铁源时仅能得到 α -Fe₂O₃ 纳米粉体。表明不同的铁源和 PEG 的碳链的长短对产物的形成具有至关重要的影响。

参考文献:

- [1] Narasimban B R V, Prabhakar S. *Mater. Lett.*, **2002**,**52**:295~300
- [2] Morales M P, Verges M Andres. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**,**203**:146~148
- [3] Konoshi Y, Kawamura T, Asai S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**,**32**:2888~2890
- [4] Hyeon T, Lee S S, Park J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:12798~12801
- [5] Jing Z H, Wu S H. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:1213~1218
- [6] ZHOU Yi-Ming (周益明), XIN Xin-Quan (忻新泉). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(3):273~292
- [7] SHI Xiao-Bo(石晓波), WANG De-Xian(汪德先), WAN Ping-Nan(万屏南), et al. *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **2003**,**20**(9):857~861
- [8] SHEN Ru-Juan(沈茹娟), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), QIAO Yong-Min(乔永民), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2001**,**16**(4):625~629
- [9] JIANG Guo-Hua(姜国华), JIANG Ji-Sen(姜继森). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Univ.)*, **2004**,**25**(3):405~408
- [10] QOU Chun-Xi 邱春喜), JIANG Ji-Sen(姜继森), ZHAO Zhen-Jie(赵振杰). *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2001**,**16**(50):957~960
- [11] Jitianu A, Crisan M, Meghea A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:1401~1407
- [12] Camypeyret C, Flaud J M, Lechueafossat L. *Chem. Phys. Lett.*, **1987**,**139**:345~347
- [13] Nakajima K, Hirotsu Y, Okamoto S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1987**,**70**:321~323
- [14] Chhabra V, Ayyub P, Chattopadhyay S, et al. *Mater. Lett.*, **1996**,**26**:21~26
- [15] Gonzalez-Carreno T, Mifsud A, Palacios J M, et al. *J. Mater. Chem. Phys.*, **1991**,**27**:287~290
- [16] Serna C J, Rendon J L, Iglesias J E. *Spectrochim. Acta*, **1982**,**38A**:797~799