

# Sol-Gel 方法制备多元复合氧化物纳米材料的研究

李新勇 吴鸣 李文钊 王复东 顾婉贞

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

【摘要】本文采用聚乙烯醇凝胶法合成了具有正尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合氧化物纳米材料。利用 FT-IR 技术研究了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米材料的表面界面效应, 首次实验发现了其 IR  $\nu_3$  和  $\nu_4$  谱带多重劈裂现象。通过 EPR 分析揭示了  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子的顺磁共振特性, 发现呈现显著的尺寸效应, 给出了不同粒径大小的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子光解水产氢的动力学曲线, 发现粒子的表面界面效应及量子尺寸效应均可影响其催化活性。

【关键词】铁酸锌, 纳米材料, 溶胶-凝胶, 光催化活性

## Study on Ferrite Nanocrystalline Prepared by Sol-Gel Method

Li Xinyong, Wu Ming, Li Wenzhao, Wang Fudong, Gu Wanzhen

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023

【Abstract】 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystalline materials could be prepared by using the PVA gel method. FT-IR and EPR technique have been employed to characterize the obtained nano particles. The photocatalytic hydrogen evolution activities of the obtained particles have also been investigated. It has been found that quantum size effect and surface-interface effect may both affect their photocatalytic activities.

【Key words】Zinc ferrite, Nanocrystalline materials, Sol-Gel, Photocatalytic activities

### 一. 前言

由于纳米粒子有着非常重要的高科技应用前景, 因此复合氧化物纳米粒子的合成以及结构功能特性的研究是化学家和凝聚态物理学家共同关注的前沿课题<sup>[1]</sup>。本文采用聚乙烯醇凝胶法成功地制备了二元复合氧化物  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子, 探索了其谱学特性, 研究了纳米粒子的催化性能, 得出了一些有意义的结果。

### 二. 实验部分

#### 1. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米材料的合成

(1) 按化学计量比称取一定量  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A · R) 和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A · R), 用少量去离子水溶解后制得混合透明溶液。

(2) 在(1)混合溶液中加入适量聚乙烯醇(PVA)溶液, 充分搅拌混匀约 0.5h, 然后在  $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  下缓慢蒸发水分 10h 后, 得到具有一定粘度和流动性的棕红色透明溶胶。于  $50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$  下继续蒸发水分 4h, 得到棕红色粘滞透明的凝胶。该凝胶在真空干燥箱中于  $120^\circ\text{C}$  加热脱

水 2h 后, 得到棕红色干燥的凝胶。

(3) 将干凝胶在马福炉中于不同温度焙烧 2h 后经缓慢冷却, 可制备出不同粒径的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米材料。

## 2. 表征方法

用日本理学公司 D/max- $\gamma$  B X-射线衍射仪进行物相鉴定, 采用  $\text{CuK}\alpha$  作为辐射源, 所用电压为 40kV, 电流为 50mA。EPR 谱学特性研究采用美国 Varian 公司 E-115 型电子顺磁共振谱仪, 操作于 X-波段( $\sim 9.5\text{GHz}$ )和 100KHz 场调制于室温下录谱。纳米晶粒振动性质是利用 Nicolet 10DX FT-IR 红外光谱仪进行的,

## 3. 纳米材料催化活性评价

铁酸锌纳米材料的催化活性是以水的光解反应进行考察的( $\text{S}^{2-}$ 作为空穴俘获剂)。具体测试条件为, 光源采用 200W 氙灯, 催化剂重量为 27.5mg, 溶液 pH 值为 12,  $[\text{S}^{2-}] = 0.1\text{mol/L}$ 。每次实验之前, 首先用氩气吹扫反应池 30min, 以排除系统内的氧气及溶解氧。所放出的氢气用气相色谱检测, 以氩气为载气, 色谱柱为 5 $\mu\text{m}$  分子筛, 采用归一法定量。

# 三. 结果与讨论

## 1. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米材料的结构及晶粒长大动力学

图 1 是不同温度热处理后  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶典型的 X-射线衍射谱。与 JCPDS 标准图谱比较可知, 所得纳米微晶为正尖晶石结构, 这说明  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶可以在较低的温度下生成。不同焙烧温度制备纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶体的 XRD 衍射线均有 6 个衍射峰组成, 这 6 个峰的中心位置在  $29.86^\circ$ ,  $35.16^\circ$ ,  $42.78^\circ$ ,  $52.96^\circ$ ,  $56.58^\circ$  以及  $62.26^\circ$  处, 分别与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶体的晶面  $[220](d_1=2.986\text{\AA})$ ,  $[311](d_2=2.550\text{\AA})$ ,  $[400](d_3=2.109\text{\AA})$ ,  $[422](d_4=1.728\text{\AA})$ ,  $[511](d_5=1.625\text{\AA})$ ,  $[440](d_6=1.496\text{\AA})$  相对应。

本文采用 Scherrer 法计算值, 按照 Arrhenius 方程:

$$D = kt \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

(式中  $D$  为  $t$  时间的晶粒大小,  $t$  为烧结时间,  $k$  为常数,  $Q$  为活化能)

得到  $\ln D$  与  $1/T$  关系如图 2 所示。由图 2 可见, 在本实验的温度范围内,  $\ln D$  与  $1/T$  之间满足线性关系, 而且各坐标点分布线性较好, 表明尖晶石结构的晶粒生长, 在实验的温度范围内能够较好地满足 Arrhenius 方程。根据  $\ln D$  与  $1/T$  线性关系可以求出  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶晶粒长大的活化能, 其结果为  $Q = 23.7\text{KJ/mol}$ 。

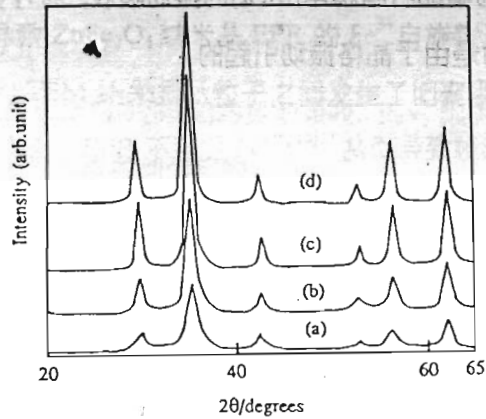


图 1. 不同温度制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子的 X 射线衍射图 (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 650°C.

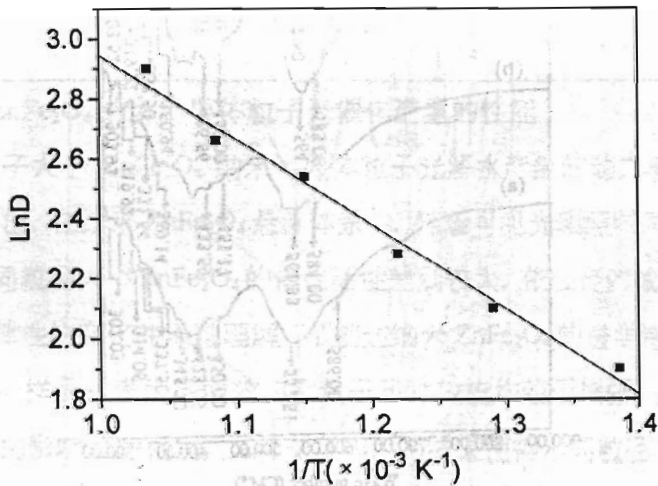


图 2. 铁酸锌纳米晶晶粒生长的动力学曲线 ( $\text{Ln}D$  vs  $1/T$ )

## 2. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米晶的 FT-IR 研究

图 3 是 PVA 凝胶在不同焙烧温度下热处理 2h 后所得  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶典型的 FT-IR 谱。由图可以看出,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶的 FT-IR 谱不仅表现为四个谱带  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  (两个在低波数区域, 另外两个在高波数区域), 而且还发生劈裂而出现了一些肩峰(shoulders)  $\nu_{1s}, \nu_{2s}, \nu_{3s}, \nu_{4s}$ 。关于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  IR  $\nu_3, \nu_4$  谱带的劈裂现象, 本工作系在实验上首次发现。我们认为, 一方面, 这是由于 Jahn-Teller 扭曲效应造成的<sup>[2]</sup>, 而 Jahn-Teller 扭曲则是由于少量占据八面体位置的  $\text{Fe}^{2+}$  产生的晶格形变造成的<sup>[3]</sup>。另一方面, 由于纳米晶材料属于准零维的范畴, 加之表面“不完整分子”的低配位的“原子”比例增多, 即缺陷离子增多, 导致纳米晶体的表面界面效应增强及对称性降低而使谱带发生劈裂。

关于光谱指认, 由于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶为正尖晶石结构, 因此, 位于高波数区域的  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  峰位的两个强吸收峰可归结为尖晶石结构中  $[\text{MO}_6]$  的振动吸收, 而  $\nu_3$  则为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  中  $[\text{MO}_4]$  的吸收。对  $\nu_4$  吸收峰, 本文认为是由于晶格振动引起的。

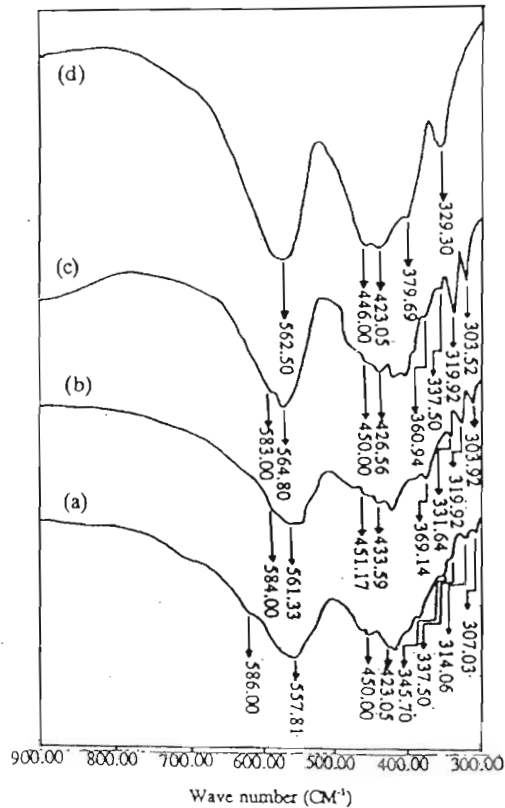


图 3. 不同温度制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子的 FT-IR 谱  
(a)450°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 650°C.

### 3. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米晶的电子顺磁共振特性研究

将不同焙烧温度下合成的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶作定量的 EPR 实验, 结果表明所有样品均有 EPR 信号, 定量的研究表明(表 1),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体的 EPR 参数(即线宽  $\Delta H_{pp}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  自旋数)呈现出显著的“晶粒尺寸效应”及“温度效应”。由表 1 可以看出, 当热处理温度低于 600°C 时,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶的 EPR 自旋数及  $\Delta H_{pp}$  随着焙烧温度的提高及晶粒尺寸的增加而趋于增大。进一步提高样品焙烧温度(>600°C), 则纳米晶的 EPR 自旋数及  $\Delta H_{pp}$  趋于减小, 呈

现出规律性的变化。对于前者而言,其原因可归结为  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶的晶化程度随焙烧温度的升高而提高(如前述 XRD 分析指出的那样),这种情形将会使得  $\text{Fe}^{3+}$  自旋数增加以及顺磁中心相互作用增强,从而最终导致  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶 EPR 的  $\text{Fe}^{3+}$  自旋数及  $\Delta H_{pp}$  趋于增大。当焙烧温度高于  $600^\circ\text{C}$  时,样品的 TEM 结果显示粒子之间发生了团聚现象,并且团聚的趋势随焙烧温度的升高而趋于严重,形成“EPR 不可见  $\text{Fe}^{3+}$ ”<sup>[2]</sup>,从而导致检测到的 EPR 自旋数及  $\Delta H_{pp}$  的降低。

表 1.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米材料的 EPR 特性

Sample No	Calcination Temperature( $^\circ\text{C}$ )	Particle Size (nm)	Line width $\Delta H_{pp}(\text{mT})$	Spin number ( $\times 10^{22}$ spins/g)
1	450	6.7	22	63
2	500	8.5	28	84
3	550	9.1	31	91
4	600	12.7	35	123
5	650	13.9	30	114
6	700	18.2	24	110

#### 4. 不同粒径大小 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米半导体粒子光催化产氢的性能

图 4 是不同粒子大小  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米半导体粒子光解水产氢的动力学曲线( $\text{S}^{2-}$ 作为电子给体)。由图 4 可以看出,在纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  悬浮体系中,随着可见光辐照时间的增加,产氢量呈线性增长趋势,且不同粒径大小  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的催化活性差别较大,依粒径的减小而呈现先增后减的规律,出现这种规律性的变化并不难理解。从前述纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的谱学特性研究结果可知,随着粒子尺寸的减小,样品的表面界面效应及量子尺寸效应均趋于增强。上述纳米粒子的两种效应对光催化反应的影响正好相反,二者交互作用的结果使得不同粒径  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子的光催化活性呈现图 4 所示的规律。必须指出的是,纳米粒子表面界面效应及量子尺寸效应对纳米晶样品催化性能的影响尚属首次实验发现。进一步的研究表明, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米半导体粒子的催化活性同  $\text{Fe}^{3+}$  的数量有着密切的关系。图 5 示出了  $\text{Fe}^{3+}$  EPR 自旋数同样品催化反应速率之间的关系。由图可见,随着  $\text{Fe}^{3+}$  EPR 自旋数的增加(对应  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶体中  $\text{Fe}^{3+}$  数目的增加),催化反应的速率趋于增大。据此可以推断,在具有正尖晶石结构的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米晶体中,位于八面体位置上的  $\text{Fe}^{3+}$  可能是催化反应的活性中心。即当  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米半导体粒子受到可见光激发的时候,光生的电子会迁移到  $\text{Fe}^{3+}$  活性中心上,由于该  $\text{Fe}^{3+}$  中心原子较为稳定,因此不易被还原为  $\text{Fe}^{2+}$  物种,而只是呈现部分负电性或将电子转移给位于四面体位置上的  $\text{Zn}^{2+}$  或转移给所吸附的电子受体,而光生的空穴则可以通过简单的扩散迁移到纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粒子的表面与吸附的电子给体发生作用,从而实现光催化氧化还原反应。由此可见, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米粒子的特殊

的正尖晶石结构有利于光生电子-空穴对的分离,从而可以实现较高的光致电荷分离效率。

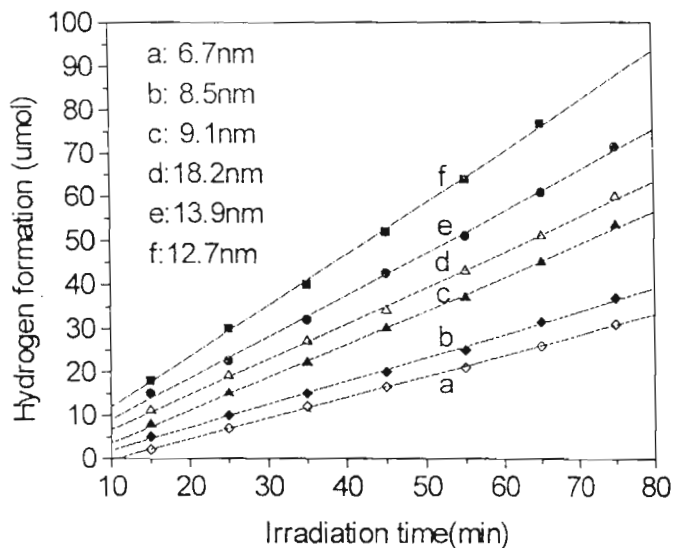


图 4. 不同温度制备的  $ZnFe_2O_4$  纳米粒子的光催化产氢活性

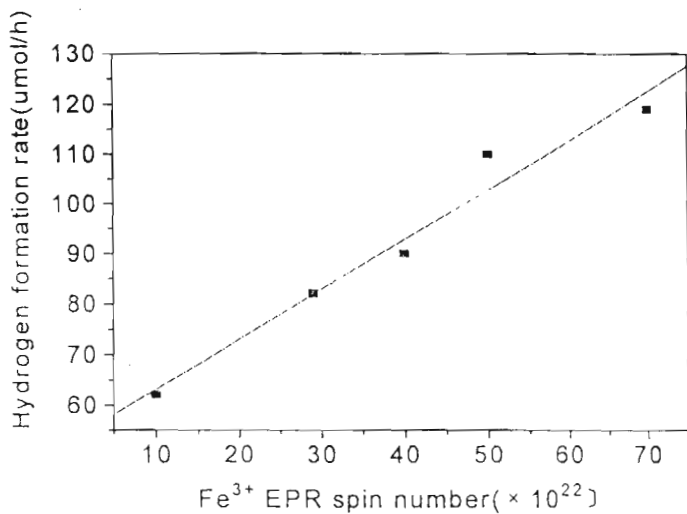


图 5. 铁酸锌纳米材料的  $Fe^{3+}$  EPR 自旋数与催化活性之间的关系

### 参 考 文 献

1. S. Weller, H.-N. Kin, T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc. 1994, 265, 8817
2. 李新勇, 冯良波, 吕功煊, 李树本, 高等学校化学学报, 1995, 10, 1495
3. 李新勇, 李树本, 吕功煊, 分子催化, 1996, 10, 50