

# 微波法改性纳米 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ 粉体及性能研究

徐存英, 段云彪, 华一新

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 以十二烷基苯磺酸钠和硬脂酸为表面活性剂, 采用微波加热技术对纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  粉体改性, 对改性后的纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  各项性能进行了测试. 结果表明, 经过改性的纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  粉体由极性转化为非极性, 同时表现出良好的流动性. 此外, 十二烷基苯磺酸钠的改性效果优于硬脂酸.

**关键词:** 纳米粉体; 微波加热; 表面改性;  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$

**中图分类号:** TB382 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)01-0015-04

## Surface Modification of Nanometer $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ Powders by Microwave Heating and the Research of its Properties

XU Cun-ying, DUAN Yun-biao, HUA Yi-xin

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093 China)

**Abstract** The surface of the Nanometer  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  powders was modified with stearic acid and dodecylbenzenesulphonic acid through microwave heating and their properties were tested. The results indicate that the polarity of sample was changed and the samples had better oil-solubility and flowability. Moreover, nanometer  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  powders modified with dodecylbenzenesulphonic acid had better oil-solubility and flowability than Nanometer  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  powders modified with stearic acid.

**Key words** nanometer; microwave heating; surface modification;  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$

### 0 引言

铁掺杂的二氧化钛纳米粉体 ( $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ ) 由于其独特的物理、化学特性, 在光电转换、催化材料、紫外吸收剂和半导体材料等许多领域的应用日趋广泛, 有关铁掺杂的二氧化钛纳米粉体的制备及表征也引起人们越来越大的兴趣<sup>[1-3]</sup>. 但是由于纳米粉体颗粒细小, 颗粒间存在较强的相互作用力, 如静电力、范德华力、毛细管力、机械铰合力等, 使纳米粉体存在团聚度高、流动性差等缺点, 大大降低甚至消除了纳米粉体的实际应用效果, 同时由于纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  表面的亲水疏油性, 在有机分子中难于均匀分散, 导致材料性能下降, 所以必须对纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  粉体进行改性, 有效阻止纳米粒子的相互团聚, 提高在有机分子中的分散性<sup>[4,5]</sup>. 本文以十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 和硬脂酸 (St) 为表面活性剂, 采用微波加热技术对纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  粉体改性, 对改性后的纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  各项性能进行了测试.

### 1 实验部分

#### 1.1 铁掺杂的二氧化钛纳米粉体

在  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  的酸性水溶液中, 按摩尔配比 (钛/铁 = 1:0.005) 加入一定量硝酸铁水溶液, 搅拌均匀, 然后再加入实验所需摩尔比的尿素, 搅拌至尿素完全溶解后, 把溶液放入改制的微波炉 (2.45 MHz, 500

收稿日期: 2005-11-30

第一作者简介: 徐存英 (1971.12~), 女, 副教授. 主要研究方向: 材料制备.

W) 中, 装上回流装置, 在微波加热下回流 30 min, 再在 95°C 陈化 2 d 然后自然冷至室温, 离心分离, 干燥, 在 500°C 煅烧 2 h 即得铁掺杂的二氧化钛 ( $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ ) 纳米粉体, 其平均粒径为 16 nm.

### 1 铁掺杂的二氧化钛纳米粉体的表面改性处理

把一定量的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米粉体加入到一定量 3% (质量分数) 的十二烷基苯磺酸钠 (DBS) (或硬脂酸 (St)) 的甲苯溶液中, 搅拌 10 min 放入改制的微波炉 (2.45 MHz, 500 W) 中, 开动搅拌器, 用微波加热几分钟. 然后, 趁热过滤, 并用乙醇洗涤多次. 最后, 在 50°C 的干燥箱中干燥.

#### 1.3 粉体性能测试

1) 化学结构分析: 用 JEM-100CX 型透射电子显微镜直接测定粒子的平均粒径; 拉曼散射实验采用英国 Renishaw 公司生产的 MK-1000 型显微共焦拉曼谱仪, 激光波长为 514.5 nm, 物镜 50X, 控制样品的表面功率为 1.0 mW, 信号采集时间为 30~60 s, 狭缝宽度为 25  $\mu\text{m}$ .

2) 分散性: 在水、三氯甲烷和环己烷中考察不同条件下合成的样品在有机试剂中的分散性.

3) 流动性: 用粉体休止角测定仪测定休止角来确定样品的流动性.

4) 湿润接触角的测定: 采用毛细管浸透速度法<sup>[6]</sup>. 根据 Washburn 方程  $h^2 = \gamma \cos \theta \cdot \sigma t / 2\eta_l$ , 用  $h^2 - t$  作图可以得到一条近似直线, 直线的斜率为  $K = (\gamma \cos \theta / 2\eta_l) \cdot \sigma$  值的大小和湿润接触角的大小成正比. 本实验中介质选用环己烷, 测试装置见图 1.

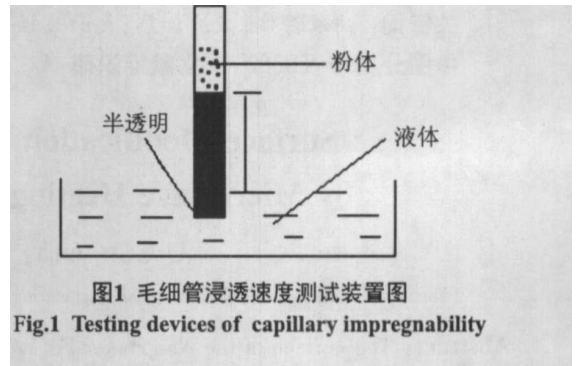


图1 毛细管浸透速度测试装置图  
Fig.1 Testing devices of capillary impregnability

## 2 结果与分析

### 2.1 透射电镜照片

图 2 为十二烷基苯磺酸改性的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米粉体的透射电镜照片, 从图中可以看出, 所制得的样品分散性较好.

### 2.2 拉曼光谱分析

DBS 修饰的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  (a) 和纯 DBS (b) 的拉曼光谱如图 3 所示. 曲线 a 中  $152 \text{ cm}^{-1}$ ,  $395 \text{ cm}^{-1}$ ,  $512 \text{ cm}^{-1}$ ,  $634 \text{ cm}^{-1}$  处的四条峰为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的特征拉曼峰<sup>[5]</sup>.  $1039 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1126 \text{ cm}^{-1}$  处的峰分别为 DBS 中 C-S=O 的伸缩振动峰,  $1596 \text{ cm}^{-1}$  的峰为苯环结构 C-C 的伸缩振动峰,  $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  范围内的宽峰为 DBS 中  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  的伸缩振动散射峰. 没有出现氧化铁的散射峰, 说明铁未单独成相, 而是进入  $\text{TiO}_2$  的晶格.

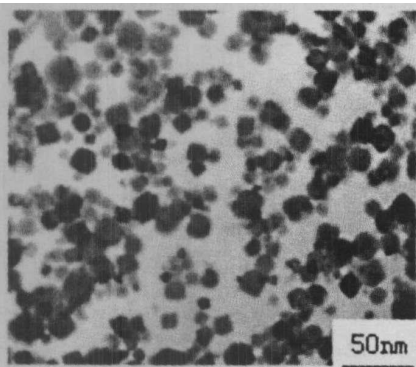


图2 DBS 修饰的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  的透射电镜照片  
Fig.2 TEM image of  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  modified by DBS

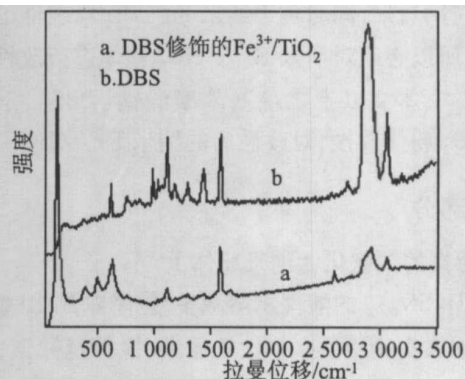


图3 样品的拉曼光谱  
Fig.3 Raman spectra of the sample

比较图中 DBS 修饰的  $Fe^{3+}/TiO_2$  (a) 与 DBS(b) 的谱线, 我们发现 DBS 的特征拉曼散射峰的位置没有改变, 但在 DBS 修饰的  $Fe^{3+}/TiO_2$  谱线中, DBS 的有些拉曼散射特征峰减弱了许多, 如 C-S, S=O 的振动峰, 并在  $1630\text{ cm}^{-1}$  和  $2612\text{ cm}^{-1}$  处出现了两个新峰. 从 DBS 修饰的  $Fe^{3+}/TiO_2$  上的拉曼峰和纯 DBS 拉曼峰的相似和不同可以判断, DBS 已物理、化学吸附在  $Fe^{3+}/TiO_2$  的表面, 从而造成拉曼峰的移动和强度的变化. 同样, St 修饰的  $Fe^{3+}/TiO_2$  的拉曼谱也说明 St 已物理、化学吸附在  $Fe^{3+}/TiO_2$  的表面.

### 2.3 分散性

在室温下考察了  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体在水、三氯甲烷和环己烷中的分散性, 结果见表 1.

从表中可以看出, 未经过改性  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体能分散在极性无机溶剂水中, 但在极性和非极性有机溶剂中均不分散; 经十二烷基苯磺酸钠或硬脂酸改性的  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体不是小分子十二烷基苯磺酸钠或硬脂酸和未经过改性  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体的混合样, 在三氯甲烷和环己烷等有机溶剂中具有良好的分散性, 但在水中不分散. 这说明经十二烷基苯磺酸钠或硬脂酸改性的  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体表面存在疏水基团.

### 2.4 流动性

粉体的流动性可用在一定条件下粉体的休止角表示, 休止角越小, 流动性越好. 从表 2 可以看出, 改性后,  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体的休止角均有不同程度的降低, 与未修饰的  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体相比, 十二烷基苯磺酸钠改性的  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体降低了 25%, 硬脂酸改性的  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体降低了 21.3%. 这说明  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体的表面吸附有机物后降低了粉体间的相互作用力, 即降低了粉体流动时的摩擦阻力, 从而改善了粉体的流动性, 而且十二烷基苯磺酸钠的的改性效果优于硬脂酸的改性效果.

### 2.5 湿润接触角的变化

所制样品的湿润高度随时间的变化如图 4 所示, 由图 3 得到的斜率见表 3. 从图 3 和表 3 可以看出, 未改性的  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体亲油性较差, 改性后, 其亲油性均有较明显的增强. 而且十二烷基苯磺酸钠的改性  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体亲油性效果明显大于硬脂酸改性的, 这说明  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体的表面吸附有机物后改变了粉体的表面极性, 使其亲油性增强, 并且不同的有机物造成不同程度的亲油性的增强. 这可能是不同有机物所带的疏水基团的大小不同引起的.

表 1  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体的分散性

Tab 1 Dispersion of  $Fe^{3+}/TiO_2$  nanoparticles

样品	试剂		
	水	三氯甲烷	环己烷
未改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	能分散	不能分散	不能分散
DBS 改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	不能分散	能分散	能分散
St 改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	不能分散	能分散	能分散
DBS + 未改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	能分散	部分分散	部分分散
St + 未改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	能分散, 表面漂浮有有机物	部分分散	部分分散

表 2  $Fe^{3+}/TiO_2$  纳米粉体经不同有机物改性后的休止角及休止角的变化

Tab 2 Angle of repose and angle reduction of various  $Fe^{3+}/TiO_2$  nanoparticles

样品	休止角	休止角降低率 /%
未改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	34.8	
DBS 改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	26.1	25.0
St 改性的 $Fe^{3+}/TiO_2$	27.4	21.3

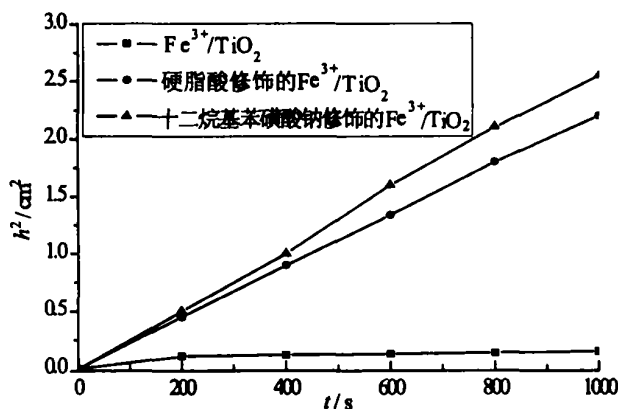


图 4 不同改性剂对所制样品 K 值的影响.

Fig.4 Influence of various modifying agent on value K of  $Fe^{3+}/TiO_2$  nanoparticles

## 2.6 使用性能

经过改性的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米粉体分散性较好, 这可能会提高它对紫外线的吸收能力. 因为当  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  由于分散性差而形成较大的团聚体时, 就会减弱甚至失去对紫外线的吸收能力. 此外, 经过改性的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米粉体由极性变为非极性, 故不能吸收水分在表面形成  $=\text{Ti}(\quad)\text{OH}$ . 当受到能量大于禁带宽度的光照射时, 不易产生强还原性的导电电子和强氧化性的价带空穴, 光催化活性降低. 可作为优良的紫外吸收剂添加在化妆品、塑料中.

## 3 结论

1) 用微波制得十二烷基苯磺酸和硬脂酸表面修饰的  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  纳米粉体, 通过拉曼光谱分析证实了粒子表面有机层的存在;

2) 采用该方法对纳米  $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$  粉体的改性是非常有效的, 可以改善纳米粉体的流动性、亲油性, 提高纳米粉体在有机试剂中的分散性.

## 参考文献:

- [1] 刘畅, 暴宁钟, 杨祝红, 等. 过渡金属离子掺杂改性  $\text{TiO}_2$  的光催化性能研究进展 [J]. 催化学报, 2001, 22(2): 215~218
- [2] 于向阳, 程继健. 铁、铬离子掺杂对  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化活性的影响 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 742~746
- [3] CHOI W, TERM N A, HOFFMAN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Phys Chem., 1994, 98: 13669~13697
- [4] PARK H K, MOON Y T. Formation of Monodisperse Spherical  $\text{TiO}_2$  Powders by Thermal Hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  [J]. J Am Ceram. Soc., 1996, 79(10): 2727~2732
- [5] 张治军, 薛群基, 张军, 等. 脂肪酸修饰金属氧化物或氢氧化物的纳米微粉及制备方法 [P]. 中国专利 - CN1180079A, 1998-04-28
- [6] 艾德生, 李庆丰, 戴遐明, 等. 用透高度法测定粉体的湿润接触角 [J]. 理化检验(物理分册), 2001, 37(3): 110~112

(上接第 14 页)

## 4 结语

基于 LRS 开发的轨道数据模型, 利用交通仿真系统 (VSSM) 可以很容易看到它的优点. 它不仅在轨道与公路网之间建立了联系, 使处理基本网络问题变得容易, 而且只采集关键点, 使数据量大大减少, 数据转换和更新的频率也大大降低. 线性参考系统是交通信息系统研究中位置参考系统的最佳选择.

## 参考文献:

- [1] 桂智明, 晏磊, 等. 线性参考系统和动态分段在 GIS-T 中的应用 [J]. 计算机工程与应用, 2003, 39(9): 208~209
- [2] MILLER H, J MILLER S L. Geographic Information Systems for Transportation: Principles and Applications [M]. New York: Oxford University Press, Shaw, 2001.
- [3] NYERGES TL. Locational Referencing and Highway Segmentation in a Geographic Information Systems [J]. ITE Journal, 1990, 60(3): 27~31
- [4] 周培德, 付梦印. 地图匹配的新算法 [J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(3): 238~240
- [5] 王仁礼, 陈天泽, 王冬红. 智能型地图匹配综合算法的研究 [J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2003, 15(11): 1443~1447.