

# 新型燃烧合成方法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶

## $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocrystallites Prepared by a Combustion Method

张剑光, 张明福, 韩杰才, 赫晓东 (哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

ZHANG Jian-guang, ZHANG Ming-fu, HAN Jie-cai, HE Xiao-dong

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**摘要:** 将聚乙烯醇(PVA)作为络合剂与硝酸铁反应, 不调节反应体系的pH值成功地制备出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米晶。络合物在150℃反应后的产物灰经X射线分析, 含有部分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 产物灰经400℃煅烧1.5h后得到的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合物, X射线衍射和红外光谱分析的结果显示, 此时有机组分已分解完全。在450℃煅烧1.5h,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 全部转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 经透射电镜观察晶粒尺寸在25~35nm之间, 且为球形, 在500℃的温度下煅烧得到的产物晶粒比450℃煅烧产物晶粒稍有长大, 在25~40nm之间。

**关键词:**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 纳米晶; 燃烧合成

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 07-0040-03

**Abstract:** Using hydrate ferric nitrate as starting materials and PVA as chelate agent,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystallites were successfully prepared by a combustion method without adjusting pH value of reaction system. The combustion products were analyzed and investigated by means of XRD, TEM and infrared spectroscopy. The results show that the product of combustion reaction at 150℃ includes partial  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . After calcining as-combusted product at 400℃ for 1.5h, the mixture of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is obtained and organic components is decomposed completely. After calcination at 450℃ for 1.5h,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is transformed to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  entirely and spherical  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles are obtained. The diameter of spherical particles predicted from TEM photograph is 20nm to 35nm. The diameter of particles in the product of calcination at 500℃ is 25nm to 40nm and slightly bigger than the former.

**Key words:**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; nanocrystallite; combustion synthesis

纳米级 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子独特的物理化学性质, 使之在磁记录介质、颜料、气敏元件以及催化等领域有着广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。目前, 制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的方法有很多, 如溶胶凝胶法<sup>[3]</sup>、水解法<sup>[4,5]</sup>、水热法<sup>[6]</sup>等。在上述方法中, 就产量而言, 以水解法最具优势, 但也存在不可避免的水洗过程, 所以产率尚待提高。溶胶凝胶法是制备纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的比较理想的方法, 但耗时较长。近年来的研究表明, 使用金属硝酸盐与某些有机物在一定条件下发生络合反应, 所形成的络合物能在较低的温度下发生自蔓延燃烧, 目标产物的晶相在燃烧反应后初步出现或经较低的温度下稍加煅烧即可形成, 此方法制备复合氧化物的工艺具有简易性和快捷性, 因而倍受国内外材料研究工作者的广泛关注<sup>[7-10]</sup>。利用聚乙烯醇与金属硝酸盐发生络合反应, 并使络合物在较低的温度下发生自蔓延燃烧反应的方法已制备出多种复合氧化物材料<sup>[11-12]</sup>, 本文将这种方法引入制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的过程, 并报道了初步的实验结果。

## 1 实验

实验所用的原料均为分析纯。按一定比例称取硝酸铁和聚乙烯醇(PVA), 加少量去离子水, 在100℃加热搅拌, 待溶液变为澄清后移入烘箱150℃处理。当水分蒸干后, 干凝胶开始体积膨胀, 伴有大量放热, 并有红色的 $\text{NO}_2$ 气体逸出。用差热热重分析仪分析燃烧产物受热反应过程。将燃烧产物在不同温度下煅烧, 用X射线衍射仪测定燃烧产物及煅烧后的粉末的物相结构。用红外光谱仪表征其红外透射特性。用透射电镜观察粉体的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 燃烧产物的热分析

图1为经初步热处理后燃烧产物的差热及热重分析曲线, 在实验中硝酸铁与PVA形成的干凝胶经在烘箱一定温度干燥处理后, 已发生部分反应, 反应

后的燃烧产物为棕红色粉末, 经磁铁检验, 该粉末具有磁性, 说明已有部分氧化铁生成, 并呈现出氧化铁的颜色。图 1 中 310~370 之间出现三个强烈的放热峰, 预计为铁离子与 PVA 络合物的分解峰, 至 420 已基本完全分解, 在 421.5 出现一小的放热峰, 此后再无明显的放热或吸热峰, 由此断定, 该放热峰为  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  生成峰, 并显示 421.5 附近完成由其它物相向  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转化反应, 与此对应, 差热 TG 曲线也显示出 0~200 区间内有少量失重, 这是燃烧产物中的吸附水在加热条件下的脱离。200~320 区间有大量失重, 这是燃烧产物在加热条件下的氧化分解。320~450 之间有较大失重, 为 PVA 的热分解碎片的进一步氧化分解, 450 之后的 TG 曲线已再无明显变化, 表明反应体系中有机物已基本完全分解, 同时也无其它吸热或放热现象存在, 说明物相结构的转变也已完成。

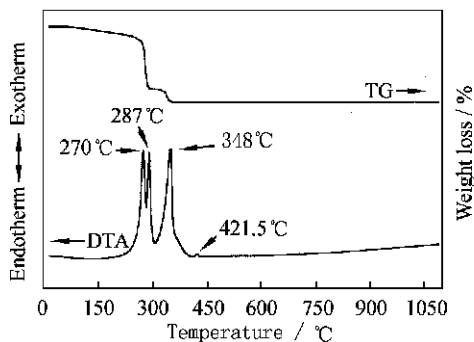


图 1 燃烧合成产物的差热热重分析曲线

Fig. 1 TGA-DTA curves of as-combusted

## 2.2 物相结构分析

图 2 为干凝胶在 150 下的燃烧产物及燃烧产物在不同温度下煅烧 1.5h 的 XRD 图。图 2a 显示出燃烧产物含有少量有机组分, 由图可见,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 (012)、(104)、(113) 等特征峰已很明显, 同时  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 (220)、(311) 等特征峰也较明显, 这说明经 150 反应后, 体系的燃烧反应已使  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  开始生成, 图中 35.6 附近的衍射峰为  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相的 (110) 峰和  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相的 (311) 峰的叠加, 所以该峰最为明显。图 2b、c 中 30.271 处的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 (220) 峰也未发生明显变化,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 33.151 的 (104) 峰仍然比 35.60 处的衍射峰低, 这证明图 1 中 DTA 曲线的 310 的放热峰不是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的生成峰, 而是络合物中有机物的裂解峰。图 2d 中 30.271 处的衍射峰有所下降, 强度有所降低, 同时 33.151 处的衍射峰第一次比 35.6 处的衍射峰高, 这说明图案中 TGA 在 370 的放热峰是络合物残余碎片的氧化峰, 同时

该放热反应也完成了络合物向  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转变反应。图 2e 中 30.271 处的  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的 (220) 峰已不复存在, 同时 33.151 处的衍射峰比 35.60 处的高, 在其它衍射角度处也未发现  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 由此断定, 燃烧产物经 450 煅烧后,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  已完成向  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转变。这也说明图 1 中的 DTA 曲线 421.5 的放热峰为  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  至  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的转变温度。图 2e 和 f 的衍射峰与图 2g 的衍射峰已无明显差别。

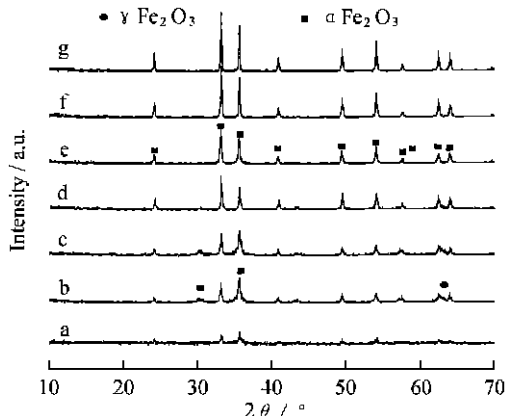


图 2 燃烧产物及其在不同温度下煅烧后的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of as-combusted and its product calcined at different temperature for 1.5 hrs.

(a) as-combusted; (b) 300 ; (c) 400 ;  
(e) 450 ; (f) 500 ; (g) 600

## 2.3 红外光谱分析

图 3 为 PVA 与硝酸铁的燃烧产物及其在不同温度下煅烧后产物的红外光谱图。图 3a 为燃烧产物的红外透射光谱。由图可见, 在 1300~1650 $\text{cm}^{-1}$  之间存在三个透射峰, 此区域的透射峰是 C—C 和 C=O 振动的贡献。在 458 $\text{cm}^{-1}$ , 550 $\text{cm}^{-1}$ , 600 $\text{cm}^{-1}$  附近的三个峰为  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  中 Fe—O 振动峰的贡献<sup>[13]</sup>, 其中包括 PVA 与 Fe 的络合物的贡献。由图 3a~图 3g 可知, 在此区域的振动峰未发生明显变化, 只不过, 三个振动峰变得逐渐尖锐和突出。图 3b 为经 300 煅烧后的透射光谱, 1400~1650 $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰基本消失, 但 1300 $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰仍然比较明显, 此结果与图 1 中 DTA 结果吻合很好。其中 3450 $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰的高度也随煅烧温度的提高逐渐降低, 这说明, 络合物中的 OH 基团含量随煅烧温度的提高逐渐减少。至 450 煅烧 1.5h 后有机物基团已基本消失, 但其它各处的有机物 C—C 振动峰仍然有部分存在, 这与一般的溶胶凝胶法的实验结果非常吻合, 即在产物中剩余的有机物很难除去, 必须在更高的温度下煅烧才有可能除去残余的碳, 这可能与所得产物的比表面积大, 吸附能力强有关。在  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  向  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  转变的红外光

谱图中未发现谱图的明显差别。

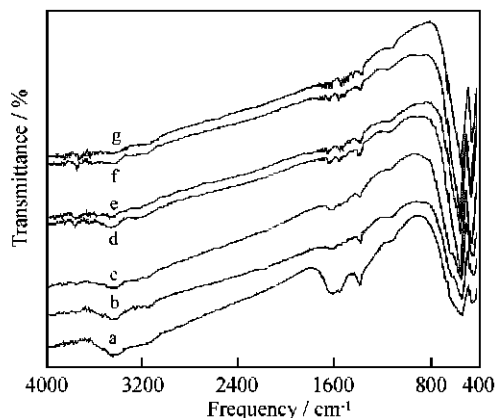


图3 燃烧产物及其在不同温度下煅烧后的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR graphs of as-combusted and product calcined at different temperature for 1.5h. (a) as-combusted; (b) 300 ; (c) 350 ; (d) 400 ; (e) 450 ; (f) 500 ; (g) 600

## 2.4 产物形貌

图4为燃烧产物经450 , 500 煅烧 1.5h 后所得的透射电镜照片。由图可见, 图4a中晶粒分布窄, 尺寸在25~35nm之间; 图4b中晶粒分布也较窄, 比450 煅烧后的产物尺寸稍大, 在25~40nm之间。

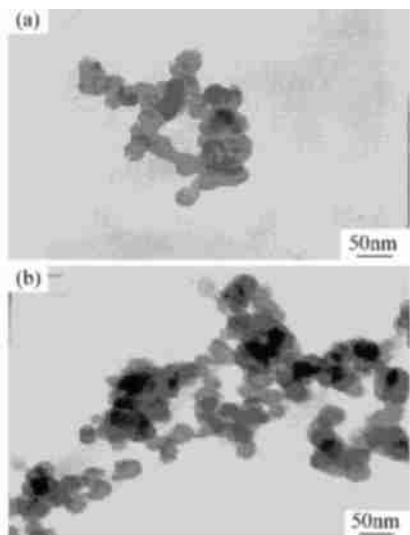


图4 燃烧产物经450 和500 煅烧 1.5h 后透射电镜图

Fig. 4 TEM Micrographs of products calcined at different temperature for 1.5h. (a) 450 ; (b) 500

## 3 结论

采用水合硝酸铁为铁源, PVA 作为络合剂, 成功地制备出  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子; 络合物在 150 反应后的产物含有部分  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 燃烧产物经 400 煅烧 1.5h 后得到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的混合

物, 此时有机组分已完全分解; 经 450 煅烧 1.5h 即可得到尺寸在 25~35 nm 之间的球形  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子, 在 500 的温度下煅烧得到的产物晶粒稍有长大, 但仍在 25~40nm 之间, 晶粒仍为球形。

## 参考文献

- [1] Y Sawada, Y Kageyama, M Iwata, A Tasaki. Jpn J Appl Phys. 1992, 31: 3858.
- [2] L J E Hofer, W C Peebles, W E Dieter, J Am Chem Soc 1946, 68: 1953.
- [3] Sugimoto T, Sakata K. J Colloid Interface Sci, 1992, 152: 587-591.
- [4] Kan Shihai, Yu San, Peng Xiaogang, et al. J Colloid Interface Sci, 1996, 178: 673-680.
- [5] 张玉亭, 王寅生, 姜继森. 科学通报, 1985, 30: 1160-1162.
- [6] 魏雨, 刘晓林, 郑学忠. 物理化学学报, 1996, 12(6): 551-554.
- [7] Jinho Choy, Yangsu Han, Sungho Hwang. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 3197-204.
- [8] 张明福, 赫晓东, 韩杰才, 杜善义. 无机材料学报, 2000, 15(10): 879-883.
- [9] Z M Zhong, P K Gallagher. J Mater Res, 1995, 10: 945-952.
- [10] Z M Zhong, P K Gallagher. J Mater Res, 1996, 11: 162-168.
- [11] A K Adak, S K Saha, P Pramanik, Journal of Mate Sci Lett, 1997, 16: 234-236.
- [12] Jagadish C Ray, Ranjan K Pati, P Pramanik, J of the Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1289-1295.
- [13] Jiye Fang, John Wang, Leong-Ming Gan, et al. J Am Ceram Soc, 2000, 83: 1049-55.

收稿日期: 2001-01-13; 修订日期: 2001-04-21

作者简介: 张剑光 (1972-), 男, 哈尔滨工业大学复合材料研究所博士研究生, 主要从事陶瓷材料的制备与成型工艺的研究。联系地址: 哈尔滨工业大学 1247 信箱 (150001)。

\* \* \* \* \*

## 防弹冲击的透明装甲陶瓷

美国陆军研究实验室 (ARL) 和其它公司合作正在发展以铝酸镁尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), 硝酸氧化铝尖晶石 ( $\text{AlON}$ ) 和蓝宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 为基的透明装甲陶瓷。这种透明陶瓷系统的重量低于玻璃/塑料系统, 具有明显的防弹能力。它由多层组成, 其间由聚合物分隔。第一层通常是硬的面层材料, 用于使冲击的弹头破碎或使其变形。然后逐层添加, 提供附加的防护能力, 它们也可与第一层材料相同。层间材料能缓解由热膨胀错配造成的应力, 并防止裂纹扩展。最后一层是聚合物, 如聚碳酸酯。用陶瓷替代现有的玻璃已表明其表面密度可降低达 65%。已经生产了 28cm × 28cm 的硝酸氧化铝曲面窗。

(全宏声)