

β -FeOOH 气凝胶的制备及表征*

甘礼华 岳天仪 陈龙武 李光明 周斌¹

(同济大学化学系, ¹ 物理学系, 上海 200092)

摘要 用氯化铁和氢氧化钠溶液为原料制得了块状 β -FeOOH 气凝胶, 构成气凝胶的基本粒子为长约 18nm、直径约 5nm 的棒状粒子, 制备过程包括聚合铁水凝胶的制备和超临界干燥两部分. 初步研究了溶液羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 对气凝胶密度和比表面的影响, 应用 BET、TEM、XRD 和 Mössbauer 谱等手段对气凝胶样品进行了表征. 结果表明, 气凝胶样品是由 β -FeOOH 超细微粒构成的具有连续网络结构的多孔性块状固体, 随着溶液的羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 的增大, 气凝胶的密度增大, 比表面减小.

关键词: β -FeOOH, 气凝胶, 制备, 表征, $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比

气凝胶是由纳米量级超细微粒或高聚物分子相互聚结构成的多孔性固体, 其孔隙率可达 80%~99.8%, 孔洞尺寸一般在 1-100nm 之间. 气凝胶的密度、折射率、杨氏模量、声阻抗和热导率都很低, 而孔隙率和比表面都很高^[1,2], 因此气凝胶已经被用作 Cerekov 探测器中的介质材料^[3]、高效隔热材料^[4]、声阻抗耦合材料^[5]、气体过滤剂^[6]、催化剂及催化剂载体等^[7]. 因此, 气凝胶新品种的开发及其性质研究是当前研究的重要方向. 目前应用溶胶-凝胶过程和超临界干燥工艺已经制得了多种气凝胶^[1], 例如通过正硅酸甲酯和乙酰丙酮铁在甲醇中水解和缩聚反应制得了二氧化硅-氧化铁混合气凝胶^[8], 但有关单组分过渡金属氧化物气凝胶的制备仍鲜见报导. 这是由于在气凝胶的制备时一般必需先制得含水(或含醇)凝胶, 然后再进行超临界干燥, 而制备带有网络结构的过渡金属氧化物含水凝胶极其困难. 本文首先通过调节羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 而制得聚合铁水凝胶, 然后制取了 β -FeOOH 气凝胶, 并用 BET、TEM、XRD 和 Mössbauer 谱等手段研究了所得气凝胶样品结构和一些基本物理性质.

1 实验部分

1.1 气凝胶样品的制备

用氢氧化钠溶液部分中和氯化铁溶液制取溶胶, 通过调节加入氢氧化钠的量来控制溶胶中 OH^- 和 Fe^{3+} 的摩尔比即羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$), 并以羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 来标示最终所得的各种气凝胶. 将部分中和法所得的溶胶放入预先制得的半透膜内, 置于 60-65 °C 的蒸馏水中进行热渗析纯化, 以除去溶胶中所含有的游离 Fe^{3+} 和 Cl^- , 然后将纯化后的溶胶放入以五氧化二磷为干燥剂的真空干燥器中进行脱水, 最后可获得不同羟铁摩尔比条件下的均匀聚合铁水凝胶, 以丙酮替换尽水凝胶中的水, 再将上述所得的凝胶放入超临界干燥器 (Polaron CPD) 的干燥缸内, 使凝胶浸没于缸内的丙酮中, 然后使超临界干燥器内的温度降至 4-6 °C, 通入液态二氧化

1996-08-12 收到初稿, 1996-10-07 收到修改稿. 联系人: 甘礼华. * 国家自然科学基金资助项目

碳进行溶剂交换,以除去凝胶内的丙酮等,将超临界干燥器内的温度升高至 32-35 °C,压力增至 7.5-8.0MPa,即达到二氧化碳的超临界条件,然后缓慢放出二氧化碳气体,当温度恢复至室温时即得气凝胶样品。

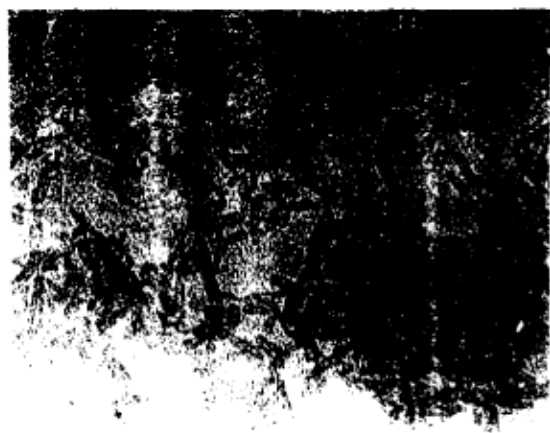


图 1 气凝胶样品的透射电镜照片 (×360000)

Fig.1 Transmission electron micrograph of aerogel sample(×360000)

1.2 气凝胶样品的表征

直接测量具有规则几何体的气凝胶样品的体积和质量,即可算出其密度.气凝胶样品的比表面值在 Micrometrics Flow Sorb II 2300 型 BET 自动吸附仪上进行测定,载气为 30.2%N₂, 69.8%He. 在日本理学株式会社 D/MAX-2000 型转靶 X 射线衍射仪上进行物相分析, XRD 采用 CuK_α, V=100kV, I=40mA. 用透射电镜 (TEM) 观测样品粒子的形状和大小,并用统计方法算出样品粒子的平均大小,透射电镜为 JEOL JEM-200CX, 点分辨率为 0.260nm. 采用等加速电磁驱动型 Mössbauer 谱仪在室温下测定样品的 Mössbauer 谱,放射源 ⁵⁷Co(Rh), 采用 25μm 厚的 α-Fe 箔进行速度定标。

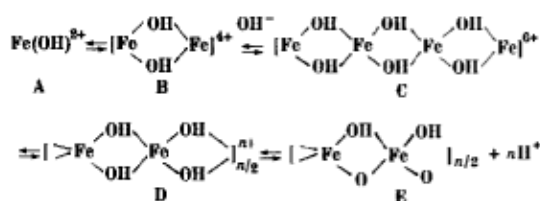
2 结果与讨论

2.1 气凝胶样品的基本状态

本法制得的气凝胶外观为棕红色的多孔性块状固体, 有较好的强度, 密度为 240-475kg·m⁻³, 比表面在 194-342m²·g⁻¹ 之间, 典型样品的透射电镜 (TEM) 照片如图 1 所示, 气凝胶样品的制备条件: 溶液的羟铁摩尔比 (OH⁻/Fe³⁺) 为 1.50. 由 TEM 照片可以看出, 该气凝胶是由长约 18nm、直径约 5nm 的棒状粒子聚结构成的具有连续网络结构的轻质纳米多孔性材料。

2.2 制备条件对气凝胶样品的影响

氯化铁在不同含量的氢氧化钠溶液中, 其水解过程可用下式来描述^[9,10]:



结构式 A、B 分别代表氯化铁溶液的水解产物单体和二聚物, C 代表一种小聚合物, D 代表大聚合物, E 代表固相沉淀物. 通过大聚合物 D 的氧桥合作用可形成均匀透明的水凝胶, 而调节溶液中的羟铁摩尔比可以改变聚合物的结构和组成, 并由此影响最终制得的气凝胶样品的结构和性质. 图 2、图 3 分别表示溶液中羟铁摩尔比 (OH⁻/Fe³⁺) 对气凝胶样品的密度和比表面的影响, 可以看出, 气凝胶样品的密度随着溶液中羟铁摩尔比 (OH⁻/Fe³⁺) 的增大而增大, 而其比表面则随之增大而减小. 这是因为长时间老化、热渗析及溶剂交换过程中, 聚合物相邻分支基团会

发生缩聚反应, 在缩聚反应过程中介质水是缩聚反应所需氧桥合配位体的最可能来源, 随着氢氧根离子 (OH^-) 数目的增加 (即 pH 值增大), 配位水分子和羟基的脱质子化能力增强, 从而导致较高程度的氧桥合作用, 这就使得羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 较大的溶液最终形成气凝胶交联度较大、网络结构比较致密, 因此其密度较大, 比表面较小。

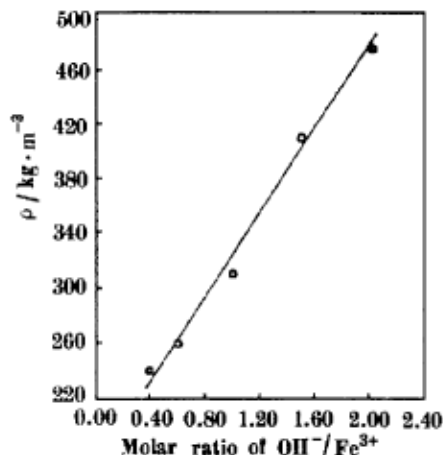


图 2 气凝胶样品的密度 (ρ) 与羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 关系

Fig.2 Density (ρ) of the aerogels vs molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$

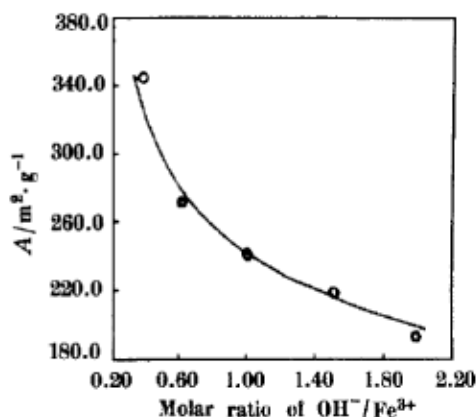


图 3 气凝胶样品的比表面 (A) 与羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 关系

Fig.3 BET surface areas (A) of the aerogels vs molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$

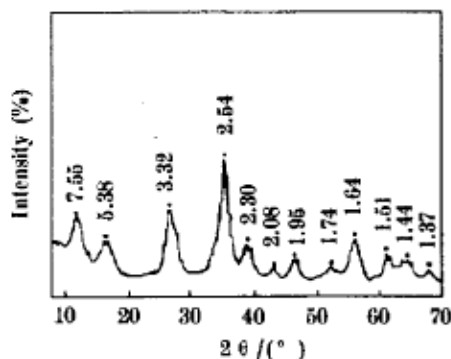


图 4 气凝胶样品的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of an aerogel sample prepared from 1.50 molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$

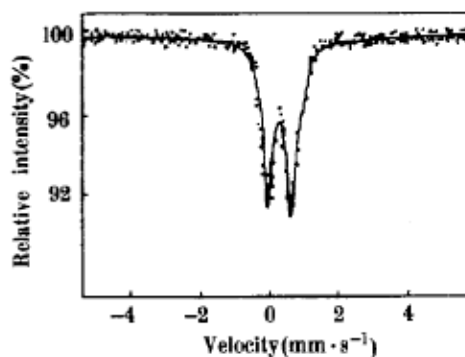


图 5 气凝胶样品的室温 Mössbauer 谱

Fig.5 Mössbauer spectrum of an aerogel sample prepared from 1.50 molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ recorded at room temperature

2.3 气凝胶样品的表征

将不同羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 溶液所制得的气凝胶样品进行 XRD 测定, 所得 XRD 谱图的特征峰位置基本相同, 其峰尖的特征值 (7.55、5.38、3.32、2.54、2.30、2.08、1.95、1.74、1.64、1.51、1.44、1.37) 与 $\beta\text{-FeOOH}$ 标准图谱完全一致, 故可确定此样品组成为 $\beta\text{-FeOOH}$ 。其典型的 XRD 谱图如图 4 所示, 而 XRD 谱所出现的弥散现象, 正说明样品的粒子极其微小。

此结果可与 TEM 测定结果相互印证. 不同羟铁摩尔比 ($\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$) 溶液所制得的气凝胶样品的室温 Mössbauer 谱具有相似的特征, 典型的 Mössbauer 谱图如图 5 所示. $\beta\text{-FeOOH}$ 是一种反铁磁性物质, 其大块材料的室温 Mössbauer 谱是一种典型的具有磁分裂的六线谱, 而当样品的粒子足够小 (小于单磁畴, 约小于 10nm 粒径) 时, 会出现磁分裂完全消失, 而只有四极分裂的双峰谱型, 此时样品表现为超顺磁性. 因此这种只有四极分裂双峰的 $\beta\text{-FeOOH}$ 的 Mössbauer 谱型 (图 5) 也可以作为 $\beta\text{-FeOOH}$ 微粒粒度极其微小的一种定性表征. 样品的室温 Mössbauer 谱为具有轻度不对称的四极分裂双峰, 计算机拟合结果表明, 该样品的四极分裂 ($\Delta=0.68\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 与文献报导的 $\beta\text{-FeOOH}$ 的四极分裂相近^[11], 同质异能位移 ($\delta=0.25\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 表明 $\beta\text{-FeOOH}$ 中 Fe(III) 以四面体配位^[12], 因此样品的室温 Mössbauer 谱也可以作为该气凝胶样品的组成确为 $\beta\text{-FeOOH}$ 的一个证据.

参 考 文 献

- 1 Fricke J, Emmerling A. *Struct. Bonding(Berlin)*, 1992, 77:89
- 2 陈龙武, 甘礼华, 岳天仪等. *高等学校化学学报*, 1995, 16(6): 840
- 3 Fields D E, van Hecke H, Boissevain J, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 1994, 349(2-3): 431
- 4 Jensen K I. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145:233
- 5 Krauss O, Gerlach R, Fricke J. *Ultrasonics*, 1994, 32(3): 217
- 6 Cooper D W. *Part. Sci. Technol.*, 1989, 7:731
- 7 Miller J B, Rankin S E, Ko E I. *J. Catal.*, 1994, 148(2): 673
- 8 Soufyani M, Bourret D, Sivade A, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, 145:60
- 9 Dousma J, De Bruyn P L. *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, 56:527
- 10 O'Sullivan E C, Ward A J I, Budd T. *Langmuir*, 1994, 10:2985
- 11 Johnston J H, Logan N E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1979, (1): 13
- 12 Meagher A, Nair V, Szostak R. *Zeolites*, 1988, 8:3

Preparation and Characterization of $\beta\text{-FeOOH}$ Aerogels

Gan Lihua Yue Tianyi Chen Longwu Li Guangming Zhou Bin¹

(Department of Chemistry, ¹Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Monolithic $\beta\text{-FeOOH}$ aerogels which consist of rodlike particles with lengths of about 18nm and diameters of about 5nm were prepared from aqueous ferric chloride and sodium hydroxide. Material synthesis involved preparation of iron polymer aquogel followed by supercritical drying. The effects of the molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ on the density and the specific surface area of the aerogel samples were studied. The aerogel samples were characterized with BET, TEM, XRD and Mössbauer techniques. The results show that the aerogel samples were coherent nanosized porous monolithic solids which consist of $\beta\text{-FeOOH}$ ultrafine particles. By increasing the molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$, the final density of the aerogels increased with a concomitant decrease in specific surface area.

Keywords: $\beta\text{-FeOOH}$, Aerogel, Preparation, Characterization, Molar ratio of $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$