

红钛锰矿 MnTiO_3 纳米材料的溶胶-凝胶法制备及光谱研究*

周国伟** YoungSoo Kang 李天铎 徐桂英

(山东轻工业学院轻化与环境工程学院, 济南 250100; Department of Chemistry, Pukyong National University, Pusan, 608-737, Korea; 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

摘要 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/乙醇/水/盐酸形成的胶束溶液中, 以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 钛酸四异丙酯 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ 为原料, 用溶胶-凝胶方法, 75 °C 首先合成了纳米 TiO_2 -氧化锰(MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4)干凝胶, 然后在不同温度下对其进行热处理. 用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对纳米材料的结构和相组成进行了表征; 用紫外-可见光谱(UV-Vis)和激光拉曼光谱(LRS)对纳米材料的光谱性能进行了研究. X 射线衍射(XRD)分析表明该干凝胶在 900 °C 煅烧后可制得红钛锰矿 MnTiO_3 纳米材料. 透射电子显微镜(TEM)形貌观察, MnTiO_3 粒子为球形或椭球形, 平均粒径 50 nm. 与 TiO_2 (P-25)的光谱相比, 纳米 MnTiO_3 的紫外-可见光谱(UV-Vis)在 300 ~ 700 nm 范围有明显的吸收谱带, 其激光拉曼光谱(LRS)中亦有新的特征吸收峰(684, 610, 462, 360, 336, 263, 235 和 202 cm^{-1}).

关键词 红钛锰矿 MnTiO_3 纳米材料 CTAB 胶束 溶胶-凝胶

二氧化钛在空气净化、水的杀菌消毒和含有机污染物的废水光催化降解中有重大的应用, 且无二次污染, 是最引起科学家关注的绿色环保型催化剂之一^[1,2]. 它有三种不同的晶相: 板钛矿、锐钛矿、金红石, 只有当照射光的能量高于二氧化钛的带隙能(E_{bg})时, 才能引起二氧化钛半导体材料的光激发. 而锐钛矿和金红石型二氧化钛的带隙能分别为 3.2 和 3.02 eV, 吸收光的临界波长为 380 和 410 nm. 因此, 当用太阳

光作光源激发二氧化钛时, 其只能吸收太阳光中的紫外光部分(约 5%), 太阳能利用效率低. 对太阳能利用的这一限制, 可通过在二氧化钛半导体材料中掺杂一些粒子如贵金属和过渡金属粒子(M), 以提高材料在可见光区的吸收. 过渡金属粒子的掺杂可改变二氧化钛的电子空穴平衡浓度, 使 M- TiO_2 的光吸收谱带红移到可见光范围^[3]. 过渡金属中, 锰具有可变的化合价(+2, +3, +4 和 +7), 在许多重要的工业氧化

2004-03-03 收稿, 2004-11-11 收修改稿

* 国家自然科学基金资助课题(批准号: 29973023)

** E-mail: guoweizhou@hotmail.com

反应中作为催化剂。

近年来,丁士文^[4]和Gallardo-Amores^[5]等曾报道关于TiO₂-MnO, TiO₂-MnO₂复合纳米材料的合成和催化性能,作者曾以商品TiO₂和MnCl₂·4H₂O为原料制备了MnTiO₃纳米粒子^[6]。本文将在CTAB胶束溶液中,以MnCl₂·4H₂O和钛酸四异丙酯Ti(O-iPr)₄为主要原料,用溶胶-凝胶法,75 ℃合成了TiO₂-氧化锰(MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄)复合材料,经煅烧后制得红钛锰矿MnTiO₃纳米材料,并对该纳米材料的结构和光谱性能进行了探讨。

1 实验

1.1 药品

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),钛酸四异丙酯(Ti(O-iPr)₄),氯化锰(MnCl₂·4H₂O)均购于Aldrich公司,未经纯化直接应用;二氧化钛(TiO₂, P-25)购于德国Degussa公司,含70%锐钛矿,30%金红石;实验用水为二次蒸馏水;其他试剂均为国产分析纯。

1.2 纳米 MnTiO₃ 的制备

称取一定量的MnCl₂·4H₂O,溶于蒸馏水、乙醇和盐酸的混合溶液中,不断搅拌,75 ℃回馏30 min;接着加入CTAB的乙醇溶液;再逐滴加入按化学计量的钛酸四异丙酯,75 ℃继续搅拌回馏12 h;最后将容器口敞开,随溶剂的蒸发得到TiO₂-氧化锰干凝胶。其中原料投料比为,[MnCl₂]/[Ti(O-iPr)₄] = 1.00, [CTAB]/[Ti(O-iPr)₄] = 0.20, [H₂O]/[Ti(O-iPr)₄] = 17.00, [HCl]/[Ti(O-iPr)₄] = 1.40, [C₂H₅OH]/[Ti(O-iPr)₄] = 20.00。将干凝胶100 ℃干燥12 h,研成粉末后分别在600 ℃, 700 ℃, 800 ℃和900 ℃煅烧6 h。

1.3 结构和性能表征

XRD分析是在Philips X'pert-MPD衍射仪上测定的,Cu靶,粒子大小用Scherrer公式求算;TEM形貌观测是在JEOL JEM2010透射电子显微镜上测得,EDX半定量分析是在Hitachi S-2400扫描电子显微镜上进行的;用VG-Scientific ESCALAB250型电子能谱仪对粒子进行XPS研究,Al Kα射线,C_{1s}为内标(285 eV)计算结合能E_b;称取一定量的MnTiO₃纳

米粉末,溶于蒸馏水中,配成10⁻⁴ mol·L⁻¹的水溶液,超声波分散30 min,在Varian Cary 1C紫外-可见分光光度计上测定其UV-Vis吸光度,并与二氧化钛进行对比;样品的LRS光谱是在德国BRUKER FRA-106/S拉曼光谱仪上检测的,激发光源为1064 nm Nd-YAG激光,功率50 mW,100次扫描,分辨率为4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 MnTiO₃ 纳米材料的制备

在水、乙醇和盐酸的混合溶液中,CTAB阳离子表面活性剂可形成水包油型(O/W)胶束^[7]。在溶胶-凝胶过程中短链的乙醇可以影响胶束的形成,盐酸的加入则可以控制钛酸四异丙酯的水解速度,使反应温和进行。在表面活性剂形成的胶束溶液中,Mn²⁺离子与氧的反应较快且更完全,随反应在空气下进行,Mn²⁺离子可被氧化到Mn³⁺和Mn⁴⁺,得到MnO₂, Mn₂O₃和Mn₃O₄的混合物^[8,9]。钛酸四异丙酯水解得到的TiO₂和Mn²⁺离子氧化得到的MnO₂, Mn₂O₃和Mn₃O₄的晶粒大小则由CTAB的浓度控制^[8]。在一定煅烧温度的过程中随CTAB的降解,氧化锰和二氧化钛反应形成MnTiO₃纳米材料^[5]。



2.2 XRD 谱图分析

图1为反应得到的氧化锰和二氧化钛干凝胶经不同温度煅烧后的XRD谱图。将样品的谱图与JCPDS标准谱图对照,77-1858(MnTiO₃); 44-0141(MnO₂); 78-0390(Mn₂O₃); 80-0382(Mn₃O₄)。由图可看出600 ℃, 700 ℃和800 ℃的衍射峰中,锰是以Mn₂O₃为主的MnO₂, Mn₂O₃和Mn₃O₄的混合物的形式存在,二氧化钛则主要以金红石型存在。900 ℃的XRD衍射峰不同于600 ℃, 700 ℃和800 ℃的衍射峰,900 ℃时MnO₂, Mn₂O₃和Mn₃O₄的衍射峰消失,出现MnTiO₃的衍射峰。表明900 ℃时MnO₂, Mn₂O₃和Mn₃O₄与TiO₂反应形成新的化合物MnTiO₃。这与2.1

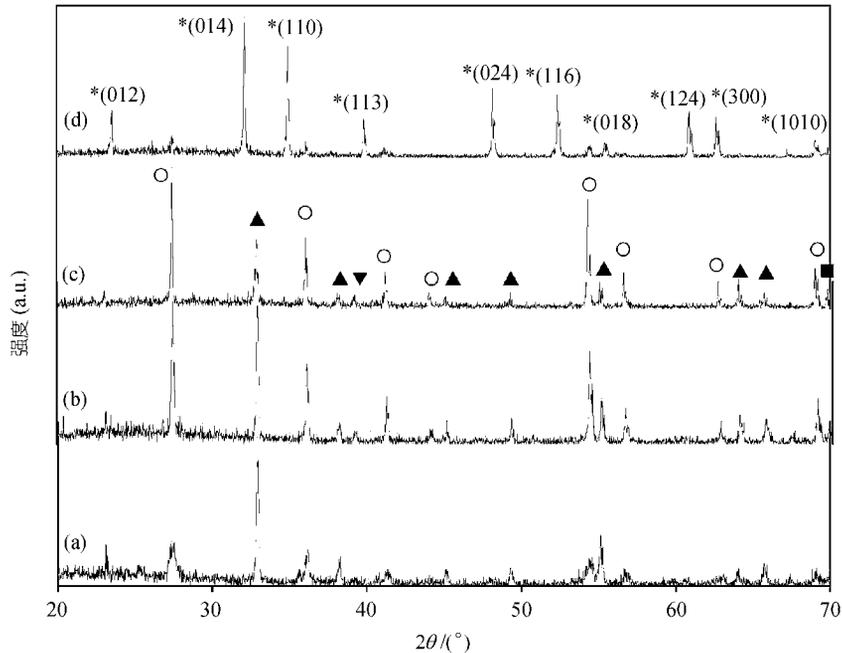


图1 干凝胶在不同煅烧温度下的 XRD

(a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C. *, ▲, ▼, ■ 和 ○ 分别代表 MnTiO_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 和金红石的衍射峰

节的分析结果一致. Gallardo-Amores^[5]等在研究以 TiO_2 为载体, 不同Mn掺杂(XMn-TiO_2 , $X = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)的催化剂的合成时表明在 930 °C 时反应形成 MnTiO_3 . 由Scherrer公式求得 MnTiO_3 纳米粒子的大小为 57 nm.

2.3 TEM 形貌观测及 EDX 半定量分析

图 2 为合成的氧化锰和二氧化钛干凝胶在 (a) 600 °C 和 (b) 900 °C 煅烧后的 TEM 形貌. 由 XRD 图谱分析可知, 600 °C 煅烧后产物仍为氧化锰和 TiO_2 的混合物, 未形成化合物, 故此时粒度分布较窄; 而由 XRD 图谱分析可知, 900 °C 煅烧后氧化锰和 TiO_2 反应形成了新的化合物 MnTiO_3 , 故此时粒度分布较宽, 粒子形状为球形或椭球形, 平均粒径 50 nm. 材料的半定量结果则由 EDX 结果给出, 见表 1. 结果表明合成的 MnTiO_3 纳米粒子中元素的摩尔比($\text{O/Ti} = 2.86$, $\text{O/Mn} = 2.79$)与其分子式元素的理论摩尔比($\text{O/Ti} = \text{O/Mn} = 3$)非常一致.

2.4 XPS 分析

干凝胶在 600 °C (a) 和 900 °C (b) 煅烧后 Mn 2p 的 XPS 谱图见图 3. Mn 2p 的结合能 E_b 有两个主峰 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2}, 在能量较高处各有一相应的子峰 (sh) 出现, 这是由于配体 → 过渡金属的电荷转移产生的^[3]. 600 °C 煅烧 Mn 2p 结合能 $E_b(\text{Mn } 2p_{3/2}) = 640.8$ eV 高于 MnO-TiO_2 中 $E_b(\text{Mn } 2p_{3/2}) = 640.2$ eV^[10], 而 900 °C 煅烧后结合能 $E_b(\text{Mn } 2p_{3/2}) = 640.0$ eV 略低于此值. 表明 600 °C 煅烧后 Mn 的氧化态大于 +2, 以 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 存在, 900 °C 煅烧后可形成 MnTiO_3 纳米粒子.

2.5 UV-Vis 吸收光谱

图 4 为 $\text{TiO}_2(\text{P-25})$ 和纳米 MnTiO_3 的紫外-可见吸收光谱. TiO_2 的吸收波长范围在 250 ~ 320 nm, 图 4(a), 这是由于 TiO_2 谱带间的跃迁(价带 → 导带)产生的, 320 nm 处的最大吸收波长则是 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ 电荷转移跃迁的结果. 与二氧化钛相比纳米 MnTiO_3 在 300 ~

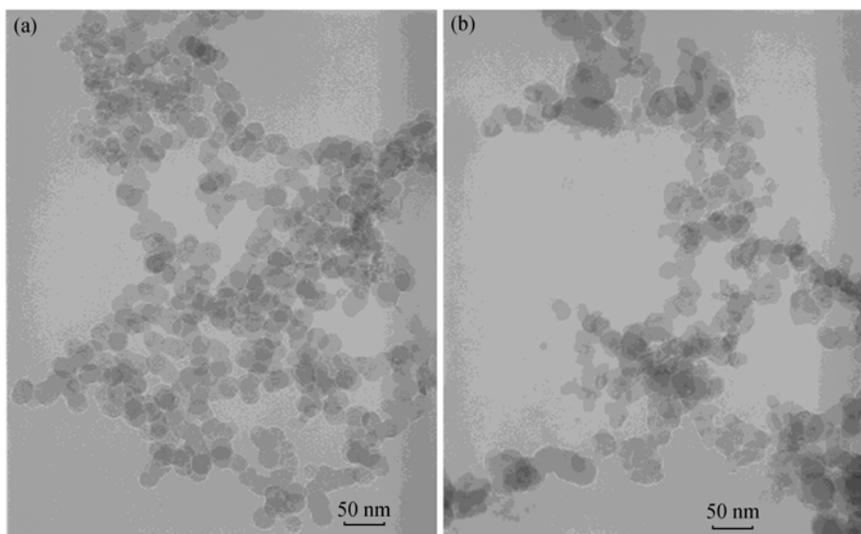


图 2 干凝胶在 600 (a)和 900 (b)煅烧下的 TEM

表 1 干凝胶在 900 °C 煅烧后 EDX 数据分析

相对原子组成(wt%)			相对原子组成/%			原子摩尔比	
O	Ti	Mn	O	Ti	Mn	O/Ti	O/Mn
30.48	31.95	37.56	58.51	20.49	21.00	2.86	2.79

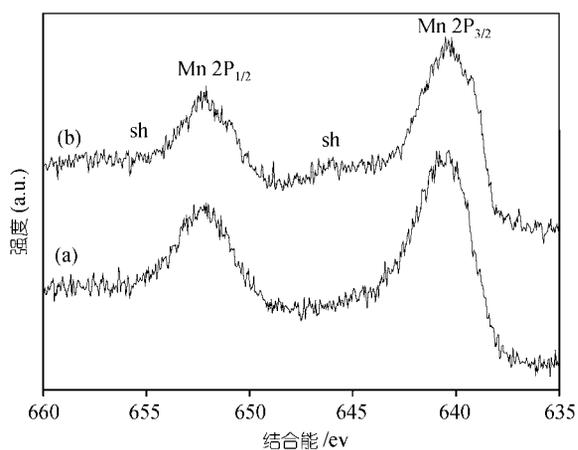
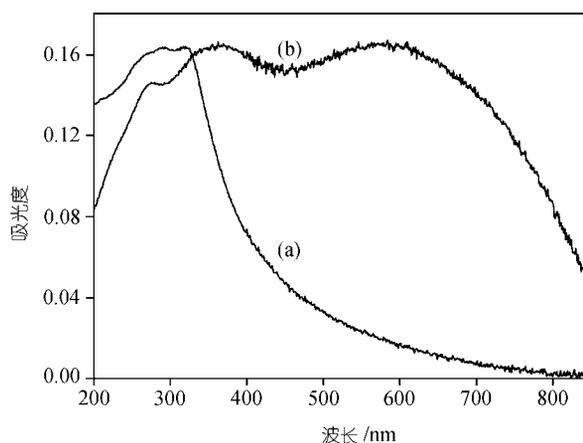


图 3 干凝胶在 600 (a)和 900 (b)煅烧后 Mn2p 的 XPS

图 4 P-25(a)和纳米 MnTiO₃(b)的 UV-Vis 吸收光谱

700 nm 波长范围内有一很宽的吸收谱带, 图 4(b). 300 ~ 500 nm 间的吸收是由于八面体 $Mn^{2+} \rightarrow Ti^{4+}$ 的化合价间的电荷转移产生的, 500~700 nm 间的吸收可被指认为 $MnTiO_3$ 中八面体 Mn^{2+} 的 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ 和 ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ 的晶体场跃迁^[11,12].

2.6 LRS 研究

最近几年 Raman 光谱已成为研究纳米粒子的有效方法^[5,13]. 图 5(a) 是 TiO_2 (P-25) 的 Raman 光谱, 锐钛矿的吸收峰为三个强峰 397, 516 和 639 cm^{-1} , 金红石

的吸收峰为弱峰 447 cm^{-1} 。根据XRD分析, 煅烧温度在 $600 \sim 800$ 时, 材料主要由氧化锰和金红石型二氧化钛组成, 故这四个峰的吸收强度很低, 其Raman光谱中没有明显吸收峰。在 900 煅烧时, $MnTiO_3$ 纳米粒子形成, 这四个吸收峰消失。根据对称中心的存在和“相互排斥原理”, 应有十个Raman活性模式($5A_g + 5E_g$)^[12,14], 但我们只测到八个Raman吸收峰($684, 610, 462, 360, 336, 263, 235$ 和 202 cm^{-1}), 见图5(b)。未观测到的两个峰可能是由于其能量太低或与其他峰形成叠加的缘故。 $MnTiO_3$ 纳米粒子最典型的Raman吸收峰是在 700 cm^{-1} 附近(684 cm^{-1})出现一个强的吸收峰, 这是由于 MnO_6 八面体的高频振动模式, 即对称伸缩模式(规整 O_h 八面体的 A_{1g} 对称)^[14]。 300 cm^{-1} 以下的声子模式吸收峰则是由于晶格振动产生的。这也进一步证明 900 煅烧时得到纳米 $MnTiO_3$, 而不是氧化锰和二氧化钛的混合物。

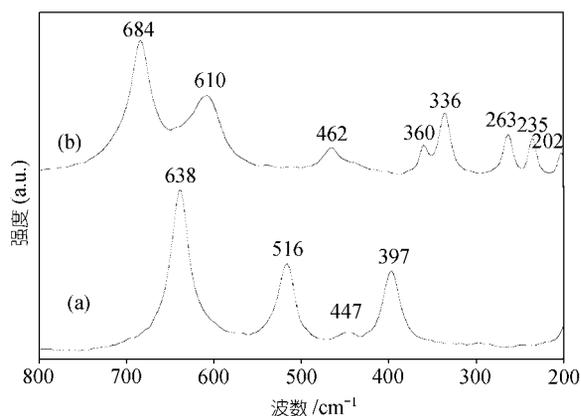


图5 P-25(a)和纳米 $MnTiO_3$ (b)的 Raman 光谱

3 结论

在十六烷基三甲基溴化铵/乙醇/水/盐酸形成的胶束溶液中, 用溶胶-凝胶方法, 75 合成了纳米 TiO_2 -氧化锰干凝胶, 该干凝胶在 900 煅烧时随CTAB的降解, 氧化锰和二氧化钛反应形成球形或椭圆形, 平均粒径 50 nm 的 $MnTiO_3$ 纳米材料。纳米 $MnTiO_3$ 的 Raman 光谱有八个新的特征吸收峰($684, 610, 462, 360, 336, 263, 235$ 和 202 cm^{-1}), 进一步表明 900 煅烧时 $Ti-O-Mn$ 键的形成, 而不仅仅是二

氧化钛和氧化锰的混合物。纳米 $MnTiO_3$ 的紫外-可见吸收光谱在可见光区有明显的吸收谱带, 可望直接利用太阳光或普通光作为光催化反应的光源。

参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Rao T N, Tryk D A, et al. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C, Photochem Rev*, 2000, 1: 1~21
- 2 Ranjit K T, Willner I, Bossmann S H, et al. Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: Novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1544~1549[DOI]
- 3 Brik Y, Kacimi M, Ziyad M, et al. Titania-supported cobalt and cobalt-phosphorus catalysts: Characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation. *J Catal*, 2001, 202: 118~128 [DOI]
- 4 丁士文, 王利勇, 张绍岩, 等. 纳米 TiO_2 - MnO_2 复合材料的合成、结构与光催化性能. *中国科学, B辑*, 2003, 33(4): 306~311 [摘要] [PDF]
- 5 Gallardo-Amores J M, Armaroli T, Ramis G, et al. A study of anatase-supported Mn oxide as catalysts for 2-propanol oxidation. *Appl Catal B Environ*, 1999, 22: 249~259[DOI]
- 6 Zhou G W, Kang Y S. Synthesis and structural properties of manganese titanate $MnTiO_3$ nanoparticle. *Mater Sci Engineer C*, 2004, 24: 71~74[DOI]
- 7 Soler-Illia G J de A A, Louis A, Sanchez C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chem Mater*, 2002, 14: 750~759[DOI]
- 8 Tian Z R, Tong W, Wang J Y, et al. Manganese oxide mesoporous structures: Mixed-valent semiconducting catalysts. *Science*, 1997, 276: 926~929[DOI]
- 9 Velu S, Shah N, Jyothi T M, et al. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 33: 61~75[DOI]
- 10 Voß M, Borgmann D, Wedler G. Characterization of alumina, silica, and titania supported cobalt catalysts. *J Catal*, 2002, 212: 10~21[DOI]
- 11 Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, et al. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl Catal B Environ*, 2002, 37: 91~105[DOI]
- 12 Carter R L. *Molecular symmetry and group theory*, John Wiley & Sons, Inc, 1998. 61, 208, 236
- 13 Xu C Y, Zhang P X, Yan L. Blue shift of Raman peak from coated TiO_2 nanoparticles. *J Raman Spectrosc*, 2001, 32: 862~865[DOI]
- 14 Baraton M I, Busca G, Prieto M C, et al. On the vibrational spectra and structure of $FeCrO_3$ and of the ilmenite-type compounds $CoTiO_3$ and $NiTiO_3$. *J Solid State Chem*, 1994, 112: 9~14 [DOI]