

超声强化合成 MgFe_2O_4 纳米颗粒及其机理研究*

徐波^{1)†} 王树林^{2)‡} 李生娟²⁾ 李来强²⁾

1) (上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

2) (上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

(2011年4月22日收到; 2011年6月8日收到修改稿)

用超声水解方法制备 MgO 纳米颗粒, 用化学沉淀法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 将 $\text{MgO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合体常温下超声活化 2 h, 400°C 固相合成制备出 MgFe_2O_4 纳米颗粒. 通过 X 射线衍射和透射电子显微镜测试产品的化学成分、晶体结构和形貌尺寸, 分析声化学反应机理及其影响因素. 研究表明: 所制备的 MgFe_2O_4 为尖晶石铁氧体, 颗粒尺寸分布在 20—30 nm 之间, 粒度分布均匀; 超声空化效应提高了化学反应活性、增加反应物的比表面积和反应物之间的接触面积, 促进固相合成反应速度, 降低反应温度, 实现了一般条件下难以完成的化学反应.

关键词: 超声空化, 固相合成, MgFe_2O_4 , 纳米颗粒

PACS: 07.57.Pt, 68.37.Yz, 73.63.Rt, 81.16.Be

1 引言

超声波化学是 20 世纪 80 年代崛起的一门新兴学科, 90 年代声化学在有机合成、声致发光、水处理、生物化工等方面取得了快速进展, 逐渐步入工业化研究阶段^[1,2]. 声化学反应是利用超声空化效应瞬间产生的局部高温、高压环境以及伴有的强烈冲击波和高速度微射流, 完成常温、常压下极难或者不能发生的化学反应, 这一特殊的能量形式和反应历程, 使声化学反应表现出极大的优越性^[3-5].

MgFe_2O_4 属于传统铁氧体磁性材料, 具有良好的复相介电损耗和磁损耗性能, 能够有效吸收入射雷达波, 并使其散射衰减, 减小飞机、导弹、舰艇等雷达散射截面, 降低被雷达发现的可能性. 特别是当 MgFe_2O_4 的粒径降低到纳米级时, 呈现出超顺磁现象, 对电磁波有更好的屏蔽吸收能力^[6-9]. 此外, Konishi 等^[10] 研究了各种铁氧体化合物, 发现 MgFe_2O_4 有最好的发热效果, 能有效杀死癌细胞, 很可能成为未来癌症研究的重要方向.

本文通过超声化学反应制备 MgO 纳米颗

粒, 用化学沉淀法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 然后将 $\text{MgO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合体超声活化、固相合成制备出 MgFe_2O_4 纳米颗粒. 该方法降低了反应温度, 缩短反应时间, 为纳米颗粒制备提供了一个新的研究思路.

2 材料与方法

2.1 MgO 纳米颗粒制备

超声水解 Mg 粉制备 MgO 纳米颗粒. 将 2 g 纯度为 95% 的商业 Mg 粉, 放入 100 mL 的烧杯中, 加入 50 mL 去离子水后, 放在超声波清洗槽中, 超声频率为 100 kHz, 常温下超声水解 2 h 后成为白色乳状胶体. 在恒温干燥箱中 80°C 干燥 6 h, 研磨后得到白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末. 将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 放入箱式电阻炉, 350°C 焙烧 2 h, 取出后为片状 MgO 纳米颗粒.

2.2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒制备

用化学沉淀法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒. 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.6 g 溶于 300 mL 的水中, 放在温度为 80°C

* 上海市科委纳米专项 (批准号: 1052nm02900) 和上海理工大学博士启动费 (批准号: 1D-11-301-002) 资助的课题.

† E-mail: xubo1027@sina.com

‡ E-mail: wangshul@online.sh.cn

的磁力搅拌器上搅拌,然后缓慢加入浓度为 25% 的氨水至 pH 值等于 8.5. 在 1.2 h 后停止搅拌,用去离子水反复洗涤至 pH 值为 7, 80 °C 干燥 6 h, 200 °C 焙烧 1 h, 研磨后得到 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒.

2.3 MgFe₂O₄ 纳米颗粒制备

MgO/ α -Fe₂O₃ 固相合成 MgFe₂O₄ 纳米颗粒. 将 3.2 g α -Fe₂O₃ 纳米颗粒和 0.8 g MgO 纳米颗粒 (摩尔比 1 : 1) 混合后, 放在 100 mL 的烧杯中, 加入 50 mL 的去离子水搅拌均匀, 常温下超声活化 2 h 后成为棕红色乳浊液, 400 °C 焙烧 2 h, 研磨后得到尖晶石 MgFe₂O₄ 纳米颗粒.

3 结果与讨论

3.1 声化学反应机理

用 D/max-rA 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 图 1 为超声水解 Mg 粉制备的 Mg(OH)₂ 的 XRD 图谱, 与 X 射线标准衍射卡对比, 样品的 9 个衍射峰位置与标准衍射卡数据完全吻合, 超声水解得到的产物为纯 Mg(OH)₂ 颗粒.

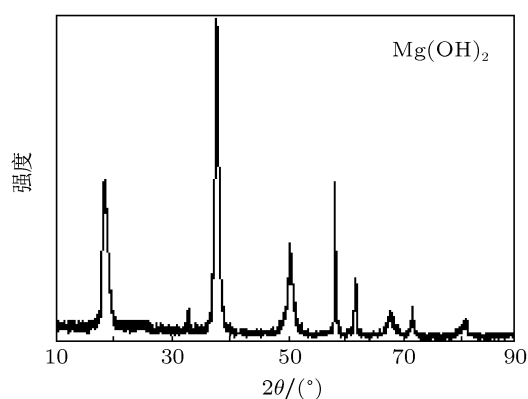
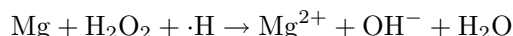
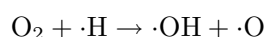
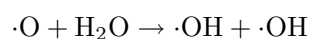
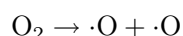
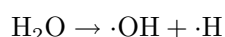


图 1 超声水解产品 Mg(OH)₂ 的 XRD 图谱

在空化效应产生的局部高温、高压环境中, 水被分解产生 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基, $\cdot\text{OH}$ 具有极强的氧化能力, 同时溶解在溶液中的 O₂ 也可以发生自由基裂解反应产生 $\cdot\text{O}$ 自由基. 空化泡崩溃产生的冲击波和射流, 使 $\cdot\text{OH}$ 和 H₂O₂ 进入整个溶液中, 由于 $\cdot\text{OH}$ 含有未配对电子, 具有极强的氧化能力, 易于诱发氧化还原反应. 其反应过程为



空化气泡在崩溃过程中, 使液体泡核内温度高达 5200 K, 压力达到 5.05×10^7 Pa, 这种局部高温、高压条件存在的时间极短, 温度变化率可高达 109 K/s, 同时伴有强烈的冲击波和时速高达 400 km/h 的微射流, 为难以实现或不可能实现的化学反应提供了一种极端的物理化学条件^[11].

3.2 声化学反应的影响因素

Suslick 和 Neis^[12] 的研究表明, 空化反应主要发生在 100—1000 kHz 的中频范围内, 而 1MHz 以上很难产生空化效应. 在超声波作用下, 液体中的空化气泡经历了膨胀、收缩、振荡、崩溃爆裂等一系列动力学过程. 随着超声频率的升高, 气泡膨胀时间缩短, 空化核没能生长成空化气泡, 或已形成空化泡, 但因为压缩时间变短, 空化泡来不及发生崩溃, 而使空化效应减弱.

若想在较高超声频率下产生空化效应, 可通过提高声场强度的方法, 获得相同的化学反应效果. 当声强超过空化阈声压时会很容易产生空化泡, 空化泡的崩溃也更加猛烈, 产生大量的活性自由基和超过 5000 K 的局部高温, 化学反应速率随声强的增大线性增加^[13]. 但是当声强超过某一极限值时, 会出现空化饱和现象, 化学反应速率随着声强的增大而减小. 因而空化反应的超声频率通常选在 20—200 kHz 之间^[14].

介质温度也是影响声化学反应的重要因素, 对于一般的化学反应, 温度升高能够提高化学反应速率. 但是大量的研究表明, 较低的温度 (20 °C—40 °C) 有利于超声空化反应, 因为温度升高, 液体中氧气的含量将减少, 气泡核的热传递损失能量增多, 导致空化效应减弱. 另一方面, 高温会导致溶液表面出现强烈的雾化现象, 使得原来的气-液界面不明显, 声波的非线性损耗和散射损耗大大增加, 液面的反射能力减弱, 减少了声强的利用率, 降低空化反应效率^[15].

3.3 MgO/ α -Fe₂O₃ 颗粒表征

用 JEM-200CX 型透射电子显微镜 (TEM) 和 D/max-rA 型 X 射线多晶衍射仪测试样品的尺度、形貌和化学成分. 图 2 是 Mg(OH)₂ 脱水得到

的 MgO 颗粒的 TEM, XRD 图以及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒 XRD 图谱, 其中图 2(a) 是样品 MgO 的 TEM 图像, 可以看到颗粒的形貌为六角片状结构, 尺度分布在 50—100 nm 范围内, 颗粒分布均匀. 图 2(b),

(c) 为 MgO 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱. 分别与二者的 X 射线标准衍射卡对比, 样品的衍射峰位置与标准衍射卡数据完全吻合, 所制备的样品为 MgO 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒.

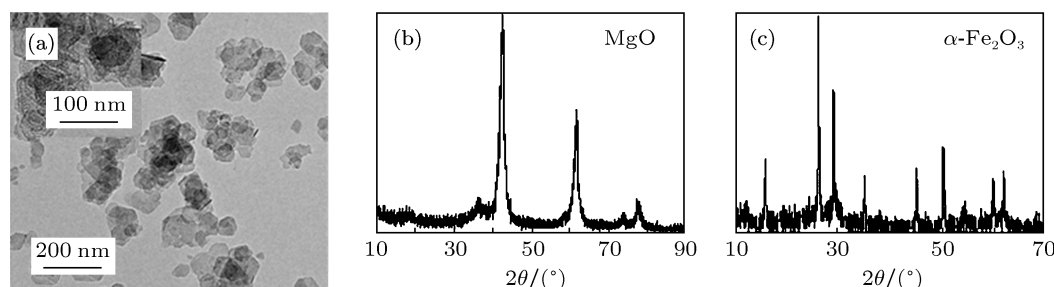
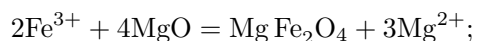


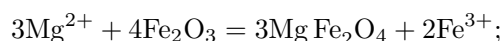
图 2 样品的 TEM 图像和 XRD 图谱

3.4 MgO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固相合成反应

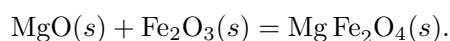
MgO/ Fe_2O_3 的高温固相合成反应, 在热力学上是完全可行的, 然而对于块体材料而言, 即使在 1200 °C 的高温下, 仍然看不到反应明显进行. 分析其反应动力学因素: 在 MgO/ MgFe_2O_4 界面



在 Fe_2O_3 / MgFe_2O_4 界面



总反应为



由于晶格中 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的扩散是 MgFe_2O_4 合成反应速率的控制步骤^[16], 升高温度有利于晶格中的离子扩散, 促进反应的进行, 但随着生成物层厚度的增加, 反应速率随之降低. 固体颗粒的转化率与反应物的晶粒尺寸、形状、反应物间的接触面积密切相关, 反应物尺寸越细小、接触面积越大, 反应速率越高, 反应时间越少.

用 Q5000IR 型热重分析仪 (升温速率 10 °C/min, 测量氛围 N_2 , 气体流量 30 mL/min, 温度范围 50—1200 °C), 测量 MgO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒混合体的热质量损失. 图 3 是 MgO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合体的热重分析 (TG) 和微商热重分析 (DTG) 曲线. 可以看出在加热温度为 100 °C 和 350 °C 时有质量变化的极值峰, 100 °C 时约有 6% 的质量损失为颗粒所含水分蒸发, 350 °C 时再次出现约 12% 的失重现象, 随后质量损失逐渐减小. 温度升至 600 °C 以后质量变化趋于稳定. 分析其原因, 在 200 °C—400 °C 的温度范围内, MgO 和 Fe_2O_3

开始反应生成 MgFe_2O_4 , 并缓慢放热, 在 350 °C 存在结晶水快速气化现象, 随着反应结束, 质量损失逐渐减小, 于是选择 400 °C 作为 MgO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合体焙烧温度.

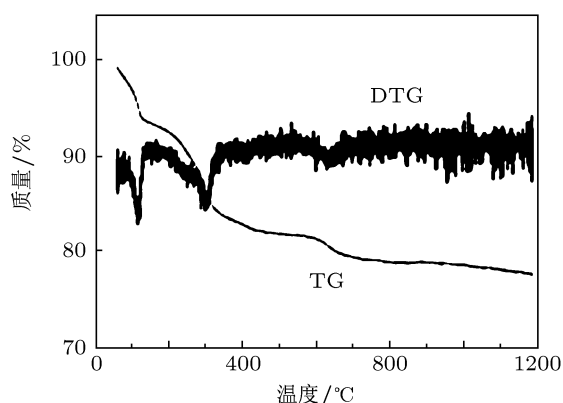


图 3 样品的 TG 和 DTG 曲线

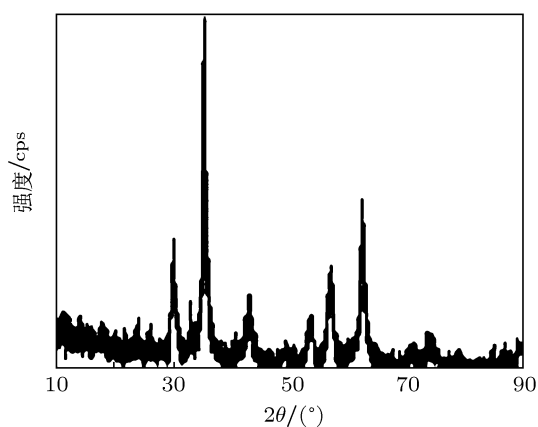


图 4 样品的 XRD 图谱

图 4 为产物 MgFe_2O_4 的 XRD 图谱, 与 XRD 标准衍射卡对照, 样品的衍射峰位置完全吻合, 所制备的产品为尖晶石 Mg 铁氧体. 图 5 为产

品 MgFe_2O_4 的 TEM、HRTEM 和电子衍射图像。由图 5(a) 样品的 TEM 图像中可看出典型的尖晶石结构, 粒度分布在 20—30 nm 之间, 粒度分布均匀, 图 5(b), (c) 样品的 HRTEM 图和电子衍射图像可看到清晰的晶格分布和良好的单晶结构。

当材料尺寸降至纳米量级时, 颗粒的比表面积急剧加大, 表面原子配位数严重不足, 表面原子的能量高于体内原子, 从而表现出极强的比表面效应, 量子效应和宏观量子隧道效应, 使电子仅仅靠热激

发就能在粒子内部移动, 化学反应可在较低温度下快速完成^[17]。

另一方面, 超声空化效应使固体颗粒表面结构重新定向, 表面分子排列和电子分布发生变化, 颗粒表面活性点增多, 处于亚稳、高能活性状态, 增强并改变了材料的化学反应活性。在空化泡崩溃产生的冲击波和射流中, 固体颗粒的随机运动, 使颗粒之间充分混合接触, 增加了反应物的接触面积, 进一步提高反应速率, 降低反应温度^[18]。

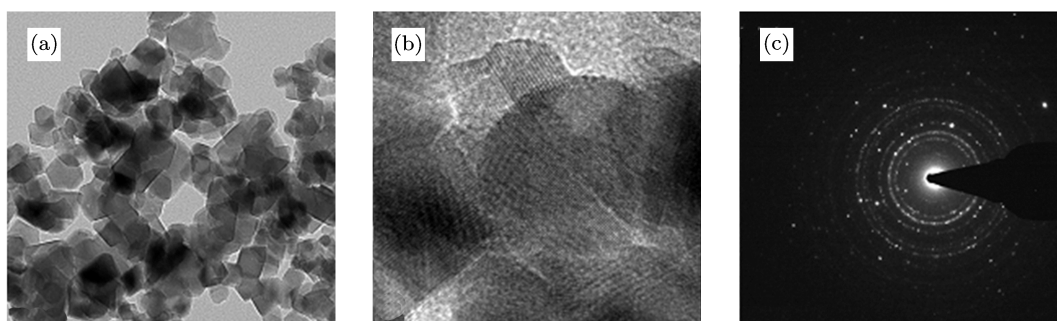


图5 MgFe_2O_4 的 TME, HRTEM 和电子衍射图像 (a) TEM 图像; (b) HRTEM 图像; (c) 电子衍射图像

4 结论

1) 声化学反应制备出 MgO 纳米颗粒, 液体中的微小泡核在超声波作用下, 在经历体积膨胀、收缩、振荡和崩溃过程中, 产生的瞬态极高温、压力和冲击波, 使气泡内气体和液体界面的介质裂解, 实现了一般条件下难以完成的化学反应。

2) 用化学沉淀法制备出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,

$\text{MgO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 混合物常温下超声活化 2 h, 400 °C 固相合成制备出 MgFe_2O_4 纳米颗粒。XRD 和 TEM 检测表明产品 MgFe_2O_4 为尖晶石结构, 颗粒尺寸分布在 20—30 nm 之间, 粒度分布均匀。

3) 研究表明, 超声空化效应可提高固体原料的反应活性、增加反应物的比表面积和反应物之间的接触面积, 促进固相合成反应速率, 降低反应温度。

- [1] Suslick K S 1990 *Science* **247** 1144
 [2] Mason T J 1994 *Chemical Industry* **1** 46
 [3] Tamura S, Tsunekawa Y, Okumiya M, Hatakeyama M 2008 *J. Mater. Proces. Technol.* **206** 322
 [4] Wang X K, Yao Z Y, Wang J G, Guo W L, Li G Q 2008 *Ultrason. Sonochem.* **15** 43
 [5] Lu Y G, Wu X H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046202 (in Chinese) [卢义刚, 吴雄慧 2011 物理学报 **60** 046202]
 [6] Azhari A, Sharifsh M, Golestanifard F, Saberi A 2010 *Mater. Chem. Phys.* **124** 658
 [7] Sivakumar N, Narayanasamy A, Greneche J M, Murugaraj R, Lee Y S 2010 *J. Alloys and Compounds* **504** 395
 [8] Ma Q, Jiang J J, Bie S W, Du G, Feng Z K, He H H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6577 (in Chinese) [马强, 江建军, 别少伟, 杜刚, 冯则坤, 何华辉 2008 物理学报 **57** 6577]
 [9] Chen Z Q, Li F, Li Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 1075
 [10] Konishi M, Suda N, Kurihara S 1993 *Biophys. J.* **64** 223
 [11] Hoffmann M R, Hua I, Hochemer R 1996 *Ultrason. Sonochem.* **3** 163
 [12] Suslick K S, Neis U 1989 *Scientific American* **43** 80
 [13] Bogdan N 2007 *Ultrason. Sonochem.* **14** 13
 [14] Wang P H 2003 *J. Hebei Institute of Technology* **14** 13 (in Chinese) [王萍辉 2003 河北理工学院学报 **25** 154]
 [15] Edward B 1991 *Science* **253** 1397
 [16] Dalt S D, Takimi A S, Volkmer T M, Sousa V C, Bergmann C P 2011 *Powder Technology* **210** 103
 [17] Hong X G, Du L C, Ye M P, Wong Y X 2004 *Chin. Phys.* **13** 720
 [18] Yuan Y H, Hou X, Gao H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 446 (in Chinese) [袁艳红, 侯洵, 高恒 2006 物理学报 **55** 446]

Study of synthesis and mechanism of MgFe_2O_4 nanoparticles by ultrasonic intensify*

Xu Bo^{1)†} Wang Shu-Lin^{2)‡} Li Sheng-Juan²⁾ Li Lai-Qiang²⁾

1) (College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (College of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(Received 22 April 2011; revised manuscript received 8 June 2011)

Abstract

MgO nano-particles are prepared by ultrasonic cavitate, and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particles are prepared by chemical precipitation method, then MgO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are mixed in a beaker. After the ultrasonic dispersion for 2 h, MgO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ admixture is calcined at 400 °C to synthesize MgFe_2O_4 nano-particles. TEM and XRD tests show that MgFe_2O_4 takes on a spinel structure and the particles sizes range from 20 to 30 nm. The theoretical analysis indicates that the ultrasonic cavitate effect enhances the reaction activity of raw material, augments specific surface area and the contact area of reactant, which can promote reaction rate, reduce reaction temperature, and make possible the chemical reaction that is difficult to complete in common condition.

Keywords: ultrasonic cavitate, solid state synthesizing, MgFe_2O_4 , nano-particles

PACS: 07.57.Pt, 68.37.Yz, 73.63.Rt, 81.16.Be

* Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant No. 1052nm02900) and the University of Shanghai for Science and Technology, China (Grant No. 1D-11-301-002).

† E-mail: xubo1027@sina.com

‡ E-mail: wangshul@online.sh.cn