

用冲击波合成法制备纳米铁酸锌粉体*

— 一种制备纳米粉体的新方法

徐 康 刘建军 徐 洵

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

贺红亮 谭 华

(中国工程物理研究院西南流体物理研究所, 冲击波物理和爆轰物理实验室
成都 610003)

摘 要

用冲击波处理共沉淀法制备的氧化铁与氧化锌混合物合成了铁酸锌, 用 XRD、TEM 和电子衍射法对这种产品进行了鉴定。与传统的高温焙烧法相比, 这种产品的特点是其颗粒尺寸为纳米级。主要原因可能在于冲击波的作用时间极短, 因此生成的铁酸锌不会生长成为完整的晶粒。由此可以认为, 冲击波处理可能是一种制备复合金属氧化物的纳米粉体的新方法。

关键词 纳米材料, 铁酸锌, 冲击波, 制备方法

1 引言

纳米材料科学是当前科技界发展极快的一个领域, 其中纳米粉体的制备是纳米材料科学的基础。目前已经建立了许多化学和物理的制备纳米粉体的方法, 有些已实现了公斤级生产^[1]。但是这些方法都还有一些局限性, 因此发展新的纳米粉体制备方法, 仍然是纳米材料科学的一个重要方面。我们在进行冲击波化学的研究工作中, 用冲击波处理的方法制备了铁酸锌。以共沉淀法制成的氧化铁与氧化锌混合物为前体, 传统的方法是进行高温焙烧, 但是由于需要长时间的焙烧, 因此只能得到粗晶粒的铁酸锌。我们发现: 如果用冲击波处理这种共沉淀法制备的氧化铁与氧化锌混合物前体, 则可以得到纳米尺寸的铁酸锌, 本文将介绍这方面的一些初步结果, 并将对这一过程的作用机理进行一些初步讨论。

2 实验方法

2.1 前体的制备

配制硝酸铁和硝酸锌的混合水溶液(浓度分别为 0.1 和 0.2 摩尔), 在 70°C 时, 边搅拌边滴入氨水, 直到呈弱碱性, 将沉淀过滤, 用热蒸馏水洗涤后, 在 120°C 干燥 10h, 即制成氧化铁与氧化锌的混合物(其中可能含有少量氢氧化铁和氢氧化锌), 以此作为进一步处理的前体。

2.2 冲击波处理

用炸药爆炸驱动钢片高速撞击的方法产生冲击波。实验装置如图 1 所示。所用的主炸药为液体炸药硝基甲烷($\phi 100 \times 150 \text{mm}$, 约 1.4kg), 用电雷管通过传爆药柱引爆硝基甲烷。硝

* 1996 年 9 月 9 日收到初稿, 10 月 9 日收到修改稿

国家自然科学基金(29273144)和中国工程物理研究院科学基金(9301005)资助项目

基甲烷的爆轰波驱动钢片, 经过一定的飞行空腔后, 高速撞击盛有样品的钢制回收容器, 即可产生冲击波, 并传播通过样品, 使样品受到冲击波处理. 当钢片厚度为 4mm, 其撞击瞬间的飞行速度可达 20km/s, 这样前述的共沉淀法制成的氧化铁与氧化锌混合物前体中产生的冲击波初始压力约为 20GPa. 回收容器的外面有起保护作用的钢套和钢环, 以防止回收容器破裂. 爆炸后在车床上剖开回收容器, 将经过冲击波处理的样品取出. 所用方法的细节可参看 [2]. 作为对比物, 将这种前体在 700°C 焙烧 10h, 制成晶粒完整的尖晶石铁酸锌.

2.3 表征和光催化活性测定

用 XRD、TEM 和电子衍射法对上述各种样品进行了表征, XRD 是在 Rigaku D/MAX-RB-X 射线衍射仪上进行的, TEM 和电子衍射是在 JEM-1200EX 型电子显微镜上进行的. 进行电子衍射时, 电子束的直径为 0.8 μ m. 还测定了对 H₂S 的光催化脱氢活性, 将催化剂悬浮在 0.1 摩尔的硫化钠水溶液中, 以 250W 的汞灯为光源, 测定其放氢速度, 实验方法详见 [3].

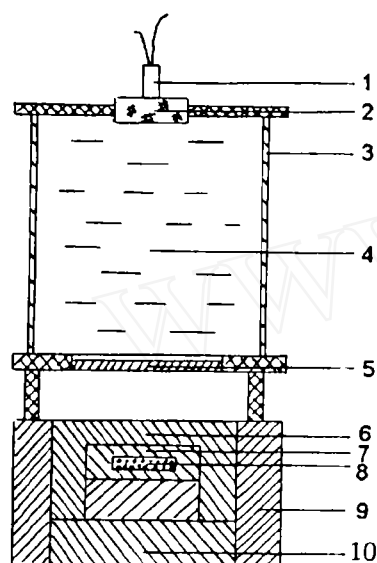


图 1 冲击波处理装置的示意图

Fig.1 Schematic diagram of device for shock wave treatment

1. Detonator; 2. Booster; 3. Plastic cylinder, container for nitromethane; 4. Nitromethane; 5. Steel flying plate; 6. Casing of recovery capsule; 7. Sample recovery capsule; 8. Sample; 9. Protecting steel ring; 10. Steel plate base

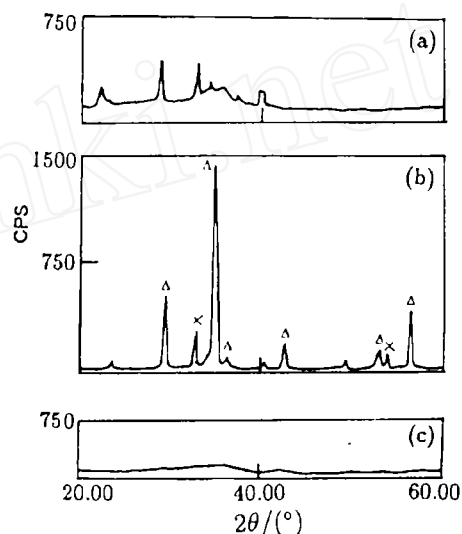


图 2 共沉淀的氧化铁与氧化锌混合物 (a), 焙烧法制备的尖晶石铁酸锌 (b) 和冲击波法制备的铁酸锌 (c) 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of coprecipitated ferric oxide and zinc oxide mixture (a), spinel zinc ferrite prepared by calcination (b) and zinc ferrite prepared by shock wave treatment (c)

Δ-Diffraction peaks of zinc ferrite, x-Diffraction peaks of α -ferric oxide

3 结果与讨论

3.1 XRD 谱

图 2 给出了共沉淀的氧化铁与氧化锌混合物 (a)、焙烧法制备的尖晶石铁酸锌 (b) 和冲击波法制成的铁酸锌 (c) 的 XRD 谱图. 从图 2(b) 可以清楚地看出, 焙烧法制备出的样品 XRD 谱图中, 各衍射峰的位置和相对强度完全符合尖晶石铁酸锌的标准谱 [4]. 而图 2(a) 中

的衍射峰很弱，且不完整，2(c)中则完全没有衍射峰，这表明，这种氧化铁与氧化锌混合物是由极细的晶粒组成，而这种混合物经冲击波处理后得到的产物也是由极细的颗粒组成，XRD法已无法给出特征的衍射峰。

3.2 TEM与电子衍射谱

图3给出的是前体(a)和冲击波制成的产物(b)这两种样品的透射电镜照片和电子衍射图。可以看出，它们均由5nm左右的细颗粒组成，因而不能给出XRD谱，其电子衍射图也只有衍射环，这与焙烧的产物完全不同。从图3(b)的衍射环的直径计算出的晶面间距(d 值)列于表1，表中同时列出了铁酸锌的标准值^[4]。可以看出，冲击波处理得到的产品的主要组份也是铁酸锌，只是由于其晶粒太小，无法给出XRD衍射峰。

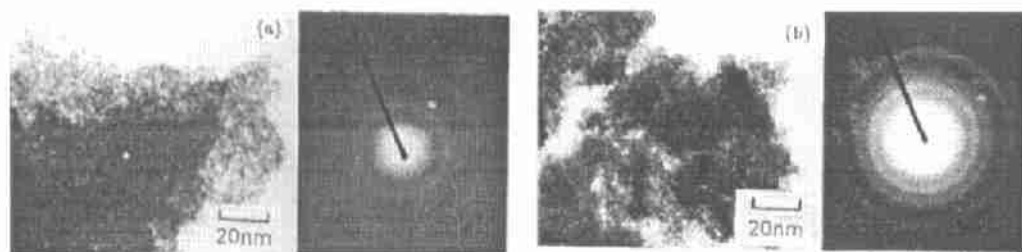


图3 共沉淀的氧化铁与氧化锌混合物(a)和冲击波法制备的铁酸锌(b)的透射电镜照片和电子衍射谱

Fig.3 TEM photographs and electron diffraction patterns of coprecipitated ferric oxide and zinc oxide mixture (a) and zinc ferrite prepared by shock wave treatment(b)

3.3 光催化活性的测定结果

用反应过程中的放氢速度来表示催化剂的光催化活性，其结果为：冲击波法制备的铁酸锌为 $95.6\mu\text{mol/h}$ ，而焙烧法的产物则只有 $30.0\mu\text{mol/h}$ 。即是，前者的活性是后者的三倍以上。这里的原因还需要进一步研究，但至少可以说明，用冲击波法制备的铁酸锌有着与传统的焙烧法制备的产物很不同的性质。

表1 由电子衍射谱求出的铁酸锌的晶面间距(d 值)

Table 1 Distances between lattice planes (d value) of zinc ferrite calculated from electron diffraction patterns

Preparation method	$d/\text{\AA}$				
Calcination	4.85	2.96	2.54	2.08	1.48
Shock wave treatment	4.85	2.85	2.51	2.08	1.47
Standard spinel zinc ferrite*	4.873	2.984	2.543	2.109	1.491
(hkl) index of lattice planes	(111)	(220)	(311)	(400)	(440)

* Taken from [4]

4 对作用机理的初步认识

从上面介绍的初步结果可以看出，共沉淀的氧化铁与氧化锌混合物是由纳米尺寸的颗粒组成的，这是由共沉淀的条件决定的。这一点已被广泛用于各种纳米粉体的化学制备方法中。但是，为了使这些纳米尺寸的氧化铁与氧化锌颗粒相互反应转化为铁酸锌，如果使用传统的高温焙烧法，由于两种固相颗粒只能在相互接触的表面通过扩散作用进行反应，因此必须在较高的温度下经过较长时间才能完成。这样，由于长时间的高温焙烧，铁酸锌

的颗粒就能生长成完整的粗颗粒,因而,用高温焙烧法是很难制出纳米尺寸粉体的.而用冲击波处理法得到的产物,则主要是由纳米尺寸的颗粒组成.这里的原因可能是:当氧化铁与氧化锌的混合物受到强冲击波的作用时,由于冲击波的极大的剪切作用,两种颗粒相互接触的表面附近的物质发生强烈的摩擦和混合,不断产生新表面;又由于冲击波可产生极高的温度,而且在强冲击波的作用下,固体物质将发生高速运动,其速度可达每秒千米的水平^[5].不同物质的颗粒的运动速度是不同的,这样就可以使固体物质之间发生强制扩散.因而在这些因素的共同作用下,固体颗粒之间的反应速度大大增加,使它们在很短的时间内也可以达到较高的反应程度.另一方面,又由于冲击波作用的时间很短(若干微秒),因此铁酸锌颗粒来不及长大成为完整的大尺寸晶粒,而可以得到主要由纳米颗粒组成的产物.我们认为,在冲击波作用下由氧化铁和氧化锌的混合物制备出纳米铁酸锌的过程是相当复杂的,我们对其认识还很不夠,只能根据已经得到的这些初步结果,对这一过程的机理提出一些粗浅的认识,这是很初步的,还需要进行更多的研究.

5 结论

用冲击波处理沉淀法制备的氧化铁和氧化锌纳米尺寸的粉末混合物,可以制备出也是纳米尺寸的铁酸锌,其原因在于冲击波的作用时间很短,因此生成的铁酸锌来不及生长成为完整的大晶粒.根据这些初步结果可以认为,冲击波处理法可能成为制备纳米尺寸的复合氧化物粉体的一种新方法.

参 考 文 献

- 1 张立德,牟季英著.纳米材料,沈阳,辽宁科学技术出版社,1994.66.
- 2 贺红亮,谭 华,徐 康.爆炸波与冲击波,1995,(2):16.
- 3 Li S B, Lu G X. *New. J. Chem.* 1992, 16: 517.
- 4 <<Powder Diffraction File>> JCPDS. File No. 22-1012.
- 5 Walker F E. *J. Appl. Phys.*, 1988, 63 (11): 5548.

Synthesis of Nanometer-sized Zinc Ferrite by Shock Wave Treatment Method

XU Kang LIU Jianjun XU Tao

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000 China)

HE Hongliang TAN Hua

(Laboratory of Shock Wave and Detonation Wave Physics Research, Southwest Institute of Fluid Physics, P. O. Box 523 Chengdu 610003 China)

Abstract

Zinc ferrite was prepared by shock wave treatment of coprecipitated ferric oxide and zinc oxide mixture, the product was characterized by XRD, TEM and electron diffraction. In contrast to the zinc ferrite synthesized by high temperature calcination, the product by shock wave treatment consists of nanometer-sized zinc ferrite particles. The main reason may be that the acting period of shock wave is very short, so the crystallites of zinc ferrite formed do not have enough time to grow to large and perfect crystallites. It is believed that the method of shock wave treatment may be a novel method for preparing nanosized powders of composite metal oxides.

Key words nano material, zinc ferrite, shock wave, preparation method