

研究论文

铁氧体催化剂磁性合成及其对
双氧水分解反应的影响

陶景光 廖兆曙 罗慧倩 彭喜英

(华中科技大学材料学院分析测试中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要 通过双氧水催化分解反应动力学研究, 显示磁化合成铁氧体具有较高的催化速率. 利用高分辨分析电镜和电子能量损失谱测试了其显微形貌、化学组成和微区晶体结构, 探讨了催化作用机理.

关键词 铁氧体催化剂 双氧水分解 催化反应动力学 高分辨分析电子显微镜 (HRAEM) 电子能量损失谱 (EELS)

中图分类号 O 646

文献标识码 A

文章编号 0438-1157 (2003) 07-0942-04

SYNTHESIS OF FERRITE CATALYST UNDER MAGNETIC FIELD
AND ITS INFLUENCE ON HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION

TAO Jingguang, LIAO Zhaoshu, LUO Huiqian and PENG Xiyang

(College of Materials, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract The ferrite catalyst synthesized under magnetic field has a crystalline structure of spinel type Fe_xO , with $0.75 \leq x \leq 0.85$. The magnetic field can impel more Fe^{2+} to occupy the octahedral site, so Fe/O atom ratio, the residual magnetron and the crystal defects are increased. As a result, the spinel ferrite catalyst can increase the catalytic redox reaction rate such as decomposition of H_2O_2 .

Keywords ferrite catalyst, H_2O_2 decomposition, kinetics on catalytic reaction, high resolution analytic electron microscopy (HRAEM), electron energy loss spectrum (EELS)

引 言

双氧水分解反应 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 是纺织、造纸等行业漂白剂的基础反应, 也是研究催化反应动力学的一个基础反应. 考虑到反应物 (H_2O_2) 是反磁性, 而生成物 (O_2) 是顺磁性, 若无外部条件触发, 涉及磁性的量子态不会自发改变, 上述反应不会自动进行; 而某种磁状态的触发有可能影响该类反应.

1977年 M. W. Rowse 首次发现磁场对铁氧化物还原及其磁性的影响^[1]. 后来, Heiter 和 London 指出, 一切涉及电子得失、自旋和组态变化的

化学反应都涉及磁性转变, 化学反应前后物质的磁状态及外磁场也会影响该类反应. 强磁场 (10^4T) 能影响原子键合, 改变原子间键合的位能曲线; 即使较弱的磁场 (10^{-2}T) 也能改变磁偶极矩粒子聚集的有序度^[2]. 基于铁氧体催化分解双氧水的实验结果, 采用高分辨分析电镜技术探讨这种催化效应及其微观机理.

1 实验方法

1.1 磁场合成铁氧体催化剂

一些过渡元素 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu} \cdots$) 形成的铁氧体 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 能作催化剂. 根

2003-03-06 收到初稿, 2003-05-06 收到修改稿.

联系人及第一作者: 陶景光, 男, 58岁, 副教授.

Received date: 2003-03-06.

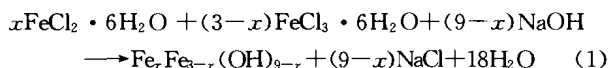
Corresponding author: TAO Jingguang, associate professor.

E-mail: mic@mail. hust. edu. cn

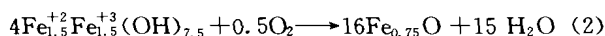
据不同配方和工艺, 铁氧体的磁性不同. 下面以 $M=Fe$ 为例说明制取铁氧体催化剂的原理和过程.

实验装置: 自制直流电磁场 ($0 \sim 10^4$ Oe, 可调), 在 $20 \sim 50$ mm 可调磁隙间置石英器皿反应器. 试剂: 试剂纯配制 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $FeCl_2$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $FeCl_3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaOH$ 溶液.

首先, 用共沉淀法制取复合金属氢氧化物, 在共沉淀过程中不施加磁场或施加磁场 (最高 0.8 T).



然后, 生成的氢氧化物沉淀经冲洗过滤, 在空气中低温焙烧生成铁氧体, 其中铁以 2 价和 3 价形式共存, 反应式如下



加热温度和时间以不引起粒径长大和磁转变为原则. 焙烧温度应考虑铁氧体的居里点. 例如: $FeFe_2O_4$ 485°C , $CoFe_2O_4$ 425°C , $MnFe_2O_4$ 400°C . 采用 350°C 焙烧和烘干, 按计算配方保证生成物经 X 射线衍射 (XRD) 检测基本为单相尖晶石结构的 $FeFe_2O_4$.

1.2 双氧水催化反应动力学实验

双氧水分解 $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ 是典型的一级化学反应^[3,4], 即反应速率 dX/dt 与反应前后浓度差 $a-X$ 成正比, 其中 a 为反应物 H_2O_2 原浓度, X 为生成物 O_2 的浓度, k 为比例系数, 有

$$\ln(a-X) = kt + C \quad (3)$$

代入初始条件: $t=0$ 时, $X=0$, 积分常数 $C=\ln a$. 将浓度化为对应体积分, 则有线形关系

$$\lg(V_{\max}-V_t) = \lg V_{\max} - kt \quad (4)$$

式中 $V_{\max}$ 表示一定量反应物所能产生生成物的最大体积分, V_t 为每隔反应时间 t 生成物的体积分; 斜率 k 越大, 反应速度越快, 量纲为 s^{-1} .

实验装置: U 形水银气压计. 试剂: 市售试剂纯 H_2O_2 , 上述工艺制得 Fe_xO 以及市售试剂纯 Fe_3O_4 、 Fe 、 Ni 、 Cu 粉. 为排除粒度影响, 上述粉末分别经玛瑙钵研磨, 均经孔径为 $0.04 \sim 0.05$ mm 筛筛选.

室温下, 每隔 30 s 用水银气压计测出分解氧气的体积和最后全部体积, 经反复多次多组实验, 用最小二乘法处理, 结合下面分析电镜结果得到不同工艺不同 Fe/O 比的 k 值, 如图 1 所示.

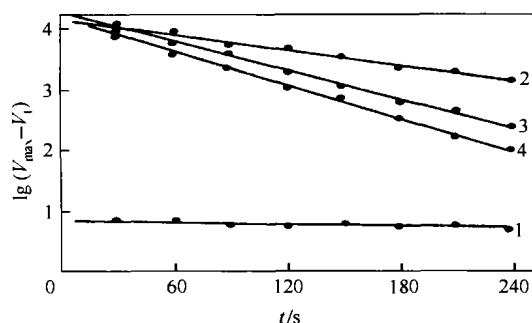


Fig. 1 Kinetic activity of catalysts of different Fe/O atom ratio x

- 1— Cu , FeO , Fe_2O_3 , Fe , $x=0, 1, 2/3, \infty$;
2— Fe_3O_4 , $x=0.75$ (with magnetic field);
3— Fe_xO , $x=0.8$ (without magnetic field);
4— Fe_xO , $x=0.8$ (with magnetic field)

(1) 不同 Fe/O 比和磁性的催化效应比较: 逆磁性或顺磁性的 Cu 、 Al 粉 (相当于 Fe/O 中 $x=0$), 反铁磁性的 FeO (Fe/O 中 $x=1$) 和 Fe_2O_3 (Fe/O 中 $x=0.67$), 铁磁性的 Fe 粉 (相当于 Fe/O 中 $x=\infty$) 及 Ni 粉, 市售氧化法 Fe_3O_4 ($x=0.75$) 等, 无论是否施加磁场均不起明显催化作用, 如图 1 中直线 1.

(2) 共沉淀法制 Fe_xO 出现催化效应, 催化时加磁场, 催化效应明显, 见图 1 中直线 2. 经磁场共沉淀合成的 Fe_xO , 催化时不加磁场, 反应速率也大 (直线 3); 催化时再施加磁场, 反应速率最高, 见图 1 中直线 4.

1.3 电子能量损失谱仪测定微区 Fe/O 成分

为鉴定不同工艺下催化剂的 Fe/O 原子比例, 使用带电子能量损失谱 (EELS) 的分析型电子显微镜 Philips 400T, 加速电压为 120 kV , 在观察高倍形貌的同时测定含轻元素催化剂的化学组成.

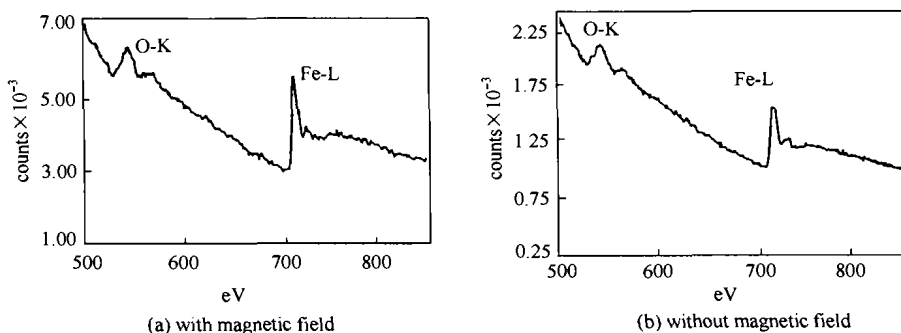
聚焦电子束穿透粉晶微区时, 因其与样品的非弹性交互作用, 部分电子损失的能量值为样品中某元素的特征能量值, 引起电离损失峰的量可表示为

$$N = I_k / (I_e \sigma_k)$$

式中 I_k 为扣除本底后能量损失窗口 Δ 内的积分强度, I_e 是从零损失至 Δ 窗口中心的积分强度, σ_k 是入射电子激发样品中某元素 k 壳层电子的散射截面. 对同一样品中两元素因处于相同条件, 上式变为

$$N_{Fe}/N_O = (\sigma_O I_{Fe}) / (\sigma_{Fe} I_O) \quad (5)$$

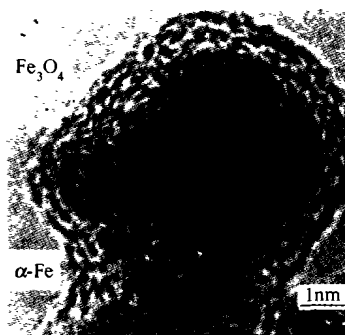
即化合物中两元素含量比等于相应电子能量损失谱中两积分强度之比乘以对应元素原子散射截面之反比.

Fig. 2 EELS of Fe_xO synthesized with and without magnetic field

经多次测试,并用 EXELFS 分析程序处理结果为:经磁场合成的 Fe_xO 催化剂 Fe/O 原子比 $x = 0.8 \pm 0.05$,而通常未经磁场合成的 $x = 0.7 \pm 0.05$.如图 2 所示.

1.4 高分辨电镜分析铁氧体催化剂微区结构

将上述铁氧体粉末分别置入丙酮溶液,用超声波振荡器充分分散,然后用覆盖有微栅孔膜的铜网捞取悬浮液,丙酮挥发后可得到高分散粉末样品.电镜型号为 JEOL-200CX,加速电压为 200 kV,电镜经严格的对中和消像散操作.仔细倾动样品,使入射束严格平行于样品微晶(100)取向,以样品边缘无定形碳膜最小衬度状态为正焦,选择最佳欠焦量,即在 Scherzer 条件下拍摄了各种催化剂样品的高分辨晶格像,如图 3 所示.

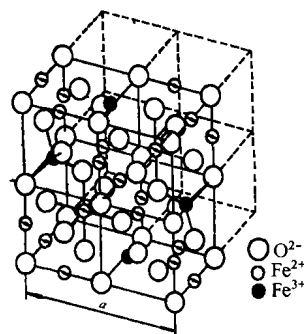
Fig. 3 HRAEM image of Fe_xO synthesized with magnetic field

在高分辨晶格像中,亮点是较轻离子(氧)形成八面体围成的通道位置,黑点是位于八面体间隙中心位置上较重离子(铁),测量黑点或亮点的间距和夹角,并对照国际标准的 PDF 卡数据库,可判断粉晶微区的物相结构、点阵类型和点阵常数.

2 分析讨论

图 4 为反尖晶石结构模型及高分辨晶格像.铁

氧体 FeFe_2O_4 结构中,氧离子构成面心立方,为维持整体电中性,较大的 2 价铁离子占据较大的八面体间隙(B 位),较小的 3 价铁离子分据四面体间隙(A 位)和部分 B 位.

Fig. 4 Magnetic structure model of Fe_xO

从量子化学和磁化学可知, Fe^{2+} 有 6 个 3d 电子, Fe^{3+} 有 5 个 3d 电子,这些电子在 5 个 3d 轨道中具有不成对电子自旋磁矩,处于 A 位和 B 位的铁离子通过氧离子在 $\langle 111 \rangle$ 方向磁矩成反向平行排列.铁氧体的亚铁磁性取决于未被抵消磁矩的 2 价铁离子,即 Fe_xO 中的 x 调节铁氧化物的磁性.

在图 3 高分辨晶格像中,如 Fe/O 原子比变化,八面体共顶可能变为共棱,相应四边形亮道变为多边形.因电镜分辨率为 0.2 nm,还不能完全从亮通道形状确定氧浓度.由能量损失谱(EELS)分析得知磁场合成的铁氧体 Fe_xO 比通常铁氧体有较高的 Fe/O 原子比,这是因为相对较多的 2 价铁离子占据了 B 位,才导致 Fe/O 原子比升高.

另一方面,从高分辨晶格像分析,催化剂在催化过程中出现 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米微晶:体心立方(bcc), $a = 0.2866 \text{ nm}$.可以推测到铁氧体催化双氧水分

解反应中可能存在如下微观机制：首先，亚铁磁性铁氧体中的 2 价铁离子获取反磁性双氧水的电子，生成了铁磁性 α -Fe 和顺磁性的氧；然后，随着氧浓度加大，夺回 α -Fe 中的电子，又变成亚铁磁的铁氧体。正是铁氧体中未被抵消自旋磁矩的 2 价铁离子“触发”改变了反磁性双氧水的量子态，导致双氧水的迅速分解。这也说明了高的 Fe/O 原子比即较多 2 价铁离子的铁氧体在氧化还原催化反应中所起的关键作用^[4]。

同时，因高的非化学计量的 Fe/O 比，磁场合成的铁氧体显示更弥散的微晶和小角晶、界亚晶等畸变，便于吸附反应的分子，创造较多的电子组态转变，使原子化学键合的取向和距离都更有利于反应。这些均导致提高催化化学反应的速率。但是，若 Fe/O 原子比太高或太低，晶体结构类型完全转变，催化剂由亚铁磁性转向铁磁性和反磁性两个极端，就失去上述催化效果。

3 结 论

(1) 磁场中化学共沉淀合成铁氧体，具有较高 Fe/O 比的反尖晶石结构，并在双氧水分解反应中具有较高的催化活性。

(2) 磁场合成催化剂促进催化的机理可能是：

磁场促使较多的 2 价铁离子占据尖晶石结构八面体间隙，提高 Fe/O 原子比和剩余磁矩，并易产生弥散微晶和晶格畸变，这些均促进催化剂表面的反应。这种磁催化效应随铁氧体中 Fe/O 原子比呈峰形对应：在 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 或 Fe_xO 中，当 $0.75 \leq x \leq 0.85$ 或 $0.2 \leq \delta \leq 0.4$ ，催化速率最高。

(3) 磁化合成法制取铁氧体纳米催化剂，可提供一种简便节能的制备高效催化剂的新技术。从实验及其分析，能否推广到 $(\text{MFe})\text{O}_4$ 系列尖晶石催化剂的研究，并引伸到其他化学反应，有待进一步探讨。

References

- 1 Rowe M W, *et al.* Effect of Magnetic Field on Reduction of Iron Oxides. *Nature*, 1977, **266** (4): 32—37
- 2 Steiner U E, Ulrich T. Magnetic Field Effects in Chemical Kinetics and Related Phenomena. *Chemical Reviews*, B 256A, 1989, **89** (1): 51—147
- 3 Stobbe D E, *et al.* Iron Oxide Dehydrogenation Catalysts Supported on Magnesium Oxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, **87** (10): 1639—1647
- 4 Rania I E, *et al.* Catalytic Effect of Transition Metal on H_2O_2 Decomposition. *Transition Metal Chemistry*, 2000, **25** (2): 260—264