

激光热解法制备铁系超微粉

高晓云 张敬畅 郭广生 高修春 贺晓冬 杨福明
(北京化工学院, 100029)

提要: 以 $10.6\mu\text{m}$ CW CO_2 激光连续流动体系制备超微 Fe 粉和 Fe/C 粉, 考察了过程参数对粉体性质的影响。

关键词: 激光化学气相热解, 连续制粉, 超微 Fe 粉, 超微 Fe/C 粉

Ultrafine Fe and Fe/C particles formation via laser-induced chemical vapour pyrolysis

*Gao Xiaoyun, Zhang Jingchang, Guo Guangsheng, Gao Xiuchun,
He Xiaodong, Yang Fuming*
(Institute of Chemical Technology, Beijing)

Abstract: Amorphous, submicron powders of Fe and Fe/C have been produced by irradiating $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{C}_2\text{H}_4$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$ system with a CW CO_2 laser. The effects of process parameters on the powder nature have been studied.

Key words: laser pyrolysis, ultrafine particle, Fe particle, Fe/C particle

前 言

铁系催化剂是煤化工 F-T 合成的一类重要催化剂。对 F-T 合成机理的研究认为, 催化活性相为某种形式的 Fe/C 结构, 弄清 Fe/C 活性相的微观形态, 进而推广到含有其它催化助剂的 Fe/C/M 系活性相的研究, 对提高 F-T 合成的转化率及选择性具有重要意义。常规化学法制备 Fe/C 微粉较困难, 激光制粉法提供了一个良好的手段, 已有人在激光法制备超微粉方面取得了一些结果^[1-4], 但 Fe/C 系超微粉还未有系统的研究。纯 Fe 超微粉除了也可用于催化剂之外, 还是一种高质量的磁性材料。常规化学热解法难以制得粒度均一的超微 Fe 粉。曾有人采用 TEA CO_2 激光制备超微 Fe 粉^[5-7], 但用 TEA CO_2 激光作工业性制粉是不方便的。本工作采取 CW CO_2 激光, 在连续流动体系中制备 Fe/C 及纯 Fe 超微粉, 探讨了有关的反应机理及制备工艺, 研究了制备过程参量对粉体性质的影响。

实 验 原 理

设计了激光连续制粉系统, 如图 1 所示。总输出功率为 150W 的非调谐式 CW CO_2 激光

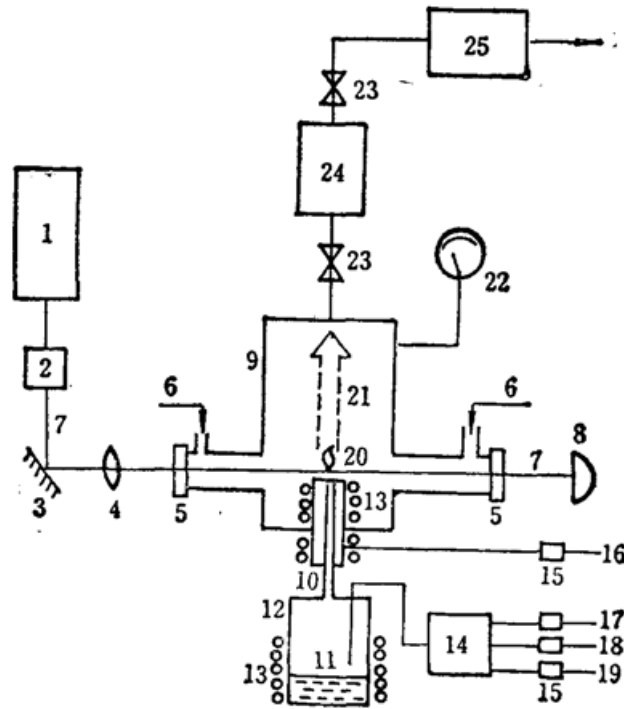


Fig. 1 Principle schema of laser-induced continuous flow pyrolysis reaction device

1—OW CO₂ laser; 2—power meter; 3—reflector; 4—focusing lens; 5—KCl window; 6—protective gas; 7—laser beam; 8—power meter; 9—vacuum reaction vessel; 10—spray nozzle; 11—liquid composition; 12—liquid composition container; 13—heater; 14—gas mixer; 15—flow meter; 16—nozzle protective gas; 17—reaction gas I; 18—reaction gas II; 19—photosensitizer; 20—reaction flame; 21—particle flow; 22—pressure controller; 23—valve; 24—particles capturer; 25—vacuum-pump

束(10.6 μm, 主支线为 P(20)) 经过聚焦后与反应气体垂直交叉, 在交叉点处形成高温反应区, 实现气相热解反应。经过预先混合的反应气体和光敏剂从 φ2 mm 喷嘴喷出, 激光焦点位于喷嘴后方, 实际设定喷嘴处激光束直径略大于喷嘴直径, 约为 φ3 mm, 以便充分覆盖气流束, 激光束与气流束形成双圆柱体交叉, 交叉处为反应有效作用区。反应气体在此接受激光能量后急剧升温、分解、成核、生长, 然后离开反应区, 急剧降温, 随载气流进入超微粉捕集器。捕集器中的粉末产物均在惰性气氛手套箱中取出和处理。气体流量由质量流量计控制。

反应原料、试剂及纯度: N₂ 99.9%; Ar 99.9%; C₂H₄ >99%; C₂H₂ 工业级; SF₆ >99%; Fe(CO)₅ 工业级。

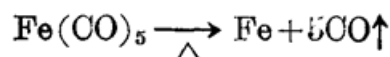
产物的仪器分析: TEM 分析采用 H-800 型电子显微镜; 红外光谱分析采用 Nicolet FI-IR 型光谱仪; X-ray 粉末衍射分析采用 HZG 4/B 型 X 射线衍射仪。

结果与讨论

1. 超微 Fe 粉的制备

(1) 原料与光敏剂的选择

五羰基铁 [Fe(CO)₅] 是生产羰基铁粉的原料, C=O 基团与 Fe 只有很弱的配位键, 250°C 便完全分解:



该化合物的红外光谱测定表明,在 $10.6\ \mu\text{m}$ 附近没有吸收峰,因此不能直接吸收 CO_2 激光光子。峰值功率较高的 TEA CO_2 激光可以引发等离子体,产生非共振吸收反应,此过程虽可制备 Fe 微粉^[5]但反应是不连续的,能量也大量无谓地消耗于介电击穿过程,因此反应是不经济的。对 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 来说,采用平均功率较低的 CW CO_2 激光,选择一个适当的光敏剂以易于产生敏化反应。本实验试用了 C_2H_4 和 SF_6 作为光敏剂,控制反应条件,均得到了较纯的超微 Fe 粉。实测 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 C_2H_4 及 SF_6 在激光照射下的行为见表 1。表 1 指明,在一定的功率密度及压力条件下,改变 C_2H_4 流量,可使反应在无焰 \rightarrow 有焰状态下进行,而加入 SF_6 后,反应始终是有焰的。 C_2H_4 在激光主功率支线 $P(20)$ 处吸收较弱,其吸收系数仅为 $0.016(\text{cm}\cdot\text{kPa})^{-1}$,而其吸收较强的 $P(14)$ 处为 $0.29(\text{cm}\cdot\text{kPa})^{-1}$ ^[8],偏离了主功率支线,但实验表明,即使吸收系数较低, C_2H_4 也足以引发 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的分解反应。

Table 1 photochemical behaviour of aqueous precursors and photosensitizers

Reaction gas	Laser power density (W/cm^2)	Reaction Pressure (kPa)	Protective gas	Reaction state
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$	20~80	Ar	no reaction
C_2H_4 or SF_6	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$	20~80	no	no reaction
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	≥ 1000	10~50	Ar	Particle flow or flame plus particle flow
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{SF}_6$	≥ 1000	10~50	Ar	flame plus particle flow

(2) 影响 Fe 粉纯度的因素

对粉体的元素分析表明,主要含 Fe, O 及微量氧。欲得高纯度 Fe 粉,需适当控制激光功率密度,粉体取出时,应避免暴露空气,防止氧化。反应系统的气密性无疑也是重要因素。几组典型实验值表明(表 2),当 C_2H_4 流量为 $0.04\ \text{L}/\text{min}$,功率密度在一定范围内变化($1870 \sim 3740\ \text{W}/\text{cm}^2$),Fe 粉纯度均较高,而激光功率密度调至 $8000\ \text{W}/\text{cm}^2$ 以上时,Fe 含量明显偏低,碳含量增高。这可以认为是当功率密度提高,乙烯发生分解,生成游离碳或 Fe_xC_y ,导致产物 Fe 含量的降低。

(3) 产物性能

经过滤收集的超微 Fe 粉呈黑色疏松块状,粉体含有微量的油性物。未经滤膜收集,自然堆积的产物呈棉絮状。产物遇空气自燃。

Table 2 Experimental results of Fe particles

Sample number	F-11	F-30	F-26
Laser power density (W/cm^2)	8300	3740	1870
Reaction pressure (kPa)	20	20	20
Protective gas, $\text{N}_2 + \text{Ar}$ (L/min)	3+0.5	3+0.5	3+0.5
C_2H_4 (L/min)	0.04	0.04	0.04
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ temperature ($^\circ\text{C}$)	24	24	24
Fe (%)	86	99.1	98

* Window protecting gas.

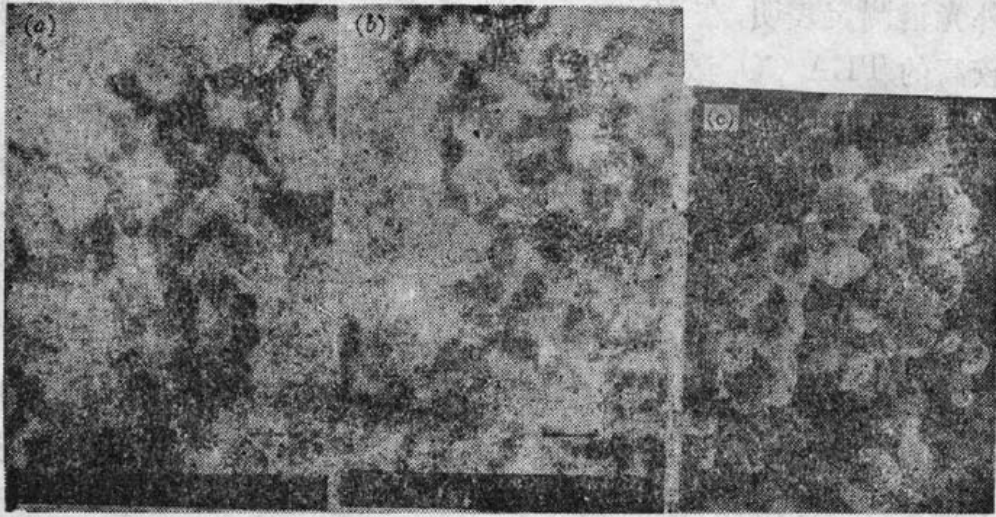


Fig. 2 TEM photographs of Fe-particles

Reaction pressure: (a) 50 kPa; (b) 20 kPa; (c) Fe-particles produced by chemical pyrolysis.
(a), (b) $\times 150000$; (c) $\times 10000$

产物的透射电镜分析表明, 微粉呈球状单分散, 并彼此吸附成链网状, 粒径小且分布较均一, 其中反应压力 50 kPa 条件下产物粒度稍大, 为 70~300 nm, 压力为 20 kPa 条件下产物粒度范围 50~160 nm (图 2(a), (b))。本法超微 Fe 粉的粒度比常规热解法制备的羰基 Fe 粉 (0.3~3.0 μm , 图 2(c)) 小二个数量级, 粒度分布也小于后者。

产物的红外光谱表明在 580 cm^{-1} 处有一强的吸收峰 (图 3-I), 在 $800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处有一片连续的峰, 连同 2800 cm^{-1} 附近的峰, 均为碳氢化合物的特征峰, 说明产物中含有烃类物质 ($3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 的大吸收峰为 H_2O 峰)。烃类物质的生成, 可以认为是 C_2H_4 及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在分解时, 由于 Fe 的催化作用, 发生了复杂的聚合反应, 生成烃类。采用乙醚将粉体中的油性物提取后, 测得纯净粉体红外光谱 (图 4), 发现只剩 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰, 经查证为 Fe—O 键的特征峰, 说明超微 Fe 粉有一定程度的氧化。对 F-30 样品的 X-射线粉末衍射分析表明, 超微 Fe 粉的主要成分为 $\alpha\text{-Fe}$, 物相分析确定含 $\alpha\text{-Fe}$ 95.93%, $\gamma\text{-Fe}$ 1.07%, 氧化铁含量约 3%。

2. Fe/C 超微粉的制备

(1) 反应原理

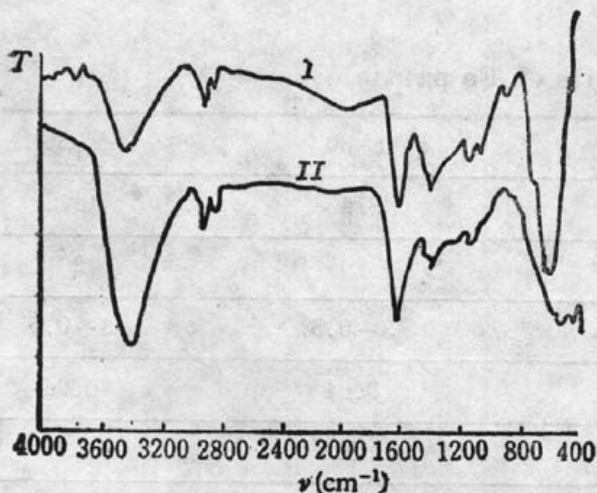


Fig. 3 IR spectrum of Fe and Fe/C-particles
I—Fe; II—Fe/C

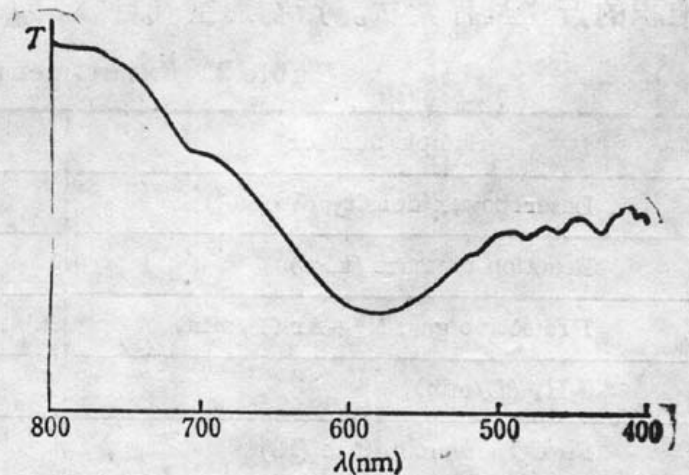
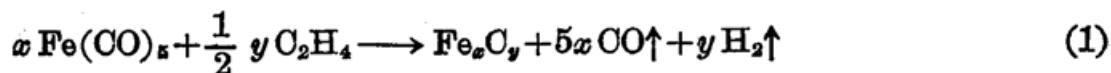
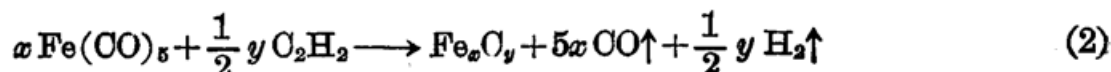


Fig. 4 IR spectrum of de-oiled Fe-particles

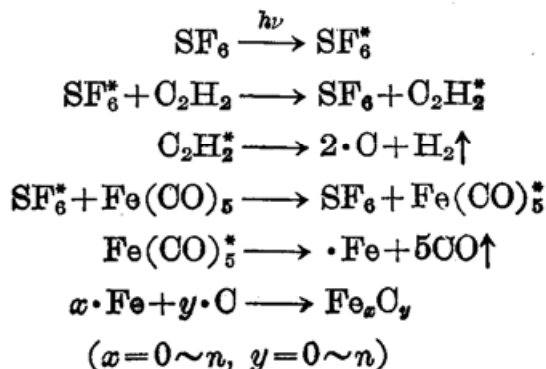
F-T 合成的 Fe 系催化剂中间相 Fe/O 比例有一较宽的范围, 本实验期望人为模拟制备不同 Fe/O 比例的样品。在上述 Fe 粉制备过程中发现, 当激光功率密度过高时, 乙烯也有部分分解, 生成含有部分 Fe-O 结构的 Fe 粉, 其中碳含量在 10% 左右, 但进一步提高碳含量采用 C_2H_4 则难以做到, 实验采用较易分解的 C_2H_2 作碳源制备高碳 Fe/O 粉。 C_2H_2 在 $10.6 \mu m$ 处没有吸收峰, 本实验尝试以 SF_6 作光敏剂引发制备 Fe/O 粉。综上所述, Fe/O 比例范围可调的样品分为二段进行。Fe:O > 10 时,



Fe:O < 10 时,



(2) 式因 SF_6 参与敏化反应, 故其光化学反应机理推测为



考虑到 C_2H_2 , $Fe(CO)_5$ 均极易分解的情况, 反应产物除 Fe-O 键合物之外, 不排除生成 Fe 粉和游离碳的可能。

(2) 反应条件对产物组成的影响

通过改变反应条件, 得到含 Fe 量范围 25.6~79.7% 的 Fe/O 超微粉(表 3), 更宽比例范围的 Fe/O 超微粉未列入表内。调整产物中的 Fe/O 比例, 主要通过改变内载气 Ar、反应气 C_2H_2 的流量与调节 $Fe(CO)_5$ 的温度来进行。元素分析表明, 高 C_2H_2 流量, 可得到高碳产品, 而增加内载气 Ar 的流量以及提高 $Fe(CO)_5$ 温度, 均可使含 Fe 量增加。激光功率密度对反应状态、产物的 Fe/O 比例影响不明显, 存在光敏剂且激光功率密度 $\geq 600 W/cm^2$ 时, 上述原料

Table 3. Experimental results of Fe/C particles

Sample number	F-21	F-41	F-38	F-36	F-35
Reaction pressure (kPa)	50	50	50	50	50
External protective gas, N_2 (L/min)	2.1	3.5	3.5	3.5	3.5
Internal protective gas Ar (L/min)	0	0.03	0.05	0.07	0.10
C_2H_2 (L/min)	0.10	0.15	0.10	0.03	0.02
SF_6 (L/min)	0.02	0.015	0.015	0.01	0.01
$Fe(CO)_5$ temperature ($^{\circ}C$)	24	2	22	24	60
Fe (%)	25.6	30.2	41.6	56.0	79.7

组合均充分分解,形成稳定的火焰和超微粉流。对反应产额作了初步测定,当选用 $\phi 2\text{ mm}$ 喷嘴,在F-35样品条件下,激光能量吸收约3%,产额约2g/h。

(3) 产物性能

Fe/C超微粉的外观形态与超微Fe粉类似,在空气中的自燃性较超微Fe粉弱,含Fe量高于50%的样品易发生自燃,含Fe量低的样品可在空气中取样。F-20样品的电镜分析表明,微粉颗粒细小均一,分散性较好,粒度分布为2~10 nm(图5)。BET比表面测定值为 $113\text{ m}^2/\text{g}$,对应于球形粒径理论计算值6.6 nm。F-36样品Fe/C微粉红外光谱与Fe微粉相似,亦含有少量有机物质,主要不同之处在于 600 cm^{-1} 处不具有尖锐的吸收(见图3-II)。用乙醚洗除油性物之后,Fe/C微粉在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 区内无明显吸收峰,可以认为Fe/C粉中无可观的氧化铁成份。F-36样品X-ray衍射分析当采用铜靶,功率1200 W时,未发现FeO, Fe₂O, Fe₃O的晶体衍射峰,亦未发现 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 的特征衍射,故可认为游离Fe不存在或相对较少,而粉体中Fe处于键饱和状态,即Fe—C键合物占主要成份,虽尚未能直接证明Fe—C键的存在,但可断定Fe并非以单质存在,而是形成了无定型的Fe_xC_y型物质。



Fig. 5 TEM photograph of Fe/C particle (300000 \times)

本研究工作曾得到北京化工学院王琪教授的热情指导,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 青山吉雄,科学&工业,62(1),17(1988)
- 2 J. S. Haggerty *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (7), 324 (1982)
- 3 Gary W- Rice, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (5), C-117 (1987)
- 4 J. A. Kern *et al.*, *Material Chemical and Physics*, 21, 391 (1989)
- 5 Clifton W. Draper, *Metall. Trans. A.*, IIA (2), 349 (1980)
- 6 Tetsuro Majima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 121(1), 65(1985)
- 7 Tetsuro Majima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1, 2417 (1989)
- 8 B. R. Patty *et al.*, *Appl. Opt.*, 13(12), 2850 (1974)