

激光气相法研制 Fe/C/Si 超微粒子

郭广生 万开颜 张敬畅 王伟洁 高晓云 杨福明

(北京化工学院应用化学系, 北京 100029)

摘要 本文采用 150 W 连续波 CO₂ 激光器为光源, 以 Fe(CO)₅, SiH₄, C₂H₄ 等为原料, 制备出 Fe/C/Si 超微粒子。测定了反应火焰的瞬时温度与激光功率密度、反应压力、原料气配比等反应参数之间的关系。分别用 EDTA 容量法和氟硅酸钾法分析了产物中 Fe, Si 的百分含量, 并用 X 射线衍射、电子衍射、透射电镜、红外光谱、激光荧光光谱等技术对超微粒子的性能进行了表征。

关键词 激光化学, 超微粒子, 气相合成, Fe/C/Si 粒子

Synthesis of Fe/C/Si ultrafine particles by laser induced vapor-phase reaction method

GUO Guangsheng, WAN Kaiyan, ZHANG Jingchang,
WANG Weijie, GAO Xiaoyun, YANG Fuming

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Fe/C/Si ultrafine particles (UFP) were synthesized by laser induced vapor-phase reaction method with a 150 W CW CO₂ laser as light source and SiH₄, C₂H₄ and Fe(CO)₅ as rawmaterials. The instantaneous temperature of the reaction flame was measured by a SCIT infrared thermometer. The effects of processing parameters on this temperature have been studied. Detailed characterization of samples is presented, including chemical analysis, FT-IR, TEM and XRD results.

Key words laser chemistry, ultrafine particle, vapor-phase synthesis, Fe/C/Si particle

1 引言

激光气相法制备超微粒子是最先进的技术之一, 可用于制备常规化学法难以制备的许多类型的超微粒子^[1,2]。由于激光气相法制备的超微粒子具有颗粒小、粒度分布窄、成份可控、比表面积大等一系列优点, 因此探索该类型的超微粒子在催化方面的新作用, 已成为超微粒子应用的一个重要分支, 而 Fe 系超微粒子就是最受注目的一类超微粒子型催化剂的原始粉体。国

外已有文献报道激光法制备的 Fe 系超微粒子在 F-T 合成上的超常选择性^[3]。我们曾以波长 10.6 μm 的 CW CO_2 激光作热解光源,制备出 Fe 及 Fe/C 超微粒子^[4,5]。本文较为详细地研究了实验参数对 Fe/C/Si 超微粒子制备过程的影响,探讨了有关的反应机理,并对 Fe/C/Si 超微粒子的性能进行了初步表征。

2 实验方法

激光法制备超微粒子的反应装置及原理与美国 MIT 相似^[1],改进后的实验体系前文^[5]已有较为详细的描述。本实验中采用 150 W CW CO_2 激光器作光源,原料为液体 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和高纯的 SiH_4 , C_2H_4 气体,载气为高纯 N_2 , Ar 。所有反应气及载气均单独用质量流量控制器调节,反应区的压力大小稳定可控。

经过预先混合的反应气从 $\phi 2$ mm 喷嘴喷出,与聚焦后的激光束垂直交叉即可发生反应。反应中产生的火焰为一稳定的圆锥体,其温度采用 600~2000 $^\circ\text{C}$ 的 SCIT 型红外高温测定仪测量。可以用 5 mW 的 He-Ne 激光束来监测超微粒子的生成情况,生成的超微粒子随载气流进入捕集器。捕集器中的超微粒子产物均在惰性气体保护下取出和处理,最后将生成的超微粒子进行性能表征。在该实验中,Fe/C/Si 超微粒子的产率为 2~3 g/h。

3 实验结果及讨论

3.1 Fe/C/Si 超微粒子的性能分析

表 1 为制备 Fe/C/Si 超微粒子的反应条件和部分实验结果。为了便于分析比较,其中 FSC-107, FSC-111, FSC-112 分别为 Fe/Si, Fe/C, C/Si 两组分超微粒子。超微粒子的性能可通过不同的分析方法进行表征,这些方法主要包括常规化学分析、X-射线衍射、透射电镜、红外光谱等。

Table 1 Experimental conditions and results of Fe/C/Si particles

Sample Number	Reaction pressure (KPa)	Laser intensity (W/cm^2)	Gas flow rate (SCCM)				Fe(CO) ₅ Temperature* ($^\circ\text{C}$)	Reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	Composition (wt%)	
			SiH ₄	C ₂ H ₄	Ar (inner)	Ar (outer)			Si	Fe
FSC-101	50	1520	20	50	0	300	20	906	44.4	14.3
FSC-102	30	1520	20	50	0	300	20	782	32.7	22.3
FSC-103	70	1520	20	50	0	300	20	1001	44.2	6.6
FSC-104	50	1520	10	50	10	300	20.5	787	30.7	29.4
FSC-105	50	1520	20	30	20	500	23	826	35.6	18.0
FSC-106	50	1520	30	30	20	500	24	840	47.2	7.5
FSC-107	50	1520	20	0	30	200	25	805	55.7	7.7
FSC-108	50	970	20	30	20	500	25	880	39.1	10.7
FSC-109	50	2700	20	30	20	400	25	870	37.1	13.5
FSC-110	50	1520	20	30	20	500	50	855	20.6	62.7
FSC-111	50	1520	0	70	0	300	23.5	760	—	82.6
FSC-112	50	1520	50	50	0	300	—	970	65.1	0.7

* Saturated vapor pressure of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vs. temperature: $\lg P$ (torr) = $-(2096.7 \text{ K}/T) + 8.4959$

常规化学分析主要用来测定超微粒子中 Fe, Si 的含量。本实验中分别用 EDTA 容量法和氟硅酸钾法来分析 Fe, Si 的含量, 分析结果见表 1。值得说明的是, 采用普通的分析方法来测

定超微粒子,因超微粒子的特性能,会遇到一些意料不到的问题,这就要求对分析方法进行必要的修正。为了验证我们的分析结果,对 FSC-105 样品分别用原子吸收光谱和激光荧光光谱技术分析了 Fe, Si 的含量。结果表明,我们采用的分析方法是可行的。另外对该样品还进行了原子发射光谱分析,发现除 Fe, Si 为主要成份外, Ca, Mg 元素的含量在万分之一以下,无其它金属元素存在。这些样品均没有进行氧分析,但对 FSC-105, FSC-111, FSC-112 等样品进行了总碳分析,通过合算 Fe, Si, C 的百分含量,表明样品中均有少量氧存在,我们认为这些杂质氧是以 H_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 的形式存在。红外光谱图中除 Fe-Si 键和 Si-C 键吸收峰存在外,也发现了 H_2O , SiO_2 的吸收峰(图 1)。通过与二元组分样品的红外光谱图比较,可知在 Fe/C/Si 超微粒子中,至少有 Fe-Si 化合物和 SiC 存在。

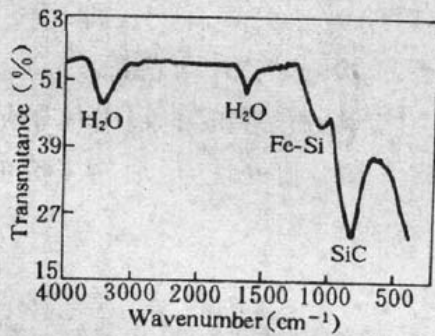


Fig. 1 Infrared spectrum of Fe/C/Si particle

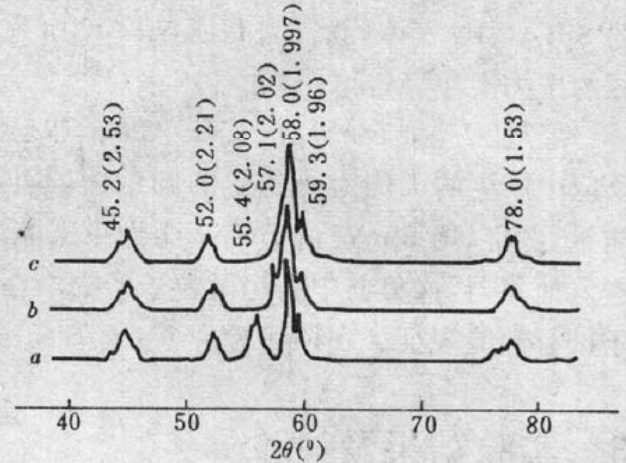


Fig. 2 XRD patterns of Fe/C/Si particle

(a) FSC-105; (b) FSC-101; (c) FSC-103

采用 X-射线衍射分析是为了确定样品的晶型。在所有 Fe/C/Si 三元组分的超微粒子样品中, Fe_5Si_3 为主要晶型。改变反应条件,有 SiC, α -Fe, Fe_3C , $FeSi_2$ 等晶型出现。图 2 是 FSC-101, FSC-103, FSC-105 三种样品的 X-射线衍射图。其中, 2θ 衍射角分别为 52.0° , 58.0° , 59.3° , 面间距分别为 0.221 nm, 0.1997 nm, 0.196 nm 为 Fe_5Si_3 特征; 2θ 衍射角 45.2° , 78.0° , 面间距 0.253 nm, 0.153 nm, 为 α -SiC 特征; 2θ 衍射角 55.4° , 57.1° , 对应面间距 0.208 nm 和 0.202 nm, 则分别是 Fe_3C 和 α -Fe 的特征。而衍射峰低且宽, 则主要是由于样品中晶粒尺寸太小所致。



Fig. 3 Electronogram of FSC-103 sample

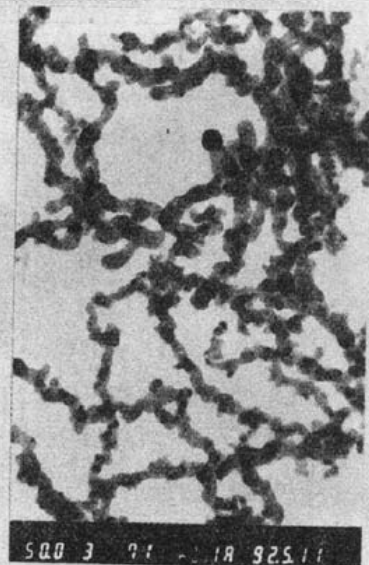


Fig. 4 TEM photograph of FSC-103 sample

Fe_5Si_3 作为一种主要的晶型存在于样品中也可以通过电子衍射来确定,相应于 SiC 的衍射环能明显地观察到。图 3 是 FSC-103 样品的电子衍射花样,其结果与 X 射线衍射相吻合。我们采用透射电子显微镜来观察超微粒子的形态。图 4 是 FSC-103 样品 TEM 照片,可见颗粒接近于球形,粒子之间呈链状连接,平均粒径为 25 nm,颗粒体积分布窄。在整个实验条件下,平均颗粒直径在 7~35 nm 范围内。在某一实验条件下得到的 FSC-OA 样品(主要条件为: C_2H_4 : $\text{SiH}_4=5:2$; $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 14°C ;压力:70 kPa),从电镜下可以观察到直径为 1 nm 量级的内部小晶粒分散在颗粒中。实验参数对粒径的影响将在今后的文章中专门讨论。

另外,我们使用一台 Digisorb 2500 型比表面积分析仪对 FSC-111 样品进行了测量,其比表面积为 $195.3 \text{ m}^2/\text{g}$,该超微粒子样品的吸附等温线为典型的 S 型(Ⅰ型),这是在没有孔物质上常常遇到的^[6]。可见,采用激光化学气相法制备的超微粒子大多数属于无孔颗粒。



Fig. 5 TEM photograph of FSC-OA sample

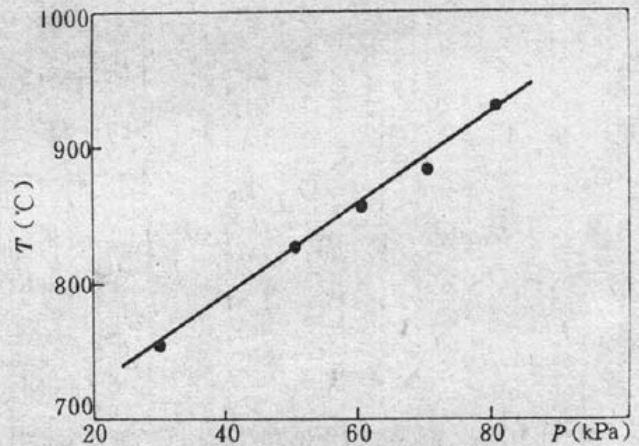


Fig. 6 Reaction flame temperature vs. pressure

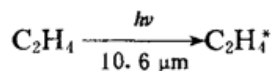
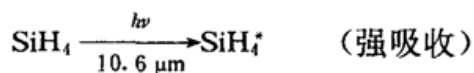
3.2 反应温度与实验参数之间的关系

不同实验条件下的反应火焰温度已在表 1 中列出。另外还专门设计了一组反应温度随压力变化的实验,该组实验中除压力改变外,其它实验条件与 FSC-105 样品相同。实验中发现反应压力增加, SiH_4 流量增加,反应火焰温度均升高(图 6)。这是由于增加反应压力,相当于提高了反应物的浓度,对激光的吸收率相对提高了;而 SiH_4 是很好的激光吸收剂,其流量增加,也是提高了对激光的吸收率,故反应温度升高,FSC-104,FSC-105,FSC-106 三个样品的制备过程正好证明了这一点(表 1)。另外,激光功率密度、反应区光斑大小、原料气、载气配比等参数对反应温度也有影响。由于在本实验中,激光功率密度的改变是在激光功率稳定的情况下,通过改变反应区光斑大小来实现的,所以激光功率密度与光斑大小对反应温度的影响无法单独进行讨论。总之,在激光法制备超微粒子的过程中,许多参数影响到反应火焰的温度,而该温度又直接影响到超微粒子的性能,因此,详细研究实验参数与超微粒子性能之间的关系,是非常必要的。

3.3 反应机理的探讨

在激光化学的反应中,最基本的条件就是要求参加反应的物质能直接或间接地吸收激光的能量。在 Fe/C/Si 超微粒子的制备反应中, SiH_4 可以强烈吸收 $10.6 \mu\text{m}$ 的 CO_2 光子而得到激发, C_2H_4 分子也对该光子有吸收, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分子则不能直接吸收激光能量。根据对产物的组份分析及上述讨论,我们认为该反应的机理比较复杂,可表示为以下几个过程:

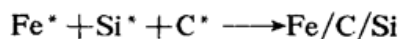
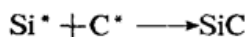
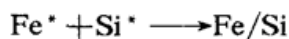
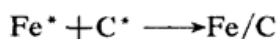
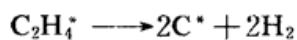
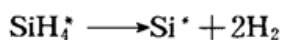
3.3.1 能量吸收过程



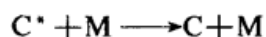
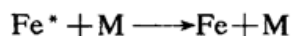
3.3.2 能量转移过程



3.3.3 反应过程



3.3.4 失活过程



由此可见,制备的 Fe/C/Si 超微粒子其组成很复杂,可能有 Fe, Si, C 单质存在,也有 Fe/C, Fe/Si, Si/C 二元组分,还有 Fe/C/Si 三组分化合物。而我们用 Fe/C/Si 这种方式来表示这些化合物的总称。

参 考 文 献

- 1 W. R. Cannon, J. S. Haggerty *et al.*, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65**(7), 324(1982)
- 2 大山俊之, 化学装置(日), (11), 46(1988)
- 3 A. Gupta, J. T. Yardley, *Proc. SPIE*, **458**, 131(1984)
- 4 高晓云, 张敬畅, 郭广生 *et al.*, 中国激光, **19**(3), 235(1992)
- 5 高晓云, 张敬畅, 郭广生 *et al.*, 北京化工学院学报, **18**(4), 67(1991)
- 6 (美) C. N. Satterfield 著, 庞礼等译, 实用多相催化, 第1版, 北京大学出版社, 121(1990)