

非平衡凝固法制备金属间化合物 SbSn 的表面结构

郭 宁 云 志* 孔 岩*

(南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

关键词: 非平衡凝固; 熔融快淬; 金属间化合物; 表面结构; 脱硫

中图分类号: O614.43*2; O614.53*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)08-1517-04

Surface Structure of Intermetallic Compound SbSn Prepared by Non-equilibrium Solidification

GUO Ning YUN Zhi* KONG Yan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Intermetallic compound SbSn of different crystal structure was prepared by melting rapidly quench. Surface structure of obtained material was characterized by AES and XPS. Results revealed that the contents of Sb in the surface of material (a) prepared at the condition of voltage 30 V, current 400 A, and quench speed $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ were greater than that (b) prepared at the condition of voltage 20 V, current 20 A, and quench speed $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, and the valence state of Sb in the surface of the material prepared at the first condition was +3; while that prepared at the second condition was zero. The structures and desulfurization performance of material prepared at different quench speeds were studied. Result shows that the material being prepared at the condition of voltage 30 V, current 400 A, the composition of trigonal system crystal structure increase with the quench speed, and its desulfurization performance was also enhanced with the quench speed.

Key words: nonequilibrium freezing; melting rapidly quench; intermetallic compound; surface structure; desulfurization

锡-锑系统的研究由于其重要的理论意义和应用价值而受到重视^[1-3],但是各个相图之间并不是完全一致的。大部分对于金属间化合物 SbSn 的研究集中在平衡态,对于金属间化合物 SbSn 的结构研究尚存在着一些不同的看法^[4-7],对于锡锑的相图和金属间化合物 SbSn 的晶体结构还需要进一步的研究。

以快冷和深过冷为典型代表的非平衡凝固是近年来最活跃的研究领域之一,实现快速凝固的方法有很多种,大致可以分为 3 类^[8]:动力学急冷法、热力学深过冷法和快速定向凝固法。

对于非平衡凝固应用于金属间化合物 SbSn 的研究,作者^[9]曾应用熔融喷雾快冷法制备了 SbSn 金属间化合物,用差热分析和 XRD 对产物进行了测试表征。对产物的结构进行了模拟计算与讨论,给出了产品制备温度分别在 750 和 950 °C 下的分子点群示意图。发现锡锑化合物在升温过程中,熔体的结构会发生可逆变化,不同熔融温度下制备出的材料的晶体结构不同。熔融温度为 950 °C 条件下制备出的材料为三方晶体,并具有良好的脱硫性能;而 750 °C 条件下制备出的材料为六方晶体,其脱硫性能较差。

收稿日期:2006-03-21。收修改稿日期:2006-05-22。

江苏省精细石油化工重点实验室资助。

*通讯联系人。E-mail: yunzhi@njut.edu.cn

第一作者:郭宁,男,29岁,博士生;研究方向:化工分离。

作为吸附剂或催化剂材料的表面结构对其应用起着至关重要的作用,对表面结构的研究可以为反应或吸附机理的研究提供一定的依据。但很少有文献对金属间化合物 SbSn 的表面成分和价态的研究进行报道。本文使用熔体快淬法制备出不同晶型的 SbSn 金属间化合物,使用 AES 和 XPS 对制备出材料的表面结构进行表征和分析,并对其脱硫性能进行考察。

1 试验方案

1.1 试剂

锡粉(Sb),纯度 $\geq 99.5\%$ 粒度 100 目 上海光华化学试剂厂;锡粉(Sb),纯度 $\geq 99.0\%$ 粒度 200 目 上海化学试剂公司;原油由中国石化扬子石油化工股份有限公司提供。

1.2 材料的制备和脱硫试验

取物质的量比为 1:1 的锡粉和锑粉混合均匀,在自制的快淬炉中,电压 30 V,电流 400 A 的条件下,以 $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的淬速制备出带状材料(以下简称材料 a),直接用接触铜棍的面作为检测面来进行研究。为了作对比采用电压 20 V,电流 20 A 的条件下,以 $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的淬速制备出带状材料(以下简称材料 b) 压片以后进行研究。同时在电压 30 V,电流 400 A 的条件下,用不同的淬速制备出材料。然后用研钵研碎,取粒径在 300 目以上的颗粒进行脱硫试验。

配制油水质量比为 3:2 的原油乳化液,按照 SbSn 和原油乳化液质量比为 1:20 的比例加入金属间化合物进行原油的脱硫实验。参照文献^[9]将加有金属间化合物的原油乳化液进行 24 h 的搅拌后测定原油中的硫含量。

1.3 材料的表征

XRD: 在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 分析。试验条件为:Cu 靶产生 $K\alpha$ 射线,闪烁计数器检测衍射强度,采用 Ni 滤片去除 $K\beta$ 射线,X 射线管的工作条件分别为 40 kV 和 30 mA,扫描范围 2θ : $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度: $0.1^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ 。

XPS 及 AES:采用美国 PHI 公司生产的 PHI550 型 ESCA/SAM 多功能电子能谱仪测试材料表面的元素含量和元素的成键状态,激发 X 射线源的电压:10 kV,电流:30 mA,Al K_2 线,测定中的真空度小于 1×10^{-9} Pa。XPS 谱图能量用 C1s 光电子峰 284.8 eV 校正。

2 结果与讨论

2.1 不同熔融条件下制备出材料的晶体结构

图 1 给出了两种条件下制备的材料 XRD 图。图中也给出了作者曾用熔融喷雾快冷法分别在 950 $^\circ\text{C}$ 和 750 $^\circ\text{C}$ 下制备了 SbSn 金属间化合物的 XRD 图^[9]。从图 1 中可以看出:材料 a 的 XRD 图与作者用熔融喷雾快冷法在 950 $^\circ\text{C}$ 下制备出的样品的 XRD 图一致,也与 PDF ID 为 01-0830 的标准图谱一致,为三方晶体;材料 b 则与作者在 750 $^\circ\text{C}$ 制备出的样品一致,也与 PDF ID 为 33-0180 的标准图谱一致,为六方晶体。这表明分别用熔融快淬法和熔融喷雾快冷法可以制备出晶体结构相同的材料。

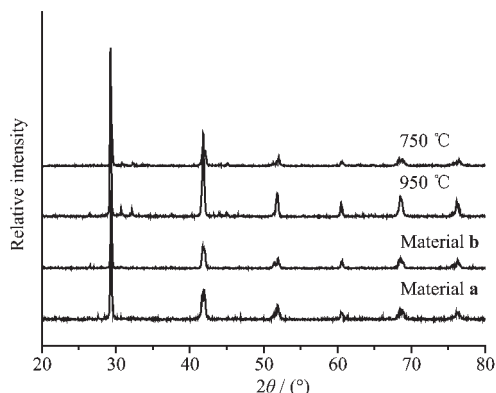


图 1 不同温度下制备出的样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of sample prepared at different temperature

2.2 表面元素含量分析

材料表面各个元素的 AES 分布见图 2 (图中各元素未作灵敏度因子校正,因此以下讨论的均为相对含量)。由图 2 可以看出材料 a 的表面的 Sb 含量比材料 b 的高,Sn 含量比材料 b 的低。由于锑和锡的密度不同,并且结晶速度也不同,结晶过程中锑容

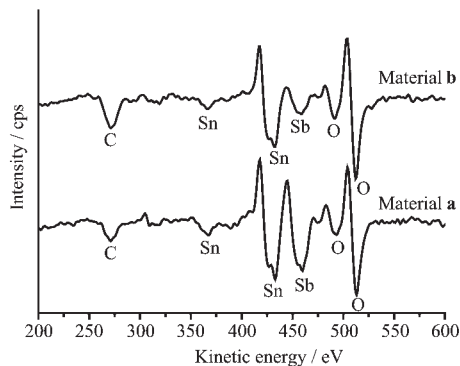


图 2 样品的 AES 图谱

Fig.2 AES of samples

易在材料表面和晶粒界面富集,形成偏析^[11],由此导致了在材料 **a** 的表面 Sb 的含量高于材料 **b**。

2.3 表面有效元素的价态分析

样品的 XPS 图谱参见图 3。由图 3(1)可以看出材料 **a** 中各个元素的结合能与材料 **b** 的有所不同。材料 **a** 中 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 电子的结合能存在着 2 个不同高低的峰,结合能为 539.4 eV 的峰是 Sb^{3+} 的峰,537.5 eV 处为 Sb^0 的峰^[12],539.4 eV 处的峰明显高于 537.4 eV 处的峰,这说明材料 **a** 中 Sb 价态可能有 +3 价和 0 价态存在,但主要是以 +3 存在,同时 $\text{Sb}3d_{5/2}$ 电子的结合能也存在着 2 个峰,由于 $\text{Sb}^{3+}3d_{5/2}$ 和 $\text{O}1s$ 的结合能都在 530 eV 附近^[12],所以在 530 eV 处存在着 1 个很宽很高的峰,同时在 527.5 eV 处有 1 个肩峰,这是 $\text{Sb}^03d_{5/2}$ 的峰。材料 **b** 中, Sb 的 $3d_{2/3}$ 处只存在着 1 个 537.5 eV 的峰,说明材料 **b** 中 Sb 主要是以 0 价态存在,在 530 eV 处为 $\text{O}1s$ 的结合能,527.5

eV 处为 $\text{Sb}^03d_{5/2}$ 的峰。由图 3(2)可以看出 Sn 在 2 种材料表面 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 电子的结合能为 484.5 eV, $\text{Sb}3d_{5/2}$ 电子的结合能 486 eV,与文献^[12]报道的 SnO 的结合能一致,这与锡的性质有关,锡很容易在表面形成致密的氧化膜^[13]。用 XPS 全谱大致可以分析出材料 **a** 的表面元素 Sb:Sn 为 33:20,材料 **b** 为 23:33,这与 AES 的分析结果基本一致。

2.4 不同淬速制备出材料的 XRD

电压 30 V, 电流 400 A 的条件下,不同淬速下制备出材料的 XRD 图见图 4。从图 4 可以看出随着淬速的升高衍射峰的强度也随之增大,这表明材料的结晶度在增大。这主要是因为材料在降温的过程中有一个液相结构的转变,随着淬速的提高,降温速率和过冷度也随着提高,发生液相转变的可能性变小,所以提高了高温结构(三方晶体)在材料中所占的比例。

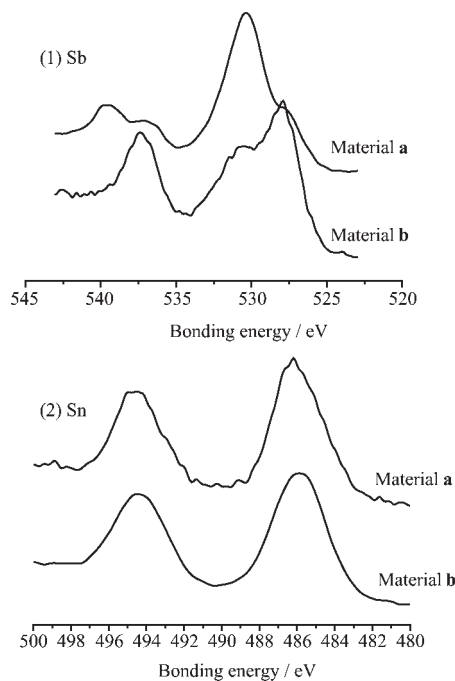


图 3 样品的 XPS 图谱

Fig.3 XPS of samples

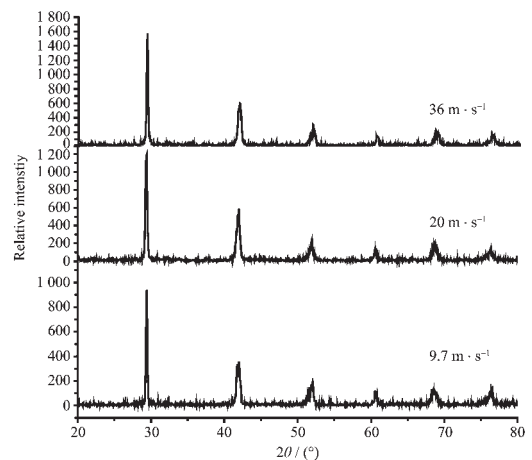


图 4 不同淬速下制备出材料的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of sample prepared at different quench speeds

2.5 不同淬速制备出材料的脱硫性能

不同条件和淬速下制备出材料的脱硫性能见表 1。从表中可以看出:材料 **1** 的制备条件是电压 20 V, 电流 20 A, 淬速 $30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 得到的材料结构是六

表 1 不同条件下制备出材料的脱硫性能

Table 1 Desulfurization results by SbSn prepared at different conditions

ID of materials	Quench speed / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	Sulfur content in crude oil before desulfuration / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Sulfur content in crude oil after desulfuration / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Decreased sulfur content / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	30	9 450	8 910	540
2	9.7	9 450	7 070	2 380
3	20	9 450	6 800	2 650
4	30	9 450	6 050	3 400

方晶体,所以脱硫性能比较差。而在其他 3 种材料的制备条件为电压 30 V,电流 400 A,得到的材料结构为高温结构(三方晶体),所以都具有较好的脱硫性能,并且淬速不同,制备出材料的脱硫性能也不同,淬速越高,脱硫性能越好。这是因为随着淬速的提高,材料的冷却速度也随之提高,材料的高温结构成分增多,而脱硫主要依靠的是材料的高温结构成分,所以脱硫性能也随之提高。

3 结 论

(1) 不同熔融温度下制备出材料的表面成分和铈元素的价态有所不同。电压 30 V,电流 400 A,淬速 $30\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的条件下制备出的材料表面是富铈的,并且铈的价态是以+3 价为主;电压 20 V,电流 200 A,淬速 $30\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的条件下制备出的材料表面是富锡的,铈的价态是以零价态为主。

(2) 在电压 30 V,电流 400 A 的条件下,不同淬速制备出材料的结晶度和脱硫性能不同。随着淬速的提高,高温结构(三方晶体)的成分增加,脱硫性能随之提高。

参考文献:

- [1] Hansen M, Anderk K. *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill Book Co, **1958**.1175~1177
- [2] Predel B, Schwermann W. *J. Inst. Metal.*, **1971**,**99**:169~173
- [3] Vassiliev V, Lelaurain M, Hertz J. *Journal of Alloy and Compounds*, **1997**,**247**:223~233
- [4] Osawa A. *Nature*, **1929**,**124**:14~16
- [5] Hagg G, Hybinette A G. *Philosophical Magazine*, **1935**,**20**: 913~929
- [6] Hanowalt J O, Rinn H W, Frevel L K. *Anal. Chem.*, **1938**, **10**:457~512
- [7] Balan L, Schneider R, Billaud D, et al. *Materials Letters*, **2005**, **59**:2898~2902
- [8] CHEN Guang(陈 光), FU Heng-Zhi(傅恒志). *Advanced Materials Fabricated by Non-equilibrium Solidification Process*(非平衡凝固新型金属材料). Beijing: Science Press, **2004**.23~25
- [9] GUO Ning(郭 宁). *Thesis for the Doctorate of Nanjing University of Technology*(南京工业大学博士学位论文). **2006**.
- [10] LIU Xiao(刘 晓), CAO Jing-Jing(曹晶晶), YUN Zhi(云志). *Xiandai Huagong*(Modern Chemical Industry), **2005**,**7**: 40~43
- [11] XU Lin(徐 林), ZHANG Jin-Shang(张金山), FENG Hong(冯 弘), et al. *Zhuzao Shebei Yanjiu*(Research Studies On Foundry Equipment), **1996**,**3**:3~7
- [12] WANG Jian-Qi(王建祺), WU Wen-Hui(吴文辉), FENG Da-Ming(冯大明). *Introduction to XPS/XAES/UPS*(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论). Beijing: National Defense Industry Press, **1992**.551~554
- [13] CHEN Guan-Rong(陈冠荣). *The Encyclopaedia of Chemical Industry*(Volume 17)(化工百科全书, 17 卷). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.185~187