

氧缺位的磁铁矿型化合物转化 CO_2 成 C 的研究

张春雷* 吴通好 杨洪茂 姜玉子

(吉林大学化学系, 长春 130023)

彭少逸

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

在高温(923K)下分解 FeC_2O_4 制备了阳离子缺位的磁铁矿($\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$, $0 < \delta < 1$), 并用 H_2 还原使它变为氧缺位的磁铁矿($\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$, $0 < \delta < 1$)。在 623K 下研究了氧缺位磁铁矿对 CO_2 分解成 C 的反应性能, 发现 CO_2 几乎 100% 地转化成 C, CO_2 中的氧以 O^{2-} 形式被磁铁矿的氧缺位捕获, 变成化学计量的 Fe_3O_4 。XRD、Mössbauer 谱及热失重和化学分析表明, H_2 还原磁铁矿的时间愈长, 缺氧程度愈大, 分解 CO_2 的活性愈高, $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 和 αFeO ($0 < \delta < 1$) 和 αFe 是 CO_2 分解的活性相。

关键词: CO_2 转化 氧缺位 磁铁矿 炭

CO_2 是造成地球“温室效应”的元凶, 随着现代工业的发展, CO_2 排放量增大, 地球气温升高, 自然环境日益恶化; 在宇宙飞船的太空舱内, 宇航员要吸入 O_2 和呼出 CO_2 , 必须及时清除 CO_2 。为了保护环境和维持宇宙飞船的生命系统, 研究 CO_2 的转化是很有意义的。

CO_2 的还原已被大量研究人员使用化学的、物理的及生物的方法进行了广泛研究, 但 CO_2 转化成 C 的研究极少。Bosch 反应^[1,2]是将 CO_2 和 H_2 通入到 Fe 上在 700~1000 K 下反应, CO_2 分解效率小于 30%, 且有大量 CO 和 CH_4 生成, 铁转变成了氧化物。Tamura 等^[3-6]研究方铁矿及氧缺位铁酸盐上 CO_2 的分解发现, CO_2 能高效地转化成 C。本文经草酸亚铁的高温焙烧制备了磁铁矿, 考查了还原时间对磁铁矿氧缺位程度及其分解 CO_2 活性的影响, 提出了 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 和 αFeO ($0 < \delta < 1$) 和 αFe 是分解 CO_2 的活性相。

实 验 部 分

一. 磁铁矿的制备及 CO_2 分解反应

在 463K 下真空干燥 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 h, 在 Ar 气吹扫下升温至 923K 且烧 10 h, 降至室温, 在空气中放置两天则得到阳离子缺位的磁铁矿。取 20 g 该样品装入 0.5 L 密闭无梯度反应器中, 用 40 mL/min H_2 于 623K 下还原活化制备氧缺位磁铁矿。切换成高纯 N_2 吹扫 10 min, 真空处理 20 min, 通入 CO_2 至 1.013×10^5 Pa 进行分解反应。内压力由真空压力表测定, 气体种类由 SP-2305 型气相色谱检测。磁铁矿上沉积的炭由元素分析仪(Perkin Elmer 2400 CHN)测定。

* 收稿日期: 1995-03-22。

* 通讯联系人。

第一作者: 张春雷, 男, 27 岁, 博士, 研究方向: 多相催化。

二. 磁铁矿的表征及氧缺位测定

用 Rigaku PMAX-III A 型 X 射线衍射仪测定样品物相, 以标准硅为内标, 收集 Fe_3O_4 的八条强峰, 经最小二乘法求晶格常数。用 IAC-01 型加速穆斯保尔谱仪, $\alpha\text{-Fe}$ 标定, 测定物相及组成。在 Perkin Elmer TGA 7 型热分析仪上于 623 K 下定温还原 TG 曲线, 据失重量计算缺氧量。用浓 HCl 溶解样品后, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{SnCl}_2\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 及总 Fe 量, 根据它们计算磁铁矿样品的化学组成和缺氧量。

结 果 与 讨 论

一. 磁铁矿样品的物相分析

Fe_3O_4 在 923 K 下 Ar 气流中分解制得的样品的 XRD 谱(图 1A)中, 出现了 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O 和 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) 的特征峰, 但尖晶石结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 衍射峰比 Fe_3O 和 $\alpha\text{-Fe}$ 强得多, 说明原始磁铁矿的主要成分是 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 。原样的 Mossbauer 谱(图 2A)经拟合为四组谱线, 内磁场 H 为 485.7 和 455.5 kOe 的两组六线谱为亚铁磁性的 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 的 A 位(四面体)和 B 位(八面体)谱线, H 为 332.0 kOe 的一组六线谱是 $\alpha\text{-Fe}$ 产生的, Fe_3O 为单线谱。从表 1 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 占总铁的 81.2% (A 位为 26.5%, B 位为 54.7%), $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3O 各约为 1.7% 和 17.1%。因此, 原始磁铁矿是由大量的 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 和少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O 组成的, 这与 Jette 和 Foote^[7] 的研究结果一致。他们认为, Fe_3O_4 在高于 843K 下将分解成方铁矿, 且方铁矿 Fe_3O 在 843K 以下不稳定, 分解为 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}$ 。一部分小颗粒的 Fe_3O_4 和 Fe_3O 在空气中室温下放置过程中, 必然被氧化而生成阳离子缺位的磁铁矿 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < \delta < 1$)^[8]。

表 1 磁铁矿样品的 Mossbauer 谱参数 ($1 > \delta > 0$)

Table 1 Parameter of the Mossbauer Spectra for the Magnetite Samples ($1 > \delta > 0$)

magnetite samples	composition of crystal phase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Hi (kOe)	coordination center	Fe (%)
before reduction	$\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$	0.42	0.13	485.7	tetrahedral	26.51
		0.85	0.08	455.5	octahedral	54.67
	Fe_3O	1.32	0.21	-	octahedral	17.10
	$\alpha\text{-Fe}$	0.07	-0.25	332.0	-	1.70
reduction 3h	$\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$	0.48	0.10	481.6	tetrahedral	24.59
		0.87	0.07	452.4	octahedral	58.40
	$\alpha\text{-Fe}$	0.08	-0.29	334.2	-	17.01
after reaction on magnetite of reduction 3h	Fe_3O_4	0.34	0.03	488.9	tetrahedral	30.13
		0.71	0.07	457.1	octahedral	58.87
	Fe_3C	0.26	-0.03	209.8	-	11.00

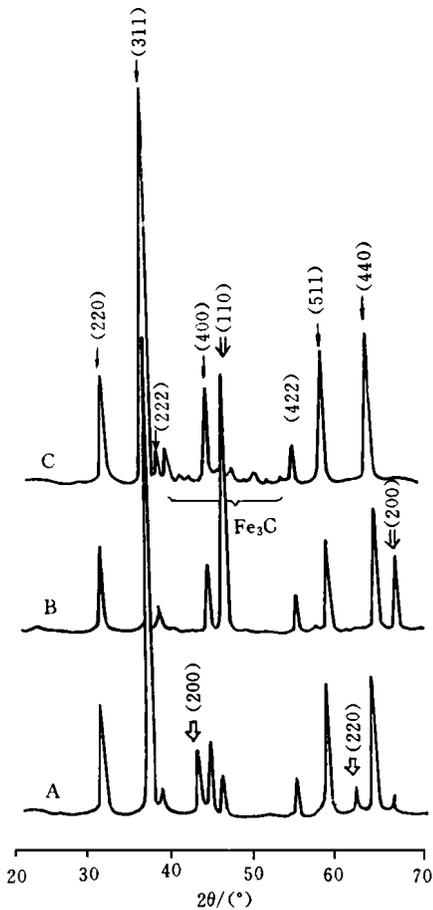


图 1 磁铁矿样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of the magnetite
 A. before reduction; B. reduction 3h; C. after
 reaction on magnetite of reduction 3h
 $Fe_3O_{4\pm\delta} \downarrow Fe_3O \downarrow \alpha Fe (\delta = 0)$

当通入 H₂ 还原样品 80 min 时, XRD 谱中所有衍射峰强度均变化不大, 还原 3 h 时 (图 1B) Fe₃O_{4±δ} 的谱峰显著减弱, α-Fe 的峰明显增强, Fe₃O 消失。说明还原 80 min 以前, H₂ 的作用主要是夺走了 Fe₃O_{4±δ} 中的晶格 O²⁻, 使其产生氧缺位 (Fe₃O_{4±δ} 增大还原时间, H₂ 进一步剥夺 O²⁻, 一方面使 Fe₃O_{4±δ} 氧缺位更大, 另一方面使氧缺位的 Fe₃O_{4±δ} 和 Fe₃O 还原为 α-Fe, 还原 3 h 时 α-Fe 的量已由还原前的 1.7% 增大到了 17% (表 1)。

往还原后的样品上通入 CO₂ 反应至活性显著降低后, XRD 谱中 Fe₃O 和 α-Fe 的衍射峰已基本消失, 而尖晶石物相的峰却比还原前稍强 (图 1C), 且出现了明显的 Fe₃C 峰。此时 Mossbauer 谱已检测不到 α-Fe 和 Fe₃O 的存在 (图 2B), 但可拟合为三组六线谱, 即 Fe₃O₄ 的 A 位和 B 位及 Fe₃C 各一组 (表 1), Fe₃O₄ 和 Fe₃C 各约占总铁的 89% (A 位 30.13, B 位 58.87) 和 11%。以上分析表明, α-Fe、Fe₃O 和 Fe₃O_{4±δ} 均能分解 CO₂。

二 磁铁矿样品的化学组成及晶格常数分析

表 2 给出了 H₂ 还原不同时间下在空气和 N₂ 中放置 48 h 的样品的晶体常数和化学组成。组成 1 是根据化学分析测得的 Fe²⁺ / Fe_总 计算出的结果, 由于 HCl 溶解磁铁矿过程中 α-Fe 和 Fe₃O 也以 Fe²⁺ 形式存在, 故组成 1 不是 Fe₃O_{4±δ} 氧缺位程度的真实情况, 而反映的是样品还原成 α-Fe 和 Fe₃O 的程度。组成 2 是从化学分析测得的 Fe²⁺ 量中扣除 α-Fe 和 Fe₃O

的部分 Fe²⁺ (Mossbauer 谱测得的 α-Fe 和 Fe₃O 量) 后计算得到的, 它如实地反映出了 Fe₃O_{4±δ} 的氧缺位程度。实验中发现, 在 N₂ 中放置的样品, 其组成 2 与热失重分析测得的失重量计算出的化学组成相当^[4]。

表 2 在不同氢气还原时间下空气和 N_2 中放置 48 h 的磁铁矿样品的晶格常数和化学组成Table 2 Lattice Constants and Chemical Compositions of the Magnetite Rested in Air and N_2 Gas for 48 h under Different H_2 Reduction Times

magnetite sample	Air			N_2		
	lattice constant (nm)	chemical composition		lattice constant (nm)	chemical composition	
		1*	2**		1*	2**
before reduction	0.83910	$Fe_3O_{4-0.201}$	$Fe_3O_{4+0.119}$			
reduction 40min	0.83930	$Fe_3O_{4-0.311}$	$Fe_3O_{4+0.114}$	0.84102	$Fe_3O_{4-0.332}$	$Fe_3O_{4-0.132}$
reduction 80min	0.83952	$Fe_3O_{4-0.452}$	$Fe_3O_{4+0.108}$	0.84325	$Fe_3O_{4-0.558}$	$Fe_3O_{4-0.175}$
reduction 120min	0.83955	$Fe_3O_{4-0.663}$	$Fe_3O_{4+0.106}$	0.84346	$Fe_3O_{4-0.750}$	$Fe_3O_{4-0.178}$
reduction 180min	0.83958	$Fe_3O_{4-0.852}$	$Fe_3O_{4+0.106}$	0.84350	$Fe_3O_{4-0.982}$	$Fe_3O_{4-0.178}$
after reaction	0.83906	$Fe_3O_{4+0.113}$	$Fe_3O_{4+0.121}$	0.83968	$Fe_3O_{4-0.05}$	Fe_3O_4

原始样品组成为 $Fe_3O_{4+0.119}$ (表 2), 显然氧是过量的。还原 80 min 时, 组成 2 为 $Fe_3O_{4-0.175}$, δ 值由 0.119 变为 -0.175, 说明 H_2 主要用于使 $Fe_3O_{4+0.119}$ 产生氧缺位。进一步增加还原时间, δ 值基本上不再变化, $Fe_3O_{4-\delta}$ 最大氧缺位程度为 $\delta = -0.178$, 氧缺位程度再大, 由于晶格膨胀, 将导致 $Fe_3O_{4-0.178}$ 分解, 故 $Fe_3O_{4-\delta}$ 的氧缺位是有一定限度的。对于结构和组成元素相同的化合物 (如 $Fe_3O_{4\pm\delta}$ 均具有尖晶石结构), 氧的缺位必然引起晶格缺陷, 导致晶格膨胀, 晶格常数增大。氧缺位程度越大, 晶格常数越大。 N_2 气中放置的样品, H_2 还原 80 min 前晶格常数变化很大, 由还原前的 0.83910 nm 变为 0.84325 nm, 比化学计量的 Fe_3O_4 的 0.83967 nm 大^[4]。再增大还原时间, 晶格常数几乎不再变化, 与氧缺位程度变化一致。由于 $\alpha-Fe$ 和 FeO 对组成 1 存在影响, 在 $Fe_3O_{4-\delta}$ 完全还原为 $\alpha-Fe$ 之前, δ 值是随还原时间的增加而增大的, 且始终比组成 2 大。

空气中放置的样品, 晶格常数和组成 1 中的 δ 均比 N_2 中放置的样品为小, 且组成 2 中 δ 为正值 (表 2), 表明空气中放置后磁铁矿的氧是过量的, 可能是空气中的氧填补了氧缺位, 且粒度 < 1 μm 的 Fe_3O_4 充分氧化造成的。因此 $Fe_3O_{4-\delta}$ 在空气中是不稳定的, 只能存在于惰性气体中。

$Fe_3O_{4-\delta}$ 分解 CO_2 后保存于 N_2 中的样品的晶格常数为 0.83968 nm, 与化学计量的 Fe_3O_4 (0.83967 nm) 接近, 说明 $Fe_3O_{4-\delta}$ 捕获了 CO_2 中的 O^{2-} 而变成了 Fe_3O_4 。而空气中保存的样品晶格常数为 0.83906 nm, 氧过量 0.121。反应后在 N_2 和空气中的样品, 组成 1 与组成 2 均很接

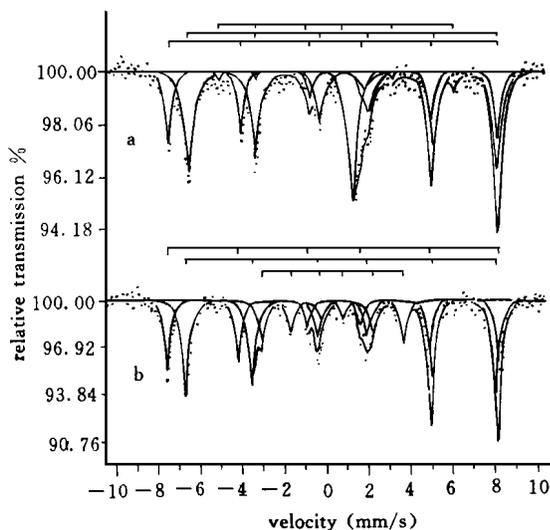


图 2 磁铁矿样品的 Mössbauer 谱

Fig. 2 Mössbauer spectra of magnetite

a before reduction; b after reaction

近, δ 值差别较小, 这是由于反应后 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3O_4 几乎消失之故。可见 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 均是 CO₂ 分解的活性相。

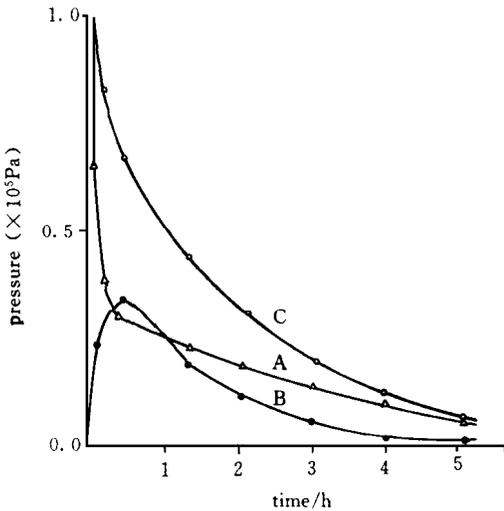


图 3 在还原前磁铁矿上 623 K 下反应时 CO₂ (A)、CO (B) 和内压力 (C) 与时间的关系曲线

Fig. 3 Decrease in P_{CO_2} (A), P_{CO} (B) and inner pressure (C) as a function of time for the reaction between CO₂ and magnetite (before reduction) at 623 K

三. CO₂ 分解活性及其与 H₂ 还原时间的关系

图 3 曲线 A、B 为原始磁铁矿上 CO₂ 和 CO 分压随时间的变化规律。在前 30 min 内 CO₂ 分压下降极快(仅剩下约 30% 的 CO₂), 之后变缓, 5 h 后剩余量约为 15%。CO 在 30 min 时达极大值 35%, 之后减少, 5 h 时约为 1%。反应过程中内总压力不断减小, 最后变成真空, CO 与 CO₂ 分压之和与内压力相当, 气相色谱也仅检测到了 CO 和 CO₂ 两种气体, 说明内部气体是由 CO 和 CO₂ 组成的。从表 3 可知, 随着 H₂ 还原时间的增加, 磁铁矿氧缺位程度增大, 在 623 K 下 95% 的 0.5 L CO₂ 转化成 C 的时间越短, 原始样品需 5 h, 还原 180 min 的样品只需 20 min, 而且每克磁铁矿样品失活前所分解的 CO₂ 量(即单位磁铁矿分解能力)也随还原时间增加而增大。以上分析表明, 反应初期有部分 CO₂ 转化成 CO, 但最终又都转化成了 C, 氧被以 O²⁻ 形式转移给了磁铁矿, 填补了 Fe₃O₄ 的氧缺位和使 $\alpha\text{-Fe}$ 、Fe₃O₄ 氧化。C 的元素分析表明, 磁铁矿表面上沉积的炭略小

于反应体系内的 C 量(初始 CO₂ 中的 C 量), 这是由于反应中有一部分活性的 C 与 $\alpha\text{-Fe}$ 作用生成了 Fe₃C, 如果把元素分析测得的炭量加上 Mossbauer 谱测得的 Fe₃C 量, 则正好与初始 CO₂ 中的 C 量相当, 表明反应后体系变成真空, 不是由无 CO₂ 或 CO 被吸附引起的。

表 3 不同 H₂ 还原时间的样品上 CO₂ 的分解活性

Table 3 Decomposition Activity of CO₂ on the Magnetite Sample at Different H₂ Reduction Time

reduction time (min)	0	40	80	120	180
decomposition time*	5h	2h	1h	40 min	20 min

* This is the time necessary for decomposing 95% of the initial CO₂(0.5 L).

因此, 磁铁矿样品缺氧程度越大, 分解 CO₂ 的能力越强。实验发现, H₂ 还原时间越长的样品, 反应期间生成的 CO 量越少。原始样品 CO 极大值为 35%, 还原 3 h 的样品, CO 极大值约为 5%。这可能是由于还原时间较长的样品活性很高, 作为反应中间体的 CO, 很快又进一步转化为 C, 以至于检测的 CO 量较少。

四. 结 论

CO₂ 在氧缺位磁铁矿上几乎 100% 地转化为 C。H₂ 还原磁铁矿时间越长, 磁铁矿缺氧程度越大, 分解 CO₂ 的活性越高, 分解量越大。反应后磁铁矿转化为化学计量的磁铁矿 Fe₃O₄ 和少量的 Fe₃C。 $\alpha\text{-Fe}$ 、Fe₃O₄ 和氧缺位的 Fe₃O₄ 是 CO₂ 分解成 C 的活性物质。

参 考 文 献

- [1] Sacco, A. , Reid, R. C. , *Carbon*, **17**, 459(1979).
[2] Lee, M. , Lee, J. , Chang, C. , *J. Chem. Eng. Jpn* , **23**, 130(1990).
[3] Kodama, T. , Tominaga, K. , Tabata, M. , Yosida, T. , Tamaura, Y. , *J. Am. Ceram. Soc* , **75** (5), 1287(1992).
[4] Tamaura, Y. , Tabata, M. , *Nature*, **346**, 255(1990).
[5] Tabata, M. , Nishida, Y. , Kodama, T. et al, *J. Mater. Sci* , **28**, 971(1993).
[6] Akanuma, K. , Nishizawa, T. , Kodama, T. et al, *J. Mater. Sci* , **28**, 860(1993).
[7] Jette, E. R. , Foote, F. , *J. Chem. Phys* , **1**, 29(1933).
[8] Katsura, T. , Tamaura, Y. , *Bull. Chem. Soc. Jpn* , **52**, 92(1979).

STUDIES ON THE CONVERSION OF CARBON DIOXIDE INTO CARBON OVER THE OXYGEN-DEFICIENT MAGNETITE

Zhang Chunlei Wu Tonghao Yang Hongmao Jiang Yuqi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Peng Shaoyi

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences Shanxi, Taiyuan 030001)

A cation-deficient magnetite ($\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$, $0 < \delta < 1$) was prepared at high temperature 923 K by decomposing FeC_2O_4 and then transformed into an oxygen-deficient magnetite ($\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$, $0 < \delta < 1$) through H_2 reduction. The activity of decomposing carbon dioxide into carbon with oxygen-deficient magnetite was studied at temperature 623 K. It is found that carbon dioxide can be nearly completely (100%) transformed into carbon and the oxygen in carbon dioxide is captured in the form of O^{2-} by the magnetite. As a result of reaction, the oxygen-deficient magnetite is converted to the stoichiometric Fe_3O_4 . The results of XRD, Mossbauer spectra, thermal and chemical analyses show that the longer the time that cation-deficient magnetite is reduced by H_2 is, the higher the oxygen-deficiency degree of magnetite and the activity of its decomposing carbon dioxide are. $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3O and $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ ($0 < \delta < 1$) are all the active phases of decomposing carbon dioxide.

Keywords: conversion of carbon dioxide oxygen-deficiency magnetite carbon