

铁酸盐 MFe_2O_4 的氢气还原热失重分析和氧缺位铁酸盐

$MFe_2O_{4-\delta}$ 的制备条件

张春雷^{a,b} 李 爽^a 余加祐^b 徐 静^b 吴通好^a 张密林^a 彭少逸^c

(^a 吉林大学化学系, 长春 130023)

(^b 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

(^c 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

使用程序升温(298-843K)和等温(523K、573K和623K)热失重分析研究了多种方法制备的尖晶石结构铁酸盐 MFe_2O_4 ($M=Fe, Mn, Co, Ni$) 的还原行为, 讨论了铁酸盐的制备方法、粒径和比表面积对其还原性能的影响。根据程序升温过程中和等温还原下铁酸盐的失重量分别定量地测定了其活化速度和失氧速度, 得出了制备氧缺位铁酸盐 $MFe_2O_{4-\delta}$ ($0 < \delta \leq 1$) 的最佳温度和时间。

关键词: 铁酸盐 氧缺位 热失重 还原
分类号: O611.66

氢气
制备 催化剂

尖晶石结构铁酸盐 MFe_2O_4 的制备、性质和应用的研究已相当广泛, 它是人们早已熟知的工业上实际应用的合成氨、F-T 合成及水煤气变换反应催化剂, 也是乙苯和丁烯脱氢及氧化脱氢的优良催化剂^[1-3]。但是有关氧缺位铁酸盐 $MFe_2O_{4-\delta}$ ($\delta > 0$) 的制备和性质的研究却很少见报道。最近, 我们已报道了氧缺位磁铁矿 $Fe_3O_{4-\delta}$ 对 CO_2 转化成 C^{1-8} 和 H_2O 还原成 H_2 ^[4] 具有高的活性和选择性, 氧缺位的 $Fe_3O_{4-\delta}$ 是活性相, 为此, 研究铁酸盐 MFe_2O_4 的还原行为和找出 MFe_2O_4 的制备条件是非常重要的。

我们采用热失重分析从还原过程中铁酸盐的初始还原活化温度和重量变换情况来研究其还原性能, 并根据程序升温过程中失重温区内的重量损失定量地测定了活化速度和依据等温还原下的失重量测定了其失氧速度。在考查不同温度下失氧速度的基础上给出了制备氧缺位 $MFe_2O_{4-\delta}$ 的最佳条件。

1 实验部分

1.1 铁酸盐的制备

水热空气氧化法^[5]: 把 1 L 0.24 mol/L 的 MSO_4 ($M=Fe, Mn, Co, Ni$) 和 1 L 0.48 mol/L 的 $FeSO_4$ 溶液加入容积为 3 L 的烧瓶中, 通 N_2 鼓泡吹赶溶解的 O_2 和 CO_2 。快速升温至 358K, 加入

收稿日期: 1998-01-18。 收修改稿日期: 1998-07-28。

国家自然科学基金资助课题(No. 29703002)。

通讯联系人。

第一作者: 张春雷, 男, 29岁, 副教授, 研究方向: 多相催化及 C_1 化学。

1 L), $4.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 待温度恒定后, 换 N_2 为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的空气鼓泡氧化 20 h。产物经抽滤, 再依次经醋酸缓冲液、蒸馏水和丙酮洗涤, 于 323 K 下 N_2 流中干燥得 MFe_2O_4 -II。

超临界流体干燥法^[1]: 往 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入过量氨水并老化 2 h, 抽滤, 用无水乙醇洗掉凝胶中的水。将凝胶装入高压釜中, 加入无水乙醇, 密封后以 $80 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至超临界温度 ($T_c = 516 \text{ K}$) 以上, 约 533 K 恒温 0.5 h。缓缓放出乙醇, 用高纯 N_2 吹扫至室温, 得 Fe_3O_4 -II。

草酸亚铁和草酸铁分解法: 把草酸亚铁 ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和草酸铁 [$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] 分别装入石英管中于 473 K 下真空干燥后, 在 N_2 吹扫下缓慢升至 923 K 并焙烧 10 h, 冷至室温分别得到 Fe_3O_4 -IV 和 Fe_3O_4 -V。

1.2 铁酸盐的表征

X-射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku D/MAX-rA 型转靶 X 射线衍射仪上以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源进行, 物相分析扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 平均粒径用小角 X-射线散射法测定。样品的粒径和形貌是把样品用丙酮处理再经超声波分散后在 Hitachi H-8100 型扫描电子显微镜上测定。比表面积用 ASAP-2000 型自动物理吸附仪测定 N_2 吸附等温线, 再经 BET 公式计算求得。

1.3 热失重分析

热失重 (TG) 分析在 PERKIN-ELMER TGA7 型分析仪上进行, 样品用量为 100 mg。 H_2 还原的程序升温热失重分析在 H_2 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 下以 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率从室温升至 843 K 测定, 从失重曲线上求得铁酸盐晶格氧被 H_2 抓走的初始温度, 并根据失重量求活化速度; H_2 还原的等温热重分析是在 H_2 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 下分别于 523 K、573 K 和 623 K 下进行定温还原测定, 并从失重曲线的切线斜率求失氧速度。在铁酸盐的还原实验中 H_2 流量相同。

2 结果与讨论

2.1 铁酸盐的物相、粒径及比表面积分析

图 1 给出了铁酸盐样品的 XRD 谱, 显然, Fe_3O_4 -IV 的 XRD 谱中除了较强的尖晶石化合物的特征峰外, 还出现了较弱的 FeO 和 α -Fe 的特征峰, 而其余样品的 XRD 谱中仅出现了尖晶石物质的特征峰。这表明 Fe_3O_4 -IV 中含有少量的 FeO 和 α -Fe 杂相, 但其主体仍为尖晶石型化合物, 其余样品均为纯相的尖晶石结构铁酸盐。

铁酸盐样品的平均粒径和比表面积由表 1 列出。可见, 水热空气氧化法制得的 MFe_2O_4 -II 系列样品的平均粒径和比表面积分别在 $108 \sim 130 \text{ nm}$ 和 $17.5 \pm 1.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 均很接近, 而用不同方法制得的 Fe_2O_3 -i 系列样品的平均粒径和比表面积却相差甚远, 按 Fe_2O_3 -i ($i = \text{IV}, \text{II}, \text{I}, \text{V}$) 顺序, 粒径减少, 比表面积增大。

2.2 H_2 还原的程序升温热重分析

图 2 和图 3 给出了铁酸盐 MFe_2O_4 的变温还原热重 (TG) 曲线, 相应的初始还原活化温度 T_1 、平台起始温度 T_2 及还原终止温度 T_3 , 各阶段的相对失重量 $\Delta\omega/\omega_0$ 及单位质量相对活化速率 v 均列于表 1 中。大家知道, 初始还原活化温度 T_1 反映的是原始样品表面能量的高低及还原稳定性强弱。平台温度 T_2 (出现平台的样品, T_2 时用 XRD 检测物相发现, 已基本上由 MFe_2O_4 转变成了 MO-FeO 固溶体) 的高低反映了原始样品及固溶体的还原稳定性, 而相对失重量及失重速率则分别反映了不同温区失氧量的大小和失氧的快慢。由图 2 和表 1 可知, 按 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 < \text{Mn-}$

$Fe_3O_4 < CoFe_2O_4 < Fe_2O_3$ 顺序, T_i 和 T_f 增高, 而 T_r 则降低。除 Fe_3O_4 不生成固溶体而没有出现平台外, 在 T_r 温度段相对失重量 $\Delta w_{rel}/w_0$ 按 $NiFe_2O_4 < MnFe_2O_4 < CoFe_2O_4$ 顺序增大, 而单位质量的相对失重速率 v_r 则按该顺序减小。

物质表面能量的高低除与组成元素自身性质有关外, 还与该物质的表面状态——表面积及界面原子多少等有关^[1], 后者又主要取决于其表面性质如比表面积和晶粒度、表面缺陷等。因此要研究 M^{2+} 性质对 MFe_2O_4 还原性能的影响, 必须排除表面因素的干扰。对于用水热空气氧化法制备的 MFe_2O_4 系列样品, 比表面积和晶体粒度均很接近, 故样品表面性质的影响是可以忽略的, 因此 TG 参数的变化反映了第二组分 M^{2+} 性质对 MFe_2O_4 还原性能的影响。按 $M^{2+} = Ni, Mn, Co$ 顺序 MFe_2O_4 表面能量减小, 还原至固溶体 $MO-FeO$ 所需的活化能增大, MFe_2O_4 的还原稳定性增强, 还原时失氧速率减小, 而还原至 Fe^{2+} 中间物相的深度增大, 亦即 $MO-FeO$ 固溶体中 Fe^{2+} 含量增大。

Fe^{2+} 含量的高低将直接影响 $MO-FeO$ 固溶体的还原稳定性及其进一步还原为 $\alpha-Fe$ 的温度和速度, 使得 $MO-FeO$ 的终止还原温度 T_r 及相对失重速率 v_{ar} 随 Fe^{2+} 含量按 Co, Mn, Ni 增大的顺序分别降低和增大, 显然固溶体 $MO-FeO$ 的稳定性按 Co, Mn, Ni 顺序增强。根据各样品相对失重量的总量 $(\Delta w_{ar} + \Delta w_{ar})/w_0$, 还可以判断 MFe_2O_4 还原至 $\alpha-Fe$ 的深度, 对于化学计量的 MFe_2O_4 还原为 MO 和 $\alpha-Fe$ 时的失重量理论值按 Ni, Mn, Co 顺序分别为 20.48%, 20.81% 和 20.46%, 而我们测得分别为 21.20%, 19.82% 和 21.34%, 显然除 $MnFe_2O_4$ 的铁物相可能还有少量没被彻底还原外, $NiFe_2O_4$ 和 $CoFe_2O_4$ 的铁物相均被还原成了 $\alpha-Fe$, 且有少量的 NiO 和 CoO 也被还原成了单质 Ni 和 Co , TG 实验后样品的 XRD 分析检测到的物相与这一结果完全吻合。

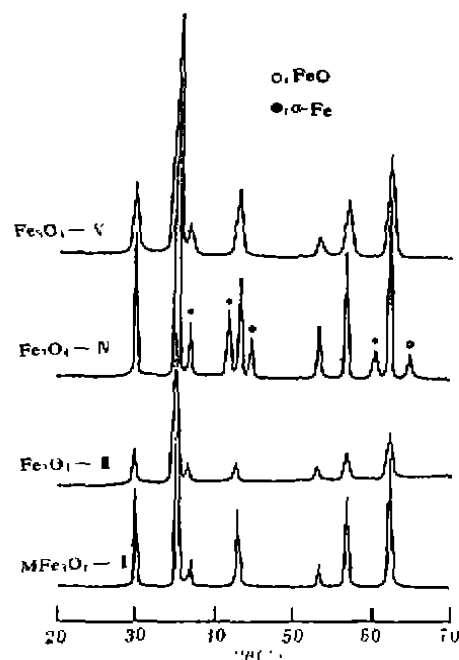


图1 铁酸盐 MFe_2O_4 ($M = Fe, Mn, Co, Ni$) 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of ferrites MFe_2O_4 ($M = Fe, Mn, Co, Ni$)

表1 铁酸盐的平均粒径、比表面积及程序升温还原的热重结果

Table 1 Mean Diameter of Particles (d), Surface Area (S_g) and TG Results of Programme Temperature Reduction of Ferrite

sample	d /nm	S_g /(m ² /g)	T_i /K	T_o /K	T_r /K	$\Delta w_{ar}/w_0$ /%	$\Delta w_{ar}/w_0$ /%	v_{ar} /($\cdot 10^{-3}K^{-1}$)	v_{ar} /($\cdot 10^{-3}K^{-1}$)
$MnFe_2O_4$ I	126.4	16.8	640	697	792	6.62	13.20	1.16	1.39
$CoFe_2O_4$ I	118.6	16.4	646	712	776	6.80	14.54	1.03	2.27
$NiFe_2O_4$ I	116.8	17.2	623	663	817	5.84	15.36	1.16	1.00
Fe_3O_4 I	108.8	18.5	648	—	768	—	27.05	—	2.25
Fe_3O_4 II	28.5	25.4	605	—	725	—	27.45	—	2.30
Fe_3O_4 N	135.0	1.5	611	—	753	—	26.78	—	1.89
Fe_3O_4 V	8.5	41.6	598	—	697	—	27.64	—	2.77

前面讲到了样品表面性质对还原性能的影响,那么粒径和比表面积是怎样影响的呢?图3为不同方法制备的 Fe_3O_4 系列样品的TG曲线。显然, T_i 和 T_f 均按 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-V}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ 顺序升高。由于 FeO 的热力学不稳定性导致还原过程中不生成 FeO 中间物相,在TG曲线上不出现平台,还原至 T_f 后XRD检测表明 Fe_3O_4 已完全还原成了 $\alpha\text{-Fe}$,故在整个还原温区 $T_i(=T_f)$ 几个样品的相对失重量基本上相等($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ 由于含有 FeO 及 $\alpha\text{-Fe}$ 杂相,失重量稍低)。但是 Fe_3O_4 系列样品失重的快慢却截然不同,按 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-V}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-II}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-I}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ 顺序减小。除 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ 外,其余样品的 T_i 和 T_f 均随样品粒径减小和比表面积增大而降低,而 r_{ir} 则随样品粒度减小、比表面积增大而增大。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ 样品虽然平均粒径最大,但由于其含有杂相,导致其表面缺陷较多,电子显微镜测定表明为非晶态物质,而其余三个样品结晶度较好,晶体生长完美,且粒度分布较均匀,因此 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-N}$ 在较低温度下就开始被还原,而在较高温度下才能还原完全,导致还原速度较小。

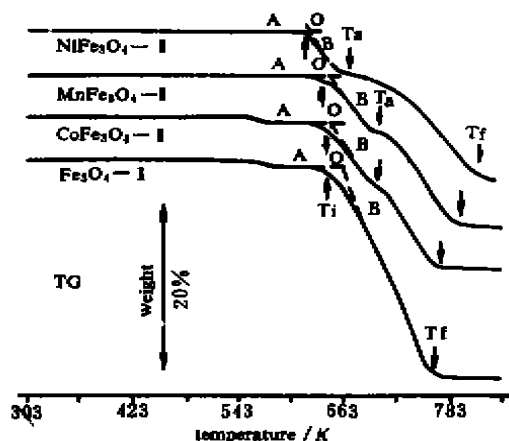


图2 $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-I}$ 的程序升温还原 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of programme temperature reduction of MFe_2O_4

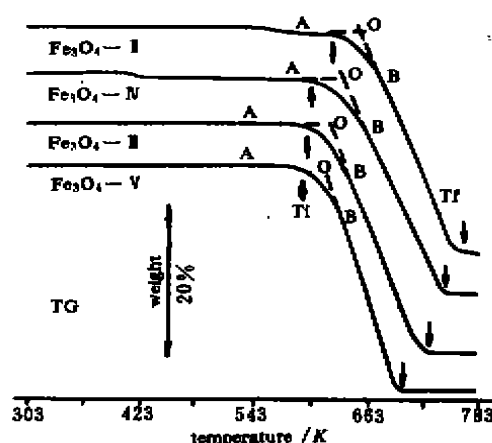


图3 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-i}$ 的程序升温还原 TG 曲线

Fig. 3 TG curve of programme temperature reduction of $\text{Fe}_3\text{O}_{4-i}$

综上所述,铁酸盐 MFe_2O_4 的初始活化温度按Ni、Mn、Co、Fe顺序增高,还原稳定性增强,生成固溶体 MQ-FeO 的能力减弱,固溶体的稳定性减弱及其进一步还原为 $\alpha\text{-Fe}$ 的能力增强,因此第二金属组分 M^{2+} ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Mn 、 Co)的加入对还原过程中的中间体 Fe^{3+} 起到了稳定作用,抑制了 Fe^{2+} 的还原,要得到氧缺位的 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$,则最高还原温度不能超过 T_i 。

在程序升温还原的初期(T_i 附近),虽然 H_2 夺走了部分晶格 O^{2-} ,要导致晶体表面原子发生重组,即产生氧空穴或发生价态变化,但此时并不会造成晶体结构的较大变化,对 MFe_2O_4 就是不会破坏其尖晶石结构, H_2 仅仅是使 MFe_2O_4 转变成 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$,产生氧缺位时还原速度较低,即相当于图2和图3的TG曲线上起始失重点至拐点B间的AB段。 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 氧缺位达到一定程度(极大值 δ 后)必然分解为 MO-FeO ,此时重量急剧变化而出现拐点B。XRD检测物相发现,B点之后尖晶石物相 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的衍射峰急剧减弱,并新生成 MO-FeO 或者 $\alpha\text{-Fe}$ (对 Fe_3O_4 而言)。可见拐点B处氧缺位 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的 δ 达到极大值,之后 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 将发生分解。但是在制备氧缺位 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的具体操作过程中,利用改变温度来制备显然是不方便的,需要确定一个最佳温

度范围后利用改变时间来制备。

2.3 H_2 还原的等温热重分析

图4给出了573K下等温还原 MFe_2O_4 过程中重量随时间的变化关系。显然失重曲线呈近似线性下降的趋势。 Fe_3O_4-IV 在还原的初始阶段快速失重主要是由于杂相 FeO 转变成 $\alpha-Fe$ 所致, 而 Fe_3O_4-I 和 $CoFe_2O_4-I$ 还原初期的快速失重则是样品中含有的 $\gamma-Fe_2O_3$ 还原成 Fe_3O_4 所致^[10]。快速失重发生后, 各样品随还原时间的增长重量线性减少。在523K和623K下等温还原的失重曲线与573K类似。

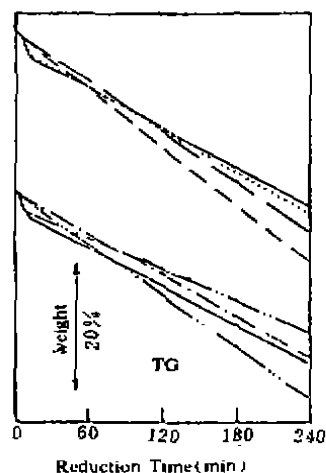
根据单位时间内 MFe_2O_4 的失重量, 即失重曲线的斜率求得的失晶格氧速度 ΔO^{2-} (活化速度) 列于表2中。从表可知, 在还原温度低于573K下, 各样品的活化速度按 $Fe_3O_4-II < CoFe_2O_4-II < MnFe_2O_4-I < NiFe_2O_4-I$ 和 $Fe_3O_4-IV < Fe_3O_4-II < Fe_3O_4-III < MFe_2O_{4-x}$ 顺序增大, 但是如果还原温度较高如在623K下, 则活化速度按 $CoFe_2O_4-II < MnFe_2O_4-II < NiFe_2O_4-I < Fe_3O_4-II$ 和 $Fe_3O_4-III < Fe_3O_4-V < Fe_3O_4-I < Fe_3O_4-IV$ 顺序递增, 这是由于这些铁酸盐样品的还原活化能按 $Fe_3O_4-V < Fe_3O_4-III < Fe_3O_4-II < Fe_3O_4-IV$ 和 $NiFe_2O_4-I < MnFe_2O_4-I < CoFe_2O_4-I < Fe_3O_4-II$ 顺序增大所致。在较低温度下活化速度 ΔO^{2-} 与活化能 E_a 呈反变关系, 即活化能低的活化速度较大, 而在较高温度下则是活化能高的活化速度大。

表2 在523K、573K和623K下 H_2 还原 MFe_2O_4 的活化速度和活化能

Table 2 Activation Velocity ($-\Delta O^{2-}$) and Energy (E_a) of Reduction of MFe_2O_4 by H_2 at 523K, 573K and 623K

sample	$\Delta O^{2-} / (\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$			$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	523K	573K	623K	
$NiFe_2O_4-I$	18.36×10^{-8}	3.51×10^{-6}	3.89×10^{-1}	261.81
$MnFe_2O_4-I$	10.67×10^{-8}	3.02×10^{-6}	3.45×10^{-1}	281.34
$CoFe_2O_4-I$	7.21×10^{-8}	2.44×10^{-6}	3.24×10^{-1}	290.24
Fe_3O_4-II	4.22×10^{-8}	2.25×10^{-6}	4.40×10^{-1}	312.90
Fe_3O_4-III	7.88×10^{-8}	2.55×10^{-6}	3.26×10^{-1}	288.01
Fe_3O_4-IV	2.36×10^{-8}	1.85×10^{-6}	4.98×10^{-1}	322.10
Fe_3O_4-V	12.42×10^{-8}	3.15×10^{-6}	3.28×10^{-1}	275.87

由表2还可以看到, 在523K下 H_2 还原铁酸盐的速度很小, 活化速度为 10^{-8} 量级, 显然不能有效地活化铁酸盐; 当温度提高到573K时, 铁酸盐的活化速度提高了190~780倍, 活化速度为 10^{-6} 量级; 进一步提高至623K, 则活化速度将再提高80~270倍, 活化速度达 10^{-1} 量级。将各温度下 MFe_2O_4 的活化速度换算成质量百分率为: 523K时 $\Delta O^{2-} = 3.77 \sim 29.41 \times 10^{-8} \% \text{ min}^{-1}$, 573K时 $\Delta O^{2-} = 2.96 \sim 5.62 \times 10^{-6} \% \text{ min}^{-1}$, 623K时 $\Delta O^{2-} = 4.62 \sim 7.97 \times 10^{-1} \% \text{ min}^{-1}$ 。对于化学计量的 MFe_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) 完全还原为固溶体 $MO-FeO$ 和完全还原为 $MO + \alpha-Fe$ 的失重量理论上分别约为6.85%和20.70%, 而 Fe_3O_4 完全还原为 $\alpha-Fe$ 失重量约为



---: $NiFe_2O_4-I$ ---: $MnFe_2O_4-I$
: $CoFe_2O_4-I$ ---: Fe_3O_4-I
 - - - - : Fe_3O_4-II - - - - : Fe_3O_4-III
 - - - - : Fe_3O_4-IV - - - - : Fe_3O_4-V

图4 573K下 H_2 还原 MFe_2O_4 过程中重量与时间的关系曲线

Fig. 4 Relative curves between the weight and time of reduced MFe_2O_4 by H_2 at 573K

27.64%,因此在523K下要将 MFe_2O_4 还原成 MO-FeO 需要数年时间,还原成 $\alpha\text{-Fe}$ 将更长,显然不现实,亦即在该温度下不能有效地活化 MFe_2O_4 ;而在573K下将 MFe_2O_4 还原成固溶体仅需20~38 h,完全还原成 $\text{MO}+\alpha\text{-Fe}$ 则需长达61~120 h, Fe_3O_4 还原成 $\alpha\text{-Fe}$ 至少得82 h,在623K下还原成固溶体,只要8.6~15 min,还原至 $\text{MO}+\text{FeO}$ 也仅需25.8~44.5 min, Fe_3O_4 彻底还原亦不超过60 min。以上分析表明,对于制备氧缺位铁酸盐 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$,选定还原活化温度为523K和623K均是不合适的,前者活化速度太小,达不到有效活化的目的,而后者活化速度又太大,很快就分解成了固溶体 MO-FeO 或 $\alpha\text{-Fe}$,也不能生成有效的氧缺位,显然只有573K是合适的。

氧缺位 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ ($\delta>0$)是在保持尖晶石结构不破坏的前提下使 MFe_2O_4 的晶格缺氧,因此 $0<\delta<1$ 。当 $\delta=1$ 时 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 就完全转相成了固溶体 MO-FeO , $\delta>1$ 时将有 $\alpha\text{-Fe}$ 生成。事实上在 $\delta<1$ 时就已有部分 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 承受不了晶格的剧烈缺位而分解成 MO-FeO ,故 $0<\delta<1$ 这个范围也超过了氧缺位铁酸盐的最大缺位界限。不过可以肯定 δ 最大的 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 是在 MO-FeO 之前产生的,在选用还原温度为573K下还原时间不能超过20 h。至此,可以得出制备氧缺位 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的最佳还原温度在573K附近,而生成最大氧缺位的还原时间不超过20 h。在573K下还原时制备最大氧缺位 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ 的确切时间还有待于进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Fischer F., Tropsch H. *Brennst. Chem.*, 1923, 4, 276.
- [2] LI Xian-Guo(李先国), ZHONG Bian(钟 炳), PENG Shao-Yi(彭少逸) *Ranliao Huaxue Xuebao (J. Fuel Chem. Tech.)* 1998, 21, 113.
- [3] Hirano T. *Appl. Catal.*, 1988, 26, 65.
- [4] Zhang C., Wu T., Peng S. et al *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 44, 194.
- [5] Zhang C., Wu T., Peng S. et al *Chinese Science bulletin*, 1998, 41, 744.
- [6] ZHANG Chun-Lei(张春雷), WU Tong-Hao(吴通好), PENG Shao-Yi(彭少逸), et al *Wan Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)* 1996, 12, 61.
- [7] Zhang C., Wu T., Peng S. et al *Science in China (Series B)*, 1998, 39, 95.
- [8] Tewari P.H., Hunt A.J. *US Patent*, 4610863, 1986-03-11.
- [9] Tang Z. X. et al *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67, 3602.
- [10] ZHANG Chun-Lei(张春雷), WU Tong-Hao(吴通好), PENG Shao-Yi(彭少逸) *Ranliao Huaxue Xuebao (J. Fuel Chem. Tech.)* 1998, 24, 25.

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF FERRITE MFe_2O_4 WITH HYDROGEN REDUCTION AND PREPARATION CONDITION OF OXYGEN-DEFICIENT $MFe_2O_{4-\delta}$

ZHANG Chun-Lei^{a,b} LI Shuang^a YU Jia-You^a

XU Jing^c WU Tong-Hao^a ZHANG Mi-Lin^a PENG Shao-Yi^c

(^aDepartment of Jilin University, Changchun 130023)

(^bState Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Science, Dalian 116023)

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

Reduction Behavior of ferrite MFe_2O_4 ($M = Fe, Mn, Co, Ni$) with spinel structure prepared by various methods were studied by non-isothermal reduction (298–843K) and isothermal reduction thermal weight loss analysis. The effect of the preparation methods, the particle size and the specific surface area on the reduction behavior were also discussed. The velocity of activating and oxygen-loss were measured quantitatively according to the weight loss of ferrite during the process of non-isothermal and isothermal reduction. The optimum temperature and time of preparation of ferrite MFe_2O_4 ($0 < \delta < 1$) were obtained.

Keywords: ferrite oxygen-deficient TGA reduction