

文章编号: 1007-8827(2007)02-0177-06

在氧化铁表面沉积热解炭及其气化与还原

吴文军^{1,2}, 朱永平², 张伟刚²

(1. 中国科学院 研究生院, 北京 100049; 2. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 采用流动反应器研究了丙烯热解和在铁黄颗粒表面生成热解炭的化学热力学以及化学气相沉积 (CVD) 过程。发现在 600℃ 之前丙烯热解发生的化学气相沉积基本为表面反应过程; 在热解炭沉积过程中铁黄颗粒的比表面积迅速减少, 同时由于脱去水分而发生失重; 随着温度的升高, Fe_2O_3 逐渐被还原为 Fe_3O_4 和 FeO , 在 800℃ 以上 Fe_2O_3 完全被还原为 Fe_3C 。在化学气相沉积过程中, 500℃ 以前铁黄可以保持大长径比形貌, 在 600℃ ~ 700℃ 之间则生长径比较小的哑铃型颗粒。非球形氧化铁颗粒在氢气还原过程中能够保持原有形状, 同时被还原成为单质铁。上述化学气相沉积和气化过程可以用于制备热解炭包覆的或者纯净的非球形铁颗粒材料。

关键词: 化学气相沉积; 热解炭包覆; 氧化铁; 铁

中图分类号: TQ 127.1⁺1

文献标识码: A

1 前言

单质铁粉已经较大规模用作微波吸收涂层的添加剂, 或者作为热激活固体电解质动力电池 (热电池) 的发热源等, 而高效吸波剂和快速燃烧发热用铁粉需要有很小的粒径 (1 μm 以下), 由此获得大比表面积, 以提高活性^[1]。研究发现: 与球形颗粒相比, 针状或者分枝型超细铁颗粒在上述用途中, 具有更好的吸波性能或者更快的燃烧速度^[1,2]。超细针状铁粉一般由化学转化法制备, 例如采用 CO 或者 H₂ 等把铁黄针状晶体 ($\beta\text{-FeOOH}$) 还原成单质铁。但在热还原过程中由于 $\beta\text{-FeOOH}$ 发生相变, 在 500℃ 以上生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的同时转变成球形颗粒, 降低了所制备粉体材料的性能^[3-5]。为制得超细的针状铁粉需要采用高熔点陶瓷涂层作为表面稳定剂, 如 SiO_2 等^[6,7]。作为空间动力热电池有效发热源的单质铁, 在其表面包覆 SiO_2 后可阻止氧气与铁的化学反应, 但因纳米铁颗粒表面的 SiO_2 难以通过酸洗去除, 因此不能作为长寿命空间动力热电池的热源材料。目前尚未发现制备高纯度纳米针状铁颗粒的公开报道。

本研究了热解炭在铁黄颗粒表面的沉积、还原和气化过程, 提出了采用热解炭化学气相沉积制备炭包覆氧化铁超细颗粒, 然后通过 CO 或 H₂ 还原气

化的新方法, 制备了炭包铁或者高纯度针状单质铁超细颗粒。

2 实验

2.1 FeOOH 的制备

采用 FeCl_3 碱法氧化法, 本实验室自制。 FeOOH 的长径比为 8~15, 颗粒直径 < 100 nm。

2.2 热解炭的化学气相沉积

将 FeOOH 平铺在瓷舟中置于水平电阻加热管式炉中, 在设定温度下通过流量计控制通入 5 kPa 丙烯和 95 kPa 氩气 (稀释气体), 保持一定时间后在氩气气氛下降温, 制得热解炭包覆氧化铁。

2.3 针状铁粉的制备

将热解炭包覆后的 FeOOH 平铺在瓷舟中置于水平电阻加热管式炉中, 在设定温度下, 通入 40 kPa 氢气和 60 kPa 氩气。

2.4 分析仪器

2.4.1 碳含量分析

EM IA-820V 超低碳硫分析仪。分析精度: $\leq 3 \times 10^{-7}$ 。

2.4.2 XRD 衍射结构分析

X'Pert PRD MPD 型高温 X 射线衍射仪。分析测试条件: Cu 靶、K α 射线、镍滤光片、管压 40 kV、管

收稿日期: 2006-11-29; 修回日期: 2007-05-10

基金项目: 中国科学院“百人计划”支持项目子课题, 中国科学院国防科技创新项目 (CXJJ-115)。

通讯作者: 张伟刚, 研究员。Tel: +86-10-62520135, Fax: +86-10-62659009, E-mail: wzhang@home.ipe.ac.cn

作者简介: 吴文军 (1981-), 男, 福建南平人, 硕士研究生, 学位论文: 热解炭的化学气相沉积研究。E-mail: ewanwu@163.com

流 30mA。

2.4.3 场发射扫描电子显微镜

仪器型号 Jeol JSM -6700F。二次电子像分辨率: 1.0 nm (15 kV)、2.2 nm (1 kV), 背散射电子像分辨率: 3.0 nm (15 kV, WD=8 mm), 放大倍数: 25~650 000, 加速电压: 0.5 kV ~ 30 kV, 束流: 10 A ~ 20 A, 数字图像采集系统分辨率: 1 280 × 1 024。

2.4.4 比表面分析

NOVA 4200e 比表面及孔隙度分析仪。测试范围: 比表面 $\geq 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.4.5 透射电子显微镜

仪器型号 Philips EM 400T。技术指标: 分辨率 2.04, 加速电压 120 kV, 样品倾角 $\pm 60^\circ$ 。

3 结果与讨论

3.1 化学热力学分析

Ellingham 自由能是比较不同物质热力学稳定性的常用判据^[8]。图 1 为丙烯 (C_3H_6), 甲烷 (CH_4), 石墨, 氢气和无定形碳 (C(A)) 五种物质在不同温度下的标准生成自由能 (Ellingham free energy)。

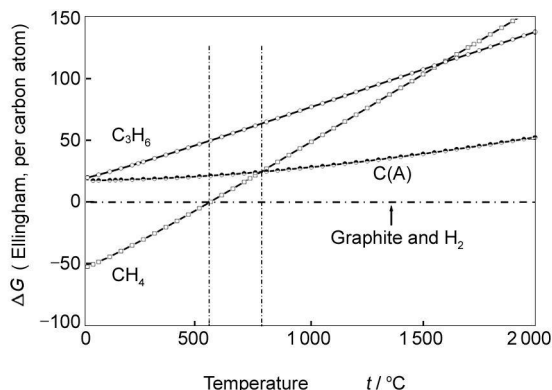


图 1 丙烯、甲烷、石墨和无定形碳在不同温度下的标准生成自由能

Fig 1 Ellingham free energies of C_3H_6 , CH_4 , graphite and amorphous carbon (C(A)) at various temperatures

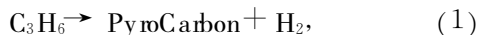
从图 1 可看出, 石墨和氢气的标准生成自由能为 0 (标准物质), C_3H_6 , CH_4 和 C(A) 的标准生成自由能均随温度升高而增大, 但各增幅不同。在 $\sim 550^\circ\text{C}$ 前, C_3H_6 的自由能大于石墨和 C(A) , CH_4 的自由能则为负值; 在 $550^\circ\text{C} \sim 775^\circ\text{C}$ 之间 CH_4 的自由能大于石墨成为正值, 但仍小于 C(A) 和 C_3H_6 ; 775°C 以上, C_3H_6 和 CH_4 的自由能大于石墨和 C

(A)。从热力学稳定性考虑, 可以认为:

(1) 550°C 之前, $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C(A)} \rightarrow \text{石墨} \rightarrow \text{CH}_4$ 的化学转变是可行的。

(2) $550^\circ\text{C} \sim 775^\circ\text{C}$ 之间, $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C(A)} \rightarrow \text{石墨}$, $\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C(A)} \rightarrow \text{CH}_4$, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{石墨}$ 三种化学转变均是可行的。

(3) 775°C 以上, 烃类气体将转化为固体炭 (石墨和 C(A)), 在低温化学气相沉积过程中, 一般难以生成石墨, 而热解炭是介于石墨和无定形碳之间的类石墨乱层结构炭材料, 其标准生成自由能高于石墨, 低于无定形碳。因此在 $550^\circ\text{C} \sim 775^\circ\text{C}$ 之间, 必然存在一个温度 $T_{\Delta G}$ (如 650°C), 在该温度下 C_3H_6 的自由能高于热解炭, 而 CH_4 的自由能则低于热解炭, 此时下面两个过程均可发生:



第 1 个反应为化学气相沉积, 第 2 个反应为热解炭的氢气气化。也就是说在 $T_{\Delta G}$ 温度以下, C_3H_6 热解生成的热解炭能够在该温度下氢气气化为 CH_4 。

(1)、(2) 过程亦可用于热解炭在氧化铁表面的沉积和气化。在 $T_{\Delta G}$ 以下, C_3H_6 均可能在 FeOOH 表面沉积热解炭, 选择合适的温度就可以发生化学气相沉积又不引起 FeOOH 的形貌发生大的变化, 生成热解炭包覆的氧化铁颗粒; 然后通过 CO 还原, 将炭包覆的氧化铁还原为铁, 生成炭包覆铁颗粒; 或通过氢气选择性还原和气化将氧化铁还原为单质铁或炭包覆单质铁。

上述热力学分析给出了一种生成非球形的炭包铁或单质铁超细颗粒可能性。采用现有热力学数据计算了不同 H_2/Fe 元素比与氧化铁组成的化学热力学平衡关系 (图 2)。考虑的热力学稳定物质包括: Fe , FeO , FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , H_2 , O_2 , H_2O 等。温度范围为 400°C , 600°C 和 800°C , 在图 2 化学热力学计算的结果中: 当 O/Fe 等于 1.5 时为 Fe_2O_3 , O/Fe 等于 1.33 时为 Fe_3O_4 , O/Fe 等于 1 时为 FeO , O/Fe 等于 0 时为单质 Fe 。因此, 在 800°C 时, 氢气将 Fe_2O_3 还原为单质铁的 H_2/Fe 比为 6; 在 600°C 时该比值等于 10; 而在 400°C 时, 氢气将 Fe_2O_3 还原为 FeO 的比例已经非常高。氢气还原一般采用流动气相法, 可以预计在 500°C 以上氢气将 Fe_2O_3 还原为单质铁将不存在热力学障碍。

3.2 化学气相沉积

C_3H_6 热解并在 FeOOH 表面发生化学气相沉积的过程, 同时也是 FeOOH 热分解脱水生成 Fe_2O_3 的

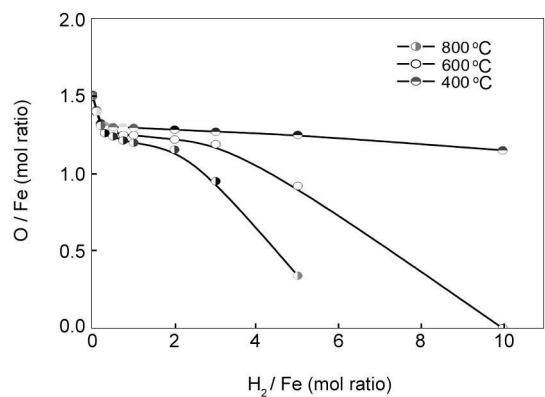


图 2 氢气与铁在不同比率下铁氧化物的平衡组成
Fig 2 Equilibrium composition of iron oxide varied with hydrogen to iron ratios

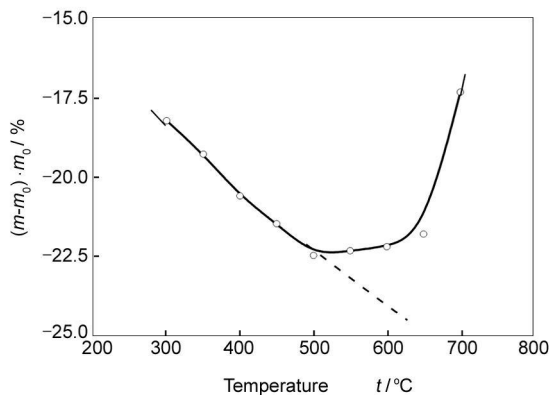


图 3 铁黄在不同化学气相沉积温度下的失重
Fig 3 Mass loss of FeOOH after CVD of carbon at various temperatures

过程。图 3 是 FeOOH 在气相沉积过程中质量变化与温度的关系。可以发现 FeOOH 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间均表现为失重,说明热解炭的沉积量小于水分的脱除量。低于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, FeOOH 表现为强烈失重,失重量随温度升高而线性增加;当温度在 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$,热解炭的沉积量增加,总失重不随温度而变化;温度超过 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,总失重量随温度增加而减小,说明沉积炭量明显增加。沉积在氧化铁表面的炭含量随沉积温度的变化见图 4。从图中可见 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前炭的质量分数均在 1% 左右,并且随温度的升高而缓慢降低;当温度超过 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,炭含量迅速增加, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时超过 5%。从 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,炭含量的缓慢降低是反常的。一种可能的原因是氧化铁颗粒在受热过程中比表面减少(见表 1), FeOOH 的比表面积为 $73.59\text{ m}^2/\text{g}$,当加热到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时下降为 $36.12\text{ m}^2/\text{g}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时下降到 $4.36\text{ m}^2/\text{g}$ 左右。颗粒表面积的减少必然引起沉积炭速率的降低,因此在

此温度区间升高温度也不会引起炭含量的增加。另一种可能的原因是气相中水分子与 C_3H_6 的反应,这方面的因素尚待于进一步研究。

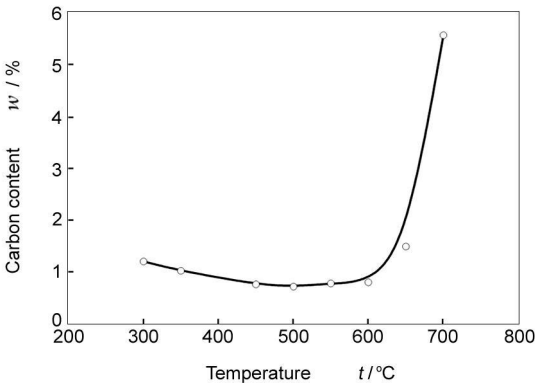


图 4 氧化铁在不同温度下进行化学气相沉积后的炭含量
Fig 4 Carbon content in/on iron oxide after CVD at various temperatures

表 1 铁黄在不同温度下进行化学气相沉积后的比表面积
Table 1 Specific surface areas of coated particles at various CVD temperatures

	Before CVD	300 °C	400 °C	600 °C
Surface area $\text{A}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	73.59	36.12	4.36	4.59

图 5 为气相沉积过程中,氧化铁化学组成的变化。从图中可看出, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 FeOOH 部分转化为 Fe_2O_3 ,从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始 Fe_2O_3 转化为 Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)。从 SEM 形貌观察, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 生成物均为长径比约 15、直径约 200 nm 的颗粒(图 7)。透射电镜观察证明其为炭包覆结构(图 8)。 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 形成氧化铁的组成为 $\text{Fe}_{2.886}\text{O}_4$ 。 $600\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, Fe_3O_4

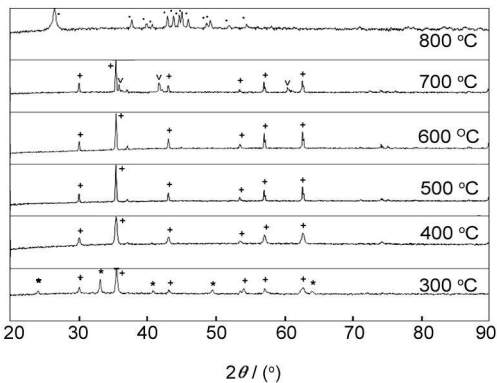


图 5 经不同温度热解炭化学气相沉积后氧化铁的 XRD 谱图

(•) Fe_3C , (◊) FeO , (+) Fe_3O_4 , (*) Fe_2O_3
Fig 5 XRD patterns of iron oxide after CVD of carbon at various temperatures (•) Fe_3C , (◊) FeO , (+) Fe_3O_4 , (*) Fe_2O_3

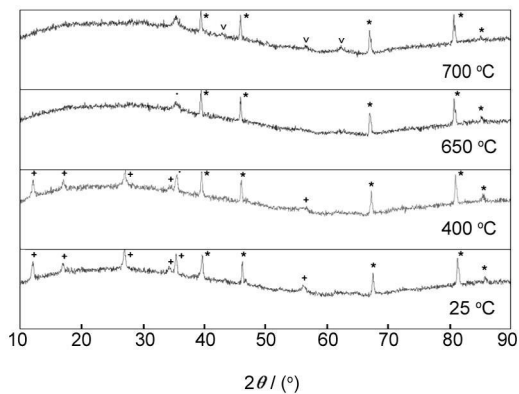


图 6 铁黄在真空条件下热解的原位 XRD 谱图

(○) Fe_3O_4 , (●) Fe_2O_3 , (*) Pt (+) FeOOH

Fig 6 In-situ XRD patterns of FeOOH during heating in vacuum.

(○) Fe_3O_4 , (●) Fe_2O_3 , (*) Pt (+) FeOOH

部分转化为 FeO (图 5), 同时形貌不再具有大的长径比, 而是呈哑铃状, 颗粒直径约为 300 nm (图 7)。800 °C 以后由于 Fe 与 C 的反应, 生成 Fe_3C (图 5), 颗粒呈现片层结构 (图 7)。

在气相沉积过程中, FeOOH 发生的化学组成与形貌变化, 不仅仅是由于受热分解引起的^[9-11]。真空条件下, 原位加热 X 射线衍射分析 (图 6) 和 TG-DSC 分析表明铁黄在 137 °C ~ 277 °C 之间发生水分脱除反应, 同时生成 Fe_2O_3 , 500 °C 之前由于固相脱水形成纳米孔合并而完全转化为球形粒子^[12]; 超过 700 °C 后, Fe_2O_3 产生分相, 生成少量结晶性好的 Fe_3O_4 (图 6)。因此, 气相沉积过程中氧化铁形貌和组成的变化是由于表面沉积炭、氢气还原和热解共同作用引起的。

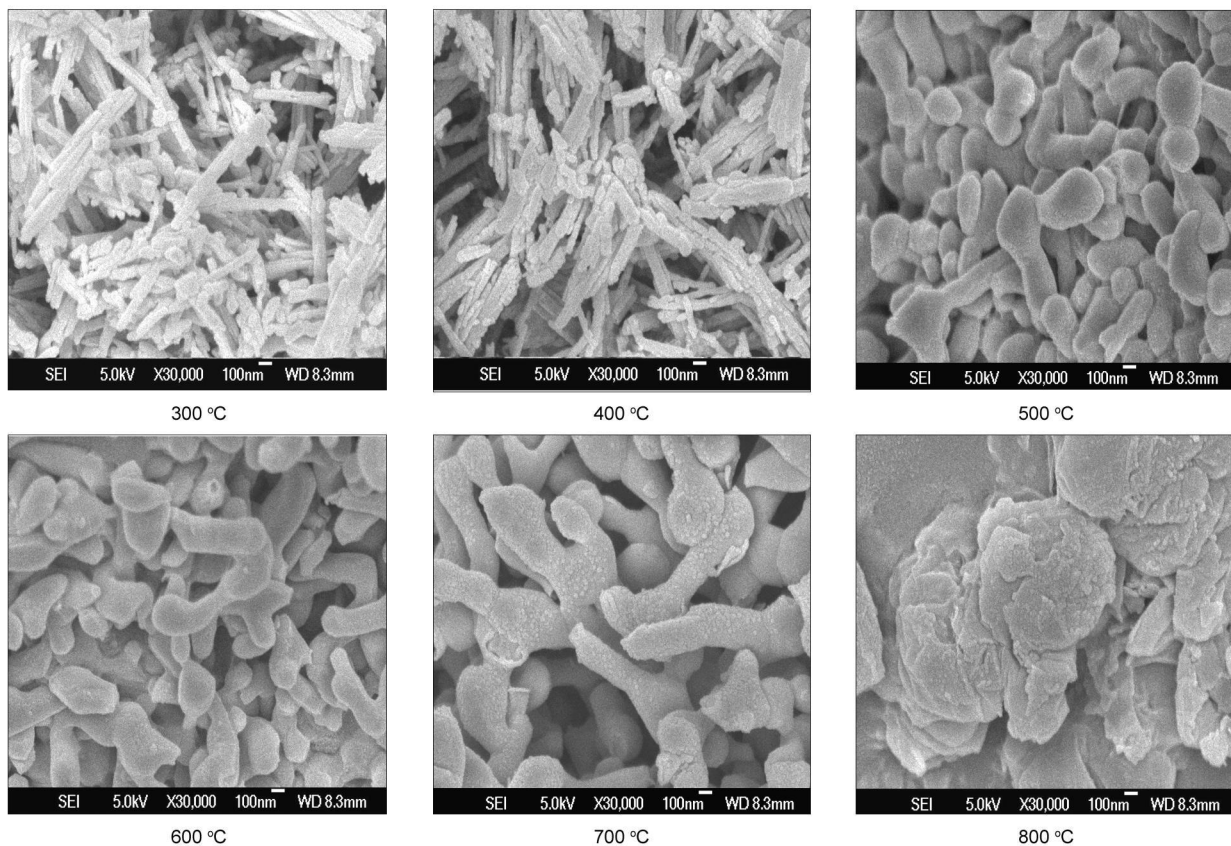


图 7 不同温度下进行化学气相沉积后铁黄的扫描电子显微镜照片

Fig 7 SEM images of iron oxide after CVD of carbon at various temperatures

550 °C 沉积制备的炭包覆 Fe_3O_4 粒子经 550 °C 氢气还原后, 生成直径大约在 100 nm ~ 300 nm 的针状超细粉体 (图 9), X 射线衍射分析表明该粉体为高纯度的多晶铁 (图 10), 其化学稳定性能以及燃烧发热性能等正在研究中。

4 结论

(1) 化学热力学分析表明: 温度低于 550 °C, 丙烯热解能够生成热力学稳定的石墨和氢气, 同时氢气可与石墨反应, 气化生成热力学更稳定的甲烷; 对于无定形碳, 这一上限温度为 775 °C。热解炭的标

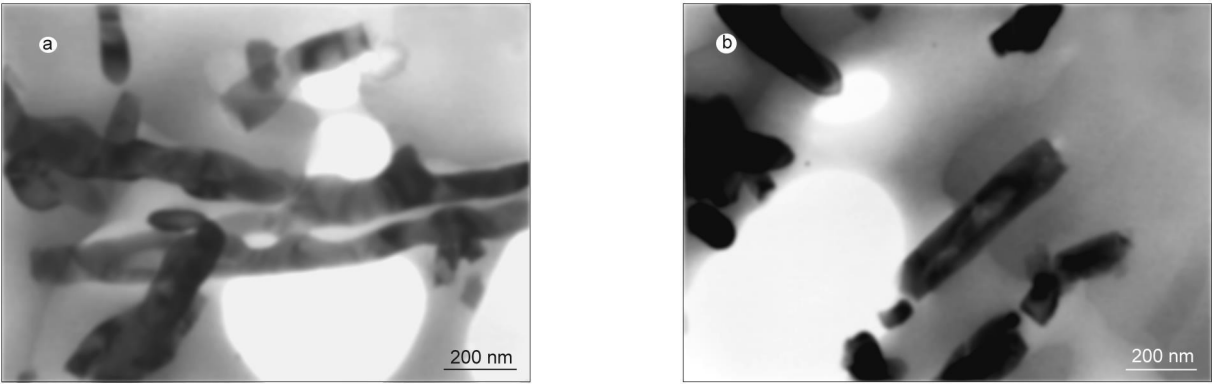


图 8 不同温度下进行化学气相沉积后铁黄的透射电子显微镜照片 (a) 300℃；(b) 400℃
Fig 8 TEM images of FeOOH after CVD of carbon at various temperatures (a) 300℃；(b) 400℃

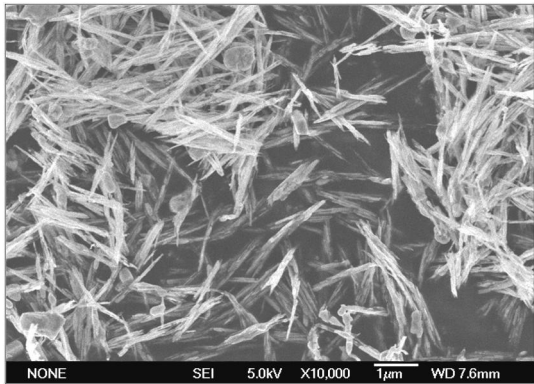


图 9 550℃ 沉积炭在 550℃ 下氢气还原后得到的针状铁的扫描电子显微镜照片
Fig 9 SEM image of needle-like Fe after CVD at 550℃ and then reduced by hydrogen at 550℃

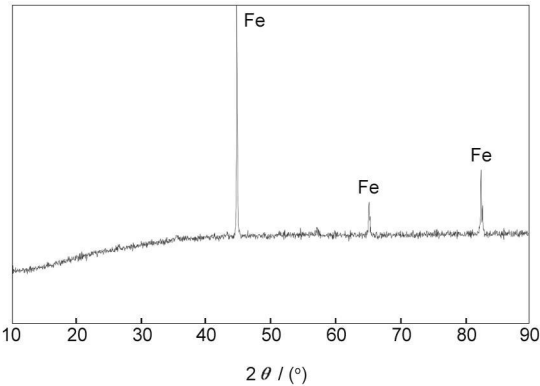


图 10 在 550℃ 沉积炭在 550℃ 下氢气还原后单质铁的 XRD 图谱
Fig 10 XRD pattern of Fe after CVD at 550℃ and then reduced by hydrogen at 550℃

(2) 气相沉积热解炭在包覆氧化铁颗粒的过程中,铁黄在还原气氛下经历一系列化学变化,生成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 等,在 800°C 时完全脱氧生成 Fe_3C 。500℃ 以下,热解炭包覆氧化铁颗粒可以保持较大的长径比,600℃ ~700℃ 则为哑铃型结构。

(3) 炭包覆氧化铁颗粒经过 CO 或者 H_2 还原以后生成纳米级薄层热解炭包覆的单质铁颗粒,颗粒的长径比可以通过沉积炭温度的高低予以控制。

(4) 薄层热解炭包覆的非球形单质铁颗粒和针状超细单质铁粉,预计将有更好的化学稳定性和发热性等应用性能。

参考文献

[1] Comell R M, Schwerman U. The iron oxides structures properties reactions occurrence and use [Z]. Weinheim: Wiley-VCH, 1996.

[2] Butler P, Wagner C, Guidotti R, et al Long-life multi-tap thermal battery development [J]. J Power Sources, 2004, 136: 240-245.

[3] Wolska E, Schwerman U. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of Goethite [J]. Z Kristallogr, 1989, 189: 223-237.

[4] Chamberle D G, Degraeve E. The $\alpha\text{-FeOOH}$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase transformation: Structural and magnetic phenomena [J]. Phys Chem Min, 1985, 12: 176-184.

[5] Sugimoto T, Kazuo S, Atsushi M. Formation mechanism of nano-disperse pseudocubic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles from condensed ferric hydroxide gel [J]. J Colloid Surface Sci, 1993, 159: 372-382.

[6] Philipse A P, Van Bruggem M P B, Pathmanavaron C. Magnetite silica dispersion: Preparation and stability of surface modified silica particles with a magnetic core [J]. Langmuir, 1994, 10: 92-99.

[7] Jing Z H, Wu S H. Synthesis and characterization of nano-dis-

准生成自由能介于无定形碳与石墨之间,因此,化学气相沉积和氢气气化可逆过程发生的极限温度应该在 550℃ ~775℃ 之间。

©1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- perse Hematite nanoparticles modified by surfactants via hydro-thermal approach [J]. Mater Lett 2004, **58** (27-28): 3 637-3 640.
- [8] White W B, Johnson S M, Dantzig G B. Chemical Equilibrium in complex mixtures [J]. J Chem Phys 1958, **28**, 751-755.
- [9] Walter D, Buxbaum G, Laque W. The mechanism of the thermal transformation from Goethite to Hematite [J]. J Thermal Anal Cal 2001, **63** (3): 733-748.
- [10] Goss C J. The kinetics and reaction mechanism of the Goethite to Hematite transformation [J]. Mineral Mag 1987, **51**: 437-451.
- [11] Ferrelto L, Glisenti A. Study of the surface acidity of an hematite powder [J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, **187** (1): 119-128.
- [12] Fan H L, Song B Z, Yang Z Q, et al. Thermal formation mechanism and size control of spherical hematite nanoparticles [J]. Material Chemistry and Physics 2005, **89** (2-3): 321-325.

Deposition, gasification and reduction of pyrocarbon on the surface of iron oxide

WU Wen-jun^{1, 2}, ZHU Yong-ping², ZHANG Wei-gang²

(1. Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049, China;

2. Key Laboratory of Multi-phase Reactions, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences Beijing 100080, China)

Abstract Thermodynamic analysis and chemical vapor deposition (CVD) of pyrolytic carbon on the surface of needle-like goethite (FeOOH) in a flow reactor were carried out. It was found that CVD of carbon from propylene occurred on the surface below 600°C. With the deposition of pyrocarbon, the surface area of the FeOOH decreased rapidly and mass loss occurred resulting from dehydration. With increasing CVD temperature, Fe₂O₃ was reduced gradually to Fe₃O₄ and FeO and finally Fe₃C as the CVD temperature exceeded 800°C. Carbon deposited on the surface of iron oxide below 500°C limited the morphological change of nano FeOOH from large aspect ratio particles to spherical particles. At higher temperatures (600–700°C), carbon deposition led to the formation of dumbbell shaped iron oxide. The two forms of iron oxide can be reduced by carbon monoxide or hydrogen into pure iron or carbon coated iron with high aspect ratios or a dumbbell shape.

Key words Chemical vapor deposition; Carbon coating; Iron oxide; Iron

Foundation item: Sub-project of One Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences, Innovation Foundation on Defense Science & Technology of Chinese Academy of Sciences (CXJJ-115).

Corresponding author: ZHANG Wei-gang, Professor, Tel: +86-10-62520135, Fax: +86-10-62659009, Email: wgzhang@home.ipe.ac.cn

Author introduction: WU Wen-jun (1981-), male, Master Student, engaged in study on chemical vapor deposition of pyrocarbon.

Email: ewanwu@163.com

来 稿 要 求

1. 来稿 (中英文稿均可) 采用 Email (tc@sxice.ac.cn) 投稿。
2. 论文字数一般不超过 6 000 字, 简报字数不超过 3 000 字, 综述为 8 000 字左右。稿中的外文字母与符号须分清大、小写, 正、斜体, 上下角标文字符号应明显区别其高低位置。插图务求线条光洁、比例适中, 照片务必清晰。
3. 稿件的标题, 作者姓名 (所在单位、城市、邮编)、摘要、关键词、图表题、图表注、第一作者简历 (姓名、出生年、性别、籍贯、民族、学位、职称、从事的主要工作以及电子邮件地址和联系电话等) 一律用中英文表示。
4. 中英文摘要应按照文摘四要素 (目的、方法、结果、结论) 进行书写。中文摘要不少于 250 个汉字, 英文摘要约为 1 000 个 ~ 1 500 个字符。
5. 参考文献著录格式采用顺序编码制。其中“非英文参考文献”应附相应的“英文译文”, 非公开的出版物请勿引用。
6. 对于基金等资助的研究项目, 请用中英文注明省部级以上基金名称和项目编号。
7. 来稿需附本单位推荐信, 并说明文稿有无保密问题。请勿一稿两投。刊出文稿将提供给有关文摘检索刊物及光盘出版物编辑部, 不另付作者稿酬, 如作者不同意提供, 请在投稿时声明, 否则视为同意。