

УДК 544.228; 543.57

Composition, Structure and Reduction Reactivity of Composite Materials of the α - Fe_2O_3 - CaFe_2O_4 System by Hydrogen

Vladimir V. Yumashev^{*a}, Nadezhda P. Kirik^a,
Nina N. Shishkina^a, Yuriy V. Knyazev^b,

Anatoly M. Zhizhaev^a and Leonid A. Solovyov^a

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

^bKirensky Institute of Physics SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

Received 26.09.2018, received in revised form 19.01.2019, accepted 04.02.2019

In this paper, α - Fe_2O_3 - CaFe_2O_4 composite materials obtained by high-temperature solid-phase synthesis from Ca and Fe (III) oxides with varying molar ratio $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ in the range 0.15-1.00 were investigated. The materials are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDS) and simultaneous thermal analysis (STA) in the hydrogen temperature-programmed reduction mode (H_2 -TPR). SEM-EDS studies of the specimens were revealed a formation of the "core-shell" type complex microstructure of material with the hematite phase as the "core". H_2 -TPR of the specimens allowed to establish a decrease of the contribution of low-temperature forms of lattice oxygen in areas of 350-510 °C (up to 2.6 times) and 510-650 °C (up to 1.7 times), and the growth of the contribution of the high-temperature oxygen form in the range of 650-900 °C (up to 2 times) with an increase in the content of the phase CaFe_2O_4 from 33.4 to 97.5 wt. %. Relying on the assessment of lattice oxygen mobility, it was suggested, that the samples with content of CaFe_2O_4 phase more than 55.4 wt. % are promising for use as oxygen carriers in chemical looping processes of syngas production.

Keywords: solid-phase synthesis, calcium ferrite, XRD, SEM-EDS, temperature-programmed reduction by hydrogen.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: yumashev@icct.ru

Citation: Yumashev V.V., Kirik N.P., Shishkina N.N., Knyazev Yu.V., Zhizhaev A.M., Solovyov L.A. Composition, structure and reduction reactivity of composite materials of the α -Fe₂O₃-CaFe₂O₄ system by hydrogen, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(1), 54-72. DOI: 10.17516/1998-2836-0108.

Состав, структура и реакционная способность при восстановлении водородом композиционных материалов системы α -Fe₂O₃-CaFe₂O₄

**В.В. Юмашев^а, Н.П. Кирик^а, Н.Н. Шишкина^а,
Ю.В. Князев^б, А.М. Жижаев^а, Л.А. Соловьев^а**

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

^б*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38*

В работе изучены композиционные материалы системы α -Fe₂O₃-CaFe₂O₄, полученные методом высокотемпературного твердофазного синтеза из оксидов Ca и Fe(III) с вариацией мольного отношения CaO/Fe₂O₃ от 0.15 до 1.00. Материалы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (РФА), сканирующей электронной микроскопии с системой энергодисперсионного микроанализа (СЭМ-ЭДС) и синхронного термического анализа (СТА) в режиме термопрограммируемого восстановления водородом (H₂-ТПВ). СЭМ-ЭДС – исследование образцов выявило формирование сложной микроструктуры материала по типу «ядро-оболочка» с фазой гематита в качестве «ядра». H₂-ТПВ образцов позволило установить, что с увеличением содержания фазы CaFe₂O₄ (от 33.4 до 97.5 мас. %) наблюдается снижение вклада низкотемпературных форм решеточного кислорода в областях 350-510 °С (до 2.6 раза) и 510-650 °С (до 1.7 раза) и рост вклада высокотемпературной формы кислорода в интервале 650-900 °С (до 2 раз). На основе оценки подвижности решеточного кислорода высказано предположение о перспективности использования полученных композиционных материалов с содержанием фазы CaFe₂O₄ более 55.2 мас. % в качестве носителей кислорода в химических циклических процессах получения синтез-газа.

Ключевые слова: твердофазный синтез, феррит кальция, РФА, СЭМ-ЭДС, термопрограммируемое восстановление водородом.

Введение

В связи с высокой потребностью в энергосберегающих и эффективных технологиях по снижению эмиссии парниковых газов при переработке углеводородов и угля в последние годы

исследованиям химических циклических процессов уделяется большое внимание [1]. В частности, исследуются их разновидности, связанные с газификацией угля/кокса для получения синтез-газа [2], реформингом метана (углеводородов) [3] и генерацией водорода в реакции конверсии с водяным паром [4]. К основным преимуществам химических циклических процессов можно отнести: разделение стадий окисления и восстановления; использование в качестве окислителя решеточного кислорода оксидов металлов вместо кислорода воздуха, что позволяет увеличить теплотворную способность получаемых газов из-за отсутствия разбавления азотом; а также отсутствие энергетических затрат на сепарацию газообразных продуктов реакции и улавливание CO_2 . В частности, для получения синтез-газа в процессе газификации угля (или кокса) с помощью металлооксидных носителей кислорода на стадии окисления можно селективно получать CO , а на стадии регенерации восстановленных носителей кислорода парами воды – H_2 [5].

Основной проблемой для химической циклической технологии парциального (или полного) окисления углеводородов при производстве синтез-газа является выбор подходящего металлооксидного носителя кислорода, который должен проявлять высокую циклическую устойчивость (не менее 50 циклов), не взаимодействовать с компонентами синтез-газа, не спекаться и быть экономичным. Простые оксиды меди [6], никеля [7] и железа [8] широко известны в литературе как носители решеточного кислорода, обладающие высокой реакционной способностью в процессе глубокого окисления углеводородов и угля. Однако их применение в химических циклических процессах для получения синтез-газа ограничено в связи с высокой стоимостью (CuO), загрязнением окружающей среды (NiO), эндотермическим характером реакции восстановления (Fe_xO_y) и высокой активностью в реакции сжигания CO и H_2 .

Практически лишенными указанных недостатков являются сложные оксиды металлов с переменной валентностью, среди которых наибольшее распространение получили Fe-содержащие оксидные системы, на основе ферритов щелочно-земельных элементов A ($A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ и Sr) со структурой шпинели или орторомбической структурой $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ [9, 10] и со структурой перовскита $A\text{FeO}_3$ (включая перовскито-подобные структуры типа браунмиллера $A_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) [11, 12].

Являясь недорогим и экологически безопасным, монокальциевый феррит (CaFe_2O_4) показал высокую эффективность в химических циклических процессах газификации угля/кокса [13, 14], парциального окисления углерода [2, 10] и генерации водорода [15]. Изучение кинетики взаимодействия монокальциевого феррита с углем/коксом при 850-950 °C [13] выявило его уникальную особенность – непосредственный перенос решеточного кислорода от твердого носителя к углеродному материалу протекает по механизму твердофазного взаимодействия (т.е. минуя газовую фазу), но со скоростями, характерными для реакции с газообразным кислородом, что позволяет эффективно контролировать процесс селективного образования CO . Следует отметить, что интенсивно изучаются и другие возможности применения монокальциевого феррита, например, в качестве керамических пигментов [16], полупроводниковых сенсоров [17], огнеупорных материалов [18], адсорбентов [19] и материалов с уникальными ионно-транспортными свойствами [20]. Активность CaFe_2O_4 исследовалась в процессах среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром [21] и в очистке выхлопных газов от NO [22].

С практической точки зрения наибольший интерес представляет синергетический эффект улучшения характеристик композиционных материалов на основе ферритов кальция. Так, например, использование мультипленочного фотоанода с гетеропереходом $p\text{-CaFe}_2\text{O}_4/n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет конвертировать солнечную энергию в электрический ток с эффективностью, в два раза большей по сравнению с гематитовым анодом [23], а композиция ферритов $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{--Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ характеризуется повышенной циклической стабильностью и эффективностью в химических циклических процессах конверсии СО и генерации водорода [24]. Однако в литературе практически отсутствуют данные по комплексному изучению состава, структуры и свойств композиционных материалов, принадлежащих псевдобинарной системе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--CaFe}_2\text{O}_4$.

Целью данной работы являлось изучение состава, структуры и реакционной способности композиционных материалов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--CaFe}_2\text{O}_4$ в термопрограммируемом режиме восстановления водородом и оценка окислительно-восстановительных свойств композитов.

Экспериментальная часть

Получение образцов

В качестве исходных соединений для синтеза кальциевых ферритов использовали реактивные препараты Fe_2O_3 квалификации «о.с.ч.» (ТУ 6-09-1418-78) и СаО квалификации «ч» (ГОСТ 8677-66). Для определения примесного содержания карбоната и гидроксида в окиси кальция исходный реактив прокаливался до постоянной массы при 900 °С. Затем реактивы в необходимой пропорции смешивали и перетирали на шаровой мельнице КМ-1 в течение часа. Перетертый образец прессовали при 346 МПа с выдержкой 2-3 мин в таблетку диаметром 17 мм, толщиной 1-2 мм. Таблетки прокаливали на воздухе при 1000 °С в течение 4 ч и охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~ 8 °С/мин. Для исключения размерного эффекта при изучении реакционной способности в отношении водорода таблетки измельчали до фракции $-0.2+0.1$ мм. Для образцов использовалась маркировка «*Ca/Fe-XX*», где *XX* – массовое содержание Fe_2O_3 в шихте (например, образец *Ca/Fe-74* содержит 74 мас. % Fe_2O_3 ; образец *Fe-100* соответствует чистому гематиту, обработанному по вышеописанной методике).

При получении образцов был использован метод твердофазного спекания по керамической технологии [25]. Основываясь на значительных различиях в микротвердости исходных компонентов [26], можно ожидать, что при совместном помолке компонентов шихты (CaO и Fe_2O_3) и последующем их спекании будут сформированы композитные системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--CaFe}_2\text{O}_4$ строения «ядро-оболочка», где в качестве ядра будет выступать компонент с большей микротвердостью – гематит.

При выборе соотношений компонентов в исходной шихте с содержанием Fe_2O_3 74-95 мас. % руководствовались данными диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$, полученной в атмосфере воздуха [27].

Физико-химические методы исследования

Съемка рентгенограмм проводилась с помощью дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical) на излучении $\text{Co K}\alpha$. Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $10 - 120^\circ 2\Theta$, с шагом 0.013° . Параметры решетки и количественный

фазовый состав определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [28].

Анализ микроструктуры поверхности и элементного состава (по Fe, Ca и O) локальных участков на полированных срезах образцов осуществляли с помощью метода СЭМ-ЭДС с использованием сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 («Hitachi», Япония), оборудованного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа QUANTAX 70 («Bruker», Германия) с детектором XFlash 430H Detector. Время накопления определялось качеством получаемых ЭДС-спектров и составило не менее 10 мин при ускоряющем напряжении 15 кВ. Полуколичественный микроанализ состава локальных областей (диаметр пятна анализа 2.0 ± 0.2 мкм) на полированной поверхности образца осуществляли по серии карт распределения элементов на увеличении $\times 4000$. Содержание элементов пересчитано на оксиды, составы с суммой $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$, не попадающие в диапазон 80-120 мас. %, не использовали из-за сильного поглощения образцом низкоэнергетических квантов характеристического $K\alpha$ -излучения кислорода (и отчасти кальция) при анализе неровной поверхности, находящейся близ крупных полостей/пор (т.е. областей поверхности образца, неблагоприятно расположенных к ЭДС-детектору). Остальные составы в оксидной форме приводили к 100 % и использовали при анализе результатов.

Определение удельной площади поверхности образцов осуществлялось с помощью сорбционного анализатора NOVA 3200e («Quantachrome Instruments», США) в режиме низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Расчет удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) производился по значениям трех параллельных измерений с использованием модифицированного метода БЭТ в соответствии с международным стандартом [29].

Термопрограммируемое восстановление (H_2 -ТПВ) образцов осуществляли в динамической газовой среде 5 % H_2 + 95 % Ar с общим потоком 100 $\text{см}^3/\text{мин}$, с одновременной регистрацией изменения массы, теплового потока и состава газообразных продуктов (по молекулярным ионам Ar^+ , O_2^+ , CO_2^+ , CO^+ , H_2^+ и H_2O^+) на установке синхронного термического анализа Jupiter STA 449C («Netzsch», Германия) с масс-спектральным (МС) анализатором Aeolos QMS 403C («Netzsch», Германия). Измерения проводили в платиновых тиглях без крышек с линейной скоростью подъема температуры 5 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале 40-900 $^\circ\text{C}$, навеска 30.0 ± 0.1 мг. Калибровку чувствительности сенсора по тепловому потоку выполняли путем измерения теплоемкости стандартного сапфирового диска по методу [30]. Расчет величины теплового эффекта реакции в температурном интервале протекания процесса восстановления осуществляли с помощью программного пакета NETZSCH TA-Proteus v.4.8.4 («Netzsch», Германия) с применением тангенциально-сигмоидального типа базовой линии к сигналу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Относительная ошибка определения величины теплового потока (ΔH) не превышала 4 %. Оценка окислительно-восстановительных свойств композитного материала осуществлялась посредством подачи импульсов смеси 5 % H_2 + 95 % Ar в потоке Ar с примесью O_2 около 0.01 об. %. Для чего образец нагревали в потоке Ar (100 $\text{см}^3/\text{мин}$) со скоростью 15 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $T = 600$ $^\circ\text{C}$ (потеря массы на данном участке, связанная с термодесорбцией влаги, составила ~ 0.05 -0.1 мас. %) и выдерживали при данной температуре в течение 60 мин (изменения массы не происходило), затем последовательно подавали три импульса длительностью 1 мин через каждые 20 мин. В итоге регистрировали величину парциального теплового потока

(эндозффекта, $\Delta H > 0$), потерю массы образца в результате восстановления водородсодержащим импульсом, а также прирост массы за счет реокисления примесным кислородом. Для учета вклада приборной константы были выполнены коррекционные измерения с пустыми тиглями в аналогичных условиях.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ

Количественный рентгенофазовый анализ полученных образцов показал (табл. 1), что они представляют собой систему из двух кристаллических фаз – монокальциевого феррита CaFe_2O_4 (орторомбическая сингония, пространственная группа $Pnam$) и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ромбоэдрическая сингония, пространственная группа $R\bar{3}c$). С увеличением содержания Fe_2O_3 с 74 до 95 мас. % в шихте доля фазы CaFe_2O_4 снижается с 97.5 до 16.6 мас. %, а доля фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, соответственно, увеличивается с 2.5 до 83.4 мас. %. Стоит отметить, что содержание основных фаз в полученных образцах отличается от равновесного состава, рассчитанного по правилу «рычага» из диаграммы состояния $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ [27], примерно на 2-4 мас. % с преобладанием фазы гематита, что можно объяснить выбранными условиями синтеза образцов и кинетическими характеристиками процесса образования феррита кальция.

Результаты рентгеноструктурного анализа основных кристаллических фаз композитных образцов показали значимые отклонения параметров элементарных ячеек от соответствующих величин для монокристаллических соединений. В монокристалле $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a=b = 5.0385 \text{ \AA}$, $c = 13.7400 \text{ \AA}$, объем ячейки $V_{cell} = 302.08 \text{ \AA}^3$ (Ref. Code 01-071-5088, ICDD); в монокристалле CaFe_2O_4 $a = 9.2265 \text{ \AA}$, $b = 3.0177 \text{ \AA}$, $c = 10.7027 \text{ \AA}$, $V_{cell} = 297.99 \text{ \AA}^3$ (Ref. Code 01-078-4317, ICDD).

С уменьшением содержания Fe_2O_3 в шихте параметры фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ меняются следующим образом: наблюдается практически линейное падение параметров $a=b$ в интервале $5.0356\text{-}5.0365 \text{ \AA}$ и экстремальное поведение параметра c (с максимумом при Fe_2O_3 85 мас. %) в диапазоне $13.7450\text{-}13.7510 \text{ \AA}$. Объем элементарной ячейки почти не изменяется в области содержания

Таблица 1. Фазовый состав по данным РФА и равновесной диаграммы состояния [27], удельная площадь поверхности образцов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$

Table 1. Phase composition according to XRD and equilibrium phase diagram [27], the specific surface area for specimens of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ system

Образец	Содержание фаз по данным РФА и диаграммы состояния, мас. %				$S_{уд.} \text{ м}^2/\text{г}$
	CaFe_2O_4		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
Ca/Fe-74	97.5 ±4.3	100	2.5 ±0.1	0	0.53 ±0.02
Ca/Fe-77.7	81.4 ±1.4	85.8	18.6 ±0.2	14.2	0.55 ±0.03
Ca/Fe-80	72.9 ±1.1	76.9	27.1 ±0.2	23.1	0.73 ±0.01
Ca/Fe-85	55.2 ±1.0	57.7	44.8 ±0.4	42.3	0.50 ±0.01
Ca/Fe-90	33.4 ±0.9	38.5	66.6 ±1.0	61.5	0.42 ±0.01
Ca/Fe-95	16.6 ±0.8	19.2	83.4 ±1.2	80.8	0.17±0.01
Fe-100	–	0	100	100	0.27±0.01

Fe_2O_3 в шихте 85-100 мас. %, но интенсивно снижается с 301.93 до 301.83 \AA^3 (абс. ошибка определения ΔV_{cell} не более $\pm 0.01 \text{\AA}^3$) при Fe_2O_3 в области 74-85 мас. %. Меньшее значение объема элементарной ячейки по сравнению с монокристаллическим образцом, возможно, связано с наличием дефектов вакансионного характера в структуре кристаллических фаз.

Наблюдается также изменение параметров решетки фазы CaFe_2O_4 : параметр a несколько возрастает в интервале 9.2237-9.2257 \AA при повышенном значении для образца *Ca/Fe-74*, параметр b возрастает с 3.0194 до 3.0201 \AA , параметр c уменьшается в интервале 10.7000-10.6975 \AA , но объем элементарной ячейки при этом остается относительно постоянным – 298.00 $\pm 0.02 \text{\AA}^3$.

Полученные образцы характеризуются низкой удельной площадью поверхности 0.17-0.73 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1), характерной для хорошо спеченных макропористых материалов.

СЭМ-ЭДС-анализ полированных срезов образцов

Изучение особенностей микроструктуры и характера распределения элементов было выполнено на полированных срезах таблетированных образцов. В качестве примера на рис. 1 приведены СЭМ-ЭДС-снимки с элементным картированием по Fe и Ca для образцов *Ca/Fe-90* (66.6 мас. % гематита) и *Ca/Fe-74* (2.5 мас. % гематита): зеленым цветом выделены области, обогащенные железом, красным – обогащенные кальцием и черным – поры в материале.

Образец *Ca/Fe-90* (рис. 1*a,c*) представляет собой композицию из крупных высокожелезистых образований округлой формы («ядер») размером около 20-45 $\mu\text{м}$ с мелкозернистой и пористой структурой в окружении из плотных кристаллитов размером менее 10 $\mu\text{м}$, отличающихся повышенным содержанием кальция («оболочка»). Кроме того, за счет присутствия тонкодисперсной части в исходных порошковых реактивах в спеченном образце *Ca/Fe-90* образуются участки с блочным строением (левая часть рис. 1*a,c*) – в виде перемежающихся между собой двух типов «блоков» примерно одинакового размера (менее 10 $\mu\text{м}$): пористые с высоким содержанием атомов Fe и плотные с высоким содержанием атомов Ca соответственно.

Снижение содержания Fe_2O_3 в шихте до 74 мас. % не только сопровождается изменением фазового состава образца (CaFe_2O_4 увеличивается от 33.4 до 97.5 мас. % от образца *Ca/Fe-90* к *Ca/Fe-74*, табл. 1), но также вызывает значительные изменения в его микроструктуре (рис. 1*b,d*). Во-первых, образец *Ca/Fe-74* отличается повышенной открытой пористостью по сравнению с образцом *Ca/Fe-90*, что косвенно подтверждается повышенным значением удельной площади поверхности фракционированных образцов – 0.53 и 0.42 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 1) соответственно. Во-вторых, в образце *Ca/Fe-74* четко идентифицируются крупные зерна с хорошо очерченной границей, которые по размеру (около 15-45 $\mu\text{м}$) сопоставимы с высокожелезистыми образованиями в образце *Ca/Fe-90*, но отличаются наличием плотной высококальциевой оболочки (рис. 1*b*), возможно, повторяющей контур исходной гематитовой частицы и отчасти сохранившейся в виде высокожелезистого «ядра» (рис. 1*d*).

Полуколичественный микроанализ локальной неоднородности состава образцов *Ca/Fe-90* (297 составов) и *Ca/Fe-74* (314 составов) показал, что распределение величины массового отношения $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ носит бимодальный характер (рис. 1*e,f*). Область $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0-0.10$ (91-100 мас. % Fe_2O_3) отвечает локализации фазы гематита, наиболее беспримесной является область «ядра» с $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.02$ (>98 мас. % Fe_2O_3); максимум распределения данной моды приходится на 0.01 (99 мас. % Fe_2O_3) для образца *Ca/Fe-90* и на 0.02 (98 мас. % Fe_2O_3) для образца

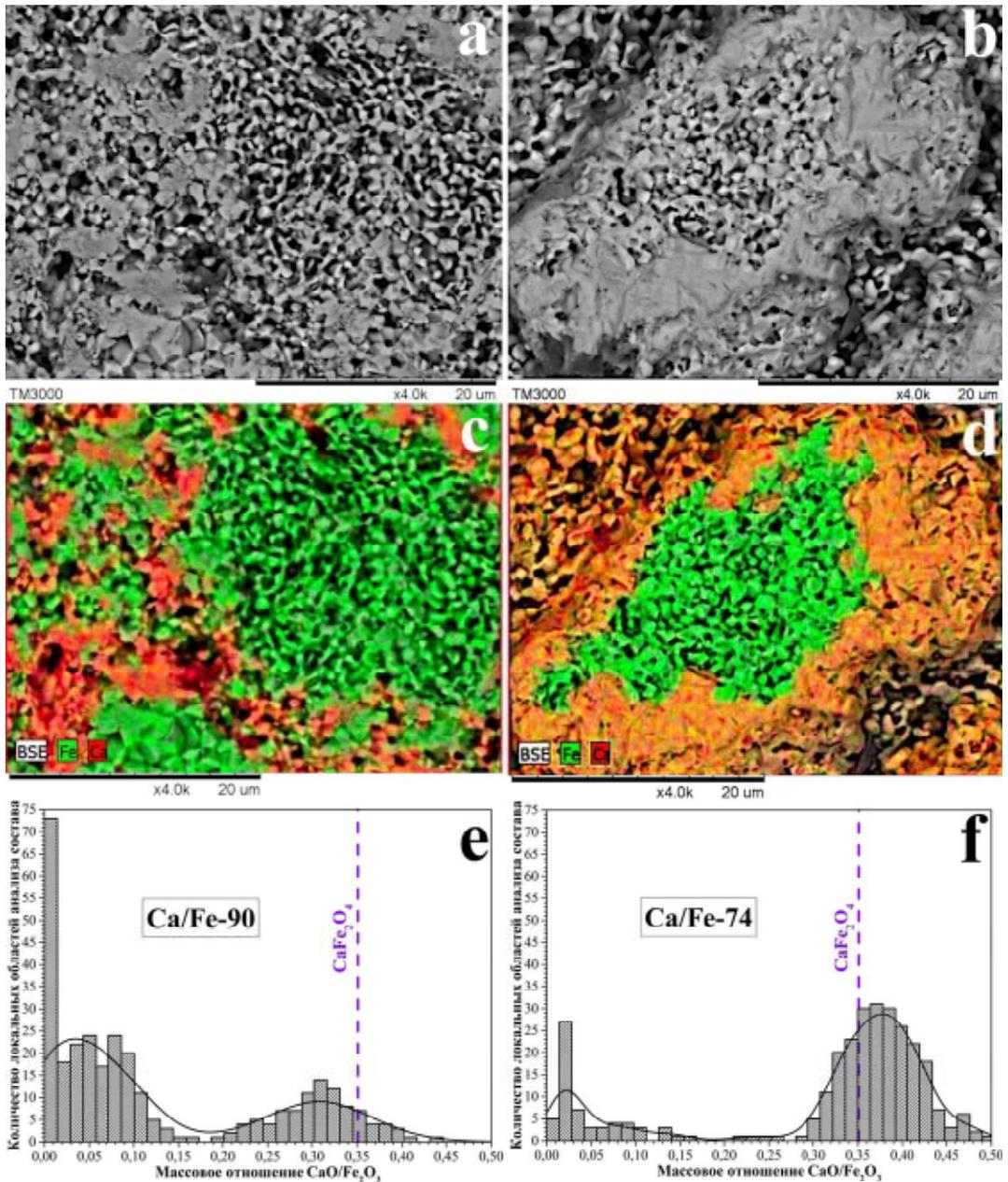


Рис. 1. Детализированные СЭМ-снимки (*a* и *b*), комбинированные СЭМ-ЭДС-снимки с элементарным картированием по Fe и Ca (*c* и *d*) и частотное распределение величины массового отношения $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (*e* и *f*) для полированных срезов образцов *Ca/Fe-90* (*a*, *c*, *e*) и *Ca/Fe-74* (*b*, *d*, *f*)

Fig. 1. The detailed SEM images (*a*, *b*), SEM-EDS combined images with elemental map of Fe and Ca (*c*, *d*) and frequency distribution of $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio (*e*, *f*) for polished sections of *Ca/Fe-90* (*a*, *c*, *e*) and *Ca/Fe-74* (*b*, *d*, *f*) specimens

Ca/Fe-74. Области с отношением $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.2-0.4$ (71-83 мас. % Fe_2O_3) с максимумом при 0.31 (76 мас. % Fe_2O_3) для образца *Ca/Fe-90* и с отношением $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.3-0.44$ (69-77 мас. % Fe_2O_3) с максимумом при 0.37 (73 мас. % Fe_2O_3) для образца *Ca/Fe-74* отвечают локализации фазы

монокальциевого феррита (для чистого CaFe_2O_4 соотношение $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.3511$, а содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 74.01$ мас. %). Отклонения максимумов распределения величины $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ от соответствующих стехиометрических значений для фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CaFe_2O_4 (рис. 1e,f), возможно, связано с взаимным проникновением тонкодисперсных зерен разных фаз в анализируемом объеме образца и отчасти с инструментальной погрешностью.

Термопрограммируемое восстановление водородом (H_2 -ТПВ)

Протекание процесса термопрограммируемого восстановления изучаемых образцов в газовой смеси 5 % H_2 +95 %Ar сопровождается потерей массы за счет решеточного кислорода, появлением эндотермического эффекта в виде комплексного полимодального пика на кривой ДСК и образованием газообразного продукта – H_2O . В качестве примера на рис. 2 приведены кривые ДСК-ТГ-ДТГ-МС для образца *Ca/Fe-74*.

На рис. 3 изображены кривые ДТГ процесса термопрограммируемого восстановления образцов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ с содержанием Fe_2O_3 в шихте 74, 77,7, 80, 90 и 100 мас. %. Данный процесс многостадийный, что проявляется в наличии нескольких максимумов на кривой ДТГ, и протекает практически полностью до конечных продуктов $\text{CaO}+\text{Fe}$ (в случае образца *Fe-100*, до металлического Fe), о чем свидетельствуют наличие плато на кривой ДТГ в области

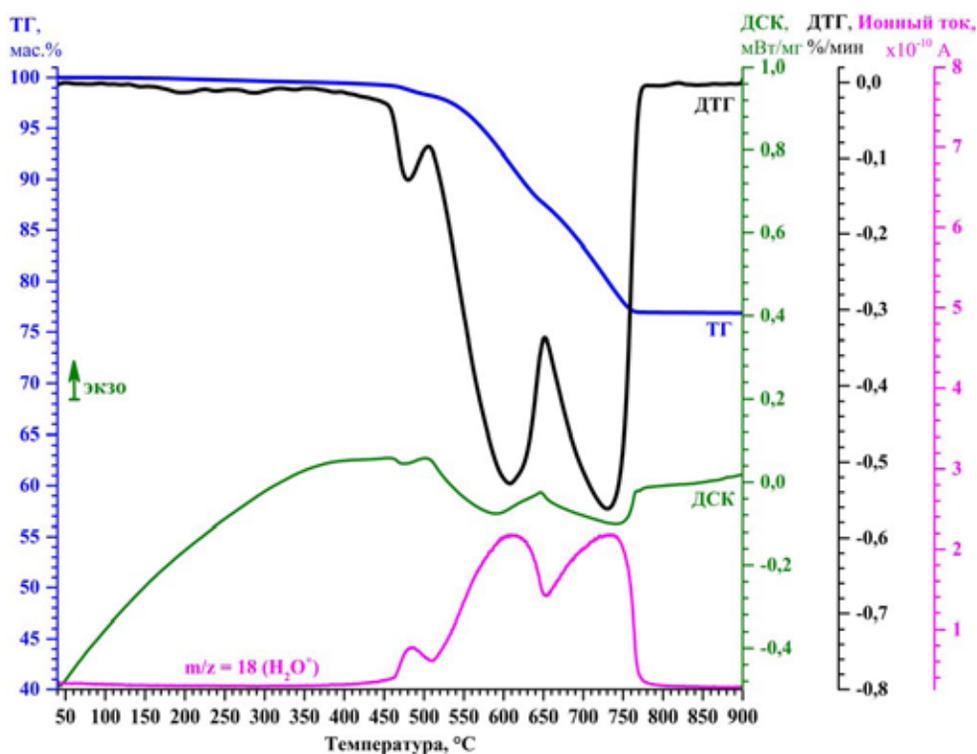


Рис. 2. Кривые ТГ, ДСК, ДТГ и масс-спектральные данные по молекулярному иону H_2O^+ ($m/z = 18$) процесса термопрограммируемого восстановления образца *Ca/Fe-74* в газовой смеси 5 % H_2 +95 %Ar (скорость нагрева 5 °C/мин)

Fig. 2. TG-DSC-DTG curves and mass spectral data by molecular ion H_2O^+ ($m/z = 18$) for temperature-programmed reduction of *Ca/Fe-74* specimen in gas mixture 5 % H_2 +95 %Ar (heating rate 5 °C/min)

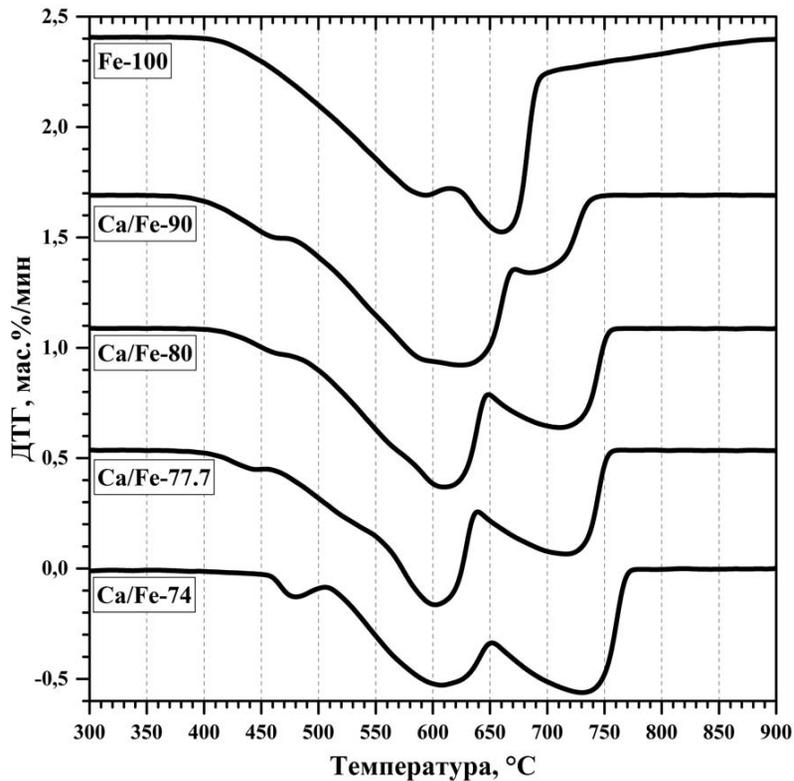


Рис. 3. Кривые ДТГ процесса термопрограммируемого восстановления серии образцов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$

Fig. 3. DTG curves of temperature-programmed reduction process for series of specimens in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ system

температур выше 780–880 °С, а также близкие значения экспериментальной Δm_{total} и расчетной Δm_{calc} общих потерь массы образца (табл. 2, колонка 8). Небольшое расхождение величин Δm_{total} и Δm_{calc} для ферритсодержащих образцов связано с отклонением от стехиометрии одной из кристаллических фаз (либо обеих фаз), которое выражается в избытке атомов кислорода по сравнению со стехиометрическими фазами в аналогичном соотношении. Если предположить, что фаза гематита во всех изученных образцах остается стехиометрической (как в образце *Fe-100*), то коэффициент нестехиометрии δ увеличивается от +0.02 до +0.05 (табл. 2, колонка 9) с ростом вклада фазы феррита CaFe_2O_4 .

Стоит отметить, что имеющиеся в литературе данные свидетельствуют как о дефиците, так и об избытке кислорода в структуре $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$:

- для монокристаллического монокальциевого феррита наблюдается дефицит по кислороду $\delta = 0.19\text{-}0.24$ [31], а для хорошо отожженного в атмосфере воздуха порошка $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ эта величина составила $\delta = 0.003\text{-}0.006$ [32];
- в работе [33], наоборот, $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ проявляет сверхстехиометрию по кислороду $\delta = 0.01$, что связывают с влиянием условий приготовления.

Вполне возможно, что сверхстехиометрия по кислороду обусловлена катионными вакансиями в фазе гематита и/или фазе феррита (преимущественно вблизи границы раздела фаз

феррит-гематит), что косвенно подтверждается более низкими значениями объемов элементарных ячеек названных фаз по сравнению с данными для их монокристаллов. В частности, в работе [34] указывается общая тенденция изменения объема элементарной ячейки для нестехиометрических окислов на примере вюстита, с увеличением доли катионных вакансий уменьшается объем элементарной ячейки.

При уменьшении содержания Fe_2O_3 в шихте от 100 до 74 мас. % наблюдается снижение реакционной способности образцов (рис. 3), что сопровождается смещением начала (с 400 до 450 °С) и конца (с 700 до 770 °С) комплексных пиков на кривых ДТГ в область более высоких температур. Стоит отметить различие в поведении чистого гематита (образец *Fe-100*, табл. 2) от известного в литературе [35, 36] в аналогичных условиях режима H_2 -ТПВ (5 % H_2 в Ar или N_2 , нагрев 5 °С/мин, навеска 30-50 мг), которое выражается в значительном смещении основных пиков на кривой ДТГ в область более высоких температур: для низкотемпературного 360 → 594 °С и высокотемпературного 550 → 660 °С пиков. Данное различие можно объяснить высокими диффузионными ограничениями доступа водорода и отвода продуктов реакции в случае спеченного образца *Fe-100* по сравнению с дисперсными порошками гематита в указанных работах.

С появлением и последующим ростом доли фазы $CaFe_2O_4$ в составе образца происходит усложнение процесса его восстановления (рис. 3), снижение вклада низкотемпературной

Таблица 2. Данные ТГ, ДТГ и ДСК процесса восстановления образцов системы α - Fe_2O_3 - $CaFe_2O_4$ в режиме H_2 -ТПВ

Table 2. TG, DTG and DSC data for reduction process in H_2 -TPR regime of the specimens of α - Fe_2O_3 - $CaFe_2O_4$ system

Образец	Потеря массы в заданном интервале температур по данным ТГ (мас.%) и температура пика на кривой ДТГ (°С)						*** δ	ΔH , кДж/(г-атом O)	
	Δm_1 350-510 °С	T_1^{peak}	Δm_2 510-650 °С	* T_2^{peak}	Δm_3 650-900 °С	T_3^{peak}			** Δm_{total} (Δm_{calc}) 350-900 °С
Fe-100	3.22	–	17.57	594	9.27	660	30.06 (30.06)	–	23.2
Ca/Fe-90	3.77	464	17.75	592 / 624	5.80	685	27.32 (27.05)	+0.02	28.4
Ca/Fe-80	2.13	461	14.54	570 / 610	7.70	711	24.37 (24.05)	+0.03	34.0
Ca/Fe-77.7	2.45	446	13.19	542/ 602	8.08	716	23.72 (23.35)	+0.04	36.8
Ca/Fe-74	1.46	480	10.56	608	10.77	730	22.79 (22.25)	+0.05	41.1

*В числителе указана температура слабовыраженного локального пика («плеча»), положение которого уточнялось по второй производной кривой ДТГ.

** Δm_{total} , Δm_1 , Δm_2 и Δm_3 – экспериментальные значения потери массы образца (общей и в заданном температурном интервале) в расчете на сухое состояние, т.е. с вычетом адсорбционной влаги; Δm_{calc} – расчетные значения потери массы образца в процессе восстановления до состояния $CaO+Fe$ исходя из химического состава шихты.

***Коэффициент нестехиометрии для фазы $CaFe_2O_{4\pm\delta}$. Коэффициент нестехиометрии для фазы α - Fe_2O_3 во всех образцах был принят равным нулю, поскольку для образца *Fe-100* по данным H_2 -ТПВ отклонение от стехиометрии отсутствовало в пределах абсолютной погрешности определения ± 0.004 .

(интервал 350-510 °С) и среднетемпературной (интервал 510-650 °С) компонент от 3.77 до 1.46 мас. % и от 17.75 до 10.56 мас. % соответственно (табл. 2). Вклад высокотемпературной компоненты (интервал 650-900 °С), наоборот, возрастает от 5.80 до 10.77 мас. %. Одновременно можно наблюдать смещение положений локальных пиков по температуре (рис. 3 и табл. 2), характеризующих максимальные скорости удаления решеточного кислорода:

- пик низкотемпературной компоненты смещается в область низких температур с 464 до 446 °С, исключение составляет образец *Ca/Fe-74* ($T_{\text{peak}} = 480$ °С), что, возможно, связано с изменением маршрута реакции восстановления;
- пик среднетемпературной компоненты имеет низкотемпературное «плечо» (кроме образца *Ca/Fe-74*), которое, как и основной пик, смещается в область низких температур с 592 до 542 («плечо») и с 624 до 602 °С (основной пик);
- пик высокотемпературной компоненты смещается в область высоких температур с 685 до 730 °С.

Анализ данных ДСК показал, что величина кумулятивного теплового эффекта (табл. 2) в расчете на z -атом удаленного решеточного кислорода во всем температурном интервале протекания процесса восстановления увеличивается с 23.2 кДж/(г-атом О) – образец *Fe-100* до 41.1 кДж/(г-атом О) – образец *Ca/Fe-74* с ростом доли феррита кальция. Полученные значения тепловых эффектов для крайних образцов исследуемой серии (*Fe-100* и *Ca/Fe-74*) хорошо согласуются с литературными данными [37] для реакций восстановления чистого гематита (до Fe) и монокальциевого феррита (до Fe+CaO) водородом в области температур 527-727 °С и составляют 24.5-21.4 и 44.7-41.1 кДж/(г-атом О) соответственно.

Высокотемпературное восстановление железосодержащих фаз в системе является сложным процессом и в зависимости от химического состава исходной шихты в псевдобинарной области $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ и величины окислительно-восстановительного потенциала газовой фазы (парциального давления кислорода P_{O_2} или водородного буфера $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$) при 900 °С может протекать по различным маршрутам, состоящим из нескольких стадий с образованием конечных продуктов – CaO и Fe [24]. На основе расчетной фазовой диаграммы состояния системы Ca-Fe-O [24] для исследованных образцов можно составить последовательность фазовых превращений при уменьшении равновесного парциального давления кислорода в интервале $P_{\text{O}_2} = 10^{-7.5}\text{--}10^{-17.2}$ бар:

1) для образца *Ca/Fe-74*: $\langle \text{CF} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{C}_4\text{WF}_4 + \text{CF} \rightarrow \text{C}_4\text{WF}_4 + \text{C}_2\text{F}) \rightarrow \text{CWF} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{CW}_3\text{F} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{FeO}_{\text{т.в.п.}} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{Fe} + \text{CaO} \rangle$;

2) для образцов *Ca/Fe-77.7* и *Ca/Fe-80*: $\langle \text{CF} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{WF}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{WF}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CWF} + \text{C}_4\text{WF}_4 \rightarrow \text{CWF} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{CW}_3\text{F} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{FeO}_{\text{т.в.п.}} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{Fe} + \text{CaO} \rangle$;

3) для образца *Ca/Fe-90*: $\langle \text{CF} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{WF}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{WF}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CWF} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CW}_3\text{F} + \text{FeO}_{\text{т.в.п.}} \rightarrow \text{C}_2\text{F} + \text{FeO}_{\text{т.в.п.}} \rightarrow \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} \rightarrow \text{Fe} + \text{CaO} \rangle$;

где CF – CaFe_2O_4 , C_4WF_4 – $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$, CWF – CaFe_3O_5 , CW_3F – CaFe_5O_7 и C_2F – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Известно, что термoprogramмируемое восстановление $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (образец *Fe-100*) водородом само по себе является достаточно сложным процессом, который в значительной степени определяется температурой, временем и парциальным давлением водорода, и может протекать по трем маршрутам [35, 36]: (1) при $T < 450$ °С – $\langle \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe} \rangle$; (2) в интервале

$T = 450-570\text{ }^{\circ}\text{C} - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_{(1-x)}\text{O} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}$; (3) при температурах $T > 570\text{ }^{\circ}\text{C} - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{(1-x)}\text{O} \rightarrow \text{Fe}$.

Таким образом, в исследуемых образцах с повышением доли CaFe_2O_4 меняется маршрут их восстановительного превращения; в частности, на начальном этапе для всех образцов превращение гематита протекает с образованием промежуточной фазы Fe_3O_4 , исключение составляет образец *Ca/Fe-74*, в котором фаза гематита практически сразу трансформируется с формированием новых соединений – $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Данное различие выражается на кривой ДТГ (рис. 3) в нерегулярном смещении максимума пика в области $350-510\text{ }^{\circ}\text{C}$ при переходе от образца *Ca/Fe-90* к образцу *Ca/Fe-74*.

Для определения вклада каждой стадии в процессе восстановления двухфазных образцов на примере *Ca/Fe-74* были рассчитаны потери массы в соответствии с химическими реакциями, которые могут протекать при его восстановлении до $\text{CaO} + \text{Fe}$ в соответствии с указанным выше маршрутом. На рис. 4 видно, что основной вклад в изменение массы образца дают потери решеточного кислорода согласно химическим реакциям **VI** ($\Delta m = 7.38$ мас. %) и **VII** ($\Delta m = 10.84$ мас. %), которые на кривой ДТГ отвечают среднетемпературной ($510-650\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературной ($650-900\text{ }^{\circ}\text{C}$) компонентам, в указанных интервалах преимущественно протекают процессы восстановления вюстита и двухкальциевого феррита ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$). В процессе восстановления формирование двухкальциевого феррита начинается на стадии **II** и заканчивается на стадии **V** с одновременным образованием фазы вюстита. Стадии **III–V** дают небольшой вклад в потерю решеточного кислорода в среднетемпературной области (суммарно 4.01 мас. %) и сопровождаются формированием промежуточных соединений $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$, CaFe_3O_5 и CaFe_5O_7 . Низкотемпературная компонента пика ДТГ главным образом обусловле-

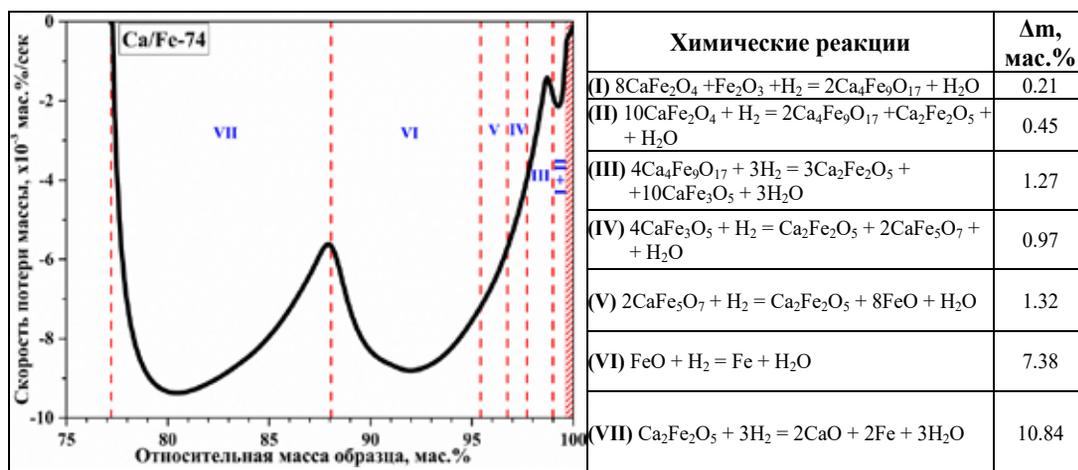


Рис. 4. Кривая скорости потери массы в зависимости от относительной массы образца *Ca/Fe-74* в режиме H_2 -ТПВ. Пунктиром обозначены интервалы, соответствующие ожидаемым изменениям массы образца в зависимости от протекающей реакции (I-VII), заштрихованная область отвечает положительному отклонению от стехиометрии по кислороду

Fig. 4. The rate of mass loss curve vs relative mass of *Ca/Fe-74* specimen for H_2 -TPR regime: dotted line denotes the intervals corresponding to expected mass changes in specimen depending on the reaction (I-VII), the shaded area corresponds to a positive deviation from oxygen stoichiometry

на превращением примесного гематита в количестве 2.5 мас. % (табл. 1) и сопровождается протеканием процессов *I* и *II* (рис. 4), которые можно объединить в случае восстановления монофазного CaFe_2O_4 .

Окислительно-восстановительные свойства образцов

Оценка окислительно-восстановительных свойств композитных образцов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ выполнена в изотермическом режиме при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ путем подачи трех одинаковых импульсов смеси 5 % H_2 +95 % Ar с последующим реокислением примесным кислородом ($\sim 0.01\text{ }%$) в Ar . На рис. 5 представлены кривые парциального теплового эндозффекта ΔH (в зависимости от содержания Fe_2O_3 в шихте), доли потерянного решеточного кислорода W_{red} (относительно максимального количества решеточного кислорода, которое может потерять образец при восстановлении до CaO+Fe), отношения долей поглощенного (в результате реокисления) и потерянного решеточного кислорода W_{ox}/W_{red} . Значения ΔH характеризуют энергию связи Me-O в композитных образцах с разной степенью восстановления, а величины W_{ox}/W_{red} связаны с относительным количеством подвижного решеточного кислорода в цикле восстановление-окисление.

При содержании Fe_2O_3 в шихте в области 85-100 мас. % с увеличением доли монокальциевого феррита наблюдается:

- отсутствие изменения величины ΔH при прохождении 1-го импульса (решеточный кислород в приповерхностных слоях), небольшое ее снижение для 2-го и 3-го импульсов (удаление более «глубоких» слоев решеточного кислорода с 2-3 раза более высокой энергией связи Me-O) при переходе от образца *Fe-100* к *Ca/Fe-95* (рис. 5a);
- резкое падение доли потерянного приповерхностного решеточного кислорода (1-й импульс) W_{red} с 10 до 3-4 % при переходе от чистого гематита к образцам с Fe_2O_3 в шихте 85-95 мас. %, а также слабое снижение W_{red} для 2-го импульса и медленный рост для 3-го импульса (рис. 5b);
- монотонный рост величины W_{ox}/W_{red} от 0.04 до 0.13 в случае 1-го импульса и от 0.06 до 0.09-0.11 (рис. 5c) в случае 2-го и 3-го импульсов, что, возможно, связано с повышением «подвижности» решеточного кислорода в цикле восстановление-окисление.

В образцах с содержанием Fe_2O_3 в шихте 74-80 мас. % происходит обратная ситуация: энергия связи приповерхностного решеточного кислорода (1-й импульс) резко возрастает (рис. 5a), примерно в 2-2.3 раза, а для более «глубокого» слоя (3-й импульс) соразмерно падает. Одновременно наблюдаются интенсивный рост величины W_{red} до 8.5-9.3 % – для 1-го, до 11.3-11.5 % – для 2-го и до 10-10.5 % – для 3-го импульсов (рис. 5b); снижение величины W_{ox}/W_{red} до 0.07 (рис. 5c) в случае приповерхностного решеточного кислорода (1-й импульс) и ее интенсивный рост до 0.14-0.18 (2-й и 3-й импульсы) при удалении решеточного кислорода с более «глубоких» слоев.

Таким образом, для серии композитных образцов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ с увеличением доли CaFe_2O_4 наблюдается снижение реакционной способности в процессе восстановления водородом, что выражается в уменьшении вклада низкотемпературной и среднетемпературной компонент комплексного пика ДТГ и ростом вклада его высокотемпературной компоненты. Последняя соответствует восстановлению более стабильного по сравнению с CaFe_2O_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

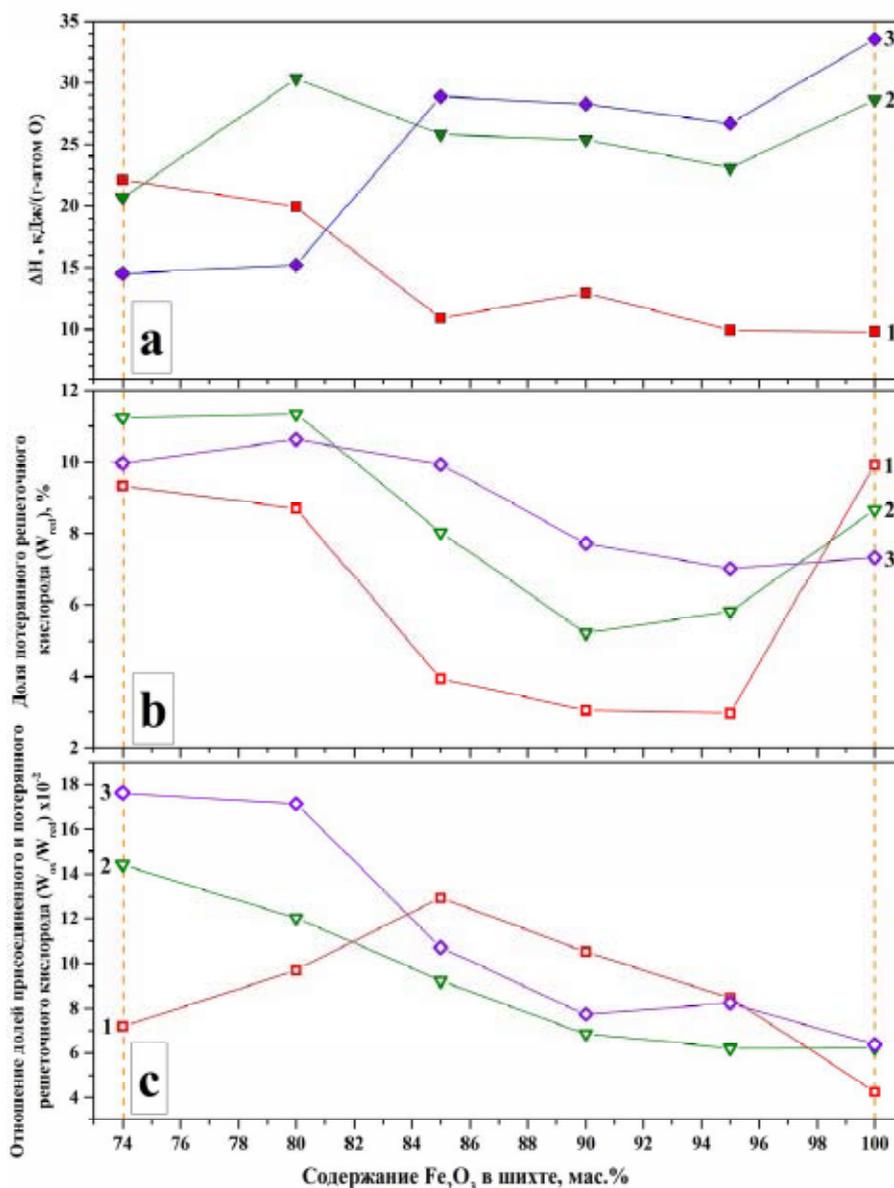


Рис. 5. Парциальный тепловой эффект (а), доля потерянного решеточного кислорода W_{red} (b) и отношение долей поглощенного кислорода W_{ox} и потерянного решеточного кислорода W_{red} при подаче трех последовательных импульсов газовой смеси 5 %H₂+95 %Ar при T=600 °C в потоке аргона с примесью кислорода: 1 – первый импульс; 2 – второй импульс; 3 – третий импульс

Fig. 5. Partial heat effect (a), the fraction of lattice oxygen loss W_{red} (b) and the ratio of the fraction of absorbed oxygen W_{ox} and fraction of lattice oxygen loss W_{red} during sequentially fed three gas pulses of mixture 5 %H₂+95 %Ar at T = 600 °C into the argon flow with oxygen admixture: 1 – first pulse; 2 – second pulse; 3 – third pulse

двухкальциевого феррита Ca₂Fe₂O₅, который образуется преимущественно в среднетемпературной области 510-650 °C процесса восстановления.

Метод импульсной подачи водородсодержащей газовой смеси (5 %H₂ в Ar) в изотермическом режиме позволил разделить образцы на две группы с границей по содержанию Fe₂O₃

в шихте – 85 мас. %. Эти группы значительно отличаются энергией разрыва связи металл-кислород и долей подвижного решеточного кислорода при различной степени восстановления композитного материала. Повышению доли подвижного решеточного кислорода в ферритсодержащих образцах в области составов шихты $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 85$ мас. % (доля фазы $\text{CaFe}_2\text{O}_4 > 55.2$ мас. %), возможно, поспособствовал рост сверхстехиометрии по кислороду (или катионных вакансий) фазы феррита и значимое снижение объема элементарной ячейки фазы гематита.

На основе проведенной оценки окислительно-восстановительных свойств композиционных материалов системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$ можно предположить, что образцы, характеризующиеся повышенной долей подвижного решеточного кислорода (W_{ox}/W_{red}), будут перспективны в качестве носителей кислорода в химических циклических процессах получения синтез-газа.

Заключение

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза при варьировании мольного отношения $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.15\text{-}1.00$ (содержание Fe_2O_3 в шихте 74-95 мас. %) из оксидов Ca и Fe (III) впервые получены макропористые ($0.17\text{-}0.73$ м²/г) композиционные материалы системы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaFe}_2\text{O}_4$, характеризующиеся микроструктурой «ядро-оболочка» с фазой гематита в качестве «ядра».

С помощью синхронного термического анализа в режиме термопрограммируемого восстановления водородом показано, что с увеличением содержания фазы CaFe_2O_4 с 33.4 до 97.5 мас. % происходит снижение реакционной способности образцов, что выражается в уменьшении доли слабосвязанных форм решеточного кислорода в низкотемпературных областях 350-510 °С (от 3.77 до 1.46 мас. %) и 510-650 °С (от 17.75 до 10.56 мас. %) и ростом вклада формы кислорода от 5.80 до 10.77 мас. % в высокотемпературной области 650-900 °С. Синтезированные ферритсодержащие композиции характеризуются сверхстехиометрией по кислороду, что есть нестандартное явление по отношению к индивидуальным фазам гематита и монокальциевого феррита.

Методом последовательной подачи импульсов газовых смесей – Ar с H_2 и Ar с O_2 – выполнена оценка окислительно-восстановительных свойств композиционных материалов в изотермическом режиме (при 600 °С). Обнаружены значительные различия энергии разрыва связи металл-кислород ΔH (в 2-2.3 раза) и доли подвижного решеточного кислорода W_{ox}/W_{red} (в 2-3 раза) для двух групп ферритсодержащих образцов с пограничным содержанием Fe_2O_3 в шихте 85 мас. %. Предполагается, что образцы с содержанием CaFe_2O_4 более 55.2 мас. %, отличающиеся повышенной долей подвижного решеточного кислорода, будут перспективны в качестве носителей кислорода в химических циклических процессах получения синтез-газа.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотруднице ИХХТ СО РАН к.х.н. Е.В. Мазуровой за съемку образцов на сканирующем электронном микроскопе Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН (г. Красноярск).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в

рамках научного проекта № 18-42-243011 и проекта фундаментальных исследований СО РАН V.45.3.3.

Список литературы

1. Lyngfelt A., Leckner B. A 1000 MW_{th} boiler for chemical-looping combustion of solid fuels – Discussion of design and costs. *Applied Energy* 2015. Vol. 157, P. 475-487.
2. Zhang J., He T., Wang Z., Zhu M., Zhang K., Li B., Wu J. The search of proper oxygen carriers for chemical looping partial oxidation of carbon. *Applied Energy* 2017. Vol. 190, P. 1119-1125.
3. Kang D., Lim H.S., Lee M., Lee J.W. Syngas production on a Ni-enhanced Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier via chemical looping partial oxidation with dry reforming of methane. *Applied Energy* 2018. Vol. 211, P. 174-186.
4. Luo M., Yi Y., Wang S., Wang Z., Du M., Pan J., Wang Q. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018. Vol. 81(2), P. 3186-3214.
5. Guo Q.J., Cheng Y., Liu Y.Z., Jia W.H., Ryu H.J. Coal chemical looping gasification for syngas generation using an iron-based oxygen carrier. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014. Vol. 53, P. 78-86.
6. Cao Y., Casenas B., Pan W.P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier. *Energy Fuels* 2006. Vol. 20(5), P. 1845-1854.
7. Mattisson T., Johansson M., Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel* 2006. Vol. 85, P. 736-747.
8. Abad A., Mattisson T., Lyngfelt A., Johansson M. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor. *Fuel* 2007. Vol. 86(7-8), P. 1021-1035.
9. Patent 10030204 US. Siriwardane R.V., Fan Y. Metal ferrite oxygen carriers for gasification of solid carbonaceous fuel. Publ. Date 24.07.2018.
10. Miller D.D., Siriwardane R. CaFe₂O₄ oxygen carrier characterization during the partial oxidation of coal in the chemical looping gasification application. *Applied Energy* 2018, Vol. 224, P. 708-716.
11. Chen Y., Galinsky N., Wang Z., Li F. Investigation of perovskite supported composite oxides for chemical looping conversion of syngas. *Fuel* 2014. Vol. 134, P. 521-530.
12. Sun Z., Chen S., Hu J., Chen A., Rony A.H., Russell C.K., Xiang W., Fan M., Dyar M.D., Dklute E.C. Ca₂Fe₂O₅: A promising oxygen carrier for CO/CH₄ conversion and almost pure H₂ production with inherent CO₂ capture over a two-step chemical looping hydrogen generation process. *Applied Energy* 2018. Vol. 211, P. 431-442.
13. Riley J., Siriwardane R., Tian H., Benincosa W., Poston J. Kinetic analysis of the interactions between calcium ferrite and coal char for chemical looping gasification applications: Identifying reduction routes and modes of oxygen transfer. *Applied Energy* 2017. Vol. 201, P. 94-110.
14. Siriwardane R., Riley J., Tian H., Richards G. Chemical looping coal gasification with calcium ferrite and barium ferrite via solid–solid reactions. *Applied Energy* 2016. Vol. 165, P. 952-966.

15. Monazam E.R., Siriwardane R.V. Hydrogen production by steam oxidation of reduced CaFe_2O_4 during chemical looping coal gasification: Equilibrium and kinetic analysis. *Energy Fuels* 2018. Vol. 32(10), P. 10398-10407.
16. Candeia R.A., Bernardi M.I.B., Longo E., Santos I.M.G., Souza A.G. Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters* 2004. Vol. 58(5), P. 569-572.
17. Šutka A., Kodu M., Pärna R., Saar R., Juhneviča I., Jaaniso R., Kisand V. Orthorhombic CaFe_2O_4 : A promising p-type gas sensor. *Sensors and Actuators B* 2016. Vol. 224, P. 260-265.
18. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. Под ред. Петрова И.И. М.: Мир, 1964. 408 с. [Sitidze Yu., Sato H. Ferrites. Under Ed. Petrova I.I. Moscow: Mir, 1964. 408 p. (In Russ.)]
19. Ikenaga N., Ohgaito Y., Suzuki T. H_2S absorption behavior of calcium ferrite prepared in the presence of coal. *Energy & Fuels* 2005. Vol. 19(1), P. 170-179.
20. Kharton V.V., Tsipis E.V., Kolotygin V.A., Avdeev M., Viskup A.P., Waerenborgh J.C., Frade J.R. Mixed Conductivity and Stability of CaFe_2O_4 . *Journal of the Electrochemical Society* 2008. Vol. 155(3), P. 13-20.
21. Il'in A.P., Smirnov N.N., Il'in A.A. Mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrite catalysts for medium-temperature carbon monoxide conversion. *Kinetics and Catalysis* 2006. Vol. 47(6), P. 901-906.
22. Rumyantsev R.N., Ilyin A.A., Babichev I.V., Ilyin A.P. Decomposition of nitric acid (I) on the ferrite with different crystal structures. *SITA-Journal* 2014. Vol. 16(3), P. 1-5.
23. Ahmed M.G., Kandiel T.A., Ahmed A.Y., Kretschmer I., Rashwan F., Bahnemann D. Enhanced photoelectrochemical water oxidation on hematite photoanode via p- CaFe_2O_4 /n- Fe_2O_3 heterojunction formation. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015. Vol. 119(11), P. 5864-5871.
24. Ismail M., Liu W., Dunstan M.T., Scott S.A. Development and performance of iron based oxygen carriers containing calcium ferrites for chemical looping combustion and production of hydrogen. *International journal of hydrogen energy* 2016. Vol. 41, P. 4073-4084.
25. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. Под ред. Болдырева В.В. М.: Мир, 1983. 360 с. [Brown M., Dollimore D., Galwey A. Reactions in the solid state. Under Ed. Boldireva V.V. Moscow: Mir, 1983. 360 p. (In Russ.)]
26. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с. [Physicochemical properties of oxides. Handbook. Under Ed. Samsonova G.V. Moscow: Metallurgiya, 1978. 472 p. (In Russ.)]
27. Phillips B., Muan A. Phase equilibria in the system CaO-iron oxide in air and at 1 atm. O_2 pressure. *Journal of American Ceramic Society* 1958. Vol. 41(11), P. 445-454.
28. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography* 2004. Vol. 37, P. 743-749.
29. ISO 9277:2010-09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.
30. DIN 51007:1994-06 Thermal analysis; differential thermal analysis; principles.
31. Das R., Karna S., Lai Y.-C., Chou F.-C. Self-adjusted traveling solvent floating zone growth of single crystal CaFe_2O_4 . *Crystal Growth Design* 2016. Vol. 16(1), P. 499-503.

32. Tsipis E.V., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C., Kolotygin V.A., Viskup A.P., Kharton V.V. Oxygen ionic conductivity, Mössbauer spectra and thermal expansion of $\text{CaFe}_2\text{O}_{4-\delta}$. *Solid State Ionics* 2007. Vol. 178, P. 1428-1436.

33. Lobanovsky L.S., Trukhanov S.V. Magnetic properties of superstoichiometric $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ obtained by thermobaric synthesis. *Crystallography Reports* 2011. Vol. 56(3), P. 482-485.

34. Кингери У.Д. Введение в керамику. Под ред. Будникова П.П., Полубояринова Д.Н. М.: Стройиздат, 1967. 500 с. [Kingery W.D. Introduction to ceramics. Under Ed. Budnikova P.P., Poluboyarinova D.N. Moscow: Stroyizdat, 1967. 500 p. (In Russ.)]

35. Pineau A., Kanari N., Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 . Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica Acta* 2006. Vol. 447, P. 89-110.

36. Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P., Ignaczak W., Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General* 2007. Vol. 326, P. 17-27.

37. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 536 с. [Kireev V.A. Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions. Moscow: Himiya, 1975. 536 p. (In Russ.)]