

文章编号: 1004-0609(2004)02-0317-05

等离子态氢还原金属氧化物初探^①

张玉文, 丁伟中, 郭曙强, 徐匡迪

(上海大学 上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072)

摘要: 把分子态的氢转变为等离子态的氢可以从热力学和动力学层面上提高氢还原金属氧化物的能力。中等气压下($10^2 \sim 10^4$ Pa)非平衡态氢等离子体中存在的主要活泼粒子包括 H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ , 其中原子氢的浓度最大, 是比较稳定且具有重要化学反应活性的粒子。根据热力学计算, 这些粒子的还原能力大小为: $H^+ > H_2^+ > H_3^+ > H$ 。通过 CuO 在直流脉冲辉光氢等离子体中的还原实验证实了等离子态的氢能强化氢还原金属氧化物的能力。

关键词: 氢; 等离子体; 还原; 金属氧化物

中图分类号: TF 713

文献标识码: A

Reduction of metal oxide in nonequilibrium hydrogen plasma

ZHANG Yuwen, DING Weizhong, GUO Shuqiang, XU Kuangdi

(Shanghai Enhanced Ferrometallurgy Laboratory, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Transforming molecular hydrogen to plasma hydrogen can enhance the reduction ability of hydrogen in the terms of thermodynamics and kinetics. In nonequilibrium hydrogen plasma at moderate pressure($10^2 \sim 10^4$ Pa), the main chemically active species are H , H^+ , H_2^+ and H_3^+ . The monatomic hydrogen has important chemical value for its greatest concentration and stability. The order of the reduction ability for these species is $H^+ > H_2^+ > H_3^+ > H$. The experimental results for the reduction of CuO with nonequilibrium hydrogen plasma produced by a DC pulsed glow discharge indicate that plasma hydrogen offers improved reduction ability.

Key words: hydrogen; plasma; reduction; metal oxide

目前, 许多金属氧化物的还原主要是通过碳热还原完成的, 还原过程中产生的大量 CO_2 造成的温室效应已引起世界各国的高度重视。利用氢代替碳来还原金属氧化物, 其反应产物 H_2O 不会对环境产生任何负面影响, 是一种符合人类社会可持续发展战略的绿色冶金过程^[1, 2]。要使氢还原真正成为传统碳还原过程强有力的挑战者, 必须找出强化氢还原反应的新方法和新技术。通过将分子态的氢气转化为等离子态的氢, 改变参加还原化学反应氢的状态, 从而利用低温等离子体的化学特性可以在热力学和动力学层面上提高氢的还原能力。

等离子体是一个开放的、由外加能量作用于分子态气体而持续产生活泼的非分子态粒子的流动体

系。等离子体中电子和离子的能量状态一般分为 $T_e \approx T_i$ 和 $T_e \gg T_i$ (电子温度 T_e 和离子温度 T_i) 两种情况。前者称为平衡态等离子体或高温等离子体, 后者称为非平衡态等离子体或低温等离子体。非平衡等离子体一般是在较低气压下产生的, 这时的分子间距较大, 电子在空间长距离被加速, 动能很容易达到 $10 \sim 20$ eV 的高能量。这种被加速的电子与气体分子发生非弹性碰撞, 使分子轨道断裂, 从而使分子激发、离解、电离, 生成大量的基态或激发态的原子和带电粒子等^[3]。在这种情况下, 电子具有较高的动能而其他重粒子的温度较低, 体系处于非平衡态。非平衡态等离子体中的粒子具有很高的化学活性, 利用等离子态氢还原金属氧化物,

① 基金项目: 上海市自然科学基金资助项目 (00JC14013)

收稿日期: 2003-05-14; 修订日期: 2003-10-14

作者简介: 张玉文 (1974-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张玉文; 电话: 021-56334045; E-mail: y_w_zh@163.com

特别是为还原高熔点极难还原的金属氧化物提供了一种潜在的可能途径^[4]。深入分析不同等离子态氢的还原能力,对于了解还原过程的强化机理具有重要的意义。

1 非平衡氢等离子体中存在的主要粒子

非平衡态纯氢等离子体中的反应过程可以归纳为 5 类,如表 1 所示。体系中主要存在 8 种粒子:分子态 H_2 (包括基态 H_2 和激发态 H_2^*),原子态 H (包括基态 H 和激发态 H^*), H^+ , H_2^+ , H_3^+ 和 e^- 。虽然电子对单原子和双原子氢具有亲和力,但是在中等气压下的非平衡态等离子体中,由于电子的能量达不到超热电子(约 40 eV 以上)的程度,所以不会发生电子粘附而形成如 H_2^- 、 H^- 之类的负离子^[5]。

表 1 纯氢等离子体中的反应过程^[6-9]

Table 1 Reactions in pure hydrogen plasma

Reaction	Reaction
Electron neutral:	Electron ion:
$e^- + H_2 \rightarrow 2H + e^-$	$e^- + H^+ \rightarrow H$
$e^- + H_2 \rightarrow H_2^+ + 2e^-$	$e^- + H_2^+ \rightarrow H + H$
$e^- + H_2 \rightarrow H^+ + H + 2e^-$	$e^- + H_3^+ \rightarrow H_2 + H$
$e^- + H \rightarrow H^+ + 2e^-$	$e^- + H_2^+ \rightarrow H^+ + H + e^-$
$e^- + H_2 \rightarrow \begin{cases} H_2^*(B^1\Sigma_u^+) + e^- \\ H_2^*(C^1\Pi_u) + e^- \\ H_2^*(E, F^1\Sigma_g^+) + e^- \end{cases}$	$e^- + H_3^+ \rightarrow H^+ + 2H + e^-$
$e^- + H_2 \rightarrow \begin{cases} H + H^*(n=2) + e^- \\ H + H^*(n=3) + e^- \end{cases}$	Ion neutral:
$e^- + H \rightarrow \begin{cases} H^*(2s) + e^- \\ H^*(2p) + e^- \end{cases}$	$H^+ + 2H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$
$e + H_2 \rightarrow \begin{cases} H_2(v=1) + e^- \\ H_2(v=2) + e^- \end{cases}$	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$
$e + H_2 \rightarrow H_2(J=0 \rightarrow 2) + e^-$	Neutral neutral:
$e^- + H_2 \rightarrow H_2 + e^-$	$H + H + H \rightarrow H + H_2$
$e^- + H \rightarrow H + e^-$	$H + H + H_2 \rightarrow 2H_2$
	Wall recombination:
	$H + wall \rightarrow 1/2 H_2$
	$H^+ + wall \rightarrow H_2$
	$H_2^+ + wall \rightarrow H_2$
	$H_3^+ + wall \rightarrow H_2 + H$

注: $(B^1\Sigma_u^+)$ 、 $(C^1\Pi_u)$ 和 $(E, F^1\Sigma_g^+)$ 表示 H_2 的不同激发态

由分子氢离解、电离产生的中性和带电的氢粒子的生成吉布斯自由能如图 1 所示。虽然 H 、 H^+ 、 H_2^+ 等粒子的生成反应的吉布斯自由能变化在计算的温度范围内为正值,但由于体系的高能电子(e^-)浓度相对较高,它们会频繁地碰撞分子氢产生这些粒子,同时碰撞电离生成的电子(e^-)在持续外加电场的加速作用下形成新的高能电子,并碰撞分子氢

发生激发、离解和电离。这是一个循环不断的过程,使体系的 H 、 H^+ 、 H_2^+ 等粒子的浓度得以维持。而 H_3^+ 的生成反应的自由能变化是负值,即它是一个自发的过程,这就有可能使反应体系中 H_3^+ 的浓度很高,以至于成为氢等离子体中主要的带电粒子。表 1 中所示离子—中性粒子的反应决定着体系的主要离子, H^+ 、 H_2^+ 和 H_2 反应生成 H_3^+ 。这些反应的速率随着分子氢密度的增加而增大,而分子氢的密度随着气体压力的增加而增大。因此,在中等气压(本文均指几百到 10^4 Pa 的气压)下,体系中主要的带电粒子应为 H_3^+ 。这种分析结果和文献[11, 12]关于在低压($p < 0.133$ Pa)回旋共振(ERC)等离子体反应器中 H_3^+ 可以被忽略的分析是一致的。研究^[9]表明,在中等气压下的纯氢等离子体体系中,氢原子的浓度比其他粒子浓度大几个数量级。

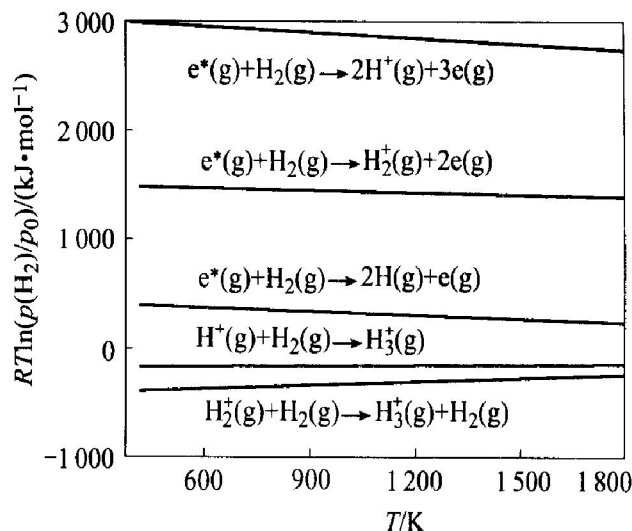


图 1 不同氢粒子的标准生成自由能^[10]

Fig. 1 Standard free energy change for different hydrogen species

氢异常直流辉光放电阴极鞘层区中 H_n^+ 的质谱分析(实验极间距为 30 mm, 直流高压电源功率为 300 W, 最高使用电压为 10 kV)结果^[13]表明,离子流中 H^+ 的信号均远大于 H_3^+ , 微弱的 H_2^+ 信号仅在 133 Pa 气压下出现,在较高气压下,均未检测出明显的 H_2^+ 信号。 $i_{H^+} / \sum i_{H_n^+}$ 比值随气压升高而增加,压力高于 665 Pa 时,很难检测到 H_3^+ 。在 133~665 Pa 范围内的直流辉光等离子体中主要离子可能是 H^+ 。

从 H_2 和 H 的总离子化截面随碰撞电子能量的变化角度分析,由于 H_2 生成 H^+ 需要较大的能量,并且与 H_2 相比, H 具有较小的离子化截面^[6],所以在等离子体中 H_2^+ 的浓度应大于 H^+ 的浓度。

综合以上分析可知, 不同研究的结果存在着一定的差异, 但总体来说, 在中等气压下的非平衡态氢等离子体中, 原子氢是主要的活泼粒子, 其他粒子的相对浓度较小。

2 不同氢粒子的还原能力

在氢等离子体体系中存在的 8 种粒子, 可直接参加金属氧化物还原反应过程的粒子有分子态 H_2 、原子态 H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ 。这些氢粒子氧化生成 H_2O 的氧势如图 2 所示。图 2 表明, 不同状态的氢粒子(不包括激发态的粒子)的还原能力的大小顺序为: $H^+ > H_2^+ > H_3^+ > H > H_2$ 。这个还原能力大小顺序表明了纯的各种氢粒子的还原能力, 而非平衡态的等离子反应气体为这几种粒子的混合物, 各种氢粒子在不同的气体放电形式下分布各不相同。

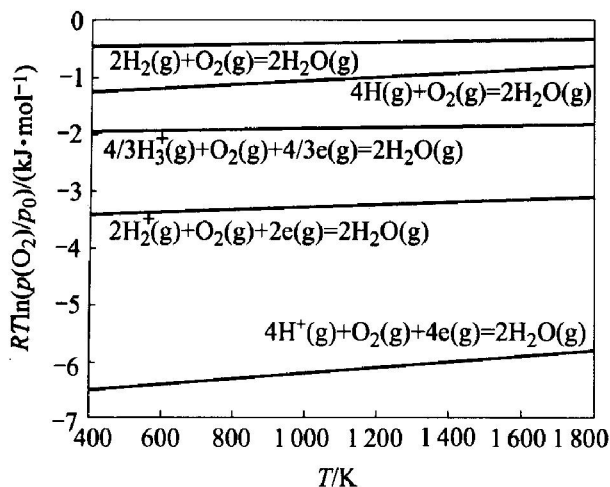


图 2 不同氢粒子生成 H_2O 的自由能变化^[10]

Fig. 2 $\Delta G^\ominus - T$ curves for H_2O generated from different hydrogen species

从微观价电子和键能理论的角度, 原子氢的价电子居于 s 轨道, 当单原子氢接近另一个原子时, s 轨道上的电子很容易跃迁到使能量最小化的位置, 完成化学反应。氢离子是一个单质子, 它不需要能量来破坏电子键, 可以直接和其它原子构成新的分子。氢分子离子(H_2^+)的结构中电子在成键的 σ_{1s} 分子轨道中, 组态为 $H_2^+[(\sigma_{1s})]$, 它的单电子键相对于 H_2 的双电子键弱得多, 它们的键解离能分别为 269.3 和 458.5 kJ/mol^[14, 15], 因此氢分子离子(H_2^+)比 H_2 更容易离解成原子参加反应。 H_3^+ 要生成一个单独的粒子(H 或 H^+)平均需要克服 1/3 个双电子键, 这比 H_2 提供一个单粒子需要克服 1/2 个双电子键要容易。

从图 2 可以看出, 由离子氢 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ 生成 H_2O 的标准吉布斯自由能变化呈很大的负值, 当它们和氧化物反应生成中性粒子 H_2O 时, 其浓度虽然较小, 但在热力学上仍会具有较强的还原势。如果在非平衡等离子体中通过电子碰撞产生大量的离子氢, 则等离子体的还原能力将进一步增强。含有较多 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ 的等离子体对于非常稳定的氧化物具有很大的还原潜力。

在纯氢等离子体体系中, 浓度最大的活泼粒子是氢原子。另外, 对于粒子存在的寿命而言, 等离子体系中氢原子, 特别是其中亚稳态的氢原子比较稳定^[3]。所以, 在等离子体系中氢原子是对金属氧化物的还原具有很重要化学反应价值的粒子, 原子氢的还原能力可能是构成等离子态的氢总体还原能力的主体。

包括反应 $4H + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 在内的不同氧化物的标准生成自由能变化如图 3 所示。在温度低于 1 800 K、 $(p(H))^2/p(H_2O) = 1$ 时, 原子氢几乎可以还原图中所有的氧化物。在目前技术条件下还不能产生 10^5 Pa 的原子氢, 但通过外加能量使分子氢离解能持续地产生原子氢, 在分子氢中产生局部高浓度的原子氢完全是可行的。由于 H/H_2O (反应 $4H + O_2 = 2H_2O$) 线的斜率较大, 随着温度的升高, 原子氢的还原能力降低。随着气相中原子氢分压的降低, H/H_2O 线的斜率增加很快。但即使在较低的原子氢分压($p(H)/p_0 = 10^{-2}$, $p_0 = 10^5$ Pa)下, 原子氢对于图中大部分的氧化物(包括 Cr_2O_3 , MnO , SiO_2 , 温度低于 1 400 K)也是非常有效的还原剂。局部平衡比率 $(p(H))^2/p(H_2O)$ 的标尺在图 3 中一并绘出。氢等离子体和氧化物反应界面上局

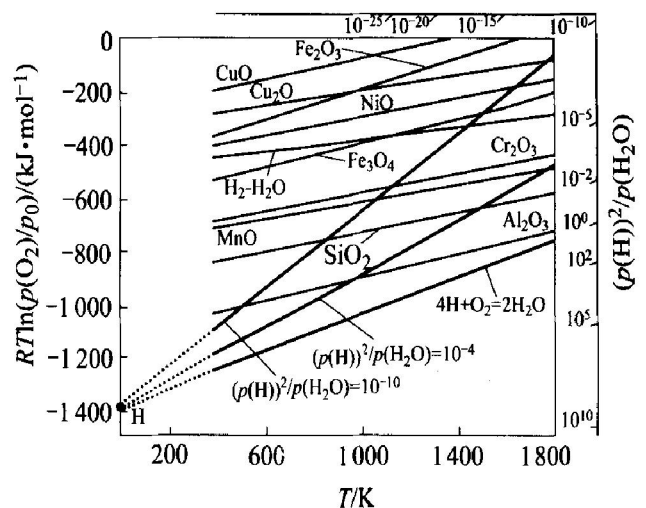


图 3 不同氧化物的标准生成吉布斯自由能^[10]

Fig. 3 Standard free energy change for different oxides

部平衡比率($p(\text{H})^2/p(\text{H}_2\text{O})$)的值可以由图 3 得到。分析其他等离子态的氢粒子可以作出与图 3 相类似的图来。

3 充分利用等离子态的氢来强化氢还原氧化物的能力

在氢等离子体系中, 离解、电离产生的各种活泼的氢粒子很容易复合消失, 复合主要是由三体碰撞反应($\text{H} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$, $\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$) 及这些粒子和器壁的碰撞引起的^[3]。三体碰撞是放电气体的内部机制, 是无法控制的。而在等离子体反应器内壁上发生的表面碰撞复合的程度因器壁材料不同有相当大的差别。Flamm^[16] 估计了氟原子(F)在不同材料上的损失概率, 氟原子(F)在铜、锌表面的损失概率很大, 而在石英、刚玉等材料上的损失很小。实验研究中应采用石英玻璃等损失概率小的材料作为反应室。

要防止逆反应($\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$) 的发生, 必须把反应产物(H_2O) 分离出反应体系, 以防止重新生成分子氢和氧化物。这就要求在此流动的体系中, 气体能穿过等离子体区把反应生成的 H_2O 运离反应界面, 或水分子能顺利扩散出生成的产物层。

4 辉光等离子体氢还原 CuO 的实验研究

利用直流脉冲辉光氢等离子体对压制的 CuO 薄片(直径 12 mm, 厚约 2 mm) 进行还原。实验条件为: 输入功率 90 W, 脉冲占空比 37.5%, 极间距 10 mm, 气压 450 Pa, 温度 200 °C, 反应时间分别为 5, 10, 30 和 60 min。并与相应条件下(相同的气压、温度、反应时间) 的氢气直接还原做了比较。试样的 X 射线衍射测定结果(见图 4) 表明, 对于没有施加等离子场的反应体系, 即直接用分子态的氢还原 CuO, 反应后的试样表面没有发生任何变化, 与还原前 CuO 试样相同, 仍然为黑色的 CuO 相。而利用等离子态的氢还原 CuO 时, X 衍射分析试样表面全部为纯 Cu 相。这说明分子氢的等离子化提高了氢还原 CuO 的能力, 使 CuO 在 450 Pa、200 °C 这样很低的压力和温度下能被还原得到金属铜。

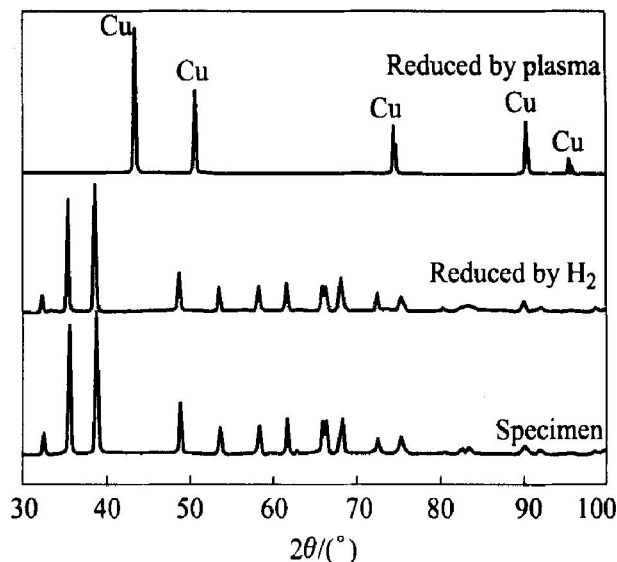


图 4 CuO 在不同条件下还原试样的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns for CuO reduced by different hydrogen species

5 结语

在非平衡氢等离子体中存在的主要活泼粒子包括 H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ , 其中 H 的浓度最高, 是主要的活泼粒子, 其他粒子的浓度较小。通过热力学计算得出这几种等离子态氢粒子还原能力的大小顺序为: $\text{H}^+ > \text{H}_2^+ > \text{H}_3^+ > \text{H}$ 。具体考察了氢等离子体中原子氢的还原能力, 原子氢可以在比较低的温度下还原稳定的氧化物如 Cr_2O_3 , MnO , SiO_2 等。CuO 在直流脉冲辉光氢等离子体中的还原实验结果表明, 把分子态的氢转化为等离子态的氢能强化其还原金属氧化物的能力。

REFERENCES

- [1] Birat J P, Vizoz J P. CO₂ emissions and the steel industry's available responses to the greenhouse effect [J]. La Revue de Metallurgie, 1999, (10): 1203 - 1215.
- [2] 徐匡迪, 蒋国昌, 徐建伦, 等. 21 世纪钢铁生产流程的理论解析 [A]. 北京第 125 次香山科学会议文集 [C]. 北京: 香山科学会议中心, 1999. 31 - 44.
XU Kuang-di, JIANG Guo-chang, XU Jian-lun, et al. Theoretic analysis on iron and steel processing in 21st century [A]. 125th Science Proceeding in Beijing [C]. Beijing: Xiangshan Science Meeting Center, 1999. 31 - 34.
- [3] Polak L S, Lebedev Y A. Plasma Chemistry [M].

- Cambridge: Cambridge International Science Publishing House, 1998.
- [4] Robine C V. Representation of mixed reactive gases on free energy(Ellingham-Richardson) diagrams[J]. Metall Mater Trans B, 1996, 27B(2): 65 - 69.
- [5] McDaniel E W. Collision Phenomena in Ionized Gas [M]. New York: Wiley, 1964.
- [6] Tawara H, Itikawa Y, Nishimura H, et al. Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions[J]. J Phys Chem Ref Data, 1990, 19(3): 617 - 637.
- [7] Phelps A V. Cross sections and swarm coefficients for H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H, H_2 , and H^- in H_2 for energies from 0.1 eV to 10 keV[J]. J Phys Chem Ref Data, 1990, 19(3): 653 - 675.
- [8] Farhat S, Gicque A, Hassouni K. Determining electron temperature and density in a hydrogen microwave plasma [J]. J Thermophysics and Heat Transfer, 1996, 10(3): 426 - 435.
- [9] Chen C K, Wei T C, Collins L R, et al. Modeling the discharge region of a microwave generated hydrogen plasma[J]. J Phys D: Appl Phys, 1999, 32: 688 - 698.
- [10] Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows: Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database[M]. Pori, Finland: Outokumpu, 1999.
- [11] Cielaszyk E S, Kirmse K H R, Stewart R A, et al. Mechanisms for polycrystalline silicon defect passivation by hydrogenation in an electron cyclotron resonance plasma[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(21): 20.
- [12] Hassouni K, Leroy O, Farhat S, et al. Modeling of H_2 and H_2/CH_4 microwave plasma used for diamond films deposition[A]. Wu C K. 13th International Symposium on Plasma Chemistry Symposium Proceedings[C]. Beijing: Peking University Press, 1997. 2105.
- [13] 刘佳宏, 唐书凯, 王文春, 等. 氢异常辉光放电阴极鞘层中 H_n^+ 的质谱分析[J]. 核聚变与等离子体物理, 2000, 20(1): 43 - 46.
- LIU Hong-jia, TANG Shu-kai, WANG Wen-chun, et al. Mass spectrometry analysis on H_n^+ in a special glow-discharge cathode sheath[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2000, 20(1): 43 - 46.
- [14] 卡特迈尔 E, 富勒 G W A. 原子价与分子结构 [M]. 宁世光译. 北京: 人民教育出版社, 1981.
- Katmaller E, Flerss G W A. NING Shí-guang transl. Atomic Value and Molecular Structure[M]. Beijing: The People's Education Press, 1981.
- [15] 郑能武, 张鸿烈, 赵维蓉. 化学键的物理概念[M]. 合肥: 科学技术出版社, 1985.
- ZHENG Neng-wu, ZHANG Hong-lie, ZHAO Wei-rong. Physics Conception on Chemical Bond [M]. Hefei: Science and Technology Press, 1985.
- [16] Flamm D L. Introduction to plasma chemistry [A]. Manos D M, Flamm D L. Plasma Etching —An Introduction[C]. San Diego, CA: Academic Press, 1989. 115.

(编辑 袁赛前)