

УДК 541.127.128.654

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Zr–Ni–H

Й.Д. Тасуева, П.А. Чернавский, Н.Н. Кузнецова, В.В. Лунин

(кафедра физической химии)

Проведено исследование динамики процессов, протекающих в системе Zr–Ni–H при окислительно-восстановительной обработке. Впервые для этой цели использован метод непрерывного измерения намагниченности *in situ*. Обнаружены колебания скорости поглощения и выделения водорода системой Zr–Ni–H, сопровождающие процесс окисления и последующего восстановления гидрида интерметаллида.

Ранее было показано, что гидриды интерметаллических соединений (ИМС) представляют собой сложные динамические системы, состояние которых в значительной степени зависит от температуры, а также состава и давления газовой фазы [1]. Кроме того, известно, что гидриды ИМС, содержащие переходные металлы подгруппы железа, проявляют каталитические свойства только после окислительно-восстановительной обработки (ОВО) [2], приводящей к окислительной сегрегации Ni, Co или Fe в поверхностном слое оксидной пленки. Следует подчеркнуть, что если окислительную обработку проводить в достаточно мягких условиях в токе воздуха при невысоких температурах, то при последующем восстановлении удастся в значительной степени сохранить гидридную подсистему. Это представляется особенно важным, поскольку именно благодаря наличию гидридной подсистемы катализаторы на основе гидридов ИМС обладают не только высокой активностью, но и уникальной стабильностью в реакциях гидрирования широкого спектра органических соединений [3].

Очевидно, что должно существовать оптимальное с точки зрения каталитических свойств соотношение количества активного металла (Ni, Co или Fe) в поверхностном слое и количества водорода, который способен поглощать или выделять гидридная подсистема. Тем не менее до настоящего времени остается открытым вопрос о кинетике окисления гидридов ИМС. Неясно также, сохраняется ли гидридная подсистема после ОВО в неизменном виде или происходит изменение фазового состава гидрида.

Настоящая работа посвящена исследованию динамики изменений, протекающих в системе ZrNiH в процессе окислительно-восстановительной обработки.

Экспериментальная часть

Для исследования был использован готовый гидрид интерметаллида состава ZrNiH_{1,7}. Навеску гидрида 15·10⁻³ г помещали в микрореактор, который одновременно служил рабочей ячейкой вибрационного магнитометра. Микрореактор через шестиходовой кран был включен в газовую коммуникацию детектора по теплопроводности, что позволяло непрерывно регистрировать состав газа на выходе из реактора. В качестве рабочих газов использовали сухой воздух, водород, предварительно очищенный от следовых количеств кислорода и воды, а также аргон марки “ос.ч.” Температуру в микрореакторе контролировали при помощи программатора температур РИФ-100, при этом термопара Pt–PtRh служила одновременно и регистрирующим и управляющим элементом. Аналоговые сигналы от термопары, детектора по теплопроводности и усилителя магнитометра поступали на аналого-цифровой преобразователь, а затем на компьютер.

Результаты и обсуждение

Окислительно-восстановительную обработку гидрида интерметаллида (ГИ) проводили по следующей методике. Сначала получали зависимость скорости десорбции водорода от температуры для исходного гидрида. Десорбцию проводили в токе Ar при скорости нагрева 0,5 град/мин. Затем брали новую навеску гидрида и проводили ОВО, состоящую в последовательном нагреве исследуемого гидрида в токе воздуха (20 см³/мин) до температуры 300°С, при скорости нагрева 0,5 град/мин с последующей экспозицией в изотермическом режиме в токе воздуха в течение 30 мин. После этого ток воздуха заменя-

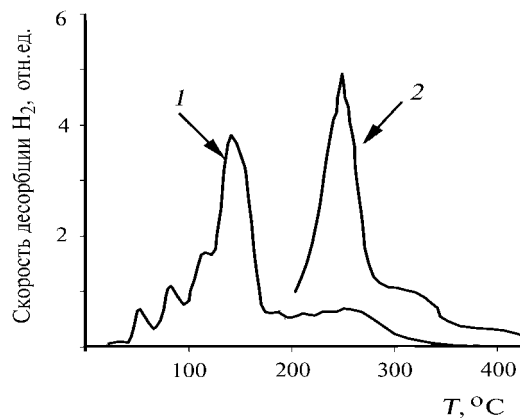


Рис. 1. Зависимость скорости десорбции водорода из гидрида ZrNiH: 1 – после ОВО, 2 – исходный гидрид

ли на Ag и продували систему в течение 5 мин. По окончании продувки ток Ag заменяли на поток водорода ($20 \text{ см}^3/\text{мин}$). Гидрид экспонировали в токе водорода при 300°C в течение 30 мин.

На рис. 1 приведена зависимость скорости выделения водорода из системы ZrNiH до и после ОВО. На кривой зависимости скорости десорбции от температуры (спектр температурно-программируемой десорбции ТПД) для исходного гидрида имеют место два максимума скорости выделения водорода. Первый соответствует выделению водорода из β -фазы гидридной ($T_{\text{макс}} = 250^\circ\text{C}$) подсистемы. Наличие второго максимума ($T_{\text{макс}} = 320^\circ\text{C}$) на термодесорбционных кривых обусловлено фазовыми превращениями, происходящими в гидридной подсистеме в процессе выделения водорода [4]. В этом интервале температур происходит фазовый переход из β -фазы, соответствующей гидриду, в $(\alpha+\beta)$ -фазу, соответствующую области сосуществования гидрида и α -раствора.

После проведения ОВО наблюдается существенное изменение спектра ТПД. Происходит сильное снижение температуры порога десорбции водорода, кроме того, в диапазоне температур от комнатной до 150°C наблюдаются колебания скорости выделения водорода.

Уменьшение температуры максимума скорости десорбции H_2 связано с каталитическим действием Ni, образующегося на поверхности гидрида в результате окислительной сегрегации. Известно, что никель катализирует как процесс молизации водорода при десорбции, так и процесс диссоциативной адсорбции при поглощении H_2 гидридом. Таким образом, даже незначительное окисление гидрида приводит к существенному понижению температурного порога выделения и поглощения водорода.

Выделение водорода из гидрида – эндотермический процесс, сопровождающийся уменьшением

температуры, что в свою очередь приводит к уменьшению скорости десорбции водорода. Поскольку управляющая нагревом термопара расположена в непосредственной близости от гидрида, то она регистрирует уменьшение температуры исследуемого образца. В результате следящая система программатора температур увеличивает ток, проходящий через нагреватель, что приводит к росту температуры, затем процесс повторяется. Действительно, непрерывная регистрация температуры образца указывает на то, что процесс десорбции сопровождается колебанием температуры. Однако колебания такого рода наблюдаются только на гидриде, который был предварительно подвергнут ОВО и на поверхности которого присутствует Ni.

С целью более детального исследования этого явления мы провели серию экспериментов с одновременной регистрацией изменения намагниченности образца гидрида ZrNiH и температуры в процессе окислительно-восстановительной обработки. На рис. 2 показана динамика изменения намагниченности в системе ZrNiH в процессе стандартной окислительно-восстановительной обработки, а на рис. 3 представлен фрагмент рис. 2, на котором изображены осцилляции температуры и намагниченности, сопровождающие процесс окисления гидрида. Период колебаний составляет 20 с, причем колебания намагниченности и температуры находятся в противофазе.

Характерно, что колебания наблюдаются на границе перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние вблизи точки Кюри. Природу столь резкого изменения намагниченности можно понять, рассмотрев схему, приведенную на рис. 4, где показано, что вблизи точки Кюри незначительные изменения температуры ($T_2 - T_1$) могут приводить к существенным изменениям намагниченности ($\sigma_1 - \sigma_2$), а начальная амплитуда колебания температуры составляет $\sim 50^\circ\text{C}$.

Причина наблюдаемых колебаний, по нашему мнению, состоит в следующем. При $T \approx 523 \text{ K}$ из гидрида начинает интенсивно выделяться водород, при этом атомарный водород взаимодействует с кислородом, что в свою очередь приводит к росту температуры. Этот процесс сопровождается интенсивным окислением гидрида и появлением металлического никеля. Происходит рост температуры, регистрируемый термопарой, которая одновременно является управляющей, что приводит к уменьшению тока в нагревателе. В результате температура уменьшается, что сопровождается ростом намагниченности, поскольку

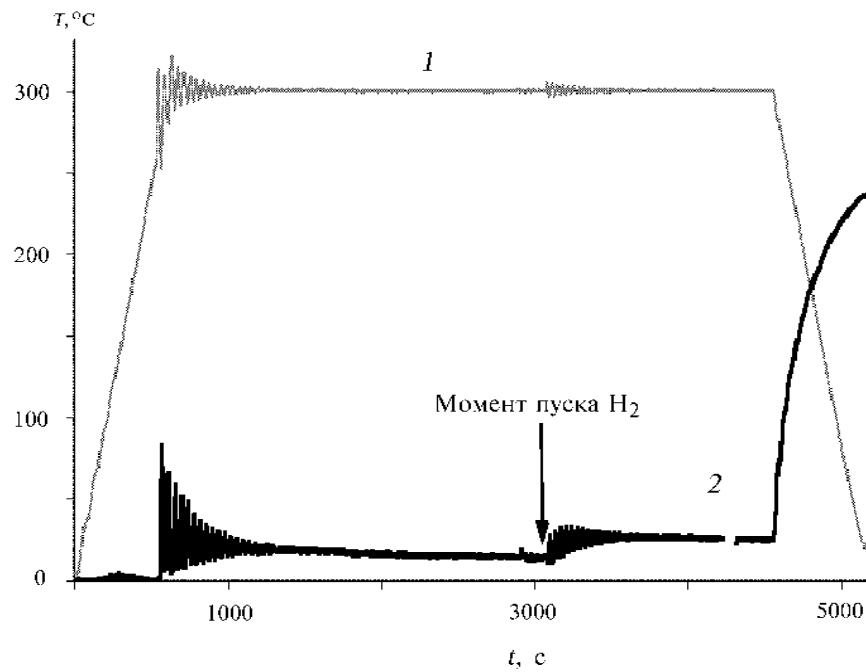


Рис. 2. Динамика изменения температуры (1) и намагниченности (2) в системе ZrNiH в процессе окислительно-восстановительной обработки

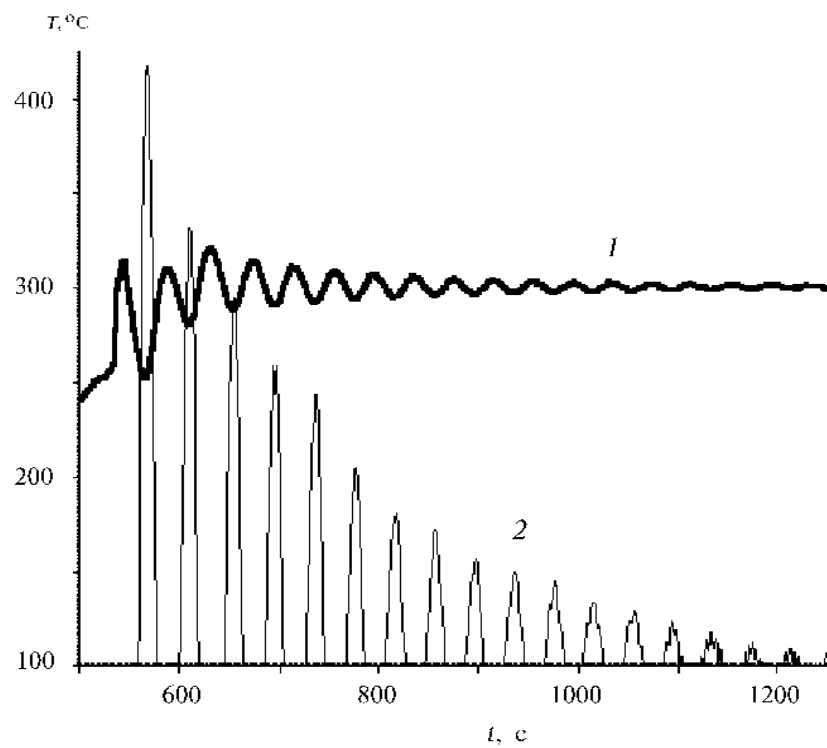


Рис. 3. Осцилляции температуры (1) и намагниченности (2) в процессе окисления гидрида ZrNiH

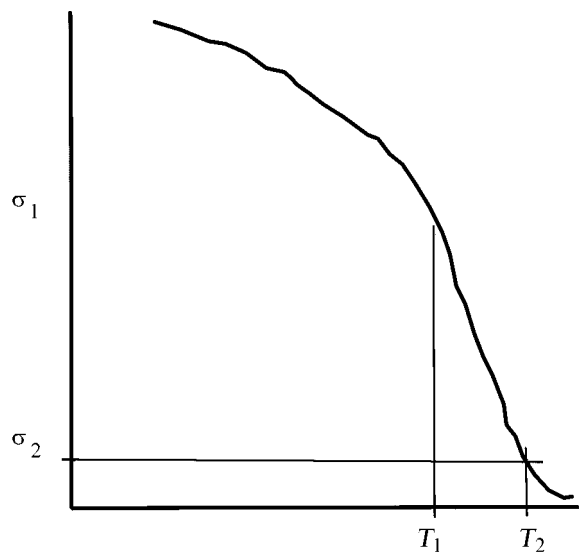


Рис. 4. Схема, отражающая зависимость намагниченности от температуры вблизи точки Кюри

температура находится вблизи точки Кюри, повышается сила тока в нагревателе, и процесс повторяется. Со временем колебания затухают, поскольку прекращается выделение водорода при данной температуре.

В момент пуска водорода снова наблюдаются колебания, на этот раз вызванные эндотермичностью процесса поглощения водорода. После затухания колебаний, когда в гидриде устанавливается равновесная концентрация водорода, намагниченность заметно возрастает, вследствие восстановления частично окис-

ленного никеля. Следует подчеркнуть, что при температуре 300°C никель не окисляется полностью, поскольку при этой температуре наблюдается образование тонкой оксидной пленки толщиной в несколько нанометров, препятствующей дальнейшему окислению частиц никеля.

Исследование кинетики окисления гидрида в значительной степени затруднено тем, что в процессе окисления при $T = 473$ К (температура при которой начинается интенсивное выделение водорода), выделяющийся водород, окисляясь на поверхности гидрида, вызывает локальный перегрев и реакцию не удается провести в изотермических условиях. С этим обстоятельством связана высокая скорость окисления гидрида, приводящая при некоторых условиях к горению. Нами отмечено, что возгорание гидрида происходит только при определенных условиях, определяющихся температурой окисления и скоростью потока воздуха. Зависимость режима окисления от скорости потока воздуха свидетельствует о том, что начиная с некоторой температуры скорость процесса определяется внешней диффузией. В случае горения процесс становится неконтролируемым и приводит к полному распаду гидрида интерметаллида. Если процесс вести во внешнедиффузионном режиме, то гидридная подсистема сохраняется, теряя лишь некоторое количество водорода, зависящее от продолжительности и температуры окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернавский П.А., Луни В.В. // Кинетика и катализ. 1985. **26**. С. 232.
2. Ashraf Z. Khan, Lunin V.V. // J. Mol. Catal. 1984. **25**. P. 317.
3. Добросердова Н.Б., Кузнецова Н.Н., Локтева Е.С., Луни В.В. // Нефтехимия. 1983. **23**. С. 172.
4. Висвол Р. Водород в металлах. Т. 2. М., 1981. С. 241.

Поступила в редакцию 03.09.03

OXIDATION-REDUCTION TREATMENT INFLUENCE ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Zr-Ni-H SYSTEM

Y.D. Tasueva, P.A. Chernavskii, N.N. Kuznetsova, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

Dynamic behavior of Zr-Ni-H system during reduction oxidation treatment was investigated. The unique method of *in situ* sample magnetization control was used first time for these purposes. The oscillation in hydrogen consumption and emission rate was detected during the oxidation and following reduction of intermetallide hydride.