

Г. Г. ЗЫРЯНОВ, Б. М. МОГУТНОВ, Л. А. ШВАРЦМАН

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 VI 1972)

Несмотря на то, что кинетика твердофазных реакций широко исследовалась⁽¹⁾, данные о таком важном классе соединений, как гидриды переходных металлов, отсутствуют. Подобные соединения отличаются рядом особенностей: наличием больших областей гомогенности у исходных веществ и у промежуточных продуктов разложения, высокой подвижностью атомов водорода по сравнению с подвижностью атомов металла. Это позволяет предположить, что кинетика и механизм разложения гидридов могут существенно отличаться от кинетики обычных реакций разложения типа твердое тело I — твердое тело II + газ.

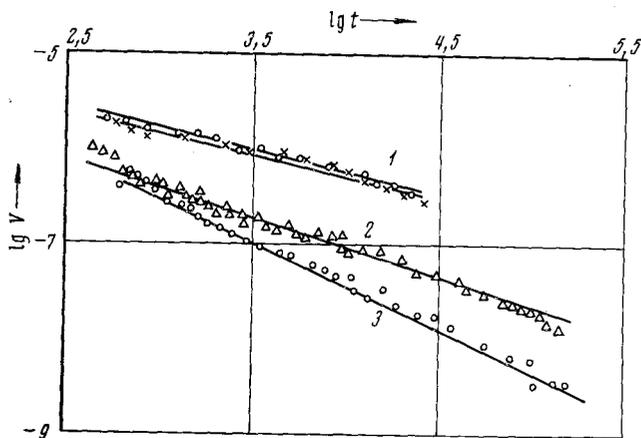


Рис. 1. Зависимость $\lg V$ от $\lg t$. 1 — $\text{NbH}_{0,95}$ (161°); 2 — TiH_2 ($248,2^\circ$); 3 — ZrH_2 ($160,1^\circ$)

Цель настоящей работы заключалась в изучении кинетики разложения гидридов TiH_2 , ZrH_2 , $\text{NbH}_{0,95}$, $\text{TaH}_{0,8}$ в диапазоне температур от 70 до 700° . Использованный метод основан на измерении скорости выделения водорода V . Этот газ выносился из зоны реакции потоком аргона и окислялся. Образовавшиеся пары воды поглощались серной кислотой, помещенной в ячейке микрокалориметра типа Кальве. Величина V определялась по теплоте растворения паров воды в H_2SO_4 . Благодаря высокой чувствительности калориметра и большому тепловому эффекту растворения можно было определить величины V порядка 10^{-10} г H_2 в сек. Установка и методика исследования описана ранее⁽²⁾. Из полученных экспериментальных данных следует, что выделение водорода из гидридов происходит по двум разным механизмам. В области относительно низких температур (для TiH_2 и ZrH_2 — до 250° , а для двух остальных гидридов — до 160°) наблюдается медленное выделение весьма малых количеств водорода. Например, при 250° за 40 час. из TiH_2 выделилось лишь $0,3\%$ всего водорода гидрида,

т. е. за это время исходная фаза практически не претерпела изменений. Существенно, что к концу указанного времени скорость процесса разложения упала до чрезвычайно малой величины (порядка 10^{-8} моль H_2 в 1 сек. на 1 г-атом Ti), т. е. процесс практически прекратился. При более высоких температурах за такое же время наблюдается почти полное разложение гидрида.

Тот факт, что при низких температурах выделяется лишь очень малое количество H_2 , позволяет предположить, что процесс обусловлен адсорбционными явлениями, вероятно, десорбцией водорода с поверхности гидрида. В пользу этого свидетельствует наблюдавшаяся зависимость скорости низкотемпературного процесса от величины удельной поверхности гидрида. При увеличении крупности частиц препарата TiH_2 приблизительно в 50 раз скорость выделения водорода уменьшалась на порядок. Присутствие водорода, адсорбированного на поверхности гидрида, по-видимому, неизбежно и связано с условиями синтеза, осуществляемого в атмосфере H_2 .

Как видно из рис. 1, кинетика рассматриваемого низкотемпературного процесса описывается уравнением

$$V = kt^{-m}. \quad (1)$$

характерным для десорбции с неоднородной поверхности (³). Здесь k и m — постоянные, а t — время. Величины m составляют 0,6; 0,9; 0,4; 0,2 для TiH_2 , ZrH_2 , $NbH_{0,95}$ и $TaH_{0,8}$ соответственно.

В области высоких температур происходит другой процесс — собственно разложение гидрида и соответствующие кинетические кривые имеют сложный характер. Как видно из рис. 2, величины V проходят через максимумы. Наличие максимума скорости реакции на кинетической кривой обычно рассматривают как свидетельство того, что протекание реакции определяется образованием и ростом зародышей (⁴). Однако данные настоящего исследования по кинетике разложения гидридов не описываются уравнением $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$, характерным для процессов, протекающих по механизму образования и роста зародышей. Кроме того, экспериментальные данные (рис. 3) указывают на ускорение разложения при уменьшении крупности частиц гидрида. Это явление можно было бы объяснить тем, что зародыши образуются преимущественно на поверхности. Однако такое предположение представляется искусственным. Действительно, все исследованные гидриды образуются с большим увеличением объема. Поэтому в процессе синтеза внутри кристалла неизбежно возникает большое количество дефектов. Вероятность зарождения на этих дефектах не отличается от таковой на поверхности и, следовательно, изменение удельной поверхности не должно существенно

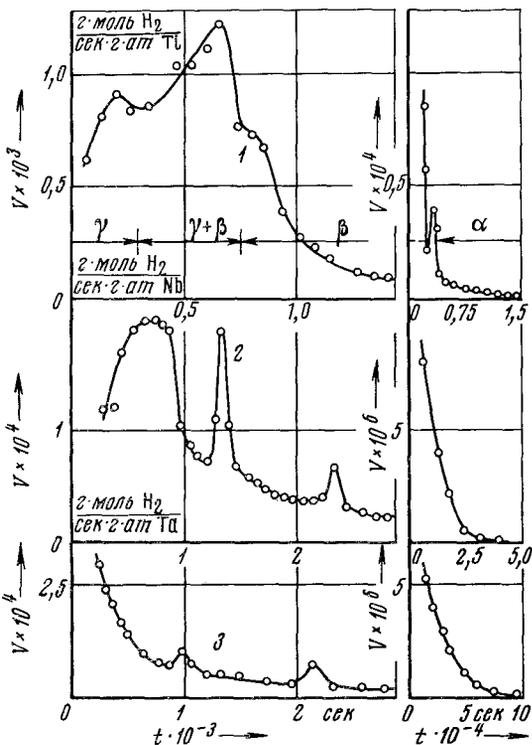


Рис. 2. Зависимость скорости разложения гидридов от времени 1 — TiH_2 ($662,9^\circ$, чешуйки $\sim 0,5$ мм); 2 — $NbH_{0,95}$ ($475,0^\circ$, чешуйки ~ 1 мм); 3 — $TaH_{0,8}$ ($452,8^\circ$, фольга ~ 50 м)

влиять на скорость зарождения. Кроме того, при протекании процесса по механизму образования и роста зародышей измельчение должно приводить к ускорению пересечения растущих зародышей, т. е. к замедлению реакции.

Наблюдаемые на кинетических кривых (рис. 2) максимумы могут быть объяснены тем, что разложение гидридов состоит из двух последовательных реакций: собственно разложения и рекомбинации образовавшихся атомов водорода. Для второй реакции, являющейся типично каталитическим процессом, существенна роль поверхности. Поэтому последователь-

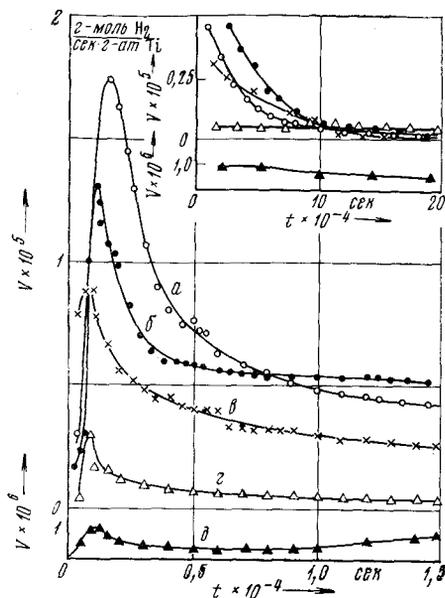


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости разложения гидрида титана TiH_2 от крупности частиц (мм): *a* — 0,01, *b* — 0,02, *г* — 0,05 ÷ 0,063, *з* — 0,10 ÷ 0,16, *д* — 0,50 ÷ 0,65

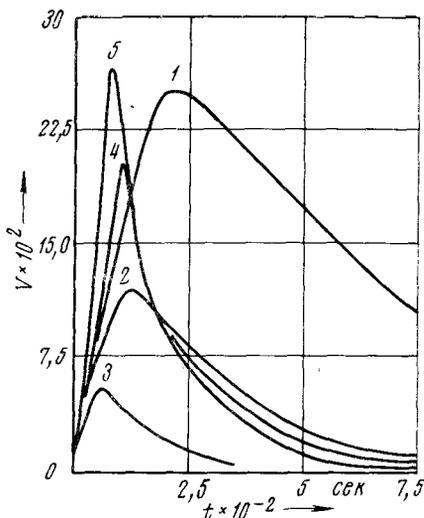
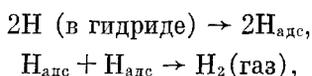


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости реакции от времени в случае протекания сопряженных последовательных реакций I и II порядка. Кривые 1, 2, 3 — $k = 1$; $k_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $0,5 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Кривые 2, 4, 5 — $k_1 = 10^{-2}$; $k = 1, 2, 5$ соответственно

ность двух указанных реакций может объяснить не только наличие максимума скорости, но и наблюдавшуюся зависимость скорости от величины частиц.

Можно предположить, что в пределах области гомогенности гидрида собственно разложение является реакцией первого порядка. При достижении гидридом состава, равновесного со следующей фазой с меньшим содержанием водорода, должно происходить фазовое превращение. В этот момент будет освобождаться значительное количество водорода, что должно привести к скачкообразному увеличению скорости реакции и найти отражение на кинетических кривых. Действительно, из рис. 2 видно, что после того, как в ходе разложения TiH_2 достигается состав, отвечающий границе γ -области, наблюдается резкое увеличение скорости процесса. В области гомогенности новой фазы разложение также, вероятно, будет протекать, как реакция первого порядка. Процесс рекомбинации атомов водорода является реакцией второго порядка. Таким образом, схема процесса в области гомогенности имеет вид



где $H_{адс}$ является промежуточным продуктом.

Кинетика таких последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений

$$dx/dt = k_1(a - x),$$

$$dy/dt = k_2x^2,$$

где a — количество водорода в гидриде, x — количество образовавшегося атомарного водорода, y — количество H_2 , k_1 и k_2 — константы скорости реакций. Решение этой системы уравнений получено в работе (4). Оно имеет вид

$$y = \frac{a}{2}(1 - \tau) - \frac{a}{2} \left[\sqrt{\frac{\tau}{k} \frac{iJ_1(2i\sqrt{k\tau}) - \beta H_1^{(1)}(2i\sqrt{k\tau})}{J_0(2i\sqrt{k\tau}) + \beta_i H_0^{(1)}(2i\sqrt{k\tau})}} \right],$$

где $k = a \frac{k_2}{k_1}$, $\tau = e^{-k_1 t}$, J_0 и $H_0^{(1)}$ — функции Бесселя первого и третьего рода, нулевого порядка; J_1 и $H_1^{(1)}$ — функции Бесселя первого и третьего рода первого порядка; β — постоянная, равная $iJ_1(2i\sqrt{k}) / H_1^{(1)}(2i\sqrt{k})$.

Характер ожидаемой зависимости скорости выделения H_2 от времени и температуры, согласно этому уравнению, показан на рис. 4. Кривые 1–3 рассчитаны для трех гипотетических случаев, в которых величина k принималась равной единице, а k_1 — равной $2 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $0,5 \cdot 10^{-2}$. Такой порядок изменения величины k_1 моделирует уменьшение температуры. При построении кривых 2, 4 и 5 величина k_1 принималась равной $1 \cdot 10^{-2}$, а величина k составляла 1, 2, 5 соответственно, что при постоянной температуре моделирует изменение скорости поверхностной реакции, т. е. изменение крупности частиц. Сопоставление рис. 2, 3 и 4 показывает, что принятое предположение согласуется с экспериментальными данными. Нахождение численных величин кинетических параметров двух последовательных реакций связано с большими вычислительными трудностями.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что механизм процессов термического разложения исследованных гидридов переходных металлов весьма своеобразен, кинетика его разложения отличается от обычно наблюдаемой кинетики токохимических реакций.

Выражаем благодарность А. А. Черткову за представление образцов гидридов.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
22 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сб. Химия твердого состояния, ИЛ, 1961, стр. 245, 283, 307. ² Г. Г. Зырянов, Б. М. Могутнов, Л. А. Шварцман, Зав. лаб., 7, 858 (1971). ³ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1948. ⁴ Jen Yuan Chien, J. Am. Chem. Soc., 70, 2256 (1948).