

УДК 541.127.128.654

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ Zr–Co–H

А.В. Мугтасимов, П.А. Чернавский

(кафедра физической химии; e-mail: chern@kge.msu.ru)

Проведено исследование динамики процессов, протекающих в системе Zr–Co–H при окислительно-восстановительной обработке с помощью непрерывного измерения намагниченности *in situ*. Обнаружено, что окисление образца ZrCoH_x после десорбции водорода сопровождается существенным ростом намагниченности. Окисление ZrCoH_x на воздухе приводит к более высоким значениям намагниченности по сравнению с окислением в 5%-й смеси кислорода и аргона.

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) представляют интерес как соединения, на основе которых могут быть разработаны каталитические системы гидрирования, в частности для синтеза Фишера–Тропша. Сами по себе гидриды ИМС не обладают каталитическими свойствами, однако, будучи подвергнутыми окислительно-восстановительной обработке (ОВО), приобретают таковые. Связано это с тем, что в ходе ОВО происходит сегрегация одного из металлов, входящих в интерметаллид. Образующиеся при этом наночастицы металла и являются носителями каталитических свойств [1].

Особого внимания заслуживают гидриды состава ZrCoH_x. Во-первых, на сегодняшний день катализаторы синтеза Фишера–Тропша на основе кобальта являются наиболее селективными по отношению к жидким углеводородам (от C₅ и выше). Во-вторых, нестехиометричный оксид ZrO₂ является промотором для ряда каталитических систем на основе Co и различного рода носителей (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂). В-третьих, при достаточно мягких условиях окислительно-восстановительной обработки удается сохранить гидридную подсистему, что обуславливает уникальные свойства катализаторов на основе гидридов интерметаллидов (отсутствие зауглероживания поверхности, высокая концентрация активного водорода на поверхности).

Для приготовления катализаторов синтеза Фишера–Тропша с определенными размерами кристаллитов Co необходима информация как о кинетике окисления гидрида ZrCoH_x и о динамике выделения металлического Co, так и о размерах образующихся наночастиц металлов. В связи с этим в настоящей работе были проведены исследования намагниченности и ди-

намики выделения водорода в ходе окисления образцов ZrCoH_x (исходного и после предварительной термодесорбции водорода).

Экспериментальная часть

Навеску гидрида состава ZrCoH_{1,5} (0,023 г) помещали в микрореактор, который одновременно служил ячейкой вибрационного магнитометра. Магнитометр калибровали по образцу Co особой чистоты. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического кобальта.

Микрореактор имеет выход на детектор по теплопроводности, что позволило непрерывно измерять состав газа на выходе из реактора. В качестве рабочих газов использовали аргон (“ос.ч.”), водород, очищенный от следовых количеств кислорода и воды, а также 5%-ю смесь кислорода с аргоном.

Результаты и обсуждение

Исследования кинетики окисления ZrCoH_{1,5} проводили по следующей схеме. Вначале исследовали зависимость скорости выделения водорода и роста намагниченности для ZrCoH_{1,52} в токе Ar и в смеси O₂ и Ar (5%-е содержание O₂ в Ar) при скорости нагрева 0,5 град/с (рис. 1, 2).

Интерметаллид ZrCo обладает кубической решеткой (типа CsCl). В ходе гидрирования его решетка “раздвигается” в направлении одной из осей и ZrCoH_x (0,3 < x < 3) кристаллизуется в орторомбической решетке. При этом в элементарной ячейке появляются четыре асимметричные октаэдрические пустоты и восемь симметричных тетраэдрических пустот. Поскольку на одну ячейку приходится четыре формульные единицы ZrCoH_x, то в гидриде ZrCoH₃

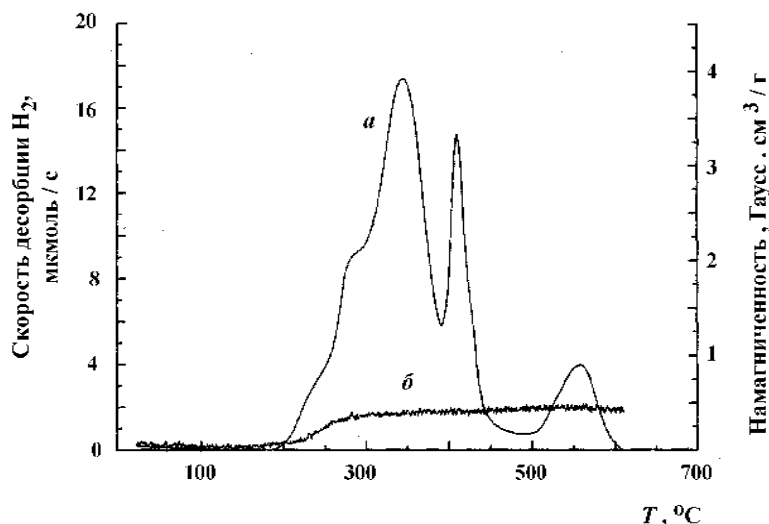


Рис. 1. Зависимость скорости десорбции водорода (а) и намагниченности (б) для гидрида $ZrCoH_{1,5}$ в токе Ar от температуры

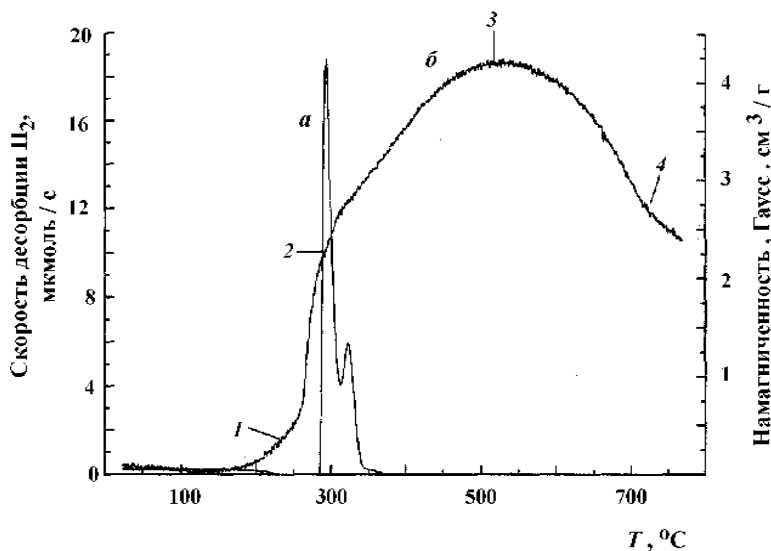
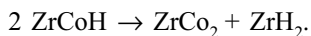


Рис. 2. Зависимость скорости десорбции водорода (а) и намагниченности (б) для гидрида $ZrCoH_{1,5}$ в токе смеси (5% O_2 в Ar) от температуры

все пустоты заняты атомами водорода. В ходе нагревания (это показано как расчетами, так и экспериментальными данными [2]) первыми начинают выделяться атомы водорода, заключенные в октаэдрических пустотах, и этим обусловлен первый пик выделения водорода при 340°C (рис. 1а). Далее начинает выделяться водород, заключенный в тетраэдрических пустотах – второй пик при 415°C. При этом образующийся метастабильный “триклинный” $ZrCoH$ начинает диспропорционировать по схеме



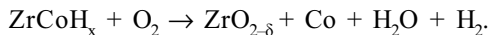
Разложение ZrH_2 начинается только при 515°C (третий пик) и полностью завершается только выше 600°C. Таким образом, в ходе полного дегидрирова-

ния образуются металлический Zr и весьма стабильная фаза Лавеса $ZrCo_2$ [2].

Слабый рост намагниченности может быть обусловлен наличием остаточных примесей кислорода в аргоне (рис. 1б). Десорбция водорода в токе 5% O_2 в Ar и последующее окисление гидрида интерметаллида (рис. 2) сопровождаются значительно большим ростом намагниченности вследствие окислительной сегрегации металлического кобальта. Для исследования динамики образования и роста частиц металлического кобальта проведена следующая серия экспериментов: образец нагревался до одной из температур (точки 1, 2, 3 и 4 на рис. 2) в токе 5% O_2 в Ar, а затем охлаждался в токе Ar до комнатной температуры. Для каждой точки были измерены зависимо-

сти намагниченности от поля и найдены значения коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности σ_r и намагниченности насыщения σ_s (путем экстраполяции к $H \rightarrow \infty$).

Окисление $ZrCoH_x$ схематично можно описать следующей реакцией



Экспоненциальный рост намагниченности в начальной стадии окисления при температуре от 200 до 300°C можно объяснить разложением гидрида и образованием зародышей металлического Co. Рост коэрцитивной силы от точки 1 до точки 3 обусловлен тем, что изначально образуются однодоменные кристаллиты Co (рис. 3). Критический диаметр однодоменности для частиц Co с одноосной анизотропией составляет приблизительно 20–25 нм [3], в ходе окисления гидрида происходит их рост, укрупнение, и с ростом среднего диаметра частиц растет и коэрцитивная сила.

Рост коэрцитивной силы от точки 3 до точки 4 можно объяснить следующим образом: если в начальной стадии окисления гидрида в области температур до 500°C идет образование и рост частиц $Co_{мет}$, то далее начинается их окисление и агломерация, кристаллиты кобальта находятся в области многодоменности, и по мере окисления происходит уменьшение среднего диаметра частиц и рост коэрцитивной силы. Известно [4], что доля суперпарамагнитных частиц при условии однодоменности системы определяется соотношением

$$\gamma = 1 - 2 \cdot \frac{\sigma_r}{\sigma_s},$$

где σ_r – остаточная намагниченность, σ_s – намагниченность насыщения.

С учетом того что система находится в зоне однодоменности, нами были рассчитаны доли суперпарамагнитных частиц для точек 1, 2 и 3 (табл. 1).

По мере окисления частиц происходит уменьшение доли суперпарамагнитных частиц (для Co при 7°C предельный размер суперпарамагнитных частиц составляет 6,4 нм).

Во второй серии экспериментов была проведена предварительная десорбция водорода из гидрида $ZrCoH_{1,52}$, в результате чего образовалась стехиометричная смесь металлического Zr и $ZrCo_2$ (контакт $[Zr + ZrCo_2]$). При этом наблюдался более существенный рост намагниченности в процессе окисления (рис. 4). Как и в первой серии экспериментов, образец нагревался до определенной температуры, охлаждался в токе аргона до комнатной температуры, после чего проводилось измерение петли гистерезиса, находились значения H_c , σ_s , σ_r . Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Самой интересной особенностью является более высокая намагниченность окисленного контакта ($[Zr + ZrCo_2]_{окисл}$) по сравнению с окисленным исходным гидридом ($[ZrCoH_{1,5}]_{окисл}$) при температуре выше 500°C. Это может быть объяснено тем, что при окислении $ZrCoH_{1,5}$ изначально образуются более мелкие кристаллиты Co, которые далее полностью

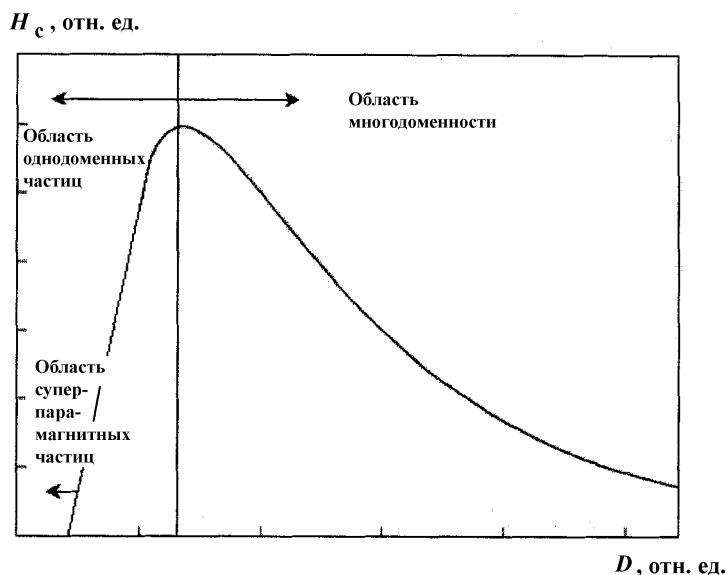


Рис. 3. Качественная иллюстрация зависимости коэрцитивной силы от размера частиц

Таблица 1

Магнитные характеристики $[ZrCoH_{1,5}]_{окисл}$

Точка	σ_s , а.е.	σ_r , а.е.	γ	H_c , Э
1	1,191	0,262	0,56	77
2	1,042	0,250	0,52	112
3	1,066	0,289	0,46	108
4	1,089	0,324	–	297

Таблица 2

Магнитные характеристики $[Zr + ZrCo_2]_{окисл}$

Точка	σ_s , а.е.	σ_r , а.е.	H_c , Э
1	1,097	0,295	128,5
2	1,072	0,373	143
3	1,079	0,397	436

окиляются. В случае с $[Zr + ZrCo_2]$ в отсутствие гидридной системы изначально образуются более крупные частицы Co (система находится в области многодоменности за исключением начального этапа окисления), которые полностью не выгорают, так как рост оксидной пленки прекращается после достижения определенной толщины. Соответственно по мере роста температуры увеличивается количество металлического кобальта и намагниченность.

Аналогичным образом была исследована кинетика окисления $ZrCoH_{1,5}$ и $[Zr + ZrCo_2]$ на воздухе (рис. 5). Процесс окисления $ZrCoH_{1,5}$ на воздухе имеет принципиальное отличие от окисления в 5% смеси кислорода и аргона – резкий рост намагниченности при 275°C, обусловленный моментальным сгоранием всего гидрида и высвобождением металлического кобальта (около 35% от возможного, оставшиеся 65% Co окисляются в ходе горения гидрида). Последующее восстановление $[ZrCoH_{1,5}]_{окисл}$ в токе водорода приводит к двукратному росту намагниченности (около 70% всего кобальта в металлическом состоянии). Коэрцитивная сила, измеренная для контакта 2 (204 Э), указывает на то, что система, возможно, находится в области многодоменности и характеризуется сравнительно большими размерами частиц металлического кобальта. Последующее окисление контакта 2 на воздухе сопровождается падением намагниченности, которая в асимптоте приближается к намагниченности $[ZrCoH_{1,5}]_{окисл}$. Часть Co, окисленная в ходе горения гидрида, оказалась, по-видимому, блокированной в матрице ZrO_2 и не доступна для восстановления в токе водорода.

Кинетика окисления $[Zr + ZrCo_2]$ на воздухе не отличается от кинетики окисления $[Zr + ZrCo_2]$ в 5% $Ar+O_2$.

Окисление $[Zr + ZrCo_2]$ в 5% $Ar+O_2$ сопровождается более существенным ростом намагниченности по сравнению с окислением исходного $ZrCoH_x$ (рис. 4). Это можно объяснить тем, что в ходе окисления изначально образуются более крупные частицы Co, которые в дальнейшем окисляются по механизму Каблера–Мотта и окисление которых лимитируется диф-

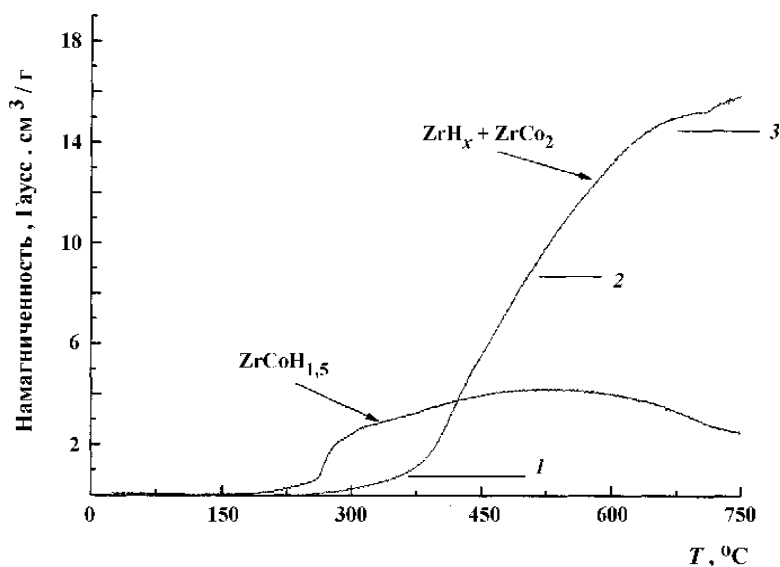


Рис. 4. Динамика выделения металлического кобальта в ходе окисления исходного $ZrCoH_{1,5}$ и контакта, полученного после термодесорбции водорода из гидрида

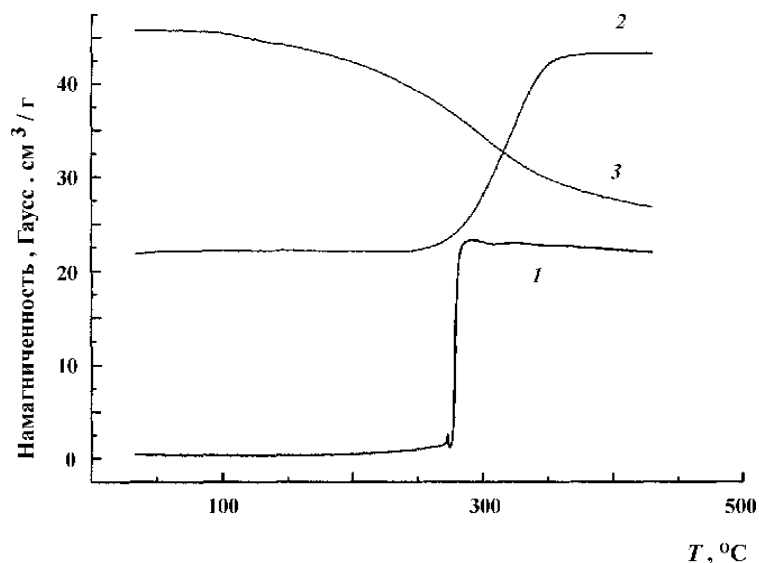


Рис. 5. Динамика выделения и окисления металлического кобальта в ходе испытания образца гидроксида $ZrCoH_{1,5}$ на воздухе: 1 – окисление $ZrCoH_{1,5}$ на воздухе в термопрограммированном режиме (скорость нагрева 0,47 град/с) (контакт 1); 2 – восстановление окисленного на воздухе $ZrCoH_{1,5}$ в токе водорода в термопрограммированном режиме (скорость нагрева 0,47 град/с) (контакт 2); 3 – окисление контакта 2 на воздухе в термопрограммированном режиме (скорость нагрева 0,47 град/с) (контакт 3)

фузией кислорода выше $450^{\circ}C$ (причем скорость окисления не зависит от концентрации кислорода). Соответственно остается значительная доля Co в металлическом состоянии. В ходе окисления исходного гидроксида в 5% смеси кислорода и аргона происходит постепенное образование и окисление зародышей Co; в силу растянутости процесса значительная его часть к моменту завершения окислительной обработки превращается в оксид.

Таким образом, окисление $[Zr + ZrCo_2]$ сопровождается более существенным ростом намагниченности по сравнению с исходным гидридом $ZrCoH_{1,52}$, при этом образуются более крупные частицы $Co_{мет}$. Окисление $ZrCoH_{1,52}$ на воздухе приводит к более высоким значениям намагниченности по сравнению с окислением в 5% смеси кислорода и аргона, хотя окисление $[Zr + ZrCo_2]$ на воздухе не существенно отличается от окисления в 5% смеси кислорода и аргона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернавский П.А., Лукин В.В. // Кинетика и катализ. 1985. 26. С. 232.
2. Bekris N., Besserer U., Sirch M., Penzhorn R.-D. // Fusion Eng. Des. 2000. 49–50. P. 781.
3. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М., 1982. С. 358.
4. Weil L. // J. Chim. Phys. 1954. 51. P. 715.

Поступила в редакцию 16.02.06

INFLUENCE OF OXIDATION-REDUCTION TREATMENT ON THE FORMATION OF COBALT NANOPARTICLES IN THE Zr–Co–H SYSTEM

A.V. Mougtsimov, P.A. Chernavskii

(Division of Physical Chemistry)

Dynamic behaviour of Zr–Co–H system during oxidation-reduction treatment was investigated. Method of sample magnetization control in situ was used. Oxidation of $ZrCoH_x$ after removal of H_2 was found to result in higher magnetization value in comparison with starting $ZrCoH_x$. Oxidation of $ZrCoH_x$ in air results in higher magnetization than oxidation in 5% $O_2 + Ar$ mixture.