УДК 54.057, 536.46 544.45

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА NI_2MO_3N ПРИ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДОВ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

Браверман Б.Ш., Аврамчик А.Н., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М.

ФГБУН «Томский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, e-mail: bbraverman@yandex.ru

Биметаллический нитрид Ni_2Mo_3N является перспективным катализатором для ряда химических процессов. В представленной работе изучали возможность получения этого соединения при горении смеси порошков оксидов никеля и молибдена с порошком кальция или нитрида кальция в атмосфере азота. При использовании порошка кальция из-за высоких температур горения содержание Ni_2Mo_3N в продуктах горения мало. Применение в качестве восстановителя вместо кальция нитрида кальция позволяет снизить температуру горения и повысить содержание азота и биметаллического нитрида в продукте. Зона реакции при горении составов с нитридом кальция начинается при температуре плавления нитрида кальция. Содержание биметаллического нитрида Ni_2Mo_3N в конечном продукте увеличивается с ростом избытка нитрида кальция в смеси. После кислотного удаления соединений кальция в продуктах горения содержится до 30% биметаллического нитрида.

Ключевые слова: кальций, нитрид, горение, температура

OBTAINING OF THE NI_2MO_3N BIMETALLIC NITRIDE DURING THE CALCIOMETRIC REDUCTION OF OXIDES IN NITROGEN

Braverman B.Sh., Avramchik A.N., Chukhlomina L.N., Maksimov Yu.M.

Institution Tomsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomck, e-mail: bbraverman@yandex.ru

The Ni_2Mo_3N bimetallic nitride is a promising catalyst for a number of chemical processes. In the work the possible obtaining of this compound was studied during the combustion of the nickel and molybdenum oxide powders with the calcium or calcium nitride powder in a nitrogen atmosphere. The use of the calcium powder leads to the low content of Ni_2Mo_3N in the combustion products due to high combustion temperatures. The application of calcium nitride as the reducing agent instead of calcium allows the combustion temperature to be decreased and the nitrogen and bimetal nitride content to be increased in the product. The reaction is initiated after reaching the melting temperature of calcium nitride during the combustion of the compositions with calcium nitride. The content of the Ni_2Mo_3N bimetallic nitride increases in the final product with increasing the excess of calcium nitride in the mixture. After the acid removal of the calcium compounds, the combustion products contain up to 30% of bimetallic nitride.

Keywords: calcium, nitride, combustion, temperature

Биметаллический нитрид Ni_2Mo_3N является перспективным катализатором для ряда химических процессов. Он способен заменить благородные металлы в каталитических реакциях разрыва ароматических колец в дизельном топливе [7]. При этом октановое число топлива повышается на 1–4 единицы.

Ni_2Mo_3N может быть использован для замены катализаторов на основе рения и осмия в реакции синтеза аммиака [6].

Нитрид Ni_2Mo_3N рассматривался в качестве кандидата для замены платиновых катализаторов в электрокаталитической реакции получения водорода путем расщепления воды [5]. По своей каталитической активности и продолжительности действия он приближается к платиновым катализаторам.

Показана достаточная эффективность [1] двойного никель-молибденового нитрида в качестве катализатора в реакции получения метана из углекислого газа и водорода.

Методы получения двойного нитрида Ni_2Mo_3N, указанные в работах [5–7], характеризуются использованием небезопасного газа аммиака, большой продолжительностью и существенными энергозатратами на нагрев. Так, в работе [7] соли-прекурсоры $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяли в $NH_3 \cdot H_2O$, затем раствор высушивали и прокаливали при температуре 773 К в течение 5 часов на воздухе. Далее нагревали в токе аммиака со скоростью 6 К/мин до 623 К и со скоростью 1 К/мин до 923 К. При этой температуре выдерживали 2 часа. После отжига охлаждали до 373 К и выдерживали при этой температуре в потоке смеси газов O_2 и N_2 (1% об. O_2) в течение 12 часов. Авторы [5] биметаллический нитрид получали следующим образом. $Ni(NO_3)_2$ смешивали с $((NH_4)_6Mo_7O_{24}$, смесь высушивали и прокаливали при 400 °С в течение

2 часов. Полученный материал нагревали со скоростью 0,1 °С/мин до 600 °С в потоке смеси газов 4,5 % NH_3 + смесь H_2 и N_2 при соотношении водорода к азоту 3/1. Затем охлаждали до комнатной температуры.

В [1] описан способ получения нитридов Ti и Zr при горении смесей оксидов этих металлов с кальцием в атмосфере азота. Этот способ (самораспространяющийся высокотемпературный синтез – СВС) характеризуется низкими удельными затратами электроэнергии, поскольку температура, необходимая для проведения синтеза, обеспечивается внутренними химическими источниками высокоэкзотермических исходных составов. Кроме того, способ достаточно прост в аппаратурном оформлении. Поэтому представляло интерес изучение возможности получения двойного никель-молибденового нитрида методом СВС. Работы по получению нитрида Ni_2Mo_3N в режиме горения отсутствуют.

Цель исследования – изучение возможности получения двойного никель-молибденового нитрида методом СВС.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовались порошки оксида никеля NiO марки «ч» ТУ 6-09-4125-80, оксида молибдена MoO_3 марки «ч» ТУ 6-09-4471-77, порошок молибдена ТУ 48-19-10,5-73, порошок кальция гранулированного с диаметром гранул 0,5–2 мм производства ОАО «Чепецкий механический завод», газообразный азот повышенной чистоты ГОСТ 9293-74. Порошки оксидов смешивали в фарфоровой ступке с гранулами кальция. Смеси засыпали в бумажные цилиндрические стаканчики диаметром 20–30 мм. Термопару вводили через боковую поверхность на высоте 15–20 мм от нижнего края образца. Спай термопары находился на вертикальной оси образца. Горение осуществляли в установке постоянного объема при давлении азота 5 МПа. Горение инициировали спиралью из молибденовой проволоки диаметром 0,5 мм, которая разогревалась кратковременной подачей электрического тока. Температуру измеряли вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/ВР20, диаметром 200 мкм. Сигнал термо-ЭДС преобразовывался в цифровой вид прибором АЦП ЛА20-USB и записывался на компьютер. Продукты горения обрабатывали в 9 %-ном растворе соляной кислоты для растворения и удаления соединений кальция. Нерастворимый остаток анализировали на содержание азота методом Кьельдаля и на анализаторе LECO ONH 836 (ТОМ ЦКП СО РАН), рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометров ДРОН 2,0 и D8 DISCOVER фирмы BRUKER. Содержание фаз в продуктах определяли количественным рентгенофазовым анализом с использованием программы DIFFRAC.EVA (BRUKER) по корундовым числам.

Результаты исследования и их обсуждение

Состав $11Ca + 2NiO + 3MoO_3$, соответствующий предполагаемой брутто-реакции

$$11Ca + 2NiO + 3MoO_3 = 11CaO + Ni_2Mo_3N,$$

реагирует в азоте с выделением большого количества тепла. При этом продукты СВС формируются в виде двух слоев: оксидно-нитридный (фазы CaO и Ca_3N_2) с меньшей плотностью образует верхний слой, а «металлический» сплав (фазы NiMo и Mo) с бóльшей плотностью образует нижний слой. После обработки продуктов СВС в растворе соляной кислоты шлаковая часть переходит в раствор, а металлическая остается в виде слитка. По результатам химического анализа содержание азота в нем мало и составляет менее 0,2 %. Низкое содержание азота в продуктах горения связано, вероятно, с термической неустойчивостью нитридов молибдена (MoN, Mo_2N), никеля (Ni_3N) [4] и невозможностью их образования в условиях высоких температур синтеза.

С целью уменьшения температуры горения и текучести восстанавливаемого металла вместо кальция использовали для восстановления оксидов продукт азотирования кальция, состоящий в основном из нитрида кальция Ca_3N_2. Нитрид кальция синтезировали сжиганием порошка кальция в атмосфере азота по методике, описанной в [2].

Состав шихты выбирали из предполагаемой брутто-реакции

$$2NiO + 3MoO_3 + (11/3)n \cdot Ca_3N_2 =$$
$$= Ni_2Mo_3N + 11n \cdot CaO + ((11/3)n–1) \cdot N_2.$$

Значение «n» варьировали в интервале 1,2–2,75. Наибольшее значение «n» определялось пределом горения. (При $n > 2,75$ смеси не горели). Продукт получался в виде непрочного спеченного пористого материала без крупных расплавленных участков.

На термограммах горения (рис. 1) наблюдается перегиб в начале зоны реакции вблизи температуры 1200 °С, что близко к температуре плавления Ca_3N_2 (1195 °С [3]). Это служит указанием на то, что химическому взаимодействию предшествует плавление нитрида кальция.

Максимальная температура горения уменьшается с увеличением избытка кальцийсодержащего компонента (рис. 2). При этом увеличивается содержание азота в продукте (рис. 3). Уменьшение температуры

обусловлено тем, что избыточный нитрид кальция при горении смесей в атмосфере азота является инертом. Биметаллический нитрид Ni_2Mo_3N, видимо, является неустойчивым при температурах горения и образуется на стадии остывания образца, в результате азотирования восстановленного металла. Разбавление инертным материалом и снижение температуры должны способствовать уменьшению размеров образующихся частиц металла, что способствует увеличению усвоения азота.

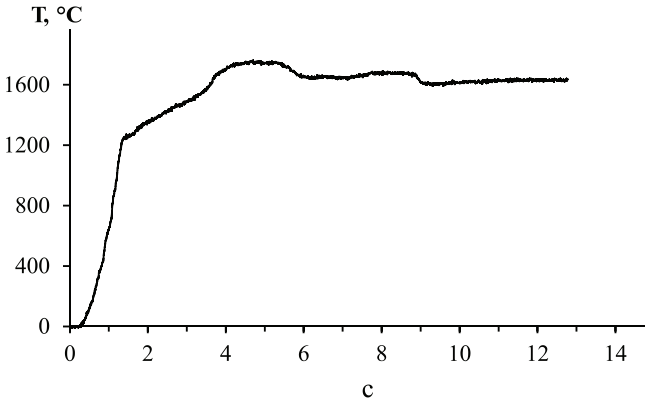

Рис. 1. Типичная термограмма горения состава с «n» = 2,75

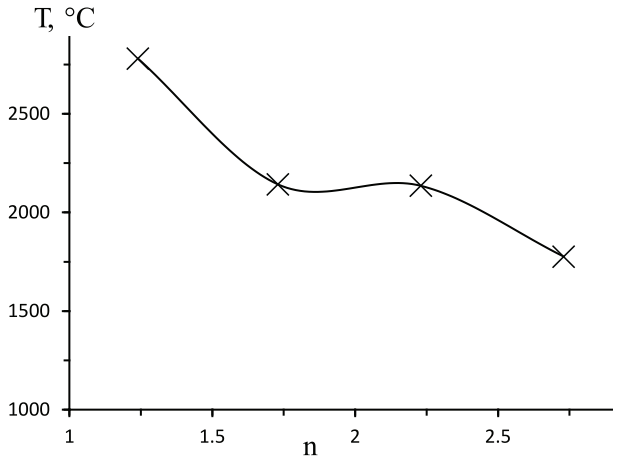

Рис. 2. Зависимость максимальной температуры горения от избытка кальцийсодержащего компонента «n»

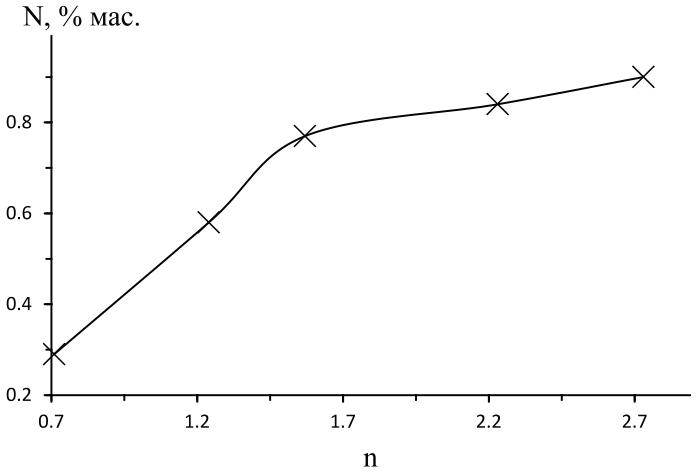

Рис. 3. Зависимость содержания азота в продукте горения после кислотного обогащения от избытка кальцийсодержащего компонента (n)

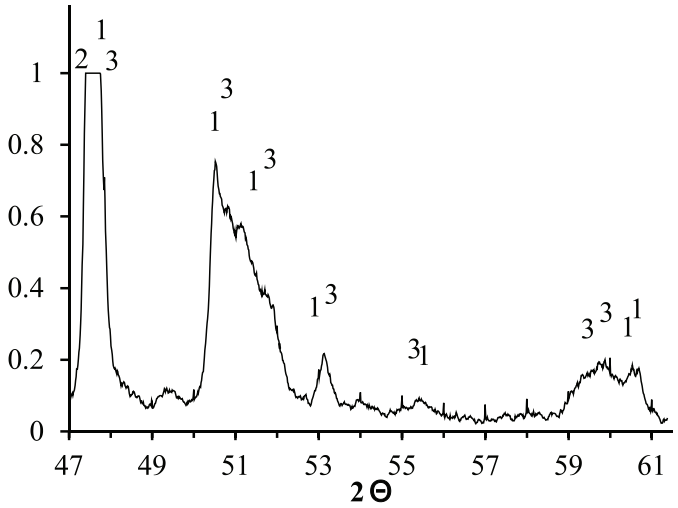

Рис. 4. Фрагмент рентгенограммы продукта горения смеси с n = 2,75: 1 – Ni_2Mo_3N; 2 – Mo; 3 – NiMo

После растворения соединений кальция в растворе соляной кислоты получается порошок дисперсностью до 315 мкм. Для ряда образцов проводили разделение этого порошка на фракции 0–40, 40–125 и 125–315.

Содержание азота в фракциях получилось следующим: 0–40 – 0,78 мас.%; 40–125 – 0,47 мас.%; 125–315 – 0,097 мас.%. Содержание азота в материале, полученном после кислотного обогащения, увеличивается с уменьшением размеров частиц, что объясняется увеличением реакционной поверхности.

Остаток после кислотного обогащения состоит в основном из фаз: твердого раствора Ni в Mo, NiMo и Ni_2Mo_3N (рис. 4). Максимальное количество фазы Ni_2Mo_3N близко к 30% мас., что соответствует содержанию азота, близкому к 1% мас. Дальнейшее повышение содержания биметаллического нитрида в продукте, вероятно, может быть достигнуто путем уменьшения температуры горения и введения активных добавок.

Заключение

Материал, содержащий биметаллический нитрид Ni_2Mo_3N, может быть получен при горении смеси оксидов Ni и Mo с нитридом кальция в азоте.

Горение смеси $2NiO + 3MoO_3 + (11/3)\,n{\cdot}Ca_3N_2$ в атмосфере азота начинается после достижения температуры плавления кальция.

С увеличением избытка нитрида кальция уменьшается температура горения и увеличивается содержание азота в продукте.

После кислотного обогащения продуктов горения остается порошок, состоящий из фаз: твердый раствор Ni в Mo, NiMo и Ni_2Mo_3N.

В частицах обогащенного порошка содержание азота увеличивается с уменьшением размеров частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-03-06862.

Список литературы

1. Аврамчик А.Н. О возможности получения тугоплавких нитридов металлов в кальциетермическом процессе / Аврамчик А.Н., Браверман Б.Ш., Максимов Ю.М., Чухломина Л.Н. // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 37–38. (AvramchikA.N., Braverman B.Sh., Maksimov Yu.M., Chukhlomina L.N. // Combustion, Explosion, and Shock Waves 2014. – Vol. 50, № 5. – P. 532–533).

2. Аврамчик А.Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитрида кальция из элементов / Аврамчик А.Н., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Болгару К.А. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322, № 3. – С. 26–28.

3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1978. – 392 с.

4. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. – Киев: Наукова думка, 2000. – 317 с.

5. Dr. Wei-Fu Chen, Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel–Molybdenum Nitride Nanosheets / Dr. Wei-Fu Chen, Dr. Kotaro Sasaki, Dr. Chao Ma, Dr. Anatoly I. Frenkel, Dr. Nebojsa Marinkovic, Dr. James T. Muckerman, Dr. Yimei Zhu and Dr. Radoslav R. Adzic // Angewandte Chemie. – 2012. – T. 124, № 25. – P. 6235–6239.

6. Jacobsen C.J.H. Novel class of ammonia synthesis catalysts // Chemical. Communications. – 2000. – № 12. – P. 1057–1058.

7. Wei Li Novel Ni2Mo3N/zeolite catalysts used for aromatics hydrogenation as well as polycyclic hydrocarbon ring opening / Wei Li, Zhiqiang Wang, Minghui Zhang, Keyi Tao // Catalysis Communications. – 2005. – T.6, – P. 656–660.