ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 246-248

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 246-248

УДК 543.226+541.17

І.М. Бордун[1], М.М. Міков, К.Д. Товстюк

Моделювання процесу дегідратації оксалату нікелю

[1]Національний університет «Львівська Політехніка»,
вул. С. Бандери,8 , м. Львів, 79000, т. 39-87-66, bordun@wups.lviv.ua
Львівське відділення «Джерела струму» Інституту Проблем Матеріалознавства НАНУ,
вул. Патона, 1

Процес дегідратації двоводного оксалату нікелю $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ моделювався дифузійним механізмом. Розраховано енергію активації реакції дегідратації $\Delta u = 18{,}05$ ккал/моль. Показано добре узгодження величин Δu, отриманих у різних атмосферах та різними методами.

Ключові слова: дегідратація, дифузія, оксалат нікелю, енергія активації.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.01.2002

Дослідженню процесів, що протікають при термічному розкладі оксалату нікелю $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$, присвячена значна кількість робіт. Це пов'язано з тим, що оксалати 3-d металів, до яких належить і оксалат нікелю, використовуються для отримання порошкоподібних металів [1], каталітично активних металів [2,3], для виготовлення модифікованих каталізаторів, феритних і металокерамічних матеріалів [4,5]. Всі дослідники сходяться на тому, що першим етапом термічного розкладу є дегідратація оксалату, причому обидві молекули води видаляються при нагріванні в один етап. Ця реакція супроводжується ендотермічним ефектом незалежно від середовища (вакуум, інертна атмосфера, водень, повітря). Але моделі цього процесу ще не розроблено. Тому представляє інтерес розглянути процес дегідратації оксалату нікелю, виходячи із його структурних особливостей.

Двоводний оксалат нікелю $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ має полімерну структуру [6]. Координаційна сфера Ni представляє собою октаедр, утворений шістьма атомами кисню, чотири з яких належать двом тетрадентатним оксалатогрупам C_2O_4 і двом – молекулам води. Тетрадентатні оксалатогрупи мають плоску структуру і знаходяться в екваторіальній площині, а молекули води - в аксіальному положенні. Ланцюги $Ni\text{-}C_2O_4\text{-}Ni\text{-}C_2O_4$ зв'язані між собою водневими зв'язками [6,7]. Обидві молекули води в $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ кристалографічно еквівалентні, але знаходяться у дещо асиметричному силовому полі.

Дослідження, проведені авторами [8] з використанням методів електронної мікроскопії та газової адсорбції, показали наявність у оксалаті нікелю значної кількості пор різних розмірів. При дегідратації відбувається процес дифузії води вздовж граткових площин і поступове перетворення циліндричних пор молекулярних розмірів у пори типу капілярів з паралельними стінками [8].

Таким чином, процес дегідратації можна змоделювати дифузійним механізмом. Будемо вважати оксалат кулеподібними порошинками із середнім радіусом r_0, які розміщені тонким шаром порядку кількох моношарів. Коефіцієнт дифузії води в оксалаті виразиться залежністю [9]:

$$D = D_0 \exp(-\frac{\Delta U}{kT}) \qquad (1)$$

де ΔU – енергія активації дегідратації; D_0 – стала, яка визначається властивостями речовини.

При дегідратації концентрація води в порошинці C(r,t) змінюватиметься як з радіусом r, так і з часом t. Ця зміна описується рівнянням [9]:

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} \qquad (2)$$

Для цього рівняння введемо наступні крайові умови:

$$C(r,t) = C^* \to 0 \text{ при } r \geq r_0,\ t \geq t_0,$$

де C^* – концентрація води у газі, що оточує порошинку; t_0 – момент часу початку дегідратації.

Задана умова враховує, що згідно проведених досліджень процес випаровування настільки повільний, що в оточуючій атмосфері концентрація води практично не змінюється. Дифузійний коефіцієнт води в оксалаті буде набагато меншим, ніж дифузійний коефіцієнт води в газі.

$$C(r,t) = C_0 \text{ при } 0 < r < r_0,\ t = t_0,$$

де C_0 – концентрація води у порошинці перед початком дегідратації.

Рівняння (2) розв'язуємо методом перетворень Лапласа [10], які дають нам розв'язок у вигляді:

$$C(r,p) = \frac{C_0}{p} + \frac{r_0}{r}\cdot\frac{C^* - C_0}{p}\cdot\frac{sh(qr)}{sh(qr_0)}, \qquad (3)$$

де $q = (p/D)^{1/2}$.

На основі зворотного перетворення виразу (3) можна отримати розв'язок для концентрації води. Отримуємо:

$$C(r,t) = C^* - \frac{2r_0}{\pi r}\left(C^* - C_0\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n+1}\cdot \mathrm{sh}\frac{(n+1)nr}{r_0}\cdot \exp\left(-\left(n+1\right)^2 D^* t\right), \quad (4)$$

де $D^* = \frac{\pi^2 D}{r_0^2}$.

Зміну маси води у порошинці з часом можна описати співвідношенням:

$$M(t) = m_0\int_0^{r_0} 4\pi r^2 C(r,t)\,dr \quad (5)$$

де m_0 – маса молекули води.

Підставивши (4) в (5), отримаємо явний вираз для зміни маси води у порошинці з часом:

$$M(t) = (M^* - M_0)\cdot\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp(-(n+1)^2 D^* t)}{(n+1)^2}, \quad (6)$$

де M^* – маса води, яка знаходиться у об'ємі, рівному об'єму порошинки, у газовій фазі і у границі $M^* \to 0$.

Після спрощення отримаємо:

$$M(t) = \frac{8C_0 r_0^3}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp(-(n+1)^2 D^* t)}{(n+1)^2}. \quad (7)$$

За малий час Δt зміна маси води у порошинці

$$\Delta M(\Delta t) = -\left(8\pi r_0 C_0 D\Delta t\right) m_0, \quad (8)$$

Тоді після n-того вимірювання ця зміна маси виразиться як

$$\Delta M_n(\Delta t) = -\left(8\pi r_0 C_{0(n-1)} D\Delta t\right) m_0, \quad (9)$$

де $C_{0(n-1)}$ – концентрація води у (n-1) вимірюванні.

Проведені розрахунки дають можливість експериментально визначити енергію активації ΔU, а знаючи середній радіус частинок оксалату r_0 - і середній коефіцієнт дифузії D.

Розглянута модель дегідратації була використана при дослідженні двоводного оксалату нікелю марки Ч. Наважка оксалату масою 8 г тонким шаром насипалася у нікелевий човник. Останній поміщався у термостат, який підтримував ізотермічні умови на протязі всього часу вимірювання. Експеримент проводився при фіксованих температурах з діапазону 150-225 ^{0}C на повітрі. Температура визначалася хромель-алюмелевою термопарою. У процесі дегідратації проводилося зважування човника з оксалатом для визначення величини втрати маси. Точність вимірювань становила 0,01 г.

Для вибраних температур залежність зміни маси оксалату з часом наведена на рис. 1. Як бачимо, при дегідратації оксалат втрачає порядку 21 % маси і крива зміни маси виходить на насичення. З кристалохімічних досліджень оксалату нікелю вода у ньому займає 19,72 % маси. Дані проведеного нами хімічного аналізу показують наявність у оксалаті ще додатково 1,5 % води, яка адсорбується з атмосфери. При

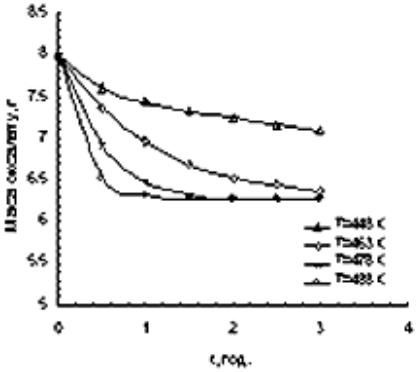

Рис. 1. Дегідратація оксалату нікелю при різних температурах.

дегідратації адсорбована вода і вода, що входить до складу кристалічної гратки, втрачаються, про що і говорить нам величина зміни маси.

Для розрахунку коефіцієнта дифузії використовувалася формула (9) і будувалася залежність lnD(1/kT) (рис. 2). З цієї залежності за нахилом прямої можна знайти значення енергії

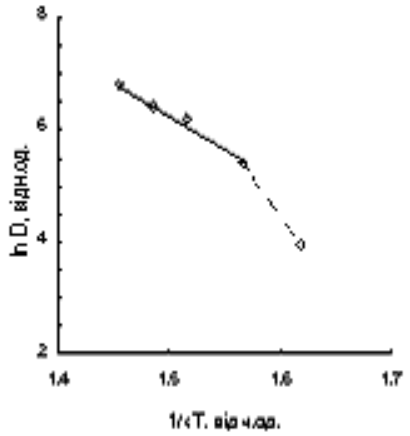

Рис. 2. Залежність коефіцієнта дифузії D від температури у координатах lnD(1/kT).

активації дегідратації ΔU, яка фігурує у формулі (1) $\Delta U = 0{,}78$ еВ. При переході до питомих величин $\Delta u = 18{,}05$ ккал/моль.

На основі проведених мікроскопічних досліджень було встановлено, що в середньому $r_0 \approx 1$ мкм. Враховуючи дану величину, було отримано значення параметра апроксимації коефіцієнта дифузії $D_0 = 1{,}02\cdot 10^7$ м^2/с.

Отримане нами значення енергії дегідратації оксалату нікелю практично співпадає з величинами

Δu = 18,4 ккал/моль [11] і Δu = 23 ккал/моль [12], які визначались за допомогою дериватографічного аналізу. Незначні відхилення одержаних величин можуть бути зумовлені тим, що умови проведення процесу у вакуумі [11], у струмені азоту [12] і на повітрі не є повністю ідентичними. Крім того, температура дегідратації залежить від величини тиску, при якому відбувається термічний розклад дигідрата оксалата металу [13]. Порівняння приведених результатів свідчить, що запропонована нами дифузійна модель для описання процесу дегідратації оксалату нікелю добре узгоджується з даними експерименту і може бути використана для опису дегідратації оксалату нікелю $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ і як певне наближення при розробці загальної моделі розкладу оксалатів 3-d металів.

І.М. Бордун *– кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету "Львівська політехніка";*
М.М. Міков *– кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;*
К.Д. Товстюк *– доктор фізико-математичних наук, професор, член-кор. НАНУ, завідувач Львівського відділення "Джерела струму" Інституту проблем матеріалознавства НАНУ ім.Францевича.*

[1] J. Mu, D.D. Perlmutter. Thermal decomposition of carbonates, carboxzlates, oxalates, acettates, formiates and hzdroxides // *Thermochim. Acta*. **49**(2-3), pp. 207-218 (1981).
[2] M. Krivanek, V. Danes, V. Nikolajenko. Katalytische hydrierungsaktivitat des aus nickel oxalat durch thermische zersetzung dargestellten nickel // *Collect. Czechosl. Chem. Communs*. **29**(11), pp. 2726-2737 (1964).
[3] David Robert. Etude de la decomposition thermique de quelques oxalates metalliques // *Bull. Soc. Chim .France*. **4**, pp. 719-736 (1960).
[4] Wang Jin Yong, B. Hall. The thermal decomposition of nickel oxalates doped with tracer of other metal ions // *Thermochim.Acta*. **147**(2), pp. 251-260 (1989).
[5] В.П. Корниенко, М.Н. Дубровская. Термическое разложение солевых твердых растворов. Изотермическое разложение двойных твердых растворов оксалатов железа, кобальта и никеля // *Укр. хим. журн*. **29**(3), сс. 262-271 (1963).
[6] H. Pezerat, J. Dubernat, J.-P. Lagier. Structure des oxalates dihydrates de magnesium, manganese, fer, cobalt, nickel et zinc, existence de fautes d'empilement // *C.r. Acad. Sci*. **C222**(18), pp. 1357-1360 (1968).
[7] J.-P. Langier, H. Pezerat. Etude des phases obtenues lors de la preparation d'oxylates de metaux de transition // *C.r. Acad. Sci*. **C264**(6), pp. 496-499 (1967).
[8] D. Broadbent, D. Dollimore, J. Dollimore. The thermal decomposition of oxalates. Part V. The thermal decomposition of nickel oxalate dihydrate // *J.Chem.Soc.(A)*. **3**, pp. 278-281 (1966).
[9] К. Хауффе. *Реакции в твердых телах и на их поверхности*. Изд.иностр.лит, Москва, Ч.1 (1962).
[10] Дж. Мэтьюз, Р. Уокер. *Математические методы в физике*. Атомиздат, Москва (1972).
[11] P.W.M. Jacobs, D. Kureishy. The Thermal Decomposition of Nickel Oxalate Dihydrate // *Trans. Faraday Soc*. **58**, pp. 551-560 (1962).
[12] А.В. Шкарин, Н.Д. Топор, Г.М. Жаброва. Изучение кинетики процессов разложения гидратированных оксалатов в неизотермическом режиме дериваторным методом. I. Кинетика дегидратации оксалатов // *Журн. физ. химии*. **42**(11), сс. 2832-2837 (1968).
[13] Ю.Н Макурин, Е.А. Никоненко, Г.Г. Касимов, Н.А Желонкин. Изучение термолиза дигидратов оксалатов Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} методами термогравиметрии и масс-спектрометрического анализа// *Журн. неорг. химии*. **34**(11), сс. 2754-2757 (1989).

I.M. Bordun, M.M. Micov, K.D. Tovstyuk

The Process Dehydratation Modelling of Nickel Oxalate

[1]National University «Lvivska Polytechnika»,
8, Bandery Str., Lviv, 79000, tel.. 39-87-66, bordun@wups.lviv.ua
Lviv dept. «Current Sources» of Institute of Material Science Problems, 1, Paton Str., Lviv

The process of nickel oxalate dihydrate NiC2O4·2H2O dehydratation modeled by diffusion mechanism. Activation energy of dehydratation reaction Δu = 18,05 kcal/mol was calculated. The good agreement of Δu magnitudes which was obtained in different atmospheras and by different methods was showed.