

Таблиця 1. Каталітична активність та термодесорбційні характеристики каталізаторів окиснення водню

Зразок	$t_{100}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$
SnO ₂	490	330 (с.), (м.і.)	170
SnO ₂ + 0,111 мас. % Co	323	300 (ас.), (і.)	165
SnO ₂ + 0,313 мас. % Fe	345	300 (ас.), (і.)	165
SnO ₂ + 0,044 мас. % Ni	334	280 (ас.), (і.)	160
SnO ₂ + 0,039 мас. % Cu	330	300 (ас.), (і.)	165

Таблиця 2. Каталітична активність та термодесорбційні характеристики каталізаторів окиснення СО

Зразок	$t_{100}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{макс}}^{\text{H}_2\text{O}}, ^\circ\text{C}$	$E_d^{\text{H}_2\text{O}}, \text{кДж/моль}$
SnO ₂	430	180 (с.), (м.і.)	129
SnO ₂ + 0,111 мас. % Co	265	250 (с.), (і.)	150
SnO ₂ + 0,313 мас. % Fe	280	250 (с.), (і.)	150
SnO ₂ + 0,044 мас. % Ni	275	250 (с.), (і.)	150
SnO ₂ + 0,039 мас. % Cu	272	250 (с.), (і.)	150

с. – симетрична форма піку на спектрі; ас. – асиметрична форма піку на спектрі; м.і. – малоінтенсивний пік; і. – інтенсивний пік.

Для зразків до каталізу за симетричною формою десорбційного піку води можна визначити, що вона десорбується з поверхні зразків шляхом рекомбінації, швидше за все ОН-груп.

Після каталітичного окиснення водню тільки для зразків з добавками 3d-металів з'являється молекулярна форма адсорбції води. Це видно через появу десорбційних піків води асиметричної форми. Саме катіон 3d-металу може утримувати молекулу води (продукт реакції) як ліганд за рахунок донорно-акцепторного зв'язку. Отримані результати свідчать на користь одночасної координації молекули водню і хемосорбованого кисню на перехідному металі.

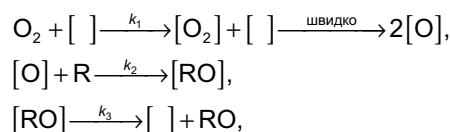
Після проведення реакції каталітичного окиснення карбон монооксиду серед частинок, які десорбуються, СО не виявлений, а реєструється тільки СО₂, що утворився через реакцію СО з хемосорбованим киснем. При цьому для промотованих 3d-металами зразків SnO₂ інтенсивність піка СО₂ набагато вища, ніж для малоактивного каталізатора на основі SnO₂ без добавки. Щодо води, то змін у термодесорбційних спектрах після реакції окиснення СО не відбулося. Вода десорбується з поверхні шляхом рекомбінації ОН-груп.

Згідно кінетичних даних для досліджених каталізаторів справедливе таке кінетичне рівняння:

$$r = kC_R, \quad (1)$$

де R – відновник (СО або Н₂).

Для реакцій глибокого окиснення малих молекул молекулярним киснем на оксидних каталізаторах в [1] запропонована така кінетична схема:



де RO – Н₂O або СО₂.

Згідно наведеної схеми кінетичне рівняння (1) реалізується лише за умови, що k_2 мала величина порівняно з k_1 та k_3 і, таким чином, лімітуючою є стадія взаємодії відновника з поверхневим киснем, а стадії взаємодії О₂ з поверхнею і десорбції продуктів вважаються швидкими.

З аналізу таблиць 1 та 2 видно, що як для реакції окиснення Н₂, так і для реакції окиснення СО, температури максимальної десорбції продукту для всіх каталізаторів на декілька десятків градусів нижчі, ніж температури стовідсоткового перетворення реагентів. Отже, в умовах каталізу десорбційна стадія не є лімітуючою, тобто підтверджується припущення, що $k_3 \gg k_2$, яке було зроблене при аналізі кінетичної схеми.

1. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К., 1977. 2. Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Болдырева О.Ю. Влияние добавок Pt и Pd на чувствительность полупроводниковых сенсоров к водороду и их каталитическую активность в реакции окисления водорода // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – т.41, вып.5. – С. 302–306. 3. Яцимирский В.К., Максимович Н.П. Фізико-хімія адсорбційно-напівпровідникових сенсорів та перспективи їх застосування // Укр. хім. журнал. – 2007. – т.73, вып. 3. – С. 3–15. 4. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yeremina L. Adsorption semiconductor gas sensors and heterogenous catalytic reaction mechanisms // Sensors and Actuators B. – 1996. – Vol. 35-36. – P. 333–337.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 541.11

Н. Усенко, канд. хім. наук, В. Березуцький, канд. хім. наук, М. Іванов, канд. хім. наук

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ В ПОДВІЙНИХ РОЗПЛАВАХ ЛАНТАНУ І ЦЕРІЮ З ПАЛАДІЄМ ТА ПЛАТИНОЮ

Ентальпії змішування в подвійних розплавах La–Pd та Ce–Pd були досліджені методом калориметрії при температурі 1850 K в усій області концентрацій. Ентальпії змішування в розплавах La–Pt та Ce–Pt досліджувались в області складів до 35 ат. % платини. Виявлені надзвичайно великі екзотермічні ефекти змішування. Мінімальні значення інтегральної ентальпії змішування становлять $-87,3 \pm 3,9$ кДж/моль при вмісті Pd 64 ат. % в розплавах La–Pd та $-96,0 \pm 3,8$ кДж/моль при вмісті Pd 63 ат. % в розплавах Ce–Pd.

Enthalpies of mixing of binary liquid alloys La – Pd and Ce – Pd were investigated by calorimetry at 1850 K over the total composition range. Enthalpies of mixing in La – Pt and Ce – Pt were investigated in composition region 0 – 35 at. % of Pt. Great exothermic effects of alloy formation have been observed. Minimum values of integral enthalpies of mixing are $-87,3 \pm 3,9$ kJ·mol⁻¹ at mole fraction of palladium xPd=0,64 in La – Pd system and $-96,0 \pm 3,8$ kJ·mol⁻¹ at xPd=0,63 in Ce – Pd system.

Бінарні сплави паладію та платини з такими рідкісноземельними металами (РЗМ) як лантан та церій, є перспективними матеріалами для зберігання водню. Потрійні та багатокомпонентні сплави за участю благо-

родних металів та легких лантанодів з Ge, Al та іншими елементами мають унікальні електрофізичні і магнітні властивості, на основі їх створюються сучасні багатокомпонентні матеріали. Окремо слід відзначити сплави

Се внаслідок властивості цього металу проявляти зміну валентність в залежності від його концентрації в сплаві. Інформація стосовно фазових рівноваг в багатоконпонентних системах є основою для створення технології отримання таких матеріалів. В свою чергу, дані з термодинамічних властивостей рідкої фази досліджуваних сплавів є надзвичайно цінними для проведення розрахунків фазових рівноваг в багатоконпонентних системах на основі цих елементів

Термодинамічні властивості сплавів РЗМ з 4d- та 5d-елементами вивчені недостатньо, особливо в рідкому стані. До теперішнього часу методом калориметрії розчинення були визначені стандартні ентальпії утворення ряду інтерметалічних сполук лантанодів з металами VIII групи, в тому числі з Pd та Pt, які вказують на дуже великі екзотермічні ефекти сплавоутворення [5; 6]. Дослідження в рідкому стані обмежуються даними роботи [8], в якій великі екзотермічні значення ентальпій змішування в розплавах La–Pd були визначені методом калориметрії в усій області концентрацій. Але в той же час, дані роботи [8] характеризуються великим розкидом величин парціальних ентальпій змішування компонентів, особливо в області розведених розчинів і потребують уточнення.

В даній роботі експериментально досліджено ентальпії змішування в системах La–Pd та Ce–Pd при 1850 К, коли обидва компоненти знаходяться в рідкому стані, та ентальпії розчинення твердої Pt в рідких La та Ce при температурі 1800 К. Досліди проводились методом високотемпературної ізоперіболічної диференціальної калориметрії на установці та за методикою, що були описані раніше [7]. Досліди проводились в атмосфері гелію високої чистоти при тиску 10^5 Па в тиглях із Al_2O_3 (з боку сплавів багатих на Pd та Pt) і в молібденових тиглях (з боку рідкісно-земельного металу). Чистота використаних металів становила: 99,86 % (La), 99,83 % (Ce), 99,95 % (Pd та Pt), 99,96 % (Mo). Експеримент полягав у введенні в розплав невеликих наважок одного з компонентів (таких, щоб склад сплаву змінювався приблизно на 1–1,5 ат. %) і реєстрації відповідних кривих теплообміну. Маса металу в тиглі на початку досліду становила 1,5–2 г, маси наважок 0,01–0,03 г. Тепловий ефект розчинення наважки визначали за площею фігури теплообміну методом чисельного інтегрування. Парціальну мольну ентальпію змішування компонента, що додавався до розплаву в ході досліду, визначали за рівнянням:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^T + k \int_0^{\tau} \Delta T(\tau) dt,$$

де k – мольний коефіцієнт теплообміну калориметру, що визначався в калібрувальних дослідах; ΔT – різниця температур між досліджуваним розплавом і еталоном, τ – час розчинення наважки, ΔH_i^T – ентальпія нагріву 1 моля металу-добавки від кімнатної температури до температури досліду. У випадку введення в розплав важкоплавких компонентів, що мають температуру плавлення вище температури досліджуваного розплаву, отримана величина відповідала парціальній ентальпії розчинення, яка перераховувалась на ентальпію змішування з урахуванням довідникових даних [4] про ентальпію плавлення відповідного важкоплавкого компонента. Сукупність отриманих даних по парціальним ентальпіям змішування i -го компонента статистично обробляли у вигляді парціальної α -функції компонента і ($\alpha(x) = \Delta H_i(1-x_i)^{-2}$) методом найменших квадратів. В результаті розрахункової процедури [1], заснованої на використанні рівняння Гіббса-Дюгема були отримані згладжені значення відповідної α -функції (у вигляді по-

ліному, оптимальний ступінь якого визначався із використанням критерію Фішера), а також згладжені значення парціальної ентальпії другого компоненту та інтегральної ентальпії змішування у досліджуваних системах із довірчим інтервалом, що дорівнював двом середньоквадратичним відхиленням згладженої функції. Парціальні ентальпії змішування в розплавах La–Pd статистично обробляли разом з даними роботи [8], які є достатньо надійними в середній області концентрацій, та отримані при тій же температурі.

Далі для систем, в яких дослідження проводились в усьому концентраційному інтервалі, дві гілки інтегральної ентальпії змішування, отримані з боків чистих компонентів, оброблялись сумісно та узгоджувались в межах довірчого інтервалу у вигляді інтегральної α -функції ($\alpha(x) = \Delta H \cdot x_i^{-1} \cdot (1-x_i)^{-1}$) Сукупність даних з ентальпій змішування в усій концентраційній області представляли у вигляді згладженої інтегральної α -функції, з якої розраховували самоузгоджені значення ентальпій змішування в усьому концентраційному інтервалі.

Поліноміальні залежності відповідних інтегральних і парціальних α -функцій від мольної частки x благородного металу в досліджених системах мають такий вигляд:

$$\text{система La–Pd, } \alpha(x) = -175,9 - 116,5x - 104,8x^2 - 848,9x^3 + 838,4x^4;$$

$$\text{система Ce–Pd, } \alpha(x) = -193,7 - 300,6x + 502,6x^2 - 1644,2x^3 + 1187,7x^4;$$

$$\text{система La–Pt, } \alpha_{Pt}(x) = -212,5 - 489,8x + 114,8x^2 - 2758,6x^3;$$

$$\text{система Ce–Pt, } \alpha_{Pt}(x) = -233,5 - 311,4x - 1418,1x^2.$$

Отримані згладжені значення інтегральних і парціальних ентальпій змішування в досліджених системах наведені з довірчими інтервалами в таблиці 1.

Ентальпії змішування в рідких сплавах La–Pd, La–Pt та Ce–Pd, Ce–Pt є великими від'ємними величинами. Можна впевнено стверджувати, що такі значні екзотермічні ефекти рідко зустрічаються при вивченні взаємодії в металічних системах. Інтегральні ентальпії змішування в бінарних системах є близькими за значеннями до ентальпій утворення відповідних твердих сполук, визначених в роботах [5; 6]. Ці факти відображають надзвичайно сильну взаємодію компонентів в досліджених сплавах як в рідкому, так і в твердому станах, яка визначається головним чином значною різницею електронегативностей компонентів в досліджених сплавах (за Полінгом електронегативності становлять $\chi_{Pd} = 2,20$; $\chi_{Pt} = 2,28$, в той час як, наприклад, $\chi_{La} = 1,10$). В свою чергу це дозволяє робити припущення про значний ступінь іонності зв'язку в цих сплавах, який виникає внаслідок переходу значної частки електронної густини з (5d-, 6s)-зони РЗМ в 4d- або 5d- зону відповідного перехідного металу. На користь цього припущення говорить також значна різниця рівнів Фермі компонентів (за даними [2] $E_F(La) = 3,3$ eV, $E_F(Pd) = 4,8$ eV та $E_F(Pt) = 5,3$ eV).

Якщо порівняти ентальпії утворення в системах Pd– та Pt–РЗМ з аналогічними величинами, отриманими в системах Ni – РЗМ [3], то можна спостерігати закономірне зростання екзотермічних ефектів сплавоутворення як з La, так і з Ce, при переході вздовж ряду Ni–Pd–Pt. Наприклад, значення перших парціальних ентальпій змішування d-металу з лантаном змінюються в такій послідовності: $-24,3$ кДж/моль ($\Delta \bar{H}_{Ni}^0$); $-175,9$ кДж/моль ($\Delta \bar{H}_{Pd}^0$); $-193,7$ кДж/моль ($\Delta \bar{H}_{Pt}^0$). Таке зростання добре корелює і з відповідним збільшенням різниці електронегативностей та різниці рівнів Фермі компонентів в цьому ряду сплавів (для нікелю відповідні величини становлять: $\chi_{Ni} = 1,90$, $E_F(Ni) = 4,5$ eV).

Таблиця 1. Ентальпії змішування в рідких сплавах РЗМ–Pd та РЗМ–Pt, кДж/моль

Система La–Pd, 1850 K				Система Ce–Pd, 1850 K			
X _{Pd}	– ΔH	– ΔH _{La}	– ΔH _{Pd}	X _{Pd}	– ΔH	– ΔH _{Ce}	– ΔH _{Pd}
0	0	0	175,9 ± 9,5	0	0	0	193,7 ± 11,1
0,1	17,2 ± 0,8	0,21 ± 0,05	170,2 ± 7,8	0,1	19,8 ± 1,0	- 0,41 ± 0,06	201,7 ± 9,8
0,2	33,7 ± 1,8	1,8 ± 0,5	161,4 ± 7,1	0,2	39,6 ± 2,2	1,5 ± 0,6	192,0 ± 8,5
0,3	49,4 ± 2,6	2,9 ± 0,9	157,7 ± 6,7	0,3	57,5 ± 3,1	7,3 ± 1,2	174,8 ± 7,5
0,4	64,6 ± 3,7	5,4 ± 2,3	153,5 ± 5,9	0,4	73,3 ± 4,1	14,1 ± 2,5	162,3 ± 6,4
0,5	78,2 ± 4,7	19,6 ± 4,7	136,8 ± 4,7	0,5	86,7 ± 4,1	28,7 ± 4,1	144,7 ± 4,1
0,6	86,5 ± 4,0	62,4 ± 5,2	102,5 ± 2,1	0,6	95,0 ± 3,7	71 ± 5,7	111,1 ± 2,4
0,7	84,5 ± 3,8	145,8 ± 8,7	58,2 ± 1,7	0,7	92,7 ± 3,9	158,9 ± 8,9	64,3 ± 1,7
0,8	68,3 ± 3,3	255,4 ± 13,1	21,5 ± 0,9	0,8	75,1 ± 2,7	281,5 ± 10,1	23,4 ± 0,7
0,9	38,7 ± 1,7	354,1 ± 15,7	3,7 ± 0,1	0,9	42,3 ± 1,4	389,9 ± 12,9	3,7 ± 0,1
1,0	0	407,6 ± 18,0	0	1,0	0	445,8 ± 14,2	0

Система La–Pt, 1800 K				Система Ce–Pt, 1800 K			
X _{Pt}	– ΔH	– ΔH _{La}	– ΔH _{Pt}	X _{Pt}	– ΔH	– ΔH _{Ce}	– ΔH _{Pt}
0	0	0	212,5 ± 10,4	0	0	0	233,5 ± 12,2
0,05	10,7 ± 0,4	0,02	214,0 ± 8,0	0,05	11,5 ± 0,5	0,12 ± 0,05	228,0 ± 10,1
0,10	21,4 ± 0,7	0,05	213,1 ± 6,6	0,10	22,8 ± 0,8	0,29 ± 0,08	225,9 ± 7,0
0,15	32,0 ± 1,0	0,3 ± 0,05	211,5 ± 6,0	0,15	34,1 ± 0,8	0,30 ± 0,10	225,5 ± 5,0
0,20	42,5 ± 1,3	0,6 ± 0,2	209,9 ± 5,9	0,20	45,4 ± 1,1	0,31 ± 0,13	225,6 ± 5,1
0,25	52,9 ± 1,5	1,0 ± 0,3	208,6 ± 5,1	0,25	56,6 ± 1,4	0,5 ± 0,2	225,0 ± 5,1
0,30	63,3 ± 2,0	1,4 ± 0,3	207,6 ± 5,9	0,30	67,8 ± 1,8	1,4 ± 0,3	222,7 ± 5,2
0,35	73,5 ± 2,5	2,0 ± 0,5	206,3 ± 6,1	0,35	78,7 ± 2,7	3,6 ± 0,5	218,1 ± 6,8

Величини інтегральних та парціальних ентальпій змішування в паладієвих системах (для яких ентальпії змішування визначались в усьому інтервалі складів) характеризуються значною асиметрією відносно еквіатомного складу сплаву. Максимуми інтегральних ентальпій змішування для сплавів паладію спостерігаються при мольній частці благородного металу $x \approx 0,65$. Перші парціальні ентальпії змішування (при нескінченному розведенні) лантану та церію більше, ніж вдвічі, перевищують відповідні величини для паладію. Така ж особливість спостерігається для системи Ni–La. На нашу думку, ця асиметрія задовільно може бути пояснена таким чином. При розчиненні нескінченно малих кількостей РЗМ в d-металі руйнуються насамперед зв'язки між атомами відповідного РЗМ (додатній внесок в енергетику сплавуотворення, розраховується на моль атомів лантану), залишаючи непорушеними практично всі існуючі зв'язки між атомами d-металу. При розчиненні ж малих домішок d-металу в РЗМ додатній внесок в енергетику сплавуотворення виникає насамперед за рахунок руйнування зв'язків між атомами d-металу. Зрозуміло, що в останньому випадку цей додатній внесок буде значно більшим за рахунок більш міцних зв'язків між атомами у паладію порівняно з лантаном. Висновок про міцність зв'язку в цих металах можна зробити хоча б із порівнянь їх температур плавлення ($T_{пл}(La) = 1193\text{ K}$, а $T_{пл}(Pd) = 1828\text{ K}$). Крім того, від'ємний внесок до енергетики сплавуотворення у випадку розчинення La в паладії може бути більшим за абсолютною величиною внаслідок досить ефективного "металічного" перекривання електронних оболонок лантану і паладію і зсуву електронної густини від великих атомів La до відносно великої кількості порівняно малих атомів паладію, розташованих в його першій координаційній сфері. В результаті всі 3 валентні електрони, що припадають на атом лантану, ефективно знижують свою енергію. У протилежному ж випадку зв'язування малого атому паладію з великими атомами лантану, що його оточують, відбувається менш ефективно. До того ж зсув електронної густини до атома Pd в цьому випадку обмежується ємністю d-зони (або акцептуючою здатністю) останнього. А d-зоні Pd не вистачає лише одного електрона до завершення, більше електронів атом Pd не може акцептувати. Отже величина від'ємного внеску в цьому випадку буде менше, що і призводить до асиметрії величин перших парціальних ентальпій змішування. Ще один висновок, який можна зробити з аналізу ентальпій змішування в досліджених системах стосується

ся валентного стану церію в сплавах з паладієм. Раніше в літературі були наведені відомості щодо змінної валентності, яку виявляє церій в системі Ni–Ce. В сплавах багатих церієм останній проявляє валентність 3, яка збільшується майже до значення 4 по мірі зростання мольної частки нікелю в сплаві. Одним із свідчень на користь цього є той факт, що за даними роботи [3] величина ΔH_{Ce}^0 (–227 кДж/моль) перевищує величину ΔH_{Ni}^0 (–80 кДж/моль) приблизно в 3 рази, в той час як для систем із сусідніми тривалентними РЗМ лантаном і празеодимом відповідне перевищення становить 2 рази. При цьому величини для парціальної ентальпії другого компонента ΔH_{Ni}^0 поступово плавно зростають при переході в ряду систем від La до Pr. Що ж стосується сплавів Ce–Pd, то дані цього дослідження свідчать про те, що церій в усьому інтервалі концентрацій проявляє себе так само, як і тривалентний лантан. Значення ентальпій змішування в системі Pd–Ce дещо вищі за абсолютною величиною, ніж в системі Pd–La, але співвідношення між першими парціальними ентальпіями змішування залишається однаковим для обох систем, що свідчить про тривалентний стан церію як в сплавах з боку церію, так і в збагачених паладієм сплавах. Вочевидь, такий же стан церію спостерігатиметься і в платинових сплавах. Щодо причин розбіжності між системами Pd–Ce та Ni–Ce то ймовірно, що це вплив великої різниці електронегативностей компонентів в сплавах з паладієм, завдяки чому значний позитивний заряд, що виникає на атомі Ce, змінює зв'язок 4f-електрона останнього з ядром.

1. Николаенко И. В., Баталин Г.И. О применении ортогональных функций для представления данных в термодинамике двойных сплавов // Теор. и эксперим. химия. – 1987. – Т. 23, № 2. – С. 198–203. 2. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – К., 1981. 3. Nikolaenko I.V. Some regularities in the thermochemistry of alloying of rare earths with late 3d-transition metals // J. Alloys Comp. – 1995. – Vol. 225, № 1. – P.474–479. 4. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / Hultgren R., Desai P.D., Hawkins T.D. et al; ed. by R. Hultgren. – Ohio, 1973. 5. Selhaoui N., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of lanthanum alloys by high-temperature calorimetry // J. Alloys Comp. – 1993. – Vol. 191, № 1. – P.1155–1158. 6. Selhaoui N., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some Ce alloys, Ce + Me (Me = Ni, Ru, Rh, Pd) // Z. Metallkunde. – 1993. – Vol. 84, № 1. – P.11–14. 7. Usenko N.I., Ivanov M.I., Petiuh V.M., Witusiewicz V.T. Thermochemistry of binary liquid alloys with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium) // J. Alloys Comp. – 1993. – Vol. 190, № 2. – P.149–155. 8. Witusiewicz V.T., Ivanov M.I. High temperature calorimetric measurements on liquid Pd–La and Au–Gd alloys // J. Alloys Comp. – 1993. – Vol. 200, № 2. – P.177–180.