

Согласно данным ТПВ-H<sub>2</sub> для медьсодержащих образцов, сформированных в интервале температур 20-350 °С, восстановление нанесенного оксида меди в цеолитных катализаторах происходит от 200 до 700 °С. ТПВ-H<sub>2</sub> спектры исследованных систем отличаются друг от друга температурными интервалами процесса восстановления, температурами максимумов поглощения водорода и количеством пиков – в спектрах содержится от двух до четырех неразделенных максимумов. Следует отметить, что восстановление катионов меди в наиболее активных нанесенных катализаторах Cu-NaZSM(47) и Cu-NaX практически полностью завершается до 450 °С. В случае образца Cu-NaZSM-5 (69) температурный интервал несколько больше – восстановление продолжается до 550 °С. Для медьсодержащих систем на основе Na,K-ERI и NaZSM-5 (47) восстанов-

ление происходит в достаточно широком температурном интервале – до 650 °С. Для наименее активных образцов Cu-NaM и Cu-NaA восстановление продолжается практически до 700-750 °С, что свидетельствует о наличии катионов меди с достаточно низкой способностью к восстановлению.

Методом ТПВ-H<sub>2</sub> установлено, что активность 10 %Cu-катализаторов (T<sub>форм</sub>=20-350 °С) определяется наличием катионов Cu<sup>2+</sup>, которые восстанавливаются до 300 °С (таблица 2). Установлена симбатная зависимость между температурами полного превращения СО и значениями температур максимумов поглощения водорода в ТПВ-H<sub>2</sub> спектрах – чем ниже температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-H<sub>2</sub> спектрах, тем ниже значения температур полного превращения монооксида углерода.

Таблица 2. Температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-спектрах Cu-цеолитных систем

Катализатор	T <sub>max</sub> , °C		
	200 – 300 °C	300 – 400 °C	> 400 °C
10 %Cu-NaZSM (47)	252, 282	326	
10 %Cu-NaX	255	323	
10 %Cu-NaZSM (69)	279	325	
10 %Cu-Na,K-ERI	293		414, 540
10 %Cu-NaZSM (37)		350	440
10 %Cu-NaA		307; 386	475; 520; 612
10 %Cu-NaM		372	495

**Выводы.** Установлено, что нанесенные 10 %Cu-цеолитные системы, сформированные при T<sub>форм</sub>=20-350 °С и T<sub>форм</sub>=20-500 °С проявляют высокую и устойчивую активность – значения T<sub>100</sub> составляют, соответственно 194-292 °С и 220-288 °С. Найдена корреляция между температурами полного превращения СО и температурами максимумов поглощения водорода в ТПВ-H<sub>2</sub> спектрах 10 %Cu-цеолитных катализаторов – чем ниже температуры максимумов поглощения водорода в ТПВ-H<sub>2</sub> спектре, тем большую активность проявляет катализатор.

1. Голодец, Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К. – 1978. – 367 с. 2. Alekseev, O. S., Nosova, L. V., Ryndin, Yu. A. Formation and Properties of Dispersed Pd

Particles over Graphite and Diamond // New Frontiers in Catalysis (Guczzi, L. et al. (Editors)): Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungary; Amsterdam, Elsevier. – 1992. Part A – P.837-847. 3. Chernavskiy, P. A., Lermontov, A. S., Pankina, G. V. et al. Effect of the ZrO<sub>2</sub> Pore structure on the Reduction of a Supported Cobalt Oxide in Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis // Kinetics and Catalysis. – 2002. – Vol.43. – P.268-274. 4. Goryaschenko, S. S., Slovezkaya, K. I., Slinkin, A. A. The effect of preliminary treatment on the catalytic activity of cobalt-silica gel catalysts in the complete oxidation of methane // Kinetics and Catalysis. – 2001. – Vol.42. – P.525-526. 5. Kim, T. W., Song, M. W., Koh, H. L., Kim, K. L. Surface properties and reactivity of Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NO reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: Influences of calcination temperatures and additives // Applied Catalysis. A. – 2001. – Vol. 210. – P.35-44. 6. Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Vol.239. – P.243–248.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 536.7

І. Матейко, асп., М. Шевченко, студ.,  
Н. Котова, канд. хім. наук, В. Судавцова, д-р хім. наук

### СИСТЕМА Al-Si

*Удосконаленням методом ізоперіболічної калориметрії визначено термохімічні властивості розплавів системи Al-Si. Встановлено, що одержані дані корелюють із достовірними літературними парціальними і інтегральними ентальпіями змішування. За власною розробленою методикою змодельовані термодинамічні властивості рідких сплавів з використанням координат лінії ліквідуса діаграми стану системи Al-Si. Показано, що змодельовані і експериментальні результати добре узгоджуються між собою.*

*The thermochemical properties of liquid Al-Si alloys are certain by the advanced method of isoperibolic calorimetry. It is established, that obtained data correlate with authentic partial and integral enthalpies of mixing from the literature. Thermodynamic properties of liquid alloys are simulated by own developed procedure with use of liquidus line coordinates of Al-Si system phase diagrams. It is shown, that the simulated and experimental results will well be coordinated among themselves.*

Діаграма стану системи Al-Si відноситься до простого евтектичного типу. Координати евтектичної точки: xSi = 0,122 ± 0,001 при 577 ± 10 °С.

Ентальпії змішування і активності компонентів рідких сплавах системи Al-Si вивчалися протягом 70 років. Це обумовлено складністю досліджень такого типу розплавів і важливістю цих даних для удосконалення технологічних процесів, в яких вони використовуються. Перше калориметричне вивчення сплавів системи Al-Si

виконано у 1937 р. [5], де виміряно ентальпію змішування чотирьох сплавів при 1723 K і встановлено, що сплави утворюються з виділенням теплоти (ΔmH = -3,56 кДж/моль при xSi = 0,386). На жаль, автори [5] використали силіцій технічної чистоти.

Інтегральні ентальпії змішування за даними калориметричних досліджень і активності алюмінію рідких сплавів алюмінію з силіцієм різних дослідників наведені на рис. 1.

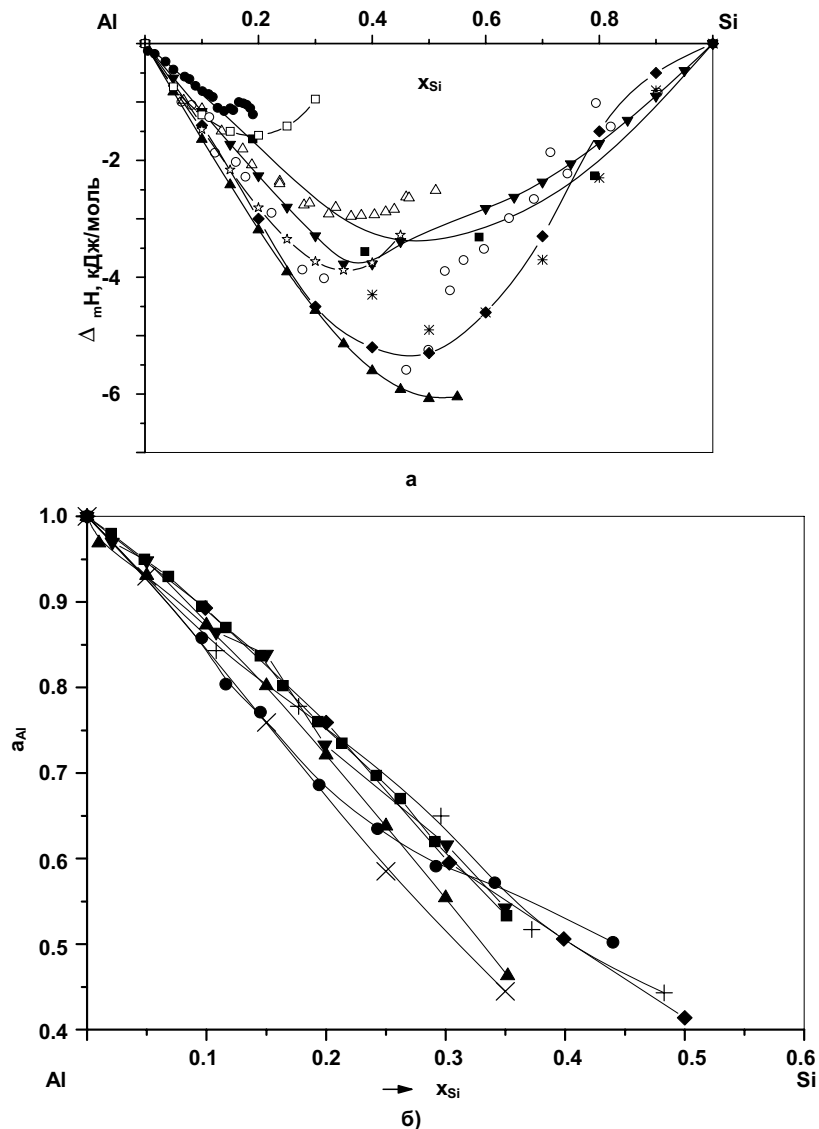


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування  $\Delta_m H$  (а) і активності алюмінію  $a_{Al}$  (б) в системі Al-Si за даними різних авторів  $\Delta_m H$ :  $\blacksquare$ – [5], 1723 K;  $\circ$ – [11], 1760 K;  $\triangle$ – [3], 1377 K;  $\blacktriangle$ – [13], 1073 K;  $\star$ – [13], 1373 K;  $\square$ – [13], 1573 K;  $\blacklozenge$ – [15], 1870 K;  $\blacktriangledown$ – [12], 1820 K;  $*$ – [6], 1750 K;  $\bullet$ – наші дані, 1623 K  
 $a_{Al}$ :  $\bullet$ – [7], 1250 K;  $\blacktriangle$ – [10], 1163 K;  $\blacksquare$ – [1], 1160 K;  $\blacktriangledown$ – [2], 1160 K;  $\text{--}\text{+}$ – [9], 1473 K;  $\blacklozenge$ – [4], 1473 K;  $\times$ – [14], 1973 K

На рис.2 порівняні парціальні для алюмінію та силіцію ентальпії змішування розплавів цієї системи, визначені калориметрично та розраховані нами.

Нами проведені дослідження цих сплавів різними варіантами методу калориметрії: з однією та двома термопарами, з прогрівом зразків, з термопареєю без перемішування та з перемішуванням. У передостанньому випадку ми навіть отримали незначні додатні ентальпії змішування, що свідчить про труднощі визначення  $\Delta_m H$  навіть методом калориметрії.

Найбільш точно інтегральні ентальпії змішування розплавів цієї системи можуть бути отримані в калориметрі, в якому застосовуються термопарея, прогрівання зразків, що вводяться в тигель, до температури, на 100-150 K нижчої від їх температури плавлення, а також перемішування розплаву. Перемішування в досліді з тугоплавким металом необхідне, тому що при температурі  $T_{пл.} > T_{досл.}$ , зразки внаслідок взаємодії з рідким металом не завжди швидко розподіляються по всьому об'єму калориметричної рідини. Розроблена комірка вигідно відрізняється від інших, які застосовувались нами раніше та різними авторами тим, що при її використанні необ-

хідно лише 5-10 г металу, а зразки, що ми додаємо, завдяки їх малому розміру, легко виготовляти.

Недоліком цієї комірки є швидкий вихід з ладу термопареї, що виготовляється з вольфрам-ренієвого дроту, яка містить 5 та 20 мас. % ренію, відповідно. Не дивлячись на присутність ренію, ці дроти після роботи при 1800-2000 K стають крихкими. Точність визначення ентальпії змішування досить висока (0,5 %).

Одержані нами при 1623 K значення  $\Delta_m H$  наведені на рис. 1, а  $\Delta_m \bar{H}_{Si}$  – на рис. 2. Видно, що  $\Delta_m \bar{H}_{Si}^\infty = -13 \pm 1$  кДж/моль. Ця величина добре узгоджується з даними [5].

Хід концентраційної кривої  $\Delta_m H$ , визначений нами в цій роботі при 1623 K, збігається із результатами [5] при 1723 K.

Враховуючи, що сплави цієї системи складаються з компонентів, розташованих поряд у Періодичній системі елементів, вони повинні характеризуватись незначними від'ємними ентальпіями змішування, що й підтверджується в ряді робіт. Згідно [13]  $\Delta_m H$  при 1273-1573 K залежить від температури, що, очевидно, пов'язане з властивостями силіцію.

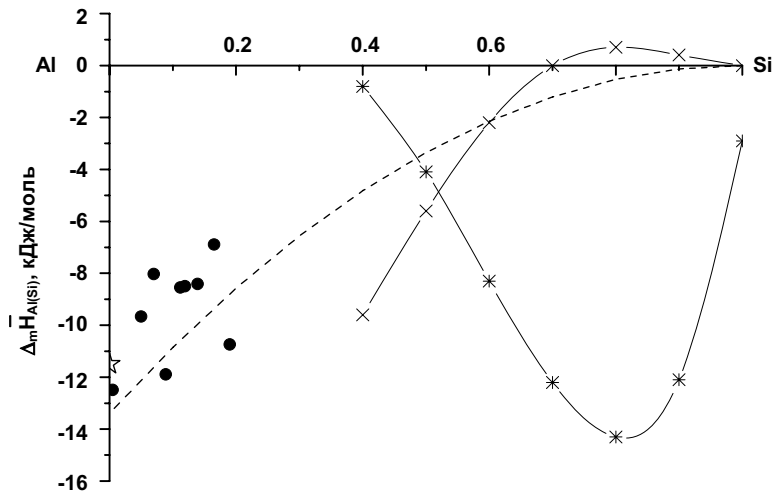


Рис. 2. Парціальні для компонентів ентальпії змішування розплавів системи Al-Si:  $\Delta_m \bar{H}_{Si}$  : -x- [6], 1750 K; ☆ - [10], 960 K; ● - наші дані, 1623 K; - - - - розраховані з даних діаграми стану;  $\Delta_m \bar{H}_{Al}$  : -\*- [6], 1750 K

Критичний аналіз умов проведення калориметричних дослідів дозволив встановити, що ентальпії змішування при 1723 K повинні бути такими як встановлено в [5; 15] ( $\Delta_m H = -2,5$  кДж/моль). При зниженні температури ентальпії змішування розплавів Al-Si мають зростати, тому при  $T \approx 1300-1400$  K перевагу слід віддати даним [3; 13].

Інтегральні надлишкові енергії Гіббса змішування при 1473 K за результатами сумісної обробки даних [9; 4] описуються рівнянням (кДж/моль):

$$\Delta_m G^{XS} = x_{Al} (1 - x_{Al}) \cdot (-13,45) .$$

Екстремальне значення  $\Delta_m G^{XS}$  становить  $-3,36$  кДж/моль при еквімолярному складі.

Так як експериментальне дослідження термодинамічних властивостей рідких сплавів є дуже складним завданням, то наразі широко розвиваються розрахункові методи термодинамічних властивостей сплавів.

Тому ми також розрахували ентальпії змішування за розробленою нами методикою [16].

На багатьох діаграмах стану існує рівновага чистий твердий компонент – рідкий розчин, яка описується наступними рівняннями:

$$(\mu_1^l)_T = (\mu_1^{so})_T ;$$

$$\mu_1^l + RT_l \ln a_1^l = (\mu_1^{so})_T ;$$

$$RT_l \ln \gamma_1^l = (-\Delta G_{nn.1})_{T_l} - RT_l \ln x_1^l ;$$

$$\Delta_m \bar{H}_1 - T \Delta_m \bar{S}_1^{XS} = -\Delta G_{nn.1} - RT_l \ln x_1^l .$$

Так як  $\Delta_m \bar{H}_1$  і  $\Delta_m \bar{S}_1^{XS}$  мало змінюються з температурою, ми припустили, що вони є функціями складу. З іншого боку, парціальні мольні властивості компонентів рідких сплавів змінюються із складом плавни і їх можна апроксимувати яким-небудь класом аналітичних функцій, наприклад, степеневими поліномами.

Для знаходження коефіцієнтів цих функцій ми застосували дані діаграм стану, оскільки рівняння можна представити так:

$$\sum_i a_i x_1^i - T_p \sum_i b_i x_2^i = \Delta S_{nn.1} (T_l - T_{nn.1}) - RT \ln x_1 ,$$

де  $a_i$  ( $b_i$ ) – коефіцієнт степеневого поліному, що описує парціальну ентальпію (ентропію) в рідкому стані.

Якщо із діаграм стану зняти достатньо велику кількість точок кривої ліквідусу, то в результаті отримаємо

перевизначену систему рівнянь, яку можна перетворити в нормальну з використанням методу найменших квадратів та потім розв'язати, наприклад, за методом Гауса. Весь розрахунок виконувався за спеціально розробленою програмою.

Відомо, що парціальні термодинамічні функції найкраще всього описувати поліномами 3-4 степеню. Другим критерієм є не дуже значна розбіжність між значеннями  $(\Delta_m \bar{G}_1)_{T_l}$  і  $(\Delta_m \bar{G}_1)_{T_{доп.}}$ .

Виявилося, що при підвищенні показника степеню з 2 до 3 погіршується узгодження між розрахованими та дослідними величинами. Це обумовлено неточностями в значеннях  $T_l$  і  $x$ , які ми визначаємо з графічно представленої діаграми стану з точністю  $\pm 5$  K та 0,01 відповідно. Оскільки значення  $x$  підносяться у степінь (2, 3 тощо), то вплив похибок дуже значний. Тому краще за все обмежитися показником степеню, рівним 2. Крім того, точність розрахованих функцій можна поліпшити, якщо враховувати їх температурні залежності, наприклад,  $\Delta_m \bar{H}_i = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i^2 T_p^j$ . За цією методикою було ви-

конано розрахунок парціальної ентальпії змішування силіцію розплавів системи Al-Si за рівнянням  $\Delta_m \bar{H}_{Si} = -13,4 \cdot x_{Al}^2$ . На рис. 2 продемонстровано отриману концентраційну залежність парціальної ентальпії змішування силіцію розплавів системи Al-Si. Порівняння показало, що розраховані та дослідні параметри задовільно узгоджуються.

Ми також розрахували активності компонентів за методикою [16]. Встановлено, що розраховані  $a_i$  розплавів Al-Si задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Використовуючи значення  $\Delta_m H$  з [13] та активності компонентів [14] при  $T=1473$  K, ми розрахували ентропії змішування, що наведені в таблиці.

Тут також наведені значення  $\Delta_m \bar{S}_{Si, розр.}^{XS}$  [16]. Ясно, що вони якісно узгоджуються з найбільш достовірними.

Таким чином, встановлені в результаті критичного аналізу термодинамічні властивості розплавів Al-Si можна вважати такими, що наближаються до істинних. Ці дані правильно відображають їх природу та узгоджуються з діаграмою стану, згідно якої Al і Si не утворюють інтерметалідів.

Таблиця. Ентропії змішування компонентів розплавів системи Al-Si, Дж/К-моль

$x_{Si}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$-\Delta_m \bar{S}_{Al}^{надн.}$	0,2	1,3	2,3	2,5	1,9	0,4	-1,7
$-\Delta_m \bar{S}_{Si}$	-5,5	-2,1	5,2	5,8	4,7	2,8	0,6
$-\Delta_m \bar{S}_{Si}^{надн.}$ [16]		4,7	3,8	3,1	2,6	2,1	1,7

1. Berthon O., Petot-Ervas G., Petot C. etc. Thermodynamique des alliages aluminium-silicium contenant de 2 à 35 at. % de silicium // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. Serie C. – 1969. – 268. – P. 1939–1942. 2. Bonnet M., Rogez J., Castanet R. EMF Investigation of Al-Si, Al-Fe-Si and Al-Ni-Si Liquid Alloys // Thermochimica Acta. – 1989. – V. 155. – P. 39–56. 3. Bros J.P., Eslami H., Gaune P. Thermodynamics of Al-Si and Al-Ge-Si liquid alloys enthalpies of formation by high temperature calorimetry // Ber. Bunsen Phys. Chem. – 1981. – Bd.85. – S. 333–336. 4. Chatillon C., Allibert M. Étude thermodynamique par spectrométrie de masse des alliages aluminium-silicium de 1000 à 1700 K // High Temp. – 1975. – V. 7. – P. 583–594. 5. Körber F., Oelsen W., Lichtenberg H. Zur Thermochemie der Legierungen // Mitt. KWI Eisenforschung Düsseldorf. – 1937. – B. 19, №11. – S. 131–137. 6. Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Kotova N.V. etc. Thermodynamic properties of liquid Al-Si and Al-Cu alloys // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – Vol. 70. – P. 975–983. 7. Kozuka Z., Yasugi S., Makajima W. etc. Thermodynamic Properties of Al-Si Liquid Alloys // Denki Kagaku. – 1966. – V. 34, №1. – P. 35–39. 8. Mathieu I.C., Jourse A., Desre P. etc. Chaleurs de dissolution de l'etain de l'ageant du silizium et du fer dans l'aluminium liquide // In Thermodynamic of nuclear materials IAEA. – Vienne, 1988. 9. Mitani H., Nagai H. Determination of Equilibrium Constant of  $2Al(l)+AlCl_3(g)=AlCl(g)$

Reaction and Activities of Aluminium and Silicon in Al-Si Binary Alloys // J. Jpn. Inst. Met. – 1967. – V. 31, № 11. – P. 1296–1300. 10. Schaefer S.C. Thermodynamics of the Al-Si system // Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Dep. Inter. – 1974. – № 7895. – P. 1–15. 11. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Шлапак А.Н. и др. Теплоты образования жидких сплавов алюминия с кремнием // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1580–1582. 12. Гизенко Н.В., Емлин Б.И., Килессо С.Н. и др. Энтальпии образования жидких сплавов алюминия с кремнием // Изв. Ан СССР. Металлы. – 1983. – № 1. – С. 33–35. 13. Есин Ю.О., Демина Е.Л., Демин С.Е. и др. Изотермы энтальпий образования жидких бинарных сплавов алюминия с кремнием // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60, № 7. – С. 1796–1793. 14. Лосева А.Ф., Альмухамедов А.И., Тюменцев В.Н. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов системы Al-Si // Журн. физ. хим. – 1977. – 51, №2. – С. 495–496. 15. Судавцова В.С., Баталин Г. И., Тутевич В.С. Теплота смешения жидких сплавов системы Si-Al-Ti // Укр. хим. журн. – 1986. – Т. 52, № 10. – С. 1029–1031. 16. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинамика металлургических и сварочных расплавов. Частина 3 (сплавы на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 539.234:546.6+546.83

О. Заславський, д-р хім. наук

## ФОРМУВАННЯ "НЕЗВИЧАЙНИХ" СТАНІВ РЕЧОВИНИ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ

*В результаті дослідження структури вакуумних конденсатів, одержаних методом електронно-променевого і лазерного випаровування, створена модель, яка зв'язує особливості їх формування з основними параметрами конденсації. Показано, що ступінь дисперсності кристалітів є одним з визначальних параметрів стану системи при розлядді речовини на нанорівні, а величина хімічних потенціалів мікрокількостей речовини визначається реальною будовою їх кристалітів.*

*In the result of research of the vacuum condensates, which were prepared by methods of electron-beam and laser evaporation, the model connecting the peculiarities of vacuum condensates formation with main condensation parameters was making. It was shown that degree of crystallites dispersion is one of the determinative parameters of the system state on nano-level consideration of the matter, while the value of the chemical potentials of the agent microquantities, is determined by their real crystallite structure.*

Створення сучасних елементів мікроелектроніки, оптики, машинобудування, ядерної техніки неможливо уявити без використання оксидних композицій. Спектр застосування оксидних матеріалів значно поширюється, якщо вони використовуються у вигляді плівок, в яких можна сформувати "незвичайний" стан речовини, не притаманний масивним зразкам.

Перспективним методом одержання плівок оксидів є електронно-променево і лазерне випаровування в вакуумі порошкоподібних пресованих мішеней з подальшою конденсацією парового потоку на підкладці з різних матеріалів, підігрітих до визначеної температури. Змінюючи співвідношення компонентів у мішені і температуру підкладки, можна прогнозовано одержувати плівки з необхідною структурою та властивостями.

Оскільки загальна кількість речовини, що зазнає фазових переходів від одного твердого стану у мішені до іншого твердого стану у плівці (через газоподібний та іноді рідкий стани) досить мала, а густина потужності енергетичних потоків надзвичайно велика, в плівках стає можливою реалізація "незвичайних" станів речовини, які у минулому сторіччі вважали "нерівноважними".

Теоретичні основи одержання речовини у "незвичайному" стані були сформульовані ще в класичних роботах Д.В. Гіббса по рівновагах в гетерогенних системах [1], але майже сто років потому їм не приділялося належної уваги. Можна вважати, що першою у коли-

шньому СРСР до розгляду особливостей формування структур в гетерогенних оксидних системах з позицій класичної термодинаміки звернулася наукова школа, зформована під керівництвом доктора хімічних наук професора Г.І. Баталіна.

Оскільки поверхнева енергія часточок конденсатів є одним з чинників рівноваги, а для визначення часу досягнення системою термодинамічної рівноваги слід брати до уваги дифузійно-кінетичні фактори, які також залежать від розмірів окремих часточок, ступінь дисперсності кристалітів виступає на передній план як один з найбільш значущих параметрів стану системи.

Одна з особливостей методу вакуумного випаровування полягає в тому, що високоенергетична пара компонентів гомогенно перемішується на молекулярному рівні, що призводить до суттєвого скорочення часу досягнення плівкою термодинамічної рівноваги при конденсації пари на підігрітій підкладці.

Рушійна сила утворення "незвичайних" фаз у конденсатах так чи інакше не може бути відмінною від тих, що розглядаються класичною термодинамікою. Тобто, повинні існувати такі стани системи для яких ці фази будуть цілком термодинамічно рівноважними.

Для їх визначення слід розглянути термічні особливості формування кінцевої структури конденсатів. Після конденсації на підкладці парової фази, плівка, що утворилася, починає остигати, знаходячись під впливом