

- and Technology. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 619—639.
2. Kumar M.S., Roy S. // Separ. Sci. Technol. -2008. -**43**, № 5. -P. 1034—1064.
 3. Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V., Sanchez E., Mestre S. // J. Membr. Sci. -2008. -**323**, № 1. -P. 213—220.
 4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
 5. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A. et al. // J. Membr. Sci. -2002. -**207**, № 1. -P. 73—89.
 6. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.
 7. Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. // Химия и технол. воды. -2009. -**31**, № 6. -С. 653—664.
 8. Беляков В.Н., Дзязько Ю.С., Вольфович Ю.М. и др. // Доп. НАН України. -2009. -№ 11. -P. 121—127.
 9. Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. // Int. J. Nanotechnol. -2005. -**2**, № 3. -P. 292—302.
 10. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Кулова Т.Л. // Электрохимия. -2008. -**44**, № 3. -С. 300—308.
 11. Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Ефимов О.Н. и др. // Там же. -2002. -**38**, № 6. -С. 745—752.
 12. Divisek J., Volkovich Yu.M., Wilkenhoner R. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**29**, № 2. -P. 153—163.
 13. Volkovich Yu.M., Sergeev A.G., Zolotova T.K. et al. // Electrochim. Acta. -1998. -**44**, № 10. -P. 1543—1558.
 14. Карнаухов А.П. // Сб. Моделирование пористых материалов. -Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1976. -С. 42—59.
 15. Карнаухов А.П. // Кинетика и катализ. -1971. -**12**, № 4. -С. 1025—1033.

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.03.2010

УДК 544.478.1

С.А. Соловьев, П.И. Кириенко, А.В. Щвец

РОЛЬ Pd И ВТОРИЧНОГО НОСИТЕЛЯ (Al₂O₃, ZrO₂) В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА Co₃O₄/КОРДИЕРИТ В КОНВЕРСИИ СО, NO И УГЛЕВОДОРОДОВ

Показано, что введение Pd в состав катализатора Co₃O₄/кордиерит приводит к повышению его активности в модельных реакциях трехкомпонентных превращений (CO/NO/C_nH_m). Это обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и появлением низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у оксиднокобальтового катализатора. Вторичный носитель не способствует увеличению активности каталитической композиции Pd-Co₃O₄ в реакциях окисления СО и C₆H₁₄ кислородом вследствие проявления эффекта “сильного взаимодействия” активного компонента с Al₂O₃ и ZrO₂.

ВВЕДЕНИЕ. Для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) используют структурированные катализаторы на основе платиновых металлов (Pt, Pd, Rh), нанесенных на керамические или металлические блоки [1]. Эти катализаторы эффективны в процессах одновременной нейтрализации СО, NO_x и углеводородов (ТВС), однако являются достаточно дорогостоящими. На их изготовление расходуется значительная часть ежегодно добываемых платиновых металлов [2]. Поэтому минимизация содержания платиновых металлов в составе катализаторов трехкомпонентных превращений (CO/NO_x/C_nH_m) яв-

ляется в настоящее время одной из важнейших задач научных исследований и практических разработок [3].

Альтернативой катализаторам на основе платиновых металлов могут быть комбинированные каталитические системы, в состав которых входят оксиды переходных металлов (индивидуально или в сочетании с оксидами редкоземельных элементов), промотированные добавками небольшого количества металлов платиновой группы [4, 5]. Значительный интерес в этом плане представляет композиция Pd-Co₃O₄, поскольку при введении палладия в состав оксидных кобальтовых систем на-

© С.А. Соловьев, П.И. Кириенко, А.В. Щвец, 2010

блюдается синергетический эффект увеличения их активности в ряде окислительно-восстановительных реакций [4, 6]. Кроме того, катализаторы на основе палладия и оксидов переходных металлов в ряде случаев проявляют более высокую устойчивость к действию серосодержащих соединений, чем Pd-Al₂O₃ [7].

Важным компонентом структурированных катализаторов является вторичный носитель. Его роль заключается в формировании нужной морфологии поверхности, обеспечении стабильной и прочной связи каталитически активных компонентов с материалом основы. Вторичный носитель способствует увеличению дисперсности активного компонента и повышению его производительности, что позволяет минимизировать содержание платиновых металлов в составе катализаторов. Наиболее часто в качестве вторичного носителя используют низкотемпературные формы оксида алюминия с различными модифицирующими добавками [8], а также оксид циркония [9, 10].

Однако влияние вторичного носителя, в частности низкотемпературных модификаций оксида алюминия, на физико-химические характеристики катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов, может быть негативным вследствие взаимодействия нанесенных компонентов с образованием термодинамически устойчивых и малоактивных композиций [11].

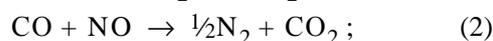
Цель данной работы — исследование роли платинового металла (Pd) и вторичного носителя (Al₂O₃, ZrO₂) в составе оксиднокобальтового (Co₃O₄) катализатора, приготовленного на керамическом блочном носителе, для очистки выхлопных газов ДВС от монооксида углерода, углеводородов, оксида азота (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве носителя катализаторов использовали керамические блочные матрицы сотовой структуры из синтетического кордиерита (2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂), основные характеристики которых приведены в работе [8]. Катализаторы готовили путем нанесения компонентов на фрагмент блока в следующем порядке: оксид алюминия или циркония (если использовали вторичный носитель); оксид кобальта; палладий. Вторичный носитель (γ-Al₂O₃ или ZrO₂) наносили методом пропитки по влагоемкости из раствора оксинитрата алюминия Al(OH)₃(NO₃)·H₂O (методика описана в работе [8]) или оксихлорида циркония (ZrOCl₂·8H₂O) соответственно. Формирование каталитического покрытия

осуществляли, последовательно пропитывая носитель по влагоемкости водными растворами солей Co(NO₃)₂·6H₂O, Pd(NO₃)₂, с сушкой в атмосфере воздуха при температуре 110 °С и прокаливанием при 600 °С для образования на поверхности блока необходимых фаз активных компонентов.

Для проведения исследований были приготовлены катализаторы следующего состава нанесенной фазы: 5 % Co₃O₄; 0.1 % Pd; 0.2 % Pd; 0.1 % Pd/5 % Co₃O₄; 0.1 % Pd/5 % Co₃O₄/4.8 % Al₂O₃; 0.1 % Pd/5 % Co₃O₄/9 % Al₂O₃; 0.1 % Pd/5 % Co₃O₄/5 % ZrO₂.

Активность катализатора характеризовали конверсией СО в реакциях (1), (2) и окислением гексана в реакции (3):



Использовали следующие составы реакционных смесей в гелии (% об.): СО – 0.2, O₂ – 1.0 (1); СО – 0.2, NO – 0.2 (2); C₆H₁₄ – 0.3, O₂ – 5.0 (3). Опыты проводили в установке проточного типа при объемной скорости газового потока 20000 ч⁻¹ на фрагменте каталитического блока диаметром 8 мм и высотой 13 мм (вес — 0.33 г), помещенного в кварцевый реактор. Анализ компонентов и продуктов реакции — хроматографический (Кристаллюкс 4000М, колонки — CaA (СО, O₂, NO) и Полисорб-1 (N₂O, CO₂)).

Окислительно-восстановительные свойства катализаторов исследовали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ) в проточной установке с непрерывным хроматографическим контролем количества водорода, расходуемого на восстановление. Использовали газовую смесь, содержащую 10.0 % об. H₂ в аргоне. Навеска катализатора — 0.33 г, скорость повышения температуры — 17 град·мин⁻¹ в интервале 20—650 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE в монохроматизированном (никелевый фильтр) CuK_α излучении (λ = 0.15184 нм), фазовый состав анализировали с использованием базы данных PDF-2 2006.

Для исследования методом РФА были приготовлены массивные образцы с такими же соотношениями и очередностью введения компонентов, как и в нанесенных катализаторах.

Удельную поверхность образцов определяли

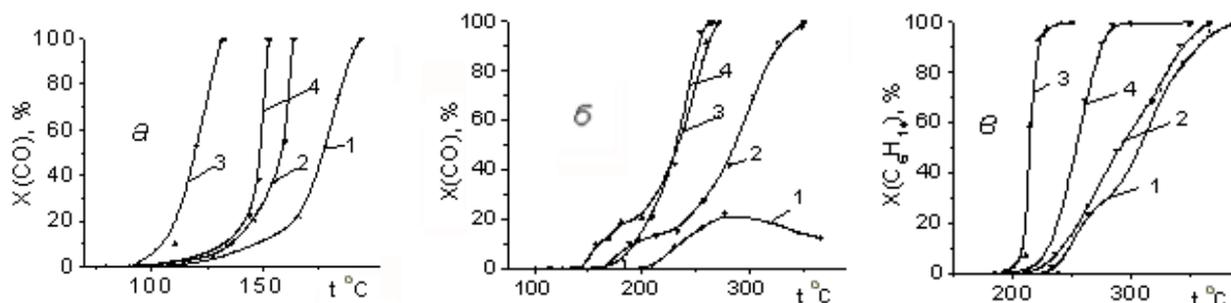


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии СО в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$ (а) и $\text{CO} + \text{NO}$ (б) и гексана в реакции $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{O}_2$ (е) на катализаторах: 1 — 5 % Co_3O_4 /кордиерит; 2 — 0,1 % Pd/кордиерит; 3 — 0,2 % Pd/кордиерит; 4 — 0,1 % Pd/5 % Co_3O_4 /кордиерит.

хроматографическим методом тепловой десорбции аргона на приборе ГХ-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Рассмотрим влияние Pd на активность катализатора Co_3O_4 /кордиерит

На рис. 1 приведены результаты исследования активности приготовленных катализаторов в реакциях окисления СО кислородом (а) и оксидом азота (II) (б), а также глубокого окисления гексана кислородом (е). Сопоставление зависимостей на рис. 1 показывает, что добавка палладия увеличивает активность оксиднокобальтового катализатора в реакциях окисления СО и гексана. Оксиднокобальтовый катализатор в реакции $\text{CO} + \text{NO}$ (рис. 1, а, кривая 1) имеет низкую активность (<20 % конверсии СО), поскольку при температурах 350 °С и выше происходит его частичное восстановление в условиях катализа.

Увеличение активности оксиднокобальтового катализатора в реакциях (1)–(3) после введения палладия может быть обусловлено образованием на его поверхности активных центров типа кластеров, которые включают катионы переходного металла и металла платиновой группы. Это способствует формированию дополнительных кислородных вакансий и увеличению подвижности кислорода в составе катализатора [12, 13], что проявляется как сдвиг температуры максимума на кривых ТПВВ в область более низких температур и появлению низкотемпературного пика (рис. 2, кривые 1 и 2). Следует отметить, что наличие низкотемпературного пика наблюдали также при ТПВВ-СО [4], поэтому его присутствие в спектре ТПВВ не может быть обусловлено только спilloвером атомарного водорода от палладия на оксидную составляющую катализатора.

Особо существенным является то, что катали-

затор состава 0,1 % Pd/5 % Co_3O_4 /кордиерит в реакции $\text{CO} + \text{NO}$ (рис. 1, б, кривая 4) не уступает по активности палладиевому катализатору, содержащему вдвое больше палладия — 0,2 % Pd (рис. 1, б, кривая 3).

Известно, что механизм восстановления NO монооксидом углерода на металлах платиновой группы, в частности на Pd, включает стадию диссоциативной адсорбции оксида азота(II) [14]. В работе [15] показано, что палладий в составе катализатора Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает спilloвер кислорода, образовавшегося в результате диссоциации NO, на оксид кобальта, где происходит его взаимодействие с монооксидом углерода. За счет этого преодолевается кислородная пассивация катализатора Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обеспечивается высокая активность в реакции восстановления оксидов азота. Поэтому активность катализаторов в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{CO} + \text{NO}$ должна из-

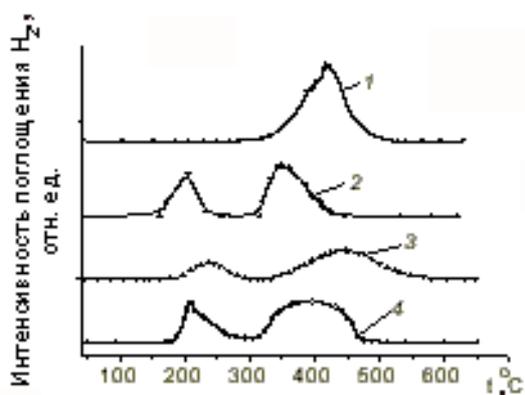


Рис. 2. Профили кривых температурной зависимости восстановления водородом катализаторов: 1 — 5 % Co_3O_4 /кордиерит; 2 — 1 % Pd/5 % Co_3O_4 /кордиерит; 3 — Pd/5 % $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит; 4 — 0,1 % Pd/5 % $\text{Co}_3\text{O}_4/5$ % ZrO_2 /кордиерит.

меняться симбатно. При сопоставлении зависимостей на рис. 1, *a* и рис. 1, *б* видно, что допирование оксиднокобальтового катализатора палладием увеличивает его активность в реакции окисления СО как кислородом, так и NO.

Роль палладия в составе катализатора Co_3O_4 /кордиерит проявляется также в увеличении стабильности каталитической композиции Pd- Co_3O_4 в условиях реакции $\text{CO}+\text{NO}$ при эквимольном соотношении реагентов. Это может быть обусловлено тем, что палладий облегчает межфазную диффузию атомарного кислорода, образовавшегося при диссоциации NO, на оксидную составляющую катализатора и тем самым поддерживает ее в окисленном состоянии [16].

Исследовано влияние вторичного носителя (Al_2O_3 и ZrO_2) на активность катализаторов Pd- Co_3O_4 /кордиерит. Роль вторичного носителя в виде высокодисперсного оксида алюминия заключается в увеличении удельной поверхности структурированного носителя. Установлено, что при нанесении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количестве 4.8 % мас. происходит увеличение поверхности керамического блочного носителя из кордиерита от 0.45 до 6.0 $\text{m}^2/\text{г}$, в количестве 9.0 % мас. — до 9.0 $\text{m}^2/\text{г}$.

На рис. 3 приведены зависимости, характеризующие влияние вторичного носителя (Al_2O_3 , ZrO_2) на активность палладий-оксиднокобальтового катализатора в исследуемых реакциях. Их анализ показывает, что вторичный носитель в виде Al_2O_3 или ZrO_2 не способствует увеличению активности катализаторов в реакциях окисления монооксида углерода (рис. 3, *a*) и гексана (рис. 3, *в*) кислородом.

В реакции $\text{CO}+\text{NO}$ наибольшая активность наблюдается у катализатора Pd- Co_3O_4 /MeO_x/кордиерит (MeO_x = Al_2O_3 , ZrO_2), с содержанием вторичного носителя 4.8 % мас. (рис. 3, *б*, кривые 2,4).

Увеличение концентрации оксида алюминия до 9 % мас. приводит к снижению активности катализатора (рис. 3, *б*, кривая 3).

Результаты ТПВВ катализатора, который содержит оксид алюминия (рис. 2, кривая *б*), показывают, что температуры начала восстановления и максимума на кривой ТПВВ смещены в область более высоких температур, интенсивность пиков ТПВВ существенно меньше по сравнению с образцом без Al_2O_3 (рис. 2, кривая 3). Следовательно, наличие оксида алюминия приводит как к увеличению прочности связи кислорода с катализатором, так и к снижению концентрации реакционно-способного кислорода, что влечет уменьшение активности катализатора в окислительно-восстановительных реакциях. Это может быть следствием протекания топохимических реакций между оксидами кобальта и алюминия с образованием менее активной каталитической композиции, проявлением эффекта “сильного взаимодействия” активный компонент — носитель, как это отмечалось в работе [11]. На кривой ТПВВ катализатора, содержащего вторичный носитель в виде оксида циркония (рис. 2, кривая 4), также наблюдается сдвиг температуры как начала восстановления, так и максимумов на кривых ТПВВ в более высокотемпературную область по сравнению с палладий-оксиднокобальтовым катализатором (рис. 2, кривая 2). Следует отметить, что присутствие ZrO_2 в составе катализатора Pd- Co_3O_4 /кордиерит не приводит к такому заметному снижению интенсивности пиков ТПВВ, как это наблюдалось для образца, содержащего Al_2O_3 .

Исследования методом РФА показали, что при температуре приготовления катализатора (600 °С) образуется сложный оксид алюминия и кобальта структуры шпинели — CoAl_2O_4 ($2\theta = 31.2^\circ, 36.8^\circ, 55.55^\circ, 58.4^\circ, 65.15^\circ$), который являет-

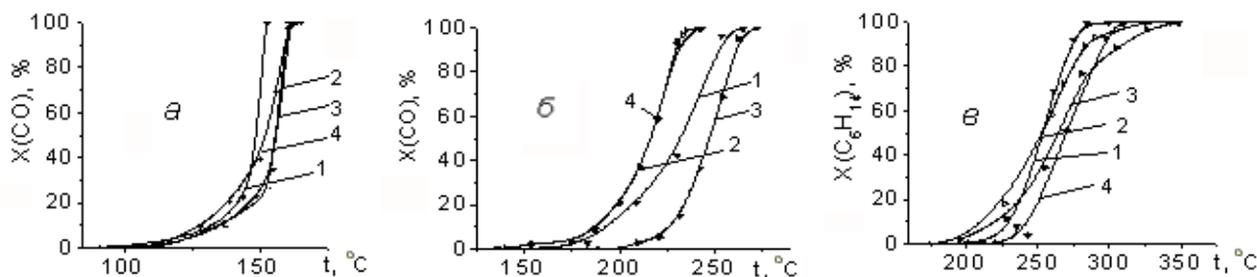


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии СО в реакциях $\text{CO}+\text{O}_2$ (*a*) и $\text{CO}+\text{NO}$ (*б*) и гексана в реакции $\text{C}_6\text{H}_{14}+\text{O}_2$ (*в*) на катализаторах: 1 — 0.1 % Pd/5 % Co_3O_4 /кордиерит; 2 — 0.1 % Pd/5 % Co_3O_4 /4.8 % Al_2O_3 /кордиерит; 3 — 0.1 % Pd/5 % Co_3O_4 /9 % Al_2O_3 /кордиерит; 4 — 0.1 % Pd/5 % Co_3O_4 /5 % ZrO_2 /кордиерит.

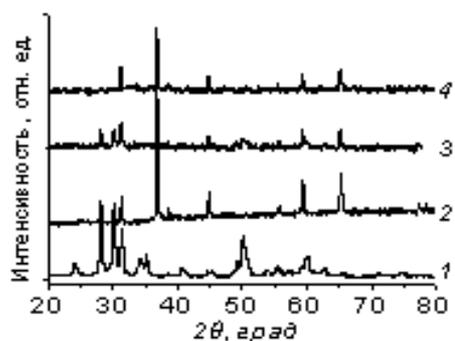


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 — ZrO_2 ; 2 — Co_3O_4 ; 3 — Co_3O_4/ZrO_2 ; 4 — Co_3O_4/Al_2O_3 .

ся менее активным по сравнению с Co_3O_4 в реакциях с участием молекулярного кислорода [11] (рис. 4, кривая 4). Оксид циркония, синтезированный по используемой методике, образуется в виде смеси моноклинной и орторомбической фаз ZrO_2 (рис. 3, дифрактограмма 1). В составе оксидной кобальт-циркониевой композиции смешанных оксидных фаз не обнаружено (рис. 3, дифрактограмма 3).

Снижение активности катализатора с вторичным носителем в реакциях окисления CO и гексана кислородом и уменьшение интенсивности пика ТПВВ также может быть объяснено частичным восстановлением в процессе шпинелеобразования более активного Co^{3+} , который присутствует в октаэдрических позициях сложного оксида $Co^{2+}Co^{3+}_2O_4$ [17], до менее активного Co^{2+} , находящегося в тетраэдрических позициях шпинели $Co^{2+}Al_2O_4$ [18].

В целом можно констатировать, что наличие вторичного носителя в виде оксида алюминия или оксида циркония не способствует повышению активности каталитических систем, содержащих Co_3O_4 , в процессах трехкомпонентной очистки газовых выбросов ДВС. Некоторое увеличение активности в реакции CO+NO палладий-оксидно-кобальтового катализатора, содержащего 4,8 % Al_2O_3 и 5 % ZrO_2 (рис. 3, б, кривые 2,4), может быть обусловлено повышением дисперсности палладия, который отвечает за диссоциативную адсорбцию NO, а также более высокой активностью оксидных кобальт-алюминиевых и кобальт-циркониевых композиций в процессе восстановления NO, по сравнению с Co_3O_4 [19].

Таким образом, показано, что введение Pd в состав оксиднокобальтового катализатора при-

водит к повышению его активности в реакциях трехкомпонентных превращений (CO/NO/ C_nH_m). Это обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и появлением низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у оксидных катализаторов. Вторичный носитель не способствует увеличению активности каталитической композиции Pd- Co_3O_4 вследствие образования малоактивной кобальт-алюминиевой шпинели на стадии приготовления катализатора, проявлением эффекта “сильного взаимодействия” между Al_2O_3 и Co_3O_4 . Наличие вторичного носителя Al_2O_3 и ZrO_2 в составе катализатора будет аргументированным лишь при необходимости повышения эффективности очистки от оксидов азота.

РЕЗЮМЕ. Показано, що введення Pd до складу катализатора Co_3O_4 /кордієрит приводить до підвищення його активності в модельних реакціях трикомпонентних перетворень (CO/NO/ C_nH_m). Це обумовлено зменшенням міцності зв'язку кисню з катализатором і появою низькотемпературної форми кисню поверхні, яка відсутня у оксиднокобальтового катализатора. Вторинний носій не сприяє збільшенню активності каталітичної композиції Pd- Co_3O_4 у реакціях окиснення CO і C_6H_{14} киснем внаслідок проявлення ефекту “сильної взаємодії” активного компоненту з Al_2O_3 і ZrO_2 .

SUMMARY. It is shown that Pd introduction in composition of Co_3O_4 /cordierite catalyst results in increase of its activity in model TWC (CO/NO/ C_nH_m) reactions. Such a phenomenon is caused by reduction of binding strength of oxygen with the catalyst and appearance of the low-temperature form of surface oxygen which is absent in cobalt oxide catalytic composition. The second support doesn't promote an increase in activity of Pd- Co_3O_4 catalyst in the oxidation reactions of CO and C_6H_{14} by oxygen because of the effect of “strong interaction” between active component and Al_2O_3 or ZrO_2 .

1. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. // Catal. Today. -2003. -77, № 1-2. -P. 419-449.
2. Дробот Д.В., Буслаева Т.М. // Рос. хим. журн. -2001. -45, № 2. -С. 46-55.
3. Sigov A.S., Yevdokimov A.A., Shinkarenko V.V. On the global Platinum-palladium revolution and educational problems 3rd Int. Conf. “XI'AN-PM'2008, Platinum metals in modern industry, hydrogen energy and life-support spheres” (Xi'an, China, 23-26 June, 2008). -P. 1-4.
4. Luo J.Y., Meng M., Li X. et al. // J. Catal. -2008. -254. -P. 310-324.
5. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н.

- и др. // Химия в интересах устойчивого развития. -2005. -13. -С. 737—742.
6. Marques R., Mazri L., Da Costa S. // Catal.Today. -2008. -137. -P. 179—184.
 7. Artizua P., Garbowskia E., Primeta M. // Catal.Today, 1999. - 47. -P. 83—93.
 8. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 1. -С. 50—54.
 9. Pecchia G., Reyesa P., Gymez R. // Appl. Catal. B. -1998. -17. -P. L13—L17.
 10. Zhua H., Kima J.R., Ihm S.K. // Ibid. -2009. -86. -P. 87—92.
 11. Solsona B., Davies Th.E., Garcia T. et. al. // Ibid. -2008. -84. -P. 176—184.
 12. Bianchi C.L. // Catal. Lett. -2001.-76, №. 3—4. -P. 155—158.
 13. Кириенко П.И., Соловьев С.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -45, № 4. -С. 253—256.
 14. Twagirashema I.M., Engelmann-Pirez M., Frere L. et. al. // Catal. Today. -2007. -119. -P. 100—105.
 15. Большаков А.М., Сергеева О.В., Минин В.В. и др. // Теорет.и эксперим.химия. -2001. -37, № 2. -С. 86—89.
 16. Duan H., Xu D., Li W. et al. // Catal. Let. -2008. -124. -P. 318—323.
 17. Yu Y., Takei T., Ohashi H. et al. // J. Catal. -2009. -267. -P. 121—128.
 18. Олексенко Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 5. -С. 316—321.
 19. Di Carlo G., Liotta L.F., Pantaleo G. et al. // Top. Catal. -2009. -52. -P. 1826—1831.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев

Поступила 26.05.2010

УДК 536.722:666.289

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ErGe

Впервые методом калориметрии смешения измерена энтальпия ErGe в интервале температур 473—2096 К. Получены температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса. Определены энтальпия и энтропия плавления.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения редкоземельных металлов с германием (германиды РЗМ) обладают сочетанием свойств и структур, присущих в отдельности только ковалентным, ионным либо металлическим кристаллам, благодаря чему они рассматриваются как перспективные материалы для различных областей техники [1]. Потребность в надежных термодинамических данных веществ, особенно при повышенных температурах, непрерывно возрастает вследствие использования их для термодинамических расчетов и решения многих вопросов научного и прикладного характера.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение энтальпии ErGe, расчет термодинамических характеристик соединения в широкой области температур и дальнейшее использование этих данных для установления эмпирических зависимостей термодинамических свойств экспериментально неисследованных моногерманидов других редкоземельных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно [2], моногерманид эрбия образуется по перитектической реакции $L + \text{Er}_{11}\text{Ge}_{12} \leftrightarrow \text{ErGe}$ при температуре 1724 К. Термодинамические свойства этого соединения ограничены энтальпией его образования, полученной из измерений ЭДС и равной -92.8 ± 1.8 кДж/ моль-ат в интервале температур 810—1050 К [3]. Сплав для измерения был получен плавкой в электродуговой печи шихты, взятой в стехиометрическом соотношении, из монокристаллического германия (99.99 %) и металлического эрбия (99.98 %). Синтез проводился в среде аргона с использованием титанового геттера. С целью гомогенизации сплава он был отожжен в течение 50 ч при 1300 °С. Экспериментальная дифрактограмма образца, полученная на установке ДРОН-3, содержала линии трех фаз — ErGe, Er_5Ge_4 и Er_3Ge_4 , что свидетельствовало о неравновесности кристаллизации сплава. В связи с этим была проведена повторная плавка этого

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко, 2010