
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
В.И. ПЕХНЬО

Заместители главного редактора
Р. Е. ГЛАДЫШЕВСКИЙ
Г. Я. КОЛБАСОВ

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

В. П. АНТОНОВИЧ
В. Б. АРИОН
А. Г. БЕЛОУС
Л. А. БЕЛЯКОВА
В. В. БОНЬ
В. В. БРЕЙ
А. А. БРОВКО
А. И. ВОВК
А. В. ГРАФОВ
Ю. С. ДЗЯЗЬКО
В. И. КАЛЬЧЕНКО
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. С. КУБЛАНОВСКИЙ
С. В. МИХАЛОВСКИЙ
Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН
В. Н. НЕМЫКИН
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Н. С. СЛОБОДЯНИК
ТАН ДЗЯНГО
И. О. ФРИЦКИЙ
В. Я. ЧЕРНИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Т е л е ф о н : (044) 225 30 21; ф а к с : (044) 225 15 16; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО, компьютерная верстка В.П. МАЛИЦКАЯ

Сдано в печать 6.03.2018. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 95 экз. Заказ

Типография "Гордон". 03179, Киев-179, ул. Котельникова, 95

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 84
январь
2018

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Фізична хімія

- ГОЛОВАТА Н.В., УСЕНКО Н.І., КОТОВА Н.В. Застосування моделі “оточеного атома” до опису термодинамічних властивостей деяких металічних розплавів . . . 3
- СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., РОЇК О.С., КАЗІМІРОВ В.П., БЕРШУДСЬКИЙ Е.Й. Про будову складних оксидних розплавів (ч.1) 11
- ГРИЩЕНКО Л.М., ВАКАЛЮК А.В., БЕЗУГЛА Т.М., РАДКЕВИЧ В.З., МІСЧАНЧУК О.В., ДІЮК В.Є. Адсорбція міді(II) на активованому вуглецевому волокні, модифікованому аміногрупами ДІЮК В.Є., ЗАДЕРКО О.М., МІСЧАНЧУК О.В. Каталітична активність фосфорильованого активованого вугілля в реакції дегідратації ізопропанолу 20
- ОЛЕКСЕНКО Л.П., МАКСИМОВИЧ Н.П., МАТУШКО І.П., АРІНАРХОВА Г.О., СКОЛЯР Г.І., РУЧКО В.П. Вплив добавок церію на сенсорні властивості нанорозмірних напівпровідникових матеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ 26
- ЛУЦЕНКО Л.В., ОЛЕКСЕНКО Л.П., РІПКО О.П. Активність Co-, Mn-, Se-каталізаторів, одержаних цитратним методом, в окисненні CO 32
- КАЗІМІРОВ В.П., СМІК С.Ю., ГОЛОВАТА Н.В., РОЇК О.С., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., ЯКОВЕНКО О.М. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів Ni—Sn 39
- МУРАТОВ О.С., КАЗІМІРОВ В.П., РОЇК О.С., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е., МІКА Т.М., БЕРШУДСЬКИЙ Е.Й., МІРОШНИКОВ О.М. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів системи Al—Mn—Si 45

Інформація. Хроніка

- Життя і науково-педагогічна діяльність Г.І.БАТАЛІНА (до 100-річчя від дня народження) 62

Содержание

Физическая химия

- ГОЛОВАТАЯ Н.В., УСЕНКО Н.И., КОТОВА Н.В. Применение модели “окруженного атома” к описанию термодинамических свойств некоторых металлических расплавов . . . 3
- СОКОЛЬСКИЙ В.Э., РОИК А.С., КАЗИМИРОВ В.П., БЕРШУДСКИЙ Е.И. О строении сложных оксидных расплавов (ч.1) 11
- ГРИЩЕНКО Л.Н., ВАКАЛЮК А.В., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., РАДКЕВИЧ В.З., МИСЧАНЧУК А.В., ДИЮК В.Е. Адсорбция меди(II) на активированном углеродном волокне, модифицированном аминогруппами 20

ДИЮК В.Е., ЗАДЕРКО А.Н., МИСЧАНЧУК А.В. Каталитическая активность фосфорилированного активированного угля в реакции дегидратации изопропанола . . .	26
ОЛЕКСЕНКО Л.П., МАКСИМОВИЧ Н.П., МАТУШКО И.П., АРИНАРХОВА А.А., СКОЛЯР Г.И., РУЧКО В.П. Влияние добавок церия на сенсорные свойства наноразмерных полупроводниковых материалов на основе $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$	32
ЛУЦЕНКО Л.В., ОЛЕКСЕНКО Л.П., РИПКО А.П. Активность Co-, Mn-, Ce-катализаторов, полученных цитратным методом, в окислении CO	39
КАЗИМИРОВ В.П., СМЫК С.Ю., ГОЛОВАТАЯ Н.В., РОИК А.С., СОКОЛЬСКИЙ В.Э., ЯКОВЕНКО А.М. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Ni–Sn	45
МУРАТОВ А.С., КАЗИМИРОВ В.П., РОИК А.С., СОКОЛЬСКИЙ В.Э., МИКА Т.М., БЕРШУДСКИЙ Е.И., МИРОШНИКОВ О.Н. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al–Mn–Si	53
Информация. Хроника	
Жизнь и научно-педагогическая деятельность Г.И.БАТАЛИНА (к 100-летию со дня рождения)	62

Contents

Physical Chemistry

GOLOVATA N.V., USENKO N.I., KOTOVA N.V. Application of the "surrounded atom" model to the description of the thermodynamic properties of some metallic melts . .	3
SOKOL'SKII V.E., ROIK A.S., KAZIMIROV V.P., BERSHUDSKY E.I. About the structure of complex oxide melts (part 1)	11
GRISHCHENKO L.N., VAKALIUK A.V., BEZUGLAYA T.N., RADKEVICH V.Z., MISCHANCHUK A.V., DIYUK V.E. Adsorption of copper(II) on activated carbon fiber, modified with aminogroups	20
DIYUK V.E., ZADERKO A.N., MISCHANCHUK A.V. Catalytic activity of phosphorylated activated carbon in the reaction of isopropanol dehydration	26
OLEKSENKO L.P., MAKSYMOVYCH N.P., MATUSHKO I.P., ARINARHOVA G.O., SKOLYAR G.I., RUCHKO V.P. Influence of cerium additives on sensor properties of nanosized semiconductor materials based on $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$	32
LUTSENKO L.V., OLEKSENKO L.P., RIPKO O.P. Activity of Co-, Mn-, Ce-catalysts obtained by citrate method in CO oxidation	39
KAZIMIROV V.P., SMYK S.Yu., GOLOVATA N.V., ROIK A.S., SOKOLSKII V.E., YAKOVENKO A.M. X-rays diffraction studies of liquid Ni–Sn alloys	45
MURATOV O.S., KAZIMIROV V.P., ROIK O.S., SOKOLSKII V.E., MIKA T.M., BERSHUDSKY E.I., MIROSHNIKOV O.N. X-ray diffraction study of structure of Al–Mn–Si melts	53

Information. News Items

Life and scientific-pedagogical work of G.I.BATALIN (on the occasion of the 100th anniversary of his birth)	62
---	----

Перший в цьому році випуск нашого журналу присвячений 100-річчю від дня народження Георгія Івановича Баталіна — знаного вченого і експериментатора в галузі фізичної хімії, педагога, лауреата Державної премії України. Майже 35 років життя професора Г.І.Баталіна були пов'язані з хімічним факультетом Київського університету імені Тараса Шевченка, де впродовж більш ніж двох десятиліть він завідував кафедрою фізичної хімії та деякий час був деканом. Науковій спільноті Г.І.Баталін широко відомий своїми працями в галузі термодинаміки і структури металічних та оксидних систем. Всі, хто працював разом з Г.І.Баталіним, обайливо зберігають пам'ять про цю яскраву, всебічну особистість. У даному номері журналу зібрані матеріали наукових читань, які були проведені з нагоди цієї урочистої дати.

УДК 541.11

Н.В.Головата*, Н.І.Усенко, Н.В.Котова

ЗАСТОСУВАННЯ МОДЕЛІ “ОТОЧЕНОГО АТОМА” ДО ОПИСУ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Метод розрахунку термодинамічних властивостей бінарних рідких металічних сплавів, розроблений на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка Г.І.Баталіним та О.А.Белобородовою на базі моделі “оточеного атома”, який надає можливість розраховувати властивості для всього концентраційного інтервалу за обмеженою кількістю експериментальних даних, застосовано для розплавів систем Mn—Cu(In, Gd, Sm, Nd), що характеризуються додатними, від’ємними, а також знакозмінними термохімічними властивостями. Показано добре узгодження експериментальних та розрахованих значень ентальпій змішування розплавів вказаних систем.

К л ю ч о в і с л о в а: модель “оточеного атома”, металічні розплави, термодинамічні властивості.

ВСТУП. Дослідження останніх років свідчать про те, що можливість та умови отримання нових металічних матеріалів (аморфних, квазікристалічних і нанокристалічних), яким притаманний комплекс унікальних технологічних властивостей, значною мірою пов'язані з особливостями структурного стану і фізико-хімічної поведінки рідкої фази.

Одержання надійних експериментальних термодинамічних даних для рідких сплавів та їх наступне узагальнення з метою розуміння особливостей взаємодії їх компонентів необхідні для встановлення кількісного зв'язку між мак-

роскопічними властивостями розплавів і характером міжмолекулярних взаємодій у них. Це є одним з головних завдань фізичної хімії, яке сприяє розв'язанню багатьох фундаментальних та практичних проблем. Так, надійна термодинамічна інформація щодо властивостей рідкої фази необхідна для розрахунків фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, які, в свою чергу, є основою для розробки технологічних схем отримання та функціонування сучасних матеріалів. Ця інформація дозволяє встановити зв'язок між структурою і властивостями твердої і рідкої фаз та зрозуміти, на-

© Н.В.Головата, Н.І.Усенко, Н.В.Котова, 2018

скільки рідина зберігає впорядкування, властиве твердим сполукам. Висвітлення цього питання є фундаментальним і нагальним завданням теорії рідкого стану.

Однак визначення термодинамічних властивостей фаз при високих температурах є складним і трудомістким експериментальним завданням, що потребує суттєвих витрат енергії та матеріалів. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних, зокрема, термодинамічних, властивостей рідких сплавів має суттєво оптимізувати процес надходження цієї важливої інформації.

Моделі рідких металічних розчинів повинні враховувати, що розплави металів характеризуються наявністю ближнього порядку, існування якого на даний час не викликає сумнівів [1–3]. Розплав не є виключно хаотичним статистичним розподілом атомів — характерна для твердого стану взаємодія компонентів спостерігається також і в рідкому стані, що має наслідком присутність у розчині свого роду “кластерів” змінного складу — достатньо міцних, щоб існувати деякий час, значний порівняно з періодом коливань атомів. У загальному випадку очікується прояв певних особливостей концентраційної залежності вільної енергії при такому складі кластерів, який відповідає складу сполук, що утворюються в твердому стані.

Існують різні моделі рідких розчинів, які описують їх термодинамічні функції з урахуванням міжатомних взаємодій, відповідальних за наявність ближнього порядку. В ряді моделей міжатомні взаємодії враховуються в припущенні адитивності парних взаємодій. Це стосується, наприклад, моделі регулярного розчину [4] та “квазіхімічної” моделі Гуттенхайма [5, 6]. Проте, спираючись на моделі, засновані на парних взаємодіях, неможливо описувати асиметричні концентраційні залежності термодинамічних функцій змішування, експериментально встановлені для великого числа металічних систем [7].

Більш придатною для таких випадків виявилася модель “оточеного атома” (surrounded atom, в подальшому SA), яку запропонували автори роботи [8]. Подібна модель була розвинута також паралельно іншою групою дослі-

дників [6] під назвою моделі “центрального атома”. Сутність цих моделей ідентична, вони ґрунтуються на тих самих засадах, тож їх розгляд можна об'єднати під спільною назвою модель “оточеного атома” (SA). Ця модель є більш загальною, ніж регулярні моделі, хоча для неї теж може бути справедливим припущення про адитивність парних взаємодій як окремих випадок. Основна ідея моделі SA полягає в описі парціальних термодинамічних функцій системи в термінах імовірностей різних конфігурацій найближчої оболонки сусідніх атомів. При цьому враховується вплив цих конфігурацій на поле, яке діє на “центрального атома”.

МЕТОД РОЗРАХУНКУ. Модель оточеного атома, так само як модель регулярного розчину і квазіхімічна, заснована на застосуванні канонічного розподілу Гіббса, за допомогою якого можна виразити всі термодинамічні функції розчину через суму його станів. Оскільки точний розрахунок суми станів розчину — надзвичайно складна теоретична задача, в різних статистичних моделях розчинів застосовуються різні наближення для розрахунку статистичної суми. Основне наближення полягає в тому, що статистична сума розчину представляється у вигляді добутку елементарних статистичних сум для окремих видів руху і конфігураційної суми станів, яка враховує енергії різноманітних можливих взаємних розташувань частинок (конфігурацій) у системі. В моделі регулярного розчину суми станів окремих видів руху для частинки у розчині беруть такими ж, як у стані чистого компонента, у припущенні, що від конфігурації системи вони не залежать. У такому разі термодинамічні функції змішування регулярного розчину визначаються лише конфігураційною частиною статистичної суми.

У моделі ж SA вводяться до розгляду зміни при утворенні розчину в частотах коливань для кожної частинки, яка розглядається як осцилятор Ейнштейна в наближенні високих температур. Одновимірному осцилятору при високій температурі відповідає статистична сума $q_{vib} = T/\theta$. Потенціальна енергія взаємодії даного атома зі своїм оточенням, а також характеристична температура коливань θ змінюються залежно від природи центрального атома та скла-

Таблиця 1

Внески різних типів оточених атомів у потенціальну енергію розчину

Оточені атоми А			Оточені атоми В		
Склад оточення	Енергія	$T_{\text{хар}}^*$	Склад оточення	Енергія	$T_{\text{хар}}^*$
Z А, 0 В	$Nm_0E_A^0$	θ_A	0 А, Z В	$Np_0E_B^0$	θ_B
(Z-1) А, 1 В	$NZm_1E_A^1$	θ_A^1	1 А, (Z-1) В	$NZp_1E_B^1$	θ_B^1
...	...	...	...	...	...
(Z-j) А, j В	$NC_Z^j m_j E_A^j$	θ_A^j	i А, (Z-i) В	$NC_Z^i p_i E_B^i$	θ_B^i
...	...	...	...	...	...
0 А, Z В	$Nm_Z E_A^Z$	θ_A^Z	Z А, 0 В	$Np_Z E_B^Z$	θ_B^Z

* $T_{\text{хар}}$ — характеристична температура.

ду його оточення. Елементарним енергоносієм в моделі SA приймається не пара атомів, а оточений атом, тобто центральний атом у силовому полі своїх Z найближчих сусідів. Такий вибір енергоносія краще узгоджується з експериментальними даними, наприклад, з розсіювання рентгенівських променів рідкими металами [1–3]. Слід зазначити, що в якості центрального атома може бути не тільки окремий атом, а і комплекс, іон, вакансія або дефект ґратки, що розширює межі застосування теорії [8].

Табл. 1 ілюструє внесок різних типів оточення центрального атома в потенціальну енергію взаємодії частинок у розчині та дає уявлення про величини, якими оперує модель SA.

Якщо прийняти, що середнє координаційне число атомів А (В) у розчині дорівнює Z, то оточення кожного атома може складатись з різної кількості атомів А та В (колонки 1, 4 табл. 1). m_j — це ймовірність знайти центральний атом А, оточений j атомами В та (Z-j) атомами А, а p_i — ймовірність знайти центральний атом В, оточений i атомами А та (Z-i) атомами В. Кожне можливе оточення атома А реалізується C_Z^j способами (C_Z^j — число сполучень із Z по j), а кожне оточення В — C_Z^i способами. Враховуючи загальну кількість атомів N у розчині ($N = N_A + N_B$), можна записати, що загальна кількість у розчині атомів А (або В) у відповідному оточенні становить $NC_Z^j m_j$ (або

$NC_Z^i p_i$). Величини E_A^j та E_B^i — це потенціальні енергії взаємодії атомів А або В зі своїм оточенням. Тож добутки виду $NC_Z^j m_j E_A^j$, наведені в колонках 2 і 5 табл. 1, дають внесок даного оточення в загальну потенціальну енергію розчину. Величини θ_A^j та θ_B^i є характерними температурами коливань, які в моделі SA змінюються залежно від виду оточення.

Враховуючи все викладене вище, потенціальну енергію розчину Φ записують як суму потенціальних енергій кожного атома в силовому полі найближчих сусідів [8]:

$$\Phi(m_j, p_i) = Nx E_A^0 + N(1-x) E_B^0 + N \sum_{j=1}^Z C_Z^j m_j (E_A^j - E_A^0) + N \sum_{i=1}^Z C_Z^i p_i (E_B^i - E_B^0), \quad (1)$$

де x — мольна частка компоненту А; $E_{A(B)}^0$ — потенціальна енергія чистих компонентів. Перші два доданки формули (1) характеризують потенціальну енергію чистих компонентів, інші — зміну потенціальної енергії розчину за рахунок змішування.

Розрахунок числа конфігурацій $g(m_j, p_i)$, які відповідають заданим значенням m_j та p_i , в теорії “оточеного атома” здійснюється методом Гутгенхайма. Алгоритм Гутгенхайма для пар атомів переноситься на оточені атоми. Застосування відповідної статистики дозволяє отримати формулу для статистичної суми розчину у вигляді:

$$Z = \Omega_{\text{конф}} Q_{\text{кол}} = \sum_{m_j, p_i} \left[g(m_j, p_i) \exp\left(-\frac{\Phi(m_j, p_i)}{kT}\right) \times \prod_{j=0}^Z \left(T/\theta_A^j\right)^{3NC_Z^j m_j} \prod_{i=0}^Z \left(T/\theta_B^i\right)^{3NC_Z^i p_i} \right].$$

ОБГОВОРЕННЯ РОЗРАХУНКІВ. Оскільки теоретично визначити E_A^j , E_B^i , θ_A^j та θ_B^i на даний час не є можливим, надалі в модель вводяться деякі спрощення, обмежується число параметрів моделі і приймається закон їх зміни із складом оточення [9]. В роботі [9] було показано, що для металічних розплавів найбільш прийнятним може бути опис термодинамічних

властивостей розчину з використанням чотирьох основних параметрів — α , β , σ та π , які можуть бути знайдені з експериментальних значень парціальних ентальпій змішування та парціальних надлишкових ентропій змішування компонентів при нескінченному розведенні:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{Z\Delta\bar{H}_A^\infty + (1-2Z)\Delta\bar{H}_B^\infty}{Z(Z-1)(3Z-1)}; \\ \beta &= \frac{(1-2Z)\Delta\bar{H}_A^\infty + Z\Delta\bar{H}_B^\infty}{Z(Z-1)(3Z-1)}; \\ \sigma &= \frac{Z\Delta\bar{S}_A^{ex\infty} + (1-2Z)\Delta\bar{S}_B^{ex\infty}}{1.5RZ(Z-1)(3Z-1)}; \\ \pi &= \frac{(1-2Z)\Delta\bar{S}_A^{ex\infty} + Z\Delta\bar{S}_B^{ex\infty}}{1.5RZ(Z-1)(3Z-1)}.\end{aligned}$$

При цьому найкращі результати можна отримати, якщо прийняти параболічний закон для зміни наведених нижче величин зі складом оточення:

$$\begin{aligned}v_j &= N_0(E_A^j - E_A^0) = \alpha j(2Z - j); \\ v_i &= N_0(E_B^i - E_B^0) = \beta i(2Z - i); \\ \ln \theta_A^j / \theta_B &= \sigma j(2Z - j); \\ \ln \theta_B^i / \theta_A &= \pi i(2Z - i).\end{aligned}$$

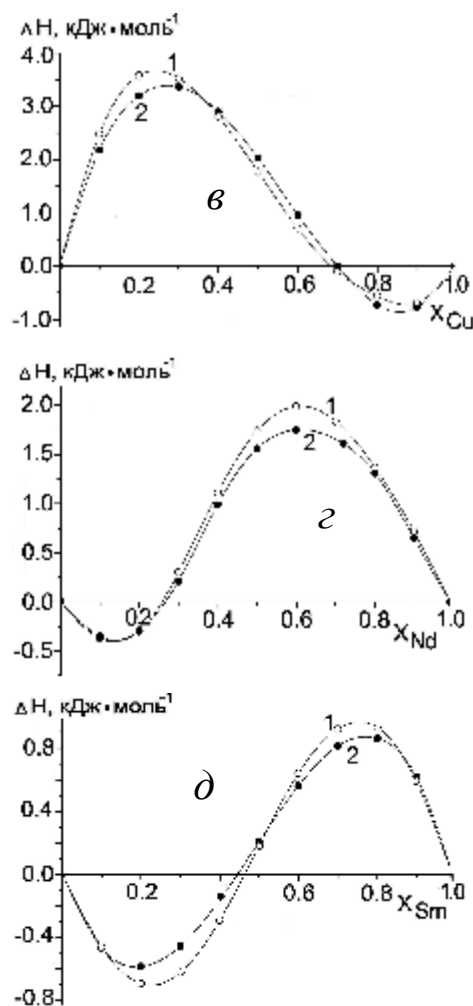
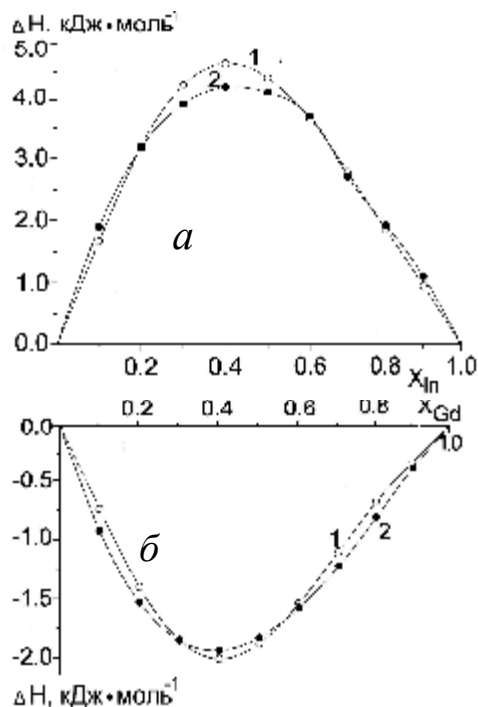
На основі формул, що пов'язують термодинамічні функції розчину із сумою станів, у рамках моделі SA можна отримати такий вираз для ентальпії змішування металічних розплавів [10]:

$$\begin{aligned}\Delta H &= -D \frac{x\alpha \sum_1^Z C_Z^j j(2Z-j) \exp(j\lambda + j(2Z-j)[\alpha/RT - 1.5\sigma])}{\sum_1^Z C_Z^j \exp(j\lambda + j(2Z-j)[\alpha/RT - 1.5\sigma])} - \\ &- \frac{(1-x)\beta \sum_1^Z C_Z^i i(2Z-i) \exp(i\lambda + i(2Z-i)[\beta/RT - 1.5\pi])}{\sum_1^Z C_Z^i \exp(-i\lambda + i(2Z-i)[\beta/RT - 1.5\pi])}. \quad (2)\end{aligned}$$

У рівнянні (2) параметр λ , який за своєю сутністю є множником Лагранжа і може приймати одне єдине додатне значення для кожного складу подвійної системи, знаходиться шля-

хом розв'язання рівняння ступеня $2Z$ відносно $\exp \lambda$ за ітераційною процедурою, що здійснюється за програмою, розробленою на кафедрі фізичної хімії.

На даний час, незважаючи на прогрес у розвитку теоретичних *ab initio* методів розрахунку енергій зв'язку, структури, термодинамічних властивостей конденсованих фаз для рідких розчинів головним джерелом достовірної термодинамічної інформації залишається експеримент. Однак у зв'язку з технічними труднощами проведення високотемпературних експериментальних досліджень визначення термодинамічних властивостей металічних сплавів не завжди може бути успішно здійснене. Тому важливим завданням фізичної хімії сплавів є отримання термодинамічної інформації за обмеженою кількістю експериментальних вимірювань. Зокрема, значний інтерес становить вивчення можливості оцінки величин надлишкових термодинамічних функцій та активностей компонентів у широкій області концентрацій на основі калориметричних вимірювань парціальних ентальпій змішування при нескінченному розведенні. Враховуючи те, що експериментальні дані для розведених розчинів часто відсутні, точність визначення цих величин екстраполяційними методами оцінити важко. Для вирішення цих питань на кафедрі фізичної хімії Київського університету імені Тараса Шевченка було розроблено метод розрахунку ентальпій змішування бінарних рідких металічних сплавів в усій області концентрацій за експериментальними даними парціальних ентальпій змішування при нескінченному розведенні або за значеннями інтегральної ентальпії змішування в обмежених областях складів [9, 10]. Створено дві програми, які на основі застосування ітераційного методу дозволяють розраховувати ΔH змішування в усій області концентрацій або за двома значеннями парціальних ентальпій змішування компонентів при нескінченному розведенні (програма 1), або за двома експериментальними значеннями інтегральної ентальпії змішування (програма 2). Пізніше співробітниками кафедри зазначені програ-



ми були адаптовані для сучасної обчислювальної техніки [11].

Незважаючи на те, що теорія була розроблена в кінці 60-х, використання її положень для опису термодинамічних властивостей розплавів актуально і сьогодні. Нині моделювання термодинамічних характеристик бінарних металічних розплавів на основі теорії SA продовжують використовувати для вирішення різноманітних завдань [12–14]. Прогрес обчислювальної техніки дозволив вдосконалити процедуру проведення моделювання та збільшити точність розрахунків. Нещодавно авторами цієї статті модель SA була застосована для коректної інтерполяції ентальпій змішування розплавів ряду подвійних систем [15, 16].

У даній роботі теорію SA використано для моделювання концентраційних залежностей інтегральних ентальпій змішування подвійних розплавів мангану з різними металами Періодичної системи, а саме сплавів Mn–Cu(In, Nd, Sm, Gd). Для систем, вибраних для моделювання, властиві невеликі значення теплових ефектів змішування при утворенні розплавів, тому вони не є придатними для апроксимації широко вживаною в термодинаміці рід-

ких сплавів моделлю регулярного асоційованого розчину. Так, сплави Mn–Gd характеризуються незначними від’ємними величинами ентальпій змішування, сплави Mn–Cu — невеликими додатними значеннями, а в системах Mn–Cu(Nd, Sm) спостерігаються складні залежності ентальпій змішування від складу, що мають знакозмінний характер. Моделювання проводилося для систем, в яких раніше нами вже були визначені концентраційні залежності ентальпій змішування, що дає змогу порівняти результати експерименту та модельного опису систем [17–19].

На першому етапі моделювання було розраховано значення інтегральних ентальпій змішування в усьому інтервалі концентрацій за даними з парціальних ентальпій змішування компонентів при нескінченному розведенні $\Delta\bar{H}_i^\infty$ за програмою 1. Результати модельних розрахунків у порівнянні з експериментальними даними наведено на рисунку. Порівняння експериментальних і розрахованих значень інтегральних ентальпій змішування дозволяє зробити висновок, що модель SA добре відтворює хід концентраційної залежності ΔH , це стосується як абсолютних величин інтегральних ентальпій змішування, так і координат екстремумів та координат точок перетину кривих інтегральних ΔH з віссю абсцис.

Слід відзначити, що за самою своєю суттю ані модифікації моделей регулярних розчинів, ані модифікації моделей асоційованих розчинів не дають змоги відтворити складний хід залежностей у випадку систем із знакозмінними відхиленнями від ідеальності, в той час як це завдання успішно вирішує модель SA. Добре узгодження результатів експерименту і моделювання за значеннями перших парціальних ентальпій при нескінченному розведенні підкреслює як справедливості основних засад, на яких ґрунтується теорія SA, так і надзвичайну важливість перших парціальних ентальпій змішування для передбачення особливостей взаємодії компонентів в усьому інтервалі концентрацій. Саме ці величини найбільш чітко свідчать про зміну характеру міжатомної взаємодії при внесенні окремого атома А в матрицю компонента В. Вони дають переконливу картину перебудови хімічних зв'язків при переході від стану, в якому атом А зв'язаний із атомами того самого виду, до стану, в якому атом А зв'язаний виключно з атомами іншого компонента. Можна стверджувати, що характер цієї перебудови повністю визначає енергетику змішування компонентів в усьому концентраційному інтервалі.

На другому етапі моделювання було взято по два експериментальних значення інтегральних ентальпій змішування в кожній систе-

Т а б л и ц я 2

Експериментальні та змодельовані за SA парціальні ентальпії змішування компонентів рідких сплавів Mn–Cu(In, Nd, Sm, Gd) (кДж·моль⁻¹)

Сплав	$\Delta\bar{H}_{Me}^\infty$	$\Delta\bar{H}_{Me}^\infty$ (SA)	$\Delta\bar{H}_{Mn}^\infty$	$\Delta\bar{H}_{Me}^\infty$ (SA)
Mn–Cu	20.10 ± 4.90	28.99	-18.0 ± 6.60	-14.50
Mn–In	16.72 ± 2.33	19.05	9.53 ± 1.79	10.32
Mn–Nd	-3.75 ± 1.82	-4.92	7.32 ± 2.28	10.74
Mn–Sm	-5.30 ± 1.53	-6.71	6.76 ± 1.59	8.35
Mn–Gd	-7.55 ± 1.70	-9.25	-3.69 ± 1.70	-4.70

мі та розраховано за програмою 2 модельні значення перших парціальних ентальпій змішування компонентів. У табл. 2 наведено порівняння експериментальних і змодельованих значень $\Delta\bar{H}_i^\infty$. Зіставлення експериментальних і змодельованих значень свідчить про добре узгодження в межах експериментальної похибки між ними, а відтак про придатність моделі SA відтворювати складні знакозмінні концентраційні залежності ентальпій змішування.

ВИСНОВКИ. Таким чином, коректна інтерполяція термодинамічних функцій змішування за допомогою моделі “оточеного атому” залишається зручним і достовірним способом оцінки характеру взаємодії компонентів у розплавах, що дозволяє широко застосовувати цей метод для передбачення властивостей мало досліджених в експериментальному плані металічних систем. Особливо слід відзначити, що серед усіх моделей розчинів модель “оточеного атома” є найбільш придатною для опису ентальпій змішування в системах, що характеризуються складною знакозмінною концентраційною залежністю цих величин. Модернізоване авторами програмне забезпечення дозволяє проводити моделювання термодинамічних властивостей зазначених розплавів ефективно і з високою точністю. Незважаючи на те, що модель добре відтворює хід концентраційної залежності ΔH при невеликих відхиленнях від ідеальної поведінки, при суттєвій взаємодії компонентів, на нашу думку, доцільніше використовувати модель асоційованого розчину [16].

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ "ОКРУЖЕННОГО АТОМА" К ОПИСАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Н.В.Головатая *, Н.И.Усенко, Н.В.Котова

Киевский национальный университет
имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13,
Киев, 01601, Украина

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Метод расчета термодинамических свойств бинарных жидких металлических сплавов, разработанный на кафедре физической химии Киевского университета имени Тараса Шевченко Г.И.Баталиным и Е.А.Белобородовой на базе модели "окруженного атома", который дает возможность рассчитывать свойства для всего концентрационного интервала по ограниченному числу экспериментальных данных, применен для расплавов систем Mn—Cu(In, Gd, Sm, Nd), характеризующихся положительными, отрицательными, а также знакопеременными термохимическими свойствами. Показано хорошее согласование экспериментальных и рассчитанных значений энтальпий смешения расплавов указанных систем.

К л ю ч е в ы е с л о в а: модель "окруженного атома", металлические расплавы, термодинамические свойства.

APPLICATION OF THE "SURROUNDED ATOM" MODEL TO THE DESCRIPTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME METALLIC MELTS

N.V.Golovata *, N.I.Usenko, N.V.Kotova

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Previously at the Physical Chemistry Department of Taras Shevchenko National University of Kyiv G.I.Batalin and O.A.Beloborodova developed the method for calculating the thermodynamic properties of binary liquid metal alloys based on the "surrounded atom" model. This method gave the possibility to calculate the thermodynamic properties of binary systems through the entire composition range using very few experimental data. In present paper, this method was used for the melts of the Mn—Cu (In, Gd, Sm, Nd) binary systems, that demonstrate positive, negative or alternating in sign thermochemical properties. A good agreement between the experimental and calculated values of the enthalpies of mixing has

been demonstrated for these systems. The described technique can be widely used to predict the thermodynamic properties of metal systems yet unexplored.

K e y w o r d s: "surrounded atom" model, metallic melts, thermodynamic properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Найдек В.Л., Мельник С.Г., Верховлюк А.М. Кластеры – структурные составляющие металлических расплавов // Металл. литьё Украины. -2015. -266, № 7. -С. 21–24.
2. Roik O.S., Muratov O.S., Yakovenko O.M. et al. X-ray diffraction studies and reverse Monte–Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys // J. Mol. Liq. -2014. -197. -P. 215–222.
3. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Лысовенко С.А. О критериях поверхностной активности и классификации изотерм поверхностного натяжения на основе данных о структуре расплава // Сверхтвердые материалы. -2015. -4. -С. 28–38.
4. Guggenheim E.A. Mixtures. -Oxford: Clarendon Press, 1952.
5. Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. -Amsterdam: North Holland, 1957.
6. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the "central atoms" theory // Acta Met. -1967. -15. -P. 265–276.
7. Percus J.K., Yevick G.J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates // Phys. Rev. -1958. -110. -P. 1–13.
8. Hicter P, Mathieu D.C., Durand F., Bonnier E. A Model for the Analysis of Enthalpies and Entropies of Liquid Binary Alloys // Adv. in Phys. -1967. -16. -P. 523–533.
9. Баталин Г.И., Белобородова Е.А. Применение теории "окруженного атома" в термодинамике жидких металлических сплавов // Журн. физ. химии. -1971. -45, № 8. -P. 1954–1960.
10. Белобородова Е.А. Взаимодействие компонентов бинарных жидких сплавов германия с p-, d- и f-металлами периодической системы: автореф. дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 1987.
11. Головата Н.В. Характер фазових рівноваг та термодинамічні властивості сплавів потрійних систем Gd–Al–Ga, Gd–Ge–Ga і Gd–Si–Ga: автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 1999.
12. Do Chieu Ha, Nguyen Nhat Khanh. The Surrounded Atom Theory of Order-disorder Phase Transition in Binary Alloys // Comm. in Physics. -2011. -21. -P. 33–37.
13. Bichara C., Bergman C., Mathieu J.-C. Monte–Carlo calculations of thermodynamic properties of alloys in the case of the surrounded atom model //

- Acta Metall. -1985. -**33**. -P. 91–95.
14. Pellegatti A., Marinelli F., Mathieu J.-C. Parabolic laws of the surrounded-atom model from ab initio calculations on clusters // *J. Phys. France*. -1990. -**51**. -P. 121–130.
 15. Усенко Н., Котова Н., Іванов М., Головата Н. Термохімія сплавоутворення феруму із стибієм: експеримент та моделювання // *Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хім.* -2015. -**51**. -С 48–51.
 16. Головата Н., Котова Н., Усенко Н. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів в сис- темах Cu–Lu та Fe–Lu // *Там же*. -2017. -**53**. -С. 69–71.
 17. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper+Manganese) Alloys // *Metall. Mat. Trans. B*. -1997. -**28B**. -P. 473–478.
 18. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides // *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. -2011. -**102**, № 3. -P. 278–281.
 19. Berezutskii V.V., Ivanov M.I. Mixing enthalpies in samarium–transition Metal melts // *Powder Metall. Met. Ceram.* -2009. -**48**, № 7–8. -P. 454–461.
 - entropy interaction coefficients by the “central atoms” theory. *Acta Met.* 1967. **15**: 265.
 7. Percus J.K., Yevick G.J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinate. *Phys. Rev.* 1958. **110**: 1.
 8. Hicter P., Mathieu D.C., Durand F., Bonnier E. A Model for the Analysis of Enthalpies and Entropies of Liquid Binary Alloys. *Adv. in Phys.* 1967. **16**: 523.
 9. Batalin G.I., Bieloborodova O.A. Application of the theory of the “surrounded atom” in the thermodynamics of liquid metal alloys. *J. Phys. Chem.* 1971. **45** (8): 1954. [in Russian].
 10. Bieloborodova O.A. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1987). [in Russian].
 11. Golovata N.V. Ph.D (Chem.) Thesis. (Kyiv, 1999). [in Russian].
 12. Do Chieu Ha, Nguyen Nhat Khanh The Surrounded Atom Theory of Order-disorder Phase Transition in Binary Alloys. *Comm. in Physics*. 2011. **21**: 33.
 13. Bichara C., Bergman C., Mathieu J.-C. Monte–Carlo calculations of thermodynamic properties of alloys in the case of the surrounded atom model. *Acta Metall.* 1985. **33**: 91.
 14. Pellegatti A., Marinelli F., Mathieu J.-C. Parabolic laws of the surrounded-atom model from ab initio calculations on clusters. *J. Phys. France*. 1990. **51**: 121.
 15. Usenko N., Kotova N., Ivanov M., Golovata N. Thermochemistry of alloy formation of a fume with a percussion: experiment and modeling. *Bull. Kyiv Univ. Ser. Chem.* 2015. **51**: 48.
 16. Golovata N., Kotova N., Usenko N. Simulation of thermodynamic properties of melts in Cu–Lu and Fe–Lu systems. *Bull. Kyiv Univ. Ser. Chem.* 2017. **53**: 69.
 17. Turchanin M.A., Nikolaenko I.V. Enthalpies of Formation of Liquid (Copper+Manganese) Alloys. *Metall. Mat. Trans. B*. 1997. **28B**: 473.
 18. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. Mixing enthalpies in liquid alloys of manganese with the lanthanides. *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. 2011. **102** (3): 278.
 19. Berezutskii V.V., Ivanov M.I. Mixing enthalpies in samarium–transition Metal melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2009. **48** (7–8): 454.

REFERENCES

Надійшла 15.12.2017

УДК 541.118.123.7

В.Э.Сокольский¹, А.С.Роик¹, В.П.Казимиров¹, Е.И.Бершудский²

О СТРОЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ (ч.1)

¹ *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина*

² *Институт проблем материаловедения им И.Н.Францевича НАН Украины,
Киев, ул. Академика Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина*

* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Рассмотрены некоторые проблемы строения некристаллических конденсированных веществ (на примере оксидных материалов) на базе уплотненных нанообразований, расположенных в разряженной квазигазовой матрице. Показано, что между частицами и матрицей происходит непрерывное диффузное взаимодействие.

К л ю ч е в ы е с л о в а: строение оксидного расплава, дифракция, дискретная частица, непрерывная среда, нанообразования, квазигазовая матрица.

ВВЕДЕНИЕ. Неупорядоченному строению, которое свойственно некристаллическому конденсированному состоянию, посвящен один из важнейших разделов современной науки. Однако для некристаллического конденсированного состояния нет строгой теории, описывающей связь межатомных расстояний и определенной атомной координации со свойствами различных веществ в широком температурном и концентрационном интервалах. Из-за отсутствия дальнего порядка в строении при исследовании неупорядоченных материалов неприменимы приемы, основанные на трансляционной симметрии системы. Вообще дифракционная картина от жидкого (аморфного) вещества является существенно усредненной по времени и пространству, поскольку в жидкости в несколько раз усиливаются процессы переноса, при довольно длительном времени эксперимента, поэтому здесь основное значение имеют исследования ближнего порядка. Согласно работе [1], ближний порядок — упорядоченное расположение атомов, движение которых взаимно скоррелировано в пределах нескольких межатомных расстояний. Долгое время за основу строения расплавов выбирали газоподобное состояние при отсутствии элементарного упорядочения, затем, с развитием диаграмм состояния, основным методом оценки взаимодействия частиц в расплавах стал анализ этих диаграмм. Таким

образом, накопленные к тому времени обширные данные по термодинамическим, кинетическим и физико-химическим свойствам оксидных расплавов подтвердили теоретические положения о сходстве ближайших межатомных расстояний и координационных чисел в жидкости (расплаве) и твердом теле [1]. На основе такого подхода развился физико-химический анализ, который только качественно, на основании исследованных свойств, предсказывал возможное строение расплава. Единственным прямым способом исследования строения расплава были сведения, полученные в результате дифракционного эксперимента (рентгено-, электроно- и нейтронография). Несмотря на то, что информативность этих методов для жидкого состояния довольно мала, все современные представления о строении расплава базируются на них и успехах в развитии теории жидкого состояния.

В данной статье рассмотрены некоторые соображения авторов [2–7] и других исследователей [8–12], которые придерживаются близких взглядов. Цель работы — построение модели оксидного расплава, которая значительно увеличит информативность дифракционного эксперимента для расплавов.

Основа модели. Согласно данным работ [1, 13], при небольших перегревах жидкость по своему строению, характеру теплового движе-

© В.Э.Сокольский, А.С.Роик, В.П.Казимиров, Е.И.Бершудский, 2018

ния и ряду механических свойств имеет сходство с кристаллом. Плавление кристалла устраняет лишь трехмерную периодичность, но сохраняет ближний порядок в расположении атомов. Ликвидация дальнего порядка не сильно сказывается на изменении термодинамических свойств: удельного объема, атомной теплоемкости, изотермической сжимаемости, определяемых взаимным расположением атомов и силой связи между ними, но существенно влияет на трансляционную подвижность частиц (коэффициенты самодиффузии различных по классу веществ возрастают при плавлении на 2–4 порядка). В настоящее время накоплены обширные экспериментальные данные по свойствам металлических и ионных расплавов, что, наряду с прямыми структурными исследованиями, дает возможность создать теоретические предпосылки для предсказания строения расплавов. Однако в настоящее время отсутствуют всеобъемлющие модели жидкого состояния, что значительно сдерживает прогресс в этой области.

Строение оксидных расплавов на основе уплотненных дискретных нанобразований в разупорядоченной квазигазовой матрице. По результатам многолетнего исследования сложных оксидных расплавов нами было высказано предположение, что жидкость (расплав) не является полностью гомогенной системой. Наша модель основана на том, что вещество в жидком виде состоит из уплотненных нанобразований, которые располагаются внутри относительно разряженной и сильно разупорядоченной матрицы. По некоторым параметрам она близка к газообразному состоянию. Соотношение доли вещества в матрице и нанобразованиях зависит от внешних воздействий — температуры и давления. При низких температурах размеры наногруппировки максимальны, а матрица наименее концентрированная. При повышенных температурах верхние слои группировки разлагаются до достижения равновесия, при этом кислородные слои с катионами больших размеров и малой силой поля переходят в газообразную матрицу, размер наногруппировки уменьшается. Дальнейшее повышение температуры может привести к полному переходу катионов и анионов группировки в газо-

подобную матрицу и созданию условий для испарения расплава.

Основу уплотненных нанобразований составляет остов из атомов кислорода, в тетраэдрических и октаэдрических полостях которого располагаются катионы. Микрогруппировка может быть построена двумя путями — по кристаллическому или жидкостному типу.

При кристаллическом строении после плавления образуется кислородная атомная упаковка по типу нанокристалла. Небольшие размеры наногруппировки и поверхностные явления, которые сказываются на нескольких атомных слоях, заметно уменьшают интенсивность дифракционного рассеяния от такого нанокристалла. Эти нанокристаллы могут быть зародышами кристаллической фазы, увеличиваясь при кристаллизации, благодаря соединению со своими аналогами и обогащению за счет квазигазовой матрицы.

Микрогруппировки жидкостного типа не являются кристаллами, хотя центр такого нанобразования может быть подобен симметричному зародышу кристаллика, который состоит из нескольких атомов. Далее вокруг такого центра группируются несколько шарообразных слоев из кислородных атомов и в расплаве формируется плотная шарообразная упаковка атомов.

В плотной кристаллической и жидкостной кислородной упаковке образуются два вида полостей, которые могут заполняться катионами (тетраэдрические и октаэдрические). Размеры каждого вида полостей в кристаллической упаковке одинаковые. В жидкостной шарообразной упаковке каждый верхний слой будет образовывать полости с возрастающим размером от центра к периферии. Это даст возможность заселять тетрапустоты нижних слоев упаковки только катионами с малым ионным радиусом и большой силой поля (B^{3+} , Al^{3+} , So^{4+}). Пустоты несколько увеличенного размера следующих слоев будут заселены катионами алюминия, причем этот катион может занимать как тетра-, так и октапустоты. Остальные катионы с большими ионными радиусами заполняют только октапустоты последующих расширяющихся слоев. На наш взгляд, это шарообразное образование, которое формируется как капля жидкости, когда на нее не действуют посторонние силы.

Полученные результаты обобщены в работе [14], но существуют некоторые моменты, которые не вписываются в эту модель. Оксидные расплавы представляют собой сложные системы, в которых образуются дискретные нанобразования жидкостного или кристаллического типа, которые находятся в диффузном взаимодействии с неупорядоченной квазигазовой средой, формирующей каркас (матрицу) жидкостной структуры. В большинстве случаев дискретные нанобразования не связаны между собой, формируя капельную структуру [2, 6, 7].

Увеличение объема при плавлении связано с образованием квазигазовой матрицы [2, 6], хотя в самих наночастицах могут происходить процессы, которые приводят к их уплотнению, за счет огромных сил поверхностного натяжения при малых радиусах частиц.

После ликвидации дальнего порядка при плавлении начинается формирование наночастичек и их рост (за счет диффузии атомов из матрицы), что сопровождается усилением обратных диффузных процессов в матрицу в связи с увеличением числа атомов в капле. В определенный момент достигается равновесие — пополнение наночастичек из матрицы — и обратная диффузия в матрицу уравнивается. При этом прекратится рост “капли” и стабилизируется состав неупорядоченной матрицы. Конечная стабилизация состава наночастички происходит после экранирования ее отрицательного поверхностного заряда другими атомами из матрицы (см. ниже).

Дискретные нанобразования могут иметь близкую к правильной шарообразную форму (в виде капли), если частичка жидкостного типа. Квазикристаллическая частичка, скорее всего, будет иметь неправильную форму, по виду напоминающую нанокристалл [2, 6, 15].

В любом из двух случаев наночастичка будет обладать поверхностным отрицательным зарядом, поскольку ее основу составляет кислородный остов с катионами внутри его. Для нейтрализации поверхностного заряда остов экранируется катионами из матрицы. Скорее всего, это будут катионы с большим ионным радиусом и малой силой поля (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+). Кислородное окружение таких катионов формиру-

ется, с одной стороны, за счет остова наночастички, а с другой — благодаря кислороду матрицы. Очевидно, потребуется несколько катион-анионных слоев, чтобы нейтрализовать поверхностный заряд частицы. Большую роль при этом может играть индукционный эффект [16].

Жидкостная наночастичка (капля) по форме близка к сфере, которую формируют несколько периферийных кислородных слоев, построенных по принципам шаровой плотной упаковки. Тетраэдрические и октаэдрические полости упаковки будут увеличиваться от центра к периферии (расширяющаяся упаковка), что даст возможность тетраэдрические пустоты слоев, близких к центру, заселить малыми катионами с большой силой поля (Si^{4+} , B^{3+} , Al^{3+}). Октаэдрические пустоты последующих слоев заполняются большими катионами, причем более крупные катионы заселяют октаэдрические пустоты по принципу, чем больше катион, тем ближе он к периферии “капли” [2, 6, 7].

Кристаллическая наночастичка может формироваться и синтезом из матрицы, и как продукт распада при плавлении кристаллов, возможно одновременное использование обоих путей. В такой частичке при реализации плотной упаковки атомов тетраэдрические и октаэдрические пустоты имеют строго ограниченные размеры.

Поверхностное натяжение у наночастицы создается на ее границе с квазигазовой средой матрицы. В случае сферической наночастички жидкостного типа поверхностное натяжение можно рассматривать как силу, действующую на единицу площади контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданном объеме. Эта сила может достигать значительной величины. Вообще поверхностное натяжение у наночастиц жидкостного типа приведет к тому, что она будет иметь форму шара, поскольку ее свободная энергия стремится к минимуму. Это значит, что наночастица стремится принять форму с минимальной поверхностью.

Рост или уменьшение размеров наночастиц зависит от внешних факторов. При росте или уменьшении нанокристалла расходуется энергия на образование поверхности раздела. Если размер наночастички меньше некоторого кри-

тического, то энергетически выгодно его разрушение, поскольку в этом случае поверхностная энергия превышает выигрыш от энергии с устойчивого состояния. Если размер частички больше некоторого критического, то энергетически выгоден ее дальнейший рост. Общее изменение свободной энергии системы ΔF определяется выражением:

$$\Delta F = 4\pi d^2 \Delta f_s - 4/3\pi d^3 \Delta f_v, \quad (1)$$

где r — размер частицы; ΔF — изменение свободной энергии на единицу объема; Δf_s — изменение свободной энергии при формировании поверхностного натяжения на единицу площади; Δf_v — изменение свободной энергии при формировании единицы объема частички.

Подтверждение изложенных выше положений, кроме [14], можно найти в работах [2–7].

Дополнительно сделаны выводы, которые вытекают из наших исследований, что анионы фтора из CaF_2 не участвуют в формировании плотноупакованных образований.

Таким образом, результаты исследований, которые можно применить ко многим сложным оксидно-фторидным расплавам, свидетельствуют о том, что во всех исследованных нами многокомпонентных оксидных расплавах реализуется подобное строение, основанное на уплотненных дискретных наногруппировках и разупорядоченной квазигазовой матрице. Элементарными структурными единицами дискретной наночастицы является оксидный тетраэдр Me_4X^{+} и октаэдр Me_6Y^{+} ($X = 4$ или 3 , $Y = 3$ или 2).

На наногруппировку оксидного расплава действуют сжимающие силы, которые препятствуют увеличению ближайших межатомных расстояний вблизи температур плавления [2, 6, 7].

В расплавленных многокомпонентных оксидных системах существует свободный микрообъем, который может насыщаться микрочастицами за счет контактирующих с ним металлической и газовой фаз. Этот объем отвечает за емкостные

На разрушение дальнего порядка при плавлении затрачивается незначительное количество энергии, которое сравнимо с энергией фазовых превращений в кристаллическом веществе, что связано с незначительными структурными перестройка-

ми, но несравнимо с энергией кристаллической решетки или теплотой кипения, поскольку при разрушении дальнего порядка реализуется только ближнее упорядочение частиц внутри наногруппировки на расстоянии 1.2–2.5 нм.

Эти моменты и были учтены при построении новой модели, основанной на дискретной частице плотной упаковки атомов кислорода, в пустотах которой располагаются катионы.

Главная проблема, по нашему мнению, заключается в графическом отображении наших представлений. Особенно трудно представить графически сложные трехмерные объекты на двумерном листе. Вторая проблема — заполнение пустот внутри группировки. Например, при атомной доле кислорода, равной 0.6, на каждые 100 ионов расплава приходится 60 анионов кислорода и 40 катионов, которые нужно поместить в 120 тетраэдрических и 60 октаэдрических пустот. На поверхности группировки образуется двойной электрический слой, его внешняя часть образована кислородными анионами, а нижняя — катионами, которые их компенсируют, что формирует силы поверхностного натяжения и они стараются сжать группировку.

Общее уменьшение плотности при плавлении, вероятно, связано с увеличением объема за счет расталкивания шаровых микрогруппировок, хотя одновременно происходит внутреннее их сжатие, и с внутренним увеличением плотности, что подтверждается нашими исследованиями [2, 6, 14].

Согласно нашим представлениям, строение частицы нанометрических размеров расплава напоминает строение коллоидной частицы (мицеллы) [1], которая формируется на основе агрегата плотной упаковки атомов кислорода с внутренними катионами и катионов, которые достраивают агрегат и вместе с ним образуют ядро мицеллы. Общий вид мицеллы, согласно представлению авторов работ [17–19], показан на схеме:



Рассмотрим модель, в которой использованы некоторые наши идеи и других авторов работ [14, 17–19]. После плавления формируется среда, состоящая из мицелл (схема), которые располагаются в обобщенной диффузной непрерывной квазигазовой матрице. Мицеллы слабо взаимодействуют между собой, однако существует равновесный обмен частицами с диффузной матрицей, если температура и внешнее давление не изменяются.

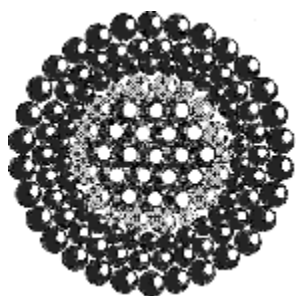


Рис. 1. Строение ядра мицеллы (изображены только кислородные атомы).

Агрегат мицеллы имеет сложную форму (рис. 1). Его середина состоит из атомов, которые отвечают составу наиболее устойчивых соединений. Расстояние кислород–кислород приблизительно одинаково, октаэдрические и тетраэдрические пустоты отвечают соотношениям в кристалле. Далее идет переходный слой агрегата. Это сильно деформированное атомное образование, которое является мостиком от квазикристаллического типа строения вещества к шарообразному слою жидкости. Затем идет слой, который достраивает агрегат. Здесь также возникает плотная упаковка атомов кислорода, однако расстояние кислород–кислород увеличивается при переходе к периферии частицы. Благодаря такому свойству можно построить несколько слоев кислородных атомов с формой, очень близкой к сферической. Катионы малых размеров будут находиться ближе к центру агрегата, а большие — на его периферии. Для нейтрализации отрицательного поверхностного заряда агрегата вокруг него будут располагаться катионы, которые не вписываются в агрегат мицеллы. Это преимущественно катионы больших размеров. Анионы фтора из фторида кальция не замещают кислород в плотной упаковке [14].

Таким образом, само строение предложенной мицеллы отвечает всем требованиям коллоидной химии. Мицеллы расплавленного шлака находятся в динамическом равновесии с

диффузной средой и состав мицелл и диффузной среды зависит от температуры и давления.

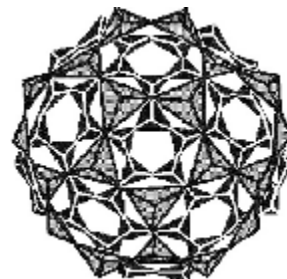


Рис. 2. Возможное заселение тетраэдрических пустот в плотной упаковке атомов кислорода в периферийных слоях агрегата мицеллы.

Возможное строение периферийных слоев агрегата мицеллы, где нижний слой образован меньшими тетраэдрами, а верхний большими, показано на рис. 2. Катионы на рисунке не воспроизведены.

На рис. 3 схематично показано строение расплава на основе мицелл плотной упаковки при низких и высоких температурах.

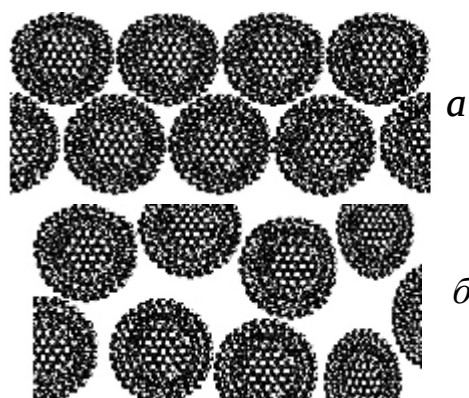


Рис. 3. Строение оксидного расплава на основе мицелл плотной кислородной упаковки (показаны только кислородные атомы) при низких (а) и высоких (б) температурах.

Сферические группировки расплава стремятся расположиться в потенциальных ямах, созданных силовыми полями окружающих наногруппировок. Очевидно, равнодействующая всех сил, действующих на сферически симметричную группировку, будет стремиться к нулю. К образованиям такого типа также можно применить принципы атомных шаровых упаковок. С повышением температуры увеличиваются колебательные движения группировок вокруг равновесных положений. Дополнительная энергия, которая передается системе, приведет к увеличению расстояния между группировками и к уменьшению плотнос-

ти (рис. 3, б). Дальнейший рост температуры должен приводить к двум процессам. Первый связан с тем, что верхние шарообразные слои мицеллы будут интенсивнее взаимодействовать со средой матрицы и равновесие такого взаимодействия будет смещаться в сторону распада поверхностных слоев и образования мицелл меньшего размера. При высоких температурах колебание мицелл внутри потенциальных ям усиливается и при определенных условиях некоторые наногруппировки выйдут из потенциальных ям (в особенности на поверхности) и начнется кипение, при котором в расплаве образуются пустоты вместо испарившихся группировок, что вызывает еще большую дестабилизацию расплава и увеличивает интенсивность кипения.

Вблизи температуры кристаллизации расстояния между группировками сокращаются (рис. 3, а), но даже незначительные колебания наногруппировок должны приводить к их дальнейшему сближению (вблизи температуры кристаллизации) и, соответственно, к срастанию. Рост кристаллов может происходить и за счет обогащения атомами из квазигазовой матрицы. Этот процесс требует определенного времени, чтобы все атомы за счет диффузии нашли свое место уже в поликристаллической среде. При температуре кристаллизации энергетически выгодным становится образование больших кристаллов с жесткими связями, в которых тепловые колебания катионов и анионов распределяются внутри более стойкой кристаллической решетки.

На рис. 4 представлены типы кластеров, которые имеют несколько больший размер, чем их аналоги жидкостного типа и обладают неправильной формой. Соответственно площадь их поверхности не будет минимальной при определенной внутренней энергии. Поверхностное натяжение поэтому будет слабым. Вокруг такого образования подобно первому случаю будут формироваться поверхностные слои из больших катионов с малой силой поля, которые, в свою очередь, экранируются анионами и т.д. Это будет продолжаться, пока не скажется индукционный эффект. Однако такие поверхностные слои значительно слабее связаны с ядром мицеллы и будут интенсивнее взаимодействовать с квазигазовой средой, чем мицелла жидкостного типа [20, 21].

Дискретные кристаллические наночасти-

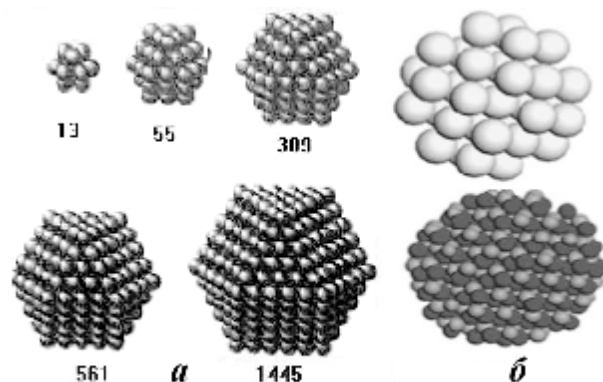


Рис. 4. Кластеры, состоящие из магических типов атомов (а) и нанокластер для металла и оксида (б) [23].

ки могут быть двух типов. Первый — образования по типу молекулярных кластеров плотной упаковки атомов с поверхностью, близкой к правильному многограннику. Поскольку поверхность такого кластера близка к сферической, то налицо стремление этого агрегата занять минимальный объем при минимуме площади его поверхности. Второй тип — наночастицы, имеющие форму кристалла и не всегда являющиеся сферически симметричными. Такие частицы могут обладать свойствами, существенно отличающимися от квазжидкостных частиц и молекулярных квазисимметричных кластеров.

Следует обратить внимание, что формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с концепцией плотной упаковки [22, 23]. Число атомов в таком плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного многогранника, вычисляют по формуле:

$$N = 1/3(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3), \quad (1)$$

где n — число слоев около центрального атома.

Вероятно, уравнение (1) справедливо для однокомпонентных расплавов или для плотной упаковки каких-либо атомов, например, кислорода. Минимальное ядро содержит 13 атомов (один центральный и 12 атомов первого слоя). При многослойной упаковке получается набор магических типов атомов (в зависимости от числа слоев) 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1445, 2057, 2869 и т.д. Для квазжидкостной упаковки предполагается, что центральная часть ядра мицеллы имеет такую форму. Коллоидные частички могут длительное время существовать в жидко-

сти, не осаждаюсь и не коагулирую. Очевидно, что наночастицы, о которых идет речь, являются стабильными и устойчивыми. На рис. 4, а показаны некоторые типы магических кластеров, цифры под ними обозначают число атомов в нем. Над числом 55 показан атомный кластер Маккея.

Следует отметить, что физическая дифракционная картина, которая получается в результате дифракционного эксперимента расплава, состоит из двух частей. Первая дает возможность получить параметры ближнего порядка, которые свойственны мицелле, а вторая часть несет информацию о диффузной составляющей квазигазовой матрицы.

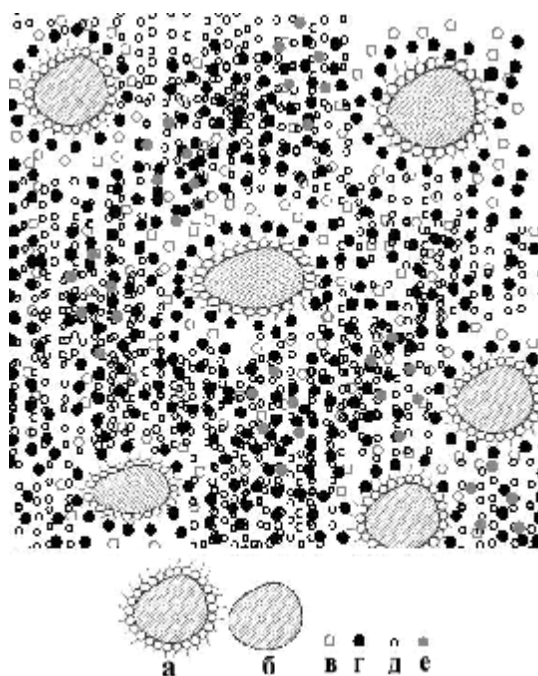


Рис. 5. Предполагаемая модель строения “расплава” на основе системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$. а — наночастичка муллита в окружении катионов Ca^{2+} ; б — катион Ca^{2+} ; в — катион Al^{3+} ; г — анион O^{2-} ; д — катионы Si^{4+} и Al^{3+} ; е — катион Ti^{4+} .

На рис. 5 отражено возможное окружение наномицелл атомами квазигазовой среды для частичек нанокристаллического типа. В результате сложного анализа мы пришли к выводу, что подобное строение имеют расплавы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, где в виде квазикристаллического ядра

мицеллы выступает нанокристалл муллита ($\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$) или силлиманита ($\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$), а для нейтрализации поверхностного заряда поверхности группировки используются последовательные слои катионов и анионов из расплава.

ВЫВОДЫ. Строение сложного оксидного расплава имеет более многообразный и структурированный характер, чем постулируется по современным представлениям. В общем (особенно при температурах вблизи плавления) оксидный расплав состоит из дискретных нанообразований, которые располагаются в квазигазовой непрерывной матрице. Нанообразования могут быть построены по кристаллическому (несимметричному) или жидкостному (симметричному шарообразному) типу. Характер взаимодействия между дискретным нанообразованием и непрерывной неупорядоченной матрицей напоминает взаимодействие мицеллы и межмолекулярной жидкости. При низких температурах после плавления расположение мицелл в жидкости становится упорядоченным (рис. 3, а). Повышение температуры приводит к разупорядочению в расположении наномицелл, уменьшению их размера за счет перехода верхних слоев в квазигазовую матрицу, до полного разрушения при высоких температурах.

ПРО БУДОВУ СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ (ч. 1)

В.Е.Сокольський^{1*}, О.С.Роїк¹, В.П.Казіміров¹, Е.Й.Бершудський²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства імені І.Н.Францевича НАН України, вул. Академіка Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна

* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Розглянуто деякі проблеми будови некристалічних конденсованих систем (на прикладі оксидних матеріалів) на основі ущільнених наночастинок, які розташовані в розрідженій квазигазовій матриці. При цьому відбувається безперервна дифузна взаємодія між частками і матрицею.

К л ю ч о в і с л о в а: будова оксидного розплаву, дифракція, дискретна частка, безперервне середовище, наноутворення, квазигазова матриця.

ABOUT THE STRUCTURE OF COMPLEX OXIDE
MELTS (Pt 1)

V.E.Sokol'skii^{1*}, A.S.Roik¹, V.P.Kazimirov¹,
E.Y.Bershudsky²

¹ Taras Shevchenko Kyiv National University,
64/13 Vladimirskaya Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² I.N. Frantsevich Institute of Materials Science,
National Academy of Sciences of Ukraine,

3 Academic Krzhizhanovsky Str., Kiev, 03680, Ukraine

* e-mail: sokol@univ.kiev.ua

Some problems of the structure of non-crystalline condensed materials (on the example of oxide materials) on the basis of compacted nanoparticles, which are located in a discharged quasi-gas matrix, are considered. In this case, there is a continuous diffuse interaction between the particles and the matrix.

Key words: structures of oxide melt, diffraction, discrete particle, continuous medium, nanoparticles, quasi-gas matrix.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л. и др. Дифракционные исследования строения высоко-температурных расплавов. -Екатеринбург: УРО РАН, 2003.
2. Шпак А.П., Сокольский В.Э., Казимиров В.П. и др. Структурные особенности расплавов оксидных систем. -Киев: Академперіодика, 2003.
3. Сокольский В.Э. Применение альтернативных методов определения основности металлургических шлаков // Проблемы специальной электрометаллургии. -1998. -51, № 1. -С. 66–73.
4. Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Кузьменко В.Г., Галинич В.И. Валентноструктурное состояние ионов и свойства сварочных флюсов // Изв. Вузов. Черная мет. -1999. -№ 5. -С. 3–14.
5. Сокольский В.Э., Шовский В.А., Казимиров В.П., Галинич В.И. Применение рентгенографического анализа для исследования сварочных флюсов // Там же. -1991. -№ 5. -С. 3–6.
6. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V. et al. Welding Fluxes: Structural and Physicochemical Aspects of Slag Melts. -Kyiv: PPC "The University of Kyiv", 2015.
7. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V. et al. Practical Application of X-Ray Analysis to the Study of Welding Fluxes at High Temperatures // Advanced in Materials Science Research "Nova Publishers". -New York. -2015. -Р. 95–128.
8. Езиков В.И., Шелудько М.А., Чукмарев С.К., Возник В.С. Высокотемпературное центрифугирование оксидных расплавов // Изв. Вузов. Черная мет. -1986. -№ 3. -С. 4–9.
9. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. -Екатеринбург: УРО РАН, 1999.
10. Брук Л.Б., Топорищев Г.А. О связи физико-химических свойств с полимерной структурой силикатных расплавов // Исследование структуры магматических расплавов. -1981. -Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР. -1984. -С. 16–20.
11. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. О наноструктуре неупорядоченных систем // Успехи физ. наук. -1993. -163, № 5. -С. 119–124.
12. Полухин В.А., Ригмант Л.К., Потемкина Е.В. Изомеральные структуры наноразмерных систем и ближний порядок неупорядоченных состояний металлов, Si и C // Тр. X Рос. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". -Челябинск: Изд-во ЮурГУ. -2001. -4. -С. 130–134.
13. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -Л.: Наука, 1975.
14. Сокольский В.Э. Будова розплавів багатокомпонентних оксидних систем: дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 2002.
15. Сокольский В.Э., Прутков Д.В., Бусько В.М. и др. Закономерности жидкофазного синтеза муллита // Огнеупоры и техническая керамика. -2017. -№ 7–8. -С. 11–17.
16. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А. и др. Явления ликвации в стеклах. -Л.: Наука, 1974.
17. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1964.
18. Бузин Ю.И., Язиков В.И., Керн Э.М. Температурно-концентрационные зависимости параметров ближнего порядка в расплавах системы CaO–SiO₂–Na₂O // Тез. научн. сообщ. V Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. -Свердловск, 21–23 сентября 1983 г. -Ч. 3. Исследование шлаковых расплавов, 1983.
19. Езиков В.И., Пасишник С.В., Чукмарев С.К. Применение триметилсилицирования для исследования строения анионов в силикатных расплавах. // Тез. научн. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов -Свердловск, 17–19 сентября 1986 г. -Ч. 3. Структура и свойства шлаковых расплавов, 1986. -С. 229–230.
20. Сокольский В.Э., Прутков Д.В., Бусько В.М. и др. Рентгенографическое исследование расплавов системы CaO–Al₂O₃–SiO₂. "Перспективні технології, матеріали і обладнання в ливарному виробництві" // Матеріали VI міжнарод. наук.-техн. конф. -Краматорськ, 25–28 вересня 2017. -С. 117.
21. Сокольский В.Э., Прутков Д.В., Бусько В.М. и др. Рентгенографическое исследование расплавов

системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками TiO_2 . Перспективні технології, матеріали і обладнання в ливарному виробництві // Матеріали VI міжнарод. наук.-техн. конф. -Краматорськ, 25–28 вересня 2017. -С. 118.

22. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. -Киев: Академперіодика, 2001. -Т. 1.
23. Sharma D., Kanchi S., Bisetty K. Biogenic synthesis of nanoparticles // Arabian J. Chem. -2015. -№ 5. -P. 3–25.

REFERENCE

1. Pastukhov E.A., Vatolin N.A., Lisin V.L., Denisov V.M., Kachin S.V. Diffraction studies of the structure of high-temperature melts. (Ekaterinburg: URO RAN, 2003). [in Russian].
2. Shpak A.P., Sokolsky V.E., Kazimirov V.P., Smyk S.Yu., Kunitsky Yu.A. Structural features of melts of oxide systems. (Kyiv: Akademperiodika, 2003). [in Russian].
3. Sokolsky V.E. Application of alternative methods for determining the basicity of metallurgical slags. *Problems of special electrometallurgy*. 1998. **51** (1): 6. [in Russian].
4. Sokolsky V.E., Kazimirov V.P., Kuzmenko V.G., Galinich V.I. Valence structure of ions and properties of welding fluxes. *Izv. Vuzov. Black met.* 1999. **5**: 3. [in Russian].
5. Sokolsky V.E., Shovsky V.A., Kazimirov V.P., Galinich V.I. Application of X-ray analysis for investigation of welding fluxes. *Izv. Vuzov. Black met.* 1991. **5**: 3. [in Russian].
6. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V., Roik O.S., Goncharov I.A., Galinich V.I. *Welding Fluxes: Structural and Physicochemical Aspects of Slag Melts*. (Kyiv: PPC "The University of Kyiv". 2015).
7. Sokol'skii V.E., Kazimirov V.H., Lisnyak V.V., Roik O.S., Goncharov I.A., Galinich V.I. Practical Application of X-Ray Analysis to the Study of Welding Fluxes at High Temperatures. *Advanced in Materials Science Research "Nova Publishers"*. (New York, 2015). **20**: 95.
8. Ezikov V.I., Sheludko M.A., Chukmarev S.K., Voznik V.S. High-temperature centrifugation of oxide melts. *Izv. Vuzov. Black met.* 1986. (3): 4. [in Russian].
9. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A., Bakhtvalov S.G., Pastukhov E.A. *Structure and properties of molten oxides*. (Ekaterinburg: URO RAS, 1999). [in Russian].
10. Brook L.B., Toporischev G.A. On the relationship of physical and chemical properties with the polymeric structure of silicate melts. *Investigation of the structure of igneous melts*. (Sverdlovsk: Publishing House of the UC of the USSR Academy of Sciences). 1981.
11. Malinovsky V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. On the Nanostructure of Disordered Systems. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 1993. **163** (5): 119.
12. Polukhin V.A., Rigmant L.K., Potemkina E.V. Isomer structures of nanoscale systems and short-range order of disordered states of metals, Si and C. Proc. Xth Russian Conf. *Structure and properties of metallic and slag melts*. (Chelyabinsk, 2001). P. 130. [in Russian].
13. Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids. (Leningrad: Science, 1975). [in Russian].
14. Sokolsky V.E. Doctoral. (Chem.). Thesis. (Kyiv, 2002). [in Ukrainian].
15. Sokolsky V.E., Pruttskov D.V., Busko V.M., Kazimirov V.P., Roik A.S. Regularities of liquid-phase synthesis of mullite. *Refractories and technical ceramics*. 2017. (7–8): 11. [in Russian].
16. Andreev N.S., Mazurin O.V., Poray-Kosits E.A., Roskova G.P., Phillipovich V.N. The phenomena of liquation in glasses. (Leningrad: Science, 1974).
17. Voyutskiy S.S. *Course of colloid chemistry*. (Moscow: Chemistry, 1964).
18. Buzin Yu.I., Yezikov V.I., Kern E.M. Temperature-concentration dependences of short-range order parameters in the melts of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ system. In the book: Tez. naun. messages. V All-Union. Conf. on the structure and properties of metals. and slag melts. Sept. 21–23, 1983, Sverdlovsk). Ch. 3. Investigation of slag melts. 1983. P. 30.
19. Yezikov V.I., Pasishnik S.V., Chuchmarev S.K. The use of trimethylsilicination to study the structure of anions in silicate melts. The Sixth All-Union Congress. Conf. on the structure and properties of metals. and slag melts. (September 17–19, 1986, Sverdlovsk). Zh. 3. Structure and properties of slag melts. 1986. P. 229.
20. Sokolsky V.Ye., Pruttskov D.V., Busko V.M., Kazimirov V.P., Roik A.S. X-ray diffraction study of melts of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. VI Int. Conf. (Kramatorsk, 2017). P. 117.
21. Sokolsky V.Ye., Pruttskov D.V., Busko V.M., Kazimirov V.P., Roik A.S. X-ray diffraction study of melts of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system with TiO_2 additives. VI Int. Conf. (Kramatorsk, 2017). -P. 118.
22. Shpak A.P., Kunitsky Yu.A., Karbovsky V.L. *Cluster and nanostructured materials*. Vol. 1. (Kyiv: Akademperiodika, 2001).
23. Sharma D., Kanchi S., Bisetty K. Biogenic synthesis of nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*. 2015. (5): 3.

Поступила 15.12.2017

УДК 676.03+621.794+544.723.21

Л.Н.Грищенко¹, А.В.Вакалюк¹, Т.Н.Безуглая¹, В.З.Радкевич², А.В.Мисчанчук³, В.Е.Динок¹

АДСОРБЦИЯ МЕДИ (II) НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ АМИНОГРУППАМИ

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, Беларусь

³Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03680, Украина

* e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Изучена адсорбция ионов меди (II) на активированном углеродном волокне, модифицированном этилендиамином, диэтиламином, моноэтаноламином, сульфоланилэтилендиамином. Показано, что модифицированные волокна являются эффективными адсорбентами, степень извлечения ионов меди (II) из низкоконцентрированных растворов достигает 80–90 %. Полученные изотермы адсорбции хорошо описываются моделями Ленгмюра и Дубинина–Радushkevicha, что позволяет сделать вывод об энергетической однородности поверхностного слоя модифицированных образцов и об участии микропор в адсорбции. Константы адсорбционного равновесия в 46 раз, а энергии адсорбции в 1.3–1.5 раза превышают величины, установленные для немодифицированных волокон.

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродные волокна, модифицирование поверхности, аминогруппы, адсорбция меди.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время углеродные сорбенты широко используются в технологических процессах адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования газов и жидкостей [1–4]. Эти материалы характеризуются высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, термической устойчивостью и сравнительно невысокой стоимостью. В отличие от минеральных сорбентов углеродные материалы сохраняют сорбционные свойства в условиях значительной влажности, а в водных растворах стабильно работают в широком интервале pH [5–8].

Углеродные волокна (УВ), получаемые при карбонизации и активации полимерных волокон, имеют значительную доступную поверхность и могут применяться при изготовлении фильтров различной формы с высокой механической прочностью и малым сопротивлением потоку. Для придания УВ специфических адсорбционных свойств в их поверхностный слой

вводят Hal-, N- и S-содержащие функциональные группы [9–13]. Такое модифицирование существенно изменяет свойства поверхности волокон, влияет не только на кислотно-основные характеристики, но и обеспечивает необходимые ионные, донорно-акцепторные и другие взаимодействия сорбента с различными веществами, в том числе с ионами металлов.

Цель данной работы — изучение адсорбционных свойств углеродного волокна, модифицированного аминогруппами, по отношению к Cu^{2+} -ионам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходным материалом было промышленное активированное углеродное волокно Бусофит (Бус), получаемое при карбонизации и активации технической вискозной нити (ОАО Светлогорск-Химволокно, Беларусь). Удельная поверхность и суммарный объем пор для него составляют: $S_{\text{БЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.63 \text{ см}^3/\text{г}$.

Для введения аминогрупп в поверхность

© Л.Н.Грищенко, А.В.Вакалюк, Т.Н.Безуглая, В.З.Радкевич, А.В.Мисчанчук, В.Е.Динок, 2018

тний слой углеродного волокна использовали предварительное бромирование как эффективный способ для функционализации поверхности N- и S-содержащими группами [14]. УВ бромировали жидким бромом на протяжении 1 ч, затем обрабатывали 10 %-м раствором оксалата калия для удаления физсорбированного брома и тщательно промывали дистиллированной водой. Образцы сушили при 120 °С. Аминирование выполняли при 100 °С на протяжении 24 ч, применяя спиртовые растворы аминов — этилендиамин (En), диэтиламин (Et₂N), моноэтаноламин (MEA) и сульфоланилэтилендиамин (SuEn) [15]. Полученные образцы обозначены как Бус/Br₂/En, Бус/Br₂/Et₂N, Бус/Br₂/MEA и Бус/Br₂/SuEn соответственно.

Элементный анализ образцов проводили на приборе VARIO MICRO CHNS (Германия). Удельную поверхность и сорбционный объем пор определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием порозиметра Tri-Star Micromeritics C10900A.

Адсорбцию ионов меди (II) из водных растворов углеродными волокнами исследовали спектрофотометрически с помощью UV-Vis спектрофотометра Varian Cary 50 Scan. Предварительно высушенные и взвешенные образцы (50 мг) УВ заливали растворами нитрата меди (20 мл) различной концентрации ($7 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и встряхивали при 25 °С в течение 24 ч. Затем растворы фильтровали и использовали фильтрат и исходные растворы нитрата меди для купризонного метода определения меди в растворах [16]. Во всех экспериментах максимум поглощения растворов регистрировался при 600 нм, что полностью согласуется с литературными данными [16, 17].

Мерой адсорбционной эффективности волокна выступала степень извлечения меди (χ), которую рассчитывали согласно формуле:

$$\chi = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100, \quad (1)$$

где C_0 и C_e — исходная и равновесная концентрации, моль/л Cu^{2+} -ионов соответственно.

Равновесную адсорбцию меди (a) определяли по уравнению:

$$a = [(C_0 - C_e) \cdot V] / m, \quad (2)$$

где V — объем раствора, л, взятого для адсорбции; m — масса образца УВ, г.

Адсорбционные свойства модифицированных УВ были проанализированы с помощью уравнений Ленгмюра (3) и Дубинина–Радushkevicha (4):

$$a = a_m KC / (1 + KC), \quad (3)$$

где a_m — максимальная адсорбция меди (II); K — константа адсорбционного равновесия,

$$\log a = \log a_{\text{micro}} - K_{DR} (\log(C_m / C_e))^2, \quad (4)$$

где a_{micro} — максимальная адсорбция меди (II) в микропорах; E_{DR} — энергия адсорбции; C_m — максимальная концентрация меди (II) в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Аминирование углеродного волокна Бусофит приводит к уменьшению удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и сорбционного объема пор (V_S) (табл. 1). Наибольший эффект наблюдается для Бус/Br₂/SuEn, для которого значение $S_{\text{ВЕТ}}$ уменьшается на ~65 %, а V_S — на ~62 %, что может быть связано с блокированием пор при присоединении больших остатков SuEn. Уменьшение значений этих величин для остальных аминированных образцов несколько менее существенно (~40 %).

Аминогруппы поверхностного слоя модифицированных волокон ковалентно связаны с поверхностью, их разложение наблюдается в температурном интервале 170–460 °С [15]. Используемая в работе методика аминирования

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные свойства и элементный состав углеродного волокна, модифицированного аминами

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	Содержание элементов, % мас.					c_N^* , ммоль/г
			С	Н	С	Н	О	
Бус	1380	0.63	93.7	0.7	0.2	0.4	5.0	—
Бус/Br ₂ /En	830	0.38	84.7	1.6	0.1	5.1	7.6	0.87
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	880	0.41	87.8	1.5	0.2	2.9	7.6	0.62
Бус/Br ₂ /MEA	790	0.37	86.1	1.6	0.2	3.1	9.0	0.95
Бус/Br ₂ /SuEn	480	0.24	76.3	2.1	5.1	4.2	12.3	0.66

* Определено в работе [15].

обеспечивает формирование 0.66–0.95 ммоль/г аминогрупп при полном отсутствии брома в поверхностном слое. Согласно результатам элементного анализа (табл. 1), по содержанию азота образцы, модифицированные аминами, можно разместить в следующий ряд: Бус/Br₂/En > Бус/Br₂/SuEn > Бус/Br₂/MEA > Бус/Br₂/Et₂N. Для образцов, модифицированных En и SuEn, наблюдается наибольшая концентрация азота, поскольку данные амины содержат в своей структуре два атома азота. В аминированных образцах содержание кислорода в 1.5–2.5 раза выше, чем в исходном УВ, что объясняется частичным гидролизом брома при его реакции с аминами. Продуктом гидролиза брома являются фенольные группы.

На рис. 1 приведены зависимости степени извлечения ионов меди (II) от исходной концентрации в растворе для немодифицированного и аминированных волокон. Для образца Бус/Br₂/MEA величина χ имеет наибольшие значения во всем исследованном интервале концентраций ($7 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), что может объясняться высокой доступностью адсорбционного центра и образованием более устойчивых поверхностных комплексов в результате координации катионов меди с участием азота и кислорода, входящих в состав моноэтаноламина. Для Бус/Br₂/SuEn χ принимает минимальные значения, что может быть связано со стерическими затруднениями и меньшей доступностью аминогрупп в случае аминов, содержащих большие органические остатки.

Исследованные образцы по степени извлечения ионов меди (II) можно разместить в ряд: Бус/Br₂/MEA > Бус/Br₂/En > Бус/Br₂/Et₂N > Бус > Бус/Br₂/SuEn. Таким образом, адсорбционная эффективность аминированных образцов в основном определяется наличием доступных аминогрупп, образующих устойчивые поверхностные комплексы с катионами меди.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции меди на образцах Бус, Бус/Br₂/Et₂N, Бус/Br₂/En и Бус/Br₂/MEA. Данные изотермы относятся к I типу, который характерен для хемосорбции (сильной адсорбции), или для адсорбции на микропористых адсорбентах. Изотермы были обработаны в координатах линейри-

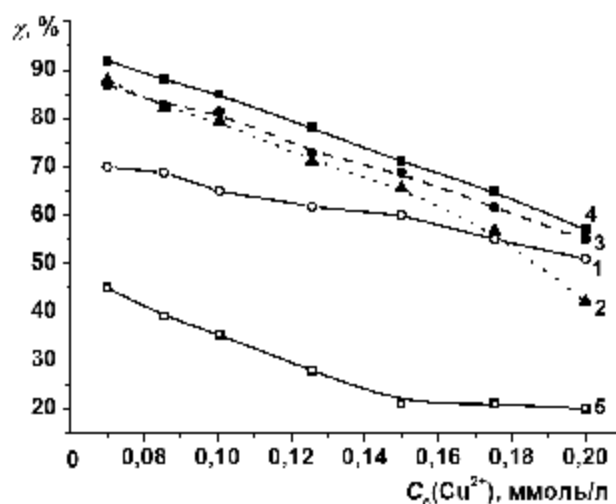


Рис. 1. Зависимость степени извлечения от исходной концентрации ионов меди (II) для аминированных образцов Бусофита: 1 — исходный Бусофит; 2 — Бус/Br₂/Et₂N; 3 — Бус/Br₂/En; 4 — Бус/Br₂/MEA; 5 — Бус/Br₂/SuEn.

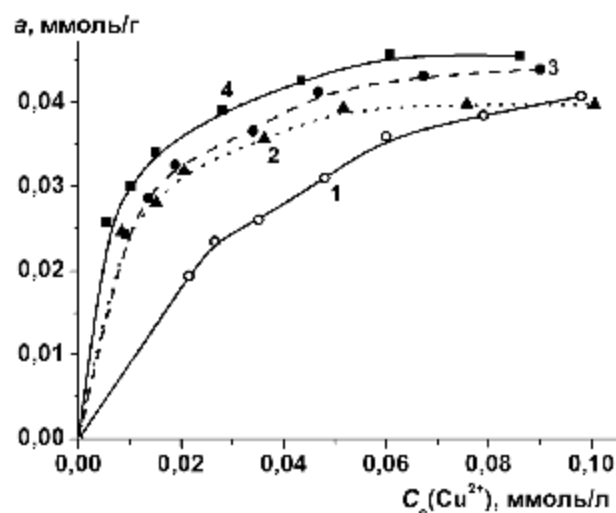


Рис. 2. Изотермы адсорбции меди (II) для аминированных образцов Бусофита: 1 — исходный Бусофит; 2 — Бус/Br₂/Et₂N; 3 — Бус/Br₂/En; 4 — Бус/Br₂/MEA.

зованных форм уравнения Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича. Выбранные модели являются оптимальными в описании адсорбции ионов меди (II) на аминированных образцах углеродного волокна, о чем свидетельствуют малые относительные ошибки в определенных параметрах уравнений (3) и (4) (табл. 2).

Хорошее соответствие экспериментальных данных уравнению Ленгмюра указывает

Таблица 2

Результаты обработки изотерм адсорбции ионов меди (II) на аминированных образцах Бусофита с помощью уравнений Ленгмюра (3) и Дубинина–Радускевича (4)

Образец	Уравнение (3)		Уравнение (4)	
	$a_m \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-3}$ л/моль	$a_{micro} \cdot 10^4$, моль/г	E_{DR} , кДж/моль
Бус	5.9 ± 0.2	24 ± 1	8.5 ± 0.9	16.1 ± 0.5
Бус/Br ₂ /Еп	4.89 ± 0.07	105 ± 6	2.3 ± 0.2	22.4 ± 0.7
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	4.29 ± 0.07	147 ± 6	1.6 ± 0.1	24.4 ± 0.6
Бус/Br ₂ /МЕА	4.92 ± 0.08	160 ± 5	1.7 ± 0.1	25.4 ± 0.3

на энергетическую однородность адсорбционных центров, которыми выступают поверхностные аминогруппы модифицированного волокна. Как видно из приведенных результатов, аминированные образцы характеризуются довольно низким значением величины a_m ($4\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ моль/г), что объясняется меньшей, по сравнению с исходным Бусофитом, удельной поверхностью. Низкие значения a_m также могут быть связаны с небольшим исследованным концентрационным интервалом и неравномерным покрытием поверхности аминогруппами. В случае близкого расположения аминогрупп наиболее вероятна “эквивалентная” схема адсорбции, то есть ион меди (II) взаимодействует с двумя аминогруппами. Если же аминогруппы являются изолированными, то выгодна “эквимольная” схема и каждая аминогруппа будет взаимодействовать с ионом меди (II) (возможно, с ионом CuOH^+).

Аминированные образцы по сравнению с исходным Бусофитом характеризуются в 4–6 раз большими значениями константы адсорбции K , что свидетельствует о более сильном связывании меди (II) в поверхностном слое при участии аминогрупп. Значительное увеличение величины K для аминированных образцов может объясняться “эквивалентной” схемой адсорбции ионов меди (II).

Соответствие экспериментальных данных уравнению Дубинина–Радускевича позволяет сделать вывод, что адсорбция ионов меди (II) на модифицированных образцах протекает с участием микропор. Оцененное максимальное

количество меди, которое может быть адсорбировано (a_{micro}), зависит и от величины удельной поверхности, и от наличия функциональных поверхностных групп. Присутствие аминогрупп приводит к увеличению энергии адсорбции ионов меди (II) в 1.3–1.5 раза по сравнению с исходным образцом. Согласно полученным данным, наличие аминогрупп в поверхностном слое является определяющим фактором для эффективного извлечения небольших концентраций ионов меди (II) из растворов.

ВЫВОДЫ. Изучена адсорбция ионов меди (II) образцами активированного углеродного волокна Бусофит, модифицированного аминогруппами. Полученные изотермы адсорбции хорошо описываются моделями Ленгмюра и Дубинина–Радускевича. По своей адсорбционной способности аминированные образцы можно разместить в следующий ряд: Бус/Br₂/МЕА > Бус/Br₂/Еп > Бус/Br₂/Et₂N > Бус/Br₂/СуЕп. Наибольшая степень извлечения меди (II) наблюдается для образца Бусофита, модифицированного моноэтиламинами, несмотря на меньшую по сравнению с образцами Бус/Br₂/Еп и Бус/Br₂/Et₂N удельную поверхность. Установлено, что основным фактором, определяющим адсорбционную способность модифицированных образцов волокна, является наличие аминогрупп, которые образуют устойчивые поверхностные комплексы с катионами меди.

АДСОРБЦІЯ МІДІ (II) НА АКТИВОВАНОМУ ВУГЛЕЦЕВОМУ ВОЛОКНІ, МОДИФІКОВАНОМУ АМІНОГРУПАМИ

Л.М.Грищенко^{1*}, А.В.Вакалюк¹, Т.М.Безугла¹, В.З.Радкевич², О.В.Місчанчук³, В.Є.Діюк¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Владимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, вул. Сурганова, 13, Мінськ, 220072, Білорусь

³ Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03680, Україна

* e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Вивчено адсорбцію іонів міді (II) на активова-

ному вуглецевому волокну, модифікованому етилендіаміном, діетиламіном, моноетаноламіном, сульфоланілетилендіаміном. Показано, що модифіковані волокна є ефективними адсорбентами, ступінь вилучення іонів міді (II) з низькоконцентрованих розчинів досягає 80–90 %. Отримані ізотерми адсорбції добре описуються моделями Ленгмюра і Дубініна–Радушкевича, що дозволяє зробити висновок про енергетичну однорідність поверхневого шару модифікованих зразків і про участь мікропор в адсорбції. Константи адсорбційної рівноваги в 4–6 раз, а енергії адсорбції в 1.3–1.5 рази перевищують величини, встановлені для немодифікованих волокон.

К л ю ч о в і с л о в а: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, аміногрупи, адсорбція міді.

ADSORPTION OF COPPER (II) ON ACTIVATED CARBON FIBER, MODIFIED WITH AMINOGROUPS

L.M.Grishchenko^{1*}, A.V.Vakaliuk¹, T.M.Bezugla¹, V.Z.Radkevich², O.V.Mischanchuk³, V.E.Diyuk¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² Institute of Physical-Organic Chemistry National Academy of Science of Belarus, 13 Surganov Str., Minsk, 220072, Belarus

³ Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Adsorption of copper (II) ions on an activated carbon fiber modified with ethylenediamine, diethylamine, monoethanolamine, sulfolanylethylenediamine was studied. It is shown that the modified fibers are effective adsorbents, the degree of extraction of copper (II) ions from low-concentration solutions reaches 80–90 %. The obtained adsorption isotherms are well described by the models of Langmuir and Dubinin–Radushkevich, which allows us to conclude that the surface layer of the modified samples is homogeneous and that micropores participate in adsorption. The adsorption equilibrium constants are 4–6 times, and the adsorption energies are 1.3–1.5 times higher than the values established for unmodified fibers.

K e y w o r d s: carbon fibers, surface modification, amino groups, copper adsorption.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дадашева М.Н., Абдулагатова И.М. Сверхкритическая экстракция в процессах добычи и переработки нефти, газа и каменного угля // Химия и технология топлив и масел. -1993. -№ 5. -С. 31–36.

2. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. -М.: Изд-во Московского гос. горного ун-та, 2003.
3. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Монография, 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1984.
4. Очистка технологических газов / Под ред. Семенов Т.А. и Лейтеса И.Л. -М.: Химия, 1997.
5. Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N. Preparation, characterization of activated carbons from terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from waste water // Industrial & Chemistry Research. -2005. -44, № 11. -P. 4128–4138.
6. Aggarwal D., Goyal M., Bansal R.C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution // Carbon. -1999. -37. -P. 1989–1997.
7. Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries // Water Res. -2004. -38. -P. 2043–2052.
8. Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres // Carbon. -2003. -41. -P. 1925–1932.
9. Morris E.A., Kirk D.W., Jia C.Q. Roles of sulfuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulfur impregnated activated carbon // Environ Sci Technol. -2012. -46. -P. 7905–7912.
10. Perez-Cadenas A.F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons // Carbon. -2003. -41. -P. 473–478.
11. Feng W., Borguet E., Vidic R.D. Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal – I: Effect of temperature and sulfurization protocol // Ibid. -2006. -44. -P. 2990–2997.
12. Guo J., Luo Y., Lua A.C. et al. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palmshell // Ibid. -2007. -45. -P. 330–336.
13. Paraknowitsch J.P., Zhang Y., Wienert B., Thomas A. Nitrogen and phosphorus co-doped carbons with tunable enhanced surface are aspromoted by the doping additives // Chem. Commun. -2013. -49. -P. 1208–1210.
14. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M. et al. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // Cat. Commun. -2012. -27. -P. 33–37.
15. Грищенко Л.Н., Безуглая Т.Н., Вакалюк А.В. и др. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна Вг- и N-содержащими функциональными группами // Укр. хим. журн. -2015. -81, № 8. -С. 85–90.

16. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях. -М.: Бинном, 2007.
17. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. -М.: Металлургия, 1984.

REFERENCES

1. Dadasheva M.N., Abdulagatova I.M. Supercritical extraction in the processes of extraction and processing of oil, gas and coal. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 1993. 5: 31.
2. Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. *Theoretical foundations of coal chemistry*. (Moscow: Publishing house of the Moscow State Mining University, 2003). [in Russian].
3. Keltsev N.Y. *Basics of adsorption technique*. Monograph/2nd edition, revised and enlarged. (Moscow: Chemistry, 1984). [in Russian].
4. Semenova T.A., Leites I.L. (Eds.) *Cleaning of process gases*. (Moscow: Chemistry, 1997). [in Russian].
5. Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N. Preparation, characterization of activated carbons from terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from waste water. *Industrial & Chemistry Research*. 2005. 44 (11): 4128.
6. Aggarwal D., Goyal M., Bansal R.C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon*. 1999. 37: 1989.
7. Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res*. 2004. 38: 2043.
8. Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres. *Carbon*. 2003. 41: 1925.
9. Morris E.A., Kirk D.W., Jia C.Q. Roles of sulfuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulfur impregnated activated carbon. *Environ Sci Technol*. 2012. 46: 7905.
10. Perez-Cadenas A.F., Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon*. 2003. 41: 473.
11. Feng W., Borguet E., Vidic R.D. Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal – I: Effect of temperature and sulfurization protocol. *Carbon*. 2006. 44: 2990.
12. Guo J., Luo Y., Lua A.C., Chi R., Chen Y., Bao X. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palms shell. *Carbon*. 2007. 45: 330.
13. Paraknowitsch J.P., Zhang Y., Wienert B., Thomas A. Nitrogen and phosphorus co-doped carbons with tunable enhanced surface are as promoted by the doping additives. *Chem. Commun*. 2013. 49: 1208.
14. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Cat. Commun*. 2012. 27: 33.
15. Grishchenko L.N., Bezuglaya T.N., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Mischanchuk B.G., Diyuk V.E., Ishchenko E.V. Functionalization of the surface layer of carbon fibers with Br- and N-containing functional groups. *Ukr. Chem. J*. 2015. 81 (8): 85.
16. Marchenko Z., Baltshchzhak M. *Methods of spectrophotometry in UV and visible regions*. (Moscow: Binom, 2007). [in Russian].
17. Korostelev P.P. *Photometric and complexometric analysis in metallurgy*. (Moscow: Metallurgy, 1984). [in Russian].

Поступила 15.12.2017

УДК 544.47+544.723

В.Є.Діюк^{1*}, О.М.Задерко¹, А.В.Місчанчук²

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ФОСФОРИЛЬОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПАНОЛУ

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

²Інститут хімії поверхні імені О.О.Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

* e-mail: vdnyuk@gmail.com

Фосфорилюванням активованого вугілля в температурному інтервалі 500–800 °С одержано кислотно-основні каталізатори, які містять у поверхневому шарі до 1 ммоль/г фосфатних груп. Вивчено термодесорбційні та хімічні властивості поверхневого шару каталізаторів і показано, що оптимальною температурою фосфорилювання є 700 °С, незалежно від часу обробки. Досліджено дегідратацію ізопропанолу на фосфоровмісних каталізаторах і встановлено, що в температурному інтервалі 130–250 °С відбувається селективне перетворення ізопропанолу в пропілен. Температура 100 %-ї конверсії ізопропанолу для найбільш активних зразків складає 170–180 °С. Активність одержаних каталізаторів визначається загальною концентрацією фосforo- та кисневмісних кислотних поверхневих груп.

К л ю ч о в і с л о в а: активоване вугілля, фосфорилювання, модифікування поверхні, дегідратація ізопропанолу, термодесорбція.

ВСТУП. Ненасичені вуглеводні, такі як етилен, пропілен та інші, є важливими сполуками для хімічної промисловості і на даний час одержуються високотемпературним крекінгом нафти. Каталітична дегідратація спиртів є перспективним методом одержання ненасичених вуглеводнів, оскільки перебігає за значно нижчих температур з високими виходами цільових продуктів. Впровадженню цього процесу, як альтернативи переробки нафти, сприяє значний розвиток біотехнології [1], який забезпечує отримання спиртів з поновлюваних джерел шляхом ферментації природних вуглеводів (рослинна біомаса, лігноцелюлозні відходи і залишки цукрової промисловості) [2, 3].

Зручними каталізаторами процесів дегідратації спиртів є активовані вуглецеві матеріали (ВМ), кислотність яких визначається карбоксильними групами, і може бути суттєво збільшена формуванням шару сульфонатних або фосфатних груп [4–6]. Фосфатні групи, на відміну від сульфонатних і карбоксильних, мають дуже високу термічну стійкість [7, 8] та мо-

жуть бути введені як на стадії одержання матеріалу, при хімічній активації різної сировини, так і фосфорилюванням вже готового ВМ. Основною особливістю модифікування під час хімічної активації є тісний зв'язок параметрів поруватої структури ВМ з концентрацією введеного фосфору (до 10 % мас.) [9, 10]. При хімічній активації можливе не лише формування кислотних фосфатних груп, а й включення фосфору у вуглецеву матрицю, утворення фосфонатів та інших продуктів відновлення фосфору [11]. Фосфорилювання вже готових ВМ відрізняється високою селективністю утворення фосфатних груп із збереженням поруватої структури вуглецевого матеріалу.

Метою даної роботи є вивчення процесу модифікування ВМ фосфорною кислотою та дослідження каталітичної активності отриманих зразків у реакції дегідратації ізопропанолу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для приготування каталізаторів використовували активоване вугілля марки СКН з питомою поверхнею $S_{\text{ВЕТ}}=1300 \text{ м}^2/\text{г}$ та сорбційним об'ємом

© В.Є.Діюк, О.М.Задерко, А.В.Місчанчук, 2018

$V_s = 1.09 \text{ см}^3/\text{г}$. Каталізатори готували просочуванням СКН (0.5 г) 0.8 мл 85 % фосфорної кислоти. Після просочування зразки піддавали термічній обробці при температурах $T_{\text{ТО}}$ 500, 600, 700 та 800 °С. Було одержано три серії зразків: для серії I час просочування складав 4 год, час термообробки 1 год, для серії II — 24 і 1 год, для серії III — 24 і 2 год відповідно. Зразки I, II і III серій позначені як СКН(I)- $T_{\text{ТО}}$, СКН(II)- $T_{\text{ТО}}$ та СКН(III)- $T_{\text{ТО}}$. Вміст фосфору в зразках визначали гравіметричним методом. Наважку (0.3 г) вугілля переводили в розчинний стан сплавлянням з сумішшю NaOH–NaNO₂. Отриманий розплав розчиняли у воді, додавали розчин HNO₃ до pH 1–2, потім 10 мл 25 %-го NH₄NO₃ і 10 мл 10 %-го водного розчину молібдату амонію при ретельному перемішуванні і температурі 50 °С. Жовтий осад гідрату фосфомолібдату амонію, що випадав, відфільтровували, промивали розчином NH₄NO₃ водою, висушували до постійної маси при температурі 100–120 °С і зважували. Концентрацію газоподібних CO₂ і CO, які є продуктами розкладання поверхневих функціональних груп, визначали методом ТПДІЧ (термопрограмована десорбція з ІЧ-реєстрацією продуктів) при нагріванні зразків в аргоні зі швидкістю 10 °С/хв. [5]. Продукти розкладання поверхневого шару вихідного та фосфорильованих зразків визначали методом ТПДМС (термопрограмована десорбція з МС реєстрацією продуктів). Концентрацію функціональних груп кислотної природи (C_A) на поверхні каталізаторів визначали титруванням за методом Бьоме [12]. Реакцію газофазної дегідратації ізопропанолу (ДІ) вивчали в проточній каталітичній установці з ІЧ-спектрометричним визначенням компонентів. Газ-носіє аргон (загальний потік 45 см³/хв) насичували паром ізопропанолу (концентрація спирту в потоці $1.22 \cdot 10^{-3}$ моль/л) та подавали в реактор; маса каталізатора складала 0.1 г. Мірою каталітичної активності виступали температури, за яких спостерігаються 50 %-ві ($t_{50\%}$) та 100 %-ві ($t_{100\%}$) перетворення ізопропанолу в пропілен.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1, а наведено частини ТПДМС спектрів для вихідного СКН. Продуктами розкладання поверх-

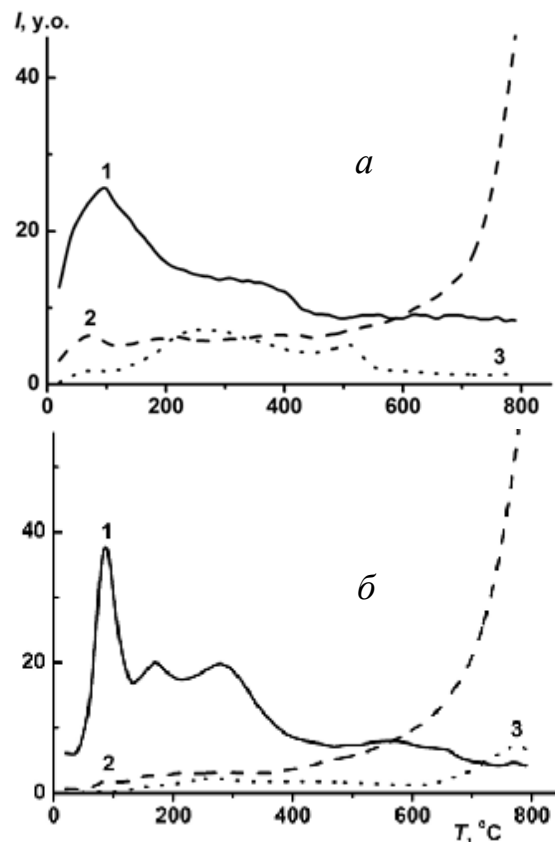


Рис. 1. Частини ТПДМС спектрів для зразків: а — СКН, б — СКН(I)-700.

невого шару СКН є H₂O, CO і CO₂. Виділення води спостерігається в температурному інтервалі 30–800 °С і включає десорбцію її фізсорбованої форми та утворення води в результаті розкладання кисневмісних поверхневих груп. На поверхні СКН присутня невелика кількість карбоксильних, ангідридних та лактонних груп, про що свідчить незначне виділення CO₂ і CO у температурному інтервалі 200–600 °С. Найбільш інтенсивним є виділення CO в температурному інтервалі 600–800 °С, що пояснюється розкладанням фенольних поверхневих груп. Одержані методом ТПДІЧ концентрації CO та CO₂ вказують на наявність у поверхневому шарі СКН, в основному, фенольних груп. Ці результати узгоджуються з концентрацією кислотних груп (C_A), яка була визначена титриметричним методом (таблиця). Отже, СКН містить невелику кількість поверхневих груп, серед яких переважають фенольні групи (СО-цен-

Хімічні, термодесорбційні та каталітичні властивості фосфорильованого СКН

Зразок	C_P	C_{CO}	C_A	$t_{50\%}$	$t_{100\%}$	E_a , кДж/моль
	ммоль/г			°C		
I серія зразків						
СКН	0	0.85*	0.61	365**	—	—
СКН(I)-500	0.21	0.39	0.31	237	280	130
СКН(I)-600	0.62	1.11	1.12	200	226	117
СКН(I)-700	0.79	1.32	1.37	181	207	103
СКН(I)-800	0.56	0.32	0.74	209	248	136
II серія зразків						
СКН(II)-500	0.23	0.36	0.42	232	273	190
СКН(II)-600	0.66	1.36	1.29	194	218	122
СКН(II)-700	1.04	1.50	1.71	170	194	93
СКН(II)-800	0.68	0.40	0.87	211	247	155
III серія зразків						
СКН(III)-500	0.32	0.50	0.56	222	261	258
СКН(III)-600	0.52	0.96	0.97	206	237	187
СКН(III)-700	0.59	1.43	1.22	191	217	112
СКН(III)-800	0.34	0.14	0.40	236	—	186

* З поверхні зразка виділяється ще 0.13 ммоль/г CO_2 ;
 ** ступень перетворення складає 19 %.

три), тому фосфорилування може бути достатньо ефективним при температурах 600–800 °C, оскільки в цих умовах перебігатиме розкладання фенольних груп і в реакцію будуть залучатися додаткові активні центри поверхні. Проведення фосфорилування за температур, вищих за 800 °C, супроводжуватиметься як інтенсивним випаровуванням фосфорної кислоти і оксиду фосфору, так і окисно-відновними реакціями, з утворенням фосфонатів та елементарного фосфору, що є небажаним.

Ефективність фосфорилування та зміни у функціональному покритті СКН визначали із застосуванням елементарного аналізу на вміст фосфору, методів ТПДІЧ, ТПДМС і титруванням за методом Бьома. Результати дослідження зразків I серії (час просочування СКН фосфорною кислотою 4 год, час фосфорилування 1 год) наведено в таблиці. Як видно, високотемпературне фосфорилування приводить до введення в поверхневий шар СКН до 0.7 ммоль/г

фосфору. Максимальна концентрація фосфору (C_p) спостерігається для зразка, одержаного при 700 °C. Основними продуктами розкладання поверхневого шару фосфорильованого СКН (рис. 1, б) є вода та оксиди вуглецю. Значне виділення води в температурному інтервалі 150–400 °C може пояснюватися її відщепленням від фосфатних груп з утворенням поліфосфорних кислот. Виділення CO_2 з поверхні фосфорильованих зразків спостерігається лише у слідових кількостях, що вказує на практично повне видалення з поверхні карбоксильних, ангідридних та лактонних груп. На поверхні залишаються лише фенольні групи, про що свідчить значне виділення CO за високих (>600 °C) температур. Величина C_A суттєво переважає C_p , що обумовлено наявністю фенольних та інших кисневмісних груп кислотної природи на поверхні фосфорильованих зразків.

На рис. 2 наведені залежності виходу пропілену від температури на зразках I серії. Видно, що всі зразки мають значну каталітичну активність і забезпечують повне перетворення ізопропанолу в пропілен. Особливістю температурних залежностей швидкості ДІ для фосфорильованого СКН є стрімке збільшення ступеня перетворення при зростанні температури. Збільшення виходу пропілену від 10 до 90 % спостерігається при рості температури лише на 30 °C.

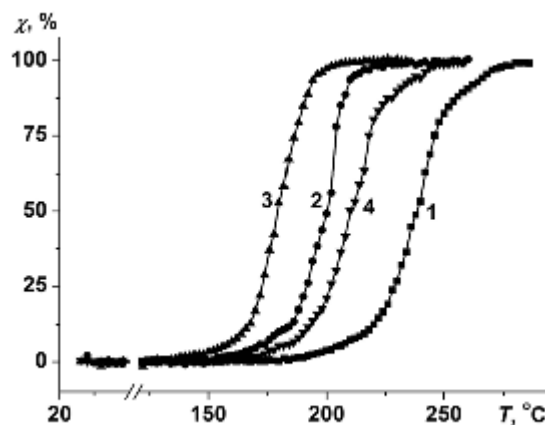


Рис. 2. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу для зразків I серії: 1 — СКН(I)-500; 2 — СКН(I)-600; 3 — СКН(I)-700; 4 — СКН(I)-800.

Досить крутий хід залежностей при великих виходах пропілену свідчить про доступність більшості активних центрів. Активність зразків І серії дуже сильно змінюється в залежності від температури фосфорилування (рис. 2). $t_{50\%}$ є високою для зразка СКН(І)-500, що пов'язано із недостатньою реакційною здатністю вуглецевої матриці щодо приєднання фосфорної кислоти за цих температур та відсутністю значної кількості функціональних кисневмісних груп, які можуть виступати реакційними центрами взаємодії з фосфорною кислотою. Каталітична активність є найвищою для зразка СКН(І)-700 (найнижча $t_{50\%}$), що ми пов'язуємо з найбільшим вмістом фосфору в цьому зразку. $t_{50\%}$ для СКН(І)-700 складає 181 °С, що є кращим показником, у порівнянні з одержаними в роботі [8]. Знайдена оптимальна температура прищеплення фосфору (700 °С) обумовлена значною швидкістю взаємодії фосфорної кислоти з вуглецевою матрицею та інтенсивною деструкцією фенольних груп за цієї температури. При подальшому зростанні температури помітним стає процес десорбції фосфору з поверхні і каталітична активність зразка СКН(І)-800 зменшується порівняно з СКН(І)-700.

Вміст фосфору в зразках ІІ серії (час просочування СКН фосфорною кислотою 24 год, час фосфорилування 1 год) є більшим, порівняно з І серією, і досягає 1 ммоль/г (таблиця). Зразки ІІ серії містять більшу кількість поверхневих кисневмісних груп та мають вищу каталітичну активність у реакції ДІ. Найвищу активність, так само, як і для зразків І серії, має зразок, фосфорильований при 700 °С. Для нього $t_{50\%}$ є меншою на 9 °С, а $t_{100\%}$ на 13 °С, порівняно з СКН(І)-700. Отже, збільшення часу просочування до 24 год позитивно позначається на ефективності фосфорилування та каталітичній активності отриманих зразків.

При одержанні зразків ІІІ серії було збільшено час фосфорилування до двох годин. З даних таблиці видно, що збільшення часу фосфорилування призводить до зменшення вмісту фосфору та кисневмісних функціональних груп в зразках, що негативно позначається на каталітичній активності зразків даної серії. Імовірно, за більшого часу витримки значна час-

тина фосфорної кислоти десорбується або реагує з поверхнею з утворенням елементного фосфору, чи вбудовується у вуглецеву матрицю. Величини $t_{50\%}$ і $t_{100\%}$ для зразків ІІІ серії є більшими на 20–25 °С, порівняно зі зразками ІІ серії. Виключенням є зразок СКН(ІІІ)-500, який показав активність вищу, порівняно з СКН(ІІ)-500. Цей факт можна пояснити позитивним впливом більшого часу обробки за низьких температур.

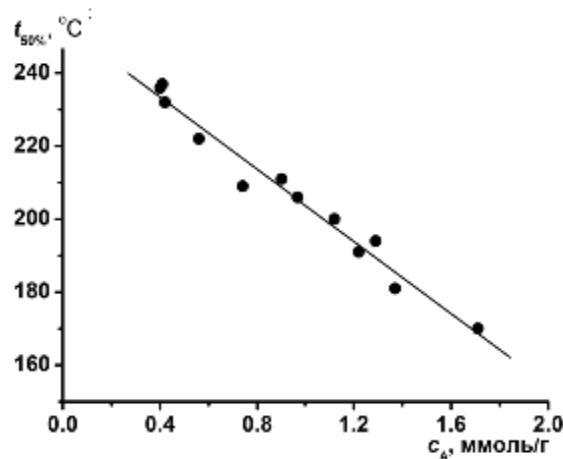


Рис. 3. Залежність $t_{50\%}$ від загальної концентрації кислотних груп на поверхні фосфорильованих зразків І–ІІІ серій.

Для всіх зразків спостерігається досить чітка відповідність між ефективною енергією активації (E_a), визначеної з початкової ділянки кінетичної кривої, та каталітичною активністю. Для найменш активних зразків, з невеликим вмістом фосфору, ефективна енергія активації реакції ДІ складає 150–200 кДж/моль. Найактивніші зразки характеризуються суттєво меншими значеннями ефективною енергії активації (93–112 кДж/моль), що можна пояснити легшим перебігом реакції за узгодженим механізмом [13]. Цей механізм передбачає взаємодію реагенту з декількома поверхневими групами, в результаті чого суттєво полегшується проходження реакції. Деяким підтвердженням можливості реалізації узгодженого механізму є знайдена кореляція між каталітичною активністю та загальною концентрацією кислотних поверхневих груп (рис. 3). Отже, каталітична активність залежить не лише від вмісту фосфору

в зразках, важливою є наявність інших функціональних груп, які можуть виступати центрами адсорбції спирту та прискорювати реакцію дегідратації ізопропанолу.

ВИСНОВКИ. Проведено модифікування поверхні активованого вугілля СКН фосфорною кислотою в температурному інтервалі 500–800 °С та показано, що цей метод фосфорилування є ефективним і приводить до введення в поверхневий шар СКН до 1 ммоль/г фосфору. Незалежно від часу просочення та часу обробки СКН найбільшу каталітичну активність мають зразки, для яких температура фосфорилування складає 700 °С. Показано, що фосфорильовані зразки СКН мають високу каталітичну активність у реакції дегідратації ізопропанолу до пропілену. Повне перетворення ізопропанолу на найбільш активних зразках спостерігається при $T < 200$ °С. Встановлено, що каталітична активність фосфоровмісного СКН зростає зі збільшенням загальної концентрації кислотних поверхневих груп.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА

В.Е.Діюк¹, А.Н.Задерко¹, А.В.Місчанчук²

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

²Институт химии поверхности имени А.А.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

* e-mail: vdiuk@gmail.com

Фосфорилированием активированного угля в температурном интервале 500–800 °С получены кислотно-основные катализаторы, которые содержат в поверхностном слое до 1 ммоль/г фосфатных групп. Изучены термодесорбционные и химические свойства поверхностного слоя полученных катализаторов и показано, что оптимальной температурой фосфорилирования является 700 °С, независимо от времени обработки. Изучена реакция дегидратации изопропанол на фосфорсодержащих катализаторах и установлено, что в температурном интервале 130–250 °С происходит селективное превращение изопропанол в пропилен. Температура 100 % конверсии изопропанол для наиболее активных образцов составляет 170–180 °С. Показано, что каталитическая активность фос-

форилированного активированного угля определяется общей концентрацией фосфор- и кислородсодержащих кислотных функциональных групп.

Ключевые слова: активированный уголь, фосфорилирование, модифицирование поверхности, дегидратация изопропанол, термодесорбция.

CATALYTIC ACTIVITY OF PHOSPHORYLATED ACTIVATED CARBON IN THE REACTION OF ISOPROPANOL DEHYDRATION

V.E.Diyuk^{1*}, A.N.Zaderko¹, A.V.Mischanchuk²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences, 17 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine

* e-mail: vdiuk@gmail.com

By phosphorylation of activated carbon in the temperature range, 500–800 °С was obtained acid-base catalysts, which contain up to 1 mmol/g phosphate groups in the surface layer. Thermodesorption and chemical properties of the surface layer of the obtained catalysts were studied and it was shown that the optimum phosphorylation temperature is 700 °С, without of the processing time dependency. The dehydration reaction of isopropanol over phosphorus-containing catalysts was studied and it was established that selective conversion of isopropanol to propylene is carried out in the temperature range of 130–250 °С. The temperature of 100 % conversion of isopropanol for the most active samples is 170–180 °С. It was shown that the catalytic activity of phosphorylated activated carbon is determined by the total concentration of phosphorus- and oxygen-containing acid functional groups.

Keywords: activated carbon, phosphorylation, surface modification, dehydration of isopropanol, thermal desorption.

ЛІТЕРАТУРА

1. Harzevili F.D., Chen H. Microbial Biotechnology: Progress and Trends. -Boca Raton: CRC Press, 2014.
2. Bulkowska K., Gusiati Z., Klimiuk E. et al. Biomass for Biofuels. -London: CRC Press, 2016.
3. Balat M., Balat H., Oz C. Progress in bioethanol processing // Prog. Energy Comb. Sci. -2008. -**34**, № 5. -P. 551–573.
4. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al. Biodiesel made with sugar catalyst // Nature. -2005. -**438**. -P. 178–178.

5. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Gryshchenko L.M. et al. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // *Catal. Commun.* -2012. -27. -P. 33–37.
6. Bedia J., Rosas J.M., Vera D. et al. Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts // *Catal. Today.* -2010. -158, № 1–2. -P. 89–96.
7. Bedia J., Barrionuevo R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* -2011. -103, № 3–4. -P. 302–310.
8. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Kinetic study of the decomposition of 2-butanol on carbon-based acid catalyst // *AIChE J.* -2010. -56, № 6. -P. 1557–1568.
9. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties // *Carbon.* -2002. -40, № 9. -P. 1493–1505.
10. Rosas J.M., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons // *Ibid.* -2012. -50, № 4. -P. 1523–1537.
11. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin // *Ibid.* -2005. -43, № 14. -P. 2857–2868.
12. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon.* -1994. -32, № 5. -P. 759–769.
13. Diyuk V.E., Mariychuk R.T., Lisnyak V.V. Functionalization of activated carbon surface with sulfonated styrene as a facile route for solid acid preparation // *Materials Chemistry and Physics.* -2016. -184. -P. 138–145.
3. Balat M., Balat H., Oz C. Progress in bioethanol processing. *Prog. Energy Comb. Sci.* 2008. 34 (5): 551.
4. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K., Hara M. Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature.* 2005. 438: 178.
5. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Gryshchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catal. Commun.* 2012. 27: 33.
6. Bedia J., Rosas J.M., Vera D., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts. *Catal. Today.* 2010. 158 (1–2): 89.
7. Bedia J., Barrionuevo R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. 103 (3–4): 302.
8. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Kinetic study of the decomposition of 2-butanol on carbon-based acid catalyst. *AIChE J.* 2010. 56 (6): 1557.
9. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon.* 2002. 40 (9): 1493.
10. Rosas J.M., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons. *Carbon.* 2012. 50 (4): 1523.
11. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon.* 2005. 43 (14): 2857.
12. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon.* 1994. 32 (5): 759.
13. Diyuk V.E., Mariychuk R.T., Lisnyak V.V. Functionalization of activated carbon surface with sulfonated styrene as a facile route for solid acid preparation. *Materials Chemistry and Physics.* 2016. 184: 138.

REFERENCES

Надійшла 22.12.2017

УДК 543.272.71

Л.П.Олексенко*, Н.П.Максимович, І.П.Матушко, Г.О.Арінархова, Г.І.Сколяр, В.П.Ручко

ВПЛИВ ДОБАВОК ЦЕРІЮ НА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: olexludmil@ukr.net

Синтезовано нанорозмірні сенсорні напівпровідникові матеріали $\text{Ce/SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ з різним вмістом церію, досліджено їх фізико-хімічні властивості та вивчено основні параметри (електричний опір на повітрі та чутливість до водню) сенсорів, створених на основі одержаних наноматеріалів. Показано, що введення оксиду церію до газочутливого шару підвищує чутливість сенсора до водню і забезпечує йому хорошу швидкодію та релаксацію.

К л ю ч о в і с л о в а: нанорозмірний $\text{Ce/SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$, детектування водню, напівпровідникові сенсори.

ВСТУП. На сьогоднішній день широке використання водню в нафтопереробній, хімічній промисловості, в металургії та інших галузях обумовлює необхідність контролю за його потоками у зв'язку з вибухонебезпечністю H_2 . Для цього контролю можна використовувати спеціальні газоаналітичні прилади, основним чутливим елементом яких можуть бути напівпровідникові газові сенсори, зокрема на основі SnO_2 [1–4]. Важливим при їх створенні є збільшення їх чутливості, покращення швидкодії та зниження енергоспоживання. Для зміни властивостей сенсорів (величини електричного опору, чутливості) використовують добавки різної хімічної природи. Зокрема, зміни величини опору сенсора можна досягти введенням у його газочутливий шар добавок Sb та As [4], а підвищення чутливості — введенням каталітично-активних добавок, здатних прискорювати перебіг каталітичних реакцій окиснення за участю газу, що аналізується, на поверхні сенсора [5–7]. З огляду на це, перспективним для збільшення чутливості сенсора є використання в якості добавки оксиду церію CeO_2 завдяки його специфічним властивостям — легкістю переходу кисню між окисненою і відновленою формами церію, великій кисневій ємності та високій рухливості кисню на поверхні [8], що, в свою чер-

гу, обумовлює високу каталітичну активність церійовмісних систем [9–16].

Підвищенню чутливості сенсорів до водню має сприяти також використання газочутливих наноматеріалів, адже збільшення відношення поверхні таких матеріалів до їх об'єму дозволить забезпечити вплив на властивості наноматеріалу саме поверхневих процесів, які відіграють основну роль у формуванні чутливості сенсорів [17–19].

Мета роботи — дослідження впливу добавок церію до нанорозмірних матеріалів на основі діоксиду олова, легованого оксидом стибію, на чутливість адсорбційно-напівпровідникових сенсорів до водню.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нанорозмірний діоксид олова отримували золь-гель методом, розчиняючи $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з додаванням SbCl_3 в етиленгліколі, надлишок якого випаровували при 120°C . Далі гель сушили на повітрі 24 год при температурі 150°C для отримання ксерогелю. Формування кристалічного нанорозмірного матеріалу $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ проводили в ході високотемпературної обробки ксерогелю в атмосфері повітря до 600°C [20].

Сенсор складається з керамічної плати, на якій, з одного боку, знаходиться нагрівач, а з дру-

гого — вимірювальні контакти, між якими розміщується газочутливий шар сенсора на основі діоксиду олова, легованого оксидом стибію. Газочутливий шар сенсорів формували з пасти, отриманої при змішуванні порошку нанорозмірного матеріалу $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$, що містив 0.15 % мас. Sb, з 3 %-м водним розчином карбоксиметилцелюлози. Керамічні плати сенсорів з нанесеним газочутливим шаром сушили на повітрі 1 год при температурі 90 °С. Церій вводили до газочутливого шару сенсора методом просочування його розчинами CeCl_3 , концентрація яких змінювалася від $0.4 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ М. Для остаточного формування сенсорів керамічні плати з нанесеним газочутливим шаром нагрівали в атмосфері повітря до 620 °С за спеціальною температурною програмою [21].

Морфологію матеріалу газочутливого шару сенсора вивчали методом ТЕМ на приладі Selmi ПЭМ-125К з прискорюючою напругою 100 кВ. Аналіз розподілу частинок за розмірами проводили з використанням програми ImageJ. Фазовий склад зразків досліджували за допомогою дифрактометру Bruker D8 Advance (випромінювання $\text{CuK}\alpha$).

Аналогом температури чутливого шару сенсорів була величина потужності нагрівача сенсора. Для стабілізації характеристик сенсори попередньо тренували впродовж 3 днів з періодичною подачею на них воднево-повітряної суміші (1000 ppm H_2) при потужності нагрівача 0.5 Вт. Мірою чутливості сенсора до водню приймали відношення величини його електричного опору в атмосфері чистого повітря (R_0) до величини його опору у воднево-повітряній суміші з концентрацією водню 1000 ppm (R_g).

Сенсори досліджували на електричному стенді [20], підключаючи сенсор послідовно до навантажувального резистора. Величину електричного опору сенсора R розраховували за формулою:

$$R = R_{\text{н.р}}(U_{\text{д.с}} - U_{\text{н.р}})/U_{\text{н.р}},$$

де $U_{\text{д.с}}$ — напруга джерела струму, В; $U_{\text{н.р}}$ — напруга на навантажувальному резисторі, В; $R_{\text{н.р}}$ — електричний опір навантажувального резистора, Ом; R — електричний опір сенсора в газі (на повітрі (R_0) або у воднево-повітряній

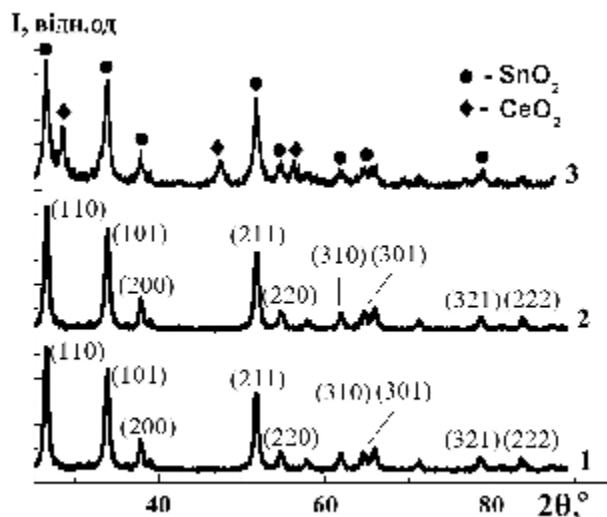


Рис. 1. Дифрактограми сенсорних матеріалів: 1 — $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$; 2 — $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ ($2 \cdot 10^{-2}$ М CeCl_3); 3 — 5 % $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$.

суміші (R_g)), що аналізується, Ом.

Проведені ДТА–ДТГ дослідження температурних умов розкладу, отриманого в ході золь-гель синтезу ксерогеля сенсорного матеріалу, показали [22, 23], що кристалізація $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ відбувається в інтервалі температур 440–600 °С і супроводжується екзотермічним ефектом з максимумом при 510 °С. Враховуючи, що розклад кристалогідрату хлориду церію $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ завершується до 620 °С [22], формування сенсорних церійвмісних матеріалів на основі $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ та відповідних сенсорів проводили в ході високотемпературного програмованого нагрівання до 620 °С.

Встановлено, що дифрактограми сенсорних матеріалів $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ та $\text{Ce}_x\text{O}_y/\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ є ідентичними — присутні лише рефлекси, що відповідають тетрагональній модифікації діоксиду олова — каситериту (рис. 1) з параметрами ґратки $a = 0.4738$ нм, $c = 0.3188$ нм [24]. Відсутність у дифрактограмах рефлексів для церійвмісних фаз може обумовлюватися їх відносно малим вмістом у досліджених сенсорних наноматеріалах. Разом з тим, для спеціально приготованого зразка з достатньо великим вмістом церію (5 % мас. Ce) рефлекси CeO_2 були ідентифіковані (рис. 1). Дані рентгенофазового аналізу матеріалу підтверджують, що в режимі спікання сенсорів на поверхні газочутливого шару

утворюється діоксид церію (кластери CeO_2).

Дослідження морфології оксидних матеріалів, отриманих методом ТЕМ, показало утворення окремих наночастинок, що мають форму, близьку до сферичної. При введенні різних кількостей церію морфологія отриманих зразків практично не змінюється, що пояснюється малим вмістом введених добавок. Середній розмір частинок одержаних наносистем становить 14–15 нм.

Для отриманих Се-вмісних сенсорів досліджували залежність величини їх електричного опору від температури сенсорів для кожної з концентрацій введеного церію (рис. 2). Для пояснення одержаних результатів слід врахувати,

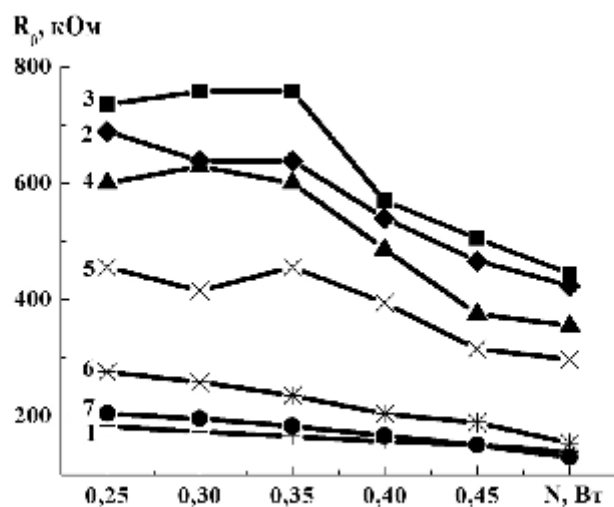


Рис. 2. Залежність величини електричного опору на повітрі (R_0) від потужності нагрівача сенсорів на основі матеріалів $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$, одержаних просочуванням з розчинів CeCl_3 різних концентрацій, М: 1 — без CeCl_3 ; 2 — $0.4 \cdot 10^{-2}$; 3 — $0.6 \cdot 10^{-2}$; 4 — $0.8 \cdot 10^{-2}$; 5 — $1.0 \cdot 10^{-2}$; 6 — $1.4 \cdot 10^{-2}$; 7 — $2.0 \cdot 10^{-2}$.

що при введенні оксиду церію на поверхні газочутливого шару сенсора утворюється границя між нанесеним компонентом (CeO_2) та носієм (SnO_2). Нагрівання сенсора в атмосфері повітря приводить до хемосорбції кисню на цій границі з локалізацією на ньому електронів провідності діоксиду олова, завдяки чому формується певна величина електричного опору сенсора. З ростом концентрації оксиду церію довжина границі збільшується і це пояснює зростання величини електричного опору для сенсорів, отриманих просочуванням розчинами

Електричний опір на повітрі (R_0 , кОм) і чутливість до водню (γ) сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів $\text{Ce}/\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_5$ при різних потужностях нагрівача сенсорів

N, Вт	Концентрація розчину CeCl_3 , 10^{-2} М						
	0	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4	2.0
R_0							
0.25	183	689	735.5	601	456	276.5	205
0.30	174	639	758	629	416	259	196
0.35	166	639	758	601	456	236	183
0.40	157	540	570	487	395	204.5	167
0.35	151	467	505.5	376	316	189.5	151
0.50	139	424	445	356	298	154.5	130
γ							
0.25	1	1.4	1.3	1.4	1.2	1.2	1.1
0.30	1	2.0	1.9	2.2	1.9	1.6	1.2
0.35	1	3.1	3.2	3.1	3.5	2.1	1.4
0.40	1	3.6	3.9	3.4	4.2	2.3	1.6
0.45	1	3.9	4.0	3.3	4.7	2.2	1.6
0.50	1	3.4	3.5	2.9	4.1	2.1	1.5

CeCl_3 з концентраціями до $0.6 \cdot 10^{-2}$ М (таблиця). Причому, як це видно з рис. 1, залежність електричного опору від температури для таких сенсорів проходить через максимум, що є результатом конкуруючого впливу процесів адсорбції та десорбції кисню зі зміною температури сенсора. Подальше збільшення концентрації розчину CeCl_3 ($>0.6 \cdot 10^{-2}$ М) приводить до зменшення величини електричного опору сенсора практично для всіх температур сенсорів, що, вірогідно, пов'язане з утворенням кластерів оксиду церію з подальшою їх агрегацією для сенсорів з найбільшим вмістом нанесеного компоненту. Такі процеси приводять до зменшення довжини границі між частинками оксиду церію та олова, а значить і до зменшення кількості хемосорбованого на границі кисню і, в результаті, до зниження величини електричного опору сенсора. На користь цього свідчить також зміна характеру залежності величини електричного опору від температури. Дійсно, для сенсорів, просочених розчинами хлориду церію з концентрацією $0.8 \cdot 10^{-2}$ та $1.0 \cdot 10^{-2}$ М, конкуруюча сорбція кисню на границі поділу між оксидами церію та діоксиду олова ще спо-

стерігається і має екстремальний характер залежності опору від температури. Для найбільших концентрацій розчину CeCl_3 ($>1.4 \cdot 10^{-2}$ М) за рахунок значного зменшення довжини границі (або за її відсутності, як це є для діоксиду олова без добавок), конкуруюча хемосорбція кисню вже не відіграє значної ролі у формуванні опору сенсору і тому спостерігаємо лише зменшення величини загального опору сенсорів зі зростанням їх температури, що є природним для напівпровідникових матеріалів.

З даних, наведених у таблиці, видно, що з додаванням церію в газочутливий шар сенсорів їх чутливість до водню збільшується при всіх досліджених температурах сенсорів. Таке збільшення чутливості пов'язане зі зростанням швидкості реакції окиснення водню на поверхні сенсора за рахунок каталітичної дії введеного оксиду церія [25, 26]. Збільшення швидкості окиснення, в свою чергу, приводить до зменшення стаціонарної кількості кисню, що хемосорбований на поверхні сенсора, а значить, до підвищення його чутливості.

При цьому чутливість до водню в залежності від концентрації розчину церію, яким просочували наноматеріал (таблиця), має два максимальні значення: перше відповідає концентраціям $0.4\text{--}0.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л CeCl_3 , а друге — концентрації $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Появу першого максимального значення можна пояснити зміною довжини спільних границь між частинками діоксиду олова і кластерами оксиду церію, на яких хемосорбується кисень, що приймає участь у реакції окиснення водню. Друге максимальне значення чутливості, вірогідно, обумовлене властивостями самого оксиду церію — високою кисневою ємністю і рухомістю кисню на поверхні, що, ймовірно, проявляються при досягненні певної критичної маси кластерів CeO_2 із збільшенням кількості церію в газочутливому шарі сенсора. Це впливає на підвищення швидкості окиснення водню на поверхні сенсора і збільшує його чутливість до H_2 .

Величини максимальної чутливості сенсорів до водню при збільшенні потужності нагрівача сенсора досягаються при 0.45 Вт для всіх сенсорів з добавками церію (таблиця). Саме при цій потужності нагрівача досліджували

швидкодію сенсора, отриманого просоченням розчином хлориду церію з концентрацією $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, який проявляв максимальну чутливість до водню. Встановлено, що в цих умовах при детектуванні 40 ppm H_2 час відгуку сенсора у повітрі складає 4 с, а час релаксації — 10 с, що вказує на хороші динамічні якості створеного сенсора.

ВИСНОВКИ. Створено сенсорні напівпровідникові матеріали $\text{Ce}/\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ з різним вмістом церію. Методом ТЕМ встановлено, що розмір частинок наноматеріалів складав 10–15 нм незалежно від вмісту CeO_2 . Показано, що введення оксиду церію в нанорозмірний діоксид олова підвищує чутливість сенсорів до водню. Найбільшу чутливість виявили сенсори на основі $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$, одержані в двох концентраційних діапазонах хлориду церію — $0.4\text{--}0.6 \cdot 10^{-2}$ та $1 \cdot 10^{-2}$ М. Показано, що сенсор з найвищою чутливістю до водню має хорошу швидкодію та релаксацію.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦЕРИЯ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$

Л.П.Олексенко*, Н.П.Максимович, І.П.Матушко, Г.О.Арінархова, Г.І.Сколяр, В.П.Ручко

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13,
Київ, 01601, Україна

* e-mail: olexludmil@ukr.net

Синтезированы наноразмерные сенсорные полупроводниковые материалы $\text{Ce}/\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$ с разным содержанием церия, исследованы их физико-химические свойства и изучена чувствительность к водороду сенсоров, созданных на основе полученных наноматериалов. Введение оксида церия в газочувствительный слой повышает чувствительность сенсора к водороду и обеспечивает ему хорошее быстродействие и релаксацию.

К л ю ч е в ы е с л о в а: наноразмерный $\text{Ce}/\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$, детектирование водорода, полупроводниковые сенсоры.

INFLUENCE OF CERIUM ADDITIVES ON SENSOR PROPERTIES OF NANOSIZED SEMICONDUCTOR MATERIALS BASED ON $\text{SnO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_5$

L.P.Oleksenko*, N.P.Maksymovych, I.P.Matushko, G.O.Arinarhova, G.I.Skolyar, V.P.Ruchko

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
*e-mail: olexludmil@ukr.net

Nanosized sensor semiconductor materials Ce/SnO₂—Sb₂O₅ with different cerium additives were synthesized, their physico-chemical properties were investigated and sensitivity to hydrogen of sensors created on the base of obtained nanomaterials were studied. It was shown that introduction of cerium oxide into a gas sensitive layer increased the sensitivity of the sensor to hydrogen and provided it with fast response time and recovery time.

Key words: nanosized Ce/SnO₂—Sb₂O₅, hydrogen detection, semiconductor sensors.

ЛІТЕРАТУРА

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? // *Sens. Actuators B Chem.* -2007. -**121**. -P. 18–35.
2. Watson J., Ihokura K., Coles G.S.V. The tin dioxide gas sensor // *Measurement Science and Technology*. -Jul. 1993. -**4**, № 7. -C. 711–719.
3. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // *Progress in Surface Science*. -2005. -№ 79. -P. 47–154.
4. Ray S.C., Karanjai M.K., Dasgupta D. Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique // *Thin Solid Films*. -1997. -№ 307. -P. 221.
5. Bahrami B., Khodadadi A., Kazemeini M., Mortazavi Y. Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane // *Sens. Actuators B Chem.* -2008. -**133**, -№ 1. -P. 352–356.
6. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V. et al. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen // *Sens. Actuators B Chem.* -2014. -**196**. -P. 298–305.
7. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R. et al. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors // *Sens. Actuators B Chem.* -2000. -**70**. -P. 87–100.
8. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria // *Cryst. Eng. Comm.* -2010. -**12**. -C. 3531–3533.
9. Adamopoulos O. A study on nanosized cerium oxides systems for environmental catalysis // Licentiate thesis. The Royal Institute of Technology Dept of Materials Science & Engineering Materials Chemistry Division. -Stockholm, 2003.
10. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E. et al. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts // *J. Alloys Comp.* -2001. -**323–324**. -P. 584–591.
11. Ganduglia-Pirovano M.V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges // *Surface Science Reports*. -2007. -**62**, № 6. -P. 219–270.
12. Katsuki A., Fukui K. H₂ selective gas sensor based on SnO₂ // *Sens. Actuators B Chem.* -1998. -**52**. -P. 30–37.
13. Khodadadi A., Mohajezadeh S.S., Mortazavi Y., Miri A.M. Cerium oxide/SnO₂-based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO // *Sens. Actuators B Chem.* -2001. -**80**. -P. 267–271.
14. Zeng Xianrong, Zhang Rongbin, Xu Xianglan, Wang Xiang. Study on ceria-modified SnO₂ for CO and CH₄ oxidation // *J. Rare Earths*. -2012. -**30**, № 10. -P. 1013–1019.
15. Dejun Liu, Tianmo Liu, Hejing Zhang et al. Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO₂ sensors for volatile organic compounds // *Materials Science in Semiconductor Processing*. -2012. -**15**. -P. 438–444.
16. Zhongwei Jiang, Zheng Guo, Bai Sun et al. Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO₂ thin films // *Sens. Actuators B Chem.* -2010. -**145**. -P. 667–673.
17. Buvailo A.I., Oleksenko L.P., Maksimovich N.P. et al. Effect of SnO₂ particle size on the hydrogen sensitivity of adsorption-semiconductor sensors with Co_xO_y/SnO₂ active coating // *Theoret. and Exp. Chemistry*. -2010. -**46**, № 3. -P. 153–157.
18. Chen W., Gan H., Zhang W. et al. Hydrothermal synthesis and hydrogen sensing properties of nanostructured SnO₂ with different morphologies // *J. Nanomaterials*. -2014. -**2014**. -P. 1–7.
19. Lingmin Y.W. Chen, Gan H., Zhang W. et al. Dependence of morphologies for SnO₂ nanostructures on their sensing property // *Appl. Surface Science*. -2011. -**257**, № 7. -P. 3140–3144.
20. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Semiconductor adsorption sensors based on nanosized Pt/SnO₂ materials and their sensitivity to methane // *Russ. J. Phys. Chem.* -2015. -**12**. -P. 2259–2262.
21. Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO₂-based materials on hydrogen sensor properties // *J. Therm. Anal. Calorim.* -2015. -**121**. -P. 1159–1165.
22. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P., Chubaevska N.V. Nanosized sensor materials based on CeO₂/SnO₂—Sb₂O₅ // *Russian J. Phys. Chem. A*. -2015. -**89**, № 3. -P. 472–476.

23. Арінархова Г.О., Матушко І.П., Олексенко Л.П. та ін. Чутливість до H_2 сенсорних наноматеріалів на основі $SnO_2-Sb_2O_5$ з добавками церію // Вісн. Київ. націон. ун-ту. -2017. -С. 60–63.
24. ASTM Diffraction data cards of X-ray diffraction data. American Society for testing and materials. -Philadelphia, 1946–1996.
25. Бувайло А.І., Олексенко Л.П., Максимович Н.П. и др. Влияние размера частиц SnO_2 на чувствительность к водороду адсорбционно-полупроводниковых сенсоров с активным покрытием Co_xO_y/SnO_2 // Теорет. и эксперим. химия. -2010. -46, № 3. -С. 148–152.
26. Holodets G.I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen // Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983.

REFERENCES

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B*. 2007. **121**: 18.
2. Watson J., Ihokura K., Coles G.S.V.. The tin dioxide gas sensor. *Measurement Science and Technology*. 1993. **4** (7): 711.
3. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. 2005. (79): 47.
4. Ray S.C., Karanjai M.K., Dasgupta D. Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique. *Thin Solid Films*. 1997. (307): 221.
5. Bahrami B., Khodadadi A., Kazemeini M., Mortazavi Y. Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO_2 sensor in presence of propane and methane. *Sens. Actuators B Chem*. 2008. **133** (1): 352.
6. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Sokovykh E.V., Matushko I.P., Buvailo A.I., Dollahon N. Study of influence of palladium additives in nanosized tin dioxide on sensitivity of adsorption semiconductor sensors to hydrogen. *Sens. Actuators B Chem*. 2014. **196**: 298.
7. Cabot A., Arbiol J., Morante J.R., Weimar U., Barsan N., Gopel W. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO_2 sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sens. Actuators B Chem*. 2000. **70**: 87.
8. Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Lattice expansion and oxygen non-stoichiometry of nanocrystalline ceria. *Cryst. Eng. Comm*. 2010. **12**: 3531.
9. Adamopoulos O. A study on nanosized cerium oxides systems for environmental catalysis. Licentiate thesis. The Royal Institute of Technology Dept of Materials Science & Engineering Materials Chemistry Division (Stockholm, 2003).
10. Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., De Leitenburg C., Dolcetti G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. **323–324**: 584.
11. Ganduglia-Pirovano M.V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surface Science Reports*. 2007. **62** (6): 219.
12. Katsuki A., Fukui K. H_2 selective gas sensor based on SnO_2 . *Sens. Actuators B Chem*. 1998. **52**: 30.
13. Khodadadi A., Mohajerzadeh S.S., Mortazavi Y., Miri A.M. Cerium oxide/ SnO_2 -based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO. *Sens. Actuators B Chem*. 2001. **80**: 267.
14. Zeng Xianrong, Zhang Rongbin, Xu Xianglan, Wang Xiang. Study on ceria-modified SnO_2 for CO and CH_4 oxidation. *Journal of Rare Earths*. 2012. **30** (10): 1013.
15. Dejun Liu, Tianmo Liu, Hejing Zhang, Chengling Liu, Wen Zeng, Jianyue Zhang. Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO_2 sensors for volatile organic compounds. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012. **15**: 438.
16. Zhongwei Jiang, Zheng Guo, Bai Sun, Yong Jin, Minqiang Li, Jinhui Lu. Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped SnO_2 thin films. *Sens. Actuators B Chem*. 2010. **145**: 667.
17. Buvailo A.I., Oleksenko L.P., Maksimovich N.P., Matushko I.P., Ripko A.P., Ruchko V.P. Effect of SnO_2 particle size on the hydrogen sensitivity of adsorption-semiconductor sensors with Co_xO_y/SnO_2 active coating. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2010. **46** (3): 153.
18. Chen W., Gan H., Zhang W., Mao Z. Hydrothermal synthesis and hydrogen sensing properties of nanostructured SnO_2 with different morphologies. *Journal of Nanomaterials*. 2014. **2014**: 1.
19. Lingmin Y., Xinhui F., Lijun Q., Lihe M., Wenet Y. Dependence of morphologies for SnO_2 nanostructures on their sensing property. *Applied Surface Science*. 2011. **257** (7): 3140.
20. Fedorenko G.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Semiconductor adsorption sensors based on nanosized Pt/ SnO_2 materials and their sensitivity to methane. *Russ. J. Phys, Chem*. 2015. **12**: 2259.
21. Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO_2 -based materials on hydrogen sensor properties. *J. Therm. Anal. Calorim*. 2015. **121**: 1159.

22. Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P., Chubaevskaya N.V. Nanosized sensor materials based on $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2015. **89** (3): 472.
23. Arinarkhova G.O., Matushko I.P., Oleksenko L.P., Maksimovich N.P., Ruchko V.P. Sensitivity to H_2 sensor nanomaterials based on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ with the addition of cerium. *Visnyk of Kyiv National University*. 2017. 60. [in Ukrainian].
24. ASTM Diffraction data cards of X-ray diffraction data. American Society for testing and materials. -Philadelphia, 1946–1996.
25. Buvailo A.I., Oleksenko L.P., Maksimovich N.P., Matushko I.P., Ripko A.P., Ruchko V.P.. Effect of Particle Size of SnO_2 on Sensitivity to Hydrogen of Adsorption-Semiconductor Sensors with Active Surface $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SnO}_2$. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. **46**. (5): 148.
26. Holodets G.I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen. (Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983).

Надійшла 15.12.2017

УДК 544.47+546.655+546.711+546.73

Л.В.Луценко*, Л.П.Олексенко, О.П.Ріпко

АКТИВНІСТЬ Со-, Мп-, Се-КАТАЛІЗАТОРІВ, ОДЕРЖАНИХ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ, В ОКИСНЕННІ СО

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

* e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net

На основі ДТГ–ДТА-досліджень встановлено умови термообробки цитратів кобальту, мангану, церію та синтезовано одно-, дво-, трикомпонентні високодисперсні Со-, Мп-, Се-оксидні системи цитратним методом. Досліджено фазовий склад, морфологію і каталітичну активність одержаних систем у реакції окиснення СО. Встановлено, що найвищу активність виявила трикомпонентна система $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Со:Мп:Се = 10:1:1), температура повного перетворення СО для якої склала 96 °С.

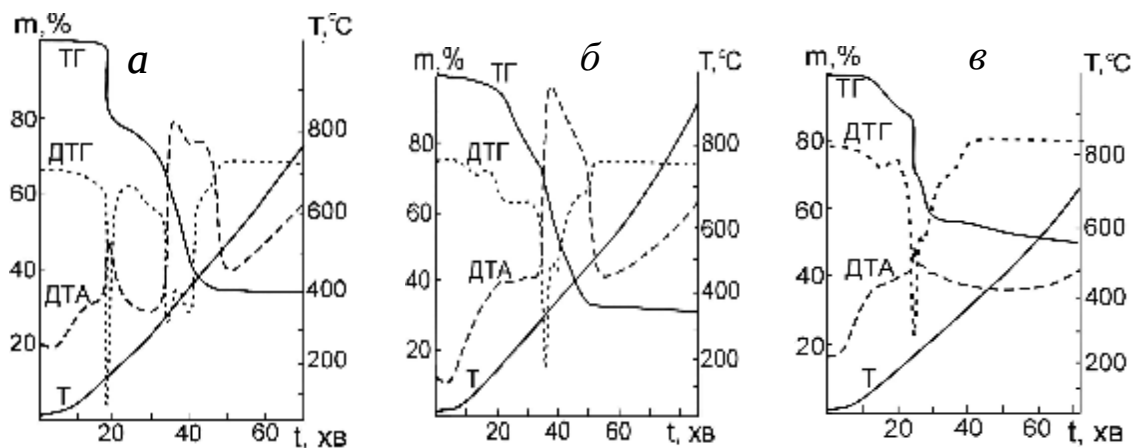
К л ю ч о в і с л о в а: цитратний метод, Со-, Мп-, Се-оксидні каталізатори, окиснення монооксиду вуглецю.

ВСТУП. Останнім часом розвиток екологічного каталізу направлений на розробку активних високодисперсних систем та композитних матеріалів на основі оксидів перехідних металів як альтернативу каталізаторам, що містять благородні метали. Одним з методів, що дозволяє отримати гомогенні високодисперсні оксидні системи, є синтез з використанням гідроксиполікарбонових кислот як комплексоутворювачів [1–4].

Серед гідроксиполікарбонових кислот, які використовують в якості ефективних хелатуючих агентів, лимонна кислота має ряд переваг перед іншими кислотами: невелику кількість проміжних стадій розкладу комплексів (на відміну від винної кислоти [5]) та нижчі температури вигорання органічних залишків (300–400 °С [2]) порівняно з температурами вигорання залишків винної, гліколевої, кетоглутарової та щавлевої кислот [6]. З метою отримання високодисперсних матеріалів проводиться пошук оптимальних умов їх синтезу. Так, відомі роботи з додаванням основ, таких як аміачний розчин, етилендіамін, для того щоб при варіюванні рН досягти кращої стабілізації цитрату металу [2]. При вивченні впливу прибавляння етиленгліколю в процесі синтезу матеріалів з цитратів

металів отримані суперечливі дані. Зокрема, виявлено [1], що етиленгліколь сприяє етерифікації етерів, з чим пов'язують більш рівномірне розподілення катіонів металів. Висновок про відсутність впливу етиленгліколю на властивості цитратних прекурсорів і кінцевих продуктів зроблено в роботі [6]. При використанні етиленгліколю у деяких випадках спостерігалось зменшення поверхні оксидів та збільшення пор великого розміру [7]. Слід відзначити, що на склад цитратних комплексів і ступінь окиснення металу в них впливає також природа аніонів солей металів, що застосовуються для отримання комплексів [5, 8, 9]. Зокрема, показано [5], що при одержанні оксиду церію (який завдяки своїй високій ємності за киснем (OSC) є перспективним додатковим компонентом при розробці композитних каталізаторів окиснення [10]) використання нітрату церію сприяє переходу металу у ступінь окиснення +4, тоді як при застосуванні CeCl_3 церій зберігає ступінь окиснення +3.

Оскільки відомо, що оксидні системи на основі кобальту та мангану є одними з найактивніших каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю серед оксидів 3d-металів [11], а для забезпечення високої активності таких систем ва-

Рис. 1. Дериватограми цитратів металів: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ —ЛК (а), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ —ЛК (б), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ —ЛК (в).

жливе значення має їх високодисперсний стан, метою нашої роботи було одержання цитратним методом високодисперсних Со-, Мп-, Се-вмісних оксидних систем різного складу та дослідження їх каталітичної активності у реакції окиснення СО.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для отримання цитратних сполук металів до індивідуальних розчинів металів та до змішаних їх розчинів додавали розчин лимонної кислоти (ЛК) у мольному співвідношенні метал(и) : лимонна кислота = 1:2. Потім розчини випарювали при 80–90 °С і проводили термообробку утвореної полімерної смоли при 110–120 °С, що супроводжувалась видаленням оксидів азоту та фізично зв'язаної води. Утворені цитрати металів прожарювали при температурі 360 °С протягом 2 год. Таким методом було синтезовано індивідуальні (CoO_x , MnO_y , CeO_z) та змішані оксиди кобальту, мангану та церію з мольними співвідношеннями металів 1:1 та $\text{Co}:\text{Ce} = 10:1$ і $\text{Co}:\text{Mn}:\text{Ce} = 10:1:1$.

Розклад цитратів металів методом ДТГ–ДТА досліджували на повітрі зі швидкістю нагрівання зразків 10 °С/хв. Дериватограми реєстрували за допомогою дериватографа Паулік–Паулік–Ердей при $T_G = 500$, $DTA = 250$, $DTG = 500$. Склад проміжних сполук та одержаних оксидів встановлювали, з урахуванням втрати маси, а також використовуючи літературні дані про розклад ЛК і цитратів відповідних металів [4, 12].

Рентгенофазовий аналіз проводили на ди-

фрактометрі Brucker D&Advance при використанні випромінювання $\text{CuK}\alpha$. Ідентифікацію фаз здійснювали при застосуванні бази еталонів американського комітету стандартизації порошкових дифракційних даних JCPDS–ICDD (комп'ютерна версія — PCDFWIN) [13]. Розміри кристалітів одержаних оксидних систем розраховували за формулою Шеррера.

Каталітичну активність оксидів вивчали у реакції окиснення СО (газова реакційна суміш 1 % СО + 20 % O_2 + 79 % He). Зразки каталізаторів попередньо формували у газовій реакційній суміші при їх термообробці до 350 °С.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення температурних умов розкладу цитратів металів до оксидів їх досліджували методом ДТГ–ДТА, а при аналізі дериватограм враховували, що при розкладі цитратів спочатку відбувається видалення води з утворенням аконітату, а потім — видалення CO_2 і утворення двох ізомерних сполук — ітаконату та більш стійкого цитраконату, згідно з даними [11].

Для системи, отриманої при взаємодії $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та ЛК, на рис. 1, а зображено дериватограму, за якою в інтервалі температур 20–160 °С утворюється безводний цитрат кобальту $\text{CoC}_6\text{H}_6\text{O}_7$, розклад якого до цитраконату проходить у два етапи. Перший відбувається стрімкоподібно при 160 °С (утворення аконітату не зафіксоване), а другий — в інтервалі 160–250 °С. Втрата маси, що відповідає розкладу цитрату до цитраконату, становить 24 %. При подальшому підвищенні температури відбува-

ється розклад цитраконату з вигоранням органічних ангідридів, який завершується при 490 °С. При цьому, найімовірніше, утворюється суміш оксидів кобальту Co_3O_4 та Co_2O_3 .

Згідно з даними ДТГ–ДТА для системи, отриманої при взаємодії $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ та ЛК (рис. 1, б), втрата маси (5 %) в інтервалі температур 20–170 °С відповідає утворенню безводного цитрату мангану $\text{MnC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ з гідратованого цитрату $\text{MnC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В температурному інтервалі 170–330 °С відбувається розклад цитрату до цитраконату $\text{MnC}_5\text{H}_4\text{O}_4$ (втрата маси в цьому температурному інтервалі складає 23 %). Відсутність чіткого перегину на кривій ТГ (рис. 1, б) при загальній втраті маси 12 % свідчить про те, що при розкладі цитрату мангану аконітат не фіксується. При подальшому нагріванні до 490 °С відбувається поступове вигорання ангідридів зі значним екзотермічним ефектом та утворення суміші оксидів Mn_3O_4 та Mn_2O_3 (втрата маси в цьому інтервалі 39.5 %).

Дериватограму системи, отриманої при взаємодії $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ та ЛК, наведено на рис. 1, в. Слід зазначити, що з даних про взаємодію нітрату церію з лимонною кислотою відомо [14], що в області температур 85–120 °С церій в органічному прекурсорі вже знаходиться у вигляді Ce^{4+} ; крім того, при розкладі солей церію в інтервалі температур 400–600 °С утворюється сполука $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (видалення двох молекул води відбувається після 550 °С) [14]. На основі цих даних можна зробити висновок про утворення безводного цитрату церію $\text{CeC}_6\text{H}_4\text{O}_7$ з вихідного гідратованого цитрату $\text{CeC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі температур від 20 до 220 °С. При 220 °С безводний цитрат церію $\text{CeC}_6\text{H}_4\text{O}_7$ миттєво розкладається до цитраконату $\text{CeC}_5\text{H}_4\text{O}_5$, чому відповідає стрімка втрата маси (рис. 1, в). У результаті розкладу $\text{CeC}_5\text{H}_4\text{O}_5$ в інтервалі 220–550 °С утворюється $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при подальшому підвищенні температури відщеплюються дві молекули води.

Втрати маси в різних температурних інтервалах для цитратних систем, що містять два метали, наведено у табл. 1. Для всіх зразків розклад безводного цитрату починається стрім-

Т а б л и ц я 1

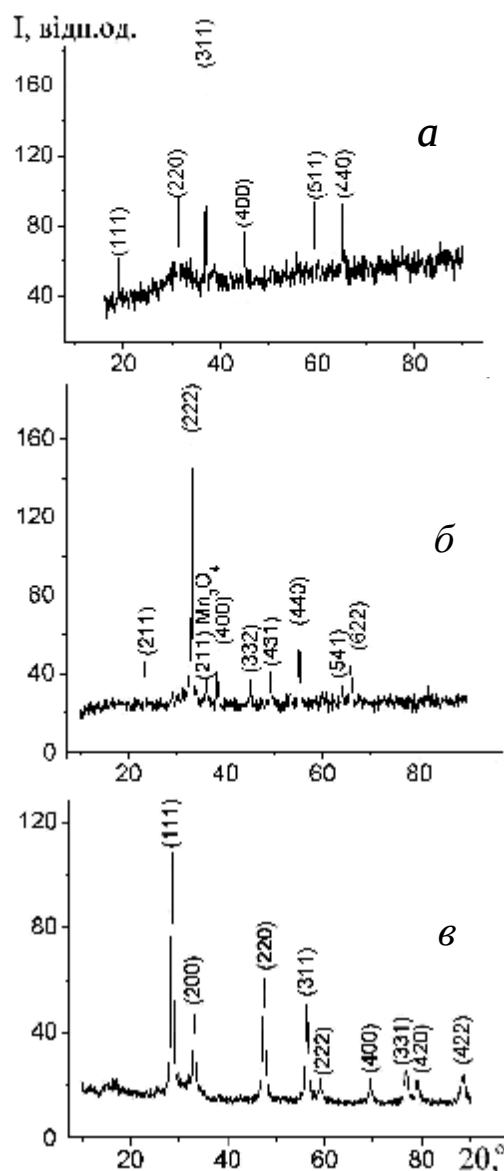
Дані ДТГ–ДТА цитратних систем зі співвідношенням металів 1:1

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ –ЛК (Co:Mn = 1:1)		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –ЛК (Co:Ce = 1:1)		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ –ЛК (Mn:Ce = 1:1)	
T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %
20–160	2.0	20–120	2.5	20–110	1.0
160	12.5	120	24.0	110	25.0
160–210	3.0	120–200	3.0	110–250	4.0
210–300	12.0	200–295	10.5	250–280	2.0
300–430	29.5	295–390	23.0	280–420	28.5
430–1000	4.5	390–1000	0.5	420–1000	4.5

коподібно в температурному інтервалі 110–160 °С. Подальший розклад відбувається поступово та супроводжується значним екзотермічним ефектом за рахунок згорання ангідридів кислот. Утворення оксидів металів завершується при 380–430 °С. Розклад цитратної системи, що містить три метали, до оксидів є поступовим і завершується при 450 °С.

Для вивчення фазового складу одержаних оксидних систем було проведено їх рентгенофазовий аналіз. На дифрактограмі синтезованого оксиду CoO_x присутні чіткі рефлексії (рис. 2, а), що характерні для оксиду кобальту Co_3O_4 зі шпінельною структурою (JCPDS: 80–1541). Рефлексів, які відповідають іншим оксидам кобальту, не зафіксовано, що може вказувати на їх незначну кількість та/або аморфність. Отримання в результаті прожарювання цитрату кобальту кінцевої сполуки переважно у вигляді Co_3O_4 узгоджується з даними ДТГ–ДТА. Розрахований період ґратки Co_3O_4 ($a = 0.808$ нм) добре співпадає з даними JCPDS; розмір кристалітів у напрямку ґрані (311) складає 36 нм.

Дифрактограма синтезованого MnO_y (рис. 2, б) містить чіткі рефлексії, що характерні для орторомбічного Mn_2O_3 (JCPDS: 71-0636) (період ґратки у напрямку ґрані (222) — 0.939 нм, розмір кристалітів — 28 нм), а також слабоінтенсивний пік тетрагонального Mn_3O_4 (JCPDS: 11-1127), який відповідає відображенню від площини (211).

Рис. 2. Дифрактограми CoO_x (а), MnO_y (б), CeO_2 (в).

Дифрактограма синтезованого CeO_2 (рис. 2, в) є характерною для кубічної фази з флюоритною структурою CeO_2 (JCPDS: 43–1002). Інших оксидних фаз церію не зафіксовано. Розрахований період ґратки складає 0.541 нм і добре співпадає з даними JCPDS; розмір кристалітів у напрямку грані (111) становить 15 нм.

Дифрактограми оксидних систем з двома металами у співвідношенні 1:1 містять більш уширені та менш інтенсивні рефлекси порівняно з рефлексами індивідуальних оксидів. Біль-

ше уширення рефлексів вказує на менший розмір кристалітів у складних системах, який варіюється у межах 3–4 нм. Нижчу інтенсивність всіх рефлексів для складних систем порівняно з індивідуальними оксидами можна пояснити меншим ступенем кристалічності внаслідок взаємодії оксидів між собою [15]. На дифрактограмі оксидної системи $\text{CoO}_x\text{—CeO}_2$ із співвідношенням металів 10:1 присутні рефлекси, що відповідають оксидам Co_3O_4 і CeO_2 , розміри кристалітів яких склали 13 та 4 нм відповідно.

Дифрактограма системи $\text{CoO}_x\text{—MnO}_y\text{—CeO}_2$ ($\text{Co}:\text{Mn}:\text{Ce} = 10:1:1$) містить рефлекси лише Co_3O_4 та CeO_2 . Відсутність рефлексів оксидів мангану може бути обумовлена їх низькою концентрацією або високим ступенем аморфності. Розміри кристалітів Co_3O_4 та CeO_2 складають 17 та 13 нм відповідно. Зменшення розміру кристалітів Co_3O_4 у системах $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—CeO}_2$ ($\text{Co}:\text{Ce} = 10:1$) та $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ ($\text{Co}:\text{Mn}:\text{Ce} = 10:1:1$), імовірно, пов'язане з присутністю церію (і мангану), які перешкоджають агломерації частинок та сприяють утворенню високодисперсної активної фази Co_3O_4 [10]. Слід зазначити, що для всіх складних систем параметри ґратки оксидів дещо відрізняються від параметрів ґратки індивідуальних оксидів, що можна пояснити взаємодією між різними оксидами в складних системах [10].

Дослідження каталітичних властивостей одержаних оксидів та оксидних систем показало їх високу активність у реакції окиснення монооксиду вуглецю. Температури 50 %-го (T_{50}) та практично повного перетворення (T_{100}) CO наведено у табл. 2. Встановлено, що найбільш активними є системи, що містять кобальт, як серед індивідуальних оксидів, так і серед складних оксидних систем. Каталізатор Mn_2O_3 виявив дещо нижчу активність, ніж Co_3O_4 — хоча значення T_{50} для цих оксидів однакові, повне перетворення CO на каталізаторі Mn_2O_3 досягається при дещо вищій температурі (табл. 2). Слід зазначити, що всі складні оксидні системи, які містять метали у співвідношенні 1:1, виявили проміжну активність між активностями індивідуальних оксидів. Системи з високим вмістом Co та з невеликим вмістом Mn і Ce — $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—CeO}_2$ ($\text{Co}:\text{Ce} = 10:1$) та $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_2\text{O}_3\text{—}$

Таблиця 2

Температури 50 та 100 %-го перетворення СО для оксидних каталізаторів

Зразок	T_{50} СО	T_{100} СО
	°C	
Co_3O_4	125	160
Mn_2O_3	146	188
CeO_2	253	384
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Mn}_2\text{O}_3$ (Co:Mn=1:1)	125	167
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{--CeO}_2$ (Co:Ce=1:1)	153	200
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{--CeO}_2$ (Co:Ce=10:1)	130	148
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Mn:Ce=1:1)	189	293
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Co:Mn:Ce=10:1:1)	61	96

CeO_2 (Co:Mn:Ce = 10:1:1) — виявили вищу активність, ніж Co_3O_4 , що може обумовлюватися більш високодисперсним станом каталізаторів (розміри кристалітів Co_3O_4 — 13–17 нм), якому сприяє наявність церію та мангану. Крім цього, як відомо [16], домішки церію та мангану стабілізують вищий валентний стан кобальту (Co^{3+}), що є сприятливим для окиснення СО.

ВИСНОВКИ. Методом ДТГ–ДТА вивчено температурні умови розкладу цитратів кобальту, мангану і церію. Цитратним методом одержано високодисперсні системи на основі оксидів кобальту, мангану, церію; вивчено їх фазовий склад, морфологію та досліджено каталітичну активність оксидних систем в реакції окиснення СО. Встановлено, що вищу активність в окисненні монооксида вуглецю мають складні оксидні системи з високим вмістом кобальту та невисоким мангану та церію. Найактивнішою виявилась система $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Co:Mn:Ce = 10:1:1), температура повного перетворення СО для якої склала 96 °C. Показано, що висока каталітична активність оксидних каталізаторів, отриманих цитратним методом, обумовлена високодисперсним станом Co_3O_4 (розмір кристалітів 13–17 нм), утворенню яких сприяє наявність мангану та церію у кобальтвмісному каталізаторі.

АКТИВНОСТЬ Co-, Mn-, Ce-КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ, В ОКИСЛЕНИИ СО

Л.В.Луценко*, Л.П.Олексенко, А.П.Рипко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net

На основе ДТГ–ДТА исследований установлены условия термообработки цитратов кобальта, марганца, церия и синтезированы одно-, двух-, и трехкомпонентные высокодисперсные Co-, Mn-, Ce-оксидные системы цитратным методом. Исследованы фазовое состояние, морфология и каталитическая активность полученных систем в реакции окисления СО. Установлено, что наивысшую активность проявила трёхкомпонентная система $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Co:Mn:Ce = 10:1:1), температура полного превращения СО для которой составила 96 °C.

Ключевые слова: цитратный метод, Co-, Mn-, Ce-оксидные катализаторы, окисление монооксида углерода.

ACTIVITY Co-, Mn-, Ce-CATALYSTS OBTAINED BY CITRATE METHOD IN CO OXIDATION

L.V.Lutsenko*, L.P.Oleksenko, O.P.Ripko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: larisa_lutsenko@ukr.net

On the base of DTG–DTA studies the thermal pretreatment conditions for cobalt, manganese and cerium citrates have been established, and mono-, bi- and three-component highly disperse Co-, Mn-, Ce-oxide systems have been synthesized via citrate method. Phase state, morphology and catalytic activity in CO oxidation reaction of the obtained systems have been investigated. It was established that three-component system $\text{Co}_3\text{O}_4\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ (Co:Mn:Ce = 10:1:1) with CO complete conversion temperature 96 °C revealed the highest activity.

Keywords: citrate method, Co-, Mn-, Ce-oxide catalysts, carbon monoxide oxidation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor // US Patent 3330697, 1967.
2. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis // Materials Horizons. -2016. -3, № 2. -P. 91–112.

3. Wang S.-P., Wang X.-Y., Huang J. et al. The catalytic activity for CO oxidation of CuO supported on Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ prepared via citrate method // *Catal. Comm.* -2007. -**8**, № 3. -P. 231–236.
4. Фарбун И.А. Цитратный синтез и физико-химические свойства дисперсных оксидов 3d-металлов (Zn, Cu, Ni, Mn) и церия: дис. ... канд. хим. наук: -Киев, 2013.
5. Petrova N., Todorovsky D., Angelova S., Mehandjiev D. Synthesis and characterization of cerium citric and tartaric complex // *J. Alloy Comp.* -2008. -**454**, № 1–2. -P. 491–500.
6. Bluhardt C., Fink C., Flick K. et al. Aqueous synthesis of high surface area metal oxides // *Catal. Today.* -2008. -**137**, № 1. -P. 132–143.
7. Weidenkaff A., Ebbinghaus S.G., Lippert T.A. Ln_{1-n}A_xCoO₃ (Ln = Er, La; A = Ca, Sr)/carbon nanotube composite materials applied for rechargeable Zn/air batteries // *J. Chem. Mater.* -2002. -**14**, № 4. -P. 1797–1805.
8. Todorovsky D.S., Dumanova D.G., Todorovska R.V., Getsova M.M. Preparation and characterization of yttrium-iron citric acid complex // *J. Croatian Chem. Acta.* -2002. -**75**, № 1. -P. 155–164.
9. Todorovsky D.S., Getsova M.M., Vasileva M.A. Thermal decomposition of lanthanum-titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium // *J. Mater. Sci.* -2002. -**37**, № 18. -P. 4029–4039.
10. Li J., G. Lu G., Wu G. et al. Promotional role of ceria on cobaltosic oxide catalyst for low-temperature CO oxidation // *Catal. Sci. Technol.* -2012. -**2**. -P. 1865–1871.
11. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Уч. пособие для ВУЗов. -М.: Академкнига, 2004.
12. Van Werde K., Mondelaers D., Vanhoyland G. et al. Thermal decomposition of the ammonia zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO // *J. Mater. Sci.* -2002. -**37**, № 1. -P. 81–88.
13. Картоотека JCPDS-JCDD, 1998.
14. Pascal P. Nouveau traite' de chimie minerale. -Paris: Masson, 1959. -Vol. 7. -P. 777.
15. Morales F., de Smit E., de Groot F.M.F. Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts // *J. Catal.* -2007. -**246**. -P. 91–99.
16. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods // *Nature.* -2009. -**458**. -P. 746–749.
17. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons.* 2016. **3**: 91.
18. Wang S.-P., Wang X.-Y., Huang J., Zhang S.-M., Wang S.-R., Wu S.-H. The catalytic activity for CO oxidation of CuO supported on Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ prepared via citrate method. *Catal. Comm.* 2007. **8**: 231.
19. Pharbun I.A. Ph.D(Chem.) Thesis. (Kiev, 2013). [in Russian].
20. Petrova N., Todorovsky D., Angelova S., Mehandjiev D. Synthesis and characterization of cerium citric and tartaric complex. *J. Alloy Comp.* 2008. **454**: 491.
21. Bluhardt C., Fink C., Flick K., Hagemeyer A., Schlichter M., Volpe A.J. Aqueous synthesis of high surface area metal oxides. *Catal. Today.* 2008. **137**: 132.
22. Weidenkaff A., Ebbinghaus S.G., Lippert T.A. Ln_{1-n}A_xCoO₃ (Ln = Er, La; A = Ca, Sr)/carbon nanotube composite materials applied for rechargeable Zn/air batteries. *J. Chem. Mater.* 2002. **14**: 1797.
23. Todorovsky D.S., Dumanova D.G., Todorovska R.V., Getsova M.M. Preparation and characterization of yttrium-iron citric acid complex. *J. Croatian Chem. Acta.* 2002. **75**: 155.
24. Todorovsky D.S., Getsova M.M., Vasileva M.A. Thermal decomposition of lanthanum-titanium citric complexes prepared from ethylene glycol medium. *J. Mater. Sci.* 2002. **37**: 4029.
25. Li J., Lu G., Wu G., Mao D., Wang Y., Guo Y. Promotional role of ceria on cobaltosic oxide catalyst for low-temperature CO oxidation. *Catal. Sci. Technol.* 2012. **2**: 1865.
26. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis: (Moscow: Akademkniga, 2004). [in Russian].
27. Van Werde K., Mondelaers D., Vanhoyland G., Nelis D., Van Bael M. K., Mullens J., Van Poucke L.C., Van Der Veken B., Desseyn H.O. Thermal decomposition of the ammonia zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO. *J. Mater. Sci.* 2002. **37**: 81.
28. JCPDS-JCDD Files, 1998.
29. Pascal P. Nouveau traite' de chimie minerale. (Paris: Masson. 1959). 7: 777.
30. Morales F., de Smit E., de Groot F.M.F., Visser T., Weckhuysen B.M. Effects of manganese oxide promoter on the CO and H₂ adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *J. Catal.* 2007. **246**: 91.
31. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods. *Nature.* 2009. **458**: 746.

REFERENCES

Надійшла 15.12.2017

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

В.П.Казіміров¹, С.Ю.Смик², Н.В.Головата^{1*}, О.С.Роїк¹, В.Е.Сокольський¹, О.М.Яковенко¹

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ Ni–Sn

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

² Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Представлено результати рентгенодифракційного дослідження розплавів Ni–Sn в широкому концентраційному інтервалі при температурах поблизу лінії ліквідус. Аналіз отриманих даних проведено з використанням парціальних структурних факторів та функцій парного розподілу атомів, парціальних міжатомних відстаней та координаційних чисел, розрахованих із структурних моделей розплавів, отриманих методом оберненого Монте-Карло. В локальному оточенні атомів розплавів з вмістом 25 та 40 % ат. Sn для координацій Ni–Ni, Ni–Sn зберігаються елементи квазікристалічності, притаманні інтерметалідам Ni₃Sn та Ni₃Sn₂, відповідно, що обумовлює мікронеоднорідну структуру розплавів у широкій концентраційній області ~(19–95 % ат. Sn). Встановлено, що в структурному відношенні досліджені розплави можуть бути розділені на три концентраційні області: 0–30 % ат. Sn, ~30–70 % ат. Sn та розплави з великим вмістом олова (більше 70 % ат. Sn).

К л ю ч о в і с л о в а: структура металічних розплавів, рентгенівська дифракція, структурний фактор, функція парного розподілу атомів, моделювання.

ВСТУП. В електротехнічній промисловості протягом останніх 10 років у дослідженнях, спрямованих на заміну традиційних Pb-вмісних припоїв більш екологічно чистими сплавами, відбулися значні зміни. В зв'язку з цим виникає необхідність детального розуміння фізико-хімічної поведінки нових матеріалів. Однією з перспективних систем, пов'язаних з цим новим підходом, є система Ag–Cu–Ni–Sn, важливість якої обумовлена використанням найпоширенішого безсвинцевого припою (сплав Sn–Ag–Cu) з добавкою Ni в якості модифікатора.

Система Ni–Sn є важливою базовою підсистемою згаданої вище системи. Вона є важливою як для традиційної, так і безсвинцевої пайки, і детальне розуміння характеру взаємодії компонентів системи Ni–Sn як в твердому, так і в рідкому станах має особливе значення для розробки нових паяльних матеріалів або нових технологій, наприклад, TLPDB (transient liquid phase diffusion bonding) [1]. Ця технологія була застосована при розробці матеріалів для

високотемпературної безсвинцевої пайки, в результаті чого було встановлено перспективність використання сплавів Cu–Ni–Sn для створення таких матеріалів.

Діаграма стану системи Ni–Sn (рис. 1) характеризується наявністю трьох інтерметаліч-

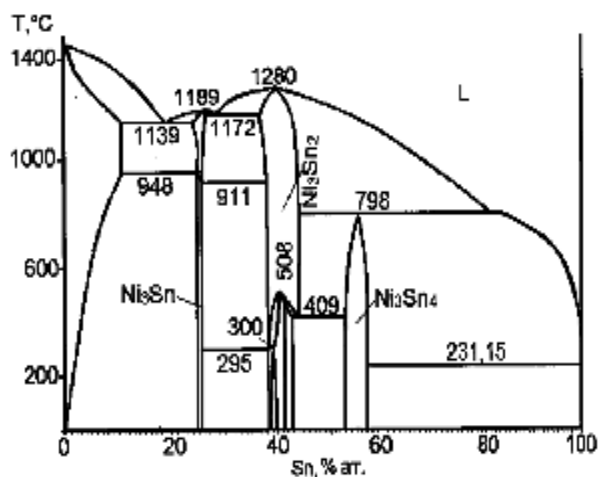


Рис. 1. Діаграма стану системи Ni–Sn [2].

© В.П.Казіміров, С.Ю.Смик, Н.В.Головата, О.С.Роїк, В.Е.Сокольський, О.М.Яковенко, 2018

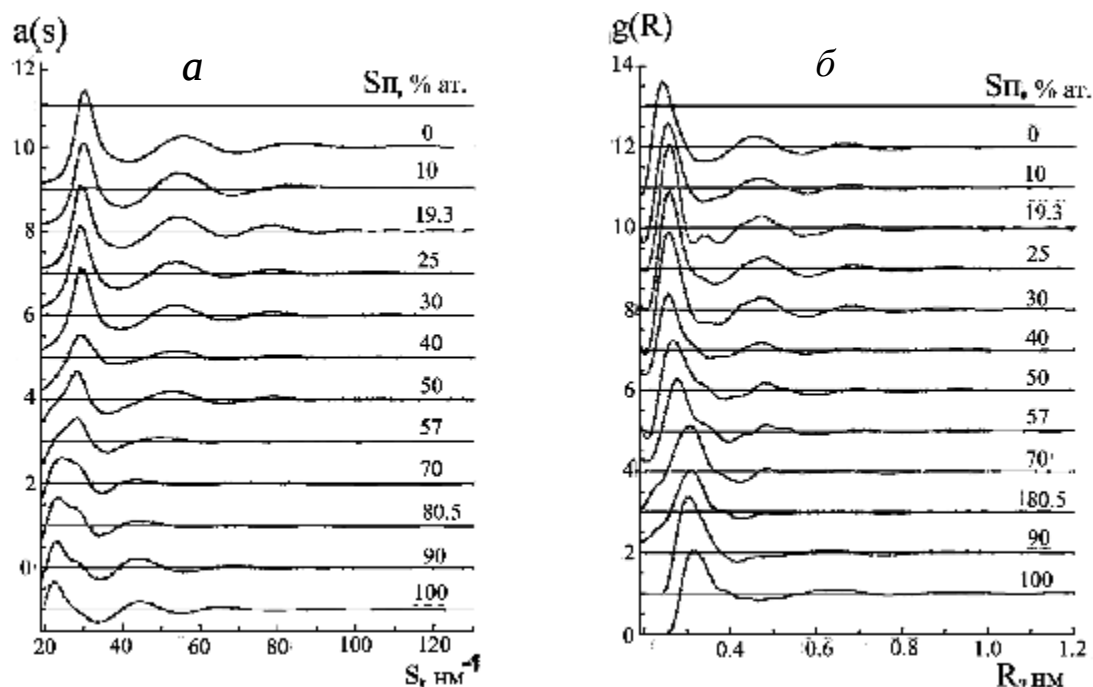


Рис. 2. Криві СФ (а) та парного розподілу атомів (б) для розплавів Ni-Sn.

них сполук: Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 і Ni_3Sn_4 . Сполуки Ni_3Sn і Ni_3Sn_2 плавляються конгруентно, Ni_3Sn_4 утворюється за перитектичною реакцією при 798°C . Ni_3Sn зазнає поліморфного перетворення, залежно від складу, в діапазоні $911\text{--}948^\circ\text{C}$. При 508°C у Ni_3Sn_2 утворюється надструктура [2]. Дослідження термодинамічних властивостей вказує на помітні від'ємні відхилення від ідеальності, обумовлене інтенсивною взаємодією між різносортовними атомами [3].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Зразки сплавів були отримані сплавленням нікелю марки Х99Б Н-1 (99.93 %) та олова марки ОВЧ-000 (99.99 %) у дуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Криві інтенсивності (КІ) розсіяного розплавом випромінювання були отримані на автоматичному θ - θ дифрактометрі в діапазоні кутів розсіювання $6\text{--}90^\circ$ з кроком $15'$ для інтервалу $6\text{--}50^\circ$ і $30'$ для $50\text{--}90^\circ$ з використанням MoK_α -випромінювання, монохроматизованого збалансованими диференціальними фільтрами Zr-Y, розташованими на дифрагованому пучку. Досліджувалися розплави із вмістом 0, 10.0, 19.3, 25.0, 30.0, 40.0, 50.0, 57.0, 70.0, 80.5, 90.0 та 100 % ат. Sn при температурах поблизу лінії ліквідус. При обробці експеримен-

тальних кривих інтенсивності проводилося згладжування даних з подальшою інтерполяцією за методом Ньютона з кроком 0.25° по всьому кутовому інтервалу; нормування отриманих даних здійснювали за законом збереження інтенсивності з урахуванням дисперсійних поправок в атомних факторах [4, 5], кутової залежності інтенсивності некогерентного розсіювання [6] і поляризації розсіяного випромінювання. Функція парного розподілу атомів $g(R)$ (ФПРА) розраховувалася за рівнянням [7]:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0 (\sum n_i K_i)^2} \int_{s_1}^{s_2} s [a(s) - 1] \sin(sr) ds,$$

де ρ_0 — густина розплаву; $a(s)$ — структурний фактор; $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — значення вектора дифракції (θ — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі випромінювання); n_i — атомна частка; K_i — відносна розсіююча здатність атомів i -го компонента відповідно.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Експериментальні криві СФ та ФПРА розплавів системи Ni-Sn наведені на рис. 2, концентраційна залежність структурних параметрів S_1 — положення першого піку СФ та R_1 — положення

першого піку ФПРА, що визначає найбільш імовірне значення міжatomної відстані, представлені на рис. 3.

Отримані результати вказують на те, що додавання олова до нікелю практично не впливає на форму кривих $a(s)$ та $g(R)$, спричиняючи слабку, лінійну залежність структурних параметрів R_1 та S_1 в області концентрацій 0–30 % ат. Sn. Якщо припустити утворення структурнооднорідного розчину олова в нікелі по типу твердого розчину заміщення, то стає зрозумілим отриманий характер концентраційної залежності кривих $a(s)$ та $g(R)$, а також відмічене зростання R_1 при вмісті 10 % ат. Sn, враховуючи, що атомний радіус останнього більший, ніж у нікелю.

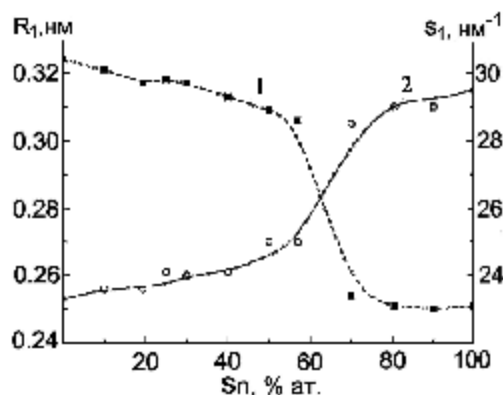


Рис. 3. Структурні параметри розплавів системи Ni–Sn: 1 — R_1 ; 2 — S_1 .

Подальше зростання вмісту олова приводить до значних змін кривих $a(s)$ та $g(R)$ (рис. 2), особливо в області першого максимуму, висота якого помітно зменшується, а на лівому схилі (крива $a(s)$) з'являється наплив при $s \approx 23.0 \text{ нм}^{-1}$, що корелює з положенням першого піку кривої СФ рідкого олова. На правому схилі першого максимуму кривої $g(R)$ також з'являється невеликий наплив та відбувається зменшення амплітуди дальніх максимумів (рис. 2, б). Вказані зміни помітно не проявляються на значеннях структурних параметрів (рис. 3) розплаву, однак слід вказати на деяке зміщення положення першого максимуму (S_1) кривої $a(s)$ у бік менших значень кутів розсіювання.

Відмічені тенденції трансформації кри-

вих $a(s)$ та $g(R)$ стають більш помітними в розплавах із вмістом 50 та 57 % ат. Sn, які проявляються і на значеннях структурних параметрів — подальшому зменшенні S_1 та зростанні R_1 у порівнянні з попереднім розплавом. Наплив на лівому схилі першого максимуму кривої $a(s)$ у розплаві з 57 % ат. Sn проявляється у вигляді побічного максимуму при 23.2 нм^{-1} , а сама крива помітно зсувається в бік менших кутів розсіювання. Паралельно відбувається зсув кривої $g(R)$ у бік більших значень R .

Зменшення S_1 та збільшення R_1 в розплаві з вмістом 50 % ат. і особливо 57 % ат. Sn (рис. 3) поряд із вищевказаними змінами на кривих $a(s)$ та $g(R)$ вказують на появу мікроутгруповань рідкого олова, які починають помітно впливати на формування структури розплавів. Це дає можливість зрозуміти та пояснити зменшення висоти другого максимуму кривих $g(R)$ у розплавах з вмістом 40, 50 та 57 % ат. Sn, оскільки його положення співпадає з положенням першого мінімуму кривої $g(R)$ рідкого олова (рис. 2, б). Аналогічне пояснення прийнятне і для кривих $a(s)$ цих розплавів (рис. 2, а).

Збільшення надалі вмісту олова продовжує тенденцію наближення кривих $a(s)$ та $g(R)$ до відповідних кривих рідкого олова, що є експериментальним підтвердженням зробленого вище припущення. Дійсно, вже в розплаві з вмістом 70 % ат. Sn (рис. 2, а) положення дальніх максимумів кривої $a(s)$ фактично співпадають з положенням максимумів кривої $a(s)$ рідкого олова, а положення першого максимуму відповідає значенню S_1 рідкого олова; значення R_1 та форма першого максимуму кривої $g(R)$ також близькі до відповідних параметрів кривої $g(R)$ рідкого олова (рис. 2, б, рис. 3). Положення плеча на висококутовій гілці першого максимуму ($s = 29.3 \text{ нм}^{-1}$) кривої $a(s)$ практично співпадає з положенням першого максимуму кривої $a(s)$ розплаву із вмістом 40 % ат. Sn, однак висота його поступово зменшується при подальшому збільшенні вмісту олова (рис. 2, а) із збереженням положення ($\sim 29.2 \text{ нм}^{-1}$). Помітне розширення першого максимуму кривої $g(R)$ розплаву з вмістом 70 % ат. Sn відбувається за рахунок підйому лівої гілки, що обумовлено внеском міжatomних відстаней від мікроутгруповань.

вань, для яких $R_1 < 0.316$ нм (значення R_1 для розплаву з 70 % ат. Sn). Меншою мірою розширення максимуму виявляється в розплаві з вмістом 80.5 % ат. Sn (рис. 2, б). Відмічений ефект, на наш погляд, може бути обумовлений наявністю мікроугруповань із області концентрацій 0–40 % ат. Sn, для яких R_1 знаходиться в межах 0.260 нм (рис. 3). Висловлене припущення підтверджується відсутністю помітних максимумів на кривій $g(R)$ за межами першого для розплаву з 70 % ат. Sn (рис. 2, б). Досить суттєве розщеплення першого максимуму кривої $a(s)$ для розплаву з вмістом 80.5 % ат. Sn ($s'_1 = 23.1 \text{ нм}^{-1}$, $s''_1 = 29.1 \text{ нм}^{-1}$) вказує на мікронеоднорідну структуру розплаву, компонентами якої, найбільш імовірно, є мікроугруповання в області 0–40 % ат. Sn та рідкого олова з переважаючим вмістом останніх. Форма кривої $g(R)$ для розплаву з 90 % ат. Sn дуже близька до кривої $g(R)$ рідкого олова (рис. 2, б), однак наявність широкого підйому кривої в області першого мінімуму та напливу на правій гілці першого максимуму кривої $a(s)$ (рис. 3) вказують на те, що даний розплав є структурно мікронеоднорідним, хоча ця неоднорідність його виражена досить слабо.

З отриманих результатів випливає, що має місце аналогія в концентраційній залежності форми кривих $a(s)$ та $g(R)$ з раніше дослідженими розплавами систем Fe–Sn [8] та Co–Sn [9], що вказує на певну подібність їх структур. Однак навіть попередній аналіз свідчить про відмінність, яка полягає, в першу чергу, в тому, що структурна мікронеоднорідність у розплавах нікелю з оловом експериментально зафіксована при вмісті 90 % ат. Sn. Не виключено, що поблизу чистого олова можливе утворення структурно однорідного розчину на основі рідкого олова, однак експериментально це довести важко.

Проведений аналіз дає можливість розділити розплави Ni–Sn на три області, а саме, розплави з великим вмістом нікелю (0–30 % ат. Sn), розплави із вмістом ~30–70 % ат. Sn та розплави з великим вмістом олова (> 70 % ат. Sn). Для першої та третьої областей характерна стабільність форми кривих $a(s)$ та $g(R)$ (рис. 2), слабка залежність структурних параметрів від концентрації (рис. 3). Для розплавів

із проміжної концентраційної області характерна суттєва зміна як вказаних кривих, так і структурних параметрів із зміною вмісту олова. Це дає можливість говорити про певну стабільність (завершеність) структури розплавів у першій та третій концентраційних областях. Складна форма кривих та суттєва зміна структурних параметрів для проміжної області вказує на мікронеоднорідність структури розплавів, що є результатом переходу від однієї структурної області (розплави, багаті перехідним металом) до іншої — розплави з переважаючим вмістом олова. Значна відмінність структури розплавів цих двох областей спричиняє суттєву концентраційну залежність кривих $a(s)$, $g(R)$ та структурних параметрів розплавів із проміжної області складів.

Подальший аналіз локальної структури атомів у розплавах проводився з використанням тривимірних структурних моделей у вигляді масиву координат 5000 атомів у стехіометричному співвідношенні, реконструйованих з експериментальних кривих СФ методом оберненого Монте-Карло [10]. Це дало можливість розрахувати з отриманих моделей парціальні структурні фактори $a_{ij}(s)$ та функції парного розподілу $g_{ij}(R)$, що визначають взаємну кореляцію у розташуванні атомів i -го та j -го типу, а також парціальні міжатомні відстані $R_1(i-j)$ та координаційні числа Z_{ij} як кількісні параметри локального оточення атомів розплаву. Відмітимо наступне. В області 0–30 % ат. Sn криві $a_{\text{NiNi}}(s)$, $a_{\text{NiSn}}(s)$ та $g_{\text{NiNi}}(R)$, $g_{\text{NiSn}}(R)$ співпадають між собою та з відповідними кривими рідкого нікелю, що підтверджує зроблене раніше припущення про можливість утворення структурно однорідного розчину олова в нікелі. Поряд з цим у цій концентраційній області реалізується помітна взаємодія між різносортовними атомами, оскільки $R_1(\text{Ni–Sn}) < R_1(\text{Ni–Ni}) < R_1(\text{Sn–Sn})$, що може бути пов'язане з існуванням у твердому стані стійкого інтерметаліду Ni_3Sn (рис. 1). Дійсно, порівняння координатних чисел та міжатомних відстаней, наведених у таблиці, підтверджує наявність кореляції для координацій Ni–Ni, Ni–Sn у розплаві з вмістом 25 % ат. Sn та інтерметаліду Ni_3Sn , тобто локальна структура атомів у

Значення координаційних чисел $Z_1(i-j)$ та міжатомних відстаней $R_1(i-j)$ для інтерметалідів Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 та розплавів відповідних стехіометричних складів

Sn, % ат.	$Z_1(i-j)$				$R_1(i-j)$, нм		
	Ni–Ni	Ni–Sn	Sn–Ni	Sn–Sn	Ni–Ni	Ni–Sn	Sn–Sn
25 (розпл.)	9.8	3.4	10.0	3.3	0.256	0.251	0.263
Ni_3Sn	8.0	4.0	12.0	6.0	0.262	0.263	0.372
40 (розпл.)	6.2	4.3	6.5	3.9	0.255	0.260	0.264
Ni_3Sn_2	5–6	5–6	11.0	6.0	0.267	0.258	0.350

розплавів для вказаних координацій має квазі-кристалічний характер. Слід зауважити, що мова йде про існування в розплаві саме фрагментів локальної квазікристалічності, притаманної інтерметаліду Ni_3Sn , оскільки для координацій Sn–Sn відсутня будь-яка кореляція між розплавом та інтерметалідом у локальній структурі атомів. При плавленні Ni_3Sn відбувається суттєва зміна топології розташування атомів олова відносно один одного. Якщо в твердому стані атоми олова не контактують між собою ($R_1(Sn-Sn) = 0.372$ нм) і їх найближчими сусідами є лише атоми нікелю, то в розплаві в ближньому оточенні атомів олова є атоми і нікелю і олова (таблиця). Поряд із цим, наведені в таблиці значення структурних параметрів вказують на те, що координаційні числа для атомів Ni (13.2) та Sn (13.3) у розплаві перевищують відповідні значення в кристалічному стані (по 12 для атомів Ni та Sn).

Така невідповідність засвідчує наявність у розплавів більш висококоординованого стану для атомів і нікелю, і олова, який може бути реалізований в мікрогрупуваннях типу структурно однорідного розчину олова в нікелі, де атоми олова заміщують атоми нікелю в його положеннях. У цьому випадку координаційне число буде залишатися, по-перше, близьким до координаційного числа рідкого нікелю, а по-друге, слабо змінюватися з концентрацією, що має місце в розплавах Ni–Sn. Зважаючи на аналіз наведених вище результатів, можна припустити, що структурно однорідний розчин олова в нікелі охоплює концентраційну область із вмістом олова не більше ~19 % ат., що підтверджується кон-

центраційною залежністю $R_1(i-j)$ розплавів Ni–Sn (рис. 4).

Зміни на загальних та парціальних кривих СФ та ФПРА, а також значень $R_1(i-j)$ починають проявлятися при вмісті олова 40 % ат. (рис. 2, 4) — на лівій гілці першого максимуму кривої $a(s)$ (рис. 2) з'являється слабкий наплив, що узгоджується з положенням першого максимуму (S_1) рідкого олова, висота якого поступо-

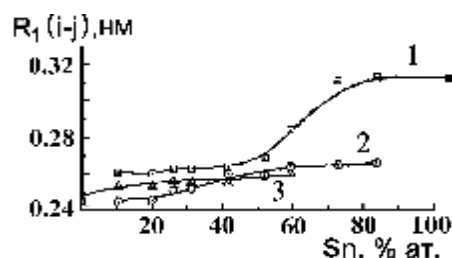


Рис. 4. Концентраційна залежність $R_1(i-j)$ для розплавів Ni–Sn: 1 — $R_1(Me-Me)$; 2 — $R_1(Me-Sn)$; 3 — $R_1(Sn-Sn)$.

во зростає і при концентрації 70 % ат. Sn він визначає положення основного максимуму кривої $a(s)$. Починаючи з розплаву із вмістом 50 % ат. Sn спостерігається поступовий, але прогресуючий із збільшенням концентрації олова зсув положення першого максимуму кривої $a_{SnSn}(s)$, що пояснює складну форму першого максимуму кривої $a(s)$ розплавів у вказаній області концентрацій (рис. 2, а). Аналогічно, починаючи з розплаву із вмістом 40 % ат. Sn, суттєво змінюється форма кривих $a_{NiSn}(s)$ та $a_{NiNi}(s)$, що проявляється, перш за все, у зменшенні висоти максимумів та зсуві їх у бік більших кутів розсіювання. Найбільш суттєвої деградації зазнає крива $a_{NiNi}(s)$, яка затухає в області великих концентрацій олова, а при вмісті 90 % ат. Sn фактично дорівнює одиниці в усьому інтервалі значень кутів розсіювання. Отримані результати вказують на відсутність кореляції в положенні атомів нікелю відносно один одного при вмісті 80.5 та 90 % ат. Sn.

Виходячи з вищенаведеного аналізу можна стверджувати, що розплав із вмістом 40 % ат. Sn у структурному відношенні відрізняється від

розплавів з попередньої області концентрацій. Зважаючи на те, що розплаву цього складу в твердому стані відповідає інтерметалід Ni_3Sn_2 з конгруентною температурою плавлення, в таблиці наведено порівняння структурних параметрів. Аналізуючи значення міжатомних відстаней та координаційних чисел, можна говорити про наявність кореляції між розплавом та інтерметалідом для координацій Ni-Ni та Ni-Sn (Sn-Ni).

Розраховані криві розподілу кута в міжатомних зв'язках $P(\cos\theta)$ (рис. 5) також підтверджують наявність кореляції між розплавом та інтерметалідом для зв'язків Ni-Ni-Ni та Sn-Ni-Sn . Стосовно координацій Sn-Sn , то тут ситуація подібна до обговореної для розплаву із вмістом 25 % ат. Sn.

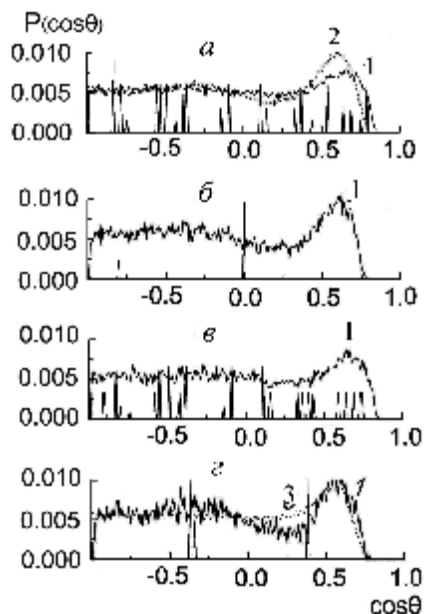


Рис. 5. Розподіл кута в зв'язках: Ni-Ni-Ni (а); Ni-Sn-Ni (б); Sn-Ni-Sn (в); Sn-Sn-Sn (г) для інтерметаліду Ni_3Sn_2 (вертикальні піки), розплаву з вмістом 40 % ат. Sn (1), рідких Ni (2) та Sn (3).

Отримані результати вказують на те, що при концентраціях більше 40 % ат. Sn олово в досліджених розплавах існує в двох структурних станах — у складі мікрогруповань із структурою рідкого олова та в мікрогрупованнях з нікелем, в яких реалізується хімічна взаємодія між різносор্তними атомами. Наведені на рис. 6 парціальні криві $g_{\text{SnSn}}(R)$ підтверджують трансформацію просторового розташу-

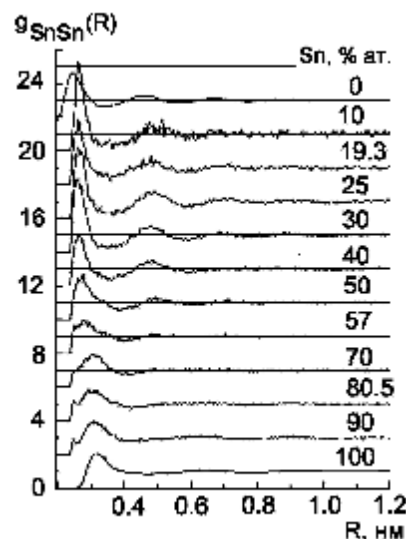


Рис. 6. Парціальні функції парного розподілу $g_{\text{SnSn}}(R)$ для розплавів системи Ni-Sn , розраховані за методом RMC.

вання атомів олова відносно один одного із зміною концентрації розплавів. Видно, що при вмісті $\geq 70\%$ ат. Sn у розплавах присутні мікрогруповання рідкого олова як компоненти мікронеоднорідної структури. Наявність інтенсивної взаємодії різносор্তних атомів, що реально впливає на формування структури розплавів, підтверджується, по-перше, значними відхиленнями R_1 від адитивності в інтервалі 0–80 % ат. Sn (рис. 3), по-друге, слабкою концентраційною залежністю $R_1(\text{Ni-Sn})$ (рис. 4), значення якої (0.266 нм) при вмісті 80 % ат. Sn залишається близьким до відповідного значення (0.260 нм) в розплаві з вмістом 40 % ат. Sn, локальна структура атомів якого для координацій Ni-Ni , Ni-Sn корелює з інтерметалідом Ni_3Sn_2 .

Другою складовою мікронеоднорідної структури розплавів в області більше 40 % ат. Sn можна вважати розплав із 40 % ат. Sn. Однак при вмісті олова більше 70 % ат., як вказувалося вище, відбувається втрата позиційної кореляції для атомів нікелю при збереженні практично незмінною міжатомної відстані в координаціях Ni-Sn (рис. 4). Отже, при великому вмісті олова структура розплаву з 40 % ат. Sn трансформується таким чином, що найближчими сусідами атомів нікелю є лише атоми олова на відстані 0.266 нм. Фізично це означає, що атоми нікелю рівномірно розподіляються в об'є-

мі рідкого олова, маючи найближчими сусідами атоми на відстані, яка реалізується в розплавах з вмістом < 70 % ат. Sn. Таким чином, втрата позиційної кореляції між атомами нікелю фактично означає перехід до концентраційної області, структура якої формується на основі рідкого олова. Наявність у розплавах (70–100 % ат. Sn) у найближчому оточенні атомів двох різних за величиною відстаней ($R_1(\text{Ni–Sn}) = 0.266$ нм, $R_1(\text{Sn–Sn}) = 0.311$ нм) обумовлює складну форму першого максимуму кривих $a(s)$, що є експериментальним підтвердженням мікронеоднорідної структури розплавів. Виявляється, що атоми нікелю в цій концентраційній області розподілені хаотично в оточенні лише атомів олова, розташованих на відстані (0.266 нм), яка менша половини суми міжатомних відстаней для рідких нікелю та олова, що дорівнює 0.280 нм.

ВИСНОВКИ. Отримані результати свідчать про складний процес структуроутворення у розплавах. Встановлено існування структурно однорідного розчину олова в нікелі, верхня межа якого становить ~19 % ат. Sn. Інтенсивна взаємодія між різносортовними атомами приводить до помітних від'ємних відхилень R_1 від адитивної залежності в інтервалі 0–80 % ат. Sn, що корелює з результатами термодинамічних досліджень розплавів. В локальному оточенні атомів розплавів з вмістом 25 та 40 % ат. Sn для координацій Ni–Ni, Ni–Sn зберігаються елементи квазикристалічності, притаманні інтерметалідам Ni_3Sn та Ni_3Sn_2 відповідно, що обумовлює мікронеоднорідну структуру розплавів у широкій концентраційній області ~(19–95 % ат. Sn).

За результатами концентраційної залежності сукупності експериментальних даних та моделювання розплави Ni–Sn можна розділити на три концентраційні області: 0–30, ~(30–70) та (70–100) % ат. Sn. Для першої та третьої областей характерним є стабільність форми експериментальних кривих та слабка концентраційна залежність параметрів локальної структури атомів як результат пріоритетного впливу на формування структури розплавів мікроутгруповань структурно однорідного розчину олова в нікелі та мікроутгруповань рідкого олова. Значна відмінність структури розплавів цих двох областей спричиняє суттєву концентраційну за-

лежність кривих $a(s)$, $g(R)$ та структурних параметрів розплавів із проміжної області складів.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ Ni–Sn

В.П.Казимиров¹, С.Ю.Смык², Н.В.Головатая^{1*}, А.С.Роик¹, В.С.Сокольский¹, А.М.Яковенко¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

² Национальный университет биоресурсов и природоиспользования Украины, ул. Героев Оборона, 15, Киев, 03041, Украина

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

Представлены результаты рентгенодифракционного исследования расплавов в широкой области составов при температурах вблизи линии ликвидус. Анализ полученных данных проведен с использованием парциальных структурных факторов и функций парного распределения атомов, парциальных межатомных расстояний и координационных чисел, рассчитанных по структурным моделям, реконструированным методом обратного Монте-Карло. В локальном окружении атомов расплавов с содержанием 25 и 40 % ат. Sn для координаций Ni–Ni, Ni–Sn сохраняются элементы квазикристалличности, свойственные интерметаллидам Ni_3Sn и Ni_3Sn_2 соответственно, что определяет микронеоднородную структуру расплавов в широкой концентрационной области ~(19–95 % ат. Sn). Показано, что в структурном отношении исследованные расплавы могут быть разбиты на три концентрационные области: 0–30 % ат. Sn, ~30–70 % ат. Sn и расплавы с большим содержанием олова (больше 70 % ат. Sn).

К л ю ч е в ы е с л о в а: структура металлических расплавов, рентгеновская дифракция, структурный фактор, функция парного распределения атомов, моделирование.

X-RAYS DIFFRACTION STUDIES OF LIQUID Ni–Sn ALLOYS

VP.Kazimirov¹, S.Yu.Smyk², N.V.Golovata^{1*}, O.S.Roik¹, V.E.Sokolskii¹, O.M.Yakovenko¹

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

² National University of Bioresources and Nature Management of Ukraine, 15, Heroiv oborony Str., Kyiv, 03041, Ukraine

* e-mail: golovatanataliya@gmail.com

The results of the X-ray diffraction study of Ni–Sn melts in a wide concentration range at temperatures near the liquidus are presented. The analysis of the obtained data was carried out using parameters derived from the RMC simulations: partial structural factors and pair correlation functions, partial interatomic distances and coordination numbers. The local atomic structure of melts containing 25 and 40 % at. Sn are characterized by Ni–Ni, Ni–Sn coordination similar to the ones which are characteristic for Ni_3Sn and Ni_3Sn_2 intermetallics, respectively. It causes the microheterogeneous structure of the binary Ni–Sn liquids in a wide concentration region from 19 to 95 % at. Sn. According to local atomic structure the investigated melts can be divided into three concentration regions: 0–30 % at. Sn, 30–70 % at. Sn and the melts with high Sn content (more than 70 % at. Sn).

К е у в о р д s: structure of metallic melts, X-ray diffraction, structure factor, pair correlation function, simulation.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zemanova A., Kroupa A., Dinsdale A. Theoretical assessment of the Ni–Sn system // *Monatsh Chem.* -2012. -**143**. -P. 1255–1261.
2. Schmetterer C., Flandorfer H., Richter K.W. et al. A new investigation of the system Ni–Sn // *Intermetallics*. -2007. -**15**. -P. 869–884.
3. Jinming Liu, Cuiping Guo, Changrong Li, Zhenmin Du. Thermodynamic reassessment of the Ni–Sn system // *Int. J. Mater. Res.* -2013. -**104**, № 1. -P. 51–59.
4. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions // *Acta Crystallogr.* -1965. -**18**. -P. 104–109.
5. Cromer D.T., Libermann D. Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X Rays // *J. Chem. Phys.* -1970. -**53**, № 5. -P. 1891–1899.
6. Bol W. The use of balanced filters in x-ray diffraction // *J. Sci. Instr.* -1967. -**44**, № 9. -P. 736–739.
7. Лашко А.С. Рентгенографическое определение функции атомного распределения в многоатомной жидкости. Сб. Вопросы физики металлов и металловедения. -Киев: Изд. АН УССР, 1955.

8. Казіміров В.П., Смик С.Ю. Аналіз структури розплавів Fe–Sn з використанням методу RMCA // *Журн. фіз. досл.* -2000. -**4**, № 1. -С. 68–72.
9. Казіміров В.П., Роик А.С., Сокольский В.Э. Особенности структуры бинарных расплавов Co–Si, Co–Ge, Co–Sn // *Расплавы*. -2008. -**1**. -С. 13–21.
10. McGreevy R.L., Pusztai L. Reverse Monte-Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures // *Mol. Simulation*. -1988. -**1**. -P. 35–42.

REFERENCES

1. Zemanova A., Kroupa A., Dinsdale A. Theoretical assessment of the Ni–Sn system. *Monatsh Chem.* 2012. **143**: 1255.
2. Schmetterer C., Flandorfer H., Richter K.W., Saeed U., Kauffman M., Roussel P., Ipser H. A new investigation of the system Ni–Sn. *Intermetallics*. 2007. **15**: 869.
3. Jinming Liu, Cuiping Guo, Changrong Li, Zhenmin Du. Thermodynamic reassessment of the Ni–Sn system. *Int. J. Mater. Res.* 2013. **104** (1): 51.
4. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions. *Acta Crystallogr.* 1965. **18**: 104.
5. Cromer D.T., Libermann D. Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X Rays. *J. Chem. Phys.* 1970. **53** (5): 1891.
6. Bol W. The use of balanced filters in x-ray diffraction. *J. Sci. Instr.* 1967. **44** (9): 736.
7. Lashko A.S. *X-ray determination of the function of the atomic distribution in a polyatomic liquid*. Problems of Physics of Metals and Metallography. (Kyiv: Ed. Academy of Sciences of Ukraine, 1955). [in Russian].
8. Kazimirov V.P., Smyk S.Yu. Analyz of the structure of Fe–Sn melts of the RMCA method. *J. invest. phys.* 2000. **4** (1): 68. [in Russian].
9. Kazimirov V.P., Roik O.S., Sokolskii V.E. Features of binary melts structure. *Melts*. 2008. **1**: 13. [in Russian].
10. McGreevy R.L., Pusztai L. Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. *Mol. Simulation*. 1988. **1**: 35.

Надійшла 15.01.2018

УДК 541.123.24; 539.266; 53.088; 538.214

О.С.Муратов^{1*}, В.П.Казіміров², О.С.Роїк²,
В.Е.Сокольський², Т.М.Міка³, Е.Й.Бершудський⁴, О.М.Мірошников¹

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Mn–Si

¹ Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна

³ Інститут металознавства ім. Г.В.Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна

⁴ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, вул. Академіка Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна

* e-mail: ALZR@nuft.edu.ua

Проведено рентгенодифракційне дослідження та моделювання методом оберненого Монте-Карло розплавів $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$, $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$, $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ при температурах на 50, 150 та 250 °C вище лінії ліквідус. Локальне атомне впорядкування в отриманих структурних моделях проаналізовано методом Вороного-Делоне. Досліджені розплави характеризуються підвищенням, у порівнянні з аналогічними розплавами систем Al–Co–Si та Al–Ni–Si, вмістом атомів у політетраедричних кластерах як елементів щільного некристалічного пакування, що пояснюється меншою інтенсивністю міжатомних взаємодій у парах Mn–Al та Mn–Si, ніж у Co(Ni)–Al, Co(Ni)–Si. Встановлено, що в області передпіку кривих структурного фактора розплавів знаходяться дифракційні піки стабільної фази α -(AlMnSi), у локальному оточенні атомів якої присутні елементи ікосаедричного впорядкування.

К л ю ч о в і с л о в а: система Al–Mn–Si, рентгенівська дифракція, передпик, структура металічних розплавів, метод оберненого Монте-Карло, метод Вороного-Делоне.

ВСТУП. Дослідження структури розплавів на основі алюмінію є актуальною проблемою матеріалознавства завдяки широкому використанню алюмінієвих сплавів у машинобудівній, авіаційній, суднобудівній промисловості та в побуті, обумовленому вдалим поєднанням механічних та конструкційних властивостей — малій густині, корозійній стійкості та простоті виробництва різних деталей. Оскільки більшість алюмінієвих сплавів отримують шляхом лиття, очевидним є вплив структури вихідного розплаву на формування властивостей твердого матеріалу.

Цікавим напрямком у сучасному матеріалознавстві є пошук нових матеріалів з унікальною сукупністю властивостей, наприклад, високої міцності разом з низькою густиною матері-

алу. Серед таких інноваційних матеріалів слід відзначити аморфні сплави та квазікристали. Аморфні сплави — тверді матеріали, які, на відміну від кристалів з їх дальнім порядком та трансляційною симетрією, характеризуються ближнім порядком у розташуванні атомів. Водночас квазікристали — це тверді матеріали, в яких наявні некристалографічні вісі симетрії 5, 8, 10 та 12-го порядку, що приводить до втрати трансляційної симетрії із збереженням дальнього порядку. Зазначені структурні особливості квазікристалів визначають їх унікальні механічні властивості, які, у поєднанні з пластичною або аморфною матрицею, дозволяють отримувати нові композиційні матеріали на основі алюмінію, що можуть застосовуватися в точному машинобудуванні та приладобудуванні, а та-

© О.С.Муратов, В.П.Казіміров, О.С.Роїк, В.Е.Сокольський, Т.М.Міка, Е.Й.Бершудський, О.М.Мірошников, 2018

кож як конструкційні матеріали в нанотехнології.

Вперше квазікристали були знайдені Д.Шехтманом [1] у твердому сплаві, отриманому при швидкому охолодженні розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$, після чого квазікристалічні фази виявлені в багатьох металічних системах. Суттєвим недоліком технології їх отримання є досить висока швидкість охолодження. Тому об'єктом дослідження була обрана система Al-Mn-Si , яку при великому вмісті алюмінію можна вважати похідною від бінарного сплаву Шехтмана з добавкою кремнію, що сприяє покращенню ливарних властивостей та полегшує утворення аморфної алюмінієвої матриці при менших швидкостях загартовування розплаву.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Зразки сплавів готували з Al марки А999 (99.999 %), Mn (99.7 %) та Si монокристалічний (99.9999 %) шляхом сплавлення наважок компонентів у дуговій печі КІТМ-2 із безвтратним вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрата маси зразків після виплавки не перевищувала 0.2 % мас.

Високотемпературний рентгенівський $\theta-\theta$ дифрактометр, що використовувався в дослідженнях, дозволяє отримувати криві інтенсивності (КІ) рентгенівських променів, розсіяних від поверхні рідкого зразка при температурах до 1500 °С як у вакуумі, так і в захисній атмосфері інертного газу в інтервалі кутів розсіювання 4–92° з використанням монохроматизованого MoK_α -випромінювання. Рентгенодифракційний експеримент проводився в автоматичному режимі з використанням спеціальних функціональних блоків, що з'єднані з ПЕОМ комплектом програм XRay-Soft. Подальша обробка експериментальних даних детально описана у роботі [2].

Калориметричне дослідження (ДСК) виконували на калориметрі Netzsch DSC 404 F1 Pegasus у тиглях з платино-родієвого сплаву при швидкості нагрівання зразка 40 К/хв в атмосфері гелію. Ізотермічний відпал здійснювали в печі з нержавію-

чої сталі в атмосфері CO_2 з точністю підтримки температури ± 5 °С. Мікроструктуру загартованих та відпалених зразків вивчали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладі JEOL JEM-100СХ II з одночасним отриманням електронної мікродифракції ($\lambda = 0.037$ Å) для ідентифікації фаз.

Експериментальні дифрактограми загартованих та відпалених зразків для ідентифікації фазового складу та визначення розміру кристалітів проведено методом Рітвельда з використанням програми ReX [3].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Досліджені розплави складу $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$, $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$ та $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ при температурі на 50, 150 та 250 °С вище лінії ліквідус. Отримані структурні параметри наведені в табл. 1, а криві структурного фактору (СФ або $S(Q)$) — на рис. 1. Як видно з табл. 1, при збільшенні вмісту силіцію перший максимум СФ зміщується в область більших, а при підвищенні температури — в область менших значень вектора дифракції (Q_1) з паралельним зменшенням висоти максимуму ($S(Q_1)$). На кривих СФ спостерігається невеликий вплив на малокутовій гілці першого піку, який важко ідентифікувати як перед-

Т а б л и ц я 1

Структурні параметри розплавів Al-Mn-Si та відповідних граничних бінарних розплавів Al-Mn та Al-Si [6, 7]

Склад	t , °С	Q_1 , Å ⁻¹	$S(Q_1)$	R_1 , Å	$g(R_1)$
$\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$	900 ± 5	2.77 ± 0.02	2.31 ± 0.02	2.68 ± 0.02	2.75 ± 0.02
	1000	2.78	2.40	2.68	2.91
	1100	2.78	2.07	2.68	2.59
$\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$	930	2.82	2.30	2.63	2.83
	1130	2.77	2.35	2.66	2.75
$\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$	1040	2.83	2.05	2.63	2.79
	1140	2.82	2.07	2.64	2.76
	1240	2.80	1.96	2.64	2.55
$\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$	1000	2.88	2.05	2.62	2.86
	1100	2.83	2.10	2.63	2.89
	1200	2.86	1.89	2.63	2.58
$\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$	1000	2.82	1.96	2.70	2.95
$\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$	1080	2.83	2.28	2.69	2.92
$\text{Al}_{73.3}\text{Mn}_{26.7}$	980	2.90	2.19	2.67	2.94
$\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$	730	2.71	2.09	2.72	2.77

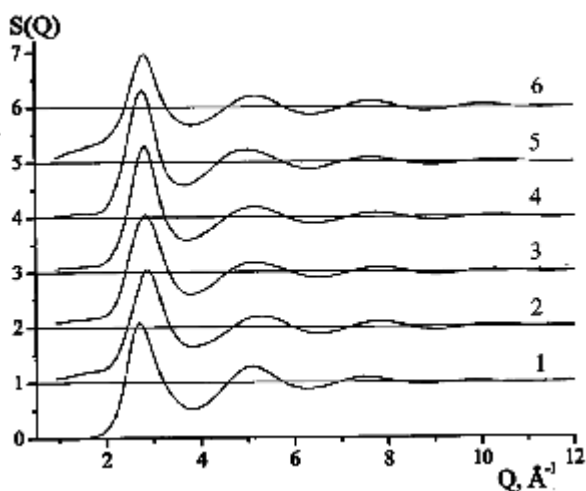


Рис. 1. Порівняння кривих СФ потрійних розплавів Al–Mn–Si та граничних бінарних розплавів поблизу лінії ліквідус: 1 – $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$; 2 – $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$; 3 – $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$; 4 – $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$; 5 – $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$; 6 – $\text{Al}_{82}\text{Si}_{18}$.

пик, що чітко виявляється на кривих СФ потрійних розплавів Al–Co–Si, Al–Ni–Si та ідентифікує так званий середній порядок у розплавах [4, 5]. Причина цього полягає у наявності премінімуму на парціальних кривих $S_{\text{AlMn}}(Q)$, який нівелює сильний максимум на парціальних $S_{\text{MnMn}}(Q)$ в цій кутовій області (рис. 2). Збільшення вмісту силіцію приводить до незначного зменшення положення першого максимуму (R_1) на ФПРА, яке практично не змінюється при підвищенні температури розплаву. Більш суттєво змінюється з температурою висота першого максимуму ($g(R_1)$) кривих $g(R)$.

Методом оберненого Монте-Карло (RMC — Reverse Monte-Carlo method) були отримані модельні конфігурації атомів, криві СФ яких узгоджуються з експериментальними. Для отриманих конфігурацій розраховувалися парціальні СФ та параметри полієдрів Вороного (ПВ) — значення коефіцієнта сферичності ($\bar{K}_{\text{sph}}$) та його дисперсії (σ) (табл. 2), які кількісно характеризують локальну структуру атомів. Треба відмітити, що найбільші значення $\bar{K}_{\text{sph}}$ та найменші значення σ кривих розподілу коефіцієнта сферичності отримані для ПВ, побудованих навколо атомів Mn, що свідчить про найбільш щільне та однорідне пакування найближчих атомів навколо мангану, далі йде Al і, наостанок,

Si. З підвищенням температури ці величини залишаються майже незмінними. Окрім цього, отримані значення $\bar{K}_{\text{sph}}$ та σ свідчать про більш високий рівень організації локальної структури атомів Mn у порівнянні з атомами Al та Si.

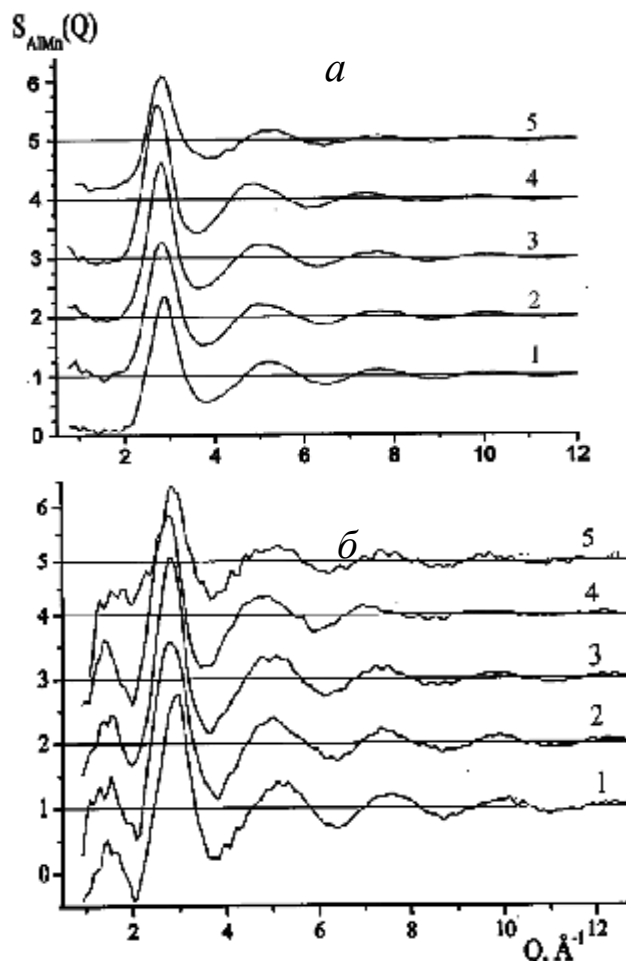


Рис. 2. Парціальні криві СФ $S_{\text{AlMn}}(Q)$ (а) та $S_{\text{MnMn}}(Q)$ (б) для розплавів Al–Mn–Si при температурі на 50 °C вище лінії ліквідус: 1 – $\text{Al}_{85.7}\text{Mn}_{14.3}$; 2 – $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$; 3 – $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$; 4 – $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$; 5 – $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$.

Дані про кількість атомів у складі політетраедричних та квартоктаедричних кластерів, як елементів щільного некристалічного пакування атомів, наведені в табл. 3. Як видно, виділені кластери, особливо політетраедричні, характеризуються помітно вищим вмістом атомів мангану у порівнянні з вихідним складом розплаву, що обумовлено пріоритетністю взаємо-

Т а б л и ц я 2
Значення $\bar{K}_{sph}$ та σ для ПВ у розплавах Al—Mn—Si

Склад	t, °C	Al		Mn		Si	
		$\bar{K}_{sph}$	σ	$\bar{K}_{sph}$	σ	$\bar{K}_{sph}$	σ
Al ₈₂ Mn ₁₄ Si ₄	900	0.690 ± 0.001	3.9 ± 0.1	0.712 ± 0.001	3.4 ± 0.1	0.684 ± 0.001	4.3 ± 0.1
	1000	0.693	4.2	0.708	3.7	0.680	4.8
	1100	0.682	4.2	0.691	3.8	0.674	4.4
Al ₇₆ Mn ₁₄ Si ₁₀	930	0.684	4.3	0.701	3.9	0.677	4.6
	1130	0.687	4.1	0.700	3.8	0.681	4.3
Al ₇₀ Mn ₁₄ Si ₁₆	1040	0.683	4.4	0.692	4.2	0.670	4.7
	1140	0.679	4.5	0.691	4.3	0.669	4.8
	1240	0.679	4.5	0.687	4.3	0.666	4.8
Al ₆₈ Mn ₁₂ Si ₂₀	1000	0.673	4.8	0.681	4.6	0.664	5.2
	1100	0.676	4.7	0.692	4.3	0.668	5.0
	1200	0.669	4.6	0.666	4.8	0.658	5.1

Т а б л и ц я 3
Частка (χ_t , χ_o) та кількість атомів у тетраедричних (N_t) та квартоктаедричних (N_o) кластерах розплавів Al—Mn—Si

Склад	t, °C	χ_t , %	N_t			χ_o , %	N_o		
			Al	Mn	Si		Al	Mn	Si
Al ₈₂ Mn ₁₄ Si ₄	900	13.5 ± 0.1	980 ± 10	320 ± 10	50 ± 10	4.3 ± 0.1	330 ± 10	90 ± 10	10 ± 10
	1000	14.1	1030	340	40	5.0	370	110	20
	1100	7.1	520	170	20	2.4	180	50	10
Al ₇₆ Mn ₁₄ Si ₁₀	930	10.1	670	260	80	3.4	240	70	30
	1130	9.3	620	240	70	4.1	295	80	35
Al ₇₀ Mn ₁₄ Si ₁₆	1040	8.2	510	200	110	2.55	175	60	20
	1140	6.5	410	150	90	3.1	200	60	50
	1240	4.7	300	110	60	1.9	120	40	30
Al ₆₈ Mn ₁₂ Si ₂₀	1000	5.5	330	120	100	2.6	160	50	50
	1100	8.9	530	200	160	3.5	230	65	55
	1200	2.4	150	50	40	1.8	130	20	30

дії різносортих атомів підсиленої конкуренції між атомами алюмінію та силіцію у формуванні локальної структури атомів мангану.

Методом швидкого охолодження розплаву Al₆₈Mn₁₂Si₂₀ отримані стрічки, мікроструктура та фазовий склад яких визначалася за допомогою рентгенодифракційного методу і ТЕМ. Рентгенофазовий аналіз показав, що загартовані

стрічки складаються з фаз чистого алюмінію, кремнію та потрійної сполуки α -(AlMnSi) (Al₁₆Mn₄Si₃) (рис. 4, б). Фазовий склад отриманих стрічок узгоджується з діаграмою стану системи Al—Mn—Si [8]. Аналіз за методом Рітвельда показав, що усереднений розмір кристалітів у загартованому зразку складає 400 та 800 Å для Al та α -(AlMnSi) відповідно, а вузькі піки, що відповідають кремнію, свідчать про те, що він утворює великі кристали. При відпалі на кривих DSC (рис. 4, а) спостерігаються три піки, що означає зміну морфології вихідних загартованих зразків. Виявилося (рис. 4, б), що при відпалі фазовий склад не змінюється, а лише відбувається ріст кристалів з аморфної матриці, що супроводжується екзотермічним тепловим ефектом. Дійсно, при відпалі при найвищій температурі ширина дифракційних піків зменшується, що відповідає, за формулою Шеррера, усередненому розміру кристалів $\approx$ 1600 та 1400 Å для Al та α -(AlMnSi). Помітний ріст інтенсивності дифракційних піків з підвищенням температури відпалу також вказує на збільшення вмісту зазначених фаз у зразку. На мікрофотографіях ТЕМ для загартованих стрічок спостерігаються кристали, які мають розміри приблизно 400—1000 Å (рис. 5), а на електроннограмі — сітка точкових рефлексів від монокристалічного кремнію та кільця від полікристалічних Al та α -(AlMnSi).

Сполука α -(AlMnSi) належить до кубічної сингонії з просторовою групою $Pm\bar{3}$ і параметром ґратки $a = 1268$ Å [9]. Ця структура є апроксимантом квазікристалів, оскільки містить елементи ікосаедричного впорядкування, а саме — два великих ікосаедричних кластери — ікосаедр Маккея (ІМ — 54 атоми) та подвійний ікосаедр Маккея (ПІМ — 156 атомів) [10],

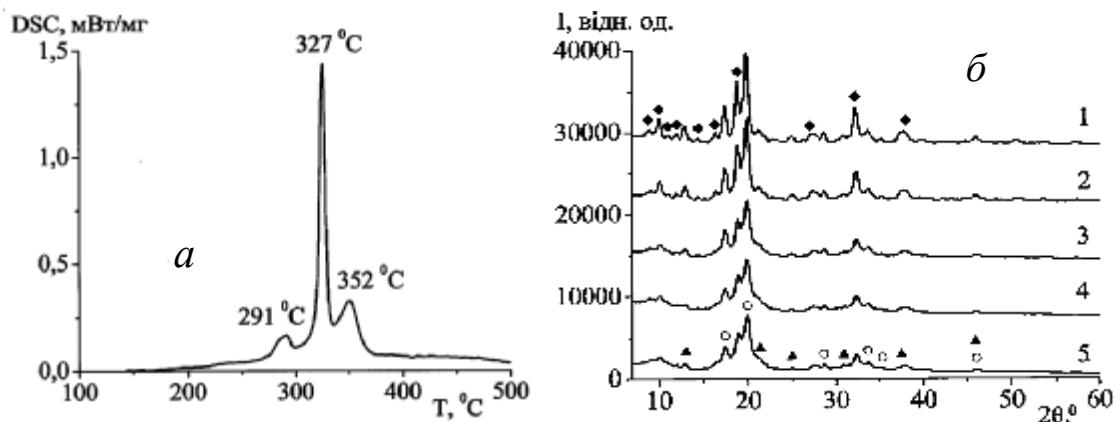


Рис. 4. DSC крива (а) для загартованої стрічки $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ та дифрактограми (б) при відповідних температурах відпалу: 1 — загартований зразок; 2 — відпал при 230 °C; 3 — 290; 4 — 32; 5 — 370 °C. о — рефлекси Al, ▲ — Si, ◆ — α -(AlMnSi).

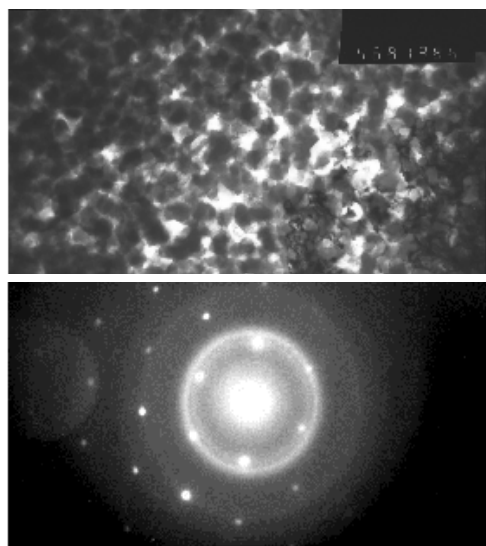


Рис. 5. Мікрофотографія (а) та електронна дифракція (б) загартованого зразку $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$.

які є структурними елементами першого порядку. Ікосаедри, об'єднуючись між собою гранями, утворюють структурні елементи вищих порядків за принципом: N-ий ікосаедр складається з 12 (N-1)-их ПІМ та 20 (N-1)-их ІМ, а N-ий ПІМ — з 31 (N-1)-их ПІМ та 32 (N-1)-их ІМ, які заповнюють весь об'єм кристалу.

Цікавою особливістю потрійних розплавів Al–Mn–Si є відмінність у кількості атомів, що входять до складу політетраедричних та квартоктаедричних кластерів. Дійсно, в цих розплавах кількість атомів у зазначених кластерах при-

близно в два рази більша, ніж у розплавах Al–Co–Si та Al–Ni–Si аналогічних складів [4, 5]. Однією із причин тут може бути помітна різниця ентальпій змішування розплавів, що визначає енергетичний фактор та його роль у формуванні структури розплавів. Для оцінки скористаємося максимальними значеннями ентальпій змішування ($\Delta H_{\max}$) для граничних бінарних розплавів, які становлять: для Al–Mn приблизно –17 кДж/моль ($\chi(\text{Mn}) = 50$ % ат., 1353 °C) [11], для Mn–Si –31.92 кДж/моль ($\chi(\text{Mn}) = 70$ % ат., 1353 °C) [12], для Al–Co –39.014 кДж/моль ($\chi(\text{Co}) = 40$ % ат., 1727 °C) [13], для Co–Si –50.026 кДж/моль ($\chi(\text{Co}) = 50$ % ат., 1527 °C) [14], для Al–Ni –50 кДж/моль ($\chi(\text{Ni}) = 50$ % т., 1427 °C) [11] та для Ni–Si –54.5 кДж/моль ($\chi(\text{Ni}) = 60$ % ат., 1580 °C) [15]. Для потрійних розплавів значення $\Delta H_{\max}$ дорівнюють: приблизно –35 кДж/моль (Al–Mn–Si) [16], –50 кДж/моль (Al–Co–Si) [17] та –69 кДж/моль (Al–Ni–Si) [18, 19].

Як видно з наведених даних, при збільшенні порядкового номера перехідного металу інтенсивність взаємодії різносортих атомів суттєво збільшується в результаті посилення донорно-акцепторної взаємодії по мірі заповнення електронами 3d-рівня перехідного металу. Паралельно збільшується і різниця максимальних значень ентальпій змішування для розплавів Al–ТМ та ТМ–Si (ТМ — перехідний метал). Оскільки значення ентальпії змішування досить великі, можна припустити, що при цьому відбувається збільшення частки ковалентної складо-

вої в міжатомних зв'язках ТМ—Al(Si), яка, завдяки своїй просторовій направленості, перешкоджає утворенню щільного некристалічного пакування атомів у формі політетраедричних та квартоктаедричних кластерів. Це пояснює утворення потрійних інтерметалічних сполук у системі Al—Mn—Si в дослідженій області складів, оскільки в цьому випадку алюміній та силіцій мають близькі конкурентні можливості (різниця ентальпій змішування розплавів Al—TM та Si—TM компенсується помітним, приблизно шестикратним, концентраційним надлишком алюмінію) при формуванні локальної структури атомів перехідного металу.

Іншим фактором, який визначає помітно більший вміст атомів у політетраедричних кластерах розплавів Al—Mn—Si у порівнянні з розплавами Al—Co—Si та Al—Ni—Si, є щільність пакування атомів, що проявляється на фоні зменшення енергетичного фактора в розплавах Al—Mn—Si. Суттєвим є й те, що в локальній структурі атомів інтерметалідів системи Al—Mn в області складів, багатих алюмінієм, присутні ікосаедри та поліедри Франка—Каспера. Аналогічні поліедри присутні і в фазі α -AlMnSi ($\text{Al}_{16}\text{Mn}_4\text{Si}_3$).

Таким чином, проведене дослідження вказує на кореляцію локальної структури атомів у потрійних (Al—Mn—Si) та відповідних бінарних (Al—Mn) розплавах в області складів, багатих алюмінієм, що може пояснюватися пріоритетним впливом взаємодії між атомами алюмінію та мангану. Попри те, що ентальпія змішування в бінарних розплавах Al—Mn є від'ємною, але меншою за модулем, ніж у розплавах Mn—Si, атоми алюмінію, завдяки концентраційному ефекту, переважно координуються навколо перехідного металу, витісняючи атоми силіцію та утворюючи структурні мотиви розплавів Al—Mn, що спостерігається при порівнянні кривих СФ для потрійних та відповідних граничних бінарних розплавів (рис. 1). Разом з тим конкуренція між атомами алюмінію та силіцію приводить до більш високого рівня організації локальної структури атомів перехідних металів у розплавах Al—TM—Si (TM — Mn, Co, Ni), що виявляється у більшій висоті передпіку на парціальних кривих

$S_{\text{TM-TM}}(Q)$ потрійних розплавів у порівнянні з граничними бінарними розплавами (рис. 1) [4, 5].

Спільним для досліджених розплавів Al—Mn—Si є існування передпіку на парціальних кривих $S_{\text{MnMn}}(Q)$, як результат просторової кореляції атомів мангану, що ідентифікує середній порядок, та глибокий премінімум на кривих $S_{\text{AlMn}}(Q)$, обумовлений сильною взаємодією атомів Al та Mn.

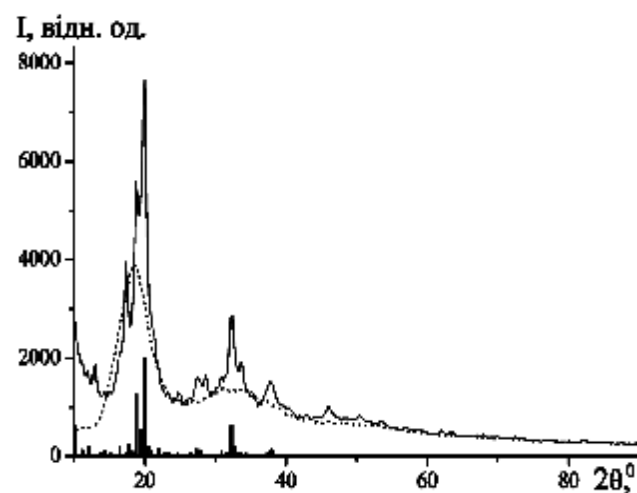


Рис. 6. Порівняння кривих інтенсивності розплаву $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ (•••) з дифрактограмою загартованого зразка (—). Вертикальні лінії — рефлекси фази α -(AlMnSi).

Вищенаведені припущення стосовно ролі енергетичного фактора та конкуренції між атомами алюмінію та кремнію дозволяють пояснити утворення різних типів інтерметалідів у загартованих стрічках складу $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ та $\text{Al}_{70}\text{TM}_{10}\text{Si}_{20}$ (TM — Co, Ni) [4, 5]. Як встановлено, при швидкості охолодження розплаву $\approx 10^5$ К/с утворюються аморфно-кристалічні стрічки, що містять полікристалічний алюміній та аморфну складову, форма кривої розсіювання, для якої узгоджується з відповідною кривою вихідного розплаву (рис. 6). У загартованих зразках $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ встановлено існування потрійної стабільної фази α -(AlMnSi), а, натомість, у загартованих зразках $\text{Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Si}_{20}$ встановлено утворення, при відпалі за 300 °С, бінарної фази Al_9Co_2 . В аморфно-кристалічних стрічках $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}$ зафіксовано утворення гексагональної фази невідомого складу та структу-

ри при температурі відпалу 145 °С, яка зникає при високотемпературному відпалі з утворенням стабільної фази Al_3Ni .

Отримані дані показують, що використана швидкість охолодження розплавів не дозволяє отримати повністю аморфні стрічки — в усіх випадках поряд з аморфною складовою присутній алюміній з розміром кристалітів 200–500 Å у зразках $\text{Al}_{70}\text{Co}_{10}\text{Si}_{20}$, 400–1000 Å в $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ та 400–2000 Å в $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}$. Надлишковий алюміній, не задіяний в організації міжатомних зв'язків з атомами перехідного металу при зазначеній швидкості охолодження, не аморфізується. Очевидним є висновок про необхідність збільшення вмісту перехідного металу та швидкості охолодження розплаву при загартуванні.

ВИСНОВКИ. Показано, що в досліджених потрійних розплавах Al–Mn–Si реалізується більш високий рівень структурної організації атомів у порівнянні з граничними бінарними розплавами, що спричинено конкуренцією між атомами алюмінію та силіцію при формуванні локальної структури атомів мангану.

Кількісний вміст атомів у політетраедричних кластерах розплавів Al–Mn–Si помітно більший, ніж у розплавах Al–Co–Si та Al–Ni–Si, що обумовлено узгодженістю енергетичного фактора, зв'язаного з інтенсивністю міжатомних взаємодій, та фактора щільності пакування атомів, відповідального за формування щільних некристалічних пакувань. Більш інтенсивна міжатомна взаємодія в розплавах Al–Co–Si та Al–Ni–Si, дозволяє припустити існування елементів направленої взаємодії між різносортовними атомами, яка не сприяє формуванню щільного некристалічного пакування атомів.

Встановлено, що при швидкому ($\approx 10^5$ K/c) загартуванні розплаву складу $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ утворюються аморфно-кристалічні стрічки, що складаються з аморфної матриці, в якій розподілені полікристалічний алюміній з середнім розміром кристалітів 500 Å та фаза α -(AlMnSi), координаційні поліедри атомів якої характеризуються ікосаедричною симетрією, що зберігається при високотемпературному відпалі. Для розглянутого розплаву в області передпіку кривої структурного фактора знаходяться диф-

ракційні піки фази α -(AlMnSi), що обумовлює існування середнього порядку в розплаві.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mn–Si

А.С.Муратов^{1*}, В.П.Казимиров², А.С.Роик², В.Э.Сокольский², Т.М.Мика³, Е.И.Бершудский⁴, О.Н.Мирошников¹

¹ Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, Киев, 01601, Украина

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

³ Институт металлофизики им. Г.В.Курдюмова НАН Украины, бульв. Академика Вернадского, 36, Киев, 03142, Украина

⁴ Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, ул. Академика Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина

* e-mail: ALZR@nuft.edu.ua

Проведено рентгенодифракционное исследование и моделирование методом обратного Монте-Карло расплавов $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$, $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$ и $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ при температурах на 50, 150 и 250 °С выше линии ликвидус. Локальное атомное упорядочение в полученных структурных моделях расплавов проанализировано методом Вороного–Делоне. Исследованные расплавы характеризуются повышенным, в сравнении с аналогичными расплавами систем Al–Co–Si и Al–Ni–Si, количеством атомов в политедраэдрических кластерах, как элементов плотной некристаллической упаковки, которая объясняется меньшей интенсивностью межатомных взаимодействий в парах Mn–Al и Mn–Si, в сравнении с взаимодействиями в парах Co(Ni)–Al, Co(Ni)–Si. Установлено, что в области предпика кривых структурного фактора исследованных расплавов находятся дифракционные пики стабильной фазы α -(AlMnSi), в локальном окружении атомов которой присутствуют элементы икосаэдрического упорядочения.

К л ю ч е в ы е с л о в а: система Al–Mn–Si, рентгеновская дифракция, предпик, структура металлических расплавов, метод обращенного Монте-Карло, метод Вороного–Делоне.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF STRUCTURE OF Al–Mn–Si MELTS

A.S.Muratov^{1*}, V.P.Kazimirov², O.S.Roik², V.E.Sokolskiy², T.M.Mika³, E.I.Bershudsky⁴, O.N.Miroshnikov¹

¹ National university of food technologies,
68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
² Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine
³ Kurdyumov Institute of Metal Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
36 Academic Vernadsky Boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine
⁴ Institute for Problems in Materials Science
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: ALZR@nuft.edu.ua

The X-ray diffraction study and Reverse Monte-Carlo simulations of $\text{Al}_{82}\text{Mn}_{14}\text{Si}_4$, $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{14}\text{Si}_{16}$ and $\text{Al}_{68}\text{Mn}_{12}\text{Si}_{20}$ melts at temperatures 50, 150 and 250 °C above the liquidus were carried out. The local atomic structure in the obtained models was analyzed by means of the Voronoi–Delaunay method. The studied melts are characterized by higher amount of atoms in polytetrahedral clusters, which are elements random dense packing of atoms, compared to the similar liquid alloys of the Al–Co–Si and Al–Ni–Si systems. The obtained results are explained by smaller intensity of interatomic interactions in Mn–Al and Mn–Si pairs in comparison with the ones in Co(Ni)–Al, Co(Ni)–Si pairs. The position of the diffraction peaks of stable α -(AlMnSi) phase, which is characterized by elements of icosahedral short-range order, coincide with prepeak position on the structure factor of the investigated melts.

Key words: Al–Mn–Si system, X-ray diffraction, prepeak, structure of liquid alloys, Reverse Monte-Carlo, Voronoi–Delaunay methods.

ЖИТЕПАТҮПА

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry // *Phys. Rev. Letters*. -1984. -**53**. -P. 1951–1954.
2. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P. et al. X-ray diffraction studies and Reverse Monte Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys // *J. Molecular Liquids*. -2014. -**200**. -P. 215–222.
3. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // *J. Appl. Crystallography*. -2009. -**42**. -P. 538–539.
4. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P. et al. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al–Co–Si alloys // *J. Non-Crystalline Solids*. -2014. -**401**. -P. 44–49.
5. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P. et al. X-ray diffraction studies of the Ni–Si and Al–Ni–Si melts // *J. Molecular Liquids*. -2014. -**200**. Pt B. -P. 213–222.

6. Roik A.S., Kazimirov V.P., Sokol'skii V.E. Structure formation in binary Al–TM (TM = Mn, Co, Ni, Cu) melts // *Russian Metallurgy (Metally)*. -2014. -**2014**. -P. 23–32.
7. Kazimirov V.P., Yakovenko A.M., Muratov A.S. et al. X-ray diffraction study of Al–Si melts // *J. Structural Chemistry*. -2013. -**54**. -P. 355–362.
8. Raghavan V. Al–Mn–Si (Aluminum–Manganese–Silicon) // *J. Phase Equilibria and Diffusion*. -2007. -**28**. -P. 192–196.
9. Cooper M., Robinson K. The crystal structure of the ternary alloy α -(AlMnSi) // *Acta Crystallographica*. -1966. -**20**. -P. 614–617.
10. Yang Q.B. A model of the AlMnSi quasicrystal derived from the α -AlMnSi crystal structure // *Philosophical Magazine. Pt B*. -1988. -**58**. -P. 47–57.
11. Predel B. Ac–Ag ... Au–Zr. -Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. -Vol. 12A.
12. Predel B. Li–Mg ... Nd–Zr. -Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.
13. Collaboration: Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Binary Systems. Pt 1. Elements and Binary Systems from Ag–Al to Au–Tl. -Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2002. -Vol. 19B1.
14. Predel B. Ca–Cd ... Co–Zr. -Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. -Vol. C.
15. Franke P., Neuschütz D. Springer Materials - Landolt-Bornstein - Group IV Physical Chemistry. -Berlin; Heidelberg: Springer, 2006. -Vol. 19B4.
16. Du Y., Jin Z., Huang B. et al. A thermodynamic description of the Al–Mn–Si system over the entire composition and temperature ranges // *Metallurgical and Materials Transactions A*. -2004. -**35**. -P. 1613–1628.
17. Huber B., Kodentsov A., Richter K.W. The Al–Co–Si Phase Diagram // *Intermetallics*. -2011. -**19**. -P. 307–320.
18. Witusiewicz V.T., Arpshofen I., Seifert H.J. et al. Thermodynamics of liquid and undercooled liquid Al–Ni–Si alloys // *J. Alloys and Compounds*. -2000. -**305**. -P. 157–171.
19. Sudavtsova V.S., Romanova L.A., Kotova N.V., Zinevich T.N. The thermodynamic characteristics of formation of alloys in the Ge–Ga–Mn and Si–Ni–Al systems // *Russian J. Phys. Chem*. -2007. -**81**. -P. 1565–1570.

REFERENCES

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Physical Review Letters*. 1984. **53**: 1951.
2. Roik O.S., Muratov O.S., Yakovenko O.M., Kazimirov V.P., Golovataya N.V., Sokolskii V.E. X-ray

- diffraction studies and Reverse Monte-Carlo simulations of the liquid binary Fe–Si and Fe–Al alloys. *Journal of Molecular Liquids*. 2014. **200**: 215.
3. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. **42**: 538.
4. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P., Nosenko V.K., Zelinskaya G.M. X-ray diffraction studies of the liquid and melt-spun Al–Co–Si alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. **401**: 44.
5. Muratov O.S., Roik O.S., Kazimirov V.P., Golovatyaya N.V., Nosenko V.K., Zelinskaya G.M., Mika T.M., Sokol'skii V.E. X-ray diffraction studies of the Ni–Si and Al–Ni–Si melts. *Journal of Molecular Liquids*. 2014. **200** (Pt B): 213.
6. Roik A.S., Kazimirov V.P., Sokol'skii V.E. Structure formation in binary Al–TM (TM = Mn, Co, Ni, Cu) melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. **2014** (1): 23.
7. Kazimirov V.P., Yakovenko A.M., Muratov A.S., Roik A.S., Sokol'skii V.E. X-ray diffraction study of Al–Si melts. *Journal of Structural Chemistry*. 2013. **54**: 355.
8. Raghavan V. Al–Mn–Si (Aluminum–Manganese–Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007. **28**: 192.
9. Cooper M., Robinson K. The crystal structure of the ternary alloy α -(AlMnSi). *Acta Crystallographica*. 1966. **20**: 614.
10. Yang Q.B. A model of the AlMnSi quasicrystal derived from the α -AlMnSi crystal structure. *Philosophical Magazine. Pt B*. 1988. **58**: 47.
11. Predel B. *Ac–Ag ... Au–Zr*. (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006).
12. Predel B. *Li–Mg ... Nd–Zr*. (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1997).
13. Collaboration: Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) Binary Systems. Pt 1. Elements and Binary Systems from Ag–Al to Au–Tl. (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2002).
14. Predel B. *Ca–Cd – Co–Zr*. (Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1993).
15. Franke P., Neuschütz D. *Springer Materials–Landolt-Bornstein–Group IV Physical Chemistry*, Vol. 19B4. (Berlin; Heidelberg: Springer, 2006).
16. Du Y., Jin Z., Huang B. A Thermodynamic description of the Al–Mn–Si system over the entire composition and temperature ranges. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. **35**: 1 613.
17. Huber B., Kodentsov A., Richter K.W. The Al–Co–Si Phase Diagram. *Intermetallics*. 2011. **19**: 307.
18. Witusiewicz V.T., Arpchofen I., Seifert H.J. Thermodynamics of liquid and undercooled liquid Al–Ni–Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. **305**: 157.
19. Sudavtsova V.S., Romanova L.A., Kotova N.V., Zinevich T.N. The thermodynamic characteristics of formation of alloys in the Ge–Ga–Mn and Si–Ni–Al systems. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2007. **81**: 1565.

Надійшла 15.12.2018

ЖИТТЯ І НАУКОВО-ПЕДАГОГІЧНА ДІЯЛЬНІСТЬ Г.І.БАТАЛІНА (до 100-річчя від дня народження)



Розвиток фізико-хімічної освіти і науки в Україні тісно пов'язаний з іменем Георгія Івановича Баталіна — талановитого вченого і педагога, лауреата Державної премії України. Науковій спільноті він відомий як знаний спеціаліст в галузі термодинаміки і структури металічних та оксидних систем.

Народився Г.І.Баталін 10 лютого 1918 року у сім'ї службовця, економіста за фахом. Закінчивши середню школу (1936), вступив на хімічний факультет Харківського державного університету. В той час там працювали і вчилися майбутні вчені зі світовим ім'ям І.М.Францевич та В.Н.Єременко, які стояли у витоків заснування Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Багаторічна дружба і співпраця Г.І.Баталіна з цими вченими, що зародилась в університеті, значним чином вплинула на розвиток фізико-хімічної науки і освіти в Україні.

Після закінчення Харківського університету (1941) до початку 50-х років Георгій Іванович Баталін працював в Інституті чорної металургії АН УРСР (під час війни — у Свердловську, з 1944 року — у Києві). З самого початку його наукова діяльність була пов'язана з впроваджен-

ням результатів фізико-хімічних досліджень у виробничу практику. Так, запропонований ним (1948) прилад для визначення вмісту водню в розплавлених металах знайшов застосування для регулярного експресного аналізу вмісту водню в сталях на металургійних заводах країни. В 1952 році Георгій Іванович захистив кандидатську дисертацію “Водень в сталі”, важливу для розвитку робіт з проблеми газів у металах.

В подальшому, з 1954 року, життя і наукова діяльність Г.І. Баталіна назавжди пов'язані з хімічним факультетом Київського державного університету імені Т.Г.Шевченка, де почав працювати на посаді доцента кафедри фізичної хімії. У 1965 році Георгій Іванович очолив цю кафедру і керував нею безперервно впродовж 23 років. Маючи неабиякі організаторські здібності, він постійно націлював кафедру на вирішення важливих наукових і освітніх завдань, власним прикладом показував, як слід систематично, багато і плідно працювати. Приступивши до роботи на кафедрі, він розпочав написання одноосібного задачника з фізичної хімії, який охоплював усі розділи нормативного курсу з цієї дисципліни. Таких на той час в країні ще не було, і його вихід у видавництві Київського університету сприяв розв'язанню важливих освітніх проблем. Книга одержала високу оцінку провідних фахівців країни. Особливістю її було те, що автор при написанні використав сучасний на той момент науковий матеріал, опублікований в монографіях та статтях.

Наукова діяльність Г.І. Баталіна в цей період сприяла інтенсивному розвитку досліджень фізико-хімічного аналізу конденсованих систем при високих температурах. Цей напрямок наукових досліджень був заснований на кафедрі його попередниками — академіками (на той час професорами) І.М.Францевичем та В.Н.Єременко, які очолювали кафедру фізичної хімії у повоєнні роки (у 1944–1953 та 1953–1960 роках відповідно).

Велику увагу Г.І.Баталін приділяв експе-

риментальному вивченню термодинамічних властивостей і структури металічних розплавів. У зв'язку з необхідністю конструювання та виготовлення оригінальних високотемпературних установок та розробкою відповідних методик вимірювання ці дослідження були досить складними, але за участю Георгія Івановича, який був досвідченим експериментатором, всі проблеми знаходили свій розв'язок. Так, у кінці 60-х років на кафедрі під його керівництвом із залученням кращих молодих спеціалістів фізичного, хімічного та радіофізичного факультетів була створена перша рентгенографічна лабораторія, яка згодом постійно вдосконалювалась. Перша дисертаційна робота з дослідження будови металічних розплавів під керівництвом Г.І.Баталіна була виконана в цій лабораторії наприкінці 60-х років. Дещо згодом (1975) за його ініціативою почалися дослідження будови оксидних розплавів, які виконувалися сумісно з відділом зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання ім. Є.О.Патона.

У 1972 році Г.І.Баталін захистив докторську дисертацію, вона була присвячена вивченню термодинаміки і структури алюмінієвих розплавів. Можна вважати, що в процесі її виконання на кафедрі фізичної хімії було започатковано систематичне вивчення термодинаміки і структури металічних розплавів, що давало змогу глибоко зрозуміти характер та особливості міжатомної взаємодії в них. Згодом на кафедрі такі систематичні дослідження були виконані для серії подвійних сплавів германію. Роботи з цього напрямку знайшли високу оцінку фахівців і свій подальший розвиток. Коло об'єктів дослідження з часом розширювалося за рахунок вивчення потрійних та багатокомпонентних металічних систем. За цикл наукових праць з хімічної термодинаміки металічних сплавів Г.І.Баталіну у складі авторського колективу було присуджено Державну премію УРСР у галузі науки і техніки за 1985 рік.

Поряд з проведенням фундаментальних досліджень у своїй науковій діяльності Георгій Іванович активно брався за розв'язання складних практично важливих завдань. Прикладом цього є багаторічна співпраця кафедри фізичної хімії КНУ імені Тараса Шевченка та відділу зварю-

вальних матеріалів Інституту електрозварювання імені Є.О.Патона в галузі фізико-хімічного дослідження шлакових систем. Ці дослідження були спрямовані на розв'язання актуальних проблем зварювальної техніки і проводилися майже два десятиліття в рамках госпдоговірної тематики. Впродовж ряду років кафедра була співвиконавцем програми країн-членів РЕВ з проблеми "Зварювання". Основним завданням програми була розробка високопродуктивних флюсів із застосуванням відходів металургійного виробництва як сировини. У зв'язку з цим на кафедрі фізичної хімії проводилося комплексне вивчення термодинаміки і структури розплавлених флюсів. Ініціатором цих досліджень був професор Г.І.Баталін. У своїй діяльності для вирішення складних завдань сучасної фізико-хімічної науки він завжди залучав передові експериментальні і математичні методи. На хімічному факультеті було започатковано читання курсу лекцій із застосування методів математичної статистики до обробки результатів експериментальних вимірювань. Цей курс він із своїми учнями постійно вдосконалював.

У кінці 70-х і на початку 80-х років Г.І.Баталіним започатковується на кафедрі ще один напрямок експериментальних досліджень. Він пов'язаний з вивченням фізико-хімічних властивостей та структури тонких плівок оксидів, одержаних методами електронно-променевого і лазерного випаровування в вакуумі з подальшою конденсацією. Для експериментального дослідження таких об'єктів на кафедрі під керівництвом Георгія Івановича були організовані потужні лабораторії рентгенографічного та електронно-оптичного аналізу, а також розроблений спецкурс "Фізична хімія тонких плівок", який читався студентам. У результаті дослідження структури ряду вакуумних конденсатів було створено модель, яка пов'язувала особливості їх формування з основними параметрами процесу конденсації.

Слід відзначити, що кафедра фізичної хімії КДУ, очолювана Г.І.Баталіним, неодноразово виборювала звання кращої в університеті.

З 1981 по 1986 рік професор Г.І.Баталін був деканом хімічного факультету. Керуючи великим колективом, він невтомно працював над

розвитком досліджень у галузі сучасної хімії, віддаючи багато сил та енергії створенню нових методів, розширенню експериментальної бази кафедр, оснащенню їх новою обчислювальною технікою, зростанню наукових кадрів і розвитку багатьох питань, пов'язаних з діяльністю Київського державного університету імені Т.Г. Шевченка як одного з передових вузів України. Як керівник Георгій Іванович знаходив до кожного із співробітників індивідуальний підхід, доручав справи, виконуючи які, вони могли розкрити свої здібності повною мірою. Особливо пригадується його дбайливе ставлення до молоді, яке відзначалось доброзичливістю і готовністю підтримати в складний час.

Талановитий вчений і педагог, Г.І. Баталін завжди приділяв велику увагу видавничій діяльності. Він є автором понад 300 наукових праць. У видавництві КДУ ним опубліковано велику серію методичних розробок з фізичної хімії, а також із застосування обчислювальної техніки в навчальному процесі. Багато сил і енергії віддавав Георгій Іванович підготовці спеціалістів високої кваліфікації. Він був членом двох спеціалізованих рад з присудження вчених ступенів. Під його керівництвом виконано 20 кандидатських дисертацій, семеро його учнів стали докторами наук. Професор Г.І.Баталін на-

городжений медалями “За доблестный труд в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.”, “В память 1500-летия Киева”.

Георгій Іванович Баталін був інтелігентною високоосвіченою людиною, коло його інтересів було надзвичайно широким. Він жваво цікавився історією, літературою, мистецтвом, любив класичну музику. Помер Георгій Іванович 13 лютого 1988 року, на три дні переживши свій 70-річний ювілей.

Справу розвитку фізико-хімічної освіти і науки, якій професор Г.І.Баталін присвятив своє життя, продовжують його численні учні, що нині успішно працюють у цій галузі в нашій країні і за її межами. Розвиваються повномасштабні дослідження структури і термодинаміки металічних та оксидних розплавів. Підтримку та визнання наукової спільноти знайшли розробки співробітників рентгенівської лабораторії кафедри фізичної хімії стосовно методології аналізу та узагальнення результатів дослідження структури розплавів. За фундаментальні дослідження структури і термодинаміки багатокомпонентних систем авторському колективу кафедри фізичної хімії присуджено Державну премію України в галузі науки і техніки за 2011 рік.

О.А.Бєлобородова