

8. Косов Ю. В., Присяжный В. Д., Гафуров М. М. и др. // Там же.— 1989.— 55, № 1.— С. 19—22.
9. Poonia N. S., Vajaj A. V. // Chem. Rev.— 1979.— 79, N 5.— S. 389—445.
10. Яцимирский К. Б., Таланова Г. Г. // Докл. АН СССР.— 1983.— 273, № 4.— С. 903—905.

Ин-т общ. и неорганической химии АН Украины,
Киев

Поступила 23.05.91

УДК 536.722+546.271

А. В. Блиндер, А. С. Болгар, Н. В. Моисеев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДА ВАНАДИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Впервые исследованы теплоемкость и энтальпия диборида ванадия в широкой области температур. Рассчитаны и протабулированы термодинамические функции VB_2 в интервале 5—300 К и рассчитаны параметры их температурных зависимостей до 2300 К.

Высокая температура плавления и широкое сечение захвата тепловых нейтронов [1] делают диборид ванадия перспективным материалом для использования в ядерной энергетике.

Термодинамические свойства боридов ванадия практически не исследованы. Авторы работы [2] при измерении теплоемкости VB_2 в интервале 1,5—15 К (химический состав образца не приведен) обнаружили аномалию функции $C_p=f(T)$ примерно при 4 К. В работах [3, 4] сделаны попытки рассчитать теплоемкость боридов ванадия. Однако, по нашему мнению, эти данные могут рассматриваться лишь в качестве грубых оценок.

Цель настоящей работы — исследование теплоемкости и энтальпии диборида ванадия в интервале температур 5—2300 К и расчет некоторых термодинамических функций VB_2 в указанной области температур.

Изучаемый препарат получали дуговой плавкой в атмосфере очищенного аргона смеси компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтезированный образец отжигали в вакууме не ниже $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па при температуре 2100 К в течение 8 ч. Согласно результатам рентгенофазового анализа*, борид был однофазен и имел периоды решетки (нм): $a=0,3002$, $c=0,3051$, удовлетворительно согласующиеся с данными работы [1]. Химический анализ показал, что препарат имеет следующий состав (% (мас.)): V — 69,7, B — 29,7, O — 0,4, C — 0,14, Fe — 0,04.

На основании результатов рентгеновского и химического анализов для синтезированного соединения было принято стехиометрическое формульное выражение.

Теплоемкость боридов измеряли адиабатическим методом на стандартной установке УНТО (установка низкотемпературная теплофизическая образцовая), модифицированной для работы от 5 К. Аттестация УНТО, проведенная по бензойной кислоте, показала, что погрешность определения теплоемкости твердых тел на данной установке составляет 5 % при 5 К, 1 % при 30 К и 0,4 % при температуре выше 80 К. Результаты экспериментального определения теплоемкости VB_2 приведены в табл. 1. Масса использованного образца составила $1,1442 \cdot 10^{-2}$ кг. В целом в температурном интервале 5—300 К было проведено 112 экспериментальных определений удельной теплоемкости VB_2 . Определенные нами значения $C_p VB_2$ лежат на 15 % выше при 5 К и на 24 % выше при 15 К, чем приведенные в работе [2]. Мы не можем однозначно объяснить столь существенные различия, поскольку

* Рентгенофазовый анализ проведен О. Т. Хорпяковым.

ку авторы [2] не приводят химического и фазового состава использованного образца и погрешности определения теплоемкости.

Энтропию и энтальпию диборида ванадия (табл. 2) рассчитывали численным интегрированием по методу Симпсона на ЭВМ «Искра-1030 М». Мы не экстраполировали зависимость $C_p = f(T)$ к 0 К, поскольку, согласно [2], она имеет особенность в области 4 К и авторы цитируемой работы не приводят численных значений теплоемкости.

Теплоемкость диборида ванадия в интервале 300—700 К измеряли на приборе ИТ-с-400 с погрешностью, не превышающей 4 %. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3.

Энтальпию образца, помещенного в тонкостенную танталовую ампулу, измеряли на высокотемпературной вакуумной калориметрической установке, представляющей собой классический калориметр смешения с медным телом [5]. На основе аттестации по СОТС-1а ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и СОТС-3 (Mo) установлено, что использованная установка обеспечивает

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкости ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) VB_2

$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p	$T, \text{К}$	C_p
5,01	0,03119	20,78	0,147	103,45	10,92
5,34	0,03324	22,52	0,160	112,14	12,85
5,49	0,03702	22,89	0,169	112,56	12,93
6,05	0,03568	24,71	0,196	122,49	14,92
6,27	0,04234	25,01	0,204	122,87	15,05
6,41	0,03829	28,19	0,263	130,54	16,75
6,57	0,04066	28,55	0,274	137,51	18,24
6,75	0,04415	29,45	0,299	138,07	18,40
6,83	0,04242	29,77	0,307	148,37	20,27
7,03	0,04555	31,75	0,350	149,01	20,46
7,09	0,04228	32,03	0,352	158,73	22,93
7,29	0,04471	33,31	0,381	159,63	23,12
7,54	0,04611	35,51	0,449	167,89	24,68
7,76	0,04690	36,25	0,481	168,91	24,96
7,97	0,04847	38,10	0,566	178,29	26,63
8,39	0,05372	38,42	0,594	179,52	26,94
8,98	0,05746	41,57	0,757	191,23	29,39
9,49	0,06104	42,10	0,790	192,09	29,32
9,95	0,06237	44,28	0,914	203,77	31,51
10,37	0,06609	46,63	1,082	204,85	31,85
10,76	0,06814	47,70	1,193	215,82	34,08
11,11	0,07103	47,90	1,222	217,04	34,01
11,45	0,07163	50,63	1,423	229,35	36,20
11,76	0,07374	52,64	1,621	230,72	36,47
12,06	0,07536	55,72	2,094	241,07	38,29
12,34	0,07692	59,40	2,590	242,39	38,58
12,61	0,07857	63,13	3,084	253,66	40,19
12,88	0,08200	63,63	3,181	254,92	40,56
13,13	0,08337	69,01	3,948	265,82	42,03
14,44	0,09565	69,44	4,022	267,04	42,27
14,80	0,09617	74,97	5,052	276,34	43,54
15,64	0,1026	75,34	5,035	277,52	43,82
15,95	0,1032	80,36	6,088	286,22	44,88
16,95	0,1150	80,69	6,234	287,37	44,97
17,21	0,114	88,59	7,761	297,28	46,21
18,39	0,123	88,88	7,789	298,40	46,69
18,68	0,128	96,07	9,308		
20,46	0,140	96,60	9,374		

измерение энтальпии твердых тел в интервале температур 1100—2300 К с погрешностью не более 1,5 %. Результаты экспериментального исследования энтальпии VB_2 приведены в табл. 4.

Совместной обработкой методом наименьших квадратов данных табл. 3, 4 с наложением двух граничных условий: нулевого значения $H^0(T) - H^0(298,15 \text{ К})$ при 298,15 К и стандартного значения теплоемкости VB_2 (табл. 2) рассчитаны коэффициенты температурной зависимости энтальпии (Дж·моль⁻¹) VB_2 :

$$H^0(T) - H^0(298,15 \text{ К}) = 9,257 \cdot 10^{-3} T^2 + 63,509 T + 1995560 T^{-1} - 26451. \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что температурные зависимости теплоемкости, изменения энтропии и приведенной энергии Гиббса имеют вид

$$C_p^0(T) = 1,8514 \cdot 10^{-2} T + 63,509 - 1995560 T^{-2}; \quad (2)$$

Таблица 2
Термодинамические функции VB_2

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж/моль} \cdot \text{ К}$	$S^0(T) - S^0(5 \text{ К}), \text{ Дж/моль} \cdot \text{ К}$	$H^0(T) - H^0(5 \text{ К}), \text{ Дж/моль}$
5,0	0,0308	0,00	0,00
10,0	0,0625	0,03	0,23
15,0	0,0975	0,06	0,63
20,0	0,1387	0,10	1,22
25,0	0,2008	0,13	2,08
30,0	0,2992	0,18	3,29
35,0	0,4495	0,23	5,13
40,0	0,6689	0,31	7,90
45,0	0,9761	0,40	11,97
50,0	1,3956	0,53	17,84
60,0	2,6015	0,88	37,45
70,0	4,1886	1,40	71,14
80,0	6,0263	2,07	122,05
90,0	8,0211	2,89	192,19
100,0	10,1128	3,85	282,79
110,0	12,2609	4,91	394,63
120,0	14,4364	6,07	528,10
130,0	16,6172	7,31	683,37
140,0	18,7859	8,62	860,40
150,0	20,9289	9,99	1059,01
160,0	23,0358	11,41	1278,86
170,0	25,0984	12,86	1519,57
180,0	27,1109	14,36	1780,66
190,0	29,0693	15,87	2061,61
200,0	30,9707	17,41	2361,86
210,0	32,8137	18,97	2680,83
220,0	34,5975	20,54	3017,94
230,0	36,3221	22,11	3372,58
240,0	37,9882	23,69	3744,18
250,0	39,5968	25,27	4132,16
260,0	41,1491	26,86	4535,93
270,0	42,6466	28,44	4954,96
273,15	43,1016	28,94	5091,59
280,0	44,0910	30,02	5388,69
290,0	45,4842	31,59	5836,61
298,15	46,5794	32,86	6212,81
300,0	46,8280	33,15	6298,21

$$S^0(T) - S^0(5K) = 1,8514 \cdot 10^{-2} T + 63,509 \ln T + 997780 T^{-2} - 345,76; \quad (3)$$

$$\Phi^1(T) = 9,257 \cdot 10^{-3} T + 63,509 \ln T + 26451 T^{-1} - 997780 T^{-2} - 409,27. \quad (4)$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных (табл. 3, 4) от сглаженных значений (1), (2) составляет 0,7 %. Относительный доверительный интервал для энтальпии составляет 0,7 % при 448 К, 0,6 % при 1273 К и 1,1 % при 2291 К. Доверительные интервалы и коэффициенты корреляции параметров (1)–(4) могут быть рассчитаны на основе матрицы ковариации:

$$\begin{array}{cccc} 0,258874 \cdot 10^{-6} & -0,512372 \cdot 10^{-3} & -0,318243 \cdot 10^2 & 0,236491 \cdot 10^0 \\ -0,512372 \cdot 10^{-3} & 0,110633 \cdot 10^1 & 0,711865 \cdot 10^5 & -0,523068 \cdot 10^3 \\ -0,318243 \cdot 10^2 & 0,711865 \cdot 10^5 & 0,464110 \cdot 10^{10} & -0,339616 \cdot 10^8 \\ 0,236491 \cdot 10^0 & -0,523068 \cdot 10^3 & -0,339616 \cdot 10^8 & 0,248838 \cdot 10^6 \end{array}$$

Сопоставление значений низкотемпературной теплоемкости диборидов ванадия, ниобия [6] и тантала [7, 8] показывает, что мольная теплоемкость соединения повышается с увеличением атомного номера металла в пределах выбранной группы Периодической системы. Очевидно, определяющим фактором для уровня изобарных теплоемкостей изоструктурных боридов при температуре менее 300 К является их мольная масса.

Таблица 3
Экспериментальные значения теплоемкости (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) VВ₂

Т, К	С _p	Т, К	С _p	Т, К	С _p
323	51,3	448	61,1	573	67,4
348	53,9	473	63,8	598	70,4
373	55,9	498	64,0	623	71,0
398	58,1	523	66,5	648	71,5
423	59,6	548	67,1	673	71,7

Таблица 4
Экспериментальные значения энтальпии (Дж·моль⁻¹) диборида ванадия

Т, К	H ⁰ (T) - H ⁰ (298, 15 К)	Т, К	H ⁰ (T) - H ⁰ (298, 15 К)
1151	59217	1740	114290
1211	65512	1829	120913
1273	70878	1899	128323
1348	78500	1975	134293
1423	82809	2064	146005
1512	92214	2140	151527
1582	97572	2212	161324
1665	107959	2291	170879

В области средних и высоких температур энтальпия VВ₂ в пределах погрешности измерений совпадает с таковой для диборидов циркония [9] и гафния [8] и лежит на 5–6 % выше, чем у NbВ₂ [10] и ТаВ₂ [8]. Анализ составляющих высокотемпературной теплоемкости:

диборида ванадия показывается, что решеточный вклад у него близок к таковому для NbV_2 и TaV_2 [10]. Однако за счет того, что коэффициент электронной теплоемкости VB_2 в 2,5—3 раза выше, чем у других диборидов IV—V групп, значения его высокотемпературной энтальпии превышают величины этой характеристики для NbV_2 и TaV_2 и лежат на том же уровне, что и у диборидов циркония и гафния.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы теплоемкость и энтальпия диборида ванадия в широкой области температур. Рассчитаны и протабулированы термодинамические характеристики VB_2 в интервале 5—300 К и рассчитаны параметры их температурных зависимостей до 2300 К.

РЕЗЮМЕ. Вперше досліджено теплоємність та ентальпію дибориду ванадію у широкому інтервалі температур. Розраховано і протабульовано термодинамічні функції VB_2 в інтервалі 5—300 К і розраховано параметри їх температурних залежностей до 2300 К.

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды.— М.: Атомиздат, 1975.— 370 с.
2. Hanson B. D., Mahnig M., Toth L. E. Low temperature heat capacities of transition metal borides // Z. Naturforschung.— 1971.— А 26, N 4.— P. 739—747.
3. Войтович Р. Ф., Шаханова Н. П. Расчет теплоемкости тугоплавких соединений // Порошковая металлургия.— 1967.— № 3.— С. 75—79.
4. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка: Изд-во АН СССР, 1975.— С. 174—188.
5. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов.— Киев: Наук. думка, 1973.— 272 с.
6. Westrum E. F., Glay G. A. $NbB_{1,963}$: The heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K // J. Phys. Chem.— 1963.— 67.— P. 2385—2387.
7. Westrum E. F., Glay G. A. Hypostoichiometric titanium diboride ($TiB_{1,964}$) and hyperstoichiometric tantalum diboride ($TaB_{2,11}$): the heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K // J. Chem. Thermodyn.— 1978.— 10, N 7.— P. 629—636.
8. Болгар А. С., Блиндер А. В. Термодинамические характеристики диборидов гафния и тантала в широкой области температур // Порошковая металлургия.— 1989.— № 2.— С. 60—64.
9. Блиндер А. В., Болгар А. С. Энтальпия и теплоемкость боридов циркония в широкой области температур // Бориды и материалы на их основе.— Киев: Ин-т проблем материаловедения АН Украины, 1986.— С. 105—110.
10. Блиндер А. В. Термодинамические свойства боридов металлов IV а—VI а групп Периодической системы элементов в широкой области температур: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1988.— 17 с.

Ин-т проблем материаловедения АН Украины, Киев
Брянск. пед. ин-т

Поступила 01.03.91

УДК 541.128

**Л. Н. Раевская, Б. И. Колотуша,
Ф. Г. Павловский, Н. И. Ильченко, Б. И. Кипнис**

ВЛИЯНИЕ ДЕЗИНТЕГРАТОРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УДЕЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

Показано, что существует закономерная связь между ростом поверхности металлоподобных катализаторов и снижением их удельной каталитической активности в реакции окислительной конденсации метана. Изменения поверхности катализаторов достигали измельчением порошковых боридов кобальта, титана, никеля и силицида титана в лабораторном дезинтеграторе. Обнаруженная зависимость объяснена с точки зрения представлений о гетерогенно-гомогенном механизме процесса.

© Л. Н. Раевская, Б. И. Колотуша, Ф. Г. Павловский, Н. И. Ильченко,
Б. И. Кипнис, 1992