

На правах рукописи

СЕМЕРИКОВА Анна Николаевна

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
Мацкевич Ната Ивановна

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, доцент  
Зуев Андрей Юрьевич  
ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

кандидат химических наук, научный сотрудник  
Симонов Михаил Николаевич  
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
г. Новосибирск

**Ведущая организация**

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
г. Екатеринбург

защита состоится «27» марта 2019 г. в 12.00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
ИНХ СО РАН

и на сайте организации по адресу:  
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «31» января 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Накопленный к настоящему времени опыт решения различных материаловедческих задач, связанных с прогнозированием и синтезом стабильных материалов и композиций, показывает, что ряд возникающих при этом вопросов целесообразно, а зачастую просто необходимо, рассматривать методами химической термодинамики.

Оксиды металлов на основе редкоземельных, щелочноземельных элементов и висмута, обладающие спектром уникальных свойств, находят широкое применение в качестве электролитов топливных элементов, кислородных керамических генераторов, газоразделительных мембран, пигментов, аккумуляторов энергии, антикоррозионных покрытий и др. Анализ литературы показывает, что в настоящее время одними из перспективных являются материалы на основе оксида висмута, в частности, соединения в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{R}$  = редкоземельный элемент). Цераты бария, в которых  $\text{Ce}^{4+}$  замещен редкоземельными элементами (РЗЭ), представляют исключительный интерес для использования в приборах, работающих при повышенных температурах. Так, в настоящее время широко изучаются соединения в системах  $\text{BaO--CeO}_2\text{--M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In}$ , РЗЭ).

Оксид висмута существует в нескольких модификациях. Соединения на основе  $\delta$ -формы оксида висмута обладают наиболее высокой ионной проводимостью. Проблема заключается в том, что  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  существует в достаточно узком интервале температур (1000–1100К). Попыткам стабилизировать  $\delta$ -форму оксида висмута посвящено большое количество работ. Для этой цели проводится замещение оксида висмута редкоземельными элементами, рением, молибденом, вольфрамом и др.

Цераты бария, в которых церий замещен редкоземельными элементами, имеют область гомогенности примерно 20%. Расширение области гомогенности является одной из актуальных проблем. Для решения этой проблемы используется, в частности, стратегия замещения двумя редкоземельными элементами или редкоземельным и другим элементом. В частности, одним из перспективных направлений является замещение редкоземельным элементом и индием.

Для использования вышеуказанных оксидов в области эффективных энергетических технологий необходимо, чтобы соединения обладали не только высокими функциональными характеристиками (ионная проводимость, механическая прочность и др.), но и другими свойствами, в частности, термодинамической стабильностью. Следовательно, определение термохимических свойств соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов является актуальной и востребованной задачей.

**Степень разработанности темы исследования.** На момент начала выполнения работы в литературе существовала информация об ионной проводимости некоторых соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ),  $\text{BaO--CeO}_2\text{--M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In, PЗЭ}$ ). Термодинамические данные для смешанных оксидов в вышеуказанных системах практически отсутствовали. В литературе не проводились систематические исследования по обнаружению влияния замены редкоземельных элементов на термохимические характеристики (энтальпии образования, энтальпии решетки и др.) смешанных оксидов в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ),  $\text{BaO--CeO}_2\text{--M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In, PЗЭ}$ ). Такие исследования очень важны для построения корреляций «состав–структура–свойства». Выявление этих корреляций очень важно для предсказания свойств соединений-аналогов.

**Целью настоящей работы** является экспериментальное изучение термодинамических характеристик соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ),  $\text{BaO--CeO}_2\text{--M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In, PЗЭ}$ ) и исследование корреляций термодинамических свойств с радиусами редкоземельных элементов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- разработка методик для определения энтальпий образования соединений  $\text{Bi}_{12,5}\text{R}_{1,5}\text{ReO}_{24,5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ),  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In, R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Gd, Yb}$ ) методом калориметрии растворения;

- систематическое экспериментальное исследование термохимических свойств соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ),  $\text{CeO}_2\text{--BaO--M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In, PЗЭ}$ ) методом калориметрии растворения с целью установления закономерностей изменения свойств;

- получение набора термодинамических данных (энтальпии образования, энергии решетки), необходимого для оптимизации и прогнозирования условий синтеза соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов;

- расчет энтальпий решеток и нахождения корреляций с радиусами редкоземельных элементов.

**Научная новизна работы.** Предложены и реализованы термохимические циклы, позволяющие методом калориметрии растворения получить стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12,5}\text{R}_{1,5}\text{ReO}_{24,5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In, R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Gd, Yb}$ ).

Проведено систематическое экспериментальное изучение термодинамических свойств соединений  $\text{Bi}_{12,5}\text{R}_{1,5}\text{ReO}_{24,5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In, R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Gd, Yb}$ ) методами калориметрии растворения. Впервые получены данные по энтальпиям образования 8 соединений.

Впервые на основе экспериментальных термохимических данных рассчитаны энтальпии решетки соединений  $\text{Bi}_{12,5}\text{R}_{1,5}\text{ReO}_{24,5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd}$ ,

Sm, Gd, Dy) и  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In}, \text{R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) и обнаружены линейные зависимости между энтальпиями решетки и радиусами редкоземельных элементов.

**Практическая значимость.** Полученные в настоящей работе данные по термохимическим свойствам соединений могут быть использованы для построения фазовых диаграмм. Термодинамические характеристики соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов могут использоваться для выработки рекомендаций по оптимизации и прогнозированию условий синтеза стабильных материалов и композиций в вышеуказанных системах, а также являются базой для прогнозирования термодинамических свойств в системах-аналогах. На основе полученных данных может быть проведена оценка стабильности, в частности, термодинамической стабильности соединений. Знание термодинамической стабильности очень важно при использовании соединений в топливных элементах, кислородных керамических генераторах, газоразделительных мембранах, пигментах и др.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В качестве метода диссертационного исследования для получения энтальпий растворения соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов выбрали метод калориметрии растворения. Для этого использовали калориметр растворения с изотермической оболочкой. Для получения энтальпий реакций и стандартных энтальпий образования соединений использовали цикл Гесса.

Методология исследования включала в себя разработку термохимических циклов для определения энтальпий образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ),  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In}, \text{R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). Для осуществления термохимических циклов выбирались растворители, и подбирались их концентрация. В качестве растворителя для замещенных перренатов висмута, оксида рения, висмута и оксидов редкоземельных элементов выбрали 2М соляную кислоту. В качестве растворителя для замещенных цератов бария выбрали раствор 1М соляной кислоты с добавлением 0.1М KI (иодида калия) для перевода  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ .

Навески веществ для растворения выбирались таким образом, чтобы обеспечить необходимую точность экспериментов. Полноту растворения веществ контролировали путем проведения после основного опыта нескольких калибровочных опытов. Обработка результатов калориметрических опытов проводилась по специальной программе, где рассчитывалась поправка на теплообмен (поправка Реньо-Пфаундлера).

Для получения связи термохимических величин со структурными параметрами построили зависимости стандартных энтальпий образования, энтальпий образования из оксидов, энергий решетки от радиуса редкозе-

мельных элементов и структурных характеристик. Для расчета энергий решеток использовали цикл Борна-Габера.

Надежность и правильность полученных термохимических данных подтверждали путем построения альтернативных термохимических циклов.

**На защиту выносятся:**

- экспериментальные результаты по определению термохимических свойств соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ );
- исследования по получению энтальпий образования и реакций соединений  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In}, \text{R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ );
- результаты расчетов энтальпий решетки соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In}, \text{R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ );
- зависимости энтальпий решетки от радиусов редкоземельного элемента.

**Личный вклад автора.** Автором проведена разработка термохимических циклов по определению термохимических характеристик соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In}, \text{R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ), выполнено экспериментальное исследование термохимических свойств (энтальпии растворения, энтальпии образования, энтальпии реакций) методом калориметрии растворения и обработка результатов, проведен расчет стандартных энтальпий образования, энтальпий реакций, энтальпий решетки, выполнен поиск корреляций термодинамических свойств (энтальпии решетки и др.) с радиусами редкоземельных элементов. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, анализе, обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на Всероссийской конференции, посвященной 110-летию П.Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики» (Новосибирск, Россия, 2009 г.); XVII Международной конференции по термодинамике и калориметрии (Казань, Россия, 2009 г.); XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России (Самара, Россия, 2011 г.); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2012» (Екатеринбург, Россия, 2012 г.); VIII научно-практической конференции «Перспективные вопросы мировой науки-2012» (София, Болгария, 2012 г.); XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, Россия, 2013 г.); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, Россия, 2013 г.); IX семинаре СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск,

Россия, 2014 г.); XIV Всероссийской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам материалов (Казань, Россия, 2014 г.); XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Нижний Новгород, Россия, 2015 г.); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2016» и XI семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, Россия, 2016 г.); Всероссийской конференции «III Российский день редких земель (Новосибирск, Россия, 2017 г.).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 статьях, из них 10 статей в рецензируемых зарубежных научных изданиях, индексируемых в системе Web of Science, 2 статьи в российских изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ и 3 статьи в электронных журналах, а также 16 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, применении комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований и подтверждается многократным повторением экспериментов. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом свидетельствует их публикация в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 119 страницах, иллюстрирована 44 рисунками и содержит 30 таблиц. Список литературы содержит 115 наименований.

Работа выполнена в ИНХ СО РАН в соответствии с Программой проведения фундаментальных научных исследований по направлению V.45 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов» и поддержана грантами: РФФИ № 12-08-31556, РФФИ № 13-08-00169, РФФИ № 16-08-00226, гранты Технологического института Карлсруэ,

грант НАТО «Наука во имя мира», грант Немецкого научно-исследовательского общества.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении представлено общее состояние проблемы, обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость термохимических исследований соединений в системах на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов, сформулированы основные цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

**Первая глава (Литературный обзор)** состоит из разделов: 1.1. Синтез и идентификация соединений; 1.2. Структурные характеристики; 1.3. Ионная проводимость; 1.4. Термодинамические свойства.

В литературном обзоре рассмотрены:

- основные методы синтеза и идентификации висмут-рениевых оксидов;
- наиболее важные методы синтеза и идентификации цератов бария;
- некоторые работы по определению структурных свойств висмут-рениевых оксидов;
- некоторые работы по определению структурных характеристик цератов бария;
- исследования по измерению проводимости висмут-рениевых оксидов;
- работы по изучению проводимости цератов бария;
- определение термодинамических свойств висмут-рениевых оксидов;
- работы по изучению термодинамических характеристик цератов бария.

К сожалению, ввиду большого количества работ по указанным выше соединениям, проанализированы не все, а лишь типичные.

Анализ литературы позволил сделать следующие заключения:

- в литературе, в основном, исследовали структурные характеристики и ионную проводимость висмут-рениевых оксидов, а также цератов бария;
- систематическое изучение термохимических свойств висмут-рениевых оксидов, а также цератов бария, в которых церий частично заменен на редкоземельные и другие элементы, не проводилось; отсутствуют корреляции термодинамических и структурных характеристик;
- в литературе отсутствуют данные по энтальпиям решетки висмут-рениевых оксидов и цератов бария.

**Вторая глава (Экспериментальная часть)** состоит из разделов: 2.1. Синтез и характеристика соединений; 2.2. Методы исследования термохимических свойств; 2.3. Термохимические циклы для определения энтальпий образования и термохимические характеристики соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ); 2.4. Термохимические циклы для



определения энтальпий образования и термохимические характеристики соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ).

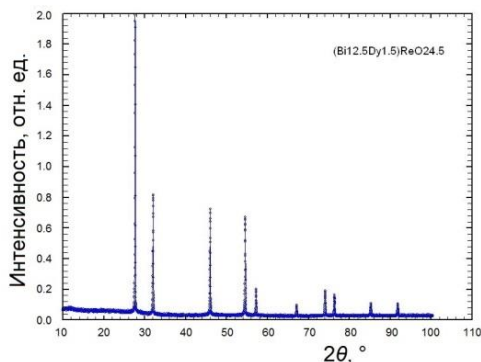


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

(Институте физики твердого тела) и ИХ СО РАН. Данный состав ( $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ) выбрали, поскольку он обладает наиболее высокой ионной проводимостью [1].

Для синтеза соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) в качестве прекурсоров использовали:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ),  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  или  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Все редкоземельные оксиды предварительно высушивали при 900К на воздухе в течение >48 часов для удаления остаточной воды, гидроксида или карбоната.

Подготовка образцов включала перемешивание исходных реагентов в планетарной мельнице (FRITSCH pulverisette 5) на протяжении нескольких часов. Все операции с  $\text{Re}_2\text{O}_7$  выполняли в сухом боксе, заполненном аргоном. Далее образцы прессовали в таблетки, помещали в печь (Carbolite) и выдерживали при температуре больше 1000К на воздухе в течение нескольких часов.

Вещества были охарактеризованы, в основном, нейтронографией, рентгенофазовым и флуоресцентным анализами.

Для идентификации использовали рентгеновский дифрактометр (STADI-P, Stoe diffractometer, Germany, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , Mo) и флуоресцентный спектрометр (ARL ADVANT'XP). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными (рис. 1). Нейтронографию проводили в институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) на дифрактометре D2B (длина волны 1.5943Å). Установлено, что образцы имеют кубическую структуру (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Для определе-

В главе описаны систематические экспериментальные исследования термохимических свойств соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ),  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) методами калориметрии растворения.

Вещества, используемые в данной работе, общей формулы  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) синтезировали в Университете Бирмингема (Школа химии), Технологическом институте Карлсруэ

ния параметра решеток соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) использовали программу FullProf. Зависимость параметра решетки

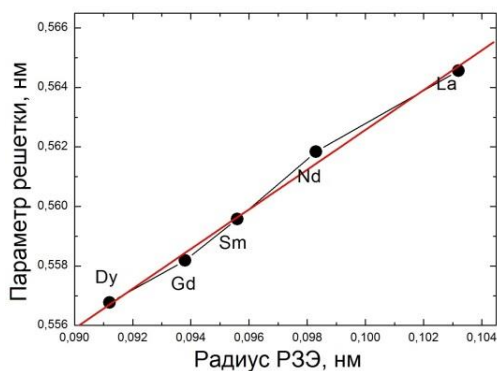


Рис. 2. Зависимость параметров решетки (а) соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  от ионного радиуса редкоземельного элемента ( $r$ )

замещенных перренатов висмута от ионного радиуса редкоземельного элемента линейная (рис. 2). Ионные радиусы редкоземельных элементов (с координационным числом 6) брали из работы [2].

Соединения общей формулы  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) синтезировали в Технологическом институте Карлсруэ (Институте физики твердого тела) и ИНХ СО РАН.

Синтезы выполняли

в соответствии с реакцией:



Образцы готовили следующим способом. Исходные реагенты смешивали в планетарной шаровой мельнице (FRITSCH pulverisatte 5). Затем смесь прессовали, готовые таблетки помещали в печь (горизонтальная трубчатая печь, Item STF 18/300) и выдерживали при температуре выше 1700К в течение нескольких часов. Идентификацию образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра (STADI-P, Stoe diffractometer, Germany, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Mo). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы однофазные (рис. 3).

В качестве метода исследования термохимических свойств выбрали растворную калориметрию. Калориметр растворения представлял собой стеклянный сосуд Дьюара емкостью 0.25 литра, помещенный в латунный стакан. Подробно конструкция калориметра и процедура проведения опытов описана в тексте диссертации и опубликованных работах. Герметизация обеспечивалась за счет футерованной изнутри фторопластом латунной крышки, плотно поджимаемой к фторопластовому кольцу с фланцем, который располагался на калориметрическом сосуде. Через отверстия в крышке в калориметрический сосуд вводили мешалку, нагреватель, платиновый термометр, устройство для разбивания и промывания ампул.

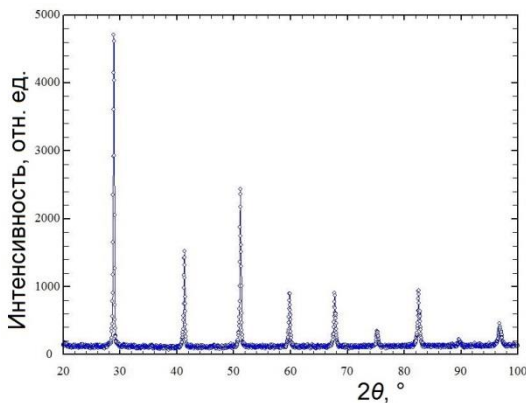


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

( $17.41 \pm 0.04$  кДж моль<sup>-1</sup>) в пределах погрешности совпадает с величинами, рекомендованными в литературе.

Для определения количества теплоты, выделившейся (поглощенной) при растворении вещества использовали формулу:

$$Q_{\text{оп}} = H_{\text{экв}} \times \Delta T_{\text{оп}},$$

здесь  $\Delta T_{\text{оп}}$  – исправленный подъем температуры при растворении,  $H_{\text{экв}}$  – тепловой эквивалент калориметра. Тепловой эквивалент калориметра определяли, проводя калибровочные опыты после каждого измерения путем введения известной мощности за заданный промежуток времени. Калориметр нагревался, изменение температуры фиксировали прецизионным вольтметром.

Для определения количества теплоты при растворении применяли формулу:

$$\Delta_{\text{sol}} H^{\circ} = \frac{Q_{\text{оп}} \times M}{m},$$

где  $M$  – молекулярный вес вещества,  $m$  – масса вещества.

В настоящей работе для определения энтальпий растворения сложных оксидов на основе висмута и редкоземельных элементов использовали 2М соляную кислоту. Калориметрические эксперименты проводили при температуре 298.15К.

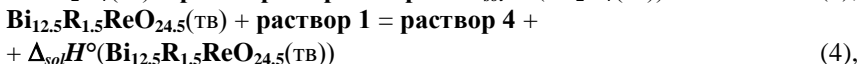
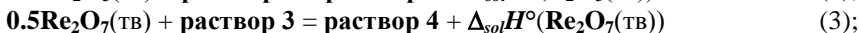
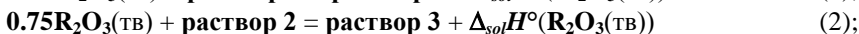
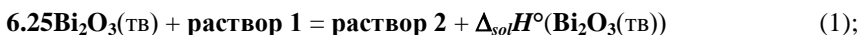
Для определения стандартных энтальпий образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy) разработали следующий термохимический цикл. Оксид висмута, оксиды редкоземельных элементов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ), оксид рения(VII), а также соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,

Температуру в калориметре измеряли с помощью платинового термометра сопротивления.

Калориметр помещали в термостат. Термостатирование осуществлялось с точностью 0.001К с помощью регулятора ПИТ-3.

С целью проверки правильности работы калориметр откалибровали при помощи стандартного вещества – хлорида калия. Полученная энтальпия растворения

Bi<sub>12.5</sub>Dy<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> растворяли в 2М соляной кислоте. Такой термохимический цикл позволял получить энтальпии образования соединений Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy) из бинарных оксидов. Детальная схема термохимического цикла приведена ниже:



здесь, **раствор 1** – это 2М соляная кислота; **R** = La, Nd, Sm, Gd, Dy.

Измеренные энтальпии растворения (1)-(4) использовали для расчета энтальпии реакции:



где  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$  – энтальпия образования Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> из бинарных оксидов.

Т а б л и ц а 1

Энтальпии растворения ( $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ ) соединений  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub>

Соединение	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	Соединение	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-114.4±1.1	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-27.2±0.1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-474.4±2.2	Bi <sub>12.5</sub> La <sub>1.5</sub> ReO <sub>24.5</sub>	-1019.0±2.9
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-434.7±2.0	Bi <sub>12.5</sub> Nd <sub>1.5</sub> ReO <sub>24.5</sub>	-956.7±3.6
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-394.0±3.6	Bi <sub>12.5</sub> Sm <sub>1.5</sub> ReO <sub>24.5</sub>	-880.8±3.7
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-422.9±1.4	Bi <sub>12.5</sub> Gd <sub>1.5</sub> ReO <sub>24.5</sub>	-915.5±5.1
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-386.2±4.4	Bi <sub>12.5</sub> Dy <sub>1.5</sub> ReO <sub>24.5</sub>	-874.6±4.2

Примечание: (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy).

Энтальпии растворения бинарных оксидов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, а также соединений Bi<sub>12.5</sub>La<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub>, Bi<sub>12.5</sub>Nd<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub>, Bi<sub>12.5</sub>Sm<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub>, Bi<sub>12.5</sub>Gd<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub>, Bi<sub>12.5</sub>Dy<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> представлены в табл. 1. Для определения каждой величины проводили пять-шесть параллельных опытов. Энтальпии растворения соединений Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy) измерены впервые. Все экспериментальные результаты вычисляли как средние из пяти-шести параллельных экспериментов. Погрешности рассчитывали для 95% доверительного интервала, используя стандартную процедуру обработки экспериментальных данных [3].

На основании экспериментально измеренных энтальпий растворения рассчитали энтальпии образования соединений Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy) из бинарных оксидов согласно реакции (5). Далее, с использованием энтальпии реакции (5) и литературных данных

по стандартным энтальпиям образования бинарных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , взятых из справочника [4], рассчитали стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ). Стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ) представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

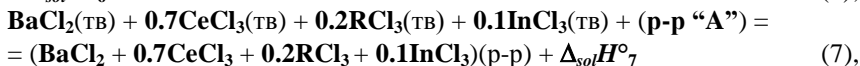
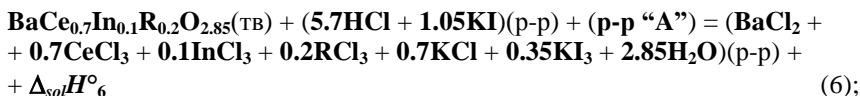
Соединение	$\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$ , кДж моль <sup>-1</sup>	Соединение	$\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-5659.7±8.8	$\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-5760.3±8.5
$\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-5702.6±9.0	$\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-5788.0±8.6
$\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-5760.1±8.2		

*Примечание:* ( $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ).

Для измерения термодинамических характеристик соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ) также использовали метод калориметрии растворения. В качестве растворителя выбрали 1М  $\text{HCl}$  с добавлением 0.1М  $\text{KI}$ . Иодистый калий ( $\text{KI}$ ) добавляли для того, чтобы перевести  $\text{Ce}^{+4}$  в  $\text{Ce}^{+3}$ .

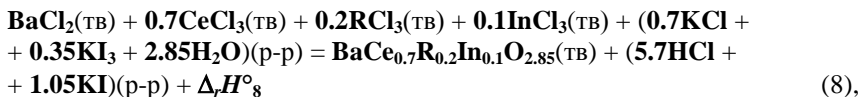
Термодинамический цикл построили таким образом, что энтальпии растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ) сравнивали с энтальпиями растворения смесей:  $\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.2\text{RCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3$  ( $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ). Смеси  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{RCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  ( $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ) готовили в соотношении 1:0.7:0.2:0.1.

Схема термодинамического цикла представлена ниже. Основные реакции цикла:



здесь: **p-p "A"** это (1М  $\text{HCl}$  + 0.1М  $\text{KI}$ )(p-p);  $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ .

На основе вышеприведенных реакций (6)-(7) можно получить:



где  $\Delta_r H^\circ_8 = -\Delta_{\text{sol}}H^\circ_6 + \Delta_{\text{sol}}H^\circ_7$ .

Энтальпии растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  и смесей  $\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.2\text{RCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3$  ( $\text{R} = \text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Yb}$ ) измеряли

в калориметре растворения, описанном выше. Температура экспериментов составляла  $T = 298.15\text{K}$ .

Т а б л и ц а 3

Энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) и стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

Соединение	$\Delta_{sol}H^\circ(298.15\text{K}), \text{кДж моль}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(298.15\text{K}), \text{кДж моль}^{-1}$
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	$-354.2 \pm 3.2$	$-1608.0 \pm 10.0$
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	$-331.6 \pm 8.8$	$-1615.8 \pm 9.0$
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	$-338.8 \pm 8.9$	$-1613.3 \pm 9.2$

Примечание: (R = Nd, Gd, Yb).

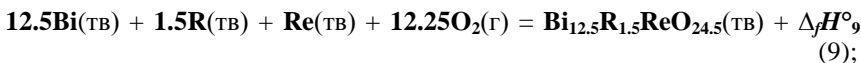
Данные по энтальпиям растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb) приведены в табл. 3. Энтальпию рассчитывали как среднюю величину из шести калориметрических экспериментов. Погрешность рассчитывалась для 95% доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

На основании энтальпии реакции (8) и литературных данных, взятых из справочника [4], рассчитали стандартные энтальпии образования соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ . Стандартные энтальпии образования замещенных цератов бария определили впервые (табл. 3). Для проверки надежности полученного значения энтальпии образования, мы составили другой термохимический цикл, где в качестве опорных величин использовали другие данные по энтальпиям растворения и образования. Подробные термохимические циклы приведены в тексте диссертации и опубликованы в наших работах по цератам бария. В пределах доверительных интервалов данные для энтальпий образования замещенных цератов бария, рассчитанные двумя способами, совпадают. Это свидетельствует в пользу надежности полученных величин.

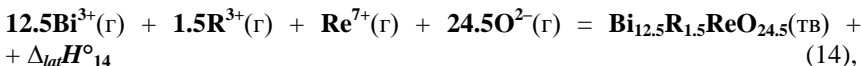
**Третья глава (Расчет энтальпий решетки. Корреляции термодинамических характеристик и радиусов редкоземельных элементов)** состоит из подразделов: 3.1. Цикл Борна-Габер для расчета энтальпии решетки и энтальпии решетки соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Gd, Dy, Sm); 3.2. Цикл Борна-Габер для расчета энтальпии решетки и энтальпии решетки соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Gd, Nd, Yb).

В главе описаны расчеты энтальпий решетки соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Gd, Dy, Sm),  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Gd, Nd, Yb) и корреляции энтальпий решетки с радиусами редкоземельных элементов.

На основе определенных нами данных по энтальпиям образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy), рассчитали энтальпии решеток этих соединений. Для расчета использовали циклы Борна-Габер. Схема расчета представлена ниже:



На основании реакций (9)-(13) рассчитали энтальпии решеток:



здесь:

$$\Delta_{\text{lat}} H^\circ_{14} = \Delta_f H^\circ_9 + 12.5\Delta_r H^\circ_{10} + 1.5\Delta_r H^\circ_{11} + \Delta_r H^\circ_{12} + 24.5\Delta_r H^\circ_{13}.$$

Значения энтальпий решеток соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy) приведены в табл. 4. Погрешность расчета составляет около 40-50 кДж моль<sup>-1</sup>.

Т а б л и ц а 4

Энтальпии решеток для соединений ( $\Delta_{\text{lat}} H^\circ$ )  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Соединение	$\Delta_{\text{lat}} H^\circ_{14}$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-124190
$\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-124450
$\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-124580
$\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-124690
$\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	-124770

Примечание: R = La, Nd, Sm, Gd, Dy.

Как можно видеть, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине.

Мы измерили стандартные энтальпии образования и рассчитали энтальпии решеток для соединений с общей формулой  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy). Структура всех этих соединений – кубическая (*Fm3m*). Только редкоземельный элемент меняется в соединениях. Поэтому представляется целесообразным построить зависимость энтальпий решеток от радиуса редкоземельного элемента. Величины ионных радиусов редкоземельных элементов взяты из работы [2].

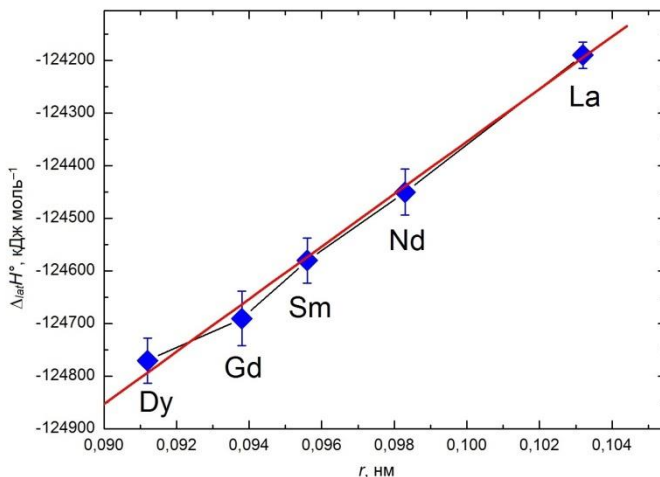
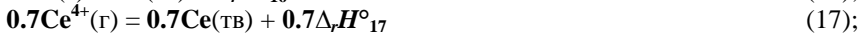
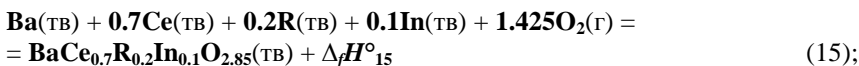


Рис. 4. Зависимость энтальпии решетки ( $\Delta_{lat}H^\circ$ ) от ионного радиуса РЗЭ ( $r$ ) для соединений  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ )

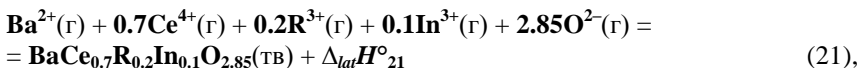
Как можно видеть, зависимость энтальпии решетки для  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) от ионного радиуса РЗЭ близка к линейной (рис. 4). Используя метод наименьших квадратов, мы нашли следующее выражение для зависимости  $\Delta_{lat}H^\circ$  от  $r_R$ :

$$\Delta_{lat}H^\circ = -129450 + 45070 \cdot r_R.$$

Далее, на основании определенных нами данных по энтальпиям образования соединений  $BaCe_{0.7}R_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  ( $R = Nd, Gd, Yb$ ), рассчитали энтальпии решеток этих соединений. Для расчета использовали циклы Борна-Габер. Схема расчета представлена ниже.



На основании реакций (15)-(20) рассчитали энтальпии решеток:



где:

$$\Delta_{lat}H^\circ_{21} = \Delta_f H^\circ_{15} + \Delta_r H^\circ_{16} + 0.7\Delta_r H^\circ_{17} + 0.2\Delta_r H^\circ_{18} + 0.1\Delta_r H^\circ_{19} + 2.85\Delta_r H^\circ_{20}.$$



Энтальпии решеток ( $\Delta_{lat}H^\circ$ ) для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ 

Соединение	$\Delta_{lat}H^\circ_{23}$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	-12410
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	-12440
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	-12490

Примечание: R = Nd, Gd, Yb.

Значения энтальпий решеток соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb) приведены в табл. 5.

Как можно видеть, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине.

Структура всех соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb) – орторомбическая. Мы построили зависимость от радиуса редкоземельного элемента. Величины ионных радиусов редкоземельных элементов взяли из работы [2].

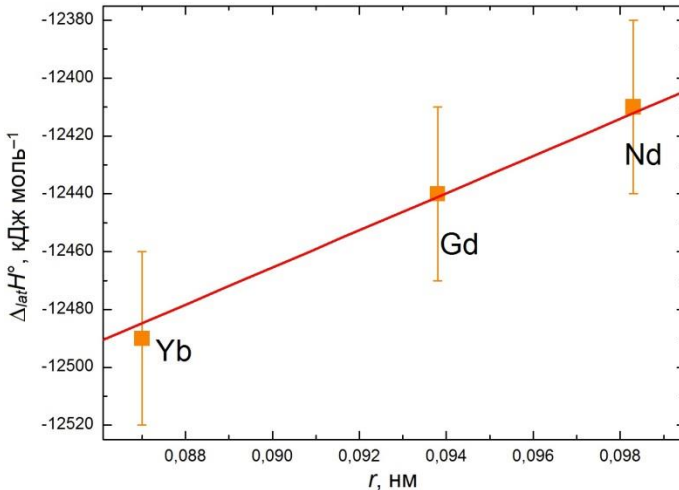


Рис. 5. Зависимость энтальпии решетки ( $\Delta_{lat}H^\circ$ ) от ионного радиуса R3Э ( $r$ ) для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb)

Как можно видеть, зависимость энтальпии решетки соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb) от ионного радиуса R3Э близка к линейной (рис. 5). Используя метод наименьших квадратов, мы нашли следующее выражение для зависимости  $\Delta_{lat}H^\circ$  от  $r_R$ :

$$\Delta_{lat}H^\circ = -13060 + 6640 \cdot r_R.$$

## Заключение

Обобщая результаты настоящей работы, можно сказать следующее. Зависимости стандартных энтальпий образования от параметров решетки и от радиусов редкоземельных элементов для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) являются линейными. С уменьшением ионных радиусов редкоземельных элементов энтальпии решеток увеличиваются по абсолютной величине для обоих классов соединений:  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ),  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ).

В дальнейшем полученные результаты могут использоваться для поиска новых перспективных функциональных оксидных материалов с повышенной термодинамической устойчивостью.

## Основные результаты и выводы

1. Проведено экспериментальное термохимическое исследование соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) методом калориметрии растворения. Впервые определены энтальпии растворения соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) в соляной кислоте.

2. На основании экспериментальных данных по энтальпиям растворения  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  впервые определены стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ). Обнаружено, что стандартные энтальпии образования увеличиваются по абсолютной величине с уменьшением параметра решетки.

3. Рассчитаны энтальпии решеток соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) с использованием цикла Борна-Габера. Обнаружены линейные корреляции между энтальпиями решеток и радиусами редкоземельных элементов. Показано, что энтальпии решеток увеличиваются по абсолютной величине с уменьшением радиуса редкоземельного элемента.

4. Выполнено экспериментальное термохимическое исследование соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) методом калориметрии растворения. Впервые определены энтальпии растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) в соляной кислоте с добавлением иодистого калия.

5. На основании экспериментальных данных по энтальпиям растворения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) впервые определены стандартные энтальпии образования соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ).

6. С использованием цикла Борна-Габера рассчитаны энтальпии решеток соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). Обнаружено, что энтальпии решеток увеличиваются по абсолютной величине с уменьшением радиуса редкоземельного элемента. Найдены линейные

корреляции между энтальпиями решеток и радиусами редкоземельных элементов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Брызгалова А.Н., Мацкевич Н.И., Мацкевич М.Ю., Бобко В.Д., Золотова Е.С., Greaves С. Термодинамическая стабильность и ионная проводимость соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7$  (R – редкоземельный элемент) // Теплофиз. и аэромех. – 2010. – Т. 17. – С. 861-864.
2. Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Greaves С., Hervoches С.Н. Formation enthalpies and thermodynamics of some reactions of the  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = Y, Nd, La) compounds // Thermochim. Acta. – 2011. – V. 513. – P. 124-127.
3. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf Т., Adelman P., Ernst D., Chupakhina T.I. Thermochemical investigation of the new phase  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  // J. Chem. Thermodyn. – 2012. – V. 53. – P. 23-26.
4. Мацкевич Н.И., Брызгалова А.Н., Wolf Th., Greaves С., Наумов В.Н., Вязовкин И.В., Чупахина Т.И. Структура, ионная проводимость и термодинамика новых соединений на основе оксидов висмута и рения // Вестн. НГУ. Сер.: Физика. – 2012. – Т. 7. – С. 122-128.
5. Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Wolf Th., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Anyfrieва O.I. Synthesis and thermochemistry of new phase  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 577. – P. 148-151.
6. Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves С., Bryzgalova A.N. Preparation, ionic conductivity and thermochemistry of new  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  phase // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 582. – P. 253-256.
7. Matskevich N.I., Bryzgalova.A.N., Zolotova E.S., Matskevich M.Y., Bespyatov M.A., Wolf Т., Chupakhina T.I. Thermochemical investigation of  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  doped by  $\text{RE}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 575. – P. 17-20.
8. Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Bryzgalova A.N., Vyazovkin I.V., Wolf Т., Chupakhina T.I. Synthesis and thermodynamic stability of new phase  $\text{BaCe}_{0.6}\text{Y}_{0.3}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.8}$  // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 579. – P. 22-26.
9. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf Т., Adelman P. Thermodynamic characteristics of a new phase  $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  by solution calorimetry // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 604. – P. 325-326.
10. Matskevich N.I., Adelman P., Semerikova A.N., Anyfrieва O.I., Wolf Т. Enthalpy of formation of (In, Gd)-doped barium cerate // Thermochim. Acta. – 2015. – V. 615. – P. 68-71.

11. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Semerikova A.N., Gelfond N.V., Zolotova E.S., Matskevich M.Yu. Enthalpy of formation and lattice energies of (Nd, In, Re)-doped bismuth oxide // *Thermochim. Acta.* – 2017. – V. 658. – P. 63-67.
12. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Semerikova A., Matskevich M.Yu. Formation enthalpy, thermodynamic stability, lattice energy of (Er,Co)-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // *J. Chem. Thermodyn.* – 2018. – V. 116. – P. 147-151.
13. Брызгалова А.Н., Мацкевич Н.И., Мацкевич М.Ю., Бобко В.Д., Золотова Е.С., Greaves С. Термодинамическая стабильность и ионная проводимость соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7$  (R – редкоземельный элемент) // Всероссийская конференция, посвященная 110-летию П.Г. Стрелкова «Современные проблемы термодинамики и теплофизики»: Труды. – Новосибирск, 2009. – С. 63-64.
14. Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Greaves С., Wolf Th. Synthesis, structure, ion conductivity and formation enthalpy of  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  // XVII International Conference on Thermodynamics and Calorimetry. – Kazan, 2009. – P. 448.
15. Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Bobko V.D., Greaves С. Calorimetric investigation of  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  and  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  compounds // XVII International Conference on Thermodynamics and Calorimetry. – Kazan, 2009. – P. 449.
16. Bryzgalova A., Matskevich N., Wolf Th., Adelman P., Ernst D., Chupakhina T., Anyfrieva O. Synthesis and thermochemical study of new compounds in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7\text{-R}_2\text{O}_3$  system (R – Dy, Er) // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Samara, Russian Federation. – 2011. – P. 56-57.
17. Matskevich N., Bryzgalova A., Wolf Th., Adelman P., Ernst D., Chupakhina T., Anyfrieva V. Calorimetric study of compounds on the basis of bismuth erbium and lutecium oxides // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Samara, Russian Federation. – 2011. – P. 214-215.
18. Мацкевич Н.И., Брызгалова А.Н., Чупахина Т.И., Wolf Th., Adelman P., Мацкевич М.Ю., Greaves С. Синтез, термодинамика, ионная проводимость соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез. докл. – Екатеринбург, 2012. – С. 114.
19. Мацкевич М.Ю., Мацкевич Н.И., Брызгалова А.Н., Wolf Th., Чупахина Т.И., Ануфриева О.И., Вязовкин И.В. Синтез и термодинамическое изучение нового церата бария, замещенного индием и неодимом // VIII

- научно-практическая конференция «Перспективные вопросы мировой науки-2012»: Тез. докл. – София, Болгария. – 2012. – С. 85-86.
20. Matskevich M.Yu., Matskevich N.I., Wolf Th., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Anyfrieва O.I., Vyazovkin I.V. Thermochemical characteristics of barium cerate doped by indium and neodymium oxides // XIX Международная конференция по Химической термодинамике в России (RCCT-2013): Тез. докл. – Москва, 2013. – P. 273.
  21. Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Wolf Th., Chupakhina T.I., Matskevich M.Yu., Anyfrieва O.I. Thermodynamic stability of mixed oxide on the basis of bismuth, rhenium and gadolinium // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Theses. – Moscow, 2013. – P. 213.
  22. Matskevich M.Yu., Matskevich N.I., Wolf Th., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Anyfrieва O.I., Vyazovkin I.V. Thermochemical characteristics of barium cerate doped by indium and neodymium oxides // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Moscow, Russia. – 2013. – P. 273.
  23. Matskevich N.I., Wolf Th., Chupakhina T.I., Matskevich M.Yu., Bryzgalova A.N., Anyfrieва O.I., Bespyatov M.A., Vyazovkin I.V. Calorimetric investigation of compounds  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Gd, Dy, Lu): change of formation enthalpies // XIV International Conference on thermal analysis and calorimetry in Russia: Proceedings. – Sankt-Peterburg, 2013. – P. 329-330.
  24. Мацкевич Н.И., Wolf Th., Greaves C., Чупахина Т.И., Гельфонд Н.В., Семерикова А.Н., Чупахина Т.И., Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И., Вязовкин И.В. Новые висмут-рениевые оксиды: синтез, термодинамика, ионная проводимость // 9-ый семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С. 99.
  25. Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C., Vyazovkin I.V., Adelman P., Semerikova A.N., Matskevich M.Yu. Influence of rare-earth elements doping on thermodynamic properties of  $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$  phase // Proceedings of XIV Russian conference (with international participation) on thermophysical properties of substances (RCTP-14). Novosibirsk, Russia. – 2014. – P. 229-230.
  26. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Vyazovkin I.V., Semerikova A.N., Chupakhina T.I., Matskevich M.Yu., Anyfrieва O.I. Bismuth perhenate doped by ytterbium: synthesis, thermodynamic stability // IX SB-UrB seminar «Thermodynamics and materials science». – Novosibirsk, Russia. – 2014. – P. 64.
  27. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Greaves C., Semerikova A.N., Vyazovkin I.V., Matskevich M.Yu. Influence of lanthanoid radius

- on lattice energy of bismuth-rhenium-lanthanoid oxides // International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Theses. – Nizhnii Novgorod, 2015. – P. 270.
28. Matskevich N.I., Wolf Th., Vyazovkin I.V., Semerikova A.N., Anyfrieva O.I., Matskevich M.Yu. Energetic characteristics of barium cerates doped by yttrium and europium oxides // All-Russian Conference «Solid State Chemistry and Functional Materials». – Ekaterinburg, Russia. – 2016. – P. 228.
29. Семерикова А.Н., Мацкевич Н.И., Гельфонд Н.В., Wolf Т., Adelman P., Greaves С. Новые соединения на основе дельта формы оксида висмута, замещенного редкоземельными элементами: синтез, термохимия // Всероссийская конференция «III Российский день редких земель»: Тез. докл. – Новосибирск, 2017. – С. 30.

### Список цитируемой литературы:

- [1] Pun R., Feteira A.M., Sinclair D.C., Greaves C. Enhanced Oxide Ion Conductivity in Stabilized  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – V. 128 – P. 15386-15387.
- [2] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – V. A32. – P. 751-767.
- [3] Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия / М.: МГУ. – 1964. – 302с.
- [4] Термические константы веществ: Справочник. В 10 вып. / отв. ред. Глушко В.П. – М.: ВИНТИ. –1965-1979. – Т. 3, 5, 7-9.

### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Мацкевич Натэ Ивановне за руководство научной работой, обсуждению результатов, а также всем соавторам печатных работ и сотрудникам лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН за участие и помощь в работе.



СЕМЕРИКОВА Анна Николаевна

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 24.01.2019г.  
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 16  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090