

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. Николаева  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

СЕМЕРИКОВА Анна Николаевна

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

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Мацкевич Ната Ивановна

Новосибирск – 2018

## Оглавление

Оглавление .....	2
Список сокращений .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	14
1.1 Синтез и идентификация соединений.....	14
1.1.1 Синтез и идентификация висмут-рениевых оксидов.....	14
1.1.2 Синтез и идентификация соединений на основе церата бария..	16
1.2 Структурные характеристики.....	19
1.2.1 Структурные характеристики висмут-рениевых оксидов .....	19
1.2.2 Структурные характеристики соединений на основе церата бария.....	23
1.3 Ионная проводимость.....	28
1.3.1 Ионная проводимость висмут-рениевых оксидов .....	28
1.3.2 Ионная проводимость соединений на основе церата бария.....	32
1.4 Термодинамические свойства.....	38
1.4.1 Термодинамические свойства висмут-рениевых оксидов.....	38
1.4.2 Термодинамические свойства соединений на основе церата бария.....	41
1.5 Заключение к литературному обзору .....	47
2 ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	50
2.1 Синтез и характеристика соединений .....	50
2.1.1 Синтез и характеристика соединений в системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7$ .....	50
2.1.2 Синтез и характеристика соединений в системах $\text{BaO-CeO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ .....	57
2.2 Методы исследования термохимических свойств .....	60
2.2.1 Проверка калориметра .....	64
2.2.2 Эксперименты по измерению энтальпий растворения .....	65
2.3 Термохимический цикл для определения энтальпии образования и термохимические характеристики соединений $\text{Vi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ).....	66
2.3.1 Проведение калориметрического опыта .....	69
2.3.2 Определение энтальпии образования соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .....	70
2.3.3 Определение энтальпии образования соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .....	72
2.3.4 Определение энтальпии образования соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .....	74
2.3.5 Определение энтальпии образования соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .....	75
2.3.6 Определение энтальпии образования соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .....	76
2.4 Термохимические циклы для определения энтальпий образования и термохимические характеристики соединений $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) .....	82

2.4.1	Эксперименты по измерению энтальпий растворения соединений $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ .....	84
2.4.2	Определение энтальпии образования $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ .....	85
2.4.3	Определение энтальпии образования соединения $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ .....	87
2.4.4	Определение энтальпии образования $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ .....	90
2.4.5	Обобщение по соединениям $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ (R = Nd, Gd, Yb) .....	91
3	<b>ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ РЕШЕТКИ. КОРРЕЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И РАДИУСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	93
3.1	Цикл Борна-Габера для расчета энтальпий решетки и энтальпии решетки соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (R = La, Nd, Gd, Dy, Sm).....	93
3.1	Цикл Борна-Габера для расчета энтальпий 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) .....	96
3.2	Энтальпии решетки соединений $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ (R = Gd, Nd, Yb) и корреляции с радиусами редкоземельных элементов.....	97
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ДИССЕРТАЦИИ</b> .....	99
	<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	102
	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	103
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	115

## Список сокращений

**ДСК** — дифференциальная сканирующая калориметрия

**ДТА** — дифференциально-термический анализ

**ИК** — инфракрасная спектроскопия

**РЗЭ** — редкоземельный элемент

**СЭМ** — сканирующая электронная микроскопия

**ТГА** — термогравитометрический анализ

**ТОТЭ** — твердооксидный топливный элемент

**ТЭ** — топливный элемент

**ЭДТА** — этилендиаминтетрауксусная кислота

$E_a$  — энергия активации

**EXAFS** — (extended X-ray absorption fine structure) спектроскопия дальней (протяженной) тонкой структуры рентгеновского поглощения

$H_{\text{экв}}$  — тепловой эквивалент калориметра

$Q$  — количество теплоты

$T$  — абсолютная температура

$\Delta_f H^\circ$  — энтальпия образования

$\Delta_{\text{lat}} H^\circ$  — энтальпия решетки

$\Delta_{\text{ox}} H^\circ$  — энтальпия образования из оксидов

$\Delta_r H^\circ$  — энтальпия реакции

$\Delta T$  — разность температур

### Упомянутые в работе химические соединения:

**BaCeO<sub>3</sub>** — церат бария или незамещенный церат бария

**BaCe<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>3-x/2</sub>** — замещенный церат бария

**BaO** — оксид бария(II)

**Bi<sub>x</sub>Re<sub>y</sub>O<sub>z</sub>** — висмут-рениевый оксид

**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид висмута(III)

**Bi<sub>14</sub>ReO<sub>24.5</sub>** — перренат висмута

**Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub>** — замещенный перренат висмута

**CeO<sub>2</sub>** — оксид церия(IV)

**Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид церия(III)

**Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид диспрозия(III)

**Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид гадолиния(III)

**In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид индия(III)

**KI** — иодид калия

**La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, In** — лантан, неодим, самарий, гадолиний, диспрозий, иттербий, индий, соответственно

**La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид лантана(III)

**Ln** — лантаноид

**Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид неодима(III)

**NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>** — перренат аммония

**NiO** — оксид никеля(II)

**R** — редкоземельный элемент

**Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** — оксид рения(VII)

**Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид самария(III)

**Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** — оксид иттербия(III)

## ВВЕДЕНИЕ

### *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 ( $\text{PЗЭ}$ ), представляют исключительный интерес для использования в приборах, работающих при повышенных температурах. Так, в последние годы широко изучаются соединения в системах  $\text{BaO--CeO}_2\text{--M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{PЗЭ}$ ).

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 элемен-

тами или редкоземельным и другим элементом. В частности, одним из перспективных направлений является замещение редкоземельным элементом и индием.

Для перспективного использования вышеуказанных оксидов 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 термодинамических 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*

1. Предложены и реализованы термодинамические 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  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In,R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Gd, Yb}$ ).

2. 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.

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

### *Практическая значимость*

Полученные в настоящей работе данные по термодинамическим свойствам соединений могут быть использованы для построения фазовых диаграмм.



Представленный набор термодинамических данных для соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов позволяет выработать рекомендации по оптимизации и прогнозированию условий синтеза стабильных материалов и композиций в вышеуказанных системах, а также является 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 концентрации. 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 проводи-

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

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

*Положения, выносимые на защиту:*

- 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 редкоземельных элементов.

*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. Подго-

товка 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); XVII Международной конференции по термодинамике и калориметрии (Казань, Россия, 2009); XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России (Самара, Россия, 2011); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы–2012» (Екатеринбург, Россия, 2012); VIII научно-практической конференции «Перспективные вопросы мировой науки–2012» (София, Болгария, 2012); XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, Россия, 2013); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, Россия, 2013); IX семинаре СО РАН–УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, Россия, 2014); XIV Всероссийской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам материалов (Казань, Россия, 2014); XIX Международной конференции по химической термодинамике в России (Нижний Новгород, Россия, 2015); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2016», XI семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, Россия, 2016); Всероссийской конференции «III Российский день редких земель (Новосибирск, Россия, 2017) и Международной научно-практической конференции «Наука: теория и практика–2018» (Пшемысль, Польша, 2018).

### *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 исследования*

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 работы*

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 Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН (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.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Синтез и идентификация соединений

### 1.1.1 Синтез и идентификация висмут-рениевых оксидов

В настоящем подразделе будут изложены основные методы синтеза и идентификации висмут-рениевых оксидов, а также приведены примеры некоторых работ по синтезу и идентификации вышеуказанных оксидов.

Анализ литературы показал, что для синтеза висмут-рениевых оксидов обычно используют методы твердофазного синтеза [1-9]. В качестве прекурсоров используют оксид висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), перренат аммония ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) или оксиды рения. В случае если необходимо получить замещенные висмут-рениевые оксиды, то для замещения используются оксиды соответствующих металлов, в частности, оксиды редкоземельных элементов. Температура синтеза обычно составляет примерно 1100К, а время синтеза — несколько десятков часов.

Авторы работ [3-5] впервые синтезировали замещенный перренат висмута состава  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Pr}$ ). В качестве прекурсоров использовали оксид висмута, оксиды редкоземельных элементов и перренат аммония. Исходные вещества смешивали в стехиометрических количествах и нагревали при температуре 1100К в течение нескольких часов с промежуточными перетираньями.

В работах [6-8] для синтеза соединений  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  и  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  использовали оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и перренат аммония  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Исходные реагенты смешивали и выдерживали при температуре 1100К в печи на протяжении нескольких десятков часов. В работе [7] проводили закалку образцов на воздухе быстрым перемещением продукта из печи. Закалку выполняли для получения соединения с рением в обеих формах  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{ReO}_6^{5-}$ , поскольку, согласно [6], присутствие рения одновременно и в тетраэдрической, и в октаэдрической формах может улучшать проводимость.

Для получения поликристаллических образцов состава  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$ ,  $\text{BiReO}_4$  и  $\text{BiRe}_2\text{O}_6$  в работах [1, 2] использовали оксиды металлов:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и  $\text{ReO}_3$ . Температура печи составляла 900-1100К.

Бесцветные кристаллы соединений  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$ ,  $\text{BiReO}_4$  и  $\text{BiRe}_2\text{O}_6$  выращивали методом химического осаждения из газовой фазы при 1073К из реакционной смеси, состоящей из оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{ReO}_3$  [1, 2]. Соединения  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$  и  $\text{BiRe}_2\text{O}_6$  являлись главными продуктами реакции при соотношении  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{ReO}_3$  в интервале от 1 до 2. Оксид рения(VI),  $\text{ReO}_3$ , при температуре выше 700К диспропорционировал на  $\text{ReO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , таким образом, предположительно,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  окислял  $\text{ReO}_2$  в  $\text{Re}_2\text{O}_7$  [1, 2]. Соединение  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$  оказалось одним из самых стабильных соединений системы и имело кубическую структуру флюорита.

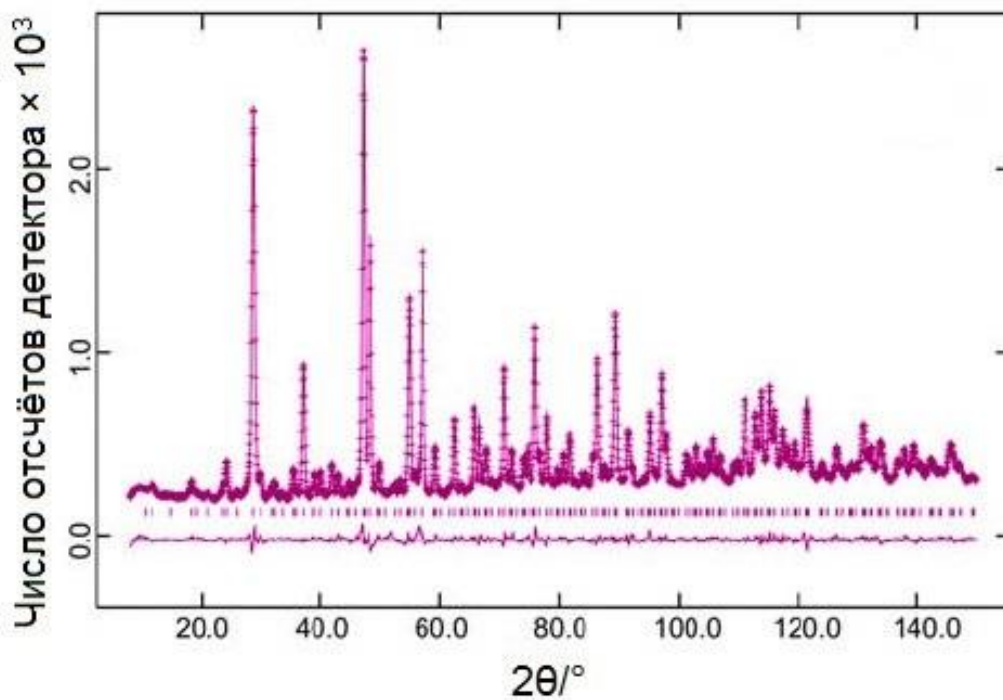
Для характеристики синтезированных образцов использовали рентгенофазовый анализ, нейтронографию, а также EXAFS-спектроскопию (спектроскопия дальней (протяженной) тонкой структуры рентгеновского поглощения).

В работах [1, 5-7] для характеристики висмут–рениевых оксидов использовали рентгенофазовый анализ. Образцы представляли собой индивидуальные фазы.

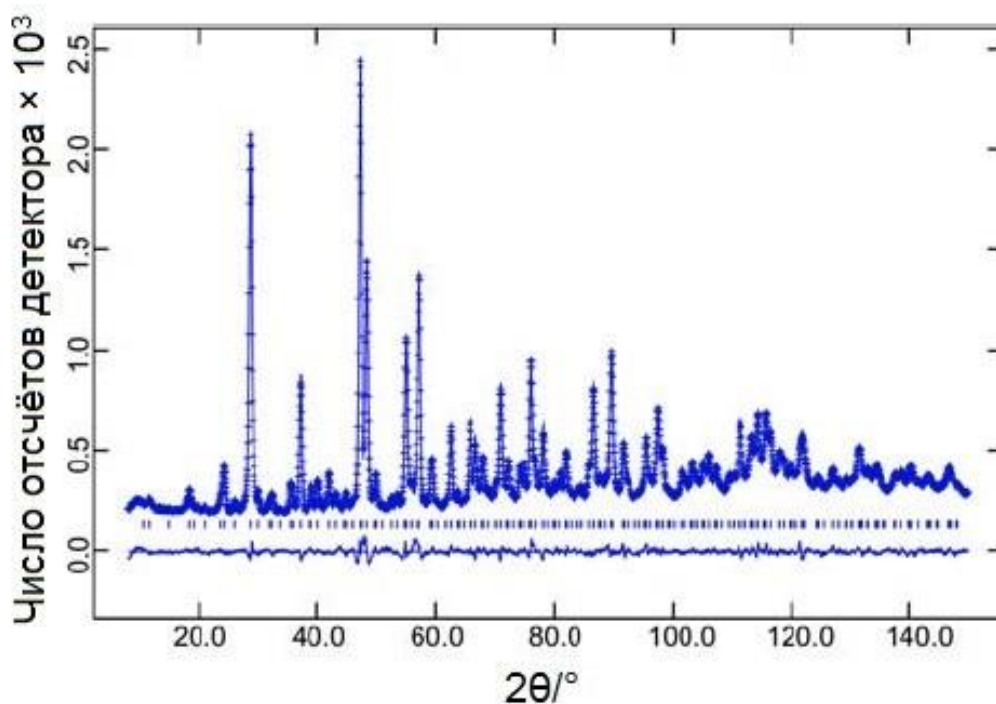
Авторы [3, 4] использовали нейтронографическое исследование при 10К для характеристики замещенных перренатов висмута. Типичные нейтронограммы соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  приведены ниже, рис. 1-2.

Авторы работы [5] проводили нейтронографические исследования образцов  $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (**Ln** = лантаноид) при комнатных и при повышенных температурах: 473К, 573К, 673К, 773К. Это позволило выявить нелинейный характер изменения параметра решетки с изменением температуры.

EXAFS-спектроскопию применяли как метод исследования в работах [8, 9] для определения координации атомов рения, висмута и эрбия, длин их связей.



**Рис. 1.** Нейтронограмма для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ; наблюдаемый (+) и рассчитанный (-) профили при 298К



**Рис. 2.** Нейтронограмма для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Pr}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ; наблюдаемый (+) и рассчитанный (-) профили при 298К

### 1.1.2 Синтез и идентификация соединений на основе церата бария

Для синтеза соединений на основе церата бария используют различные методы [10–25], такие как:



1. обычный метод твердофазного синтеза;
2. растворные методы:
  - a. со-осаждение;
  - b. сгорание металлоорганики;
  - c. сгорание гелей.
3. метод твердофазного реакционного спекания:
  - a. спекание с добавкой меди;
  - b. спекание с добавкой кобальта;
  - c. спекание с добавкой ЭДТА;
  - d. спекание с добавкой никеля;
  - e. спекание с добавкой цинка;
  - f. спекание с добавкой других 3d элементов.
4. криогенный метод;
5. метод микроэмульсии;
6. гидротермический синтез;
7. распыляющий пиролиз;
8. распыление солей.

Наиболее часто встречающиеся в литературе методы: твердофазный синтез, со-осаждение, сгорание металлоорганики и гелей, метод твердофазного реакционного спекания.

В методе твердофазного синтеза [10-16] в качестве исходных реагентов использовали карбонат бария ( $\text{BaCO}_3$ ), оксид церия(IV) и оксиды других элементов, входящих в состав замещенного церата бария, например, оксиды редкоземельных элементов. Синтез включал в себя несколько этапов, таких как подготовка исходных реагентов (обработка при высоких температурах), длительное перемешивание, прессование и выдерживание в печи в течение длительного времени. Использовался как сухой, так и «мокрый» способ перемешивания. Так, в работе [14] исходные реагенты перемешивали с использованием изопропанола. При этом 6 часов оказалось достаточно для того, чтобы завершить перемешивание. Температуры синтеза незамещенного и замещенных цератов бария составляли 1700-1900К, в зависимости от состава.

Метод со-осаждения для синтеза Gd-замещенного церата бария использовали в работе [17]. Для синтеза использовали растворы нитратов бария, церия и гадолиния. К раствору смеси нитратов добавляли полиэтиленгликоль и гидроксид аммония для получения необходимого pH. Смесь выдерживали в течение несколько часов при комнатной температуре, а затем при температурах 280К, 600К и 900К до получения сухого остатка.

Цитрат–нитратный метод, используемый в работах [20, 21], является частным случаем метода сжигания металлоорганических соединений. В качестве реагентов применяли растворы нитратов металлов и лимонную кислоту вместе с ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислотой). Раствор аммиака использовали для достижения необходимого pH. Раствор выдерживали в течение длительного времени при комнатной температуре, затем нагревали при температурах 600К и 1200К для удаления остатков органики и нитратов.

В работе [15] метод Печини определяли как модифицированный метод нитратного сжигания. Принципиальная разница заключается в следующем: в случае метода Печини заправка (или смесь заливок) добавлялась в раствор нитратов металлов в соотношении, превышающем стехиометрическое значение, что приводило к образованию гелеподобного продукта при выпаривании воды. Этот гель не воспламенялся при относительно низких температурах (< 420К) и требовал дальнейшего нагревания при температурах 500-800К для разложения и удаления газовых соединений. Метод Печини использовали в работах [22-24]. Температуры отжига для получения порошка церата бария составляли 1300-1400К.

Один из возможных способов снизить температуру синтеза заключается в добавлении небольшого количества спекающих добавок (например, некоторых оксидов 3d-элементов) к реагентам в процессе синтеза обычными методами. В литературе этот метод называется твердофазным реакционным спеканием. Добавление небольшого количества спекающей добавки к реагентам позволяло получить однофазные и плотные керамики. Этот метод применяли в работе [25], в качестве спекающей добавки применяли оксид никеля(II) (NiO).

Для идентификации цератов бария использовали метод рентгенофазового анализа [10-25]. При этом применялись диффрактометры различных производителей: STOE STADI-P (излучение  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$  или  $\text{Mo}$ ), Bruker D8 ADVANCE (излучение  $\text{Cu } K_{\alpha}$ ), Philips (X'Pert Pro) (излучение  $\text{Cu } K_{\alpha}$ ) и др.

В работах [10, 12], кроме рентгенофазового анализа, для идентификации замещенных цератов бария использовали флуоресцентный анализ (спектрометр ARL ADVANT'XP), а также химический анализ.

Для идентификации цератов бария авторы работы [17] использовали рентгенофазовый анализ, а также измерения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для подтверждения чистоты приготовленного образца.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась для изучения морфологии поверхности и размера зерна керамик в работах [14, 21, 23-25].

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы использовали для определения содержания воды, выбора температуры термической обработки, проверки химической стабильности образцов в работах [13, 20, 24].

## 1.2 Структурные характеристики

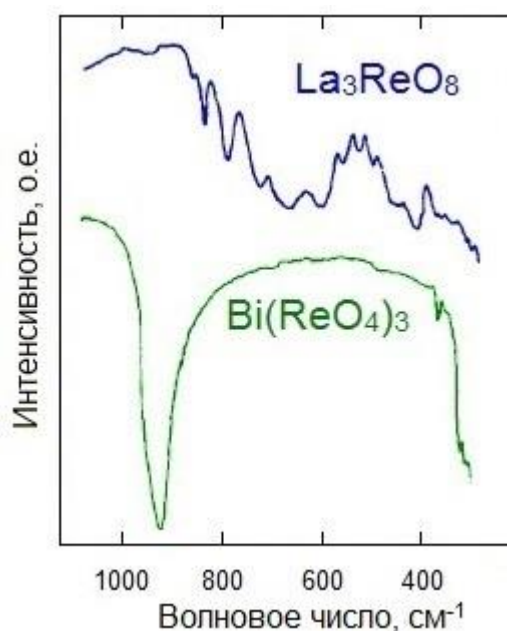
### 1.2.1 Структурные характеристики висмут–рениевых оксидов

В настоящем подразделе будут приведены некоторые работы по определению структурных характеристик висмут–рениевых оксидов. Наибольший интерес представляют работы, где изучена  $\delta$ -форма оксида висмута, имеющая кубическую структуру флюорита.

В работе [3] структурные характеристики соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Y}$ ) получали на основе нейтронограмм, определяемых при температуре 10К. Анализ по Ритвельду выполняли с использованием программы GSAS. Соединения имели кубическую структуру флюорита ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ . Параметры решетки для соединений следующие:  $a = 5.575(1)\text{\AA}$  для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $a = 5.6456(3)\text{\AA}$  для  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $a = 5.6184(4)\text{\AA}$  для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $a = 5.5689(5)\text{\AA}$  для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . На ос-

новании проведенных структурных исследований заключили, что соединения хорошо описываются формулой  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .

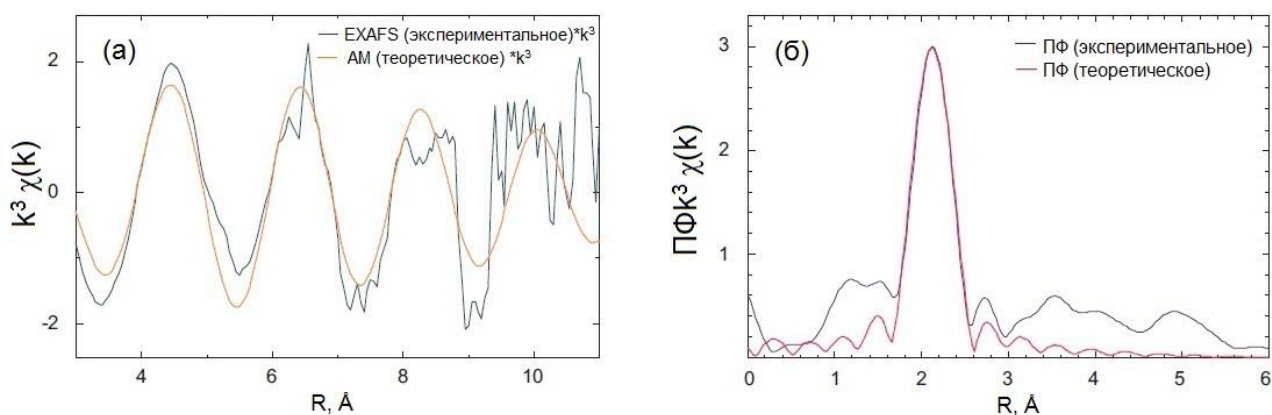
Кубическую структуру флюорита для соединения  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$  обнаружили авторы работы [1] на основании проведенных исследований методами РФА и нейтронографии. Параметр решетки  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$ :  $a = 11.590(1)\text{\AA}$ , пространственная группа  $P2_13$ . В работе [1] исследователи получили ИК-спектры для соединений  $\text{La}_3\text{ReO}_8$ ,  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$ ,  $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3$ . Для  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$  обнаружили пик около  $900\text{ см}^{-1}$ , рис. 3. Этот пик соответствует тетраэдрическому окружению  $\text{Re}(\text{VII})$  кислородом. Такой пик отсутствует в таких соединениях как  $\text{La}_3\text{ReO}_8$ , где  $\text{Re}(\text{VII})$  имеет октаэдрическое окружение кислородом.



**Рис. 3.** Инфракрасные спектры для соединений  $\text{La}_3\text{ReO}_8$  и  $\text{Bi}(\text{ReO}_4)_3$ ; интенсивный пик при  $\sim 900\text{ см}^{-1}$  указывает на тетраэдрически координированный  $\text{Re}^{\text{VII}}$

Моноклинную симметрию обнаружили для соединения  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  в работах [7, 8] по данным порошковой нейтронографии, выполненной при 3К и 298К. Установлено, что соединение  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  имело пространственную группу  $P2_1/c$ . Полученные параметры элементарной ячейки ( $a = 9.87892(8)\text{\AA}$ ,  $b = 19.6100(2)\text{\AA}$ ,  $c = 11.5926(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 125.2967(4)^\circ$  при 3К, и  $a = 9.9030(2)\text{\AA}$ ,  $b = 19.7139(4)\text{\AA}$ ,  $c = 11.6212(2)\text{\AA}$ ,  $\beta = 125.2988(7)^\circ$  при 298К). Кроме того, авторы работы [8] проводили исследования соединения  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  с использованием EXAFS-

спектроскопии, рис. 4. На основании всех проведенных исследований выяснили, что рений имеет тетрагональную координацию  $\text{ReO}_4^-$  [7, 8].



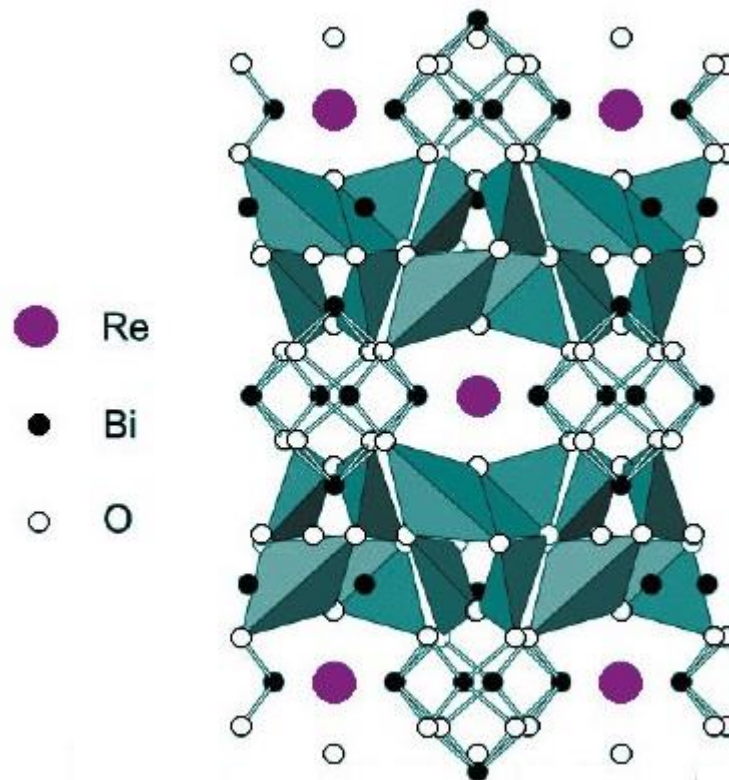
**Рис. 4.** EXAFS-спектроскопия Re L<sub>III</sub>-края для соединения  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  (а); соответствующее ПФ – преобразование Фурье (б)

В работе [6] синтезировали новое соединение состава  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$ . Структурные характеристики соединения определяли на основе порошковых нейтронограмм. Соединение имело тетрагональную структуру, пространственная группа  $I4/m$ ,  $a = 8.7216(1)\text{Å}$ ,  $c = 17.4177(2)\text{Å}$ .  $k^3 \chi(k)$

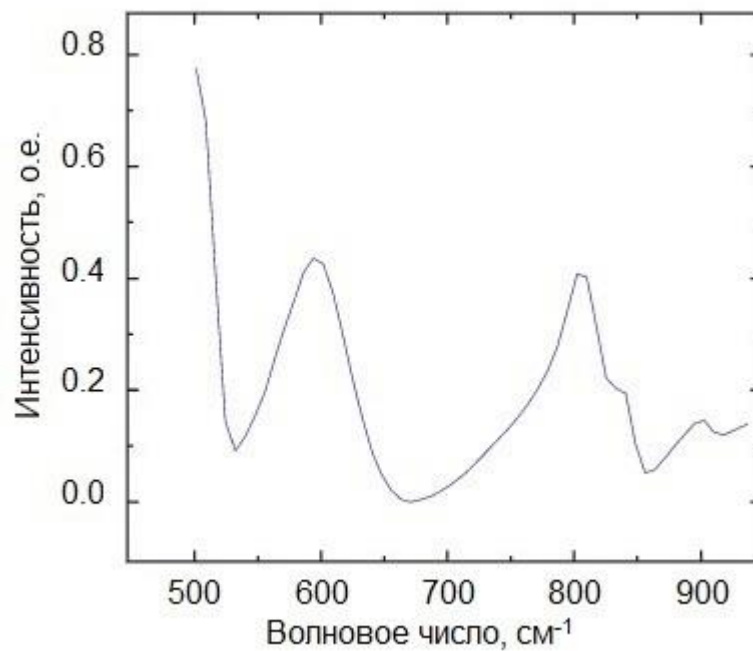
На рис. 5 показан структурный каркас соединения  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  с выделением искаженного тетраэдра  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  (тригональные бипирамиды).

На основании полученных ИК-спектров и EXAFS-спектроскопии выяснили, что рений имеет как тетраэдрическое, как и октаэдрическое окружение. Соотношение  $\text{ReO}_4^-$  к  $\text{ReO}_6^{5-}$  равно 3:1. Инфракрасная спектроскопия (ИК), рис. 6, показывала связи вблизи  $900\text{ см}^{-1}$ , что является характеристикой тетраэдрического  $\text{ReO}_4^-$ , и  $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , что является типичным для октаэдрических видов  $\text{ReO}_6^{5-}$ .

Таким образом, как показало рассмотрение литературы, сведений о структуре висмут–рениевых оксидов немного. Наибольший интерес представляют висмут–рениевые оксиды общей формулы  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , которые имеют кубическую структуру флюорита, и, как будет показано в дальнейшем, обладают достаточно высокой ионной проводимостью.



**Рис. 5.** Структура  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  с тригональными бипирамидами  $\text{BiO}_4$  и связями  $\text{Bi-O}$  в квадратных пирамидах  $\text{BiO}_4$ .  
*Атомы O, связанные с Re, не показаны*



**Рис. 6.** Инфракрасный спектр для  $\text{Bi}_{12.8}\text{Re}_2\text{O}_{49}$

### 1.2.2 Структурные характеристики соединений на основе церата бария

Обзор литературы показал, что для получения структурных характеристик соединений на основе цератов бария использовали, в основном, рентгеноструктурный анализ [10-25]. Наиболее полно анализ структурных характеристик незамещенного и замещенных цератов бария представлен в обзоре [15]. Незамещенный церат бария имеет структуру перовскита. Структура орторомбическая, кубическая или псевдокубическая. Различие в структуре связано с различными методами синтеза и примесями, которые могут содержаться в  $\text{BaCeO}_3$ . Незамещенный церат бария, полученный твердофазным синтезом при температурах 1700-1800К имеет следующие параметры решетки:  $a = 8.791\text{\AA}$ ,  $b = 6.252\text{\AA}$ ,  $c = 6.227\text{\AA}$  [15]. Структура орторомбическая, пространственная группа  $Pm\bar{c}n$  (№ 62).

Структурные характеристики  $\text{BaCeO}_3$  меняются с температурой, что связано с существованием фазовых переходов в церате бария [15].

Проанализировать все работы по определению структурных характеристик замещенных цератов бария не представляется возможным ввиду их большого количества. В настоящем подразделе будут рассмотрены исследования структурных характеристик цератов бария, где церий частично замещен редкоземельными элементами и индием, поскольку представленные составы наиболее близки к соединениям, которые мы исследуем.

Исследователи в работе [13] методом твердофазной реакции синтезировали соединения состава  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1$ ;  $y = 0.00, 0.05, 0.10$ ). Дифрактограммы образцов (рис. 7) показали, что соединения являются однофазными.

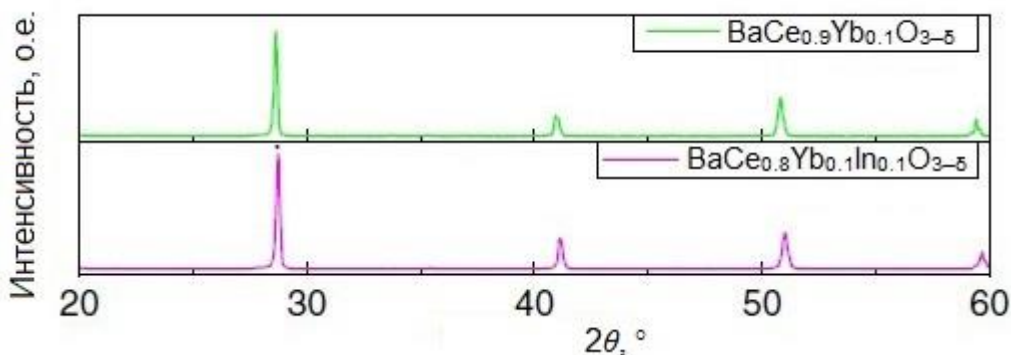


Рис. 7. Дифрактограммы образцов  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

На основе анализа дифрактограмм обнаружили, что соединения  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{In}_y\text{O}_{3-\delta}$  имели орторомбическую структуру перовскита. Параметры решеток приведены ниже в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Параметры решеток соединений  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	6.2169	6.2429	8.8113
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	6.2053	6.2335	8.7941

Полученные параметры решеток отличаются от параметров решеток незамещенного церата бария. Частичное замещение церия иттербием и индием в церате бария приводит к уменьшению параметров решетки.

Авторы работы [18] цитрат–нитратным методом выполняли синтез соединений  $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.8$ ). Анализ дифрактограмм показал, что все образцы являются однофазными, рис. 8.

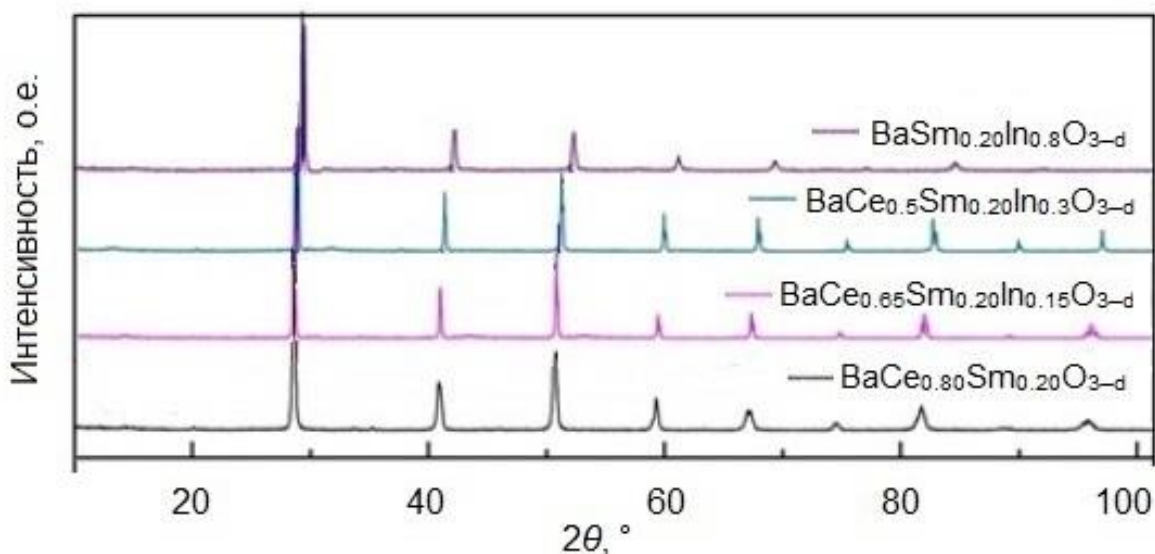


Рис. 8. Дифрактограммы образцов  $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.8$ )

Рентгеноструктурный анализ показал, что структура образцов является орторомбической для  $x = 0-0.50$  и кубической для  $x = 0.60-0.80$ . Структурные параметры приведены ниже в табл. 2.

Здесь, как и в предыдущей работе, можно видеть, что замещение индием в церате бария приводит к уменьшению параметров решетки.



Структурные параметры для соединений  $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.15, 0.3, 0.8$ )

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{BaCe}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$	8.788(1)	6.234(1)	6.259(0)	342.9(1)
$\text{BaCe}_{0.65}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	8.763(1)	6.201(0)	6.196(1)	336.7(1)
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	8.719(1)	6.165(0)	6.162(4)	331.2(1)
$\text{BaSm}_{0.20}\text{In}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	4.284(1)	—	—	78.6(1)

В работе [23] замещенные цераты бария состава  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ) синтезировали с использованием модифицированного золь–гель метода Печини. На основе данных рентгенофазового анализа установили, что образцы имели орторомбическую структуру (пространственная группа  $Pm\bar{c}n$ ), даже когда содержание  $\text{In}^{3+}$  достигало 30%. Дифрактограммы образцов показаны на рис. 9. Однако авторы [23] не определяли параметры ячеек синтезированных ими образцов.

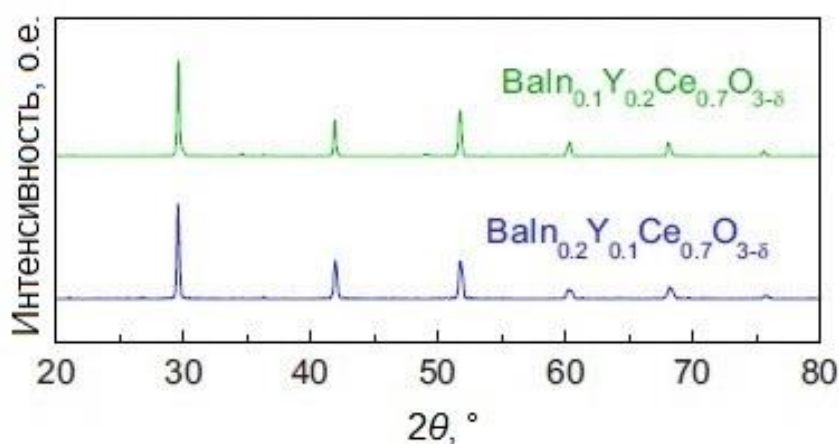
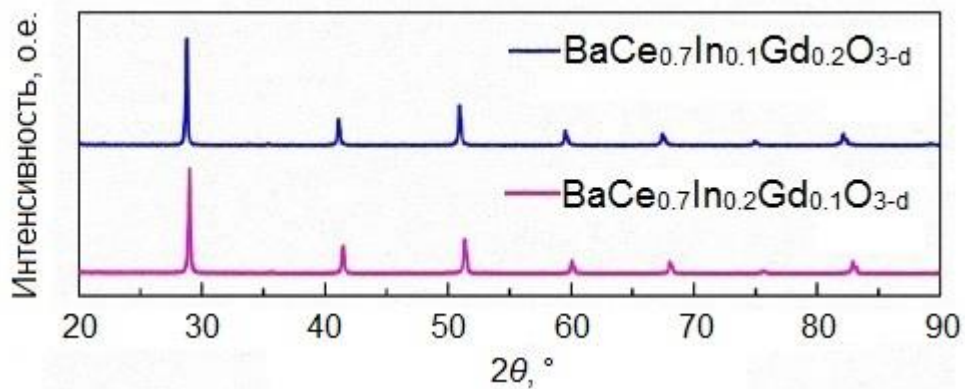


Рис. 9. Дифрактограммы образцов  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2$ )

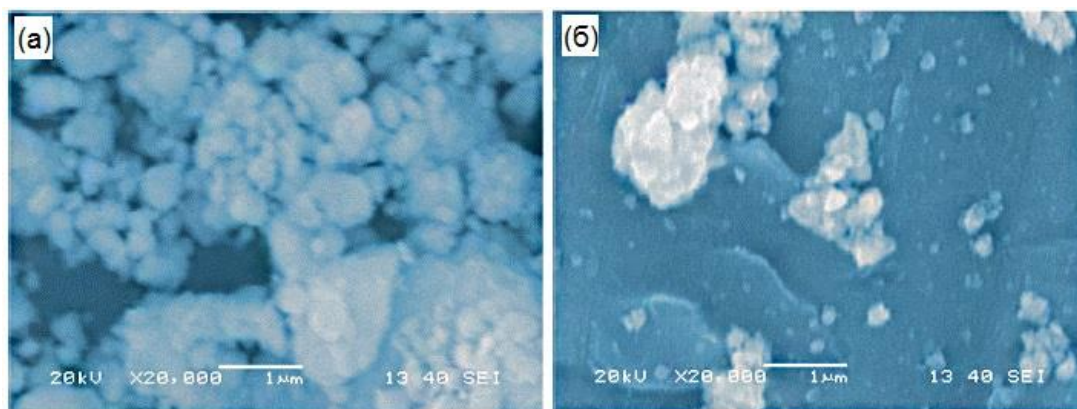
В работе [24] с использованием золь–гель метода получали образцы состава  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ). Дифрактограммы образцов представлены на рис. 10.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, структура всех полученных образцов — орторомбическая. К сожалению, авторы [24] не определяли параметры решетки для образцов  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ).

В работе [24] представлены морфологии порошков  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ , выдержанных при 1400К в течение 2 часов, рис. 11.



**Рис. 10.** Дифрактограммы образцов  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2$ )



**Рис. 11.** Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для порошков  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (а) и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (б); кальцинирование проводилось при 1400К в течение 2 часов

Все образцы керамик  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  после спекания показывали плотную структуру с малыми порами. Образец  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  был плотнее, чем образец  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ , это означает, что допант  $\text{In}^{3+}$  может улучшать плотность керамик на основе  $\text{BaCeO}_3$ .

Интересно привести данные работы [14], в которой исследовали влияние добавления  $\text{In}$  на структурную стабильность соединения  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{In}_x\text{Y}_{0.2-x}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ). Для этого рассчитывали фактор толерантности Гольдшмидта по уравнению:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}},$$

где  $t$  – фактор толерантности,  $r_A$  – ионный радиус  $A$  – узла,  $r_B$  – ионный радиус  $B$  – узла,  $r_O$  – ионный радиус кислорода.

Ионные радиусы  $Ba^{2+}$  (1.35Å),  $Sr^{2+}$  (1.18Å),  $Ce^{4+}$  (0.87Å),  $Zr^{4+}$  (0.72Å),  $Y^{3+}$  (0.9Å),  $In^{3+}$  (0.8Å),  $O^{2-}$  (1.40Å) приведены в табл. 3. Фактор толерантности увеличивался с увеличением содержания индия. В работе [28] предполагали, что чем ближе фактор толерантности к единице, тем больше ожидаемая стабильность структуры перовскитного типа. Так как ионный радиус  $In^{3+}$  гораздо меньше, чем ионный радиус  $Ce^{4+}$  и  $Y^{3+}$ , фактор толерантности будет увеличиваться с увеличением содержания  $In^{3+}$ , и энергия связи между ионом  $B$  – узла и ионом кислорода станет сильнее. В результате, химическая стабильность системы  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.6}Zr_{0.2}In_xY_{0.2-x}O_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) относительно атмосферы  $CO_2$  будет увеличиваться.

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки и фактор толерантности оксидных керамик  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.6}Zr_{0.2}In_xY_{0.2-x}O_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ )

Соединение	Параметры элементарной ячейки		Фактор толерантности	
	$a(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$r_B(\text{Å})$	$t$
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	4.2997	79.49	0.846	0.855
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.6}Zr_{0.2}In_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	4.2884	78.87	0.836	0.859
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.6}Zr_{0.2}In_{0.2}O_{3-\delta}$	4.2847	78.66	0.826	0.860

Примечание: спекание проводили при 1600К в течение 4 часов;  $r_B$  — ионный радиус  $B$  – узла,  $t$  — фактор толерантности,  $t = \frac{r_A+r_O}{\sqrt{2(r_B+r_O)}}$

Эксперименты по изучению стабильности соединения  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.6}Zr_{0.2}In_xY_{0.2-x}O_{3-\delta}$  показывают, что при добавлении индия соединение становится более устойчивым по отношению к взаимодействию с  $CO_2$ .

Как можно видеть из проведенного обзора, в литературе представлено небольшое число публикаций по определению структурных характеристик цератов бария, где церий частично замещен индием и редкоземельными элементами. Из существующих работ можно выделить некоторые преимущества частичного замещения церия индием: уменьшение параметров решетки, стабилизация структуры и большая плотность образцов.

### 1.3 Ионная проводимость

#### 1.3.1 Ионная проводимость висмут–рениевых оксидов

Исследование ионной проводимости висмут–рениевых оксидов проводили импеданс–спектроскопией в работах [3-6]. В работах [3-5] авторы измеряли проводимость для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ), а в работе [6] измеряли проводимость соединения  $\text{Bi}_{28}\text{R}_2\text{O}_{49}$ . Ионную проводимость соединения  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  измеряли в работах [7, 8].

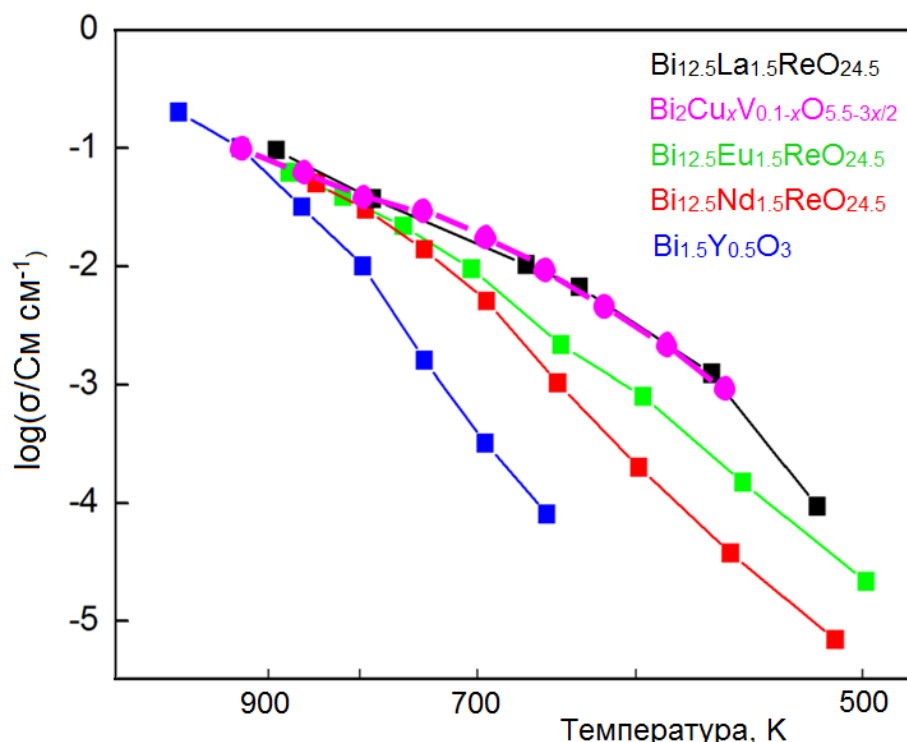
Измерения импеданса проводили на таблетках (минимум 70% от теоретической плотности), в работе [4] плотность таблеток составляла 96% от теоретической. Для контакта между поверхностями таблеток на обе стороны наносили серебряную, золотую или платиновую пасту. Проводимость измеряли в интервале температур 500-1100К.

Авторы [3] исследовали проводимость перренатов  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и сравнивали с проводимостью других соединений. Так, в работе [3] кислородно–ионная проводимость стабилизированного  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  составляла  $\sim 1 \text{ См см}^{-1}$  при 1000К, что на 2-3 порядка выше наблюдаемой проводимости для Ca– и Y–стабилизированных цирконатов. В работе [6] проводимость соединения  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$ , определенная в диапазоне 700-900К, находилась в пределах величины проводимости, наблюдаемой для Y–стабилизированной фазы  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_2\text{O}_3$ . При 700К проводимость фазы  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  составляла  $5.4 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$  в сравнении с  $2.0 \times 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$  для  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$ . Авторы работы [4] замечают, что проводимость для  $\text{Bi}_{25}\text{Pr}_3\text{Re}_2\text{O}_{49}$  и  $\text{Bi}_{25}\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{49}$  в полностью упорядоченном состоянии ниже, чем для незамещенного вещества. Например, при 800К проводимость составляла:  $2.1 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ ,  $2.8 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ , соответственно.

В работе [7] показано, что проводимость моноклинного закаленного  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  составляла  $1.44 \times 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$  при 673К, это значение больше проводимости  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  при такой же температуре ( $5.4 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ ). В работе [8] полностью упорядоченный  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  имел хорошую кислородно–ионную проводимость  $2.9 \times 10^{-5} \text{ См см}^{-1}$  при 673К, но эта величина была значительно ниже, чем проводимость для  $\text{Bi}_{18}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  при такой же температуре,  $5.4 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ . Проводимость  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  при 773К составляла  $8.0 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ , что отличается

на один порядок от величины проводимости  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.2}$ , которая составляла  $5.0 \times 10^{-3} \text{ См см}^{-1}$  при 773К. Высокотемпературная закаленная форма  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  имела проводимость  $9.1 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$  при 673К, что больше проводимости  $\text{Bi}_{18}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  при такой же температуре ( $5.4 \times 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ ).

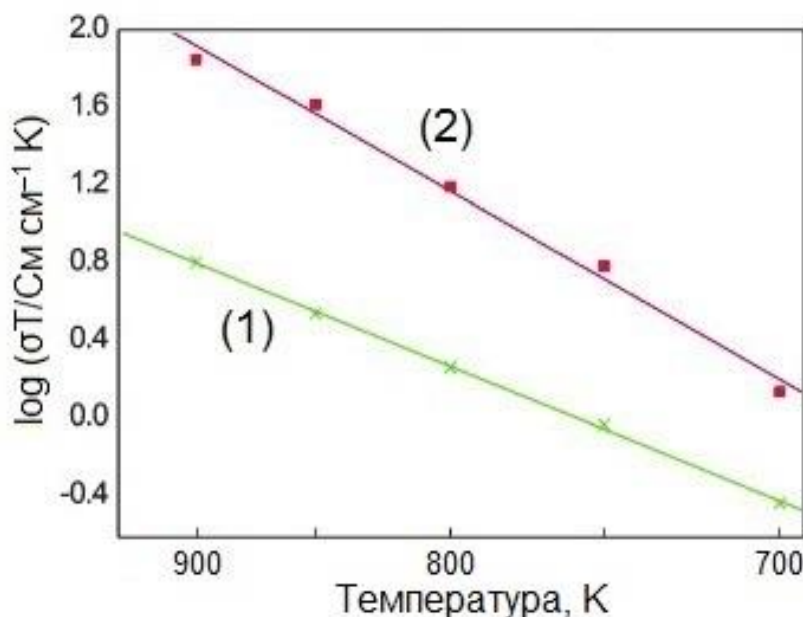
В работе [3] низкотемпературные энергии активации ( $E_a$ ) для висмут–рениевых соединений, содержащих большие лантаноиды, были ниже, чем для висмут–редкоземельных соединений (например, 0.81 эВ для  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и 1.17 эВ для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ ). Перренаты висмута, замещенные редкоземельными элементами, проявляли себя как лучшие низкотемпературные кислородно-ионные проводники из известных. Например, при 600К проводимость  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  была примерно на порядок выше, чем для оксидов висмута, стабилизированных совместным замещением диспрозием и вольфрамом, обладающих самой высокой проводимостью, как ранее сообщалось. Проводимости соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  приближаются к проводимостям лучшего низкотемпературного проводника, двумерного  $\text{BiCuVOX}$  ( $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ ), рис. 12.



**Рис. 12.** Температурная зависимость ионной проводимости соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}$ ),  $\text{Bi}_2\text{Cu}_x\text{V}_{0.1-x}\text{O}_{5.5-3x/2}$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$

В работе [6] (рис. 13) представлен график  $\log(\sigma T/S \text{ см}^{-1}\text{К})$  от  $1000/T$  ( $\text{К}^{-1}$ ), где  $T$  – абсолютная температура, для  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  и  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$ , с помощью которого

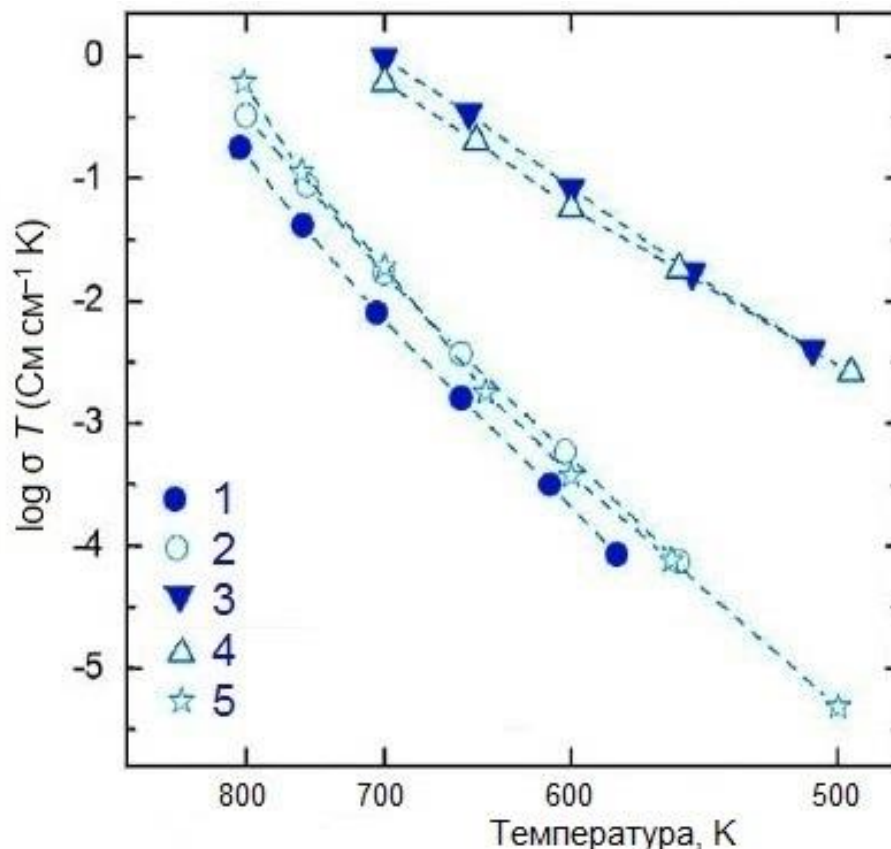
можно рассчитывать энергии активации,  $E_a$ . Энергия активации для соединения  $\text{Vi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$ ,  $E_a$ , составляла 0.62 эВ, это немного ниже, чем для  $\text{Vi}_3\text{YO}_6$  ( $E_a = 0.66$  эВ). Высокая проводимость соединения  $\text{Vi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$ , несмотря на высокий уровень упорядоченности внутри структурного каркаса, наводит на мысль, что вещества, содержащие и тетраэдрические  $\text{ReO}_4^-$ , и октаэдрические  $\text{ReO}_6^{5-}$  фрагменты, могут быть перспективными ионными проводниками.



**Рис. 13.** Температурная зависимость ионной проводимости для  $\text{Vi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  (1) и  $\text{Vi}_3\text{YO}_6$  (2)

В работе [7] (рис. 14) представлены графики  $\log \sigma T$  от  $1000/T$  для соединений  $\text{Vi}_{20}\text{Ca}_7\text{NbO}_{39.5}$ ,  $\text{Vi}_{10.75}\text{Ca}_{4.375}\text{GaO}_{22}$ , вместе с графиком  $\text{Vi}_9\text{ReO}_{17}$ , закаленного в жидком азоте. Энергии активации для  $\text{Vi}_{20}\text{Ca}_7\text{NbO}_{39.5}$ ,  $\text{Vi}_{10.75}\text{Ca}_{4.375}\text{GaO}_{22}$  и моноклинного  $\text{Vi}_9\text{ReO}_{17}$ , закаленного на воздухе, составляли  $E_a = 1.12$  эВ,  $E_a = 1.19$  эВ и  $E_a = 0.76$  эВ, соответственно.

Обе формы  $\text{Vi}_9\text{ReO}_{17}$  (кубический и моноклинный) имели хорошую, почти идентичную кислородно-ионную проводимость. Большая разница в энергии активации между неупорядоченной ( $E_a = 0.76$  эВ) и упорядоченной ( $E_a = 1.07$  эВ) формами  $\text{Vi}_9\text{ReO}_{17}$  подтверждала, что в структурах представлены разные механизмы проводимости. Следует заметить, что закаленные образцы сохраняли свою структуру во время измерений проводимости.



**Рис. 14.** Температурная зависимость проводимости для соединений  $\text{Bi}_{10.75}\text{Ca}_{4.375}\text{GaO}_{22}$  (1),  $\text{Bi}_{20}\text{Ca}_7\text{NbO}_{39.5}$  (2), моноклинного закаленного  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  (3), кубического закаленного  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  (4) и медленно охлажденного  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  (5); определено импеданс-спектроскопией

Авторы работ [3, 6] подтвердили ионный механизм проводимости в висмут–рениевых оксидах. Так, в работе [3] рассчитывали числа переноса  $\text{O}^{2-}$  для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (0.96(4) и 0.95(5), соответственно) через концентрационные ячейки  $\text{O}_2|\text{воздух}$  при 700K и подтвердили преимущественно ионную проводимость сложных оксидов  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Y}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  в невосстанавливающих атмосферах. Авторы работы [6] замечали, что, несмотря на то, что каркас оксида висмута в  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  не имел явной неупорядоченности, присутствие  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{ReO}_6^{5-}$  ионов говорило о том, что может существовать путь проводимости, содействующий кислородно-ионной миграции. Интересно заметить, что в работе [4] авторы указывали на тот факт, что для  $\text{Bi}_{25}\text{Pr}_3\text{Re}_2\text{O}_{49}$  и  $\text{Bi}_{25}\text{La}_3\text{Re}_2\text{O}_{49}$  проводимость в полностью упорядоченном состоянии ниже, чем для незамещенного вещества. Это предполагает, что механизм кислородно-ионной миграции почти наверняка включал кислородные ионы  $\text{O}_3$ , связанные с узлом  $\text{Bi}/\text{Ln}_3$ . В работе [7] отмечали боль-

шую разницу в энергии активации между неупорядоченной ( $E_a = 0.76$  эВ) и упорядоченной ( $E_a = 1.07$  эВ) формами  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$ , такая разница подтверждала разные механизмы проводимости в структурах. Авторы работы [8] соглашались с предположением, что в допированных соединениях на основе оксида висмута в механизм проводимости могут включаться две разные координации Re, наблюдаемые в  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$  (октаэдрическая и тетраэдрическая). Высокотемпературная гранецентрированная кубическая форма  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  проявляла улучшенную кислородно-ионную проводимость, как и ожидалось для этой неупорядоченной структуры  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Высокий уровень неупорядоченности приводил к лучшей проводимости в этом веществе. Разница в энергиях активации между неупорядоченной и упорядоченной формами  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  подтверждала различные механизмы проводимости.

Из проведенного обзора литературы следует, что висмут–ренийевые оксиды обладают достаточно высокой ионной проводимостью. В особенности, перспективными являются висмут–ренийевые оксиды (перренаты висмута), в которых висмут частично замещен на редкоземельные элементы. Совместное допирование оксида висмута рением и редкоземельными элементами имеет два основных достижения: 1) стабилизация  $\delta$ -формы оксида висмута даже для больших лантаноидов; 2) существенно более высокая проводимость некоторых составов замещенных перренатов при низких температурах (ниже 700К), чем в других соединениях на основе оксидов висмута.

### *1.3.2 Ионная проводимость соединений на основе церата бария*

В литературе опубликовано большое число работ по изучению ионной проводимости цератов бария, в которых церий частично замещен редкоземельными и другими элементами [13-25].

Рассмотреть все работы по ионной проводимости замещенных цератов бария не представляется возможным. В настоящем подразделе будут анализироваться работы [15, 18, 20, 22, 23], в которых измерена ионная проводимость за-



мещенных цератов бария, близких по составу к соединениям, исследуемым в настоящей работе.

Наиболее полный обзор существующих работ по цератам бария выполнен авторами [15]. В проведенном обзоре [15] авторы, в частности, утверждали, что замещенные цераты бария считаются одними из перспективных оксидных проводников, а наиболее высокой ионной проводимостью обладают материалы, имеющие состав  $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ). На основании проведенных исследований [15] можно заключить, что частичное замещение  $\text{Ce}^{4+}$  в цератах бария некоторыми акцепторными ( $\text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ), изовалентными ( $\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ ) и донорными ( $\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Bi}^{5+}$ ) ионами может улучшать термодинамическую стабильность соединений на основе церата бария. Однако совместное допирование (допирование двумя или более элементами) часто приводило к уменьшению транспортных свойств. Величины ионных радиусов совместных допантов и их соотношение в проводнике влияли на ионную проводимость и химическую стабильность [15]. Таким образом, в каждой отдельной совместно допированной системе следует тщательно выбирать концентрации совместных допантов для оптимального соотношения стабильности и ионной проводимости соединений.

Далее будут рассмотрены некоторые работы по изучению ионной проводимости (R, In)-замещенных цератов бария, поскольку мы изучали именно эти соединения.

Церат бария с высоким уровнем In-замещения использовался в качестве электролита для протон-проводящего твердооксидного топливного элемента в работе [22]. Как считали авторы [22], индий представляет собой идеальный допант для  $\text{BaCeO}_3$ , значительно улучшая химическую стабильность и спекаемость замещенного церата бария. Топливный элемент (ТЭ) на основе  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  показывал эффективность и долговременную стабильность. Измерения сопротивления ТЭ в условиях открытого цикла проводились при различных температурах спектроскопией импеданса переменного тока.

Общее сопротивление электролита ТЭ составляло  $0.81 \text{ См см}^{-2}$  при 900К и  $0.62 \text{ См см}^{-2}$  при 1000К, что сравнимо с характеристиками цератов бария, допированных редкоземельными элементами.

Авторы [23] изучали функциональные характеристики церата бария, в котором церий частично замещен иттрием и индием, состава  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ). Спексаемость материала увеличивалась с увеличением уровня In-замещения, а соединение  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  во всем диапазоне  $0 \leq x \leq 0.3$  имело структуру перовскита. Проводимость  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  уменьшалась с увеличением  $x$ , однако, при этом устойчивость образцов к влажному  $\text{CO}_2$  увеличивалась.

На рис. 15-18 представлены характеристики образцов  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) в различных атмосферах и при разных температурах (830-1080К). Наиболее высокая проводимость наблюдалась для  $\text{BaY}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ . Однако, оптимальным составом, имеющим достаточно высокую проводимость и хорошую устойчивость во влажной атмосфере углекислого газа, являлся состав  $\text{BaIn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ . Увеличение содержания иттрия в образцах  $\text{BaIn}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  приводило к улучшению проводимости в сухом воздухе и влажном водороде. Для замещенного  $\text{BaCeO}_3$  во влажной атмосфере преобладала смешанная протонная и электронная проводимость, что приводило к относительно низким энергиям активации в атмосферах влажного азота и влажного водорода. На основании проведенных исследований, авторы [23] пришли к заключению, что наиболее перспективным для использования является состав  $\text{BaIn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ .

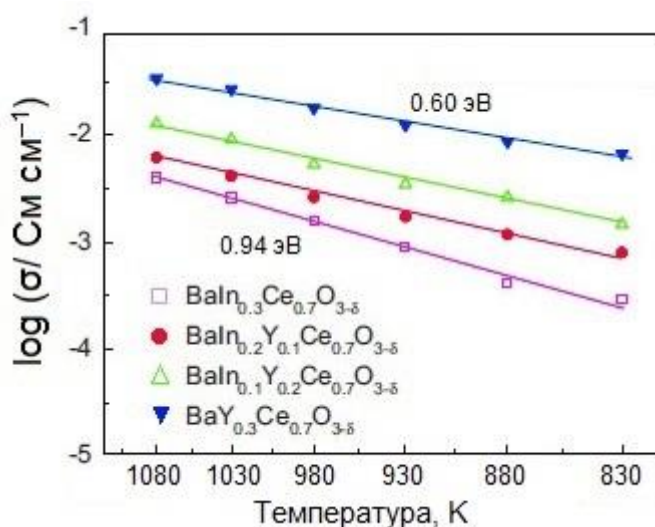


Рис. 15. Проводимость образцов  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) в сухом воздухе

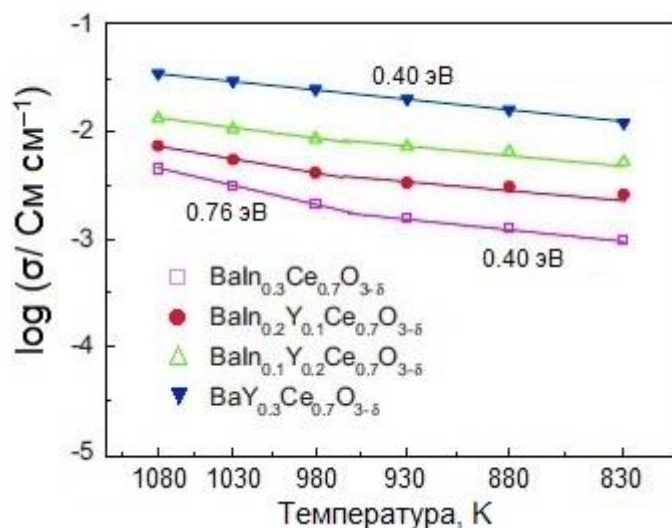


Рис. 16. Проводимость образцов  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) во влажном воздухе

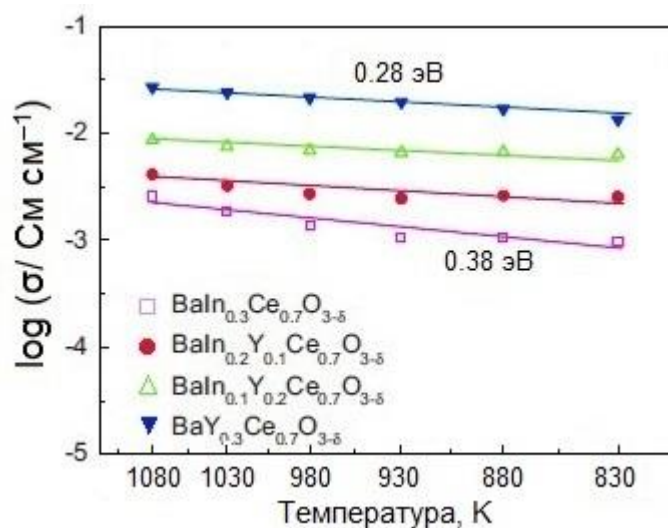


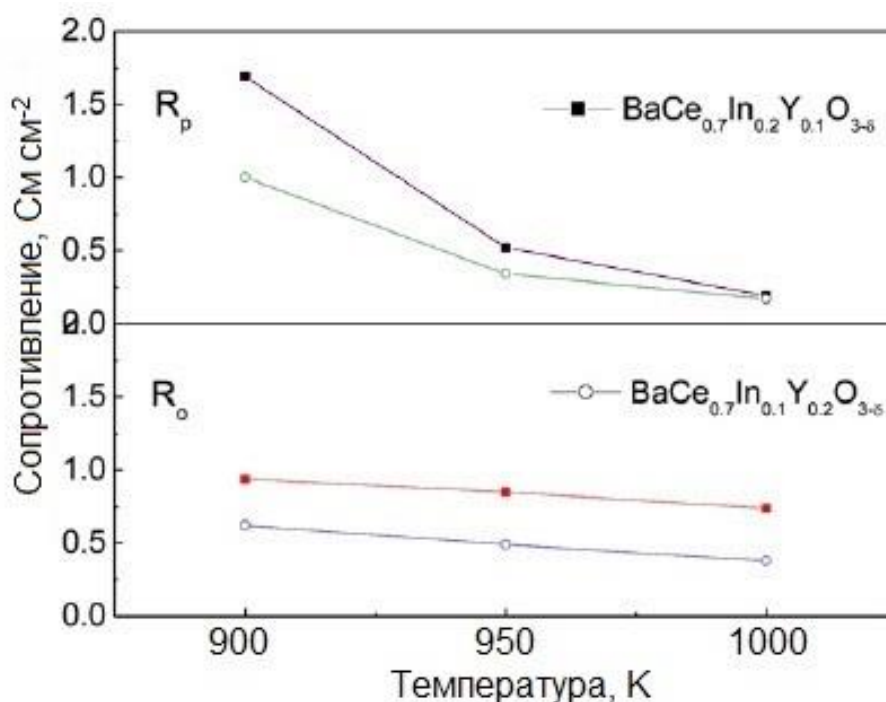
Рис. 17. Проводимость образцов  $\text{BaIn}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) во влажном водороде

Авторы [20] исследовали протонные проводники  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ) в качестве электролитов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Чем выше концентрация иттрия в составах  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , тем ниже сопротивление электролита ТОТЭ. Значения сопротивления для  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ниже, чем для  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , рис. 18. Низкие значения сопротивлений связаны с лучшей производительностью ТОТЭ [20].

При характеристике производительности ТОТЭ в качестве топлива использовался влажный водород, а в качестве окислителя — воздух. Топливные

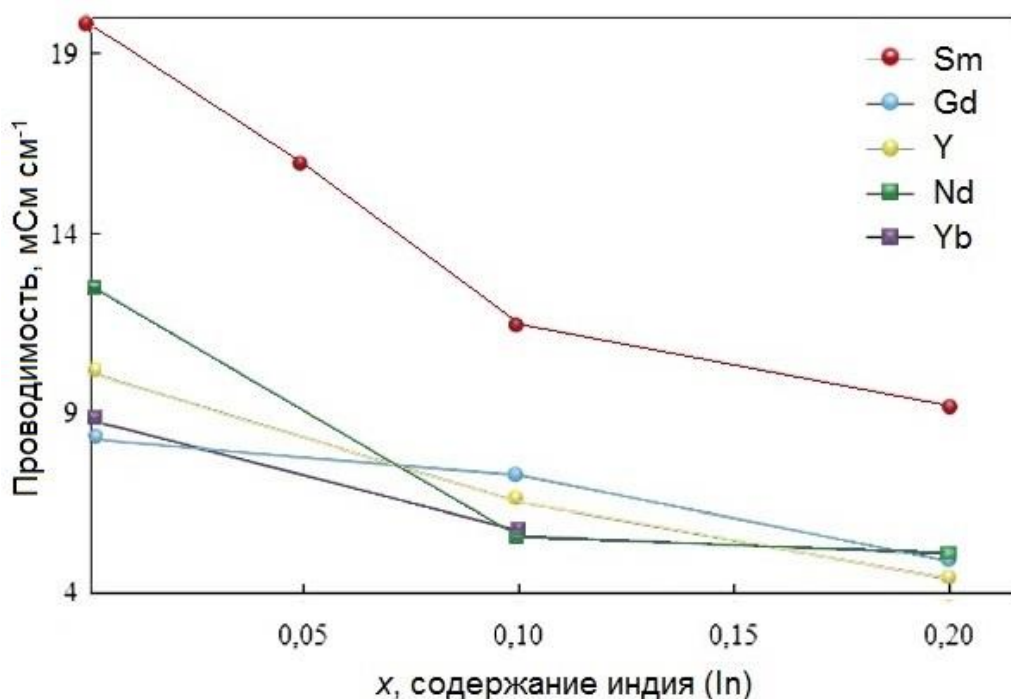
элементы на основе электролита  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  проявляли максимальную выходную мощность 0.114, 0.204 и 0.269 Вт  $\text{см}^{-2}$  при 900К, 950К и 1000К, соответственно. После эксплуатации ТЭ снижение производительности не наблюдалось.



**Рис. 18.** Зависимость сопротивления от температуры для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

В работе [18] исследовали структурные характеристики и проводимость протонных проводников с двойным допированием (Sm, In) общей формулы  $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Проводимость образцов с двойным допированием уменьшалась с увеличением содержания In в атмосфере влажных водорода и аргона. Замещение индием в соединениях  $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  приводило к уменьшению объема решетки, что мешало протонной диффузии и, таким образом, вызывало увеличение энергии активации для протонных проводников. Результаты ТГА показывали, что протонная концентрация уменьшалась с увеличением содержания In для образцов совместного допирования. Два этих факта объясняли уменьшение проводимости при возрастании содержания индия для образцов совместного допирования. Авторы [18] изучали изменение проводимости в зависимости от содержания In для соединений  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Ln}_{0.2}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd, Y, Nd, Yb). Изменение проводимости цератов с другими ланта-

ноидами имело ту же тенденцию, что и для соединения  $\text{BaCe}_{0.80-x}\text{Sm}_{0.20}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ , то есть с увеличением содержания индия проводимость уменьшалась, рис. 19.



**Рис. 19.** Проводимость соединений  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Ln}_{0.2}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = Sm, Gd, Y, Nd, Yb) в смеси влажного водорода с аргоном

Авторы [24] выбрали замещение ионов  $\text{Ce}^{4+}$  ионами  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  для увеличения проводимости и химической стабильности  $\text{BaCeO}_3$ . Методом золь-гель синтезировали нанопорошки  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ). Измерения проводимости, выполненные импеданс-спектроскопией, показывали, что при увеличении содержания Gd проводимость вначале увеличивалась ( $x = 0-0.2$ ), а затем уменьшалась. Наибольшей проводимостью ( $8.0 \times 10^{-3}$  См см<sup>-1</sup>) и химической стабильностью при 1100К обладал состав с  $x = 0.1$ .

Таким образом, на основе проведенного обзора литературы, можно сделать вывод, что цераты бария, в которых церий частично замещен индием и редкоземельными элементами, являются одними из перспективных материалов для топливных элементов и др.

## 1.4 Термодинамические свойства

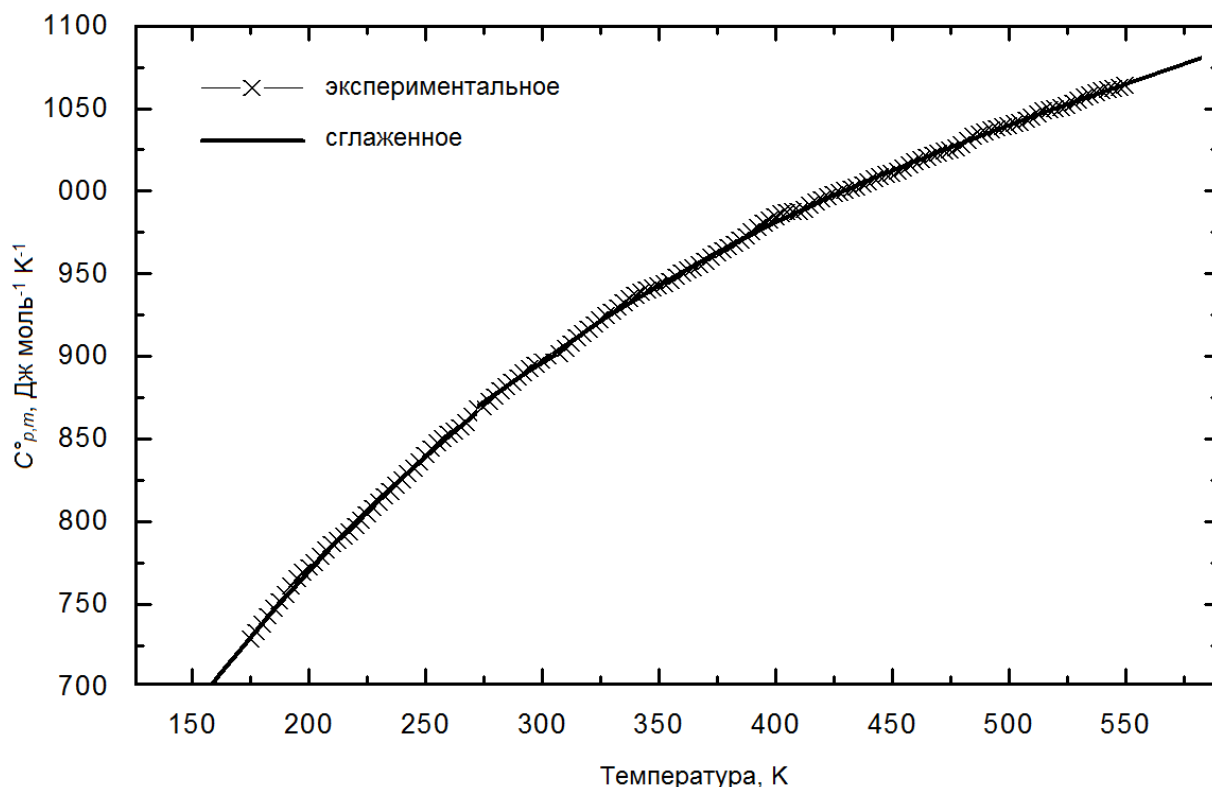
### 1.4.1 Термодинамические свойства висмут–рениевых оксидов

В литературе практически отсутствуют данные по термодинамическим свойствам висмут–рениевых оксидов и перренатов висмута, замещенных редкоземельными элементами.

Ниже приведены сведения по теплоемкостям соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  [29] и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.4}\text{In}_{0.1}\text{ReO}_{24.5}$  [30], измеренных методом ДСК.

Для измерений в обеих работах [29, 30] использовали дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Теплоемкость определяли сравнительным методом. ДСК-измерения образца и стандарта  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выполняли измерением теплового потока с постоянной скоростью нагрева  $6\text{K мин}^{-1}$  в алюминиевом тигле в потоке аргона со скоростью  $25\text{ мл мин}^{-1}$ . Сигнал базовой линии, полученный нагреванием двух пустых тиглей, вычитали из экспериментальных результатов образцов. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали как стандарт для расчета теплоемкости. Градуировку температуры выполняли определением точек плавления стандартных образцов ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , Hg,  $\text{KNO}_3$ , In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, CsCl).

В работе [29] измеряли теплоемкость соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  в интервале температур 175-550K. Кривая теплоемкости плавно менялась в исследуемом интервале температур, рис. 20.



**Рис. 20.** Экспериментальные и сглаженные величины теплоемкостей  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Данные хорошо аппроксимировались полиномом:

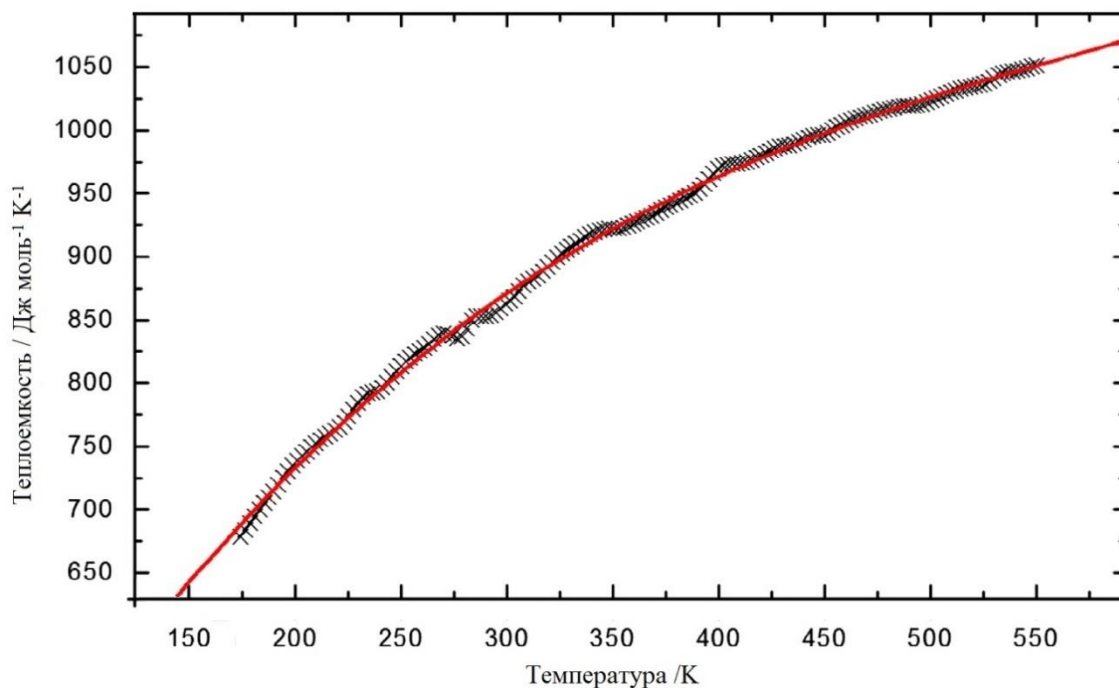
$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 324.87 + 3.0307T - 4.5672 \times 10^{-3}T^2 + 2.7319 \times 10^{-6}T^3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$$

(сумма квадратов невязок 133.97).

Теплоемкость, вычисленная при стандартных условиях, составляла  $894.9 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$  и, находясь в пределах 2%, согласуется с теплоемкостью, которую оценивали как сумму теплоемкостей простых оксидов.

С использованием сглаженных значений теплоемкостей рассчитывали приращения энтропии и энтальпии  $[H(T) - H(298.15\text{K})]$  и  $[S(T) - S(298.15\text{K})]$  для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . Для расчета использовали программы Банка Данных по свойствам веществ электронных материалов.

Измерение теплоемкости соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.4}\text{In}_{0.1}\text{ReO}_{24.5}$  проводили в интервале температур 175-550К. Кривая теплоемкости плавно менялась в исследуемом интервале температур, рис. 21. Стандартная погрешность для теплоемкостей  $u_r(C_{p,m}) = 0.015$ .



**Рис. 21.** Экспериментальные и сглаженные значения теплоемкостей  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.4}\text{In}_{0.1}\text{ReO}_{24.5}$

Экспериментальные данные по теплоемкости аппроксимировались полиномом:

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 542.62 + 1.5107T - 1.0402 \times 10^{-3}T^2 - 2.7875 \times 10^{-6}T^3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$$

(сумма квадратов невязок составляет 1091.4).

Для расчета термодинамических функций соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.4}\text{In}_{0.1}\text{ReO}_{24.5}$  использовали программы Банка Данных по свойствам веществ электронных материалов. Используя эти программы на основе сглаженных значений теплоемкости, рассчитали приращения энтропии и энтальпии [ $H(T) - H(298.15\text{K})$  и  $S(T) - S(298.15\text{K})$ ]. Теплоемкость при стандартных условиях составляла  $869.2 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ , это значение находится в пределах 2% расхождения с величиной, определенной как сумма теплоемкостей простых оксидов, эквивалентной  $874.7 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ . Энтропию для стандартных условий определяли как сумму энтропий простых оксидов:  $1156.0 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$  ( $T = 298.15\text{K}$ ).



#### 1.4.2 Термодинамические свойства соединений на основе церата бария

В настоящем подразделе будут рассмотрены существующие работы по определению термодинамических свойств незамещенного церата бария ( $\text{BaCeO}_3$ ) и замещенных цератов бария ( $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-x/2}$ ).

Рассмотрение начнем с незамещенного церата бария. В работах [31-33] исследователи измеряли стандартную энтальпию образования  $\text{BaCeO}_3$  калориметрией растворения. В качестве растворителя выбрали 1М соляную кислоту с добавлением 0.1М иодистого калия. Основные реакции цикла — реакции растворения церата бария и смеси хлоридов ( $\text{BaCl}_2 + \text{CeCl}_3$ ) в соляной кислоте. На основании полученных экспериментальных данных и существующих данных по термодинамическим характеристикам  $\text{KI}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$  и др. рассчитывали стандартную энтальпию образования церата бария. Таблица значений величин, полученных в работах [31-33], приводится ниже, табл. 4. В пределах погрешности величины, полученные в работах [31-33], совпадали.

Т а б л и ц а 4

Стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ )  $\text{BaCeO}_3(\text{тв})$

$\Delta_f H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	Метод	Ссылка
-1690.0±2.5	Растворная калориметрия	[31]
-1688.6±4.6	Растворная калориметрия	[32]
-1686.5±3.9	Растворная калориметрия	[33]
-1669.2±2.5	Метод электродвижущих сил	[34]
-1666.0±2.5	Метод электродвижущих сил	[35]
-1676.6±3.2	Метод масс-спектрометрии	[36]

В работах [34, 35] стандартную энтальпию образования церата бария получали методом электродвижущих сил, а в работе [36] — масс-спектрометрией. Величины стандартных энтальпий образования  $\text{BaCeO}_3$ , измеренные в этих работах, существенно отличались от величин, измеренных калориметрией растворения. Установить причины расхождения не представляется возможным из-за отсутствия детальной информации об экспериментах в работах [34-36].

Низкотемпературные теплоемкости церата бария измеряли низкотемпературной адиабатической калориметрией в интервале температур 5-370К в работе [37]. Теплоемкость и энтропия при стандартных условиях составляли:

$$C_p^\circ(298.15\text{K}) = 111.91 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1};$$

$$S_p^\circ(298.15\text{K}) = 144.51 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Авторы [37] также измеряли приращения энтальпии в области высоких температур (510-940К) калориметрией смешения. Полученные данные хорошо согласуются с данными по низкотемпературной теплоемкости. Результаты измерений приращений энтальпий описывали следующим полиномом:

$$[H^\circ(T) - H^\circ(298.15\text{K})] = 121.309T + 6.21327 \times 10^{-3}T^2 + 11.6486 \times 10^{-5}T^3 - 40627.6 \text{ Дж моль}^{-1}.$$

В работе [38] с применением данных высокотемпературной ДСК изучали приращения энтальпии для церата бария в интервале температур 985-1750К. Полученные данные в пределах погрешности совпадали с данными работы [37].

Исследователи в работах [10, 12] получали термодинамические характеристики цератов бария, в которых церий частично замещался неодимом, лютецием, гадолинием, тербием и европием:  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ . В качестве метода исследования выбрали калориметрию растворения. Эксперименты проводили в калориметре растворения с изотермической оболочкой. Замещенные цераты бария получали твердофазным синтезом из карбоната бария, оксида церия(IV) и оксидов редкоземельных элементов ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Характеризацию веществ проводили методами рентгенофазового и флуоресцентного анализа. По результатам анализа вещества представляли собой индивидуальные фазы. Структура — орторомбическая.

Термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования составляли таким образом, что исследуемые соединения ( $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Tb}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ ) растворяли в 1М соляной кислоте с добавлением 0.1М KI. Иодистый калий добавляли, чтобы перевести  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ . Эксперименты проводили при температуре 298.15К. Кроме того, в том же растворителе растворяли смеси хлоридов  $\text{BaCl}_2 + 0.8\text{CeCl}_3 + 0.2\text{RCl}_3$ .

Затем, с использованием данных, взятых из работы [31] и других источников, таких как энтальпии образования KI, KCl, H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub> и др., рассчитали стандартные энтальпии образования замещенных цератов бария: BaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>, BaCe<sub>0.8</sub>Lu<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>, BaCe<sub>0.8</sub>Tb<sub>0.1</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub>, BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>. Результаты расчетов приведены ниже в табл. 5.

Т а б л и ц а 5

Стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) и энтальпии образования из простых оксидов ( $\Delta_{ox} H^\circ$ ) замещенных цератов бария

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{ox} H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>	Работа
BaCe <sub>0.8</sub> Tb <sub>0.1</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2.9</sub>	-1650.6±5.8		[10]
BaCe <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2.9</sub>	-1657.9±5.0		[10]
BaCe <sub>0.8</sub> Lu <sub>0.2</sub> O <sub>2.9</sub>	-1661.1±4.3	-53.0±5.0	[12]
BaCe <sub>0.8</sub> Nd <sub>0.2</sub> O <sub>2.9</sub>	-1631.6±4.1	-30.4±4.8	[12]

В работе [12] для понимания того, являются ли фазы BaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> и BaCe<sub>0.8</sub>Lu<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> стабильными относительно распада на смеси BaO + 0.8CeO<sub>2</sub> + 0.1Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или BaO + 0.8CeO<sub>2</sub> + 0.1Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, авторы оценивали энергии Гиббса ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ). Значения энтропий для соединений BaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> и BaCe<sub>0.8</sub>Lu<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> оценивали, используя энтропии Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, взятые из литературы. Энергии Гиббса для соединений BaCe<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> и BaCe<sub>0.8</sub>Lu<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> составляли:  $\Delta_{ox} G^\circ(298.15\text{K}) = -33.5 \pm 4.8$  кДж моль<sup>-1</sup> и  $\Delta_{ox} G^\circ(298.15\text{K}) = -56.1 \pm 5.0$  кДж моль<sup>-1</sup>. Таким образом, соединения являлись термодинамически устойчивыми по отношению к распаду на простые оксиды.

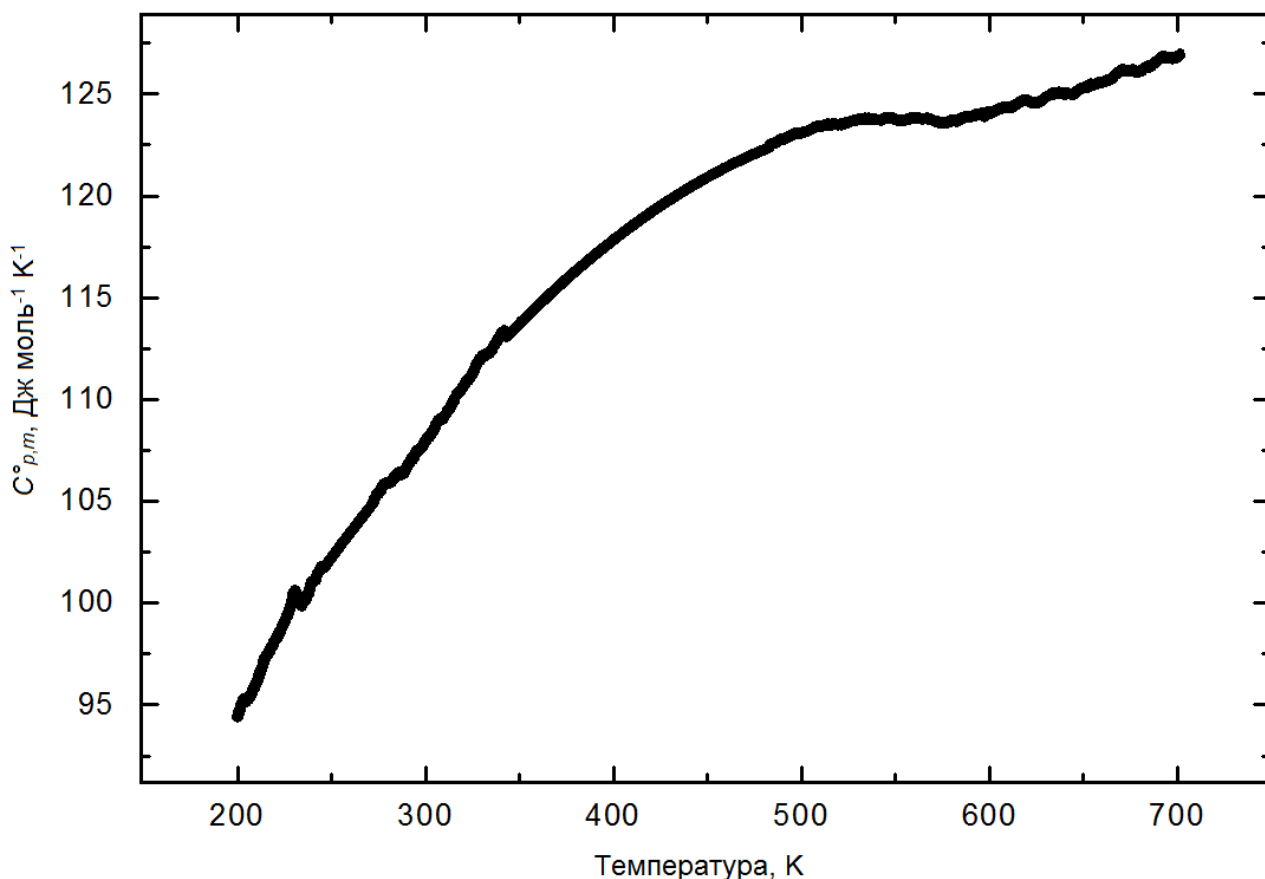
Теплоемкости цератов бария, в которых церий частично замещался редкоземельными элементами и индием, исследовали в работах [39-42].

Ниже приведены сведения по теплоемкостям соединений BaCe<sub>0.7</sub>Ho<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> [39] и BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub> [40], измеренные ДСК.

Для измерений в обеих работах [39-40] использовали дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Теплоемкость определяли сравнительным методом. ДСК-измерения образца и стандарта Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили измерением теплового потока с постоянной скоростью нагрева 6К мин<sup>-1</sup> в алюминиевом тигле в потоке аргона со скоростью 25 мл мин<sup>-1</sup>. Сигнал базо-

вой линии, полученный нагреванием двух пустых тиглей, вычитали из экспериментальных результатов образцов. В качестве стандарта для расчета теплоемкости использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Градуировку температуры выполняли определением точек плавления стандартных образцов ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , Hg,  $\text{KNO}_3$ , In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, CsCl).

В работе [39] измеряли теплоемкость соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ho}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  в интервале температур 200-700К. Кривая теплоемкости приведена ниже на рис. 22.



**Рис. 22.** Экспериментальные величины теплоемкостей для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ho}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  в интервале температур 200-700К

Относительное стандартное отклонение для измерения теплоемкостей составляло  $u_r(C^{\circ}_{p,m}) = 0.015$ .

Экспериментальные точки сгладили с использованием метода наименьших квадратов. Идентифицировали три области, в которых теплоемкость меняется плавно, а именно, 200-500К, 500-573К и 573-700К. Теплоемкости во всех этих областях описывались полиномами. Полиномы выбирали таким образом, что сумма квадратов невязок составляла минимальное значение.

Теплоемкость в интервале температур 500-573К описывалась полиномом:  
 $C_{p,m}^{\circ}(T) = 429.55 - 0.66985T + 4.0801 \times 10^{-4}T^2 - 1.8387 \times 10^{-7}T^3$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, отклонение экспериментальных величин от сглаженных значений составляло менее 0.1%.

Теплоемкость ВаСе<sub>0.7</sub>Ин<sub>0.1</sub>Но<sub>0.2</sub>О<sub>2.85</sub> в интервале температур 200-500К хорошо описывалась полиномом:

$C_{p,m}^{\circ}(T) = 55.606 + 0.23556T - 1.9546 \times 10^{-4}T^2 - 1.2072 \times 10^{-8}T^3$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, погрешность сглаженных величин от экспериментальных данных не превышала 1.2%.

Теплоемкость в интервале температур 573-700К хорошо описывалась полиномом:

$C_{p,m}^{\circ}(T) = 135.72 - 0.060195T + 6.7994 \times 10^{-5}T^2$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>, погрешность меньше 0.2%.

Теплоемкость, рассчитанная при стандартных условиях:

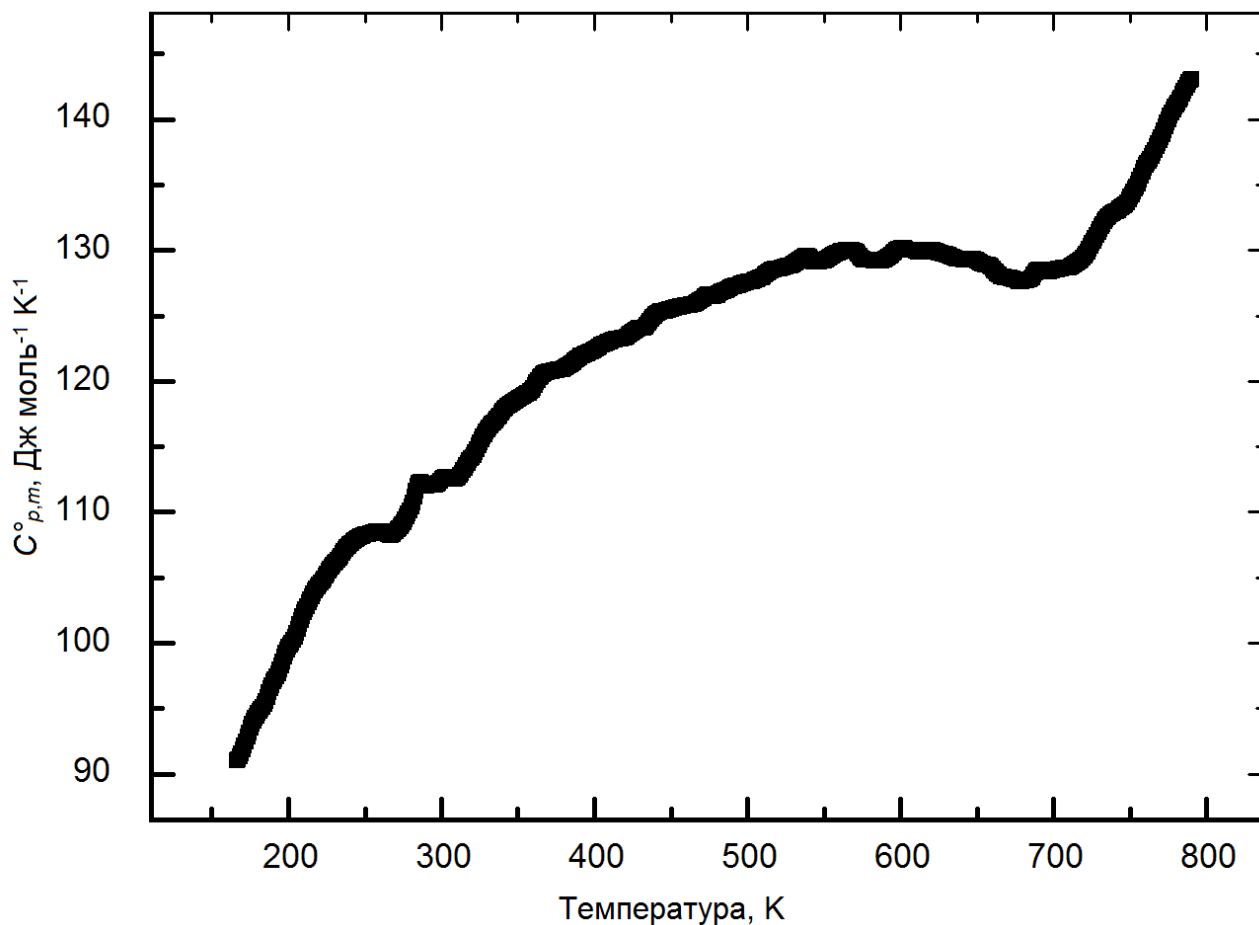
$C_{p,m}^{\circ}(298.15\text{K}) = 108.14 \pm 1.62$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>.

На основе сглаженных величин теплоемкостей рассчитывали приращения энтальпий и энтропий. Для расчета использовали специальные программы. Экспериментальные данные позволяли рассчитывать только приращения энтальпий ( $S_m^{\circ}(T) - S_m^{\circ}(298.15\text{K})$ ). Для расчетов энтропии ( $S_m^{\circ}(T)$ ) оценивали энтропию при стандартных условиях  $S_m^{\circ}(\text{ВаСе}_{0.7}\text{Но}_{0.2}\text{Ин}_{0.1}\text{О}_{2.85}, 298.15\text{K}) = 136.57$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>. Оценку выполняли как сумму энтропий простых оксидов (ВаО, СеО<sub>2</sub>, Но<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, **Ин<sub>2</sub>О<sub>3</sub>**). В этой работе нашли максимум теплоемкости при температуре 550К, что может быть связано с фазовым переходом.

В работе [41], выполненной с использованием метода ДСК, находили два фазовых перехода в ВаСеО<sub>3</sub>: фазовый переход второго рода при температурах 520-540К и фазовый переход первого рода при температурах 600-670К. Авторы [42] не находили в Gd-замещенном церате бария ВаСе<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>О<sub>3-y</sub>, где  $x > 0.2$ , фазового перехода. Измерение теплоемкости соединения ВаСе<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>О<sub>2.9</sub> проводили в интервале температур 166-790К. Зависимость теплоемкости от температуры на рис. 23.

Стандартная погрешность измерения теплоемкости  $u_r(C_{p,m}) = 0.015$ .

Используя программное обеспечение Origin, идентифицировали три области, где теплоемкость меняется плавно, а именно, 166-602К, 602-680К и 680-790К. Все три области описывались полиномами.



**Рис. 23.** Экспериментальные величины для теплоемкостей  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  в интервале температур 166-790К

Теплоемкость в интервале температур 166-602К описывалась полиномом:  

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 83.140 + 0.14943T - 1.1537 \times 10^{-4}T^2 - 3.6358 \times 10^{-5}T^3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1},$$
отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженных значений не превышало 1.6%.

Теплоемкость  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  в интервале температур 602-680К хорошо описывалась следующим уравнением:

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = -118.18 + 0.71961T - 5.5387 \times 10^{-4}T^2 + 5.6948 \times 10^{-6}T^3 \text{ ДжК}^{-1}\text{моль}^{-1},$$

отклонение экспериментальных величин от сглаженных не превышало 0.2%.

Теплоемкость в интервале температур 680-790К описывалась полиномом:  

$$C_{p,m}^{\circ}(T) = 1987.1 - 6.9263T + 8.3407 \times 10^{-3}T^2 - 3.1992 \times 10^{-6}T^3 \text{ Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1},$$
отклонение экспериментальных величин от сглаженных не превышало 0.4%.

Теплоемкость при стандартных условиях составляла:

$$C_{p,m}^{\circ}(298.15\text{K}) = 112.2 \pm 1.8 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

С использованием теплоемкостей при стандартных условиях для BaO, CeO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оценивали теплоемкость BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub> как сумму теплоемкостей простых оксидов:  $C_{p,m}^{\circ}(\text{estim})(298.15\text{K}) = 106.7 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Эта величина в пределах 5% согласуется с экспериментально измеренной величиной. Кроме того, теплоемкость для BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2.9</sub> оценивалась с использованием данных по теплоемкостям BaCeO<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оцененная величина составляла 110.0 Дж моль<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Эта величина в пределах 2% согласуется с экспериментально измеренной величиной. Оценки показывали, что второй метод дает величину теплоемкости близкую к экспериментальной.

На основе сглаженных величин теплоемкостей рассчитывали приращения энтальпий и энтропий. Экспериментальные данные позволяли рассчитать только приращения энтальпий ( $S_m^{\circ}(T) - S_m^{\circ}(298.15\text{K})$ ). Чтобы рассчитать энтропию ( $S_m^{\circ}(T)$ ), энтропию при стандартных условиях оценивали как сумму энтропий простых оксидов:  $S_m^{\circ}(\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}, 298.15\text{K}) = 134.41 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Расчеты проводили, суммируя энтропии бинарных соединений (BaO, CeO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Добавление энтропии смешения приводило к величине:  $S_m^{\circ}(\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}, 298.15\text{K}) = 140.82 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

## 1.5 Заключение к литературному обзору

Из литературного обзора следует, что висмут-рениевые соединения, в особенности, соединения с общей формулой  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R – редкоземельный элемент), и замещенные цераты бария, в особенности, соединения формулы  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R},\text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ , являются актуальными объектами для исследований в настоящее время. Они обладают уникальными свойствами, такими как высокая ионная проводимость, и являются перспективными материалами для использования в топливных элементах, электрокатализе, кислородных керамических генераторах, газоразделительных мембранах и др.

В литературе существуют работы по изучению структуры соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  для  $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Lu}$ . Структуру изучали методами рентгенографии и рентгеноструктурного анализа. Соединения имеют кубическую структуру  $\delta$ -формы оксида висмута. Данные соединения являются одними из перспективных ионных проводников. Они обладают высокой ионной проводимостью в интервале температур 500-900К. Проводимость их сравнима с наиболее применяемыми в настоящее время соединениями  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ . Последние являются слоистыми, в то время как фазы  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  являются трехмерными и обладают более высокой прочностью. Термодинамические характеристики для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  практически отсутствуют в литературе. Нет данных по энтальпиям образования, энергиям решетки, энтропиям и др. В литературе есть данные только для теплоемкостей соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.4}\text{Lu}_{0.1}\text{ReO}_{24.5}$ , эти данные получены руководителем соискателя и соавторами. Для практического применения необходимо знать термохимические характеристики, в особенности, энтальпии образования.

Что касается цератов бария совместно допированных индием и редкоземельными элементами, то до начала настоящей работы в литературе существовали данные только для церата бария, допированного индием и иттрием. Изучалась структура и ионная проводимость соединений  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{Y},\text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$  для  $x = 0.1-0.3$  и показано, что данные соединения обладают высокой ионной проводимостью и повышенной устойчивостью.

В литературе есть данные по стандартной энтальпии образования и теплоемкостям от комнатных до высоких температур для незамещенного церата бария ( $\text{BaCeO}_3$ ). А также есть отрывочные данные по стандартным энтальпиям образования цератов бария, замещенных только редкоземельными элементами ( $\text{Gd}, \text{Nd}, \text{Lu}$  и др.), которые получены руководителем соискателя и соавторами. Кроме того, есть данные по теплоемкостям для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ho}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ , которые также получены руководителем соискателя и соавторами.



Данные по энтальпиям образования, энтальпиям решетки цератов бария, замещенных редкоземельными элементами и индием, в литературе отсутствуют.

Таким образом, 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:

- разработать методики 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;
- провести систематическое экспериментальное исследование термодинамических 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;
- получить набор термодинамических данных, необходимый для оптимизации и прогнозирования условий синтеза соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов;
- рассчитать энтальпии решеток и найти корреляции с радиусами редкоземельных элементов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей главе описаны экспериментальные исследования термохимических свойств соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaO--CeO}_2\text{--R}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  (R — редкоземельный элемент). В работе исследовались твердые фазы. Энтальпии образования фаз получили с использованием метода калориметрии растворения. В работе исследовались следующие серии веществ:

- соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy);
- соединения  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In,R})_x\text{O}_{3-x/2}$  (R = Nd, Gd, Yb).

### 2.1 Синтез и характеристика соединений

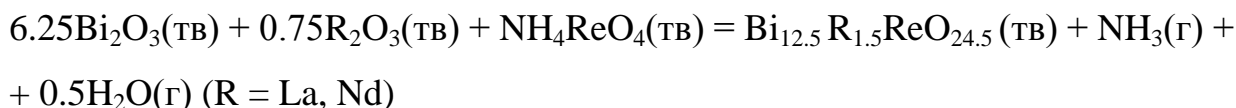
#### 2.1.1 Синтез и характеристика соединений в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$

В настоящей работе исследовали соединения в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$  общей формулы  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy). Мы выбрали этот состав, поскольку он обладает наиболее высокой ионной проводимостью по данным работы [3].

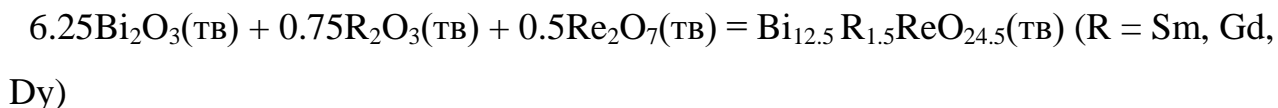
Образцы состава  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  синтезировали в Университете Бирмингема (Школа химии), Технологическом институте Карлсруэ (Институт физики твердого тела) и Институте неорганической химии СО РАН из оксида висмута, оксидов лантана, неодима, самария, гадолиния, диспрозия, оксида рения или перрената аммония. Методика синтеза, синтез и характеристика образцов подробно описаны в работах [43-48].

Синтез соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  проводили из оксида висмута, оксидов редкоземельных элементов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) и перрената аммония.

Для синтеза фаз  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  использовали следующую реакцию:



Для синтеза соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  использовали следующую реакцию:



Термодинамические свойства этих сложных оксидов в литературе отсутствуют.

Для приготовления 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 следующие исходные вещества:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (> 99.999%, ABCR),  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (> 99.99%, Alfa),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (> 99.99%, Johnson Matthey Company),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (> 99.9%, Heraeus),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (> 99.999%, ChemPur),  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (> 99%, Alfa Aesar, Johnson Matthey Company),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (> 99.9%, Johnson Matthey, Materials Technology UK) и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (> 99.9%, Reacton, Rare Earth Products, Division of Johnson Matthey Chemical LTD).

Все редкоземельные оксиды предварительно высушивали при 900К на воздухе в течение > 48 часов для удаления остаточной воды, гидроксида или карбоната.

Для синтеза соединений применяли дорогостоящее оборудование Института физики твердого тела (Технологический институт Карлсруэ), Университета Бирмингема и ИНХ СО РАН. В частности, использовали планетарные мельницы (FRITSCH pulverisette), автоматические прессы, автоматические печи для отжига образцов в различных температурных режимах.

Планетарная мельница (FRITSCH pulverisette), печи CARBOLITE и автоматический пресс (Herzog), с использованием которых проводили синтез соединений, представлены на рис. 24-26.



**Рис. 24.** Планетарная мельница FRITSCH pulverisette



**Рис. 25.** Печь CARBOLITE



**Рис. 26.** Пресс для приготовления таблеток Herzog

Образцы готовили следующим образом: исходные реагенты смешивали в агатовой ступке и перетирали около 70 часов с несколькими промежуточными перетираниями в планетарной мельнице (FRITSCH pulverisette, analysette Laborette).

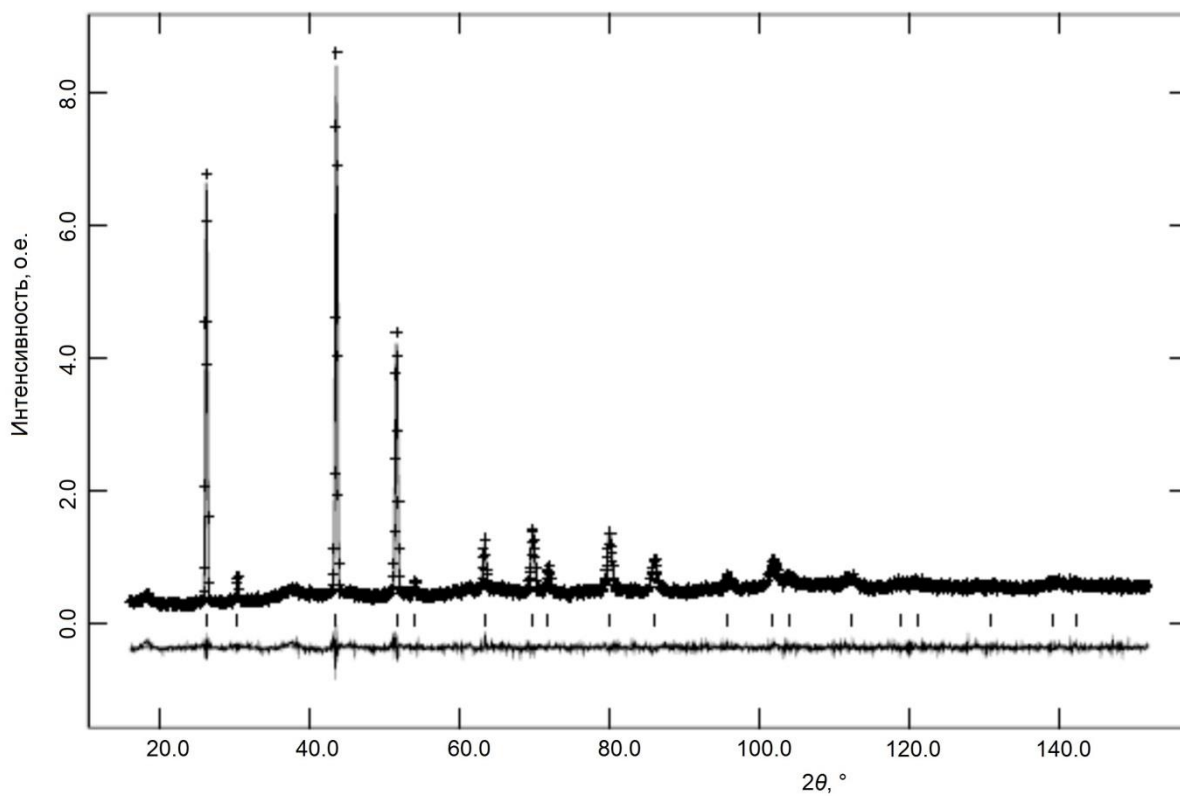
Все операции с  $\text{Re}_2\text{O}_7$  выполняли в сухом боксе, заполненном аргоном, так как  $\text{Re}_2\text{O}_7$  реагирует с водой.

Затем образцы прессовали в таблетки, помещали в печь (Carbolite) и выдерживали при 1100К на воздухе в течение 40-70 часов.

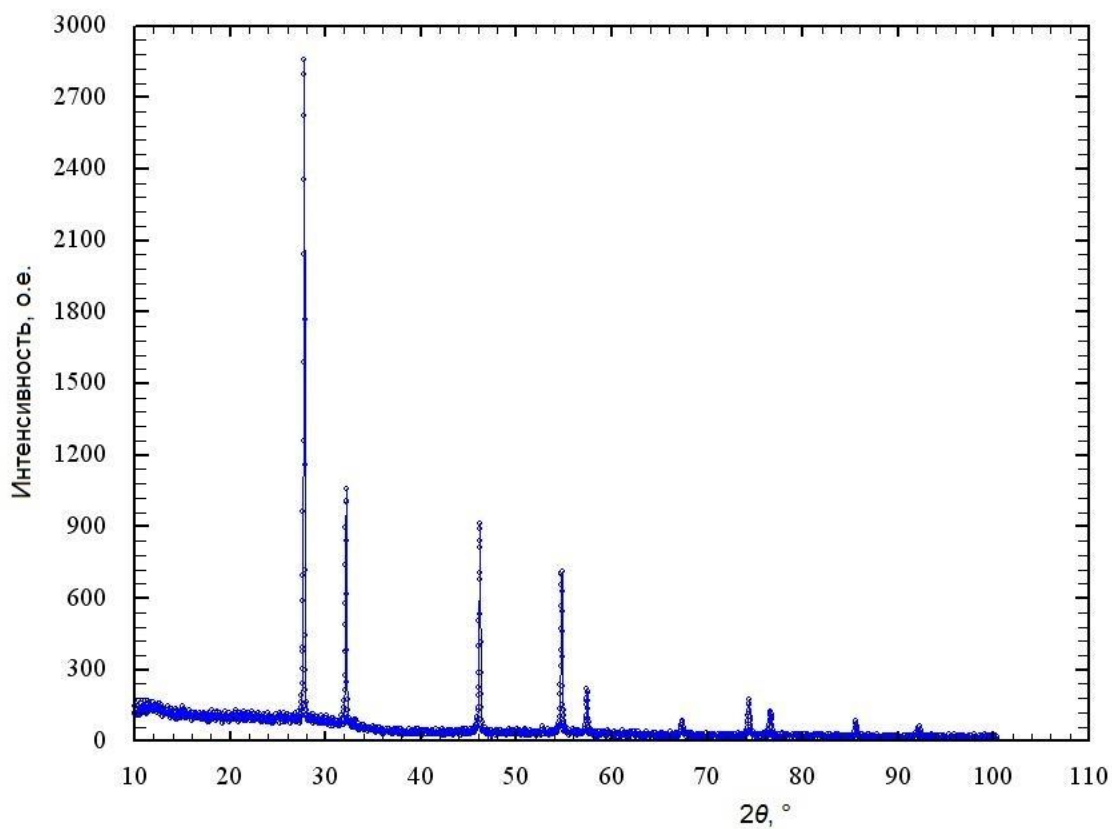
Идентификацию полученных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа, нейтронографии и флуоресцентного анализа. Для идентификации использовали рентгеновский дифрактометр (STADI-P, Stoe diffractometer, Germany, излучение  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , Mo) и флуоресцентный спектрометр (ARL ADVANT'XP). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными. Нейтронографию проводили в институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) на дифрактометре D2B (длина волны 1.5943 Å).

Характеристики используемых и полученных соединений приведены в табл. 22-24 в приложении.

Нейтронограммы и дифрактограммы для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  представлены на рис. 27-31.



**Рис. 27.** Нейтронограмма для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  [3]



**Рис. 28.** Рентгеновская дифрактограмма для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

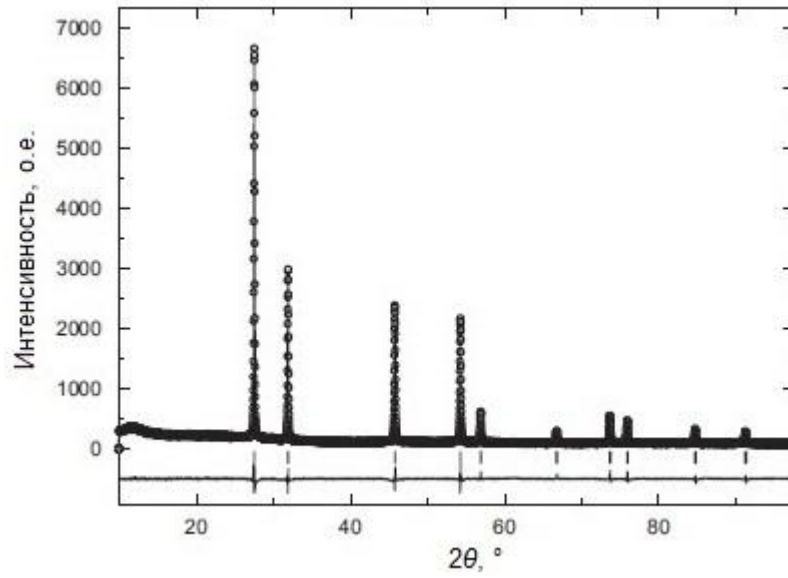


Рис. 29. Рентгеновская дифрактограмма для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

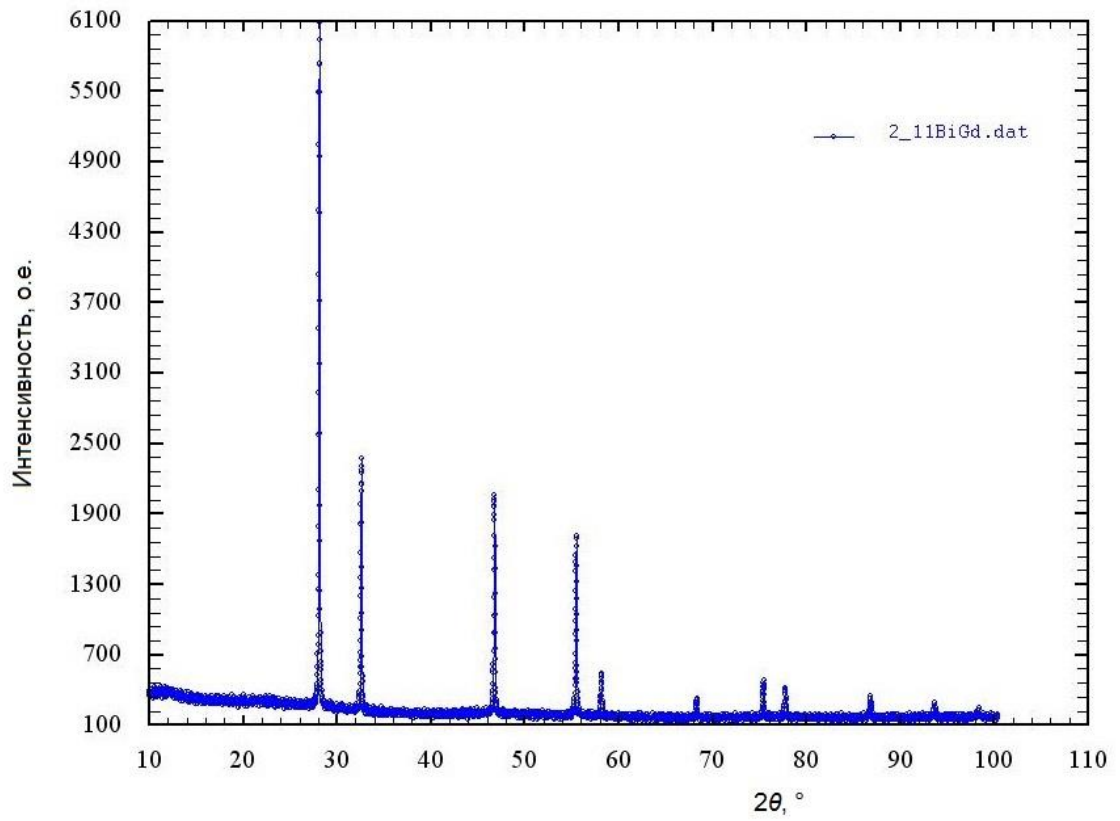
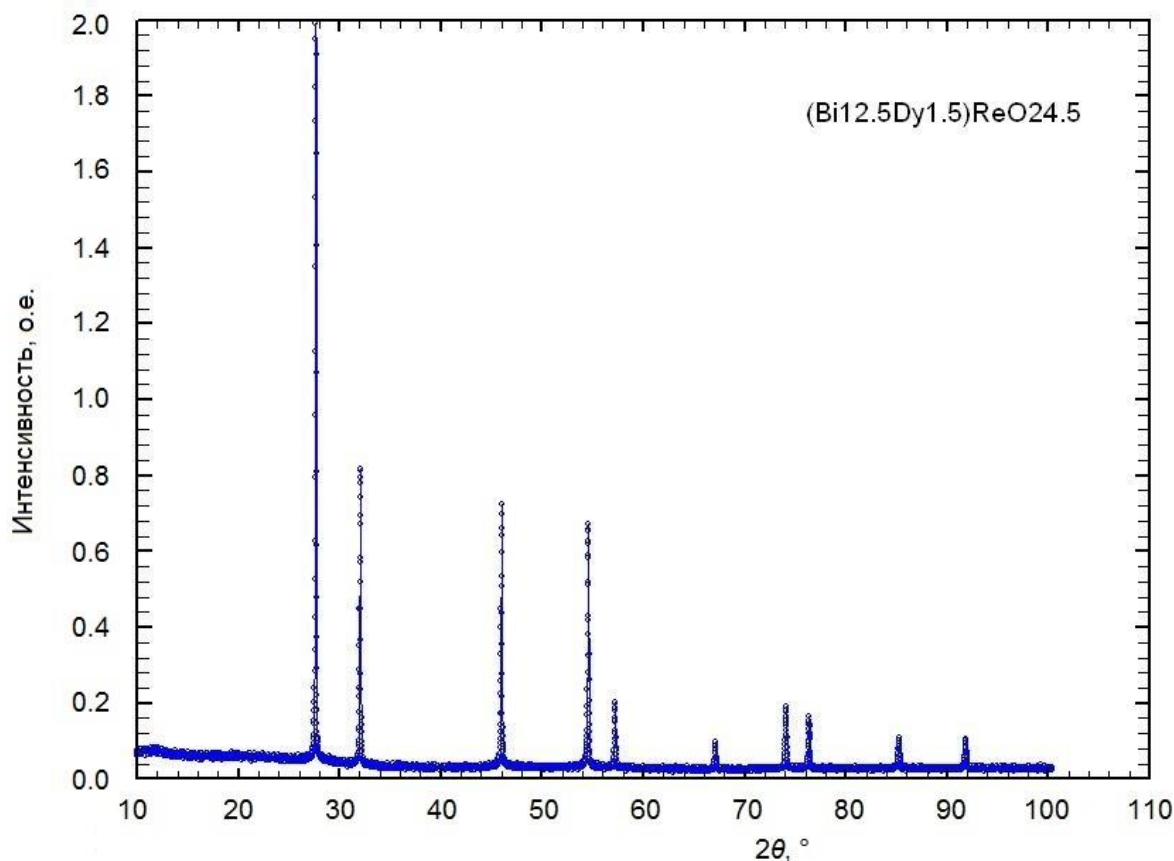


Рис. 30. Рентгеновская дифрактограмма для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$



**Рис. 31.** Рентгеновская дифрактограмма для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Для определения 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. Соединения имеют кубическую структуру флюорита (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ).

Параметры решеток соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ), полученные в наших работах [43-45, 47-48], и ионные радиусы для редкоземельных элементов представлены в табл. 6. Ионные радиусы редкоземельных элементов (с координационным числом 6) брали из работы [49]. Зависимость параметров решетки от ионных радиусов показана на рис. 32.

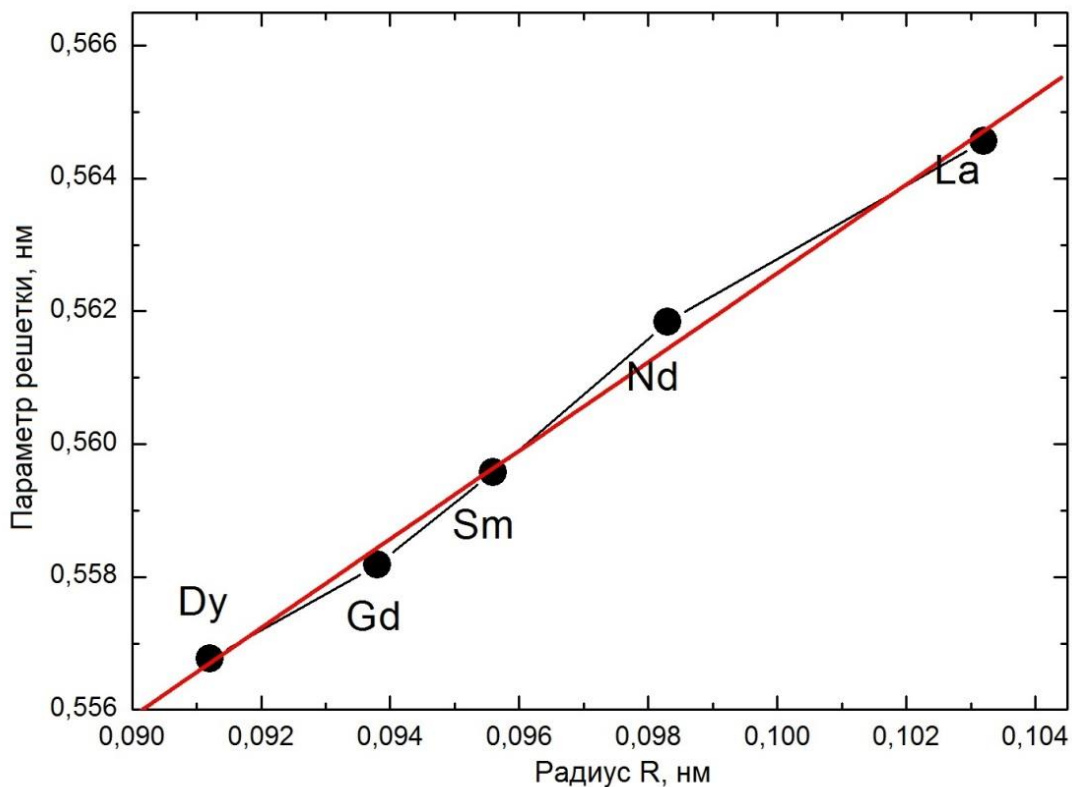
Т а б л и ц а 6

**Ионный радиус R и параметр решетки для  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )**

Соединение	Ионный радиус, нм	Параметр решетки, нм
$\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	0.1032	0.56456(3)
$\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	0.0983	0.56184(4)
$\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	0.0958	0.55958(1)
$\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	0.0938	0.55818(1)
$\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	0.0912	0.55677(1)

Примечание: координационное число для  $\text{R} = 6$ .





**Рис. 32.** Зависимость параметра решетки от радиуса редкоземельного элемента для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )

Зависимость параметра решетки от ионного радиуса редкоземельного элемента практически линейна.

Примеры результатов флуоресцентного анализа для некоторых соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  представлены в приложении.

На основании проведенной идентификации можно заключить, что вещества в пределах 1% соответствуют формуле  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  [43-48].

### 2.1.2 Синтез и характеристика соединений в системах $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$

В системе  $\text{BaO}-\text{CeO}_2-\text{R}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$  синтезировали соединения общей формулы  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In},\text{R})_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ).

Мы синтезировали соединения:  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ,  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ,  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ . В качестве объекта исследования выбрали представленный состав, поскольку церат бария, замещенный иттрием и индием ( $\text{BaCe}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ) обладает хорошей ионной проводимостью и высокой устойчивостью [23].

Синтезы выполняли в соответствии с реакцией:



Для приготовления брали следующие реагенты:  $\text{BaCO}_3$  (> 99%, MERCK),  $\text{CeO}_2$  (99.99%, Johnson Matthey GmbH, Alfa Products),  $\text{In}_2\text{O}_3$  (82.1%, In, Johnson Matthey, Materials Technology UK),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.9%, Reacton, Rare Earth Products, Division of Johnson Matthey Chemical LTD),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.9%, Heraeus),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99%, ChemPur). Методика синтеза и характеристика образцов подробно описываются в работах [50-52].

Для приготовления соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) использовали дорогостоящее оборудование Института твердого тела Карлсруэ (Технологический институт Карлсруэ), которое позволяло синтезировать сложные оксиды высокого качества. Без этого оборудования вопрос подготовки сложных оксидов высокого качества вызвал бы значительные сложности. Планетарная мельница и пресс, которые применяли для синтеза, представлены в разделе «Синтез и характеристика соединений в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Re}_2\text{O}_7$ ».

Образцы готовили следующим способом. Оксиды редкоземельных элементов ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) выдерживали перед синтезом при 1100К, а оксид индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) при 900К до постоянного веса. Затем исходные реагенты ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ),  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) смешивали в агатовой ступке и перемешивали около 70 часов с десятью промежуточными перетирами в планетарной шаровой мельнице (FRITSCH pulverisatte 5). Скорость менялась от 50 до 200 оборотов в минуту. Далее смесь прессовали ( $\varnothing$  таблетки 14 мм, пресс Herzog (5.5 т)), готовые таблетки помещали в печь (горизонтальная трубчатая печь, Item STF 18/300) и выдерживали при 1700К в течение 30 часов.

Идентификацию фаз проводили с использованием рентгеновского дифрактометра (STADI-P, Stoe diffractometer, Germany, излучение  $\text{Cu } K_\alpha$ ). Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являются однофазными. Ожидалось, что эти соединения будут обладать хорошей проводимостью и повышенной стабильностью, так как добавление  $\text{In}_2\text{O}_3$  повышает стабильность, а добавление  $\text{R}_2\text{O}_3$  повышает проводимость. Необходимо заметить, что образец с Nd

( $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ) имел черный цвет. Это необычно, потому как все другие образцы серо-коричневые.

Характеристики использованных и полученных соединений приведены в табл. 25-26 в приложении. Рентгеновские дифрактограммы для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  представлены ниже на рис. 33-35.

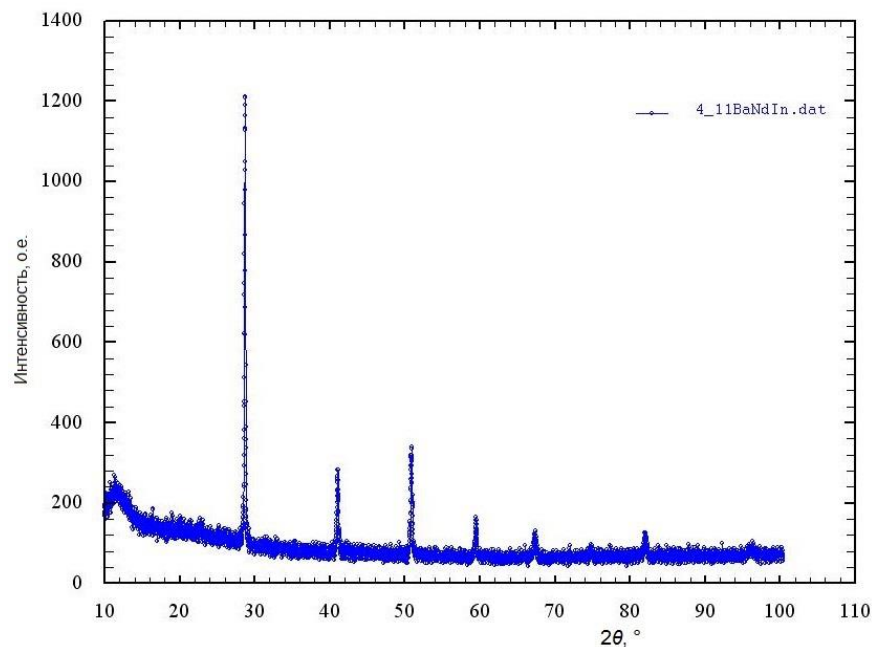


Рис. 33. Рентгеновская дифрактограмма для  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$

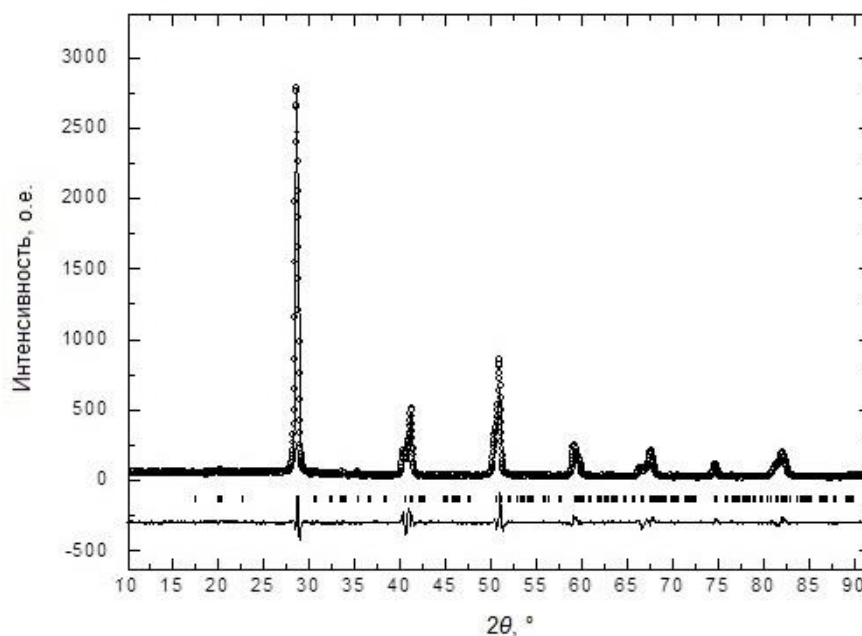
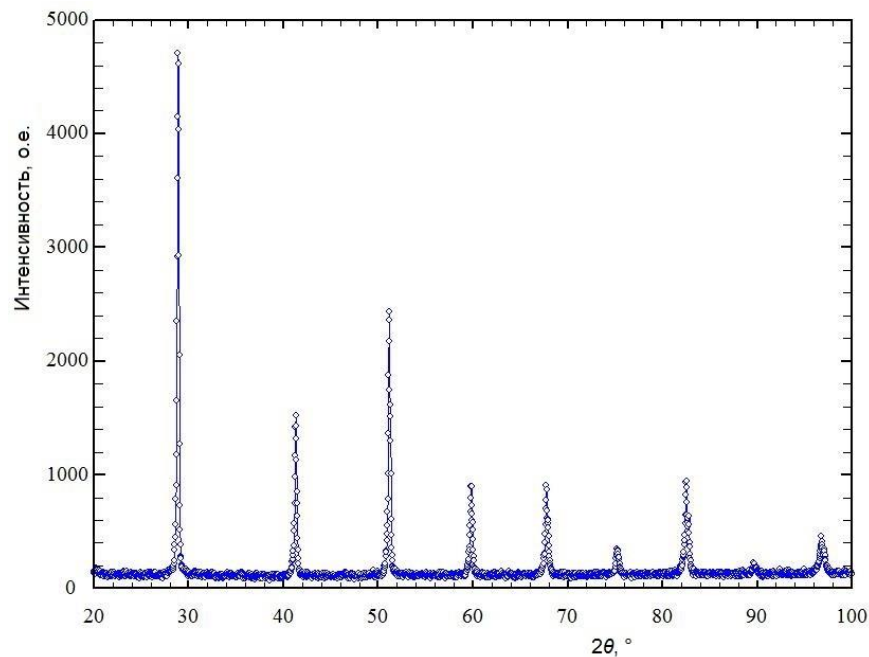


Рис. 34. Рентгеновская дифрактограмма для  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$



**Рис. 35.** Рентгеновская дифрактограмма  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

Структура орторомбическая, пространственная группа  $Pm\bar{c}n$ , параметры кристаллической решетки соединений  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R},\text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) показаны в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

**Параметры кристаллической решетки соединений  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R},\text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ )**

Соединение	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	0.8797(1)	0.6203(1)	0.6205(1)
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	0.8943(1)	0.6152(1)	0.6288(1)
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	0.8773(1)	0.6173(1)	0.6175(1)

## 2.2 Методы исследования термохимических свойств

В качестве метода исследования мы выбрали калориметрию растворения. Общий принцип калориметрических измерений состоит в том, что процесс выделения (или поглощения) теплоты, который необходимо измерить, проводят в специальном приборе — калориметре. При этом наблюдают вызванное этим процессом изменение температуры калориметра [53, 54].

Одним из распространенных типов калориметров являются жидкостные калориметры [53-69]. Основная часть — калориметрический сосуд соответствующей формы и объема, наполненный жидкостью. Такие калориметры

обычно имеют: мешалку, термометр, нагреватель, устройство для разбивания и промывания ампул.

Наилучшая форма калориметрического сосуда — шарообразная, поскольку такая форма обеспечивает уменьшение теплообмена калориметрической системы с окружающей средой. Однако исключительно конструктивные затруднения заставляют отказаться от этой формы и придать калориметрическому сосуду цилиндрическую форму. Размеры сосуда выбирают, учитывая величину теплового эффекта изучаемого процесса. Материалом калориметрического сосуда чаще всего является металл с хорошей теплопроводностью: медь, серебро, платина, иногда латунь. Толщину стенок и дна обычно выбирают минимальной, но обеспечивающей достаточную прочность и неизменность формы калориметра. Внешняя поверхность сосуда должна быть хорошо отполирована. Чаще всего калориметрический сосуд делают герметичным, таким образом, исключая возможность испарения калориметрической жидкости во внешнее пространство.

В качестве калориметрической жидкости используются инертные, не принимающие участия в изучаемых процессах жидкости, или жидкости, являющиеся одним из компонентов процесса.

Важной деталью жидкостного калориметра является мешалка, обеспечивающая перемешивание жидкости с целью ускорения выравнивания её температуры. Формы и типы применяемых в калориметрии мешалок разнообразны, но основное требование к ним одно — обеспечить хорошее перемешивание жидкости при небольшой и постоянной во времени теплоте трения. Тип мешалки выбирают, исходя из формы и размера калориметра, расположения в нём различных деталей, вязкости калориметрической жидкости и т.д.

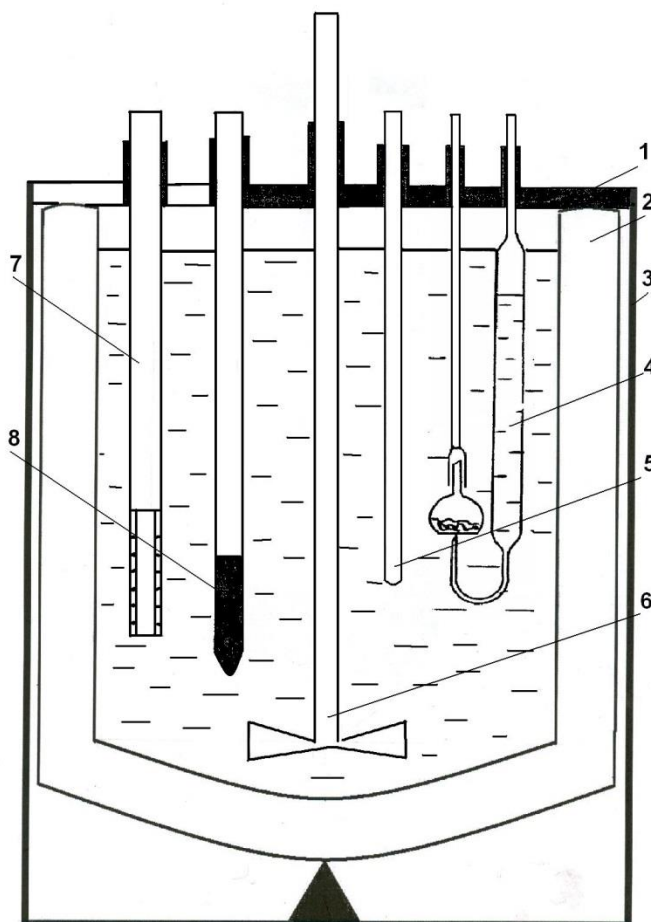
Для измерения температуры калориметра применяют термометры, в частности, платиновые термометры сопротивления. Также широко распространены термисторы.

Для подогрева калориметра используют нагреватель. Если же нагреватель предназначен для градуировки калориметра, то в качестве материала для нагре-

вательной проволоки берут манганин или константан, которые имеют малый температурный коэффициент сопротивления.

Теплообмен калориметра с окружающей средой необходимо тщательно контролировать. Это достигается тем, что калориметр располагают внутри защищенной оболочки.

В настоящей работе использовался калориметр (рис. 36), изготовленный на основе сосуда Дьюара (2) емкостью 0.25 литра, помещенного в латунный стакан (3). Конструкция калориметра детально описана в работах [65-69].



**Рис. 36.** Калориметр растворения. 1 – латунная крышка, 2 – сосуд Дьюара, 3 – латунный стакан, 4 – устройство для разбивания и промывания ампул, 5 – холодильник, 6 – мешалка, 7 – нагреватель, 8 – платиновый термометр сопротивления

Герметизация обеспечивалась латунной крышкой (1), футерованной изнутри фторопластом и поджимаемой восемью винтами к фторопластовому кольцу с фланцем, который располагался на калориметрическом сосуде. Через отверстия в крышке в калориметрический сосуд вводили мешалку (6), нагрева-

тель (7), платиновый термометр (8), устройство для разбивания и промывания ампул (4). Холодильник представляет собой кварцевую трубку (5) с запаянным дном, в которую помещается металлический цилиндр, охлаждаемый жидким азотом. Нагреватель (7) — это манганиновая проволока, помещенная в капилляр, заполненный маслом. Температуру в калориметре измеряли с помощью платинового термометра сопротивления (100 Ом).

Калориметр помещали в термостат. Термостатирование осуществляли с точностью 0.001К с помощью регулятора ПИТ-3. Температура термостата поддерживалась при 298.15К с изменениями менее 0.0003К в течение 10 часов.

Мешалка, изготовленная из молибденового стекла, приводилась в движение синхронным двигателем СД 209М со скоростью вращения 250 об мин<sup>-1</sup>. Мощность, вводимая в калориметр при калибровочном опыте посредством прецизионного стабилизатора мощности, рассчитывалась по известной формуле:  $Q = U \times I \times t$  [70], где  $Q$  — количество теплоты,  $U$  — напряжение,  $I$  — сила тока,  $t$  — время.

Показания термометра сопротивления измерялись с помощью вольтметра SOLARTRON 7061. Далее, с использованием интерфейса, показания направлялись на персональный компьютер для дальнейшей обработки. Обработку результатов калориметрического опыта проводили по общепринятой методике [53, 54]. Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой по нижеприведенной формуле рассчитывалась поправка:

$$\delta = m \int_{t_n}^{t_k} (T_k - T_{об}) dt,$$

где  $\delta$  — поправка на теплообмен (изменение температуры калориметра за счет теплообмена);  $m$  — темп охлаждения калориметра;  $T_k$ ,  $T_{об}$  — температуры калориметра и окружающей оболочки.

В реальности вышеприведенный интеграл вычисляется лишь приближенно, поскольку зависимость температуры калориметра от времени в главном периоде опытов не может быть выражена простой математической функцией. Как правило, для вычислений используют метод трапеций. При этом интеграл

в формуле поправки на теплообмен заменяется суммой площадей трапеций. После чего формула для поправки на теплообмен приводится к виду:

$$\delta = \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \left[ \frac{T_n + T_0}{2} + \sum_1^{n-1} T - n\Theta_0 \right] + nV_0,$$

где  $V_n$ ,  $V_0$  — ход температуры калориметра в конечном и начальном периодах опыта;  $\Theta_n$ ,  $\Theta_0$  — средние температуры калориметра в конечном и начальном периодах опыта;  $n$  — число отсчетов в главном периоде;  $T_n$ ,  $T_0$  — температуры конца и начала калориметрического опыта. Эта формула известна в литературе как формула Реньо–Пфаундлера.

Все энтальпии растворения измеряли при температуре, близкой к 298.15К. Во избежание переноса веществ на крышку калориметра все опыты по измерению энтальпий растворения проводили ниже так называемой «конвергенционной» [53] температуры.

Поправки, связанные с разрушением ампулы и испарением раствора в объеме ампулы, были пренебрежимо малы.

### 2.2.1 Проверка калориметра

Для проверки воспроизводимости всей установки в целом проводили шесть калибровочных опытов. По данным этих опытов максимальный разброс значений мощности — 0.003%. Максимальный разброс теплового эквивалента калориметра находился на уровне 0.03%. С целью проверки правильности работы системы проводили растворение стандартного вещества — хлорида калия. Подготовка образца KCl проводилась по методике, описанной в [71]. Результаты экспериментов показали, что в пределах погрешностей полученная нами величина энтальпии растворения хлорида калия, равная  $17.41 \pm 0.04$  кДж моль<sup>-1</sup> (молярность 0.028 моль кг<sup>-1</sup>), согласуется с рекомендованными в литературе значениями:  $17.42 \pm 0.02$  кДж моль<sup>-1</sup> [72],  $17.47 \pm 0.07$  кДж моль<sup>-1</sup> [73].



### 2.2.2 Эксперименты по измерению энтальпий растворения

Эксперимент начинали с приготовления навесок. Для этого использовали ампулы из молибденового стекла. Каждая ампула представляла собой трубку с тонкостенным полушаром на конце. В предварительно взвешенные ампулы с помощью воронки помещали вещество, представлявшее собой порошок. Для измерения массы использовали аналитические весы ВЛР-200. Далее ампулы запаивали газовой горелкой и снова взвешивали. Таким образом, из разницы масс пустой ампулы и ампулы с веществом, находили массу взятого вещества. Каждую ампулу помещали в калориметр. Навески веществ подбирали таким образом, чтобы обеспечить хорошую точность измерений.

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. График зависимости сопротивления от времени в опыте показан ниже на рис. 37.

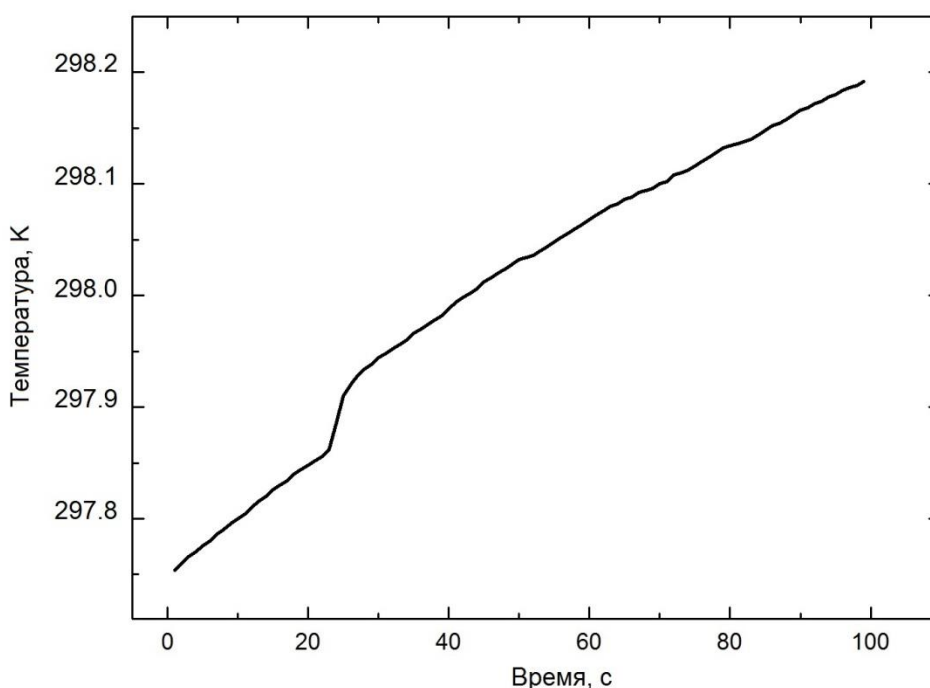


Рис. 37. Температурная кривая калориметрического опыта

Калориметрический опыт состоял из трех периодов: начального (калориметр выходит на стадию регулярного режима), главного (в калориметре протекает реакция и проводят калибровочный опыт) и конечного периода (калори-

метр снова выходит на стадию регулярного режима). Температуру калориметра фиксировали через равные промежутки времени (30 секунд). Полученные данные обрабатывали на компьютере с помощью специальной программы. Программа позволяла рассчитать подъем температуры в опыте или калибровке, поправку Реньо–Пфаундлера по формуле, представленной в источнике [53-54], и исправленный подъем температуры.

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 определяли по формуле:

$$H_{\text{экв}} = \frac{Q_{\text{кал}}}{\Delta T_{\text{кал}}} = \frac{U \times I \times t}{\Delta T_{\text{кал}}},$$

здесь  $\Delta T_{\text{кал}}$  – исправленный подъем температуры при калибровке,  $Q_{\text{кал}}$  – введенное количество теплоты (калибровка);  $I$  – среднее значение тока,  $U$  – среднее значение напряжения,  $t$  – время подачи нагрузки в калибровочном опыте.

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.

### 2.3 Термохимический цикл для определения энтальпии образования и термохимические характеристики соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )

Для определения энтальпий образования сложных оксидов на основе висмута и редкоземельных элементов мы выбрали метод калориметрии растворения. В литературе для определения энтальпий растворения сложных оксидов наиболее часто используют два растворителя:  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$  [74-83]. Исследователи применяют различные концентрации кислот: от 1 М до 6 М. Работа с со-

ляной кислотой наиболее проста и удобна, поскольку соляная кислота не слишком агрессивная.

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

Перейдем к описанию термохимического цикла. Как показал анализ литературы, термохимические циклы для определения энтальпий образования сложных оксидов используют опорные величины. Каждая из опорных величин может внести погрешность в результаты определения энтальпий образования сложных оксидов. В связи с этим, желательно, выбрать последовательность термохимических реакций таким образом, чтобы свести к минимуму число опорных величин.

Проанализировав возможные варианты построения калориметрических циклов, мы остановились на калориметрическом цикле, который позволяет определять энтальпии образования сложных оксидов на основе висмута и редкоземельных элементов из простых оксидов.

Прежде чем анализировать преимущество представленного цикла перед другими, остановимся на выборе растворителя.

Первое, что необходимо сделать — это выбрать кислоту, то есть понять, какая кислота наилучшим образом подходит для осуществления вышеприведенной последовательности реакций. Единственной кислотой, удовлетворившей заданные требования, оказалась соляная кислота, поскольку только в этой кислоте все исследуемые нами вещества растворялись при комнатной температуре.

Концентрацию растворов выбирали таким образом, чтобы обеспечить необходимую точность измерения тепловых эффектов. Объем калориметрического сосуда составляет 250 мл. В соляной кислоте (концентрацией 2 М) время растворения веществ ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )) не превышало 20 минут.

Ниже рассмотрим некоторые преимущества использованного цикла и выбор условий проведения термохимических реакций.

### *Преимущества использованного цикла*

В разработанном нами цикле энтальпию образования из простых оксидов определяли без использования опорных величин, а стандартную энтальпию образования с использованием трех опорных величин, а именно: стандартных энтальпий образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

Отметим также другие преимущества используемого цикла. При проведении калориметрических реакций использовались те же простые оксиды, которые использовались и при синтезе. Это позволяло уменьшить систематические погрешности, связанные с возможным присутствием примесей. Рассмотрим это на простом примере. Предположим, что оксид висмута содержал примесь какого-либо металла, состояние которого при обработке не изменялось. Существующая примесь присутствовала и в синтезированной фазе. При использовании разработанного нами цикла систематическая погрешность, связанная с присутствием этого металла, отсутствовала.

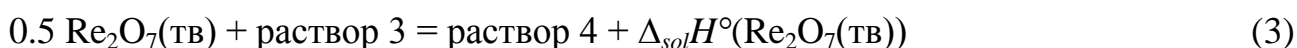
Для установления, что испарение соляной кислоты не вносило систематических погрешностей в определяемую величину энтальпии растворения, проводили серию последовательных калибровок. В каждой калибровке рассчитывали тепловой эквивалент. В пределах 0.1% тепловые эквиваленты проведенных калибровок совпадали. Это свидетельствовало, что испарение кислоты не вносило существенных систематических погрешностей в результаты проведенных измерений.

### *Условия проведения термохимических реакций*

Разработанный нами термохимический цикл предполагал следующую последовательность проведения экспериментов по растворению в 2М соляной кислоте: растворение оксида висмута в соляной кислоте; растворение оксида рения в солянокислом растворе, полученном после растворения оксида висмута; растворение оксида редкоземельного элемента в растворе, полученном после растворения оксида висмута и оксида рения.

Мы использовали и другие последовательности растворения, при этом в пределах погрешности полученные величины совпадали.

Далее в 2М соляной кислоте растворяли соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . Тогда, если сравнивать энтальпии растворения исследуемых соединений с энтальпиями растворения простых оксидов, можно получить энтальпии образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов. Детальный термохимический цикл представлен ниже:



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

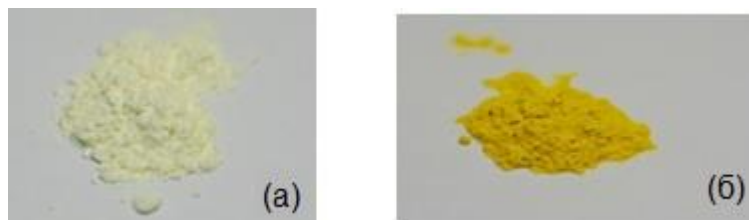
Измеренные энтальпии растворения (1)-(4) использовали для вычисления энтальпии реакции:



где  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$  – энтальпия образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов.

### 2.3.1 Проведение калориметрического опыта

Мы использовали следующие вещества для проведения калориметрического опыта: оксид висмута —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (вещество желтоватого цвета, рис. 38), оксид неодима —  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (вещество розового цвета), оксид лантана —  $\text{La}_2\text{O}_3$  (вещество белого цвета), оксид самария —  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (вещество светло-желтого цвета), оксид гадолиния —  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (вещество белого цвета), оксид диспрозия  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (вещество белого цвета),  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Ga}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (вещества оранжевого цвета).



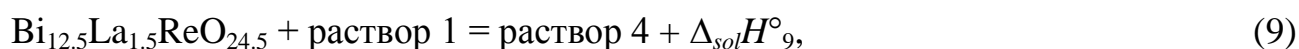
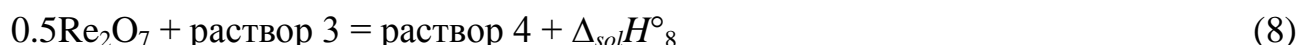
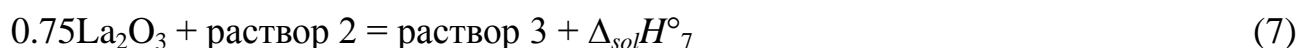
**Рис. 38.** Вещества  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_x$  (б)

Далее опишем детально проведение калориметрического опыта. Вещества помещались в ампулы, подготовка которых описана ранее. Ампулу с веществом помещали в устройство для разбивания и промывания ампул, расположенное на крышке калориметра, после чего этой крышкой закрывали сосуд Дьюара, расположенный в латунном сосуде. Крышка поджималась к фланцу латунного сосуда восемью винтами. Подготовленный таким образом калориметр помещали в термостат. Температура в термостате поддерживалась при 298.15К. Регулировку осуществляли с использованием прецизионного изодромного регулятора ПИТ-3 [84, 85]. Платиновый термометр сопротивления соединяли с прецизионным вольтметром SOLARTRON 7061, который с использованием интерфейса соединяли с компьютером. После достижения регулярного теплового режима ампулу разбивали и промывали.

Далее, после окончания калориметрического опыта, калориметр охлаждали и проводили калибровку с помощью задатчика мощности [86].

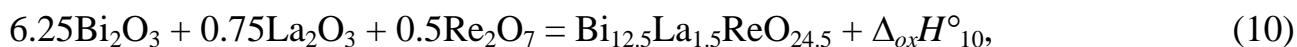
### 2.3.2 Определение энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Термохимический цикл для определения энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  приведен ниже:



раствор 1 — это 2М соляная кислота.

На основании вышеприведенных реакций, с использованием закона Гесса, можно получить энтальпию образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из бинарных соединений по уравнению:



здесь:  $\Delta_{ox}H^\circ_{10} = \Delta_{sol}H^\circ_6 + \Delta_{sol}H^\circ_7 + \Delta_{sol}H^\circ_8 - \Delta_{sol}H^\circ_9$ .

Чтобы определить энтальпию образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , мы измеряли энтальпии растворения оксида висмута (табл. 27 в приложении), оксида лантана, оксида рения (табл. 28 в приложении) и энтальпию растворения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . Энтальпии растворения простых оксидов представлены в табл. 8. Для определения каждой величины проводили пять-шесть параллельных опытов.

Т а б л и ц а 8

Энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) соединений  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ),  $\text{Re}_2\text{O}_7$

Соединение	$\Delta_{sol}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-114.4±1.1
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-474.4±2.2
<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-434.7±2.0
<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-394.0±3.6
<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-422.9±1.4
<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-386.2±4.4
<b>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	-27.2±0.1

Данные по энтальпиям растворения оксида висмута и лантана хорошо совпадают с данными работ [87-89].

Все операции по заполнению ампул  $\text{Re}_2\text{O}_7$  проводили в сухой камере.

Все экспериментальные результаты вычисляли как средние из пяти-шести параллельных экспериментов. Погрешности рассчитывали для 95% доверительного интервала, используя стандартную процедуру обработки экспериментальных данных [53]. Мы впервые измерили величину для энтальпии растворения соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ :

$$\Delta_{sol}H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}(\text{ТВ})) = -1019.0 \pm 2.9 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Измеренные энтальпии растворения соединений использовали для вычисления энтальпии реакции образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов по уравнению (10):  $\Delta_{ox}H^\circ = -65.6 \pm 7.6$  кДж моль<sup>-1</sup>.

Далее, мы рассчитали стандартную энтальпию ( $\Delta_f H^\circ$ ) образования по формуле:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{ReLa}_{1.5}\text{O}_{24.5}) = \Delta_{ox}H^\circ_{10} + 6.25\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75\Delta_f H^\circ(\text{La}_2\text{O}_3) + 0.5\Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7).$$

Для расчета применяли стандартные энтальпии образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , приведенные в табл. 9. Данные брали из справочника под ред. В.П. Глушко [72] и Банка данных по свойствам материалов электронной техники, разработанного в ИНХ СО РАН.

Таким образом, мы получили следующие величины для энтальпии образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов и стандартной энтальпии образования:

$\Delta_{ox}H^\circ = -65.6 \pm 7.6$  кДж моль<sup>-1</sup> — энтальпия образования из простых оксидов;

$\Delta_f H^\circ = -5659.7 \pm 8.8$  кДж моль<sup>-1</sup> — стандартная энтальпия образования.

Некоторые примеры детального определения энтальпий растворения приведены в приложении (табл. 27-28).

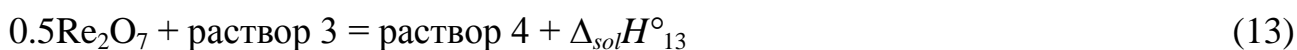
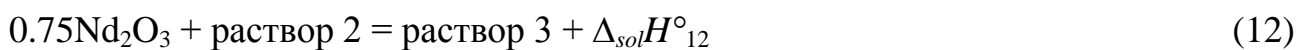
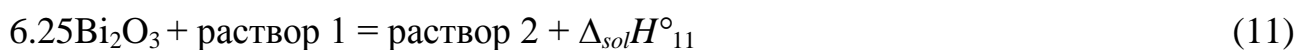
Т а б л и ц а 9

Термохимические данные по стандартным энтальпиям образования ( $\Delta_f H^\circ$ )  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$

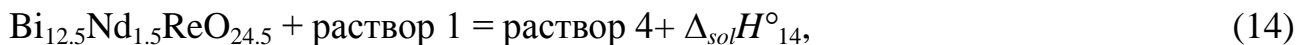
Соединение	$\Delta_f H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$-577.8 \pm 4.2$
$\text{La}_2\text{O}_3$	$-1794.9 \pm 2.9$
$\text{Re}_2\text{O}_7$	$-1271.9 \pm 8.4$

### 2.3.3 Определение энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Термохимические реакции, использованные для определения энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , представлены ниже:

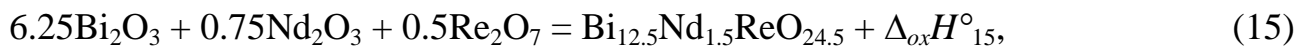






раствор 1 — это 2М соляная кислота.

С использованием закона Гесса мы получили энтальпию образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов по следующему уравнению:



здесь:  $\Delta_{\text{ox}}H^{\circ}_{15} = \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}_{11} + \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}_{12} + \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}_{13} - \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}_{14}$ .

Термохимические данные для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  получили подобным образом, как и для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . Энтальпии растворения приведены в табл. 8. Для определения каждой величины проводили пять-шесть параллельных опытов.

Данные по энтальпии растворения оксида неодима хорошо совпадают с данными работ [88, 90].

Величина энтальпии растворения для перрената висмута, замещенного оксидом неодима, измерена нами впервые:

$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}) = -956.7 \pm 3.6$  кДж моль<sup>-1</sup> (рассчитана как средняя из шести параллельных экспериментов).

Погрешности в энтальпиях растворения рассчитали для 95% доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Используя ту же самую схему, как и для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , основываясь на энтальпиях растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , мы рассчитали энтальпию образования из простых оксидов:

$\Delta_{\text{ox}}H^{\circ} = -97.9 \pm 7.9$  кДж моль<sup>-1</sup> — энтальпия образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов.

Используя уравнение:

$$\Delta_f H^{\circ} = \Delta_{\text{ox}}H^{\circ} + 6.25\Delta_f H^{\circ}(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75\Delta_f H^{\circ}(\text{Nd}_2\text{O}_3) + 0.5\Delta_f H^{\circ}(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

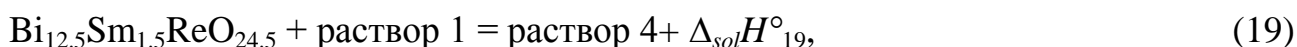
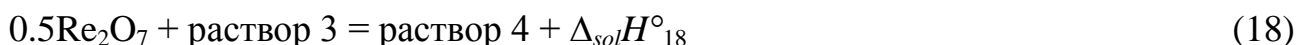
$$\Delta_f H^{\circ}(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}) = \Delta_{\text{ox}}H^{\circ}_{15} + 6.25\Delta_f H^{\circ}(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75\Delta_f H^{\circ}(\text{Nd}_2\text{O}_3) + 0.5\Delta_f H^{\circ}(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

мы рассчитали стандартную энтальпию образования:

$\Delta_f H^\circ = -5702.6 \pm 9.0$  кДж моль<sup>-1</sup> — стандартная энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .

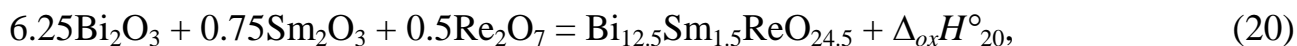
#### 2.3.4 Определение энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Термохимические реакции, использованные для определения энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , представлены ниже:



раствор 1 — это 2М соляная кислота.

С использованием закона Гесса можно рассчитать энтальпию образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из бинарных соединений по следующему уравнению:



здесь:  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ_{20} = \Delta_{\text{sol}}H^\circ_{16} + \Delta_{\text{sol}}H^\circ_{17} + \Delta_{\text{sol}}H^\circ_{18} - \Delta_{\text{sol}}H^\circ_{19}$ .

Термохимические данные для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  получали подобным образом, как и для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . Измеренная энтальпия растворения этого соединения составляла:

$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}) = -882.8 \pm 3.7$  кДж моль<sup>-1</sup> (рассчитана как средняя из шести параллельных экспериментов).

Энтальпии растворения, необходимые для расчета энтальпии образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из оксидов, приведены выше в табл. 8. Для определения каждой величины проводили пять-шесть параллельных опытов.

Данные по энтальпии растворения оксида самария хорошо совпадают с данными работы [91].

Используя ту же самую схему, как и для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , основываясь на энтальпиях растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , мы рассчитали энтальпию образования из простых оксидов:

$\Delta_{ox}H^\circ = -141.3 \pm 5.6$  кДж моль<sup>-1</sup> — энтальпия образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов.

Используя уравнение:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{ox} H^\circ + 6.25 \Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75 \Delta_f H^\circ(\text{Sm}_2\text{O}_3) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

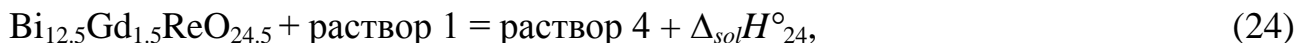
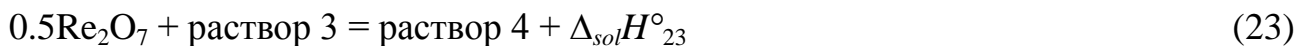
$$\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}) = \Delta_{ox} H^\circ_{20} + 6.25 \Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75 \Delta_f H^\circ(\text{Sm}_2\text{O}_3) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

мы рассчитали стандартную энтальпию образования:

$\Delta_f H^\circ = -5760.1 \pm 8.2$  кДж моль<sup>-1</sup> — стандартная энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .

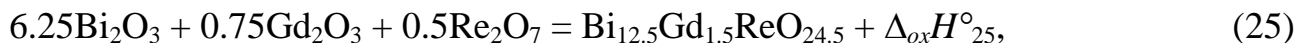
### 2.3.5 Определение энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Термохимические реакции, использованные для определения энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , представлены ниже:



раствор 1 — это 2М соляная кислота.

Алгебраическое суммирование вышеприведенных реакций позволяло получить энтальпию образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов по следующему уравнению:



здесь:  $\Delta_{ox}H^\circ_{25} = \Delta_{sol}H^\circ_{21} + \Delta_{sol}H^\circ_{22} + \Delta_{sol}H^\circ_{23} - \Delta_{sol}H^\circ_{24}$

Термохимические данные для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  получали подобным образом, как и для вышеприведенных соединений. Энтальпии растворения приведены выше в табл. 8 и в табл. 29 в приложении. Измеренная энтальпия растворения этого соединения составляла:

$\Delta_{sol}H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}) = -915.5 \pm 5.1$  кДж моль<sup>-1</sup> (рассчитана как средняя из шести параллельных экспериментов), табл. 30 в приложении.

Данные по энтальпии растворения оксида гадолиния хорошо совпадают с данными работ [88, 92].

Для определения каждой величины проводили пять-шесть параллельных опытов.

Используя ту же самую схему, как и для соединений, указанных выше, на основе энтальпий растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , мы рассчитали энтальпию образования из простых оксидов:

$\Delta_{ox}H^\circ = -130.1 \pm 6.1$  кДж моль<sup>-1</sup> — энтальпия образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов.

Используя уравнение:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{ox} H^\circ + 6.25 \Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75 \Delta_f H^\circ(\text{Gd}_2\text{O}_3) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

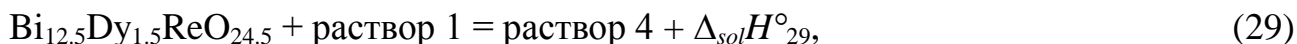
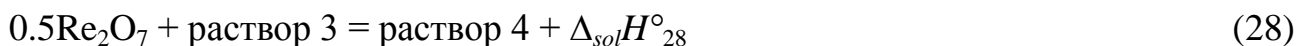
$$\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{ReGd}_{1.5}\text{O}_{24.5}) = \Delta_{ox} H^\circ_{25} + 6.25 \Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75 \Delta_f H^\circ(\text{Gd}_2\text{O}_3) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

мы рассчитали стандартную энтальпию образования:

$\Delta_f H^\circ = -5760.3 \pm 8.5$  кДж моль<sup>-1</sup> — стандартная энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .

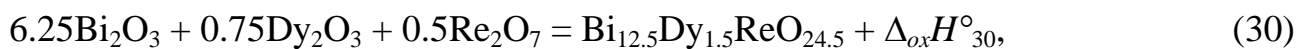
### 2.3.6 Определение энтальпии образования соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$

Термохимические реакции, использованные для определения энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , представлены ниже:



раствор 1 — это 2М соляная кислота.

Алгебраическое суммирование вышеприведенного цикла позволяло получить энтальпию образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов по следующему уравнению:



здесь:  $\Delta_{ox}H^\circ_{30} = \Delta_{sol}H^\circ_{26} + \Delta_{sol}H^\circ_{27} + \Delta_{sol}H^\circ_{28} - \Delta_{sol}H^\circ_{29}$ .

Термохимические данные для соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  получали подобным образом, как описано в подразделах 2.3.2 – 2.3.5, используя данные из табл. 8. Измеренная энтальпия растворения этого соединения составила:  $\Delta_{sol}H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}) = -874.6 \pm 4.2$  кДж моль<sup>-1</sup> (рассчитана как средняя из шести параллельных экспериментов).

Для определения каждой величины проводили пять-шесть параллельных опытов.

Данные по энтальпии образования оксида диспрозия хорошо совпадают с данными работ [88, 93].

Используя ту же самую схему, как и для других соединений, основываясь на энтальпиях растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  мы рассчитали энтальпию образования из простых оксидов:

$\Delta_{ox}H^\circ = -143.7 \pm 6.3$  кДж моль<sup>-1</sup> — энтальпия образования  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов.

Используя уравнение:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_{ox} H^\circ + 6.25 \Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75 \Delta_f H^\circ(\text{Dy}_2\text{O}_3) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_{12.5}\text{ReDy}_{1.5}\text{O}_{24.5}) = \Delta_{ox} H^\circ_{30} + 6.25 \Delta_f H^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 0.75 \Delta_f H^\circ(\text{Dy}_2\text{O}_3) + 0.5 \Delta_f H^\circ(\text{Re}_2\text{O}_7),$$

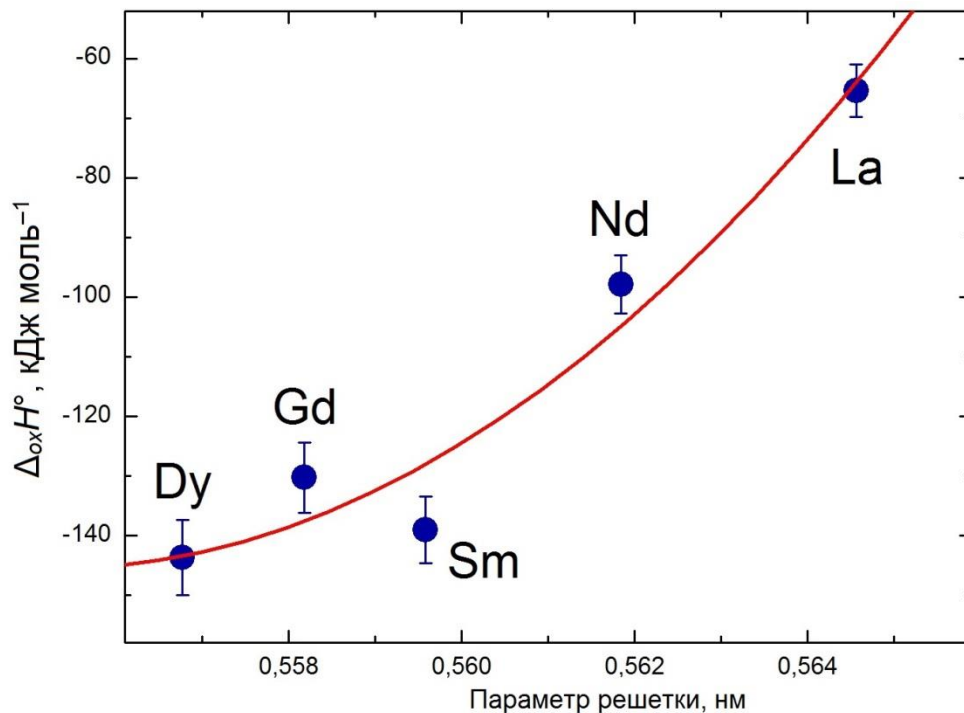
мы рассчитали стандартную энтальпию образования:

$\Delta_f H^\circ = -5788.0 \pm 8.6$  кДж моль<sup>-1</sup> — стандартная энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .

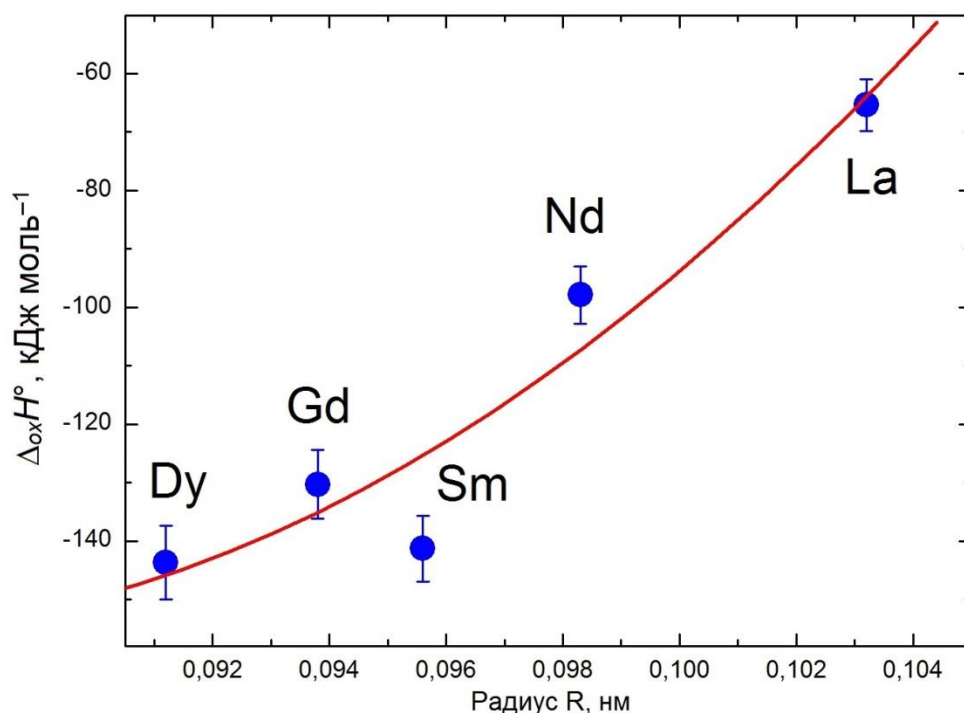
Таким образом, в результате проведенного исследования, мы впервые определили энтальпии растворения перренатов висмута, замещенных оксидами лантана, неодима, самария, гадолиния и диспрозия, табл. 10.

На основании измеренных энтальпий растворения соединений  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ),  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) мы рассчитали энтальпии образования замещенных перренатов висмута из простых оксидов. Ниже, в табл. 10, приведены энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) из простых оксидов. С уменьшением параметра решетки соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (с уменьшением радиуса редкоземельного элемента) величины энтальпий образования из простых оксидов  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ(298.15\text{K})$  по абсолютной величине увеличиваются. Величины  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ(298.15\text{K})$  являются отрицательными. Соответственно, можно сделать вывод, что соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  являются термодинамически устойчивыми по отношению к распаду на простые оксиды. Как правило, для определения направления протекания реакций (установления устойчивости соединений) используют энергии Гиббса:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Как известно [94-100], энтропия сложных оксидов близка к энтропии суммы простых оксидов. В результате, энергия Гиббса образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  из простых оксидов будет близка к энтальпии образования из простых оксидов.

Мы построили зависимость энтальпии образования из оксидов от параметра решетки и от радиуса редкоземельного элемента. Зависимости показаны на рис. 39-40.



**Рис. 39.** Зависимость энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{ReR}_{1.5}\text{O}_{24.5}$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) из оксидов ( $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$ ) от параметра решетки ( $a$ )



**Рис. 40.** Зависимость энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{ReR}_{1.5}\text{O}_{24.5}$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) из оксидов ( $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$ ) от радиуса редкоземельного элемента ( $r$ )

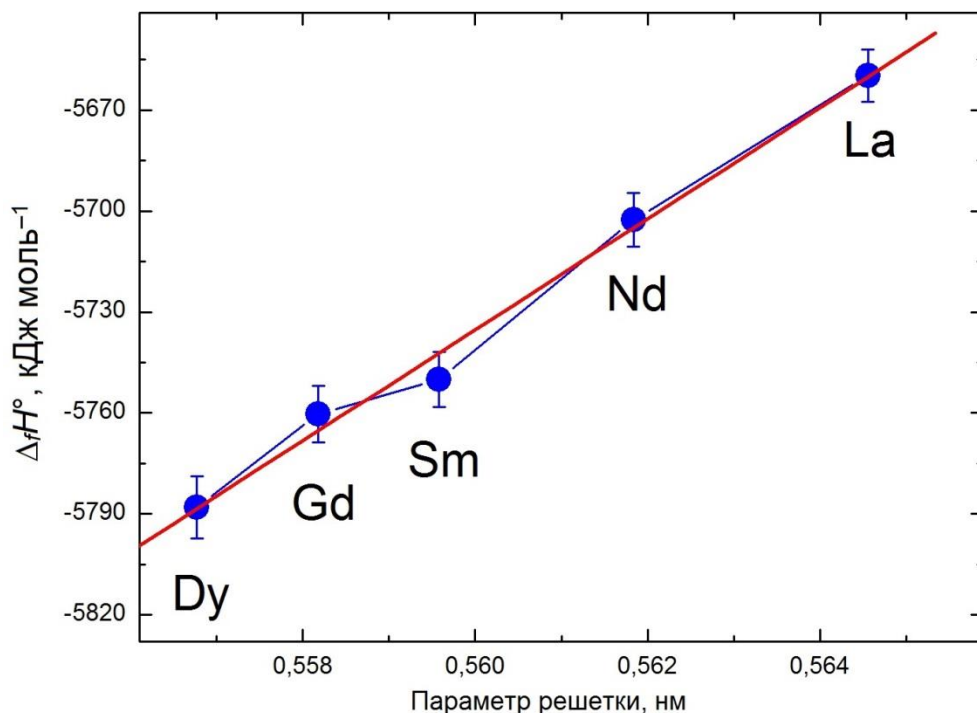
Зависимости энтальпий образования из оксидов от параметра решетки и от радиуса редкоземельного элемента мы описывали как линейную и параболическую. Сумма параметров невязок для параболической зависимости мень-

ше, то есть параболическая зависимость лучше описывала полученные нами экспериментальные данные. Обосновать параболический вид зависимости энтальпии образования из оксидов для соединений  $\text{Vi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  можно следующим образом. В главе 3 настоящей работы будет показано, что зависимость энтальпии решетки для этих соединений от радиуса редкоземельного элемента является линейной. Энтальпия образования из оксидов рассчитывалась как разница стандартной энтальпии образования и энтальпии образования простых оксидов, в данном случае  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Энтальпия решетки рассчитывалась (подробнее см. главу 3) из стандартной энтальпии образования и энтальпий образования ионов, в данном случае  $\text{Vi}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{7+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Далее получали выражение для энтальпии образования из оксидов для соединений  $\text{Vi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  через энтальпию решетки, энтальпии ионов и энтальпии образования простых оксидов. Рассмотрение данного выражения показывает, что энтальпия решетки является линейной зависимостью от радиусов РЗЭ, энтальпии ионов также изменяются линейно в зависимости от радиусов РЗЭ, в то время как энтальпии образования оксидов изменяются параболически в зависимости от радиусов РЗЭ. Таким образом, выражение для энтальпий образования из оксидов ( $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$ ) включает линейные и параболические члены, чем и объясняет параболический характер зависимости  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$  от радиусов редкоземельных элементов.

Далее, на основании полученных нами данных по энтальпиям образования из оксидов для соединений  $\text{Vi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ), с использованием стандартных энтальпий образования  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , взятых из справочника [72], рассчитали значения стандартных энтальпий образования для соединений  $\text{Vi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , табл. 10.

Зависимость стандартной энтальпии образования от параметра решетки и от радиуса редкоземельного элемента для соединений  $\text{Vi}_{12.5}\text{ReR}_{1.5}\text{O}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) представлена на рис. 41-42.





**Рис. 41.** Зависимость стандартной энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) ( $\Delta_f H^\circ$ ) от параметра решетки ( $a$ )

Как можно видеть, зависимость стандартной энтальпии образования для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  является линейной. Обосновать линейный вид зависимости стандартной энтальпии образования для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  можно следующим образом. В главе 3 настоящей работы будет показано, что зависимость энтальпии решетки для этих соединений от радиуса редкоземельного элемента является линейной. Энтальпия решетки рассчитывается (подробнее см. главу 3) из стандартной энтальпии образования и энтальпий образования ионов, в данном случае  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{7+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Далее, можно получить выражение для стандартной энтальпии образования для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  через энтальпию решетки и энтальпии ионов. Рассмотрение данного выражения показывает, что энтальпия решетки является линейной зависимостью от радиусов РЗЭ, энтальпии ионов также изменяются линейно в зависимости от радиусов РЗЭ. Таким образом, выражение для стандартной энтальпии образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  включает только линейные члены, чем и объясняется линейный характер зависимости  $\Delta_f H^\circ$  от радиусов редкоземельных элементов.

Сводная таблица полученных нами экспериментальных данных для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  представлена ниже (табл. 10).

Т а б л и ц а 10

Экспериментальные данные для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )

Соединение	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(298.15\text{K}),$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_fH^\circ(298.15\text{K}),$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{ox}}H^\circ(298.15\text{K}),$ кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-1019.0 \pm 2.9$	$-5659.7 \pm 8.8$	$-65.6 \pm 7.6$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-956.7 \pm 3.6$	$-5702.6 \pm 9.0$	$-97.9 \pm 7.9$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Sm}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-880.8 \pm 3.7$	$-5760.1 \pm 8.2$	$-141.3 \pm 5.6$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-915.5 \pm 5.1$	$-5760.3 \pm 8.5$	$-130.1 \pm 6.1$
$\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$	$-874.6 \pm 4.2$	$-5788.0 \pm 8.6$	$-143.7 \pm 6.3$

Примечание:  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  – энтальпии растворения,  $\Delta_fH^\circ$  – стандартные энтальпии образования,  $\Delta_{\text{ox}}H^\circ$  – энтальпии образования из простых оксидов.

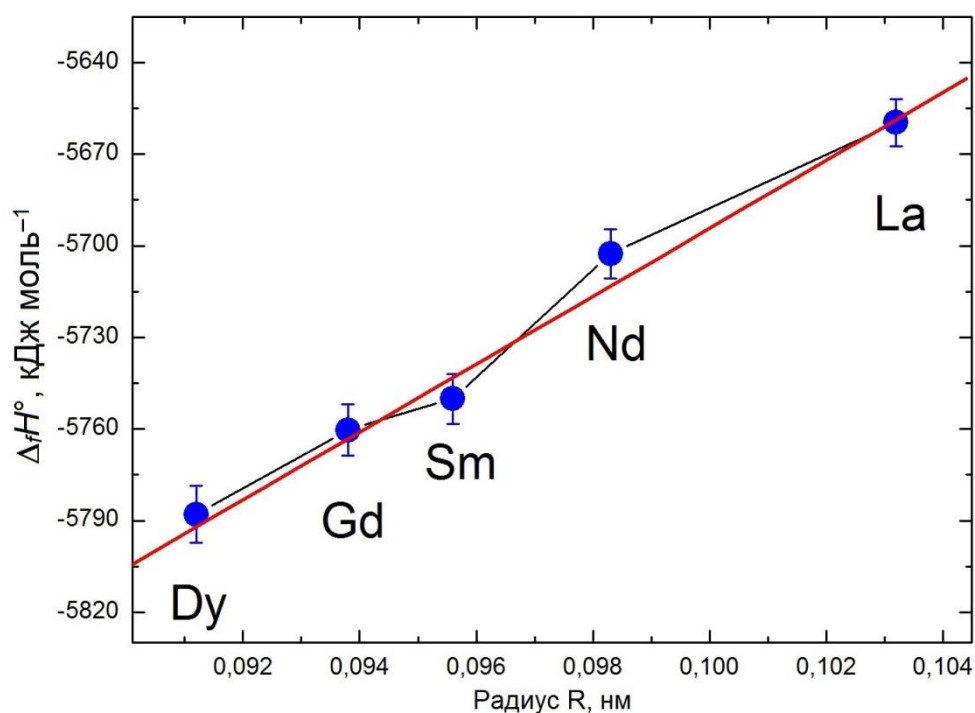


Рис. 42. Зависимость стандартной энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) ( $\Delta_fH^\circ$ ) от радиуса редкоземельного элемента ( $r$ )

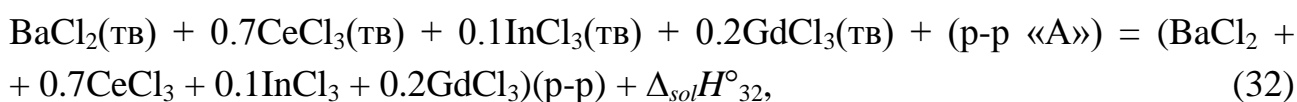
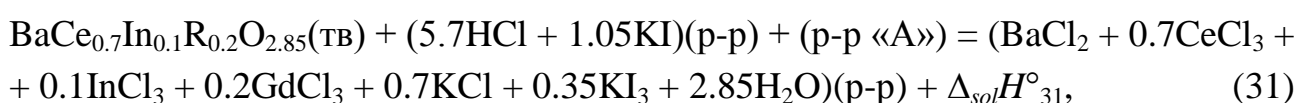
#### 2.4 Термохимические циклы для определения энтальпий образования и термохимические характеристики соединений $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ )

Для измерения термохимических характеристик соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ), как и для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , использовали калориметрию растворения. В качестве растворителя выбрали

1М соляную кислоту (1 моль дм<sup>-3</sup> HCl) с добавлением 0.1М иодистого калия (0.1 моль дм<sup>-3</sup> KI). KI добавляли для того, чтобы перевести Ce<sup>+4</sup> в Ce<sup>+3</sup>.

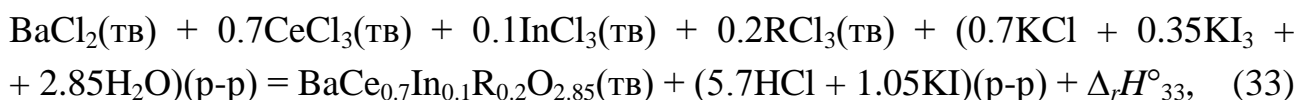
Термохимический цикл построили таким образом, что энтальпии растворения соединений BaCe<sub>0.7</sub>R<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> (R = Nd, Gd, Yb) сравнивались с энтальпиями растворения смесей: BaCl<sub>2</sub> + 0.7CeCl<sub>3</sub> + 0.2RCl<sub>3</sub> + 0.1InCl<sub>3</sub> (R = Nd, Gd, Yb). Смеси BaCl<sub>2</sub>, CeCl<sub>3</sub>, RCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> (R = Nd, Gd, Yb) готовили в соотношении 1:0.7:0.2:0.1.

Схема термохимического цикла представлена ниже. Основные реакции цикла:



здесь: p-p «А» это (1 моль дм<sup>-3</sup> HCl + 0.1 моль дм<sup>-3</sup> KI)(p-p); R = Nd, Gd, Yb.

На основе двух вышеупомянутых реакций (31)-(32) можно получить энтальпию реакции ( $\Delta_r H^\circ_{33}$ ):



$$\text{где } \Delta_r H^\circ_{33} = -\Delta_{\text{sol}}H^\circ_{31} + \Delta_{\text{sol}}H^\circ_{32} \quad (34)$$

Энтальпии растворения соединений BaCe<sub>0.7</sub>R<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> и смесей BaCl<sub>2</sub> + 0.7CeCl<sub>3</sub> + 0.2RCl<sub>3</sub> + 0.1InCl<sub>3</sub> (R = Nd, Gd, Yb) измеряли в калориметре растворения, описанном выше. Температура экспериментов составляла T = 298.15±0.01К.

Детальная схема калориметрического цикла приведена в табл. 11.

Для вычислений энтальпии образования необходимы энтальпии растворения замещенных цератов бария, смеси хлоридов, а также энтальпий образования хлоридов, воды, иодида калия и других веществ. Энтальпию образования рассчитывали по формуле:

$$\Delta_r H^\circ_{48} = -\Delta_{sol} H^\circ_{35} + \Delta_{sol} H^\circ_{36} + \Delta_r H^\circ_{37} - \Delta_r H^\circ_{38} - \Delta_r H^\circ_{39} + \Delta_r H^\circ_{40} + \Delta_r H^\circ_{41} + \Delta_r H^\circ_{42} - \Delta_r H^\circ_{43} + \Delta_r H^\circ_{44} + \Delta_r H^\circ_{45} + \Delta_r H^\circ_{46} + \Delta_r H^\circ_{47}.$$

Количество растворяемого вещества выбирали так, чтобы обеспечить необходимую точность измерений. Вещество брали в количестве около 0.04 г.

Подобный цикл для незамещенных цератов бария и стронция разработали авторы работ [31-33, 101], а цикл для определения стандартной энтальпии образования цератов бария или стронция, замещенных только редкоземельными элементами, разработали в работах [102-107].

Т а б л и ц а 11

**Реакции для определения стандартной энтальпии образования замещенных цератов бария**

Реакция	
<b>35.</b> $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ}) + (5.7\text{HCl} + 1.05\text{KI})(\text{р-р}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{RCl}_3 + 0.7\text{KCl} + 0.35\text{KI}_3 + 2.85\text{H}_2\text{O})(\text{р-р})$	$\Delta_{sol} H^\circ_{35}$
<b>36.</b> $\text{BaCl}_2(\text{ТВ}) + 0.7\text{CeCl}_3(\text{ТВ}) + 0.1\text{InCl}_3(\text{ТВ}) + 0.2\text{RCl}_3(\text{ТВ}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{RCl}_3)(\text{р-р})$	$\Delta_{sol} H^\circ_{36}$
<b>37.</b> $2.85\text{H}_2(\text{г}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) + (\text{р-р}) = 2.85\text{H}_2\text{O}(\text{р-р})$	$\Delta_r H^\circ_{37}$
<b>38.</b> $1.05\text{KI}(\text{ТВ}) + (\text{р-р}) = 1.05\text{KI}(\text{р-р})$	$\Delta_r H^\circ_{38}$
<b>39.</b> $1.05\text{K}(\text{ТВ}) + 0.525\text{I}_2(\text{ТВ}) = 1.05\text{KI}(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{39}$
<b>40.</b> $0.35\text{K}(\text{ТВ}) + 0.175\text{I}_2(\text{ТВ}) = 0.35\text{KI}_3(\text{р-р})$	$\Delta_r H^\circ_{40}$
<b>41.</b> $0.7\text{KCl}(\text{ТВ}) + (\text{р-р}) = 0.7\text{KCl}(\text{р-р})$	$\Delta_r H^\circ_{41}$
<b>42.</b> $0.7\text{K}(\text{ТВ}) + 0.35\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{KCl}(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{42}$
<b>43.</b> $2.85\text{H}_2(\text{г}) + 2.85\text{Cl}_2(\text{г}) + (\text{р-р}) = 5.7\text{HCl}(\text{р-р})$	$\Delta_r H^\circ_{43}$
<b>44.</b> $\text{Ba}(\text{ТВ}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{BaCl}_2(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{44}$
<b>45.</b> $0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 1.05\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{CeCl}_3(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{45}$
<b>46.</b> $0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.15\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.1\text{InCl}_3(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{46}$
<b>47.</b> $0.2\text{R}(\text{ТВ}) + 0.3\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.2\text{RCl}_3(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{47}$
<b>48.</b> $\text{Ba}(\text{ТВ}) + 0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.2\text{R}(\text{ТВ}) + 0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) = \text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{R}_{0.2}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ})$	$\Delta_r H^\circ_{48}$

*2.4.1 Эксперименты по измерению энтальпий растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$*

Эксперименты по измерению энтальпий растворения состояли в следующем: в сосуд Дьюара наливали 250 мл 1М соляной кислоты, нагретой до температуры меньше 298.15К, добавляли необходимое количество KI (около 4.15 г) и закрепляли ампулу с образцом. Далее калориметр закрывали крышкой, поме-

щали в термостат и проводили калориметрический опыт и калибровку, как описано ранее для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ .

#### 2.4.2 Определение энтальпии образования $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

Детальная схема термохимического цикла для определения энтальпии образования соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  представлена в табл. 12.

Т а б л и ц а 12

#### Реакции для определения стандартной энтальпии образования $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ при 298.15К

Реакция	$\Delta_r H^\circ_m$ , кДж	Ссылка
49. $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ}) + (5.7\text{HCl} + 1.05\text{KI})(\text{p-p}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{NdCl}_3 + 0.7\text{KCl} + 0.35\text{KI}_3 + 2.85\text{H}_2\text{O})(\text{p-p})$	$-354.2 \pm 3.2$	[108]
50. $\text{BaCl}_2(\text{ТВ}) + 0.7\text{CeCl}_3(\text{ТВ}) + 0.1\text{InCl}_3(\text{ТВ}) + 0.2\text{NdCl}_3(\text{ТВ}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{NdCl}_3)(\text{p-p})$	$-146.8 \pm 1.3$	[108]
51. $2.85\text{H}_2(\text{г}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) + (\text{p-p}) = 2.85\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})$	$-814.6 \pm 0.1$	[31]
52. $1.05\text{KI}(\text{ТВ}) + (\text{p-p}) = 1.05\text{KI}(\text{p-p})$	$+21.9 \pm 0.5$	[31]
53. $1.05\text{K}(\text{ТВ}) + 0.525\text{I}_2(\text{ТВ}) = 1.05\text{KI}(\text{ТВ})$	$-345.6 \pm 0.2$	[31]
54. $0.35\text{K}(\text{ТВ}) + 0.525\text{I}_2(\text{ТВ}) = 0.35\text{KI}_3(\text{p-p})$	$-106.0 \pm 0.1$	[31]
55. $0.7\text{KCl}(\text{ТВ}) + (\text{p-p}) = 0.7\text{KCl}(\text{p-p})$	$+12.6 \pm 0.1$	[31]
56. $0.7\text{K}(\text{ТВ}) + 0.35\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{KCl}(\text{ТВ})$	$-305.5 \pm 0.1$	[31]
57. $2.85\text{H}_2(\text{г}) + 2.85\text{Cl}_2(\text{г}) + (\text{p-p}) = 5.7\text{HCl}(\text{p-p})$	$-936.8 \pm 0.1$	[31]
58. $\text{Ba}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{BaCl}_2(\text{ТВ})$	$-855.2 \pm 1.7$	[31]
59. $0.7\text{Ce}(\text{г}) + 1.05\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{CeCl}_3(\text{ТВ})$	$-742.4 \pm 0.5$	[31]
60. $0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.15\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.1\text{InCl}_3(\text{ТВ})$	$-53.7 \pm 0.8$	[31]
61. $0.2\text{Nd}(\text{ТВ}) + 0.3\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.2\text{NdCl}_3(\text{ТВ})$	$-208.1 \pm 1.3$	[31]
62. $\text{Ba}(\text{ТВ}) + 0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.2\text{Nd}(\text{ТВ}) + 0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) = \text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}(\text{г})$	$-1608 \pm 10$	[108]

Измеренная нами энтальпия растворения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  в 1М HCl с добавлением 0.1М KI составляла  $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(298.15\text{K}) = -354.2 \pm 3.2$  кДж моль<sup>-1</sup> при 298.15К. Энтальпию рассчитывали как среднюю величину из шести калориметрических экспериментов. Погрешность рассчитывалась для 95% доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Для расчета стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  с использованием полученного значения энтальпии растворения [108] использовали

вышеприведенный термодимический цикл. Для вычисления, кроме энтальпии растворения, требовались стандартные энтальпии образования  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KI}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$  и других соединений, представленных в табл. 12.

Искомое значение стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  вычислили как:

$$\Delta_r H^\circ_{62} = -\Delta_r H^\circ_{49} + \Delta_r H^\circ_{50} + \Delta_r H^\circ_{51} - \Delta_r H^\circ_{52} - \Delta_r H^\circ_{53} + \Delta_r H^\circ_{54} + \Delta_r H^\circ_{55} + \Delta_r H^\circ_{56} - \Delta_r H^\circ_{57} + \Delta_r H^\circ_{58} + \Delta_r H^\circ_{59} + \Delta_r H^\circ_{60} + \Delta_r H^\circ_{61},$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -1608 \pm 10 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Для проверки надежности полученного значения энтальпии образования, мы составили другой термодимический цикл, представленный в табл. 13. В представленном цикле в качестве опорных величин использовали другие данные по энтальпиям растворения и образования. Стандартная энтальпия образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ , вычисленная с использованием нижеприведенного цикла, имеет бóльшую погрешность.

Значение стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  рассчитывали следующим образом (табл. 13):

$$\Delta_r H^\circ_{80} = -\Delta_r H^\circ_{63} + \Delta_r H^\circ_{64} + \Delta_r H^\circ_{65} + \Delta_r H^\circ_{66} + \Delta_r H^\circ_{67} + \Delta_r H^\circ_{68} - \Delta_r H^\circ_{69} - \Delta_r H^\circ_{70} + \Delta_r H^\circ_{71} + \Delta_r H^\circ_{72} + \Delta_r H^\circ_{73} - \Delta_r H^\circ_{74} + \Delta_r H^\circ_{75} + \Delta_r H^\circ_{76} + \Delta_r H^\circ_{77} + \Delta_r H^\circ_{78} - \Delta_r H^\circ_{79},$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -1604 \pm 18 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Можно увидеть, что в пределах доверительных интервалов данные для энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ , рассчитанные двумя способами, совпадают. Это свидетельствует в пользу надежности полученных величин.

Далее мы рассчитывали энтальпию образования из простых оксидов для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  с использованием данных по стандартным энтальпиям образования простых оксидов, взятых из [62].

$$\Delta_{ox} H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -70 \pm 10 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Таким образом, мы впервые определили стандартную энтальпию образования для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  и энтальпию образования из оксидов.

Т а б л и ц а 13

**Альтернативная схема реакций для определения стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  при 298.15К**

Реакция	$\Delta_r H^\circ_m$ , кДж	Ссылка
63. $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ}) + (5.7\text{HCl} + 1.05\text{KI})(\text{р-р}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{NdCl}_3 + 0.7\text{KCl} + 0.35\text{KI}_3 + 2.85\text{H}_2\text{O})(\text{р-р})$	-354.2±3.2	[108]
64. $\text{BaCO}_3(\text{ТВ}) + 2\text{HCl}(\text{р-р}) = (\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O})(\text{р-р}) + \text{CO}_2(\text{г})$	-10.4±1.3	[109]
65. $0.35\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + 2.1\text{HCl}(\text{р-р}) = (0.7\text{CeCl}_3 + 1.05\text{H}_2\text{O})(\text{р-р})$	-155.0±0.6	[110]
66. $0.1\text{In}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + 0.6\text{HCl}(\text{р-р}) = (0.2\text{InCl}_3 + 0.3\text{H}_2\text{O})(\text{р-р})$	-13.1±0.8	[110]
67. $0.1\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + 0.6\text{HCl}(\text{р-р}) = (0.2\text{NdCl}_3 + 0.3\text{H}_2\text{O})(\text{р-р})$	-41.95±0.4	[110]
68. $0.35\text{H}_2(\text{г}) + 0.175\text{O}_2(\text{г}) + (\text{р-р}) = 0.35\text{H}_2\text{O}(\text{р-р})$	-100.0±0.1	[31]
69. $1.05\text{KI}(\text{ТВ}) + (\text{р-р}) = 1.05\text{KI}(\text{р-р})$	+21.9±0.5	[31]
70. $1.05\text{K}(\text{ТВ}) + 0.525\text{I}_2(\text{ТВ}) = 1.05\text{KI}(\text{ТВ})$	-345.6±0.2	[31]
71. $0.35\text{K}(\text{ТВ}) + 0.175\text{I}_2(\text{ТВ}) = 0.35\text{KI}_3(\text{р-р})$	-106.0±0.1	[31]
72. $0.7\text{KCl}(\text{ТВ}) + (\text{р-р}) = 0.7\text{KCl}(\text{р-р})$	+12.6±0.1	[31]
73. $0.7\text{K}(\text{ТВ}) + 0.35\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{KCl}(\text{ТВ})$	-305.5±0.1	[31]
74. $0.35\text{H}_2(\text{г}) + 0.35\text{Cl}_2(\text{г}) + (\text{р-р}) = 0.7\text{HCl}(\text{р-р})$	-115.3±0.1	[31]
75. $\text{Ba}(\text{ТВ}) + \text{C}(\text{ТВ}) + 1.5\text{O}_2(\text{г}) = \text{BaCO}_3(\text{ТВ})$	-1214.0±5.0	[72]
76. $0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 0.525\text{O}_2(\text{г}) = 0.35\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{ТВ})$	-629.9±1.3	[72]
77. $0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.075\text{O}_2(\text{г}) = 0.05\text{In}_2\text{O}_3(\text{ТВ})$	-46.3±1.7	[72]
78. $0.2\text{Nd}(\text{ТВ}) + 0.15\text{O}_2(\text{г}) = 0.1\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{ТВ})$	-180.8±2.5	[72]
79. $\text{C}(\text{ТВ}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$	-393.5±0.1	[72]
80. $\text{Ba}(\text{ТВ}) + 0.2\text{Nd}(\text{ТВ}) + 0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) = \text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ})$	-1604±18	

### 2.4.3 Определение энтальпии образования соединения $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

Для вычисления энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  из простых веществ построили термохимический цикл с использованием полученного значения энтальпии растворения, а также существующих данных по энтальпиям растворения и образования соединений  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{GdCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KI}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$  и др., представленный в табл. 14.

Энтальпия растворения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  в 1М  $\text{HCl}$  с добавлением 0.1М  $\text{KI}$  при 298.15К, измеренная нами, составляла:  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ(298.15\text{K}) = -331.6 \pm 8.8$

кДж моль<sup>-1</sup> [111]. Величину рассчитали как среднее значение из шести калориметрических экспериментов.

Т а б л и ц а 14

Реакции для определения стандартной энтальпии образования  
BaCe<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> при 298.15K

Реакция	$\Delta_r H^\circ_m$ , кДж	Ссылка
81. BaCe <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.2</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>2.85</sub> (ТВ) + (5.7HCl + 1.05KI)(p-p) = (BaCl <sub>2</sub> + 0.7CeCl <sub>3</sub> + 0.1InCl <sub>3</sub> + 0.2GdCl <sub>3</sub> + 0.7KCl + 0.35KI <sub>3</sub> + 2.85H <sub>2</sub> O)(p-p)	-331.6±8.8	[111]
82. BaCl <sub>2</sub> (ТВ) + 0.7CeCl <sub>3</sub> (ТВ) + 0.1InCl <sub>3</sub> (ТВ) + 0.2GdCl <sub>3</sub> (ТВ) = (BaCl <sub>2</sub> + 0.7CeCl <sub>3</sub> + 0.1InCl <sub>3</sub> + 0.2GdCl <sub>3</sub> )(p-p)	-143.9±0.6	[111]
83. 2.85H <sub>2</sub> (г) + 1.425O <sub>2</sub> (г) + (p-p) = 2.85H <sub>2</sub> O(p-p)	-814.6±0.1	[31]
84. 1.05KI(ТВ) + (p-p) = 1.05KI(p-p)	+21.9±0.5	[31]
85. 1.05K(ТВ) + 0.525I <sub>2</sub> (ТВ) = 1.05KI(ТВ)	-345.6±0.2	[31]
86. 0.35K(ТВ) + 0.525I <sub>2</sub> (ТВ) = 0.35KI <sub>3</sub> (p-p)	-106.0±0.1	[31]
87. 0.7KCl(ТВ) + (p-p) = 0.7KCl(p-p)	+12.6±0.1	[31]
88. 0.7K(г) + 0.35Cl <sub>2</sub> (г) = 0.7KCl(ТВ)	-305.5±0.1	[31]
89. 2.85H <sub>2</sub> (г) + 2.85Cl <sub>2</sub> (г) + (p-p) = 5.7HCl(p-p)	-936.8±0.1	[31]
90. Ba(г) + Cl <sub>2</sub> (г) = BaCl <sub>2</sub> (ТВ)	-855.2±1.7	[72]
91. 0.7Ce(ТВ) + 1.05Cl <sub>2</sub> (г) = 0.7CeCl <sub>3</sub> (ТВ)	-742.4±0.5	[72]
92. 0.1In(ТВ) + 0.15Cl <sub>2</sub> (г) = 0.1InCl <sub>3</sub> (ТВ)	-53.7±0.8	[72]
93. 0.2Gd(ТВ) + 0.3Cl <sub>2</sub> (г) = 0.2GdCl <sub>3</sub> (ТВ)	-201.1±1.5	[72]
94. Ba(ТВ) + 0.1In(ТВ) + 0.2Gd(ТВ) + 0.7Ce(ТВ) + 1.425O <sub>2</sub> (г) = BaCe <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.2</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>2.85</sub> (ТВ)	-1615.8±9.0	[111]

Искомое значение стандартной энтальпии образования BaCe<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> вычисляли по уравнениям из табл. 14 следующим путем:

$$\Delta_r H^\circ_{94} = -\Delta_r H^\circ_{81} + \Delta_r H^\circ_{82} + \Delta_r H^\circ_{83} - \Delta_r H^\circ_{84} - \Delta_r H^\circ_{85} + \Delta_r H^\circ_{86} + \Delta_r H^\circ_{87} + \Delta_r H^\circ_{88} - \Delta_r H^\circ_{89} + \Delta_r H^\circ_{90} + \Delta_r H^\circ_{91} + \Delta_r H^\circ_{92} + \Delta_r H^\circ_{93},$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -1615.8 \pm 9.0 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Для подтверждения надежности полученного значения энтальпии образования, составили другой термохимический цикл, представленный в табл. 15. В представленном цикле в качестве опорных величин использовались другие данные по энтальпиям растворения и образования оксидов, которые, в сравнении с хлоридами, имеют бóльшую погрешность измерения, поэтому альтернативный цикл имеет меньшую точность.



**Альтернативная схема реакций для определения стандартной энтальпии образования  
BaCe<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> при 298.15K**

Реакция	$\Delta_r H^\circ_m$ , кДж	Ссылка
<b>95.</b> BaCe <sub>0.7</sub> In <sub>0.1</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2.85</sub> (ТВ) + (5.7HCl + 1.05KI)(p-p) = (BaCl <sub>2</sub> + 0.7CeCl <sub>3</sub> + 0.1InCl <sub>3</sub> + 0.2GdCl <sub>3</sub> + 0.7KCl + 0.35KI <sub>3</sub> + 2.85H <sub>2</sub> O)(p-p)	-331.6±8.8	[111]
<b>96.</b> BaCO <sub>3</sub> (ТВ) + 2HCl(p-p) = (BaCl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)(p-p) + CO <sub>2</sub> (г)	-10.4±1.3	[109]
<b>97.</b> 0.35Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ) + 2.1HCl(p-p) = (0.7CeCl <sub>3</sub> + 1.05H <sub>2</sub> O)(p-p)	-155.0±0.6	[110]
<b>98.</b> 0.1In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ) + 0.6HCl(p-p) = (0.2InCl <sub>3</sub> + 0.3H <sub>2</sub> O)(p-p)	-13.1±0.8	[110]
<b>99.</b> 0.1Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ) + 0.6HCl(p-p) = (0.2GdCl <sub>3</sub> + 0.3H <sub>2</sub> O)(p-p)	-42.3±1.3	[110]
<b>100.</b> 0.35H <sub>2</sub> (г) + 0.175O <sub>2</sub> (г) + (p-p) = 0.35H <sub>2</sub> O(p-p)	-100.0±0.1	[31]
<b>101.</b> 1.05KI(ТВ) + (p-p) = 1.05KI(p-p)	+21.9±0.5	[31]
<b>102.</b> 1.05K(ТВ) + 0.525I <sub>2</sub> (ТВ) = 1.05KI(ТВ)	-345.6±0.2	[31]
<b>103.</b> 0.35K(ТВ) + 0.175I <sub>2</sub> (ТВ) = 0.35KI <sub>3</sub> (p-p)	-106.0±0.1	[31]
<b>104.</b> 0.7KCl(ТВ) + (p-p) = 0.7KCl(p-p)	+12.6±0.1	[31]
<b>105.</b> 0.7K(ТВ) + 0.35Cl <sub>2</sub> (г) = 0.7KCl(ТВ)	-305.5±0.1	[31]
<b>106.</b> 0.35H <sub>2</sub> (г) + 0.35Cl <sub>2</sub> (г) + (p-p) = 0.7HCl(p-p)	-115.3±0.1	[31]
<b>107.</b> Ba(ТВ) + C(ТВ) + 1.5O <sub>2</sub> (г) = BaCO <sub>3</sub> (ТВ)	-1214.0±5.0	[72]
<b>108.</b> 0.7Ce(ТВ) + 0.525O <sub>2</sub> (г) = 0.35Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-629.9±1.3	[72]
<b>109.</b> 0.1In(ТВ) + 0.075O <sub>2</sub> (г) = 0.05In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-46.3±1.7	[72]
<b>110.</b> 0.2Gd(ТВ) + 0.15O <sub>2</sub> (г) = 0.1Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ТВ)	-182.0±3.3	[72]
<b>111.</b> C(ТВ) + O <sub>2</sub> (г) = CO <sub>2</sub> (г)	-393.5±0.1	[72]
<b>112.</b> Ba(ТВ) + 0.2Gd(ТВ) + 0.1In(ТВ) + 0.7Ce(ТВ) + 1.425O <sub>2</sub> (г) = BaCe <sub>0.7</sub> Gd <sub>0.2</sub> In <sub>0.1</sub> O <sub>2.85</sub> (ТВ)	-1628±11	

Значение стандартной энтальпии образования BaCe<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> рассчитывали следующим образом (табл. 15):

$$\Delta_r H^\circ_{112} = -\Delta_r H^\circ_{95} + \Delta_r H^\circ_{96} + \Delta_r H^\circ_{97} + \Delta_r H^\circ_{98} + \Delta_r H^\circ_{99} + \Delta_r H^\circ_{100} - \Delta_r H^\circ_{101} - \Delta_r H^\circ_{102} + \Delta_r H^\circ_{103} + \Delta_r H^\circ_{104} + \Delta_r H^\circ_{105} - \Delta_r H^\circ_{106} + \Delta_r H^\circ_{107} + \Delta_r H^\circ_{108} + \Delta_r H^\circ_{109} + \Delta_r H^\circ_{110} - \Delta_r H^\circ_{111},$$

$$\Delta_r H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -1628 \pm 11 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Можно заметить, в пределах доверительных интервалов данные для энтальпии образования BaCe<sub>0.7</sub>Gd<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub>, рассчитанные двумя способами, совпадают. Это свидетельствует в пользу надежности полученных величин.

Далее мы рассчитали энтальпию образования из простых оксидов для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  с использованием данных по стандартным энтальпиям образования простых оксидов, взятых из [72].

$$\Delta_{ox}H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -74.5 \pm 9.1 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Таким образом, мы впервые определили стандартную энтальпию образования для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  и энтальпию образования из оксидов.

#### 2.4.4 Определение энтальпии образования $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$

Термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  представлен в табл. 16.

Т а б л и ц а 16

#### Реакции для определения стандартной энтальпии образования $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ при 298.15К

Реакция	$\Delta_r H^\circ_m$ , кДж	Ссылка
<b>113.</b> $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ}) + (5.7\text{HCl} + 1.05\text{KI})(\text{p-p}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{YbCl}_3 + 0.7\text{KCl} + 0.35\text{KI}_3 + 2.85\text{H}_2\text{O})(\text{p-p})$	-338.8±8.9	[112]
<b>114.</b> $\text{BaCl}_2(\text{ТВ}) + 0.7\text{CeCl}_3(\text{ТВ}) + 0.1\text{InCl}_3(\text{ТВ}) + 0.2\text{YbCl}_3(\text{ТВ}) = (\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3 + 0.2\text{YbCl}_3)(\text{p-p})$	-155.7±0.6	[112]
<b>115.</b> $2.85\text{H}_2(\text{г}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) + (\text{p-p}) = 2.85\text{H}_2\text{O}(\text{p-p})$	-814.6±0.1	[31]
<b>116.</b> $1.05\text{KI}(\text{ТВ}) + (\text{p-p}) = 1.05\text{KI}(\text{p-p})$	+21.9±0.5	[31]
<b>117.</b> $1.05\text{K}(\text{ТВ}) + 0.525\text{I}_2(\text{ТВ}) = 1.05\text{KI}(\text{ТВ})$	-345.6±0.2	[31]
<b>118.</b> $0.35\text{K}(\text{ТВ}) + 0.525\text{I}_2(\text{ТВ}) = 0.35\text{KI}_3(\text{p-p})$	-106.0±0.1	[31]
<b>119.</b> $0.7\text{KCl}(\text{ТВ}) + (\text{p-p}) = 0.7\text{KCl}(\text{p-p})$	+12.6±0.1	[31]
<b>120.</b> $0.7\text{K}(\text{г}) + 0.35\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{KCl}(\text{ТВ})$	-305.5±0.1	[31]
<b>121.</b> $2.85\text{H}_2(\text{г}) + 2.85\text{Cl}_2(\text{г}) + (\text{p-p}) = 5.7\text{HCl}(\text{p-p})$	-936.8±0.1	[31]
<b>122.</b> $\text{Ba}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{BaCl}_2(\text{ТВ})$	-855.2±1.7	[72]
<b>123.</b> $0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 1.05\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.7\text{CeCl}_3(\text{ТВ})$	-742.4±0.5	[72]
<b>124.</b> $0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.15\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.1\text{InCl}_3(\text{ТВ})$	-53.7±0.8	[72]
<b>125.</b> $0.2\text{Yb}(\text{ТВ}) + 0.3\text{Cl}_2(\text{г}) = 0.2\text{YbCl}_3(\text{ТВ})$	-192.2±0.6	[72]
<b>126.</b> $\text{Ba}(\text{ТВ}) + 0.1\text{In}(\text{ТВ}) + 0.2\text{Yb}(\text{ТВ}) + 0.7\text{Ce}(\text{ТВ}) + 1.425\text{O}_2(\text{г}) = \text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}(\text{ТВ})$	-1613.3±9.2	[112]

Мы измерили энтальпию растворения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  в 1М НСl с добавлением 0.1М KI при 298.15К, получили следующую величину:

$\Delta_{sol}H^\circ(298.15\text{K}) = -338.8 \pm 8.9$  кДж моль<sup>-1</sup> [112]. Значение рассчитывали из шести параллельных калориметрических опытов. Погрешность вычисляли для 95% доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Для расчета стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  необходима энтальпия растворения, а также литературные данные по энтальпиям растворения и образования соединений  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2\text{I}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$  и других соединений, представленных в табл. 16.

Искомое значение стандартной энтальпии образования  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  по уравнениям из табл. 16 вычисляли следующим образом:

$$\Delta_r H^\circ_{126} = -\Delta_r H^\circ_{113} + \Delta_r H^\circ_{114} + \Delta_r H^\circ_{115} - \Delta_r H^\circ_{116} - \Delta_r H^\circ_{117} + \Delta_r H^\circ_{118} + \Delta_{rl} H^\circ_{119} + \Delta_r H^\circ_{120} - \Delta_r H^\circ_{121} + \Delta_r H^\circ_{122} + \Delta_r H^\circ_{123} + \Delta_r H^\circ_{124} + \Delta_r H^\circ_{125},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -1613.3 \pm 9.2 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

В этом случае мы не построили альтернативный цикл, поскольку оксид иттербия не растворяется в соляной кислоте.

Далее рассчитали энтальпию образования из простых оксидов для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  применяя данные по стандартным энтальпиям образования простых оксидов, взятых из [72].

$$\Delta_{ox} H^\circ(\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}, 298.15\text{K}) = -70.4 \pm 9.3 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Таким образом, мы впервые определили стандартную энтальпию образования для соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  и энтальпию образования из оксидов.

#### 2.4.5 Обобщение по соединениям $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ )

В результате проведенных исследований, мы впервые определили энтальпии растворения цератов бария, замещенных оксидами индия, неодима, гадолиния, иттербия (табл. 17).

На основании энтальпий растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) и существующих данных мы рассчитали стандартные энтальпии образования соединений:  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). Стандартные энтальпии образования цератов бария, замещенных оксидами неодима, гадоли-

ния, иттербия и индия, мы определили впервые. Стандартные энтальпии образования соединений приведены в табл. 17.

Далее, с использованием энтальпий образования бинарных соединений ( $\text{BaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), взятых из справочника [72], мы рассчитали энтальпии образования из простых оксидов. Значения приведены в табл. 17.

Величины  $\Delta_{ox}H^\circ(298.15\text{K})$  для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) являются отрицательными. Следовательно, можно сделать вывод, что соединения  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) термодинамически устойчивые по отношению к распаду на простые оксиды. Для определения направления протекания реакций, как правило, используют энергии Гиббса. Однако, как известно [84-90], энтропии сложных оксидов близки к энтропиям суммы простых оксидов. Отсюда, энергия Гиббса реакции образования соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  из простых оксидов будет близка к энтальпии образования из простых оксидов.

Сводная таблица полученных нами экспериментальных данных для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ ,  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  представлена ниже.

Т а б л и ц а 17

Экспериментальные данные для соединений  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In},\text{R})_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ );

Соединение	$\Delta_{sol}H^\circ(298.15\text{K}),$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_fH^\circ(298.15\text{K}),$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{ox}H^\circ(298.15\text{K}),$ кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	-354.2±3.2	-1608±10	-70±10
$\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	-331.6±8.8	-1615.8±9.0	-74.5±9.1
$\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{2.85}$	-338.8±8.9	-1613.3±9.2	-70.4±9.3

Примечание:  $\Delta_{sol}H^\circ$  – энтальпии растворения,  $\Delta_fH^\circ$  – стандартные энтальпии образования,  $\Delta_{ox}H^\circ$  – энтальпии образования из простых оксидов

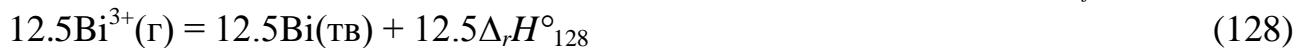
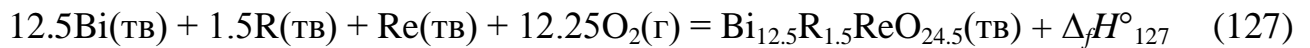
**ГЛАВА 3. РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ РЕШЕТКИ.  
КОРРЕЛЯЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
И РАДИУСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**3.1 Цикл Борна-Габера для расчета энтальпий решетки  
и энтальпии решетки соединений**

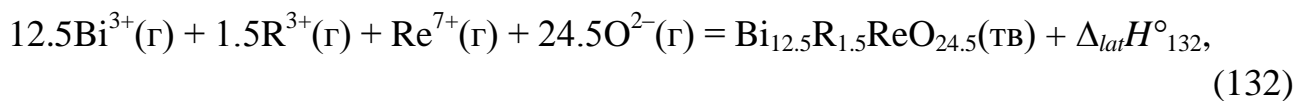
**$\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Gd, Dy, Sm)**

В настоящей 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 энергий решетки со структурными параметрами.

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



На основе реакций (127)-(131) рассчитали энтальпии решетки ( $\Delta_{lat}H$ ) соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy):



здесь:  $\Delta_{lat}H^\circ_{132} = \Delta_f H^\circ_{127} + 12.5\Delta_r H^\circ_{128} + 1.5\Delta_r H^\circ_{129} + \Delta_r H^\circ_{130} + 24.5\Delta_r H^\circ_{131}$

Значения, использованные для расчета, представлены в табл. 18 [62].

Рассчитанные с использованием вышеприведенного цикла Борна-Габера энтальпии решеток для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy) приведены в табл. 19.

Погрешность расчета составляет около 40-50 кДж моль<sup>-1</sup>.

Можно увидеть, что с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине.

Энтальпии образования ионов ( $\Delta_f H^\circ$ )

Ион	$\Delta_f H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
<b>Bi<sup>3+</sup></b>	4994
<b>Re<sup>7+</sup></b>	28088
<b>La<sup>3+</sup></b>	3885
<b>Nd<sup>3+</sup></b>	4028
<b>Sm<sup>3+</sup></b>	4075
<b>Gd<sup>3+</sup></b>	4079
<b>Dy<sup>3+</sup></b>	4192

Примечание:  $A_{(ТВ)} = A_{(г)}^{n+}$

Энтальпии решеток ( $\Delta_{lat} H^\circ$ ) для соединений  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy)

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

Мы измеряли стандартные энтальпии образования и рассчитывали энтальпии решеток для соединений с общей формулой  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  (R = La, Nd, Sm, Gd, Dy). Структура всех этих соединений — кубическая, с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Только редкоземельный элемент меняется в соединениях. Таким образом, целесообразно построить зависимость энтальпии решетки от радиуса редкоземельного элемента. Величины ионных радиусов редкоземельных элементов брали из работы [49]. Зависимость энтальпии решетки от ионного радиуса РЗЭ представлена на рис. 43.

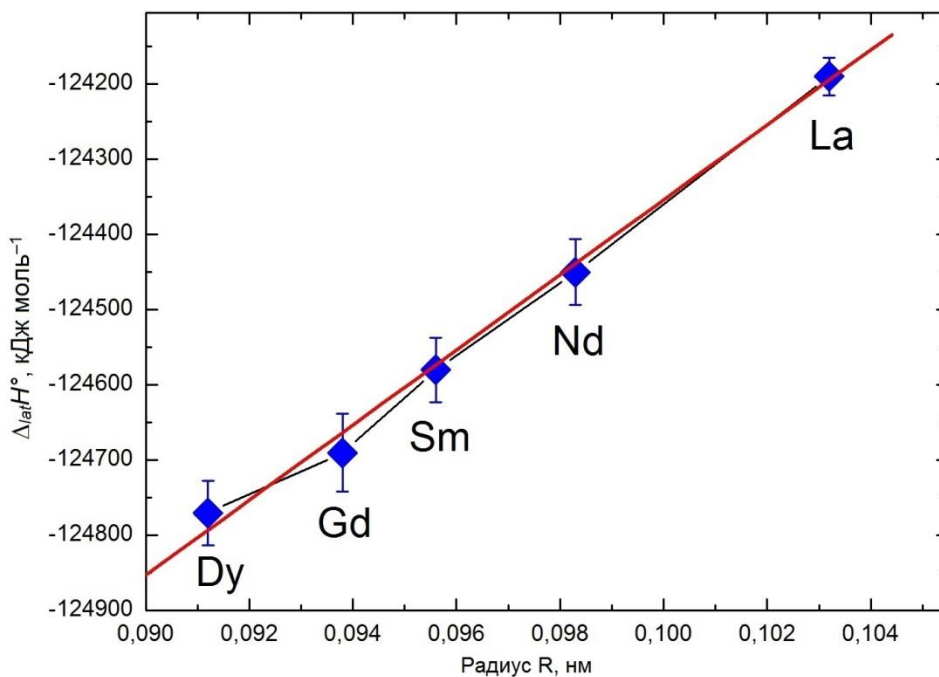
Наблюдаемая зависимость близка к линейной. Используя метод наименьших квадратов, мы нашли следующее выражение для зависимости  $\Delta_{lat} H^\circ$  от  $r_R$ :  

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

Для объяснения характера полученной зависимости, рассматривали формулу Капустинского [113], которая связывает энергию решетки с радиусами катионов и анионов. В работе [114] мы рассчитывали энтальпию решетки соединения  $Bi_{2.67}Er_{0.33}CoO_{5.83}$  ( $\Delta_{lat} H^\circ = -26280$  кДж моль<sup>-1</sup>), используя цикл Борна-

Габера, и сравнивали полученное значение с энергией решетки, оцененной с помощью формулы Капустинского. Полученные значения согласуются с ошибкой в 1%.

Формула Капустинского используется для расчета энергии решетки ионных кристаллов, она подходит для расчета различных типов решеток.



**Рис. 43.** Зависимость энтальпии решетки ( $\Delta_{lat}H^\circ$ ) от ионного радиуса редкоземельного элемента ( $r$ ) для соединений  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ )

Согласно формуле Капустинского [113], энергию решетки можно вычислять по следующей формуле, которая связывает энергию решетки с радиусами катиона и аниона, предполагая, что связь ионная.

$$U = 1070.9 \frac{m Z_k Z_a}{r_k + r_a} \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)}, \quad (133)$$

здесь:  $U$  – энергия решетки;  $Z_k$  – заряд катиона;  $Z_a$  – заряд аниона;  $r_k$  и  $r_a$  – радиусы катионов и анионов,  $m$  – число ионов в формуле.

После некоторых математических преобразований (см. нашу работу [115]) для соединений с общей формулой  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  можно получить следующее выражение для энергии решетки:

$$U = A + B \times r_R, \quad (134)$$

здесь:  $r_R$  – радиус редкоземельного элемента.

Преобразования формулы (133) в формулу (134) сводилось к следующему. При малом значении аргумента ( $x$  много меньше единицы), функцию можно разложить в ряд Тейлора, к примеру:

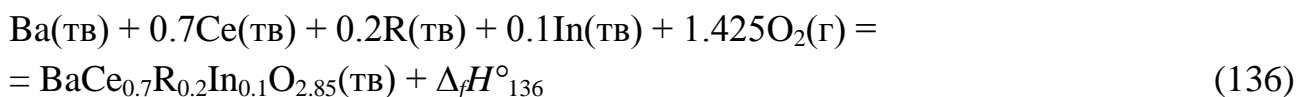
$$\frac{1}{1-x} = 1 + x. \quad (135)$$

В радиусе катиона ( $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ) процент редкоземельного элемента составляет 10%. В таком случае, можно применить формулу (135) и получить формулу (134) из формулы (133).

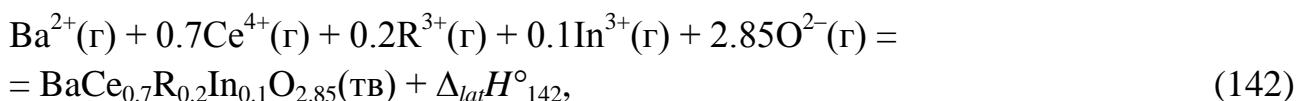
Таким образом, для соединений общей формулы  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ , близкую к линейной экспериментальную зависимость энтальпии решетки от радиуса редкоземельного элемента можно объяснить модифицированным вариантом формулы Капустинского:  $U = A + B \times r_R$ .

### 3.1 Цикл Борна-Габера для расчета энтальпий решетки и энтальпии решетки соединений $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ )

В настоящем подразделе на основе определенных нами данных по стандартным энтальпиям образования соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) рассчитали энтальпии решеток этих соединений. Для расчета использовали циклы Борна-Габера. Схема расчета представлена ниже:



На основе реакций (136)-(141) рассчитали энтальпии решетки:



где:

$$\Delta_{lat} H^\circ_{142} = \Delta_f H^\circ_{136} + \Delta_r H^\circ_{137} + 0.7\Delta_r H^\circ_{138} + 0.2\Delta_r H^\circ_{139} + 0.1\Delta_r H^\circ_{140} + 2.85\Delta_r H^\circ_{141}$$



### 3.2 Энтальпии решетки соединений $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) и корреляции с радиусами редкоземельных элементов

В настоящем подразделе на основании полученных нами данных по стандартным энтальпиям образования, а также данным по энергиям ионизации, рассчитаны энтальпии решеток соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ). Значения, использованные для расчета, представлены в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Энтальпии образования ионов ( $\Delta_f H^\circ$ )

Ионы	$\Delta_f H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{Ba}^{2+}$	1653
$\text{Ce}^{4+}$	7463
$\text{Nd}^{3+}$	4028
$\text{Gd}^{3+}$	4079
$\text{Yb}^{3+}$	4389
$\text{In}^{3+}$	5317
$\text{O}^{2-}$	906

Примечание:  $A_{(\text{ТВ})} = A_{(\text{г})}^{n+}$

Значения энтальпий решеток соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) приведены в табл. 21.

Т а б л и ц а 21

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

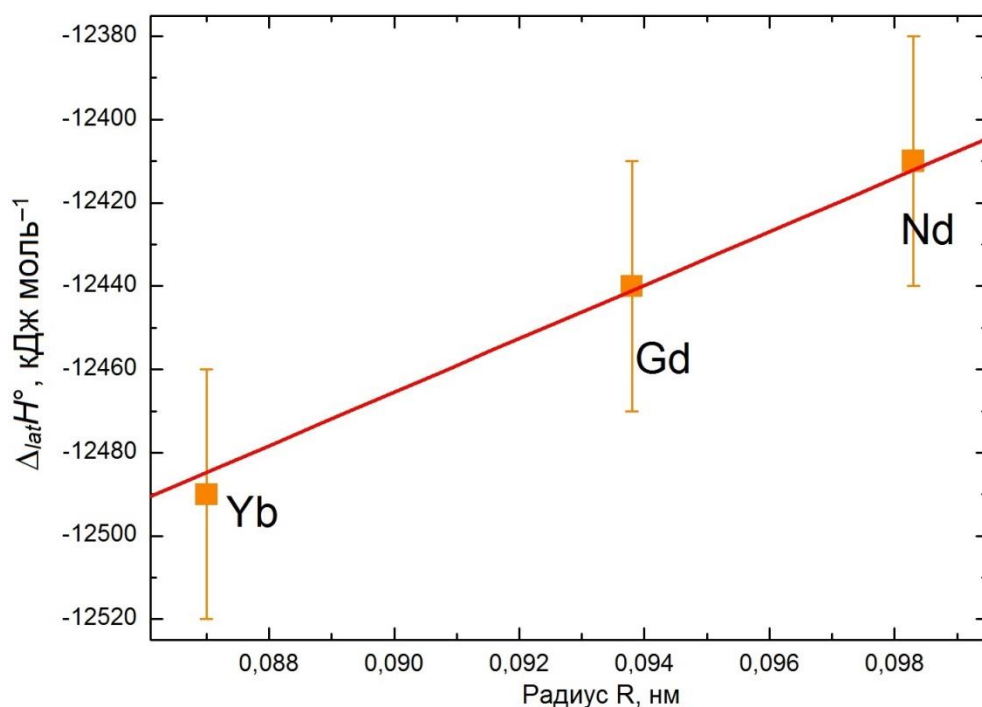
Соединение	$\Delta_{\text{lat}} H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.8}$	-12410
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.8}$	-12440
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.8}$	-12490

Погрешность расчета составляет около 20 кДж моль<sup>-1</sup>.

Можно заметить, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента энтальпия решетки увеличивается по абсолютной величине.

Структура всех соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) — орторомбическая. Мы построили зависимость энтальпии решетки от радиуса редкоземельного элемента. Величины ионных радиусов редкоземельных элементов

брали из работы [49]. Зависимость энтальпии решетки от ионного радиуса РЗЭ представлена на рис. 44.



**Рис. 44.** Зависимость энтальпии решетки ( $\Delta_{lat}H^\circ$ ) от ионного радиуса РЗЭ ( $r$ ) для соединений  $BaCe_{0.7}R_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  ( $R = Nd, Gd, Yb$ )

Обнаруженная зависимость близка к линейной. Используя метод наименьших квадратов, мы нашли следующее выражение для зависимости  $\Delta_{lat}H^\circ$  от  $r_R$ :  $\Delta_{lat}H^\circ = -13060 + 6640r_R$ .

Для объяснения линейного характера зависимости энтальпии решетки от ионного радиуса РЗЭ для соединений  $BaCe_{0.7}R_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  мы использовали модифицированную формулу Капустинского, представленную выше:

$$U = A + B \times r_R.$$

Таким образом, экспериментально полученную зависимость (близкую к линейной) энтальпии решетки для соединений  $BaCe_{0.7}R_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  от радиуса редкоземельного элемента можно объяснить, используя модифицированную формулу Капустинского.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты настоящей работы можно сказать следующее. Основные цели работы заключались в экспериментальном изучении 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 исследовании корреляций термодинамических свойств с радиусами редкоземельных элементов. Для достижения поставленных целей:

– разработали методики 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;

– провели систематическое экспериментальное исследование термодинамических 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;

– получили набор термодинамических данных, необходимый для оптимизации и прогнозирования условий синтеза соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов;

– рассчитали энтальпии решеток и нашли корреляции с радиусами редкоземельных элементов.

Экспериментальная часть работы состоит из нескольких частей.

В первой части проведено определение энтальпий образования сложных оксидов на основе висмута и редкоземельных элементов общей формулы  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ). Для определения стандартных энтальпий образования разработали термодинамический цикл, в котором энтальпии растворения оксидов висмута, рения и редкоземельных элементов сравнивались с энтальпиями растворения исследуемых соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . В качестве растворителя использовали 2М соляную кислоту. Калориметрические эксперименты проводили при температуре 298.15К.

Такой термодинамический цикл позволял получить энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ) из простых оксидов. Далее с использованием опорных величин рассчитали стандартные энтальпии растворения соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ . Затем рассчитали энтальпии образования

из простых оксидов ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ ). После чего построили зависимости стандартных энтальпий образования и энтальпий образования из оксидов от параметра решетки и от радиуса редкоземельного элемента. Как оказалось, зависимости стандартных энтальпий образования от параметра решетки и от радиуса редкоземельного элемента являются линейными, а зависимости энтальпий образования из оксидов имеют параболическую зависимость.

Вторая часть экспериментальной работы посвящена определению термодинамических характеристик соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). Разработанный термодинамический цикл построили таким образом, что энтальпии растворения соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) сравнивались с энтальпиями растворения смесей:  $\text{BaCl}_2 + 0.7\text{CeCl}_3 + 0.2\text{RCl}_3 + 0.1\text{InCl}_3$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). На основании полученных экспериментальных данных, с использованием литературных величин, рассчитали стандартные энтальпии образования соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) и энтальпии образования из оксидов.

Таким образом, получили совокупность стандартных энтальпий образования для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). Данные были занесены в разработанный в лаборатории термодинамики неорганических материалов ИХ СО РАН Банк Данных по Свойствам Материалов Электронной Техники (БНД СМЭТ). Они могут быть использованы для расчета термодинамики реакций с участием исследуемых соединений, для оптимизации процессов синтеза указанных соединений и др.

В третьей части работы рассчитали энтальпии решеток соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ),  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) и обнаружили корреляции энтальпий решеток со структурными параметрами. Основываясь на определенных нами данных по энтальпиям образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) рассчитали энтальпии решеток этих соединений. Для расчета использовали циклы Борна-Габера.

Как можно видеть, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента энтальпия решеток увеличивается по абсолютной величине для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ), а также для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ). Получили количественные зависимости энтальпий решеток от радиуса РЗЭ для обоих классов соединений.

Для объяснения полученных линейных зависимостей энтальпий решеток для соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ), а также для соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) мы привлекли модифицированную формулу Капустинского.

Данная работа вносит заметный вклад в термодинамику смешанных оксидов на основе висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов.

В дальнейшем полученные результаты будут 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheetham A.K., Rae Smith A.R. A Combined X-ray and Neutron Diffraction Study of  $\text{Bi}_3\text{ReO}_8$ ; a New Structure Type Based on Fluorite // *Acta Crystallogr. Sec. A.: Found. Crystallogr.* – 1985. – V. 41. – P. 225-230.
2. Rae Smith A.R., Cheetham A.K. The Preparation and Crystal Structures of  $\text{BiReO}_4$  and  $\text{BiRe}_2\text{O}_6$  // *J. Solid State Chem.* – 1979. – V. 30. – P. 345-352.
3. Punn R., Feteira A.M., Sinclair D.C., Greaves C. Enhanced Oxide Ion Conductivity in Stabilized  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128 – № 48.– P. 15386-15387.
4. Hervoche C.H., Greaves C. Crystal structure and oxide ion conductivity in cubic (disordered) and tetragonal (ordered) phases of  $\text{Bi}_{25}\text{Ln}_3\text{Re}_2\text{O}_{49}$  (Ln = La, Pr) // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 6759-6763.
5. Hervoche C.H., Greaves C. Variable temperature neutron diffraction study of crystal structure and transport pathways in oxide ion conductors  $\text{Bi}_{12.5}\text{Ln}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  (Ln = Lu, Er) // *Solid State Ionics.* – 2014. – V. 254. – P. 1-5.
6. Crumpton T.E., Mosselmanns J.F.W., Greaves C. Structure and oxide ion conductivity in  $\text{Bi}_{28}\text{Re}_2\text{O}_{49}$ , a new bismuth rhenium oxide containing tetrahedral and octahedral Re (VII) // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V.15. – P. 164-167.
7. Thompson M., Greaves C. The structure and ionic conductivity of the fluorite-related isostructural materials  $\text{Bi}_{20}\text{Ca}_7\text{NdO}_{39.5}$ ,  $\text{Bi}_{10.75}\text{Ca}_{4.375}\text{GaO}_{22}$  and quenched  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  // *Solid State Ionics.* – 2010. – V. 181. – P. 1674-1679.
8. Thompson M., Herranz T., Santos B., Marco J., Berry F., Greaves C. The ionic conductivity and local environment of cations in  $\text{Bi}_9\text{ReO}_{17}$  // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 1985-1991.
9. Punn R., Gameson I., Frank B., Greaves C. The local environment of cations in  $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – Vol. 69. – P. 2687-2690.
10. Matskevich N.I., Wolf T. A. The enthalpies of formation of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$  (RE = Eu, Tb, Gd) // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – V. 42. – P. 225-228.
11. Saha R., Babu R., Nagarajan K., Mathews C.K. Thermodynamics properties of compounds of alkaline earth elements with other fission products // *Thermochim. Acta.* – 1987. – V. 120. – P. 29-39.

12. Matskevich N.I., Wolf Th., Matskevich M.Yu., Chupakhina T.I. Preparation, Stability and Thermodynamic Properties of Nd- and Lu-Doped BaCeO<sub>3</sub> Proton-Conducting Ceramics // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – V. 11. – P. 1477-1482.
13. Choi S.M., Lee J.-H., Choi M.-B., Hong J., Yoon K. J., Kim B.-K., Lee H.-W., Lee J.-H. Determination of Electronic and Ionic Partial Conductivities of BaCeO<sub>3</sub> with Yb and In Doping // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162(7). – P. F789-F795.
14. Hsu K.-T., Ren Y.-J., Chen H.-W., Tsai P.-H., Jang J. S.-C., Hsi C.-S., Lin J.-C., Chang J.-K., Lee S.-W., Hung I-M. Evolution of the sintering ability, microstructure, and cell performance of Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8-x-y</sub>Zr<sub>y</sub>In<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.05, 0.1 y = 0, 0.1) proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cell // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2015. – V. 123(4). – P. 193-198.
15. Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E., Demin A., Podias A., Tsiakaras P. BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application // *Prog. Mater Sci.* – 2014. – V. 60. – P. 72-129.
16. Løken A., Bjørheim T.S., Haugrud R. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting BaCe<sub>0.9</sub>X<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (X = Sc, Ga, Y, In, Gd and Er) // *J. Mater. Chem.* – 2015. – V. 3. – P. 23289-23298.
17. Kumar A.S., Balaji R., Jayakumar S., Pradeep C. Microwave Assisted Sintering of Gadolinium Doped Barium Cerate Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 182. – P. 520–525.
18. Zhang C., Zhao H. Influence of In content on the electrical conduction behavior of Sm- and In-co-doped proton conductor BaCe<sub>0.80-x</sub>Sm<sub>0.20</sub>In<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 206. – P. 17-21.
19. Li L., Zhong Q., Bu Yu., Song Ya. Improvement of BaCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>-based IT-SOFC by optimizing spin-coated process of cathode and sintering temperature // *Ionics.* – 2015. – V. 21. – P. 817-822.
20. Zhao F., Chen F. Performance of solid oxide fuel cells based on proton-conducting BaCe<sub>0.7</sub>In<sub>0.3-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35. – P. 11194-11199.



21. Medvedev D.A., Gorbova E.V., Demin A.K., Tsiakaras P. Conductivity of Gd-doped BaCeO<sub>3</sub> protonic conductor in H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – O<sub>2</sub> atmospheres // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 21547-21552.
22. Bi L., Zhang Sh., Zhang L., Tao Z., Wang H., Liu W. Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 2421-2425.
23. Zhao F., Liu Q., Wang S. W., Brinkman K., Chen F.L. Synthesis and characterization of BaIn<sub>0.3-x</sub>Y<sub>x</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) proton // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 4258-4263.
24. Xu J.H., Han W., Ding H., Chen W.J., Xiang J. Synthesis, Electrical Properties and Chemical Stability of BaCe<sub>0.7</sub>In<sub>0.3-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> // *Mater. Sci. Forum*. – 2016. – V. 848. – P. 401-410.
25. Tong J., Clark D., Bernau L., Subramanian A., O'Hayre R. Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method // *Solid State Ionics*. – 2010. – V. 181. – P. 1486-1498.
26. Battle P.D., Catlow C.R.A., Drennan J., Murray A.D. The structural properties of the oxygen conducting δ phase of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Physics C: Solid State Physics*. – 1983. – V. 16. – P. 561-566.
27. Boyapati S., Wachsman E.D., Chakoumakos B.C. Neutron diffraction study of occupancy and positional order of oxygen ions in phase stabilized cubic bismuth oxides // *Solid State Ionics* – 2001. – V. 138. – P. 293.
28. Bhide S.V., Virkar A.V. Stability of BaCeO<sub>3</sub>-Based Proton Conductors in Water-Containing Atmospheres // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. – P. 2038-2044.
29. Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D., Kozlova S.G. The heat capacity and thermodynamic functions of Bi<sub>12.5</sub>Lu<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> in the temperature range of 175-550 K // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – V. 124. – P. 1745-1748.
30. Matskevich N.I., Wolf Th. Thermodynamic functions of bismuth perhenate doped by neodymium and indium // *J. Chem. Thermodyn.* – 2016. – V. 101. – P. 31-34.

31. Cordfunke E.H.P., Booij A.C., Huntelaar M.E. The thermochemical properties of  $\text{BaCeO}_3(\text{s})$  and  $\text{SrCeO}_3(\text{s})$  from  $T = (5 \text{ to } 1500) \text{ K}$  // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998. – V. 30. – P. 437-447.
32. Morss L., Menzi N. *The Rare Earths in Modern Science and Technology* / J. McCarthy. New York.: Springer. – 1982. – 610p.
33. Goudiakas J., Haire R.G., Fuger J. Thermodynamics of lanthanide and actinide perovskite-type oxides IV. Molar enthalpies of formation of  $\text{MM}'\text{O}_3$  ( $M = \text{Ba}$  or  $\text{Sr}$ ,  $M' = \text{Ce}$ ,  $\text{Tb}$ , or  $\text{Am}$ ) compounds // *J. Chem. Thermodyn.* – 1996. – V. 22. – P. 57-587.
34. Levitskii V.A., Sorokina S.L., Skolis Yu.Ya., Kovba M.L. Phase relationships and thermodynamic parameters in the  $\text{BaO-CeO}_2$  system for 0-50 mol.%  $\text{BaO}$  // *Inorg. Mater.* – 1986. – V. 12. – P. 1190-1193.
35. Gopalan S., Virkar A.V. Thermodynamic stabilities of  $\text{SrCeO}_3$  and  $\text{BaCeO}_3$  using a molten salt method and galvanic cells // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V. 140. – P. 1060-1065.
36. Matsui T. Thermodynamic properties of ternary barium oxides // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V. 253. – P. 155-165.
37. Scholten M.J., Schoonman J., Van Miltenburg J.C., Cordfunke E.H.P. The thermodynamic properties of  $\text{BaCeO}_3$  at temperature from 5 to 940 K // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V. 268. – P. 161-168.
38. Saha R., Babu R., Nagarajan K., Mathews C.K. Thermodynamic properties of compounds of alkaline earth elements with other fission products // *Thermochim. Acta.* – 1987. – V. 120. – P. 29-39.
39. Matskevich N.I., Wolf Th., Le Tacon M., Adelman P., Stankus S.V., Samoshkin D.A., Tkachev E.N. Heat capacity on data of DSC calorimetry and thermodynamic functions of barium cerate doped by holmium and indium oxides in the temperature range of 200 – 700 K // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2017. – V. 130. – P. 1125-1131.
40. Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D.P., Kozlova S.G., Gelfond N.V., Vyazovkin I.V., Chernov A.A. Heat capacity by differential scanning calorimetry and

- thermodynamic functions of  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  in the temperature range of 166-790 K // *J. Therm. Anal. Calorim.* (в печати).
41. Egorov V.M., Baikov Y.M., Kartenko N.F., Melekh B.T., Filin Y.N. Calorimetric investigation of phase transitions in perovskite  $\text{BaCeO}_3$  // *Russ. J. Solid State Phys.* – 1998. – V. 40. – P. 2109-2112.
  42. Melekh B.T., Egorov V.M., Baikov Y.M., Kartenko N.F., Filin Y.N., Kompan M.F., Venus G.B., Kulik V.B. Structure, phase transitions and optical properties of pure and rare earth doped  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  prepared by inductive melting // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 97. – P. 465.
  43. Брызгалова А.Н., Мацкевич Н.И., Мацкевич М.Ю., Бобко В.Д., Золотова Е.С., Greaves C. 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.
  44. Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Greaves C., Hervoches C.H. 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.
  45. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf T., 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.
  46. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf T., Greaves C. Preparation, ionic conductivity and thermochemistry of new  $\text{Bi}_{12.5}\text{Lu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  phase // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 582. – P. 253-256.
  47. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Zolotova E.S., Matskevich M.Y., Bespyatov M.A., Wolf T., 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.
  48. Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf T., 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.
  49. 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.

50. Matskevich M.Yu., Matskevich N.I., Wolf Th., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Anyfrieва O.I., Vyazovkin I.V. Formation enthalpy of  $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  // *Cond. Mat. Mtrl. Sci.* – 2012. – URL: <http://arxiv.org/abs/1212.0344> (дата обращения: 10.10.2018).
51. 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.
52. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Semerikova A.N., Anyfrieва O.I. Enthalpy of formation of (In, Gd)-doped barium cerate // *Thermochim. Acta.* – 2015. – V. 615. – P. 68-71.
53. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия / М.: МГУ. – 1964. – 302с.
54. Олейник Б.Н. Точная калориметрия / М.: Изд-во стандартов. – 1973. – 208с.
55. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Urusov I.V., Zuev A.Yu. Thermodynamics of formation of double perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$  (M = Fe, Mn; x = 0, 0.2) // *Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 519. – P. 12-15.
56. Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Tsvetkova N.S., Sereda V.V., Kiselev E.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (RE = Gd, Pr) // *Thermochim. Acta.* – 2014. – V. 578. – P. 28-32.
57. Ivanov I.L., Steparuk A.S., Bolyachkina M.S., Tsvetkov D.S., Safronov A.P., Zuev A.Yu. Thermodynamics of formation of hybrid perovskite-type methylammonium lead halides // *J. Chem. Thermodyn.* – 2018. – V.116. – P.253-258.
58. Tiflova L.A., Kovba M.L., Monaenkova A.S. Thermochemical properties of  $\text{Ln}_2\text{BaCoO}_5$  (Ln = Nd, Gd, Dy, Ho) // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2015. – V. 89.– № 4. – P. 604-607.
59. Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Kovba M.L., Monaenkova A.S., Popova A.A. Thermochemical characteristics of nonstoichiometric  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ . II. Thermal transformations // *Physica C.* – 1993. – V. 218. – P. 137-140.

60. Monayenkova A.S., Popova A.A., Kuzmenko V.V., Karpinski J., Conder K. Enthalpy of formation of  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14.916}$  // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998. – V. 30. – P. 81-88.
61. Akimbekov Z., Wu D., Brozek C., Dinca M., Navrotsky A. Thermodynamics of Solvent Interaction with the Metal – Organic Framework MOF-5 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 18. – P. 1158-1162.
62. Akimbekov Z., Katsenis A.D., Nagabhushana G.P., Ayoub G., Arhangel'skis M., Morris A.J., Frišćić T., Navrotsky A. Experimental and Theoretical Evaluation of the Stability of True MOF Polymorphs Explains Their Mechanochemical Interconversions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 7952-7957.
63. Zhang L., Shelyug A., Navrotsky A. Thermochemistry of  $\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$  and  $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$  fluorite solid solutions // *J. Chem. Thermodyn.* – 2017. – V. 114. – P. 48-54.
64. Матизен Э.В. Диффузия и равновесные термодинамические свойства вблизи критических точек: дис.: ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 1979.
65. Matskevich N.I. Enthalpy of formation of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}(\text{s})$  // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2007. – V. 90. – P. 955-958.
66. Zelenina L.N., Chusova T.P., Matskevich N.I., Naumov V.N. Stenin Y.G., Krabbes G. Thermodynamic properties of  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  compounds and their application for optimizing the synthesis of superconducting materials // *Eur. J. Inorgan. Chem.* – 2009. – V. 8. – P. 1096-1102.
67. Matskevich N.I., Wolf Th. The enthalpy of formation of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-\delta}$  (RE = Eu, Tb, Gd) // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – V. 42. – P. 225-228.
68. Matskevich N.I., Wolf Th., Chupakhina T.I. Thermodynamic properties and stability of In-doped  $\text{SrCeO}_3$  proton-conducting ceramics // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 1. – P. 150-153.
69. Matskevich N.I., Wolf Th. Calorimetric investigation of new  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 538. – P. 45-47.
70. Kon'kova T.S., Matyushin Yu.N., Miroshnichenko E.A., Vorob'ev A.B. The Thermochemical Properties of Transition Metal Complex Salts with 1,5-Diaminotetrazole // *Russ. J. Phys. Chem. B.* – 2009. – V. 3. – P. 987-989.

71. Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Воробьев А.Б., Лебедев Ю.А. Изучение условий использования КСl в качестве стандартного вещества в реакционной калориметрии // X Всесоюзная конференция по проблемам калориметрии и химической термодинамики: Тез. докл. – Черногоровка, 1984. – С. 601-603.
72. Глушко В.П. Термохимические константы веществ // М.: ВИНТИ. – Р. 1965–1982. – I.1-10 – 6554с.
73. Gunter C., Pfestorf R., Rother M., Seidel J., Zimmermann R., Wolf G., Schröder V. An interlaboratory test for certification of potassium chloride as a certified reference material (CRM) for solution calorimetry // J. Therm. Anal. Calorim. – 1988. – V. 33 – P. 359.
74. Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorn R.J. Thermochemistry of rare-earth-metal-alkaline-earth-metal-copper oxide superconductors // Inorg. Chem. – 1988. – V. 27. – P. 2106-2110.
75. L.R., Fuger J., Jenkins H.D. Thermodynamics of actinide perovskite-type oxides. I. Enthalpy of formation of  $Ba_2MgUO_6$  and  $Ba_2MgNpO_6$  // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – V. 14. – P. 377-384.
76. Monaenkova A.S., Popova A.A., Tiflova L.A., Kovba M.L. The enthalpies of formation of  $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  substitution solid solutions // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 84. – № 7. – P. 1085-1088.
77. Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Kovba M.L., Monaenkova A.S., Popova A.A. Thermochemical characteristics of nonstoichiometric  $Ba_2Cu_3O_5$ . II. Thermal transformations // Physica C. – 1993. – V. 218. – P. 137-140.
78. Tiflova L.A., Kovba M.L., Monaenkova A.S. Thermochemical Properties of  $Ln_2BaCoO_5$  ( $Ln = Nd, Gd, Dy, Ho$ ) // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 89. – P. 604-607.
79. Monaenkova A.S., Popova A.A., Kuzmenko V.V., Karpinski J., Conder K. Enthalpy of formation of  $Y_2Ba_4Cu_7O_{14.916}$  // J. Chem. Thermodyn. – 1998. – V. 30. – P. 81-86.
80. Efremova M.M., Popova A.A., Monayenkova A.S., Tiphlova L.A., Kovba M.L., Dobrokhotova G.V., Ogorodova L.P. Thermochemistry of  $Nd_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_2O_z$  ( $x = 0, 0.1$ ) // J. Alloys Comp. – 2008. – V. 452. – P. 99-101.

81. Gens R., Fuger J., Morss L.R., Williams C.W. Thermodynamics of actinide perovskite-type oxides III. Molar enthalpies of formation of  $Ba_2MAnO_6$  ( $M = Mg, Ca, \text{ or } Sr; An = U, Np, \text{ or } Pu$ ) and of  $M_3PuO_6$  ( $M = Ba \text{ or } Sr$ ) // J. Chem. Thermodyn. – 1985. – V. 17. – P. 561-573.
82. Gramsch S.A., Morss L.R. Standard molar enthalpies of formation of  $PrO_2$  and  $SrPrO_3$ : the unusual thermodynamic stability of  $APrO_3$  ( $A = Sr, Ba$ ) // J. Chem. Thermodyn. – 1995. – V. 27. – P. 551-560.
83. Morss L.R., Fuger J., Jenkins H.D.B. Thermodynamics of actinide perovskite-type oxides I. Enthalpy of formation of  $Ba_2MgUO_6$  and  $Ba_2MgNpO_6$  // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – V. 14. – P. 377-384.
84. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И., Стенин Ю.Г. Новое определение энтальпии трииодида и моноиодида индия. Массивный бомбовый калориметр // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. – 1987. – Т. 2. – С. 3-8.
85. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Тепловой эквивалент калориметров с автоматически управляемой адиабатической оболочкой // Ж. Физ. Химии. – 1988. – Т. 62. – С. 3180-3185.
86. Матюшин Ю.Н., Конькова Т.С., Воробьев А.Б. Современный калориметр сжигания // XI Всесоюзн. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. – Новосибирск. – 1986. – Т.2. – С.197-198.
87. Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Попова А.А., Барковский Н.В. Стандартная энтальпия образования моноклинного  $BaBiO_3$  // Ж. Физ. Химии. – 2000. – Т. 74. – С. 1331-1333.
88. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. The enthalpies of formation of lanthanide compounds III.  $Ln_2O_3$  (cr) // Thermochim. Acta. – 2001. – V. 375. – P. 65-79.
89. Gvelesiani G.G., Yashvili T.S. Standard heats of formation of lanthanum and samarium sesquioxides // Zh. Neorg. Khim. – 1967. – V. 12. – P. 3233.
90. Попова А.А., Монаенкова А.С. Стандартная энтальпия образования оксида неодима гексагональной структуры // ЖФХ. – 1989. – V. 63. – P. 2340.
91. Baker F.B., Fitzgibbon G.C., Pavone D., Holley C.E. Jr., Hansen L.D., Lewis E.A. Enthalpies of formation of  $Sm_2O_3$  (monoclinic) and  $Sm_2O_3$  (cubic) // J. Chem. Thermodyn. – 1972. – V. 4. – P. 621.

92. Yashvili T.S., Gvelesiani G.G Standard enthalpies of formation of europium, gadolinium, and neodymium sesquioxides // Russ. J. Phys. Chem. – 1971. – V. 45. – P. 551.
93. Huber E.J., Fitzgibbon G.C., Holley C.E. Enthalpy of formation of dysprosium sesquioxide // J. Chem. Thermodyn. – 1971. – V. 3. – P. 643-648.
94. Mrovec M., Leitner J., Nevřiva M., Sedmidubský D., Stejskal J. Thermochemical properties of  $\text{MeCuO}_2$  and  $\text{Me}_2\text{CuO}_3$  (Me = Ca, Sr, Ba) mixed oxides // Thermochim. Acta. – 1998. – V. 318. – P. 63-70.
95. Lencka M., Riman R. Estimation of thermochemical properties for ceramic oxides: a focus on  $\text{PbZrO}_3$  // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 256. – P. 193-203.
96. Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G., Samoilov P.P. Heat capacities and thermodynamic functions of  $\text{BaCuO}_2$  in the temperature range 8–305 K // Thermochim. Acta. – 1996. – V. 278. – P. 1-8.
97. Matskevich N.I., Minenkov Yu.F., Berezovskii G.A. Calorimetric study and stability of Y202 phase in the Y–Ba–Cu–O system // J. Therm. Anal. Calorim. – 2015. – V. 121. – P. 711-776.
98. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н. Теплоёмкость и термодинамические свойства  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в интервале 14–300 К // ЖФХ. – 1993. – Т.67. – Н. 8. – С.1731-1733.
99. Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Киселева И.А., Шурига Т.Н. Термодинамические свойства природного лепидолита // Геохимия. – 2007. – № 5. – С. 559-563.
100. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций // М.: Химия, 1970. – 519 с.
101. Huntelaar M.E., Cordfunke E.H.P. The standard molar enthalpies of formation of  $\text{BaO(g)}$  and  $\text{SrO(g)}$  // J. Chem. Thermodyn. – 1997. – V. 29. – P. 817-826.
102. Matskevich N.I., Wolf Th., Matskevich M.Yu., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Vyazovkin I.V. 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.
103. Matskevich N.I. Enthalpy of formation of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}(\text{s})$  // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – V. 90. – P. 955-958.



104. Чупахина Т.И., Мацкевич Н.И., Базуев Г.В., Овечкина Н.А., Галахов В.Р., Raeckers M., Neumann M. Синтез, кристаллическая и электронная структура и термодинамические характеристики твердых растворов  $\text{BaCe}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-x/2}$  // Ж. неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 7. – С. 1070-1077.
105. Matskevich N.I., Wolf Th., Chupakhina T.I. Thermodynamic properties and stability of In-doped  $\text{SrCeO}_3$  proton-conducting ceramics // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – P. 150-153.
106. Matskevich N.I., Wolf Th., Vyazovkin I.V., Adelman P. Preparation and stability of a new compound  $\text{SrCe}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$  // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 628. – P. 126-129.
107. Matskevich N.I., Wolf Th., Matskevich M.Yu. Energetic characteristics of barium cerates doped by yttrium, gadolinium and lutetium oxides // J. Chem. Thermodyn. – 2018. – V. 118. – P. 188-192.
108. 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. 15. – P. 148-151.
109. Matskevich N.I., Kuznetsov F.A., Popova T.L., Titov V.A., Kravchenko V.S., Shaburova V.P., Potapova O.G. On the Thermodynamic Stability of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Superconducting Phase // Mendeleev Communic. – 1993. – V. 3. – I. 1. – P. 29-30.
110. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. The enthalpies of formation of lanthanide compounds III.  $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{cr})$  // Thermochim. Acta. – 2001. – V. 375. – P. 65-79.
111. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Semerikova A.N., Anyfrieва O.I. Enthalpy of formation of (In, Gd)-doped barium cerate // Thermochim. Acta. – 2015. – V. 615. – P. 68-71.
112. Семерикова А.Н., Мацкевич Н.И., Wolf Th., Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И. Влияние радиуса РЗЭ на энергии решетки «со-допированных» цератов бария // Международная научная конференция «Наука: теория и практика»: Тез. докл. – Пшемьсль, 2018. – С. 26-28.

113. Капустинский А. Ф. Энергия решеток ионных кристаллов и правило термодинамической логарифмики // Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. М., 1956. Вып. 22. С. 3-16.
114. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Fuchs D., Semerikova A.N., Matskevich M.Yu. Formation enthalpy, thermodynamic stability, lattice energy of (Er,Co)-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Chem. Thermodyn. – 2018. – V.116. – P. 147-151.
115. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Semerikova A.N., Gelfond N.V., Zolotova E.S., Matskevich M.Yu. Enthalpy of formation and lattice energy of bismuth perhenate doped by neodymium and indium oxides // Thermochim. Acta. – 2017. – V. 658. – P. 63-67.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 22

**Характеристика исходных соединений, используемых для синтеза  
Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> (R = La, Nd, Gd, Sm, Dy)**

Название соединения	Хим. формула	Источник	Состояние	Массовая доля
Оксид висмута(III)	<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	ABCR, Karlsruhe	Твердое	> 0.99
Оксид рения(IV)	<b>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Alfa	Твердое	> 0.99
Оксид лантана(III)	<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Johnson Matthey	Твердое	> 0.99
Оксид неодима(III)	<b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Reacton, Rare Earth Products, Division of Johnson Matthey Chemical LTD	Твердое	> 0.99
Оксид самария(III)	<b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Johnson Matthey Company	Твердое	> 0.99
Оксид гадолиния(III)	<b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Heraeus	Твердое	> 0.99
Оксид диспрозия(III)	<b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	ChemPur	Твердое	> 0.99
Перренат аммония	<b>NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub></b>	Alfa Aesar, Johnson Matthey Company	Твердое	> 0.99

Т а б л и ц а 23

**Характеристика полученных перренатов висмута  
Bi<sub>12.5</sub>R<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub> (R = La, Nd, Gd, Sm, Dy)**

Название соединения	Хим. формула	Источник	Состояние	Массовая доля
Перренат висмута, замещенный лантаном	<b>Bi<sub>12.5</sub>La<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub></b>	Синтез	Твердое	> 0.99
Перренат висмута, замещенный неодимом	<b>Bi<sub>12.5</sub>Nd<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub></b>	Синтез	Твердое	> 0.99
Перренат висмута, замещенный самарием	<b>Bi<sub>12.5</sub>Sm<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub></b>	Синтез	Твердое	> 0.99
Перренат висмута, замещенный гадолинием	<b>Bi<sub>12.5</sub>Gd<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub></b>	Синтез	Твердое	> 0.99
Перренат висмута, замещенный диспрозием	<b>Bi<sub>12.5</sub>Dy<sub>1.5</sub>ReO<sub>24.5</sub></b>	Синтез	Твердое	> 0.99

Результаты флуоресцентного анализа для  $\text{Bi}_{12.5}\text{Dy}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ 

Оксид	Теоретическое значение, %	Обнаруженное значение, %
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	84.80	84.70
$\text{Re}_2\text{O}_7$	7.06	7.18
$\text{Dy}_2\text{O}_7$	8.14	8.12

Характеристика исходных соединений, используемых для синтеза соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb)

Название соединения	Хим. формула	Источник	Состояние	Массовая доля
Карбонат бария	$\text{BaCO}_3$	MERCK	Твердое	> 0.99
Оксид церия(IV)	$\text{CeO}_2$	Johnson Matthey GmbH, Alfa Products	Твердое	> 0.99
Оксид индия(III)	$\text{In}_2\text{O}_3$	In, Johnson Matthey, Materials Technology UK	Твердое	> 0.99
Оксид неодима(III)	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Reacton, Rare Earth Products, Division of Johnson Matthey Chemical LTD	Твердое	> 0.99
Оксид гадолиния(III)	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	Heraeus	Твердое	> 0.99
Оксид иттербия(III)	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	ChemPur	Твердое	> 0.99

Характеристика полученных соединений  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  (R = Nd, Gd, Yb)

Название соединения	Химическая формула	Источник	Состояние	Массовая доля
Церат бария, замещенный неодимом и индием	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Nd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	Синтез	Твердое	> 0.99
Церат бария, замещенный гадолинием и индием	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Gd}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	Синтез	Твердое	> 0.99
Церат бария, замещенный иттербием и индием	$\text{BaCe}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$	Синтез	Твердое	> 0.99

Т а б л и ц а 27

Данные для энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

Масса ( $m$ ), г	Теплота ( $Q$ ), Дж	$-\Delta_{sol}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
0.10378	25.73	115.5
0.11236	27.32	113.3
0.11337	27.93	114.8
0.10108	24.64	113.6
0.10278	25.21	114.3

Т а б л и ц а 28

Данные для энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) оксида рения,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ 

Масса ( $m$ ), г	Теплота ( $Q$ ), Дж	$-\Delta_{sol}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
0.014260	0.79	27.1
0.015035	0.85	27.3
0.015740	0.89	27.5
0.016065	0.89	26.9
0.014890	0.84	27.4
0.014550	0.81	27.0

Т а б л и ц а 29

Данные для энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) оксида гадолиния,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 

Масса ( $m$ ), г	Теплота ( $Q$ ), Дж	$-\Delta_{sol}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
0.015680	18.00	416.2
0.016535	19.32	423.6
0.017315	20.30	424.9
0.017670	20.65	423.6
0.016385	19.13	423.3
0.016010	18.75	424.6
0.016925	19.64	420.6
0.017230	20.14	423.7
0.016615	19.50	425.5

Данные для энтальпии растворения ( $\Delta_{sol}H^\circ$ ) соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Gd}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ 

Масса ( $m$ ), г	Теплота ( $Q$ ), Дж	$-\Delta_{sol}H^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup>
0.198635	53.12	916.3
0.228075	60.73	912.4
0.220075	59.21	921.8
0.213390	56.75	911.3
0.214365	57.30	915.9

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

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