

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ**

УДК 541.11

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТ-ГОЛЬМИЙ-
КОБАЛЬТОВОГО ОКСИДА**

© 2022 г. Н. И. Мацкевич^{а,*}, А. Н. Семерикова^а, Н. В. Гельфонд^а,
М. Ю. Мацкевич^а, О. И. Ануфриева^а

^аИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 18.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Теплоемкость соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ определена методом ДСК в интервале температур 180–500 К. Показано, что в этом интервале отсутствуют фазовые переходы. Стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ определена методом калориметрии растворения на основании измеренных в 1 М соляной кислоте энтальпий растворения Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ и литературных данных ($\Delta_f H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}) = -5269.8 \pm 18.2$ кДж/моль). С использованием цикла Борна–Габеры рассчитана энтальпия решетки: $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}) = -99080$ кДж/моль.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид кобальта, теплоемкость, энтальпия

DOI: 10.31857/S0044453722090242

Соединения на основе оксида висмута, частично замещенные редкоземельными и другими элементами, обладают высокой ионной проводимостью и каталитической активностью при температурах 300–500 °С и могут использоваться как керамические кислородные генераторы [1–10]. Высокой ионной проводимостью обладает высокотемпературная кубическая фаза оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), существующая при температурах выше 730 °С [3–5]. Для того, чтобы сохранить структуру δ -фазы при комнатной температуре используют замещение изовалентными или не-изовалентными катионами, при этом уровень замещения достигает 20–42 мол. %. Как показано в работе [6], стабилизацию высокотемпературного оксида висмута можно осуществить при меньшем уровне замещения (~16 мол. %), если вместе с редкоземельными оксидами добавить соединения рения (VII). При этом ионная проводимость будет практически такой же, как для BIMEVOX материалов, и на 2–3 порядка выше проводимости диоксида циркония, замещенного иттрием, при тех же температурах. Кроме того, введением рениевых соединений можно стабилизировать оксид висмута даже с большими лантаноидами – ранее неизвестный факт [6].

Однако рений – дорогостоящий элемент, кроме того, смешанные оксиды рения подвергаются гидролизу. Известно, что оксид кобальта в ряде оксидных соединений обладает тетрагональной

конфигурацией, как и оксид рения. Поэтому мы решили заменить рений кобальтом и получить висмут-кобальтовые соединения, где висмут частично замещается редкоземельными элементами.

Настоящая работа посвящена определению теплоемкости методом дифференциально-сканирующей калориметрии и стандартной энтальпии образования висмут-кобальтового оксида, где висмут частично замещен гольмием ($\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$). Полученные термодинамические данные в дальнейшем могут использоваться для определения термодинамической устойчивости висмут-кобальтовых оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения Bi_2O_3 , Co_3O_4 , Ho_2O_3 использовали для того, чтобы синтезировать соединение общей формулы $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$. Температуру синтеза $T > 1000$ К выбрали потому, что фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ существует в температурном интервале 1000–1100 К.

Для синтеза $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ использовали следующие соединения: Bi_2O_3 (99.999%, Институт неорганической химии СО РАН), Co_3O_4 , Ho_2O_3 (>99.9%, Новосибирский завод редких металлов).

Образцы готовили следующим образом. Стартовые реагенты (Bi_2O_3 , Ho_2O_3 , Co_3O_4) перемешивали в корундовом стакане, оксиды прокачивали

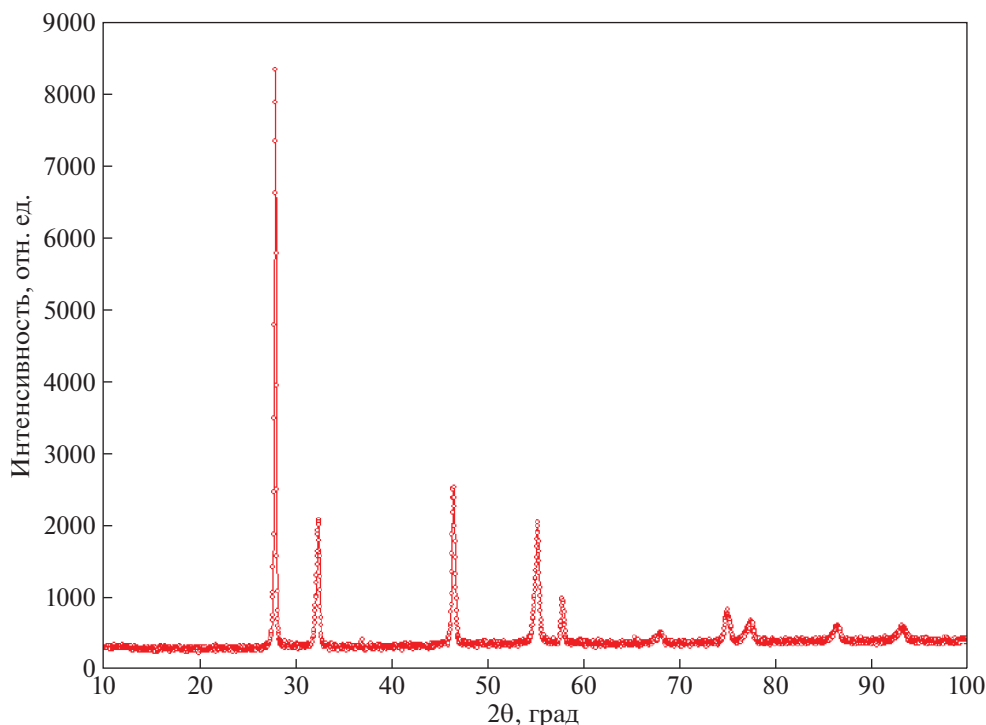


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$.

при температуре 500°C в течение 6 ч. Перемешивание проводили в планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 6 в течение нескольких часов с промежуточными перетираниями. Далее исходные вещества прессовали в таблетки с использованием ручного гидравлического пресса ПГР-400. После прессования полученные таблетки прокаливали на воздухе более 50 ч.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000, CuK_α -radiation. Содержание примесей определяли методом масс-спектрометрии. Анализ на примеси элементов C, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Ag, Te, Sb, выполненный масс-спектрометрически, показал, что содержание примесей не превышает $10^{-5}\%$. Содержание Bi, Co, Ho определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание кислорода определяли методом восстановительного плавления. Результаты рентгенофазового анализа показали, что соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ имеет кубическую решетку, структура флюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Параметр решетки $a = 5.5216 \text{ \AA}$.

Дифрактограмма образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ приведена на рис. 1.

Согласно результатам фотоэмиссионной спектроскопии в интервале энергий фотонов 775–800 эВ, соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ включа-

ет 35% Co^{2+} и 65% Co^{3+} . Это учитывалось при расчете энтальпии решетки. Результаты фотоэмиссионной спектроскопии представлены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии была измерена теплоемкость соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ в интервале температур 180–500 К. Детальное описание процедуры измерений теплоемкости представлено в работах [11, 12]. Теплоемкость была измерена сравнительным методом с использованием калориметра DSC 204 F1 Phoenix. Было выполнено шесть серий калориметрических экспериментов для соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ в интервале температур 180–500 К. Образец для измерений был подготовлен следующим образом. Из таблетки вырезались цилиндры размером $\varnothing 5 \times 1 \text{ мм}^3$, которые плотно вставлялись в тигель для того, чтобы обеспечить хороший контакт тигля с образцом.

Дифференциально-сканирующие измерения образца $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ и стандарта, которым служил Al_2O_3 , проведены методом теплового потока при постоянной скорости нагрева 6 К мин^{-1} в алюминиевом тигле, закрытом крышкой. Измерения выполнены в потоке аргона (25 мл мин^{-1}). Масса образца составляла 110.36 мг (молекулярная масса 3275.37042). Масса Al_2O_3 составляла 96.37 мг. Базовый сигнал, полученный нагрева-

нием двух пустых тиглей, вычитался из результатов измерений образца. Al₂O₃ использовался как стандарт для того, чтобы рассчитать теплоемкость. Температурная калибровка выполнялась измерением температур фазовых переходов стандартных веществ (C₆H₁₂, Hg, KNO₃, In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, CsCl).

Температурная зависимость теплоемкости соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} представлена на рис. 3.

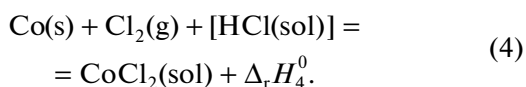
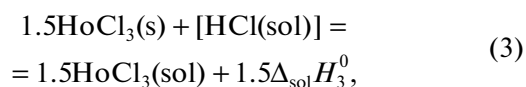
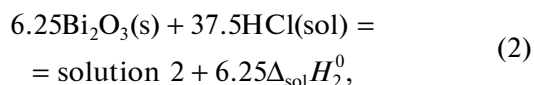
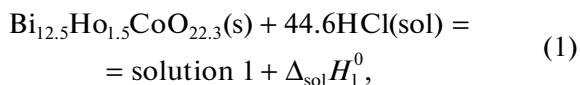
С использованием программного обеспечения Origin мы провели сглаживание температурной зависимости теплоемкости. Температурная кривая для соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} хорошо описывается кубическим полиномом:

$$C_{p,m}^{\circ}(T), \text{ Дж}/(\text{К моль}) = -32.165 + 5.508T - 0.011T^2 + 8.527 \times 10^{-6}T^3.$$

Отклонение экспериментальных данных от сглаженных значений не превышало 0.2%. Теплоемкость Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} при стандартных условиях составляла C_{p,m}^o(298.15 К) = 825.4 Дж/(К моль).

Мы оценили теплоемкость соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} из простых оксидов по данным, взятым из справочника [13]. Оцененная теплоемкость составила 838.0 Дж/(К моль) и в пределах 2% совпадала с экспериментальной. Как можно видеть, температурная кривая теплоемкости соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} является гладкой и не имеет каких-либо аномалий, т.е. фазовые переходы для данного соединения в интервале температур 180–500 К отсутствуют.

Для определения стандартной энтальпии образования Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} нами был построен следующий калориметрический цикл:



Термохимический цикл был разработан так, что энтальпия растворения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} в 1 М соляной кислоте сравнивалась с энтальпиями растворения оксида висмута, хлорида гольмия, а также с хлоридом кобальта.

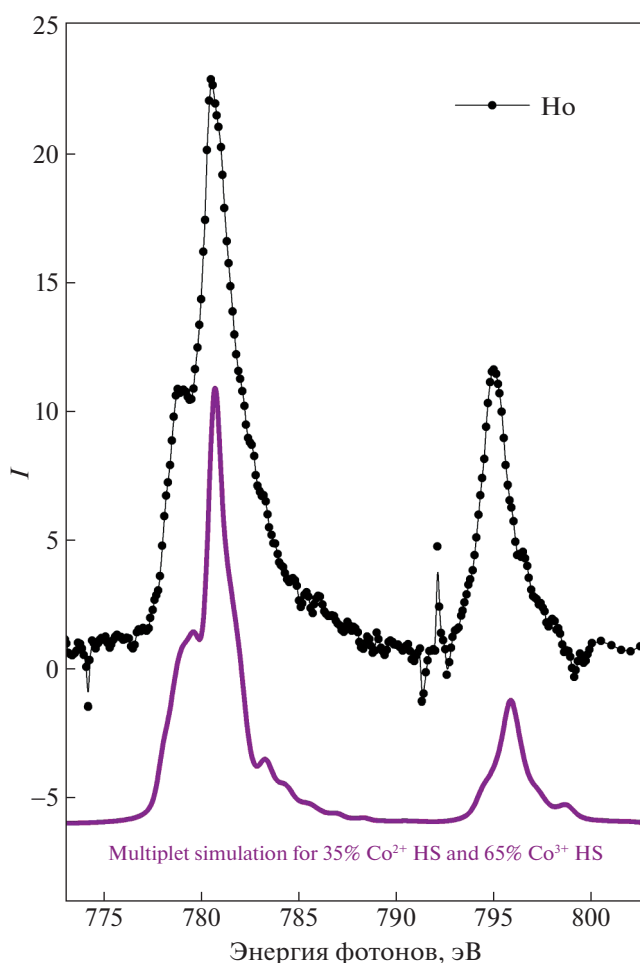


Рис. 2. Результаты фотоэмиссионной спектроскопии образца Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3}.

Нами измерены энтальпии растворения оксида висмута, и керамического соединения Bi_{12.5}Ho_{1.5}CoO_{22.3} в 1 М соляной кислоте:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}), 298.15 \text{ К}) = -115.6 \pm 4.4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}(\text{s}), 298.15 \text{ К}) = -1090.5 \pm 9.3 \text{ кДж/моль}.$$

Величина энтальпии реакции (3) составляла Δ_{sol}H₃⁰ = -199.2 ± 0.8 кДж/моль и была взята из работы [14]. Энтальпия реакции (4) была взята из справочника [13] и составляла Δ_rH₄⁰ = -383.7 ± 2.1 кДж/моль.

Далее, с использованием данных по стандартным энтальпиям образования оксида висмута, хлорида гольмия, соляной кислоты, воды, взятых из справочника [13], и полученных в настоящей работе экспериментальных данных была рас-

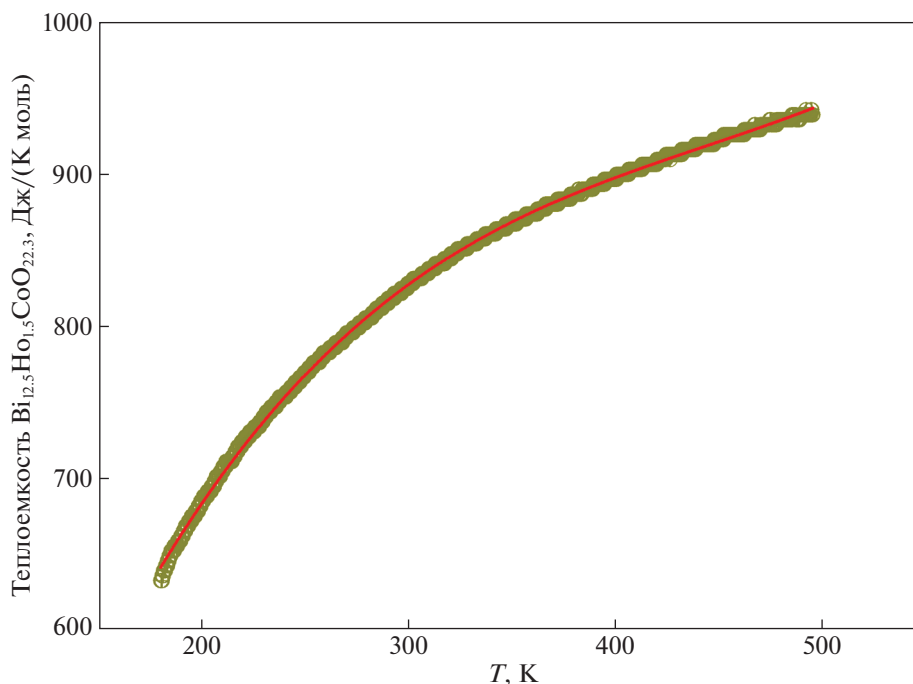


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$.

считана стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}) = \\ = -5269.8 \pm 18.2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

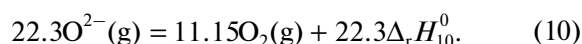
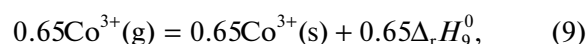
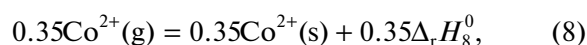
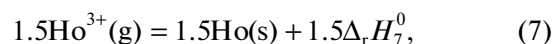
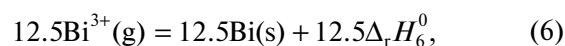
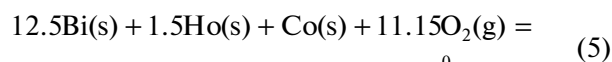
Эксперименты по растворению проводились в 1 М соляной кислоте при температуре 298.15 К в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой. Детальное описание калориметра и процедуры проведения экспериментов дано в работах [15, 16]. Калориметр представлял вакуумный сосуд Дьюара, помещенный в латунный цилиндр, внутри которого располагались термометр, устройство для разбивания ампул, нагреватель для калибровки. Сигнал от термометра направлялся через интерфейс на компьютер и обрабатывался с использованием

Таблица 1. Данные по энтальпиям реакций ионов Bi^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , $\text{Co}^{3+}\text{O}^{2-}$

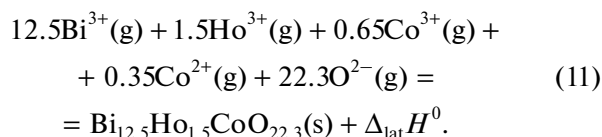
Реакция	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль
$\text{Bi}^{3+}(\text{g}) = \text{Bi}(\text{s})$	4993.8
$\text{Ho}^{3+}(\text{g}) = \text{Ho}(\text{s})$	4225.4
$\text{Nd}^{3+}(\text{g}) = \text{Nd}(\text{s})$	4028.3
$\text{Co}^{3+}(\text{g}) = \text{Co}(\text{s})$	5981.4
$\text{Co}^{2+}(\text{g}) = \text{Co}(\text{s})$	2749.2
$\text{O}^{2-}(\text{g}) = 1/2\text{O}_2(\text{s})$	905.8

программ, написанных в программной среде MATLAB [15, 16].

Далее, на основании измеренной стандартной энтальпии образования была рассчитана энтальпия решетки для соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$. Для расчета использовался следующий цикл:



С использованием закона Гесса можно записать:



Для определения энтальпии решетки необходимы данные для энтальпии образования ионов Bi^{3+} , Ho^{3+} , Co^{3+} , Co^{2+} , O^{2-} при 298.15 К, которые были взяты из справочника [13] и представлены в табл. 1.

С использованием полученной в настоящей работе стандартной энтальпии образования соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ и данных, представленных в табл. 1, была рассчитана энтальпия решетки:

$$\Delta_{\text{lat}}H^0(\text{Vi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}) = -99\,080 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, в результате было проведено термохимическое исследование нового смешанного оксида $\text{Vi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$, синтезированного методом твердофазного синтеза из Vi_2O_3 , Co_3O_4 , Ho_2O_3 . Оно имеет кубическую сингонию, пространственная группа *Fm-3m*, параметр решетки $a = 5.5216$ Å. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур 180–500 К измерена температурная зависимость теплоемкости соединения $\text{Vi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$. Показано, что в исследуемом температурном интервале отсутствуют фазовые переходы. С использованием метода калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования $\text{Vi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$. Определена энтальпия решетки $\text{Vi}_{12.5}\text{Ho}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ на основе полученной стандартной энтальпии образования с использованием цикла Борна–Габера.

Настоящая работа поддержана РНФ (проект 19-19-00095). Структурные исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber M., Rodriguez R.D., Zahn D.R.T. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 1571.
2. Alexander I., Kaloyanov N., Parvanova V. et al. // Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences. 2021. V. 74. P. 115.
3. Bandyopadhyay S., Dutta A. // J. Alloys Compd. V. 682. P. 80.
4. Khaerudini D.S., Guan G., Zhang P. et al. // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30. P. 539.
5. Giddings A.T., Scott E.A.S., Stennett M.C. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 14105.
6. Punj R., Feteira A.M., Greaves C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386.
7. Matskevich N.I., Semerikova A.N., Gelfond N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 743.
8. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A 2020. V. 94. P. 2640.
9. Kaleva G.M., Politova E.D. // Russ. J. Phys. Chem. A 2021. V. 95. P. 1331.
10. Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229.
11. Matskevich N.I., Shlegel V.N., Sednev A.S. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 143. P. 106059.
12. Matskevich N.I., Wolf T., Le Tacon M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
14. Lezhava S.A. PhD Thesis, Chemistry Department, MSU, Moscow. – 1992.
15. Matskevich N.I., Wolf T., Vyazovkin I.V. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 126.
16. Matskevich N.I., Chuprova M.V., Greaves C. et al. // Thermochim. Acta 2007. V. 459. P. 125.