

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.33+546.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, ГАДОЛИНИЯ,  
НЕОДИМА И КОБАЛЬТА

© 2022 г. Н. И. Мацкевич<sup>а, \*</sup>, А. Н. Семерикова<sup>а</sup>, Д. А. Самошкин<sup>а, б</sup>, С. В. Станкус<sup>б</sup>,  
В. П. Зайцев<sup>а, с</sup>, А. А. Федоров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>с</sup>Сибирский государственный университет водного транспорта, ул. Щетинкина, 33,  
Новосибирск, 630099 Россия

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

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 23.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ :  $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -849.7 \pm 4.9 \text{ кДж моль}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -5115.5 \pm 15.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ . С использованием цикла Борна–Габеры рассчитаны энтальпии решетки вышеуказанных соединений. Теплоемкость  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 350–1000 К. Показано, что данное соединение имеет два фазовых перехода при температурах выше 720 К, это делает его перспективным для применения в интервале температур 350–720 К.

**Ключевые слова:** оксид висмута, оксид гадолиния, оксид кобальта, оксид неодима, энтальпия, теплоемкость

DOI: 10.31857/S0044457X22600724

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оксид трехвалентного висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) в  $\delta$ -форме имеет высокую ионную проводимость [1–12]. Однако  $\delta$ -форма стабильна в очень узком температурном интервале (100–1097 К) [1].  $\delta$ -Форма оксида висмута имеет структуру флюорита. Для стабилизации структуры флюорита до комнатных температур проводится замещение различными элементами, в частности, редкоземельными и переходными металлами. Так, в работах [5, 6] исследован оксид висмута, замещенный гадолинием. На основании результатов исследований авторы утверждают, что существует область замещения оксида висмута гадолинием, где структура исследуемых соединений близка к  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и они обладают достаточно высокой ионной проводимостью. Термодинамика соединений на основе оксида висмута, замещенных гадолинием, в литературе отсутствует.

Следует отметить, что в работе [1] изучены перспективные перренаты висмута, замещенные всеми редкоземельными элементами от лантана

до лютеция. Они обладают высокой ионной проводимостью. Однако, как известно, рений является дорогостоящим металлом, к тому же перренаты высокогигроскопичны. В перренатах висмута рений, окруженный кислородом, имеет тетрагональную конфигурацию. Тетрагональной конфигурацией в ряде оксидных соединений обладает также кобальт. Поэтому в настоящей работе мы обратились к синтезу и исследованию висмут-кобальтового соединения, замещенного неодимом, состава  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ . Данное соединение является новым.

Известно, что для перспективного использования соединений необходимо исследовать их стабильность. Термодинамические исследования являются важными для изучения стабильности перспективных, особенно новых соединений.

В настоящей работе методом твердофазного синтеза синтезированы соединения  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  и определены их параметры решетки.

Цель работы – определение стандартных энтальпий образования и энтальпий решетки синтезированных нами соединений  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$ , а также изучение теплоемкости  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$  синтезировали методом твердофазного синтеза из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.99%).

Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6) в течение 50 ч с промежуточными перетираниями. Промежуточные перетирания проводили по следующей причине – в процессе перетирания вещество через некоторое время прилипало к стенкам ступки. Для повышения эффективности измельчения мельницу останавливали и убирали вещество со стенок в середину ступки, после чего мельницу снова включали. Далее полученную смесь спрессовывали в таблетки и помещали в печь (СНОЛ 4/1200). Смесь выдерживали в печи при температуре 1073 К в течение 70 ч.

Индивидуальность соединений была подтверждена с помощью рентгенофазового и химического анализа. Рентгенофазовый анализ соединений  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$  проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Содержание Bi, Gd, Nd, Co определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание кислорода было определено методом восстановительного плавления. Результаты анализов показали, что соединения являются индивидуальными фазами и в пределах погрешности соответствуют формулам  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$ .

Измерения стандартной энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$  проводили в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой при температуре 298.15 К, которые детально описаны в работах [13, 14]. Метод калориметрии растворения является одним из самых распространенных и надежных для исследования термодимических характеристик смешанных оксидов [15–17]. Для проверки правильности работы калориметра в нем растворяли стандартное вещество – хлорид

калия. Полученная нами теплота растворения хлорида калия в пределах погрешности совпадала с рекомендованной в литературе величиной [18, 19].

Измерения теплоемкости соединения  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$  осуществляли в интервале температур 350–1000 К на дифференциальном сканирующем калориметре. В настоящее время метод ДСК является одним из наиболее перспективных для изучения теплоемкости [20–22].

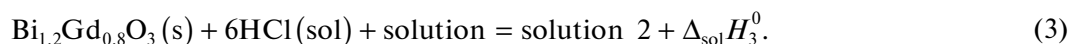
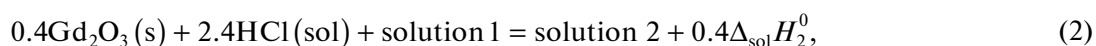
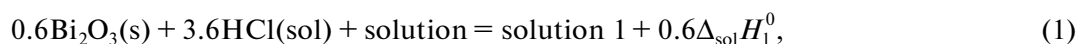
Для исследований использовали калориметр DSC 404 F1. Измерения проводили в платиновых тиглях с корундовыми вкладышами и платиновыми крышками со скоростью нагрева 6 град/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Проведение измерений детально описано в работах [23, 24]. Массу образцов взвешивали на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг. Масса образца для измерения высокотемпературной теплоемкости составляла 117.45 мг. После проведения всех измерений масса образцов не изменялась. Перед проведением каждого термического цикла рабочий объем установки откачивали до вакуума 1 Па и несколько раз промывали аргоном, чистота которого составляла 99.992 об. %. В качестве калибровочного образца использовали сапфир массой 85.28 мг. Перед проведением измерений калориметр был прокалиброван по стандартным веществам.

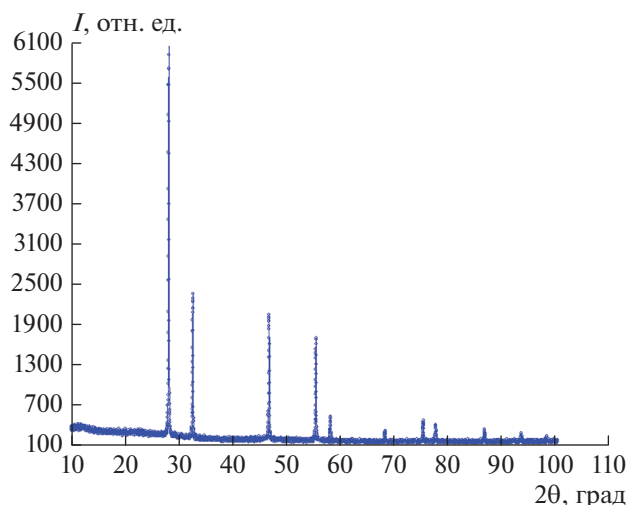
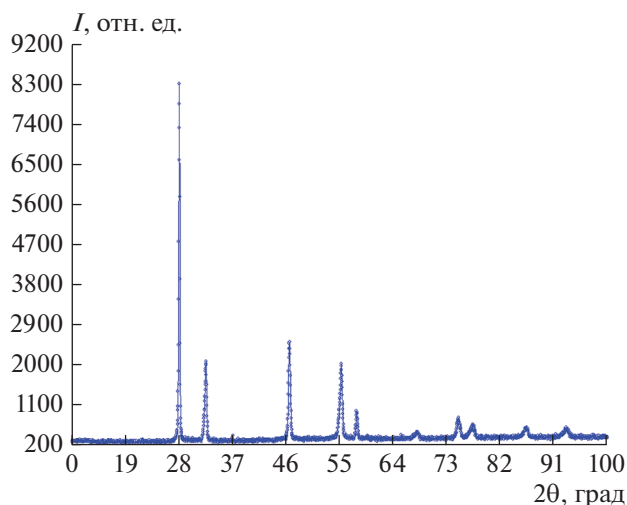
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 приведена дифрактограмма соединения  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$ , на рис. 2 – дифрактограмма  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$ . Анализ дифрактограмм с использованием программы FullProf показал, что оба соединения ( $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$ ) имеют кубическую структуру, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Для соединения  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  параметр решетки  $a = 5.4869 \text{ \AA}$ , для  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$   $a = 5.5998 \text{ \AA}$ .

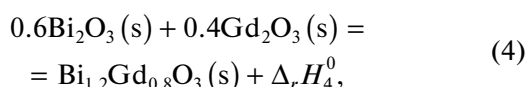
Для определения теплоты образования соединений  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12,5}\text{Nd}_{1,5}\text{CoO}_{22,3}$  были составлены термодимические циклы.

Основными реакциями цикла для определения стандартной энтальпии образования  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$  являлись реакции растворения  $\text{Bi}_{1,2}\text{Gd}_{0,8}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в 2 М HCl. Схема термодимического цикла представлена ниже:



Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ .Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ .

С использованием закона Гесса на основе термодимических реакций (1)–(3) была рассчитана энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$  из оксидов:



где  $\Delta_r H_4^0 = 0.6\Delta_{\text{sol}} H_1^0 + 0.4\Delta_{\text{sol}} H_2^0 - \Delta_{\text{sol}} H_3^0$ .

Измеренные энтальпии растворения для оксида висмута, оксида гадолиния и соединения  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$  при температуре 298.15 К составляют:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H_1^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -114.4 \pm 1.1 \text{ кДж моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H_2^0(\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -422.9 \pm 1.4 \text{ кДж моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} H_3^0(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -243.5 \pm 2.1 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Случайные погрешности рассчитаны для 95%-го доверительного интервала.

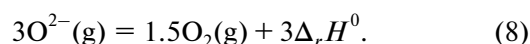
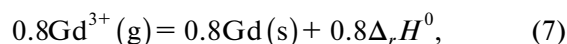
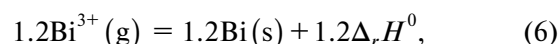
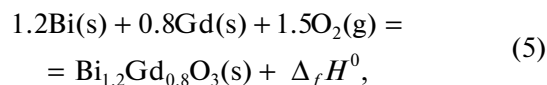
С использованием полученных нами энтальпий растворения и стандартных энтальпий образования для оксидов висмута и гадолиния, взятых из справочника [25], была рассчитана стандартная энтальпия образования исследуемого соединения  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -849.7 \pm 4.9 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

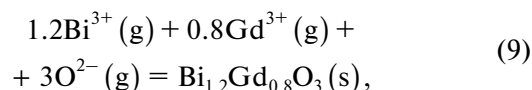
Взятые из справочника [25] стандартные энтальпии образования оксидов висмута и гадолиния составляют:  $\Delta_f H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -577.8 \pm$

$\pm 4.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -1271.9 \pm 8.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

С помощью значения стандартной энтальпии образования рассчитана энтальпия решетки ( $\Delta_{\text{lat}} H^0$ ) для соединения  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ . Для расчета применяли цикл Борна–Габера:



По приведенному циклу можно рассчитать энтальпию решетки  $\Delta_{\text{lat}} H^0$  для  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$  по уравнению:



$$\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3) = -12823 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Для расчета энтальпии решетки соединения  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$  требуются данные по стандартным энтальпиям образования ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Данные были взяты из справочника [25]:  $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) = 4994.0 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{Gd}^{3+}) = 4079.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}) = 905.8 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

Далее перейдем к определению стандартной энтальпии образования висмут-кобальтового оксида, замещенного неодимом,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ .

Для определения этой величины сравнивали энтальпии растворения в 1 М соляной кислоте для оксида висмута, хлорида неодима и хлорида

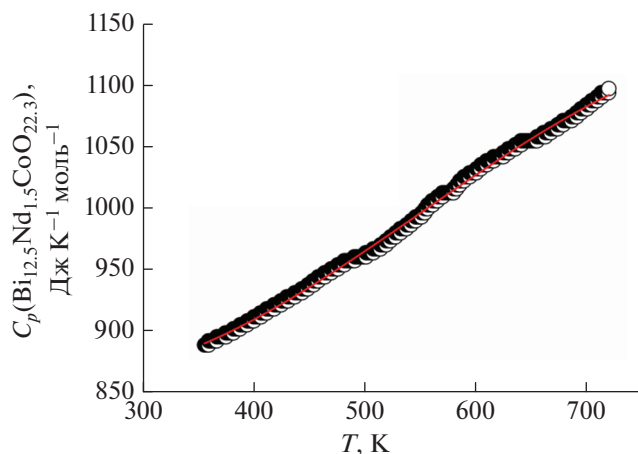


Рис. 3. Теплоемкость  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  в интервале температур 350–720 К.

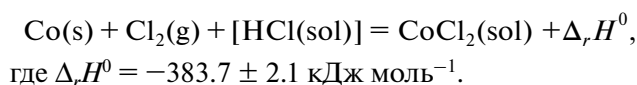
кобальта с энтальпией растворения исследуемого соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ . Термохимический цикл подобен циклу для висмут-кобальтового соединения, замещенного эрбием, и подробно описан в нашей работе [26].

Измеренные нами энтальпии растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  в 1 М соляной кислоте составляли:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -115.6 \pm 4.4 \text{ кДж моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -1226.8 \pm 10.2 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Случайные погрешности рассчитаны для 95%-го доверительного интервала. Энтальпия растворения хлорида неодима взята из работы [27] и составляет:  $\Delta_{\text{sol}}H^0 = -144.0 \pm 0.6 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Энтальпия образования хлорида кобальта взята из справочника [25] и составляла:



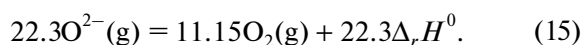
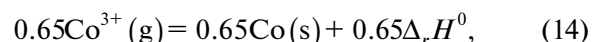
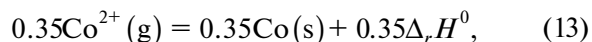
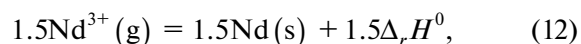
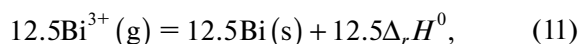
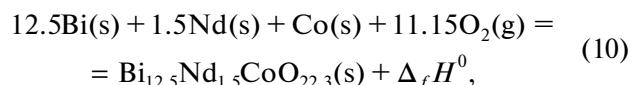
На основе полученных экспериментальных и литературных данных была рассчитана стандартная энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -5115.5 \pm 15.4 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

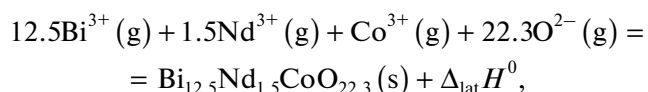
Необходимые для расчета литературные данные для стандартных энтальпий образования оксида висмута, хлорида кобальта, воды, соляной кислоты были взяты из справочника [25].

С использованием цикла Борна–Габеры была рассчитана энтальпия решетки соединения

$\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ . Цикл Борна–Габеры представлен ниже:



Энтальпия решетки соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  рассчитана по следующей реакции:



$$\Delta_{\text{lat}}H^0(\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}) = -98630 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Необходимые для расчета стандартные энтальпии образования ионов были взяты из справочника [25] и составили:  $\Delta_f H^0(\text{Bi}^{3+}) = 4994.0 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{O}^{2-}) = 905.8 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{Nd}^{3+}) = 4028.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{Co}^{3+}) = 5981.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{Co}^{2+}) = 2749.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

Для измерения теплоемкости соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Проводили три цикла измерений в интервале температур 350–1000 К. Данные второго и третьего нагрева хорошо согласуются между собой. Данные первого нагрева отличаются, это связано с отжигом образца и удалением абсорбированных примесей с его поверхности.

Полученные значения теплоемкости соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  представлены на рис. 2 и 3. Представление разделили теплоемкости на два температурных интервала: 350–720 и 720–1000 К. Это сделано для наглядного представления фазовых переходов соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ .

Кривая теплоемкости в интервале температур 350–720 К является гладкой (рис. 3). Для сглаживания теплоемкости в интервале 350–720 К использовали полином третьей степени следующего вида:

$$\begin{aligned} C_p &= 1002.81682 - 1.28343T + 0.00346T^2 - \\ &- 2.09522 \times 10^{-6}T^3 \text{ (Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Сглаживание проводили с помощью программ Origin. Отклонение экспериментально измеренной теплоемкости от сглаженного значения не превышало 0.3%.

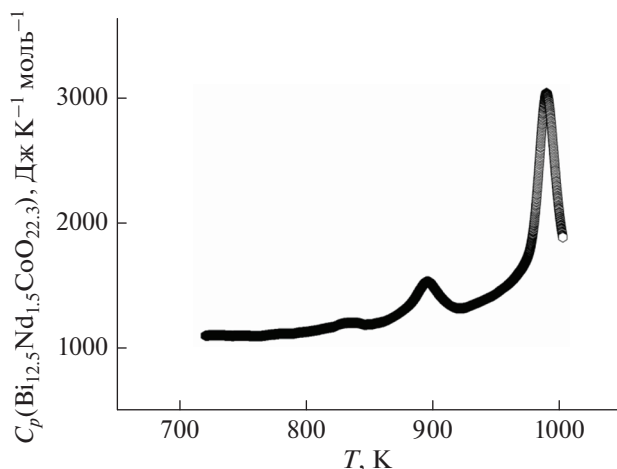


Рис. 4. Теплоемкость  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  в интервале температур 720–1000 К.

На температурной кривой теплоемкости соединения  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  наблюдали два фазовых перехода (рис. 4), природа которых пока неизвестна. Максимум первого фазового перехода наблюдался при температуре 896 К, а максимум второго фазового перехода – при 990 К. По аналогии с другими соединениями на основе  $\delta$ -формы оксида висмута можно предположить, что фазовые переходы связаны с переходом из кубической симметрии в более низкую, например, тетрагональную симметрию.

Таким образом, в настоящей работе были определены стандартные энтальпии образования и энтальпии решетки  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ . Соединения были синтезированы методом твердофазного синтеза, имели кубическую структуру флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Теплоемкость  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что соединение  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  имеет два фазовых перехода при температурах 896 и 990 К. Это делает данное соединение перспективным для применения в интервале температур 350–720 К, т.е. до начала фазовых переходов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом калориметрии растворения определены стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ . С использованием цикла Борна–Габера рассчитаны энтальпии решетки вышеуказанных соединений. Теплоемкость  $\text{Bi}_{12.5}\text{Nd}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$  измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что соединение имеет два фазовых перехода при температурах 896 и 990 К.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова и А.А. Федоров благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект 121031700314-5) за использование калориметра.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Punj R., Feteira A.M., Sinclair D.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386. <https://doi.org/10.1021/ja065961d>
2. Dergacheva P.E., Kul'bakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080040>
3. Zahariev A., Kaloyanov N., Parvanova V. et al. // Thermochim. Acta. 2020. V. 683. P. 178436. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178436>
4. Ershov D.S., Besprozvanykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105. <https://doi.org/10.1134/S003602362201003X>
5. Ito Y., Mukoyama T., Mori H. et al. // Solid State Ionics. 1995. V. 79. P. 81. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00034-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00034-4)
6. Saha S., Chanda S., Dutta A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 360. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.01.075>
7. Arefieva O.D., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 943. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060036>
8. Dmitriev A.V., Vladimirov E.V., Kellerman D.G. et al. // J. Electron. Mater. 2019. V. 48. P. 4959. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07227-1>
9. Buyanova E.S., Emel'yanova Yu.V., Morozova M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1297. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100042>
10. Hervoches C.H., Greaves C. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6759. <https://doi.org/10.1039/c0jm01385d>
11. Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 80. <https://doi.org/10.1021/cr050977s>
12. Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 163. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>
13. Matskevich N.I., Wolf T., Greaves C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.135>
14. Matskevich N.I., Wolf Th. // Thermochim. Acta. 2008. V. 467. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.10.013>
15. Kalinyuk D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al. // J. Chem. Thermodynam. 2021. V. 162. P. 106581. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106581>

16. *Shelyug A., Navrotsky A.* // ACS Earth Space Chem. 2021. V. 5. P. 703.  
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00199>
17. *Bannikov D.O., Safronov A.P., Cherepanov V.A.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 451. P. 22.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.08.004>
18. *Kilday M.V.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1980. V. 85. P. 467.
19. *Gunther C., Pfestorf R., Rother M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1988. V. 33. P. 359.  
<https://doi.org/10.1007/BF01914624>
20. *Tyurin A.V., Gavrichev K.S., Khoroshilov A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 233.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168514030157>
21. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. P. 289.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-006-7925-3>
22. *Shelyapina M., Zvereva I., Yafarova L. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. P. 71.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7016-2>
23. *Matskevich N.I., Wolf T., Pishchur D.P. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. P. 1745.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5316-y>
24. *Matskevich N.I., Wolf Th., Le Tacon M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6493-z>
25. *Glushko V.P.* Termicheskie konstanty veshchestv (Thermal Constants of Substances). M.: VINITI, 1965–1982. № 1–10.
26. *Matskevich N.I., Kellerman D.G., Gelfond N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 720.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050150>
27. *Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M.* // Thermochim. Acta. 2001. V. 375. P. 65.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00510-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00510-X)