

УДК 544.31,621.039.54

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2022 г. Н. М. Аристова\*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: aristo2012@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В рамках дальнейшего развития информационно-справочной системы ИВТАНТЕРМО выполнен критический анализ и обработка всей совокупности экспериментальных данных по термодинамическим свойствам диоксида церия, имеющихся в литературе. Получено уравнение, аппроксимирующее температурную зависимость теплоемкости кристаллического  $\text{CeO}_2$  в интервале 298.15–3083 К. Экспериментальные данные для жидкого диоксида церия в литературе отсутствуют. Недостающие термодинамические величины (энтальпия плавления, теплоемкость жидкой фазы) получены путем оценки. Особое внимание уделено переходу между окисленной и восстановленной формами церия  $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ , в результате которого в системе  $\text{CeO}_2\text{—CeO}_{1.5}$  образуется целый ряд промежуточных оксидов.

DOI: 10.31857/S0040364422040093

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид церия  $\text{CeO}_2$  широко применяется для различных технологических и научных целей благодаря его окислительно-восстановительным свойствам, физико-химической стабильности, оптической прозрачности, высокой диэлектрической проницаемости и смешанной электронно-ионной проводимости.

Двуокись церия служит лучшим обесцвечивающим средством для стекол, при этом резко повышая их прозрачность. Небольшое содержание  $\text{CeO}_2$  в стекле обеспечивает защиту от действия ультрафиолетовых лучей. Такие стекла устойчивы к действию солнечных лучей,  $\gamma$ -лучей и других видов радиации. Благодаря этим свойствам двуокись церия применяется, в частности, для изготовления защитных прозрачных стеклянных блоков в ядерной технике [1].

Диоксиду церия уделяется значительное внимание в качестве основы различных каталитических систем [2–4]. В отличие от многих типичных материалов-носителей, проявляющих химическую и каталитическую инертность,  $\text{CeO}_2$  является активным материалом ввиду ряда особенностей его структуры и химической природы атомов церия. Интерес к использованию диоксида церия в составе каталитически активных материалов объясняется возможностью достаточно легкого перехода между окисленной и восстановленной формами церия  $\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ , высокой твердостью и термохимической устойчивостью  $\text{CeO}_2$ .

Благодаря значительной ионной и электронной проводимости оксид церия хорошо подходит для использования в качестве смешанного проводника, который имеет важное значение в исследованиях и разработках твердооксидных топливных элементов [5].

В последнее десятилетие наблюдается потребность в высокотемпературных, быстродействующих, а также экономически привлекательных тонкопленочных материалах для различных отраслей науки и техники. В этом отношении весьма перспективными являются тонкие пленки диоксида церия, которые успешно используются в развивающихся областях светотехнической промышленности и электронной техники [6].

Диоксид церия  $\text{CeO}_2$  также служит заменителем ядерного топлива из диоксидов актинидов и смешанных оксидов, в частности таких как  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  и  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ , вызывающих большой практический интерес [7].

В связи с широкой применимостью  $\text{CeO}_2$  в современной технологии особую важность и ценность представляет научная информация о различных теплофизических и термодинамических свойствах диоксида церия.

### СИСТЕМА $\text{CeO}_2\text{—CeO}_{1.5}$

Церий с кислородом образует два соединения стехиометрического состава:  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Диоксид церия имеет структуру флюорита с кубической гранцентрированной решеткой. При восста-

новлении  $\text{CeO}_2$  водородом в области температур 1800–2000°C или углеродом при 1250–1300°C образуется устойчивая фаза полупроксида церия  $\text{CeO}_{1.5}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) с гексагональной структурой  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , в котором церий находится в трехвалентном состоянии (3+), является предельной формой восстановления диоксида  $\text{CeO}_2$ , в которой церий имеет наиболее окисленное, четырехвалентное состояние (4+). В процессе восстановления уменьшается доля ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и возрастает количество ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что сопровождается образованием кислородных вакансий. В результате этого помимо двух оксидов церия стехиометрического состава в системе  $\text{CeO}_2$ – $\text{CeO}_{1.5}$  образуется целый ряд промежуточных фаз, имеющих области гомогенности.

Изучение теплофизических, химических, электрических и механических свойств системы  $\text{CeO}_2$ – $\text{CeO}_{1.5}$  в зависимости от состава показало наличие корреляции между ними. Поэтому одной из задач дальнейшего исследования системы церий–кислород является определение валентного состояния церия в промежуточных фазах.

В самых ранних исследованиях по изменению степени окисления церия было показано, что при восстановлении  $\text{CeO}_2$  водородом образуется промежуточное соединение  $\text{Ce}_4\text{O}_7$ , которое также имеет структуру флюорита. Дальнейшее изучение системы  $\text{CeO}_2$ – $\text{CeO}_{1.5}$  показало, что между  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_{1.5}$  образуются три промежуточные фазы. В работе [8] рентгеновским методом в сочетании с весовым методом изучена система  $\text{CeO}_2$ – $\text{CeO}_{1.5}$  во всем интервале концентраций. Двоокись церия восстанавливалась в токе водорода до различных степеней окисления путем подбора соответствующей температуры в специально сконструированной установке. При незначительном восстановлении диоксида церия образуется  $\beta$ -фаза, которая относится к структуре типа флюорита и имеет ромбоэдрическую решетку, возникающую вследствие искажения куба вдоль его объемной диагонали: химическая формула  $\text{Ce}_{32}\text{O}_{58}$  или  $\text{CeO}_{1.812}$ . Другая фаза ( $\gamma$ -фаза) появляется при составе  $\text{CeO}_{1.785}$  ( $\text{Ce}_{32}\text{O}_{57}$ ) и также имеет ромбоэдрическую структуру. Дальнейшее восстановление окиси приводит к образованию  $\delta$ -фазы состава  $\text{CeO}_{1.722}$  ( $\text{Ce}_{18}\text{O}_{31}$ ), главные дифракционные максимумы которой принадлежат ромбоэдрической структуре, но при этом рентгенограмма усложнена присутствием множества линий сверхструктуры. Установлено также, что оксиды, имеющие состав между  $\text{CeO}_{1.688}$  ( $\text{Ce}_{32}\text{O}_{54}$ ) и  $\text{CeO}_{1.651}$  ( $\text{Ce}_{32}\text{O}_{53}$ ), кристаллизуются в объемноцентрированной кубической решетке, образуя при этом непрерывный ряд твердых растворов.

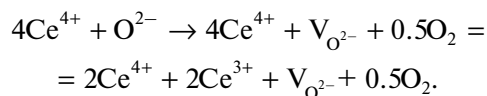
В работах [9, 10] определены фазовые равновесия в системе  $\text{Ce}$ – $\text{O}$  в области составов  $\text{CeO}_2$ –

$\text{CeO}_{1.72}$ . Установлено наличие пяти невариантных равновесий при 722, 736, 766, 913 и 1084 К. Предполагается существование еще двух трехфазных равновесий при 850 и 880 К. Подтверждено существование трех фаз серии  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-2}$ , где  $n = 7, 10$  и 11.

Авторы [11] критически пересмотрели ранее опубликованные данные о термодинамических свойствах и фазовых соотношениях в системе  $\text{Ce}$ – $\text{O}$ . В результате термодинамического моделирования  $\text{Ce}$ – $\text{O}$  с использованием программного пакета Thermo-Calc рассмотрены параметры всех фаз этой системы и выведены составы таких промежуточных оксидов церия, как  $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ ,  $\text{Ce}_{62}\text{O}_{112}$ ,  $\text{Ce}_{40}\text{O}_{72}$ ,  $\text{Ce}_{19}\text{O}_{34}$ ,  $\text{Ce}_9\text{O}_{16}$  и  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ . Полученные результаты учтены в [12] при построении наиболее полной фазовой диаграммы системы  $\text{Ce}$ – $\text{O}$  и трех фрагментарных фазовых диаграмм с содержанием кислорода 0–1, 55–70 и 63–67 ат. %.

Особенность поведения системы  $\text{CeO}_2$ – $\text{CeO}_{1.5}$  состоит в том, что вследствие возможности перехода электрона  $\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$  узлы катионной подрешетки практически равнозначны. Из-за этой реакции перестройка катионной подрешетки, требующая относительно высокой энергии активации, может осуществляться путем перескоков электронов без перемещения катионов в решетке. Устойчивость катионной подрешетки сохраняется даже в условиях, когда кислородная матрица существенно изменяется. Увеличение количества кислородных вакансий приводит лишь к понижению координационного числа отдельных атомов металла. Таким образом, в зависимости от числа анионных вакансий флюорит можно описать общей формулой  $\text{MO}_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) [3, 4].

Реакцию образования ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и вакансий  $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$  в кислородной подрешетке в  $\text{CeO}_2$  можно записать в виде квазихимического уравнения [6]



Следует отметить, что изменение степени окисления церия характерно не только для его оксидов. При оценке термодинамических свойств нитрида церия  $\text{CeN}$  [13] получено новое уравнение для теплоемкости твердого  $\text{CeN}$ , которое позволило описать  $\lambda$ -аномалию, обусловленную изменением валентного состояния церия ( $\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$ ). Анализ всей имеющейся информации о свойствах нитрида церия в конденсированном состоянии и выполненные на его основе расчеты позволяют моделировать высокотемпературные процессы в ядерном реакторе с участием  $\text{CeN}$ .

В настоящей работе на основании критического анализа и численной обработки всех имеющихся в литературе экспериментальных данных по теплоемкости и энтальпии диоксида церия по-

лучено уравнение теплоемкости кристаллического  $\text{CeO}_2$  в интервале температур 298.15–3083 К. Экспериментальные данные по теплоемкости или энтальпии жидкого  $\text{CeO}_2$ , а также энтальпии плавления в литературе отсутствуют. В данном случае для всех рекомендуемых значений дана оценка их достоверности.

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ $\text{CeO}_2$

Низкотемпературные измерения теплоемкости  $\text{CeO}_2$  выполнены в работе [14] с использованием вакуумного адиабатического калориметра в интервале температур 5–300 К. Стандартные значения теплоемкости, энтропии и энтальпии при 298.15 К, рассчитанные на основании этих измерений, составили  $C_p^o(298.15 \text{ К}) = 61.63 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ,  $S^o(298.15 \text{ К}) = 61.90 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и  $H^o(298.15 \text{ К}) - H^o(0) = 10.370 \text{ кДж моль}^{-1}$  соответственно.

До недавнего времени это были единственные низкотемпературные измерения теплоемкости  $\text{CeO}_2$ . В 2019 г. в [15] опубликованы результаты измерений теплоемкости  $\text{CeO}_2$  в температурном интервале 2–400 К. Измерения выполнены на установке PPMS (Physical Property Measurement System. Quantum Design) для исследования физических свойств различных материалов. Эта уникальная система предназначена для исследования магнитных, транспортных и калорических свойств твердых тел. Рабочий интервал температуры – 1.9–400 К, погрешность измерения температуры – не более 1%. Точность поддержания заданной температуры – 0.2% при температурах менее 10 К и 0.02% при температурах выше 10 К. Погрешность измерений теплоемкости составляла 3% в интервале 5–100 К и 0.5% в диапазоне 100–350 К.

Результаты своих измерений авторы [15] представили в виде уравнения теплоемкости и на графиках в виде кривых температурной зависимости теплоемкости и энтальпии  $\text{CeO}_2$  в интервале 0–450 К. Стандартные значения теплоемкости и энтропии при 298.15 К, рассчитанные авторами [15], составили  $C_p^o(298.15 \text{ К}) = 63.4 \pm 0.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  и  $S^o(298.15 \text{ К}) = 61.1 \pm 0.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Расхождение между этими значениями и полученными ранее в работе [14] составляют 2.8 и 1.3% соответственно.

По мнению авторов [15], расхождения между их результатами и данными [14] обусловлены усовершенствованием измерительных техник за последние более чем 60 лет. Однако в данном случае более вероятно, что причиной расхождений является наличие примесей в образцах, использованных в работе [14]. Наибольшей коррекции авторы [15] подвергли результаты измерения теплоемкости [14] при температурах ниже 15 К, кото-

рые демонстрируют некоторое подобие аномалии Шоттки (электронные переходы между различными энергетическими уровнями) в области самых низких температур. В то же время измерения [15] на трех образцах  $\text{CeO}_2$ , тщательно проанализированных на содержание примесей, не выявили магнитного или электронного вкладов в теплоемкость. Показано, что при очень низких температурах теплоемкость ( $C = C_v \approx C_p$ ) диоксида церия изменяется в соответствии с законом Дебая, который гласит, что при низких температурах теплоемкость твердого тела возрастает пропорционально кубу температуры:

$$C = (12/5)\pi^4 N_A k_B (T/\Theta_D)^3,$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\Theta_D$  – температура Дебая,  $k_B$  – константа Больцмана.

Значение  $\Theta_D = 455 \text{ К}$ , полученное в [15], согласуется с литературными данными.

На основании приведенных выше аргументов в настоящей работе значения стандартных термодинамических величин при 298.15 К приняты по данным [15].

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНКРЕМЕНТОВ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ $\text{CeO}_2$

Результаты измерений инкрементов энтальпии твердого диоксида церия методом высокотемпературной калориметрии представлены в работах [16] (608–1172 К), [17] (400–1800 К, приведены сглаженные значения), [18] (640–2044 К), [19] (490–1140 К), [20] (391–1624 К). Анализ выполненных исследований показал, что результаты [18, 19] демонстрируют большой разброс в значениях инкрементов энтальпии по сравнению с остальным массивом данных. Возможно, причина этих расхождений в обоих случаях обусловлена неудовлетворительным качеством образцов. Так, например, авторы [19] использовали технические образцы  $\text{CeO}_2$ , состав которых не указан.

Высокотемпературные измерения теплоемкости твердого диоксида церия выполнены в работах [21] (320–900 К), [22] (418–758 К), [23] (280–820 К), [24] (313–1373 К). Результаты измерений [21], полученные с помощью адиабатического сканирующего калориметра на образце по составу, близкому к стехиометрическому, представлены в виде уравнения теплоемкости. В работах [22–24] использован дифференциальный сканирующий калориметр. Соблюдение условий проведения эксперимента этим методом позволяет добиться хорошей воспроизводимости и точности измеренных величин теплоемкости (погрешность оценивается в 1–2%). В связи с этим трудно объяснить, почему значения теплоемкости, полученные в узком температурном интервале [22], существенно

(более чем на 16%) занижены по сравнению с остальными данными. В работе [23] результаты представлены в виде уравнения температурной зависимости  $C_p(T)$ , которая демонстрирует ускоренный рост теплоемкости при температурах выше 500 К. Авторы [24] при синтезе образца особое внимание уделили его чистоте и стехиометрии, которая по данным анализа отвечает составу  $\text{CeO}_{1.995}$  с погрешностью  $\pm 0.003$ . В этой работе результаты измерений теплоемкости на тщательно аттестованном образце представлены в виде таблицы в температурном интервале 373–1723 К.

При выборе данных для вывода уравнения теплоемкости кристаллического диоксида церия учитывались качество образцов (стехиометрия  $\text{CeO}_2$ , наличие примесей) и характеристики измерительной техники. Уравнение температурной зависимости теплоемкости  $\text{CeO}_2$  (в Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) в интервале 298.15–3083 К

$$C_p^\circ(T) = 70.339 + 8.787 \times 10^{-3}T - 8.497 \times 10^{-5}T^2$$

получено в результате совместной обработки данных [16, 17, 20, 24], при этом погрешность всех данных оценена в 2%. Результаты высокотемпературных измерений согласованы с низкотемпературными данными, полученными в работе [15].

Экспериментальные исследования жидкой фазы  $\text{CeO}_2$  не проводились. Недостающие термодинамические величины (энтальпия плавления и теплоемкость) получены путем оценки. Для теплоемкости жидкого диоксида церия принято постоянное значение  $C_p(\text{CeO}_2, \text{ж}) = 120 \pm 15$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>, оцененное на основании экспериментальных калориметрических данных [25, 26] для жидкого  $\text{UO}_2$ .

### ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ $\text{CeO}_2$ . ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{CeO}_2$

Самое раннее исследование поведения  $\text{CeO}_2$  при плавлении выполнено в работе [27]. Первые признаки плавления образца, чистота которого не приведена, были отмечены при температуре 2223 К. Авторы [28], исследуя фазовую диаграмму системы  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ , сообщили, что им не удалось расплавить  $\text{CeO}_2$  при 2873 К, и пришли к выводу, что  $\text{CeO}_2$  однозначно плавится при температуре выше 2873 К. В [29] плавление диоксида церия проводилось в атмосфере аргона высокой чистоты под давлением 3 атм. Исследуемый образец  $\text{CeO}_2$  имел чистоту 99.2%. Температура плавления измерялась с помощью оптического пирометра. Жидкая фаза обнаружена при  $2670 \pm 30$  К. По данным [30, 31],  $T_m = 2873$  К.

В обзорных работах [32, 33] и в справочнике [34] приведено значение  $T_m = 3000 \pm 20$  К (получено под давлением кислорода). Более высокие значе-

ния точки плавления, приведенные в справочнике [35] со ссылками на работы [36] (3023 К) и [37] (3073 и 3083 К), были получены в результате нагревания  $\text{CeO}_2$  в сильно окисляющей атмосфере (чистый кислород при повышенном давлении или смесь кислорода и инертного газа при высоком давлении).

В соответствии с теоретическими оценками [38] температура плавления  $\text{CeO}_2$  находится между температурами плавления  $\text{ZrO}_2$  (2983 К) и  $\text{ThO}_2$  (3473 К). В работе [39] представлены результаты термодинамического моделирования фазовой диаграммы системы  $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ , при этом для температуры плавления  $\text{CeO}_2$  принято значение  $T_m = 3083 \pm 50$  К.

Большой разброс в значениях температуры плавления авторы [29] объясняют проведением исследований с применением разных методов и материалов различной чистоты. По мнению авторов [40], существенные расхождения в определении  $T_m$  обусловлены тем, что  $\text{CeO}_2$  начинает терять кислород при повышенных температурах, образуя субстехиометрическую фазу  $\text{CeO}_{2-x}$ . Кроме того, температура плавления  $\text{CeO}_2$  сильно зависит от атмосферы, в которой оно происходит.

Поскольку высокие значения  $T_m$  больше соответствуют квазистехиометрическому  $\text{CeO}_2$ , авторы [40] рекомендуют в качестве температуры плавления стехиометрического  $\text{CeO}_2$  значение  $T_m = 3083 \pm 50$  К. Это значение приведено к международной температурной шкале ITS-90. В настоящей работе температура плавления диоксида церия принята согласно рекомендации [40].

Энтальпия плавления диоксида церия экспериментально не определялась. В обзорной работе [40] приведено оцененное значение  $\Delta_m H^\circ = 69 \pm 5$  кДж моль<sup>-1</sup>. В настоящей работе оценка этой величины выполнена с учетом энтропии плавления (24 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>) изоструктурного соединения  $\text{UO}_2$  [41], для которого энтальпия плавления измерена в нескольких работах. Таким образом, для энтальпии плавления  $\text{CeO}_2$  получено значение  $\Delta_m H^\circ = 74 \pm 5$  кДж моль<sup>-1</sup>.

Стандартная молярная энтальпия образования кристаллического  $\text{CeO}_2$  определена в работе [42] с помощью калориметрической бомбы сжигания в кислороде с использованием тщательно проанализированного образца металлического церия:  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = -(1088.6 \pm 1.4)$  кДж моль<sup>-1</sup>. На основании этих экспериментальных данных авторы [43] получили уравнение температурной зависимости энтальпии образования диоксида церия в интервале 298.15–999 К:

$$\Delta_f H^\circ = -1096.689 + 18.602 \times 10^{-3}T - 5.615 \times 10^{-6}T^2 + 883.661T^{-1}.$$

Найденная в работе [42] величина  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$  подтверждена авторами [44], которые позже повторили исследование на очень чистом образце металлического церия с помощью усовершенствованной калориметрической бомбы сжигания в кислородной среде и получили значение  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -(1090.4 \pm 0.8) \text{ кДж моль}^{-1}$ , которое принято в настоящей работе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с широкой применимостью диоксида церия для различных технологических и научных целей несомненный интерес представляет научная информация о различных теплофизических и термодинамических свойствах  $\text{CeO}_2$ .

Представлен обзор работ, посвященных окислительно-восстановительным свойствам диоксида церия, благодаря которым помимо двух соединений стехиометрического состава  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  церий с кислородом образует целый ряд промежуточных фаз. Определение валентного состояния церия в промежуточных оксидах имеет практическое значение, поскольку изучение химических, электрических и механических свойств системы  $\text{CeO}_2\text{—CeO}_{1.5}$  в зависимости от состава показало наличие корреляции между ними.

В результате численной обработки экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости диоксида церия, имеющихся в литературе, получено уравнение теплоемкости для твердого  $\text{CeO}_2$ . Термодинамические исследования жидкой фазы диоксида церия не проводились. Рекомендуются значения энтальпии плавления и теплоемкости  $\text{CeO}_2(\text{ж})$ , приведенные в настоящей работе, получены в результате оценки.

Работа выполнена в рамках договора между ОИВТ РАН и АО ГНЦ РФ ТРИНИТИ от 31 июля 2020 г. № 17706413348200001160/226/2872-Д НИОКР “Создание широкодиапазонных моделей и разработка компьютерных кодов для получения новых данных по механическим, термодинамическим, структурным свойствам, а также атомным структурам многоэлектронных ионов для различных материалов ядерной энергетики при высокой концентрации энергии”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонов А.И.* Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. 201 с.
2. *Rao G.R., Mishra B.G.* Structural, Redox, and Catalytic Chemistry of Ceria Based Materials // *Bull. Catal. Soc. India.* 2003. V. 2. P. 122.
3. *Иванова А.И.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе  $\text{CeO}_2$  // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 5. № 6. С. 831.
4. *Малютин А.В.* Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах

5. *Me/Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.18</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>* (где Me = Pt, Pd, Ru). Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 196 с.
5. *Сальников В.В., Пикалова Е.Ю.* Изучение особенностей транспортных свойств электролитов на основе  $\text{CeO}_2$  методами рамановской и импедансной спектроскопии // *ФТТ.* 2015. Т. 57. № 10. С. 1895.
6. *Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В.* Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение. Томск: ИД Томск. гос. ун-та, 2016. 199 с.
7. *Kim H.S., Joung C.Y., Lee B.H., Oh J.Y., Koo Y.H., Heimgartner P.* Applicability of  $\text{CeO}_2$  as a Surrogate for  $\text{PuO}_2$  in MOX Fuel Development // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 378. P. 98.
8. *Bevan D.J.M.* Ordered Intermediate Phases in the System  $\text{CeO}_2\text{—Ce}_2\text{O}_3$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1955. V. 1. № 1–2. P. 49.
9. *Ricken M., Nolting J., Riess I.* Specific Heat and Phase Diagram of Nonstoichiometric Ceria ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 54. № 1. P. 89.
10. *Korner R., Ricken M., Nolting J., Riess I.* Phase Transformations in Reduced Ceria: Determination by Thermal Expansion Measurements // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 78. P. 136.
11. *Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F.* Thermodynamic Modelling of the Cerium–Oxygen System // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. P. 989.
12. *Okamoto H.* Ce–O (Cerium–Oxygen) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2008. V. 29. № 6. P. 545.
13. *Аристова Н.М., Белов Г.В.* Термодинамические свойства мононитрида церия  $\text{CeN}$  // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 9. С. 1279.
14. *Westrum E.F., Beale A.F.* Heat Capacities and Chemical Thermodynamics of Cerium(III) Fluoride and Cerium(IV) Oxide from 5 to 300 K // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 353.
15. *Morrison T.D., Wood E.S., Week P.F., Kim E., Sung Oh Woo, Nelson A.T., Naugle D.C.* A Comprehensive Assessment on the Low-temperature Thermal Properties and Thermodynamic Functions of  $\text{CeO}_2$  // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. 044202.
16. *Кузнецов Ф.А., Резухина Т.Н.* Теплоемкость двуокиси церия при высоких температурах // *ЖФХ.* 1960. Т. 34. № 11. С. 2465.
17. *King E.G., Christensen A.U.* High-temperature Heat Contents and Entropies of Cerium Dioxide and Niobium Dioxide. US Bur. Mines. RI № 5789. Washington, 1961.
18. *Pears C.D., Oglesby S., Allen J.G., Neel D.S., Mann W.H., Rhodes P.H., Osment D., Barrett W.J., Holder S.G., Honeycutt J.O.* Tech. Rep. AASD-TDR-62-765. Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 1963.
19. *Mezaki R., Tilleux E.W., Jambois T.F., Margrave J.Z.* High-temperature Thermodynamic Functions for Refractory Compounds // 3rd ASME Symp. on Advanced Thermophysical Property of Extreme Temperature. Lafayette, Indiana. 1965. P. 138.
20. *Яшвили Т.С., Цагарейшвили Д.Ш., Гвелесиани Г.Г.* Энтальпия и теплоемкость полупрозрачной окиси иттрия и двуокиси церия при высоких температурах // *Сообщения АН Груз. ССР.* 1976. Т. 46. № 2. С. 409.
21. *Riess I., Ricken M., Nolting J.* On the Specific Heat of Nonstoichiometric Ceria // *J. Solid State Chem.* 1985. V. 57. P. 314.

22. *Gallagher S.A., Dworzak W.R.* Thermodynamic Properties of Cerium Oxalate and Cerium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. V. 68. P. 206.
23. *Krishnan R.V., Nagarajan K.* Heat Capacity Measurements on Uranium–Cerium Mixed Oxides by Differential Scanning Calorimetry // *Thermochimica Acta.* 2006. V. 440. P. 141.
24. *Nelson A.T., Rittman D.R., White J.T., Dunwoody J.T., Kato M., McClellan K.J.* An Evaluation of the Thermophysical Properties of Stoichiometric CeO<sub>2</sub> in Comparison to UO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 11. P. 3652.
25. *Hein R.A., Flagella P.N.* Enthalpy Measurements of Uranium Dioxide and Tungsten to 3260 K. General Electric Co. (USA). Nuclear Materials and Propulsion Oper. GEMP-578. 1968. P. 21.
26. *Leibowitz L., Chasanov M.G., Mishler L.W., Fischer D.F.* Enthalpy of Liquid Uranium Dioxide to 3500 K // *J. Nucl. Mater.* 1971. V. 39. P. 115.
27. *Ruff O.* Working in the Field of High Temperatures I. About the Melting and Evaporation of Our Most Fire-resistant Oxides in the Electric Vacuum Furnace // *Z. Anorg. Chem.* 1913. V. 82. P. 373.
28. *Von Wartenberg H., Gurr W.* Melting Diagrams of Highly Refractory Oxides. III // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1931. V. 196. P. 374.
29. *Мордовин О.А., Тимофеева Н.И., Дроздова Л.Н.* Определение температуры плавления окислов редкоземельных элементов // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1967. Т. 3. № 1. С. 187.
30. *Бережной А.С.* Сборник научных трудов Украинского научно-исследовательского института огнеупоров. М.: Металлургия, 1963. 115 с.
31. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 54 с.
32. *Brewer L.* The Thermodynamic Properties of the Oxides and Their Vaporization Processes // *Chem. Rev.* 1953. V. 52. P. 1.
33. *Glassner A.* Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500 K. Argonne. Nat. Lab. ANL-5750, 1957. 78 p.
34. *Эллиот П.Н.* Структуры двойных сплавов. В 2-х т. М.: Металлургия, 1970–1973.
35. *Черепанов А.М., Тресвятский С.Г.* Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М.: Металлургия, 1964. 401 с.
36. *Ryschkewitch E.* Oxide Ceramics from the Point of View of Single-material Systems of Physical Chemistry. Berlin, 1948.
37. *Green A.T., Stewart G.H.* Ceramics. A Symposium. London: British Ceramic Society, 1953.
38. *Nakamura T.* Ceramics and Heating. Japan: Gihodo Press, 1985. 102 p.
39. *Du Y., Yashima M., Koura T., Kakihana M., Yoshimura M.* Thermodynamic Evaluation of the ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> System // *Scripta Metall. Mater.* 1994. V. 31. P. 327.
40. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V., Yungman V., Shen-yavskaya E., Osina E.* The Thermodynamic Properties of the *f*-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2014. V. 43. 013101.
41. *Аристова Н.М., Белов Г.В., Морозов И.В., Синева М.А.* Термодинамические свойства диоксида урана в конденсированном состоянии // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 5. С. 677.
42. *Huber E.J., Holley C.E.* The Heat of Combustion of Cerium // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 22. P. 5645.
43. *Schumm R.H., Wagman D.D., Bailey S., Evans W.H., Parker V.B.* Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for the Lanthanide (Rare Earth) Elements (Elements 62 Through 76 in the Standard Order of Arrangement). NBS Tech. Note 270-7, 1973. 93 p.
44. *Baker F.B., Huber E.J., Holley C.E., Krikorian N.H.* Enthalpies of Formation of Cerium Dioxide, Cerium Sesquicarbide, and Cerium Dicarbide // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V. 3. № 1. P. 77.