

## ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ РЕШЕТКИ ОКСИДА ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННОГО ЭРБИЕМ

© 2024 г. Э. Р. Елбаев<sup>а</sup>, Н. И. Мацкевич<sup>а, \*</sup>, С. А. Лукьянова<sup>а</sup>, В. П. Зайцев<sup>а, b</sup>, Е. Н. Ткачев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Сибирский государственный университет водного транспорта, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 03.12.2023 г.

Принята к публикации 17.12.2023 г.

Методом твердофазных реакций был синтезирован оксид висмута, замещенный эрбием, состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ . Показано, что соединение имеет кубическую структуру, пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . На основании измеренных энтальпий растворения  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  в 2 М растворе  $\text{HCl}$  определена стандартная энтальпия образования  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  как следующая величина:  $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -819.0 \pm 6.4$  кДж/моль. С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки для выше указанного соединения:  $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -13227$  кДж/моль.

**Ключевые слова:** оксид висмута; оксид эрбия; теплоемкость; энтальпия образования; энтальпия решетки

DOI: 10.31857/S0044453724090099, EDN: ONVHPS

В настоящее время все более популярными становятся кислородные керамические генераторы, в которых используются материалы с высокой ионной проводимостью [1–5]. Дельта-форма оксида висмута ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди твердых оксидов и поэтому является перспективным ионным проводником [6–8]. Однако проблема заключается в том, что дельта-форма оксида висмута устойчива в узком интервале температур: от 1002 К до 1097 К [9–11]. Это ограничивает ее применение. Для расширения температурного интервала при использовании дельта-формы оксида висмута во всем мире проводится замещение висмута изовалентными и неизовалентными элементами III–VII групп, в частности, редкоземельными элементами.  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  имеет кубическую структуру флюорита, пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , с чем, в частности, связана высокая ионная проводимость. Для сохранения высокой ионной проводимости при замещении висмута другими элементами важно подобрать такой состав, чтобы сохранить кубическую структуру флюорита.

Настоящая работа посвящена синтезу соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ , определению его стандартной энтальпии образования методом калориметрии растворения и расчету энтальпии решетки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида висмута, замещенного эрбием, состава  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  проводился методом твердофазных реакций. В качестве исходных веществ для синтеза использовались: высокочистый оксид висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) (99.999%, Институт неорганической химии СО РАН),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (>99.9%, Новосибирский завод редких металлов). Состав соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  был выбран так, чтобы сохранить кубическую структуру флюорита. Оксид эрбия перед проведением синтеза прокаливали при температуре 800 К до постоянного веса для того, чтобы устранить следы влаги и других абсорбированных веществ. Методика получения высокочистого оксида висмута описана в работе [12].

Исходные вещества ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) в стехиометрических пропорциях загружались в корундовый стакан и тщательно перемешивались в планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 6 в течение нескольких часов с промежуточными перетираниями. После этого из полученной смеси формировались таблетки с использованием ручного гидравлического пресса ПГР-400. Далее таблетки помещались в корундовый тигель, который, в свою очередь, помещался в корундовую лодочку, и отжигались в печи SNOL 4/1300 при температуре 1100 К в течение нескольких часов.

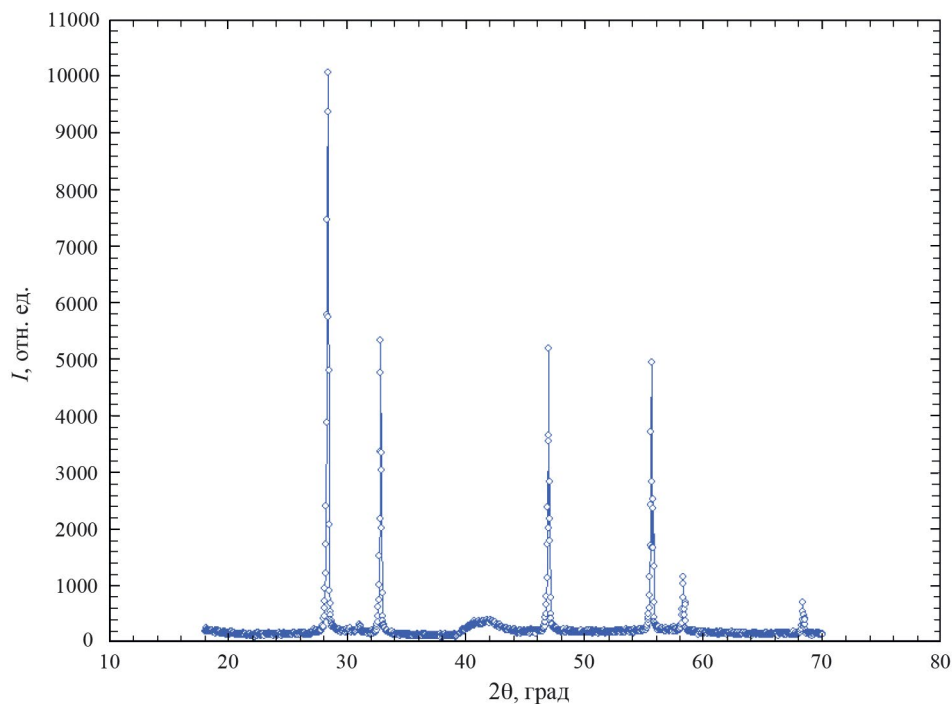


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ .

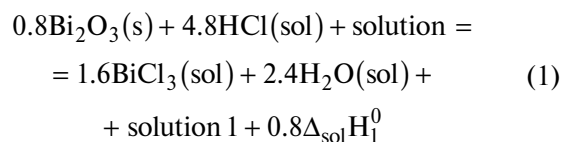
Однофазность полученных образцов проверяли рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Анализ на примеси элементов C, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, Ag, Te, Sb, выполненный масс-спектрометрически, показал, что содержание примесей не превышает  $10^{-5}\%$ . Сопоставление экспериментальной и теоретической дифрактограммы, построенной по результатам рентгенофазового анализа  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ , показало, что продукт является однофазным. Параметр решетки:  $a = 0.55136$  (8) нм. Пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (флюорит, кубическая). Пространственная группа определена с использованием программы FullProf.

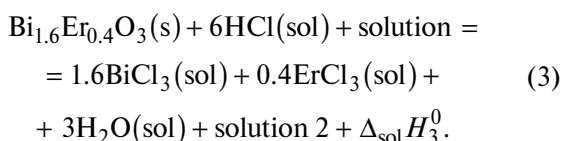
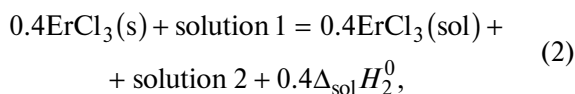
Дифрактограмма образца  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  приведена на рис. 1.

Для определения стандартной энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  использовали метод калориметрии растворения, который является широко распространенным методом для определения термодинамических величин [13–15]. Эксперименты по растворению проводили в автоматизированном калориметре растворения с изотермической оболочкой, который подробно описан в работах [16–18]. Калориметр представлял собой вакуумный сосуд Дьюара объемом 250 мл, помещенный в латунный цилиндр, внутри которого располагались термометр, мешалка, устройство для разбивания ампул, нагреватель. Показания термометра

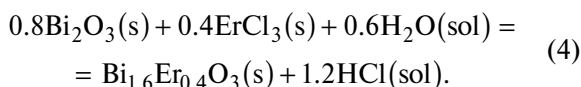
передавались на компьютер, где проводилась обработка результатов калориметрических опытов. Для проверки правильности работы калориметра была измерена энтальпия растворения стандартного вещества – хлорида калия. Энтальпия растворения KCl была измерена при температуре  $298.15 \pm 0.01$  К. Здесь приводится стандартная погрешность для температуры. Полученная величина энтальпии растворения KCl в дистиллированной воде составляла  $17.561 \pm 0.021$  кДж/моль. Погрешность рассчитана для 95% доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента. Конечная моляльность водного раствора KCl составляла 0.109 моль/кг. Полученная величина энтальпии растворения находится в хорошем согласии с величиной, рекомендованной в литературе [19].

Для того, чтобы определить стандартную энтальпию образования соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  необходимо построить термодинамический цикл. Термодинамический цикл был построен таким образом, что энтальпия растворения исследуемого вещества ( $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ ) сравнивалась с энтальпиями растворения оксида висмута и хлорида эрбия. В качестве растворителя был выбран раствор 2 М соляной кислоты. Схема термодинамического цикла приведена ниже.





На основании полученных выше энтальпий растворения с использованием закона Гесса можно рассчитать энтальпию реакции:



Далее, на основе энтальпии реакции (4) с использованием стандартных энтальпий образования  $\text{HCl}(\text{sol})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{ErCl}_3(\text{s})$  можно рассчитать стандартную энтальпию образования  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$ .

Энтальпии растворения соединений  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{ErCl}_3(\text{s})$  рассчитывались из пяти – шести параллельных калориметрических опытов. Навески исследуемого вещества  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  для проведения калориметрических опытов составляли около 0.2 г.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового и химического анализов показали, что соединение  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  является однофазным и в пределах погрешности соответствует формуле  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ . Чистота исследуемого соединения >99.5%.

Энтальпии растворения исследуемого соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ , оксида висмута и хлорида эрбия в 2 М соляной кислоте, измеренные нами, приведены ниже:

$$\Delta_{\text{sol}}H_1^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -114.4 \pm 1.1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{ErCl}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -201.7 \pm 1.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_3^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -188.8 \pm 4.8 \text{ кДж/моль}.$$

На основании вышеприведенных энтальпий растворения, была рассчитана энтальпия реакции (4) как следующая величина:

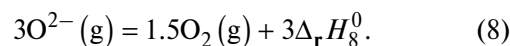
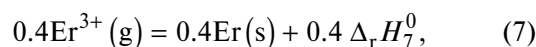
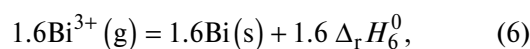
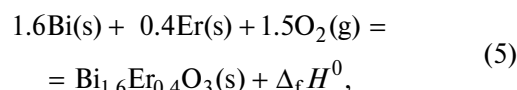
$$\Delta_{\text{sol}}H_4^0 = +16.6 \pm 5.0 \text{ кДж/моль}$$

Необходимые для вычисления стандартные энтальпии образования  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  были взяты из статьи [20] и составляли:  $\Delta_f H^0(\text{HCl}(\text{sol})) = -162.6 \pm 0.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{sol})) = -285.89 \pm 0.04 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Стандартные энтальпии образования  $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})$  и  $\text{ErCl}_3(\text{s})$  взяты из справочника [21] и приведены ниже:  $\Delta_f H^0(\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})) = -577.810 \pm 4.184 \text{ кДж моль}^{-1}$ ;  $\Delta_f H^0(\text{ErCl}_3(\text{s})) = -992.444 \pm 2.510 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

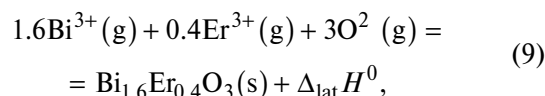
На основании вышеприведенных данных была рассчитана стандартная энтальпия образования  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$ :  $\Delta_f H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -819.0 \pm 6.4 \text{ кДж/ моль}$ . Энтальпия образования данного вещества определена впервые.

Одной из важных термодинамических характеристик является энтальпия решетки. Чем больше энтальпия решетки, тем перспективней соединение для применения.

На основании измеренной стандартной энтальпии образования для соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  была рассчитана энтальпия решетки для этого соединения. Для расчета использовался цикл Борна–Габе́ра, представленный ниже:



С использованием закона Гесса можно записать:



где  $\Delta_{\text{lat}}H^0$  – энтальпия решетки, которая может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta_{\text{lat}}H^0 = \Delta_f H_5^0 + 1.6\Delta_f H_6^0 + 0.4\Delta_f H_7^0 + 3\Delta_f H_8^0.$$

Для определения энтальпии решетки необходимы данные для энтальпий образования ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ , которые были взяты из справочника [21] и представлены в таблице 1.

С использованием полученной в настоящей работе стандартной энтальпии образования соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})$  и данных, представленных в таблице 1, была рассчитана энтальпия решетки, как следующая величина:

$$\Delta_{\text{lat}}H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -13227 \text{ кДж/моль}.$$

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

Реакция	$-\Delta_r H^0$ , кДж/моль
$\text{Bi}^{3+}(\text{g}) = \text{Bi}(\text{s})$	4993.8
$\text{Er}^{3+}(\text{g}) = \text{Er}(\text{s})$	4250.9
$\text{O}^{2-}(\text{g}) = 1/2\text{O}_2(\text{s})$	905.8

## ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза получено соединение на основе оксида висмута и оксида эрбия следующего состава:  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ . Характеризация соединения выполнена методами рентгенофазового и химического анализов. Показано, что соединение  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  является индивидуальной фазой, имеет кубическую структуру флюорита, пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

2. Методом калориметрии растворения определены энтальпии растворения оксида висмута, хлорида эрбия и соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  в 2 М соляной кислоте. На основании полученных экспериментальных данных рассчитана стандартная энтальпия образования соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ .

3. С использованием цикла Борна–Габер на основании измеренной стандартной энтальпии образования  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  и литературных данных по энтальпиям образования ионов висмута, эрбия и кислорода рассчитана энтальпия решетки  $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$  как следующая величина:  $\Delta_{\text{lat}} H^0(\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3(\text{s})) = -13227$  кДж/моль.

Настоящая работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Punn R., Feteira A.M., Greaves C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 15386.*
- Weber M., Rodriguez R.D., Zahn D.R.T. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 1571.*
- Song Y.Z., Qi B.X., Li M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1582.*
- Lomakin M.S., Proskurina O.V., Levin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 830.*
- Matskevich N.I., Wolf Th., Pischur D. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. P. 1745.*
- Li K., Li L., Shi Q. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 834.*
- Ershov D.S., Besprozyannykh N.V., Sinel'shchikova O. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105.*
- Bryzgalova A.N., Matskevich N.I., Greaves C. et al. // Thermochim. Acta. 2011. V. 513. P. 124.*
- Dergacheva P.E., Kul'bakin I.V., Ashmarin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1229.*
- Drache M., Roussel P., Wignacourt J.P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 80.*
- Minenkov Yu.F., Matskevich N.I., Stenin Yu.G. et al. // Thermochim. Acta. 1996. V. 278. P. 1.*
- Novoselov I.I., Makarov I.V., Fedotov V.A. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. P. 412.*
- Mandia R., Navrotsky A. // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 5843.*
- Arkhipin A.S., Pisch A., Zhomin G.M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. V. 603. P. 122098.*
- Kosova D.A., Druzhinina A.I., Tiflova L.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 432.*
- Matskevich N.I., Matskevich M. Yu., Wolf T. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 577. P. 148.*
- Matskevich N.I., Bryzgalova A.N., Wolf T. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 53. P. 23.*
- Matskevich N.I., Popova T.L., Zolotova E.S. et al. // Thermochim. Acta. 1995. V. 254. P. 41.*
- Kilday M.V. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1980. P. 467.*
- Morss L.R. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 827.*
- Glushko V.P. Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances), VINITI, Moscow, 1965–1982, issued 1–10.*