

ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.33+546.6

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИОБАТА ВИСМУТА,
ЗАМЕЩЕННОГО ЭРБИЕМ

© 2020 г. Н. И. Мацкевич^{а, *}, А. Н. Семерикова^а, Н. В. Гельфонд^а, М. Ю. Мацкевич^а,
Е. Н. Ткачев^а, О. И. Ануфриева^а, В. Г. Мартынец^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.

После доработки 18.11.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Определены термодинамические характеристики ниобата висмута, замещенного эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$). Данное соединение является представителем перспективного класса ионных проводников. С помощью метода калориметрии растворения в 4 М HCl измерены энтальпии растворения оксида висмута, оксида эрбия, хлорида ниобия и $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. На основании экспериментальных и литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ K}) = -1787.5 \pm 8.9 \text{ кДж/моль}$ и энтальпия решетки $\Delta_{\text{lat}} H^\circ(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ K}) = -28540 \text{ кДж/моль}$. Полученные термодинамические характеристики могут быть использованы для выработки рекомендаций по оптимизации условий синтеза материалов на основе оксидов висмута.

Ключевые слова: замещенный ниобат висмута, энтальпия образования, энтальпия решетки

DOI: 10.31857/S0044457X20050165

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия оксидные материалы вызывают повышенный интерес исследователей в связи с их широким применением в топливных элементах, электрокатализе, газоразделительных мембранах и др. [1–10]. Особое внимание уделяется разработке оксидных соединений для устройств, работающих при повышенных температурах. Известно [2, 6, 11–13], что одна из форм оксида висмута ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) обладает наиболее высокой ионной проводимостью в области средних температур. Однако проблема заключается в том, что эта форма существует в достаточно узком интервале температур (1000–1100 К). Для перспективного использования δ -форма должна быть устойчивой до комнатных температур. Для стабилизации δ -формы используют замещение изовалентными и неизовалентными элементами, в частности, замещение ниобием и редкоземельными элементами (РЗЭ) [8, 11, 12]. Однако добавление оксида ниобия к оксиду висмута сопровождается снижением ионной проводимости. Для увеличения ионной проводимости ниобатов висмута, в частности Bi_3NbO_7 , используют замещение редкоземельными элементами. В работе [11] исследована система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5\text{—Y}_2\text{O}_3$ и показано, что замещение иттрием приводит к увели-

чению ионной проводимости. С другой стороны, ионная проводимость в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ является самой высокой для систем на основе оксида висмута и РЗЭ. Оксид висмута, замещенный эрбием, может использоваться как перспективный материал для электролитов твердотельных топливных элементов [8]. К тому же в работе [6] показано, что термодинамическая стабильность увеличивается при уменьшении радиуса РЗЭ. Стабильность соединений, в частности термодинамическая стабильность, является одной из важных характеристик применения. В настоящей работе синтезировано соединение $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ и определены его параметры решетки.

Цель настоящей работы – измерение термодинамических характеристик ниобата висмута, замещенного эрбием, оксида висмута, оксида эрбия и хлорида ниобия для определения стандартной энтальпии образования и энтальпии решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Термодинамические характеристики необходимы для понимания перспектив использования вышеуказанного соединения. В настоящее время термодинамические характеристики $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$, в частности стандартная энтальпия образования, в литературе отсутствуют.

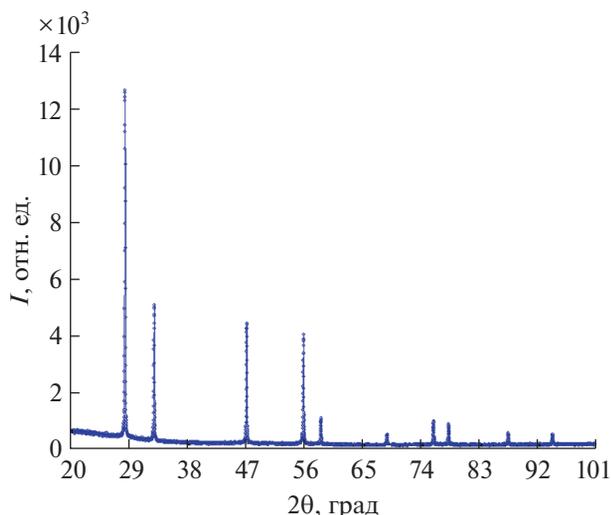


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ниобат висмута, замещенный эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), синтезировали методом твердофазных реакций из стехиометрических количеств оксида висмута (Bi_2O_3), оксида эрбия (Er_2O_3) и оксида ниобия (Nb_2O_5) по реакции:



Высокочистый оксид висмута марки 5N (99.999 мас. %) был синтезирован в ИНХ СО РАН. Содержание примесей Ag, Ca, Ge, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Te, Zn, определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр iCAP-Qc), не превышало 10^{-5} мас. %. Перед проведением экспериментов оксиды эрбия и ниобия (99.9 мас. %, Новосибирский завод редких металлов) прокаливали при температуре 900 К для удаления следов влаги, хлорид ниобия (99.9 мас. %) очищали перегонкой.

Исходные соединения (Bi_2O_3 , Er_2O_3 , Nb_2O_5) перемешивали в планетарной мельнице, спрессовывали в таблетки и прокаливали в печи при температуре 1073 К в течение 50 ч.

Индивидуальность соединений была подтверждена методами химического и рентгенофазового анализа. Содержание Bi, Nb, Er определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание кислорода — методом восстановительного плавления. Результаты анализов показали, что в пределах погрешности соединение соответствует формуле $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,

диапазон углов 2θ 20° – 100°). Дифрактограмма образца $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ приведена на рис. 1.

Для определения термодинамических характеристик использовали метод калориметрии растворения [14–17]. Детальная информация о конструкции калориметра растворения с изотермической оболочкой, изготовленного в ИНХ СО РАН, а также о процедуре проведения калориметрических экспериментов представлена в работах [6, 14]. Калориметр представляет собой стеклянный сосуд Дьюара объемом 250 мл, закрывающийся крышкой. На крышке расположены все необходимые устройства для проведения калориметрического опыта, а именно: платиновый термометр (чувствительность 10^{-4} К), устройство для разбивания и промывания ампул, калибровочный нагреватель, изготовленный из манганиновой проволоки, устройство для охлаждения калориметрической жидкости, мешалка. Для проверки корректности работы растворного калориметра была измерена энтальпия растворения стандартного вещества — хлорида калия (KCl). Хлорид калия (х. ч.) перед проведением калориметрических экспериментов очищали перекристаллизацией в дистиллированной воде, затем прокаливали при температуре 683 К. Полученная энтальпия растворения хлорида калия $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.41 \pm 0.04$ кДж/моль (0.028 моль/кг) в пределах погрешности совпала с величиной, рекомендованной в литературе [18–20].

В качестве растворителя была выбрана 4 М соляная кислота (HCl). Растворитель был подобран таким образом, чтобы все соединения, необходимые для определения стандартной энтальпии образования ниобата висмута, замещенного эрбием, растворялись в течение нескольких минут. В 4 М HCl все соединения (Bi_2O_3 , Er_2O_3 , NbCl_5 , $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$) растворялись в течение 5–10 мин.

Схема термохимических реакций для определения стандартной энтальпии образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ была построена таким образом, что энтальпию растворения $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ сравнивали с энтальпиями растворения Bi_2O_3 , Er_2O_3 и NbCl_5 . Далее с использованием экспериментальных и литературных данных рассчитывали стандартную энтальпию образования. Термохимические реакции приведены ниже:

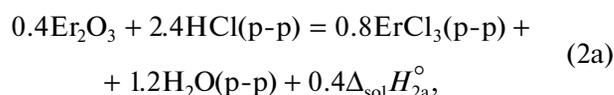
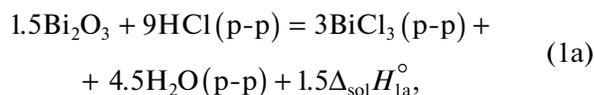
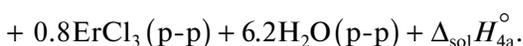
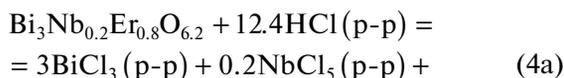
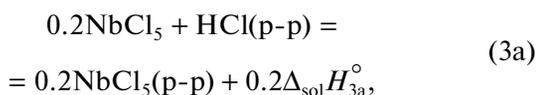
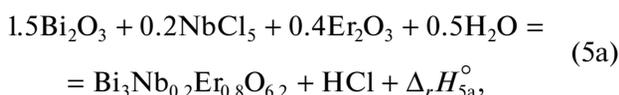


Таблица 1. Стандартные энтальпии образования

| Соединение | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | Соединение | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | Литература |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------|
| $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{тв})$ | -577.8 ± 4.2 | $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | -285.83 ± 0.04 | [20] |
| $\text{Er}_2\text{O}_3(\text{тв})$ | -1897.862 ± 2.092 | $\text{HCl}(\text{р-р})$ | -162.80 ± 0.42 | [20] |
| $\text{NbCl}_5(\text{тв})$ | -797.47 ± 2.09 | | | [20] |



С использованием закона Гесса на основании вышеприведенных реакций можно записать:



где $\Delta_r H_{5a}^\circ = 1.5\Delta_{\text{sol}}H_{1a}^\circ + 0.4\Delta_{\text{sol}}H_{2a}^\circ + 0.2\Delta_{\text{sol}}H_{3a}^\circ - \Delta_{\text{sol}}H_{4a}^\circ$.

Энтальпии растворения были измерены при температуре 298.15 К. Все операции по расфасовке хлорида ниобия проводили в сухой камере, заполненной аргоном. Навески ниобата висмута, замещенного эрбием, которые использовали для определения энтальпий растворения, составляли 40 мг. Навески других веществ рассчитывали согласно представленному циклу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезировано соединение $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. По данным РФА, соединение $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ представляет собой индивидуальную фазу, имеет кубическую структуру флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр решетки равен 5.4835(4) Å и в пределах погрешности совпадает с величиной, приведенной в работе [8].

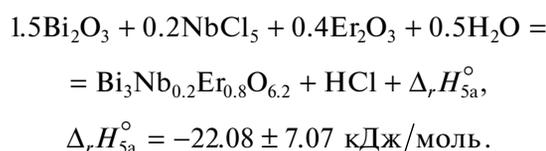
Методом калориметрии растворения измерены энтальпии растворения при 298.15 К в 4 М HCl для следующих соединений: Bi_2O_3 , Er_2O_3 , NbCl_5 , $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Энтальпия растворения оксида висмута рассчитана из шести параллельных экспериментов и составила:

$$\Delta_{\text{sol}}H_1^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ К}) = \\ = -187.68 \pm 2.51 \text{ кДж/моль}.$$

Погрешности для представленной выше величины и всех других величин рассчитаны для 95%-го доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента. Энтальпия растворения ок-

сида эрбия (пять параллельных опытов) составила $\Delta_{\text{sol}}H_2^\circ(\text{Er}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ К}) = -377.81 \pm 3.28 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия растворения NbCl_5 , рассчитанная из четырех параллельных опытов, составила $\Delta_{\text{sol}}H_3^\circ(\text{NbCl}_5, 298.15 \text{ К}) = -210.05 \pm 4.98 \text{ кДж/моль}$. Энтальпия растворения ниобата висмута, замещенного эрбием, рассчитана из пяти параллельных опытов и составила $\Delta_{\text{sol}}H_4^\circ(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ К}) = -452.57 \pm 5.59 \text{ кДж/моль}$.

На основании вышеприведенных экспериментальных данных рассчитана энтальпия реакции:

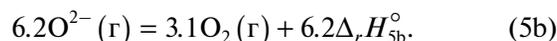
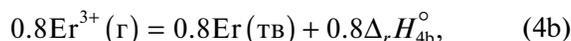
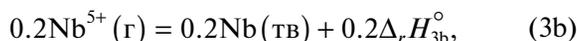
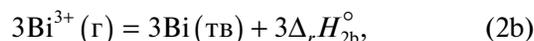
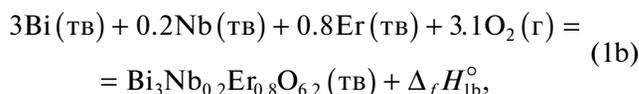


Далее с использованием литературных данных по стандартным энтальпиям образования оксида висмута, хлорида ниобия, оксида эрбия, воды и соляной кислоты (табл. 1) рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ К}) = \\ = -1787.5 \pm 8.9 \text{ кДж/моль}.$$

Данная величина измерена нами впервые.

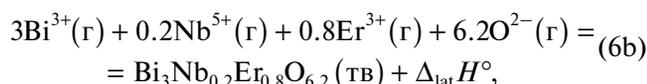
На основании измеренной стандартной энтальпии образования ниобата висмута, замещенного эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$), с использованием литературных данных, приведенных в табл. 2, рассчитана энтальпия решетки $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$. Для расчета использовали цикл Борна–Габер:



Далее с помощью закона Гесса можно рассчитать энтальпию решетки по следующей реакции:

Таблица 2. Энтальпии образования ионов

| Реакция | $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль | Литература |
|---|-------------------------------|------------|
| $\text{Bi}(\text{ТВ}) = \text{Bi}^{3+}(\text{Г})$ | 4994 | [20] |
| $\text{Er}(\text{ТВ}) = \text{Er}^{3+}(\text{Г})$ | 4251 | [20] |
| $\text{Nb}(\text{ТВ}) = \text{Nb}^{5+}(\text{Г})$ | 13753 | [20] |
| $\text{O}_2(\text{Г}) = 0.5\text{O}^{2-}(\text{Г})$ | 906 | [20] |



где $\Delta_{\text{lat}} H^\circ = \Delta_f H_{\text{lb}}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{2b}}^\circ + 0.2\Delta_f H_{\text{3b}}^\circ + 0.8\Delta_f H_{\text{4b}}^\circ + 6.2\Delta_f H_{\text{5b}}^\circ$.

Рассчитанная энтальпия решетки с использованием полученной в настоящей работе экспериментальной величиной $\Delta_f H^\circ(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ K})$ и литературных данных табл. 2 составляет: $\Delta_{\text{lat}} H^\circ(\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}, 298.15 \text{ K}) = -28540 \text{ кДж/моль}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые с использованием метода калориметрии растворения в соляной кислоте измерена энтальпия растворения ниобата висмута, замещенного эрбием ($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$). На основании полученных экспериментальных данных с привлечением литературных величин рассчитана стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.2}\text{Er}_{0.8}\text{O}_{6.2}$ и энтальпия решетки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li R., Li G., Greaves C. // J. Mater. Chem. 2018. V. 6. P. 5260. <https://doi.org/10.1039/C7TA06883B>
2. Tran T.B., Navrotsky A. // Chem. Mater. 2012. V. 24. P. 4185. <https://doi.org/10.1021/cm302446e>
3. Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100048>
4. Mikhailovskaya Z.A., Petrova S.A., Abrahams I. et al. // Ionics. 2018. V. 24. P. 3983. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2543-1>
5. Guskov V.N., Sazonov E.G., Gavrichev K.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1041. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080059>
6. Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 91. P. 234. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.036>
7. Kaimieva O.S., Buyanova E.S., Petrova S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 423. <https://doi.org/10.1134/S0036023619040120>
8. Leszczynska M., Holdynski M., Krok F. et al. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 796. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.012>
9. Harper G., Sommerville R., Kendrick E. et al. // Nature. 2019. V. 575. P. 75. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
10. Denisova L.T., Kargin Yu.F., Belousova N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 725. <https://doi.org/10.1134/S0036023619060056>
11. Abrahams I., Kozanecka-Szmigiel A., Krok F. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1761. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.036>
12. Emel'yanova Yu.V., Krylov A.A., Kazantseva A.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 151. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020050>
13. Zhang Q., Yan A., Cui Z. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 130. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.028>
14. Levchenko L.N., Matskevich N.I., Kerzhentseva V.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 923. <https://doi.org/10.1134/S0036023618070136>
15. Gruzhinina A.I., Tiflova L.A., Monaenkova A.S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2101. <https://doi.org/10.1134/S0036024419110098>
16. Hughes J.T., Navrotsky A. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9184. <https://doi.org/10.1021/ja202132h>
17. Aiswarya P.M., Kumar S.S., Ganesan R. et al. // Thermochim. Acta. 2019. V. 682. P. 178401. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178401>
18. Gunter R., Pfestorf M., Rother J. et al. // J. Thermal Anal. 1988. V. 33. P. 359. <https://doi.org/10.1007/BF01914624>
19. Sanahuja A., Cesari E. // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. P. 1195. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90192-7)
20. Glushko V.P. Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances). M.: VINITI, 1965–1982. № 1–10.