

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.882,546.47,544.032.4,544.016.3,544.31.031,544.332.2.031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБАТОВ ЦИНКА
 $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_3O_8$. p – x -СЕЧЕНИЕ
ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ZnO – Nb_2O_5

© 2021 г. Н. А. Грибченкова^а, А. С. Смирнов^а, К. Г. Сморгачев^а, Е. В. Белова^а, А. С. Алиханян^а, *

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования в системе ZnO – Nb_2O_5 в интервале температур 1223–1465 К. Установлено, что насыщенный пар над системой во всем диапазоне составов конденсированной фазы состоит из атомов цинка, молекул кислорода и незначительного количества молекул ZnO . Рассчитаны абсолютные величины парциальных давлений и активностей компонентов, построено p – x -сечение полной p – T – x фазовой диаграммы при температурах 1353 и 1443 К. По 2-му и 3-му законам термодинамики найдены стандартные энтальпии ряда гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования ниобатов цинка: $\Delta_f H_{298}^\circ(Zn_3Nb_2O_8) = -2992.0 \pm 30.2$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(ZnNb_2O_6) = -2292.4 \pm 19.9$ кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^\circ(Zn_2Nb_3O_8) = -33056.1 \pm 15.0$ кДж/моль, а также их энтальпии образования из простых оксидов: $(Zn_3Nb_2O_8) = -50.0 \pm 20.0$ кДж/моль, $(ZnNb_2O_6) = -40.5 \pm 15.0$ кДж/моль, $(Zn_2Nb_3O_8) = -90.9 \pm 15.0$ кДж/моль.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, процессы парообразования, фазовая диаграмма, стандартные энтальпии образования, гетерофазные реакции

DOI: 10.31857/S0044457X21120047

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к системам на основе широкозонных полупроводниковых оксидов SnO_2 (3.54 эВ) и ZnO (3.37 эВ) обусловлен их оптическими, электрофизическими, каталитическими и сенсорными свойствами. Эти соединения принадлежат к группе прозрачных проводящих оксидов (Transparent conducting oxides – ТСО). Пленки ТСО применяются в качестве прозрачных контактных слоев для светодиодов и солнечных элементов, дисплеев, наноматериалы на основе ZnO , SnO_2 обладают уникальной сенсорной и каталитической активностью, высокой фоточувствительностью к УФ-излучению, находят применение в качестве полевых транзисторов, эмиссионных дисплеев, люминесцентных материалов. Однако чистые ZnO и SnO_2 имеют достаточно ограниченное применение в связи с их высоким электроотталкиванием, поэтому практически всегда они легируются донорными примесями (Al, Ga, Nb, Ta и др.). Кроме повышенного интереса к физическим свойствам пленок и различных наномате-

риалов на основе ZnO , допированных Ta и Nb [1–9], в последнее время отмечается повышенное внимание и к системам ZnO – Ta_2O_5 , ZnO – Nb_2O_5 , обусловленное существованием в них смешанных оксидов $ZnTa_2O_6$, $Zn_3Ta_2O_8$, $ZnNb_2O_6$ и $Zn_3Nb_2O_8$. Керамики на основе перечисленных соединений являются перспективными материалами в СВЧ-электронике. Сочетание высокой диэлектрической проницаемости, электрической добротности, низкого температурного коэффициента диэлектрической проницаемости обуславливает применение керамик Zn – Nb – Ta – O в качестве материалов для подложек СВЧ-микросхем, диэлектрических резонаторов или фильтров в микроволновом диапазоне [10–13]. Соединения $Zn_3Ta_2O_8$, $Zn_3Nb_2O_8$ и их комбинации могут быть использованы как низковольтные катодолуминесцентные люминофоры в дисплеях с автоэлектронной эмиссией или вакуумно-люминесцентных индикаторах [14–16]. Различные составы систем ZnO – Ta_2O_5 и ZnO – Nb_2O_5 используются в органическом гетерогенном и фото-

катализе при разложении токсичных органических веществ в окружающей среде [17, 18].

Физические и физико-химические свойства любого оксидного материала сильно зависят от методов и условий их получения. Существует два основных подхода к получению оксидных материалов. Первый связан с газозафазными процессами, второй – с использованием растворов. “Растворные” методы, как и газозафазные, часто связаны с высокими температурами (до 1400°C), так как для получения необходимых свойств материал, полученный из раствора, подвергается длительному высокотемпературному отжигу. Поэтому для контролируемого синтеза полифункциональных оксидных материалов с заданным катионным и анионным составом исключительно важным является знание их термодинамических характеристик и исследование термодинамики процессов парообразования. Необходимо подчеркнуть, что основное внимание должно уделяться исследованию состава газовой фазы, определению абсолютных величин парциальных давлений, главным образом парциальному давлению кислорода, определению стандартных энтальпий образования сложных оксидов, энергий Гиббса образования твердых растворов, построению p - x - и p - T -сечений полных p - T - x фазовых диаграмм оксидных систем. До настоящего времени достаточно подробно исследованы T - x -сечения систем ZnO - Ta_2O_5 и ZnO - Nb_2O_5 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокотемпературные исследования процессов парообразования и термодинамических свойств системы ZnO - Nb_2O_5 во всем диапазоне составов выполнены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы на приборе МС 1301. В работе использовали кварцевые эффузионные камеры с отношением площади испарения к площади эффузии ~100. Нагрев камеры Кнудсена осуществляли печью сопротивления, температуру измеряли Pt/Pt(Rh)-термопарой и поддерживали с точностью $\pm 1^\circ C$.

По данным работы [19], в квазибинарной системе ZnO - Nb_2O_5 образуются три сложных оксида: $Zn_3Nb_2O_8$ (3 : 1), $ZnNb_2O_6$ (1 : 1) и $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ (2 : 17), находящихся в равновесии до 1085°C с четырьмя гетерогенными областями: $[ZnO + Zn_3Nb_2O_8]$ (I), $[Zn_3Nb_2O_8 + ZnNb_2O_6]$ (II), $[ZnNb_2O_6 + Zn_2Nb_{34}O_{87}]$ (III) и $[Zn_2Nb_{34}O_{87} + Nb_2O_5]$ (IV). Ниже температуры 1085°C соединение (2 : 17) неустойчиво, оставшиеся два соединения разделены тремя гетерогенными областями: $[ZnO + Zn_3Nb_2O_8]$ (I), $[Zn_3Nb_2O_8 + ZnNb_2O_6]$ (II) и $[ZnNb_2O_6 + Nb_2O_5]$ (V). Необходимо отметить, что соединения (1 : 1) и (3 : 1) плавятся конгруэнт-

но при температурах 1312 и 1405°C соответственно, а соединение (2 : 17) – инконгруэнтно с температурой перитектики 1415°C. При температуре 1350°C ниобат цинка состава (1 : 1) претерпевает полиморфное превращение – низкотемпературная модификация α - $ZnNb_2O_6$ переходит в высокотемпературную β - $ZnNb_2O_6$.

Работы по исследованию термодинамики парообразования системы ZnO - Nb_2O_5 до настоящего времени не проводились, в то время как парообразование индивидуальных оксидов подробно описано в многочисленных исследованиях [20–23]. Согласно этим работам, процесс парообразования оксида цинка протекает конгруэнтно, насыщенный пар состоит в основном из атомов Zn и молекул O_2 . Подобная природа насыщенного пара, несмотря на свою простоту, делает проблематичным использование в масс-спектральных исследованиях платиновых камер Кнудсена из-за растворения в них цинка [24–26]. Поэтому процесс парообразования оксидов и оксидных систем, содержащих в паре атомы металла, всегда сопровождается монотонным, неконтролируемым уменьшением парциального давления металла и увеличением давления кислорода [25, 26]. Однако анализ литературных данных по фазовым диаграммам систем ZnO - SiO_2 , Nb_2O_5 - SiO_2 и ZnO - Nb_2O_5 - SiO_2 [27, 28] показал, что при исследовании системы ZnO - Nb_2O_5 в интервале температур 1200–1400 К могут быть использованы кварцевые камеры Кнудсена. Постоянство измеряемых ионных токов при парообразовании в гетерогенных областях системы, а также отсутствие силиката цинка в нелетучих остатках после испарения по данным РФА, доказывает, что оксид кремния может использоваться как инертный материал относительно исследуемой системы в данном интервале температур.

Сублимация Nb_2O_5 в интервале температур 1100–1400°C происходит инконгруэнтно с переходом в газовую фазу молекул кислорода и образованием различных конденсированных оксидов, составы которых, по данным [29–34], находятся в области $Nb_{12}O_{29}$ - $Nb_{53}O_{132}$. Более низкая летучесть оксида ниобия по сравнению с оксидом цинка позволяет рассматривать указанную систему в процессе парообразования в интервале температур 1200–1500 К в рамках двухкомпонентной системы как

$$N_{ZnO} + N_{Nb_2O_5} = 1, \quad (1)$$

где N_{ZnO} ($N_{Nb_2O_5}$) – мольная доля оксида цинка (оксида ниобия).

В работе были исследованы процессы парообразования образцов системы ZnO - Nb_2O_5 составов 90, 75, 60, 50, 40, 11 мол. % ZnO. Синтез первых четырех образцов проводили отжигом гомо-

Таблица 1. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой ZnO–Nb₂O₅, $T = 1353$ K

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		p_{Zn}	p_{O_2}	p_{ZnO}		a_{ZnO}	$a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$
ZnO	Кнудсен	1.22×10^{-5}	0.43×10^{-5}	7.57×10^{-10}	1.65×10^{-5}	1	0
	Замкнутый объем	1.08×10^{-5}	0.54×10^{-5}	7.51×10^{-10}	1.62×10^{-5}		
ZnO + Zn ₃ Nb ₂ O ₈	Кнудсен	1.22×10^{-5}	0.43×10^{-5}	7.57×10^{-10}	1.65×10^{-5}	1	0.016
	Замкнутый объем	1.08×10^{-5}	0.54×10^{-5}	7.51×10^{-10}	1.62×10^{-5}		
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ + ZnNb ₂ O ₆	Кнудсен	7.63×10^{-6}	2.68×10^{-6}	3.73×10^{-10}	1.03×10^{-5}	0.51	0.12
	Замкнутый объем	6.72×10^{-6}	3.36×10^{-6}	3.71×10^{-10}	1.01×10^{-5}		
ZnNb ₂ O ₆ + Nb ₂ O ₅	Кнудсен	1.91×10^{-6}	0.67×10^{-6}	4.48×10^{-11}	2.58×10^{-6}	0.062	1
	Замкнутый объем	1.63×10^{-6}	0.82×10^{-6}	4.43×10^{-11}	2.45×10^{-6}		

генизированных смесей чистых оксидов ниобия и цинка в платиновых тиглях на воздухе при $T = 1173$ K в течение 30 ч, чистоту и фазовый состав которых контролировали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Образец состава 11 мол. % ZnO получен непосредственно в ходе масс-спектрального эксперимента отжигом в эффузионной камере при $T > 1360$ K тщательно гомогенизированной системы ZnNb₂O₆ + Nb₂O₅ состава 88.9 мол. % Nb₂O₅.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

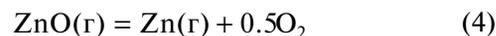
Требования, предъявляемые к экспериментальной работе, выполняемой с использованием кварцевых эффузионных камер, не позволили нам методом изотермического испарения [35] в одном опыте найти величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над всеми фазовыми областями системы ZnO–Nb₂O₅. Поэтому нами выполнено три изотермических эксперимента по частичной сублимации фазовых систем I, II, V при $T = 1353$ K и четыре аналогичных эксперимента по фазовым системам I–IV при $T = 1443$ K. Выполненная таким образом работа по исследованию процессов сублимации и знание термодинамических характеристик оксида цинка [20–23] свидетельствуют о том, что насыщенный пар над системой состоит главным образом из атомов цинка и молекул кислорода. Однако, по данным [36], в газовой фазе присутствуют молекулы ZnO, парциальное давление которых практически на три порядка ниже, чем основных компонентов. Расчет величин парциальных давлений атомов цинка и молекул кислорода был выполнен согласно уравнению Герца–Кнудсена и условию конгруэнтной сублимации оксида цинка в условиях эффузионного эксперимента:

$$(p_{\text{Zn}}/\sqrt{M_{\text{Zn}}})/(p_{\text{O}_2}/\sqrt{M_{\text{O}_2}}) = 2. \quad (2)$$

В табл. 1 и 2 приведены результаты этих расчетов. Там же представлены значения величин парциальных давлений при сублимации оксида цинка в замкнутом объеме, когда в процессе парообразования выполняется условие равенства составов газовой и конденсированной фаз:

$$p_{\text{Zn}}/p_{\text{O}_2} = 2. \quad (3)$$

При этом были использованы рассчитанные нами значения константы равновесия реакции:



по экспериментальным результатам работы [36]. По найденным таким образом величинам парциальных давлений было построено p – x -сечение полной p – T – x фазовой диаграммы системы (рис. 1, 2) при температурах 1353 и 1443 K.

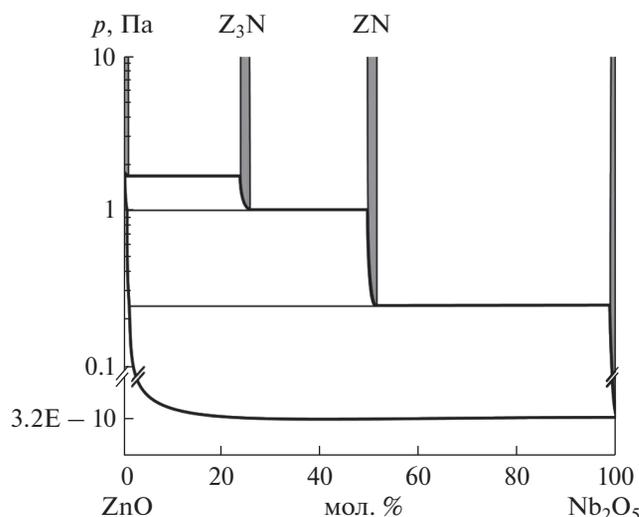


Рис. 1. p – x -сечение фазовой диаграммы системы ZnO–Nb₂O₅ при $T = 1353$ K.

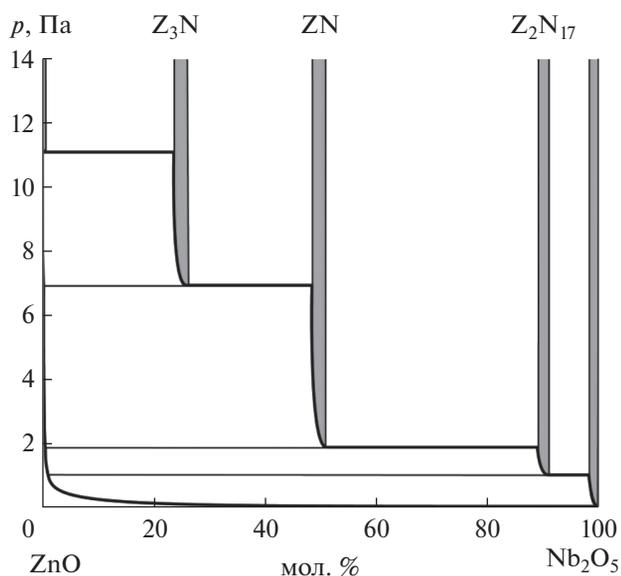
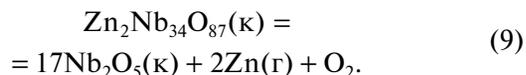
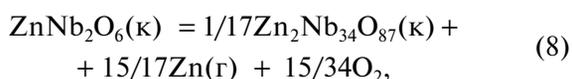
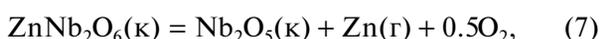
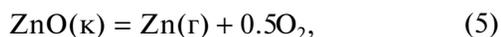


Рис. 2. *p*-*x*-сечение фазовой диаграммы системы ZnO–Nb₂O₅ при *T* = 1443 К.

Для определения стандартных энтальпий образования ниобатов цинка были рассчитаны энтальпии следующих гетерофазных реакций:



Определение энтальпий реакций (5)–(9) было выполнено по 2-му и 3-му законам термодинамики. При определении по 2-му закону исследовали температурные зависимости величин, пропорциональных константам равновесий реакций (5)–(9), записанные в силу конгруэнтной сублимации оксида цинка в виде $k^*(5, 7) = (I_{\text{Zn}}T)^{1.5}$, $k^*(6, 9) = (I_{\text{Zn}}T)^3$ и $k^*(8) = (I_{\text{Zn}}T)^{45/34}$.

Расчет стандартных энтальпий реакций (5)–(9) выполняли по уравнению изобары химической реакции методом наименьших квадратов (табл. 3).

Здесь следует подчеркнуть, что приведенные значения энтальпий могут содержать определенную систематическую ошибку, связанную с обогащением поверхностного слоя исследуемой системы в процессе парообразования нелетучим оксидом ниобия Nb₂O₅, который может затруднять сублимацию оксида цинка. Не исключено, что в этих экспериментах пентаоксид ниобия будет сохранять свой первоначальный стехиометрический состав, так как процесс парообразования системы протекает при относительно высоком давлении кислорода (табл. 1, 2). Пересчет энтальпий реакций (5)–(9) к температуре 298.15 К был выполнен по известным теплоемкостям: $c_p^\circ(\text{Zn}_г) = 20.79$ Дж/(моль К), $c_p^\circ(\text{O}_{2г}) = 29.35$ Дж/(моль К), $c_p^\circ(\text{ZnO}_к) = 40.25$ Дж/(моль К) [38, 39], $c_p^\circ(\text{Nb}_2\text{O}_{5к}) = 131.95$ Дж/(моль К) [37, 38] и теплоемкостям смешанных оксидов, рассчитанным по правилу

Таблица 2. Величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над системой ZnO–Nb₂O₅, *T* = 1443 К

Состав конденсированной фазы	Условие сублимации	Давление компонентов пара, атм			Общее давление, атм	Активность компонентов	
		<i>p</i> _{Zn}	<i>p</i> _{O₂}	<i>p</i> _{ZnO}		<i>a</i> _{ZnO}	<i>a</i> _{Nb₂O₅}
ZnO	Кнудсен Замкнутый объем	8.05×10^{-5}	2.83×10^{-5}	9.75×10^{-9}	10.90×10^{-5}	1	0
		7.14×10^{-5}	3.57×10^{-5}	9.70×10^{-9}	10.70×10^{-5}		
ZnO + Zn ₃ Nb ₂ O ₈	Кнудсен Замкнутый объем	8.05×10^{-5}	2.83×10^{-5}	9.75×10^{-9}	10.90×10^{-5}	1	0.016
		7.14×10^{-5}	3.57×10^{-5}	9.70×10^{-9}	10.70×10^{-5}		
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ + ZnNb ₂ O ₆	Кнудсен Замкнутый объем	5.05×10^{-5}	1.77×10^{-5}	4.84×10^{-9}	6.82×10^{-5}	0.50	0.13
		4.46×10^{-5}	2.23×10^{-5}	4.81×10^{-9}	6.69×10^{-5}		
ZnNb ₂ O ₆ + Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	Кнудсен Замкнутый объем	1.38×10^{-5}	0.49×10^{-5}	0.69×10^{-9}	1.87×10^{-5}	0.071	0.90
		1.22×10^{-5}	0.61×10^{-5}	0.69×10^{-9}	1.83×10^{-5}		
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ + Nb ₂ O ₅	Кнудсен Замкнутый объем	7.69×10^{-6}	2.71×10^{-6}	0.29×10^{-9}	1.04×10^{-5}	0.03	1
		6.87×10^{-6}	3.44×10^{-6}	0.29×10^{-9}	1.03×10^{-5}		

Таблица 3. Стандартные энтальпии гетерофазных реакций, кДж/моль

Интервал температур, К				
1223–1398	1230–1363	1240–1340	1353–1443	1353–1465
Энтальпии реакций, кДж/моль				
$\Delta H_T^\circ(5)$	$\Delta H_T^\circ(6)$	$\Delta H_T^\circ(7)$	$\Delta H_T^\circ(8)$	$\Delta H_T^\circ(9)$
477.0 ± 14.7	958.7 ± 33.1	506.6 ± 12.5	473.1 ± 26.2	1060.6 ± 18.4
474.8 ± 11.5	911.1 ± 18.1	505.1 ± 12.0	478.9 ± 21.6	1069.3 ± 12.2
480.2 ± 20.0	925.7 ± 36.1	501.6 ± 12.0	482.0 ± 17.0	1039.6 ± 14.9
481.6 ± 14.9	931.2 ± 30.2	–	476.0 ± 25.3	–
476.4 ± 13.6	–	–	–	–
481.9 ± 10.8	–	–	–	–
Среднее значение				
478.7 ± 14.3	931.7 ± 32.6	504.4 ± 12.3	477.5 ± 22.6	1056.5 ± 18.6

Неймана–Коппа: $c_p^\circ(\text{Zn}_3\text{NbO}_{8\text{к}}) = 252.7$ Дж/(моль К), $c_p^\circ(\text{ZnNbO}_{6\text{к}}) = 172.2$ Дж/(моль К), $c_p^\circ(\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87\text{к}}) = 2323.65$ Дж/(моль К) в предположении их независимости от температуры. Значения стандартных энтальпий этих реакций, пересчитанные к температуре 298.15, приведены в табл. 4.

Стандартные энтальпии гетерофазных реакций (5)–(9) были рассчитаны также по 3-му закону термодинамики. При расчете использовали экспериментально найденные абсолютные величины парциальных давлений атомов цинка и молекул кислорода при $T = 1353, 1443$ К (табл. 1, 2), известные значения энтропий компонентов этих реакций при $T = 298.15$ К: $S^\circ(\text{Zn}_r) = 160.88$ Дж/(моль К) [37, 38], $S^\circ(\text{ZnO}_r) = 37.89$ Дж/(моль К) [38, 39], $S^\circ(\text{O}_{2r}) = 205.03$ Дж/(моль К) [37, 38], $S^\circ(\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{к}}) = 137.10$ Дж/(моль К) [37, 38] и энтропии смешанных оксидов, рассчитанные как средние по инкрементам Келли и Латимера [39–42]: $S^\circ(\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8\text{к}}) = 274.0$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{ZnNb}_2\text{O}_{6\text{к}}) = 181.7$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87\text{к}}) = 2422.5$ Дж/(моль К). Найденные таким образом стандартные энтальпии реакций (5)–(9) равны:

$$\Delta_r H_{1353\text{ К}}^\circ(5) = 494.2 \pm 20.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_{1353\text{ К}}^\circ(6) = 981.5 \pm 25.0 \text{ кДж/моль}, \Delta_r H_{1353\text{ К}}^\circ(7) = 524.1 \pm 20.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_{1443\text{ К}}^\circ(8) = 463.1 \pm$$

± 20.1 кДж/моль, $\Delta_r H_{1443\text{ К}}^\circ(9) = 1067.1 \pm 25.0$ кДж/моль. В табл. 4 приведены значения энтальпий, пересчитанные к температуре 298.15 К. Ошибка в определении энтальпий по 3-му закону термодинамики связана в основном с точностью определения констант равновесия и оценки изменения энтропий гетерофазных реакций. Термодинамический анализ показал, что вклад этих факторов примерно равнозначный. В этой же таблице приведены рекомендованные значения энтальпий реакций (5)–(9), полученные как среднеарифметические из величин, рассчитанных по 2-ому и 3-ему законам термодинамики. Связано это с тем, что в данной экспериментальной работе трудно отдать предпочтение какому-либо методу при определении значений энтальпий. Суммарная ошибка для рекомендованных значений рассчитана по закону сложения случайных величин.

Используя рекомендованные значения энтальпий реакций (5)–(9) и известные литературные данные по стандартным энтальпиям образования $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Nb}_2\text{O}_{5\text{к}}) = -1897.0$ кДж/моль [37, 38] и $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Zn}_r) = 130.7$ кДж/моль [37, 38], по закону Гесса рассчитали стандартные энтальпии образования ниобатов цинка из элементов и простых оксидов (табл. 5). Найденная в работе величина стандартной энтальпии образования кристаллического оксида цинка хорошо согласуется с известными литературными данными, что может служить подтверждением корректности выпол-

Таблица 4. Стандартные энтальпии $\Delta_f H_{298}^\circ$ гетерофазных реакций (кДж/моль), рассчитанные по 2-му и 3-му законам термодинамики

Реакция	2-ой закон	3-ий закон	Рекомендованное значение
(5)	483.7 ± 15.5	484.7 ± 7.0	484.7 ± 7.0
(6)	941.3 ± 35.7	991.5 ± 16.0	966.4 ± 25.9
(7)	509.4 ± 13.0	529.1 ± 7.5	516.9 ± 10.0
(8)	481.6 ± 24.6	467.2 ± 7.5	474.2 ± 16.1
(9)	1061.5 ± 5.3	1077.1 ± 16.0	1068.5 ± 8.5

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования ниобатов цинка (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^\circ$	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ (из оксидов)
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ (к)	2992.0 ± 30.2	50.1 ± 32.1
ZnNb ₂ O ₆ (к)	2292.4 ± 19.9	48.3 ± 21.3
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ (к)	33056.1 ± 15.0	89.7 ± 19.4

Таблица 6. Энергии Гиббса и энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f G_{1400}^\circ$	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ (из оксидов)	$-\Delta_f H_{298}^\circ$ (из оксидов, рекомендованное значение)
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ (к)	48.2 ± 8.1	49.6 ± 9.0	50.0 ± 20.0
ZnNb ₂ O ₆ (к)	32.2 ± 10.5	32.6 ± 11.5	40.5 ± 15.0
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ (к)	84.5 ± 10.5	92.1 ± 11.5	90.9 ± 15.0

ненных нами исследований. Здесь необходимо отметить, что относительная точность расчета стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов с использованием термодинамического цикла достаточно низкая. Это связано с методикой расчета, в которой определяемая малая величина (энтальпия образования смешанного оксида из простых оксидов) рассчитывается как алгебраическая сумма нескольких больших величин (значения стандартных энтальпий образования из элементов). Поэтому расчет стандартных энтальпий образования ниобатов цинка из простых оксидов был выполнен также исходя из выражения энергии Гиббса образования ниобатов цинка из простых оксидов [43]:

$$n\text{ZnO}_k + m\text{Nb}_2\text{O}_{5k} = n\text{ZnO}m\text{Nb}_2\text{O}_{5k}, \quad (10)$$

$$\Delta_f G_T^\circ(n\text{ZnO}m\text{Nb}_2\text{O}_{5k}) = RT \ln(a_{\text{ZnO}}^n a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^m) \quad (11)$$

и значений абсолютных энтропий компонентов реакции (10). Необходимые для расчетов величины активности оксида ниобия находили из формулы (11), согласно которой могут быть записаны выражения, позволяющие рассчитать значения активности оксида ниобия во всех гетерогенных областях системы ZnO–Nb₂O₅ при T = 1353 К:

$$(a_{\text{ZnO}} a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{V}} = (a_{\text{ZnO}})_{\text{V}} = (a_{\text{ZnO}} a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{II}}, \quad (12)$$

$$(a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{II}} = (a_{\text{ZnO}})_{\text{V}} / (a_{\text{ZnO}})_{\text{II}}, \quad (13)$$

$$(a_{\text{ZnO}}^3 a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{I}} = (a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{I}} = (a_{\text{ZnO}}^3 a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{II}}, \quad (14)$$

$$(a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{I}} = (a_{\text{ZnO}}^3 a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{II}}, \quad (15)$$

и T = 1443 К:

$$(a_{\text{ZnO}}^2 a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{17})_{\text{IV}} = (a_{\text{ZnO}}^2)_{\text{IV}} = (a_{\text{ZnO}}^2 a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{17})_{\text{III}}, \quad (16)$$

$$(a_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{17})_{\text{III}} = (a_{\text{ZnO}}^2)_{\text{IV}} / (a_{\text{ZnO}}^2)_{\text{III}}, \quad (17)$$

$$(a_{\text{ZnO}} a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{III}} = (a_{\text{ZnO}} a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{II}}, \quad (18)$$

$$(a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{II}} = (a_{\text{ZnO}} a_{\text{Nb}_2\text{O}_5})_{\text{III}} / (a_{\text{ZnO}})_{\text{II}}. \quad (19)$$

Рассчитанные значения активности оксида ниобия в областях [ZnO + Zn₃Nb₂O₈] (I), [Zn₃Nb₂O₈ + ZnNb₂O₆] (II) и [ZnNb₂O₆ + Zn₂Nb₃₄O₈₇] (III) и экспериментально найденные активности оксида цинка (табл. 1, 2) позволили определить стандартные энергии Гиббса ниобатов цинка, а знание абсолютных энтропий простых оксидов цинка [37, 38], ниобия [37, 38] и смешанных, оцененных по Келли и Латимеру [39–42] (см. выше), дало возможность определить энтальпии образования ниобатов цинка из простых оксидов (табл. 6). Ошибка в определении значений энтальпий, рассчитанных таким образом, связана с оценкой энтропии смешанных оксидов и принятым нами условием независимости изменения энтропии реакции образования ниобатов цинка из простых оксидов от температуры. Пересчет значений энтальпий образования к температуре 298.15 К выполняли аналогично пересчету значений энтальпий реакций (5)–(9).

Хорошее согласие значений стандартных энтальпий образования ниобатов цинка, найденных тремя независимыми методами (расчет по 2-ому и 3-ему законам термодинамики и по величине энергии Гиббса образования), свидетельствует о корректности выполненных исследований по определению величин парциальных давлений и активностей компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденные в данном исследовании термодинамические характеристики системы ZnO–Nb₂O₅ могут быть весьма полезны при синтезе диэлектрической керамики с высокими физическими характеристиками, которая может быть аль-

тернативой более дорогой на основе оксида тантала. Как отмечалось выше, ниобаты цинка характеризуются высокой сенсорной чувствительностью к водороду [2], причем селективность по этому газу сильно зависит от однофазности, например соединения $ZnNb_2O_6$, синтез и эксплуатация которого с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний основных термодинамических характеристик используемого сенсора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-13-00086).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng Y., Cao L., He G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 85. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.031>
2. Devi G.S., Reddy P.S.P., Ramya K. // *Mater. Today Proc.* 2016. V. 3. P. 224. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.061>
3. Bafrooei H.B., Nassaj E.T., Ebadzadeh T., Hu C.F. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2014. P. 1620. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1774-9>
4. Srivastava R., Yadav B.C. // *Adv. Mater. Lett.* 2012. V. 3. P. 197. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.4330>
5. Ueda K., Tabata H., Kawai T. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 988. <https://doi.org/10.1063/1.1384478>
6. Han S.-J., Song J.W., Yang C.-H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4212. <https://doi.org/10.1063/1.1525885>
7. Cho Y.M., Choo W.K., Kim H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 3358. <https://doi.org/10.1063/1.1478146>
8. Rack P.D., Potter M.D., Kurinec S. et al. // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. P. 4466. <https://doi.org/10.1063/1.368672>
9. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гасков А.М., Паныч Т. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеев)*. 2007. Т. 51. № 6. С. 61.
10. Xia W., Li L., Zhang P., Ning P. // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 3317. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.044>
11. Birdeanu M. et al. // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2013. V. 8. № 1. P. 263.
12. Nono M.C.A., Castro P.J., Rangel E.G.L., Mineiro S.L. // *Mater. Sci. Forum.* 2016. V. 869. P. 79. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.869.79>
13. Anjana P.S., Jawahar I.N., Sebastian M.T. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2009. V. 20. P. 587. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9770-6>
14. Birdeanu A.V., Fagadar-cosma E. // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2015. V. 10. P. 543.
15. Pitale S.S., Noto L.L., Nagpure I.M., Ntwaeaborwa O.M. // *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 306. P. 251. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.251>
16. Birdeanu M., Birdeanu A., Gruia A.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 573. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.274>
17. Chennakesavulu K., Reddy M.M., Reddy G.R. et al. // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1091. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.052>
18. Ananda S., Gowda N.M.M., Raksha K.R. // *Adv. Nanoparticles.* 2014. V. 3. № 4. P. 133. <https://doi.org/10.4236/anp.2014.34018>
19. Dayal R.R. // *J. Less Common. Met.* 1972. V. 26. P. 381. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90087-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90087-2)
20. Anihrop D.F., Searcy A.W. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 2335. <https://doi.org/10.1021/j100790a052>
21. Казенас Е.К., Чижииков Д.М., Цветков Ю.В. // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1969. № 1. С. 150.
22. Hirschwald W., Stolze F., Stranski J.N. // *Z. Phys. Chem.* 1964. Bd. 42. S. 96. https://doi.org/10.1524/zpch.1964.42.1_2.096
23. Казенас Е.К., Больших М.А., Петров А.А. и др. *Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов меди, серебра, цинка, кадмия.* М. 1989. Деп. ВИНТИ 20.05.89. №3588-В89. 25 с.
24. Хансен М., Андерко К. *Структура двойных сплавов.* М.: Изд-во по черной и цветной металлургии. 1962. Т. 2. С. 1488.
25. Gribchenkova N.A., Steblevsky A.V., Alikhanyan A.S. // *J. Chem. Thermodynamics.* 2017. V. 1151. P. 6. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.009>
26. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
27. Brown J.J., Hummel Jr., Penn F.A. *State Univ. Rep., Report No. 10, Contract No. Project ZC-41, College of Mineral Industries, Pennsylvania State University; University Park, Pennsylvania, 1964.*
28. Dayal R.R. // *J. Less Common Met.* 1972. V. 29. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90142-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90142-7)
29. Schäfer H., Gruehn R., Schulte F. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966. V. 5. P. 40. <https://doi.org/10.1002/anie.19660040>
30. Reznichenko L.A., Akhnazarova V.V., Shilkina L.A. et al. // *Crystallogr. Rep.* 2009. V. 54. P. 483. <https://doi.org/10.1134/S1063774509030183>
31. Marucco J.F. // *J. Solid State Chem.* 1974. V. 10. P. 211. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90028-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90028-0)

32. *Kimura S.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 438.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90236-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90236-3)
33. *Marucco J.F.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 649.
<https://doi.org/10.1063/1.437545>
34. *Ohsawa T., Okubo J., Suzuki T. et al.* // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 16625.
<https://doi.org/10.1021/jp203021u>
35. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 308 с.
36. *Grade M., Hirschwald W., Stolze F.* // Z. Phys. Chem. 1976. Bd. 100. № 3–6. S. 165.
<https://doi.org/10.1524/zpch.1976.100.3-6.165>
37. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
38. База данных ТКВ. (<http://www.chem.msu.ru/cgibin/tkv.pl>).
39. *Latimer W.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1480.
<https://doi.org/10.1021/ja01148a021>
40. *Kelley K.K., Mah A.D.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1959. № 5490. P. 23.
41. *Mah A.D.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1966. № 6727.
42. *Mah A.D.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1960. № 5600.
43. *Searcy A.* // Adv. Pap. An. Int. Symp. High Temp. Technol. N.Y., 1959. P. 255.