

$$E^* Nd(III)/Nd = -(3,56 \pm 0,01) + (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ В}$$

Полученные температурные зависимости условного стандартного потенциала РЗМ позволяют рассчитать энергию Гиббса образования их трихлоридов из компонентов в данном расплаве.

$$\Delta G_{LaCl_3}^* (\text{расп.}) = -(1001 \pm 5) + (0,148 \pm 0,006) \cdot T, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{NdCl_3}^* (\text{расп.}) = -(1031 \pm 3) + (0,192 \pm 0,003) \cdot T, \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{PrCl_3}^* (\text{расп.}) = -(1038 \pm 3) + (0,193 \pm 0,003) \cdot T, \text{ кДж/моль}$$

По результатам сравнения рассчитанной энергии Гиббса образования со стандартной соответственно для каждого элемента можно оценить энтальпии смешения хлоридов РЗМ с солью-растворителем:

$$\overline{\Delta H}_{LaCl_3}^* (\text{см}) = -41 \text{ кДж/моль}; \quad \overline{\Delta H}_{PrCl_3}^* (\text{см}) = -99 \text{ кДж/моль};$$

$$\overline{\Delta H}_{NdCl_3}^* (\text{см}) = -92 \text{ кДж/моль}.$$

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ (Ln = Gd, Pr)

*Политов Б.В., Цветков Д.С., Иванов И.Л.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Перовскитные материалы являются на сегодняшний день объектом многочисленных исследований благодаря широкому спектру интересных физико-химических свойств. Сложные оксиды состава  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  (Ln = Gd, Pr) на данный момент считаются перспективными материалами для катализаторов и катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Для долгосрочной эксплуатации этих соединений в реальных энергоустановках необходимо иметь представления об их химической совместимости с электролитом. В ряде случаев, особенно когда дело касается разработки коммерческих топливных элементов, необходимо заранее просчитать, возможны ли нежелательные химические взаимодействия в готовой установке и как их можно было бы избежать. Наиболее надёжный способ при таких обстоятельствах – расчёт свободной энергии Гиббса вероятных реакций на основе термодинамических данных. К сожалению, существующие в ли-

температуре сведения по стандартным термодинамическим функциям двойных перовскитов не полны, а иногда и вовсе отсутствуют.

Поэтому, целью данной работы является определение стандартной энтальпии образования сложных оксидов состава  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$ ) в зависимости от кислородной нестехиометрии и от содержания железа.

В соответствии с поставленной задачей были разработаны и изготовлены две экспериментальные установки – закалочная печь, позволяющая контролировать содержание кислорода в образце методом высокотемпературной закалки, и калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, в котором проводились измерения теплот растворения образцов.

Образцы синтезировали по стандартной глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 72 часов с промежуточными перетирами и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Содержание кислорода в отожженных соединениях определялось окислительно-восстановительным титрованием с потенциометрической индикацией.

В ходе работы установлены зависимости теплот образования исследуемых веществ состава  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4; 0.6; \text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}$ ) от нестехиометрии по кислороду.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-6206.2014.3*

## **КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИТИПОВ СУЛЬФИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ**

*Попов И.С., Еняшин А.Н.*

Институт химии твердого тела УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

ZnS и ряд родственных II-VI халькогенидов – материалы, востребованные современной технологией. Ведутся поиски экономически более целесообразных способов получения пленок и наночастиц этих веществ с заданным составом и регулируемыми свойствами. Перспективным является синтез из водных растворов. Однако имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, что решётка синтезируемых таким образом соединений разупорядочена и демонстрирует богатое мно-