

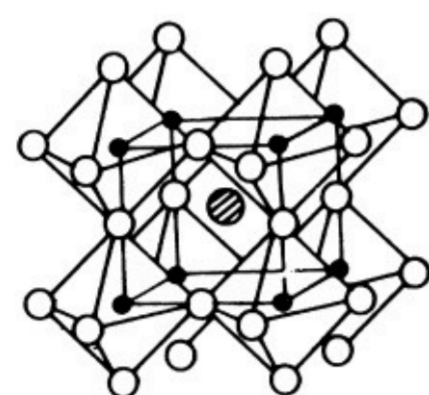
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Жинкина О.А., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Панин А.И., Панина Н.С.
st107449@student.spbu.ru

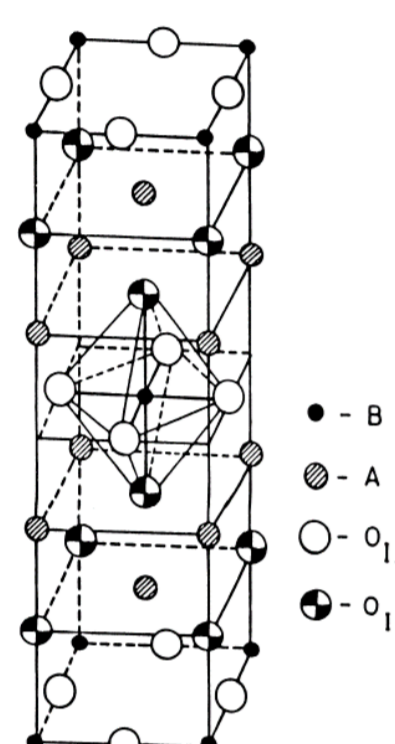
Введение

Материалы, объединяющие в себе устойчивость к высоким температурам и значительную ионную проводимость, необходимы в качестве мембран в таких процессах, как например:

- ВТЭ
- Газоразделение
- Получение энергии с помощью ТОТЭ



⊙ = A, ● = B, ○ = O,



Некоторые перовскиты отвечают этим требованиям, в частности SrCeO₃, который, несмотря на малое количество термодинамических данных о системе был активно введен в производство.

На рисунках структура двойного перовскита и перовскита

Цель

Синтезировать соединения в системе SrO-CeO₂ и твердый раствор CaO-CeO₂(1:1) и изучить их термодинамические свойства.

Методика эксперимента

- Масс-спектрометр MC-1301
- Электронная ионизация, 30 эВ
- Сдвоенная одно-температурная эффузионная камера Кнудсена (Mo, W)
- Нагрев камеры – электронная бомбардировка
- Оптический пирометр ЭОП-66
- Метод сравнения ионных токов:

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i}$$

Расчет ТД характеристик

Энтальпия образования:

$$2 \text{ закон: } \Delta_r H^\circ(T) = -R \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial (1/T)}$$

$$3 \text{ закон: } \Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = T \{ \Delta_r (H^\circ(0 \text{ K}) - G^\circ(T)) / T - R \ln K_p(T) \}$$

$$\text{Пересчет на 298 K: } H^\circ(T) - H^\circ(298.15) = \int_{298.15}^T C_p dT$$

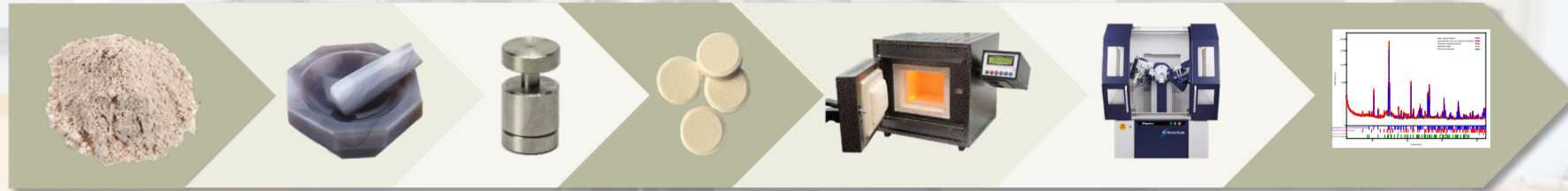
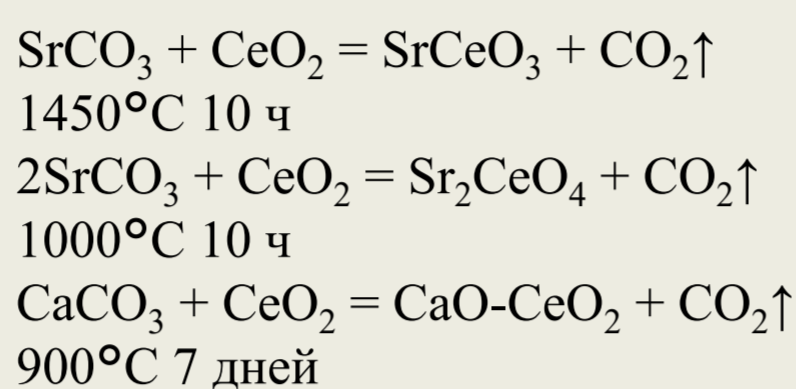
Активности:

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p^\circ(\text{SrO})} = \frac{p(\text{Sr}) \sqrt{p(\text{O}_2)}}{p^\circ(\text{Sr}) \sqrt{p^\circ(\text{O}_2)}}$$

$$= \frac{p(\text{Sr}) \sqrt{p(\text{Sr})}}{p^\circ(\text{Sr}) \sqrt{p^\circ(\text{Sr})}} = \frac{I(\text{Sr}^+)^{1.5}}{I^\circ(\text{Sr}^+)^{1.5}}$$

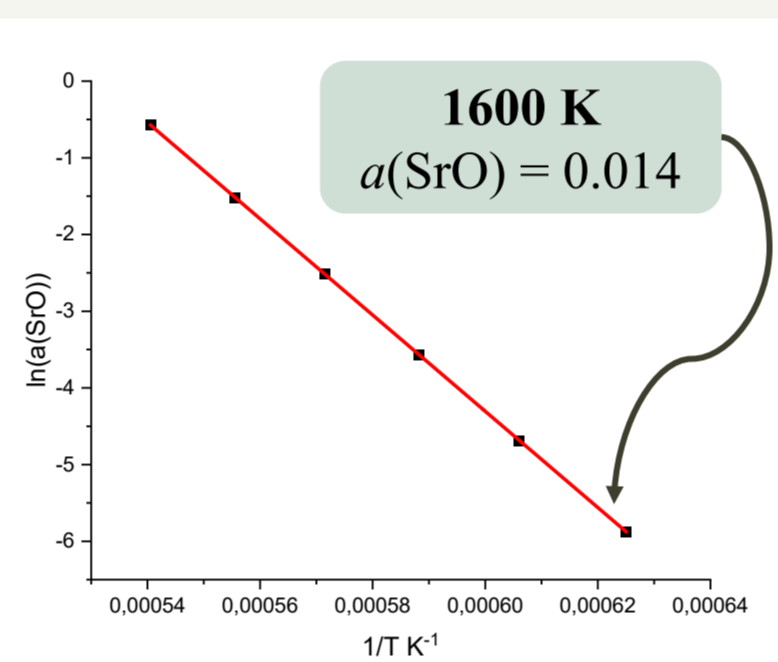
$$a(\text{CeO}_2) = \frac{p(\text{CeO}_2)}{p^\circ(\text{CeO}_2)} = \frac{I(\text{CeO}_2)}{I^\circ(\text{CeO}_2)}$$

Синтез



Результаты эксперимента

Ион	Соотв. частица	SrCeO ₃	Sr ₂ CeO ₄
Sr ⁺	Sr(г)	1600-2100 К	1600-2700 К
SrO ⁺	SrO(г)	1900-2600 К	>2300 К
CeO ₂ ⁺ , CeO ⁺	CeO ₂ (г), CeO(г)	1800-2600 К	1800-2700 К
SrCeO ₃ ⁺	SrCeO ₃ (г)	>2600 К	>2300 К



1970 К
 $a(\text{SrO}) = 1$

1880 К
 $a(\text{CeO}_2) = 0.4$

Зависимость логарифма активности SrO в SrCeO₃(тв) от обратной температуры в интервале 1600-1860 К

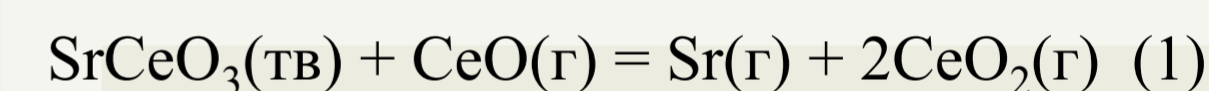
Масс-спектр и состав пара

Ион	Соотв. частица
Ca ⁺	Ca(г)
CaO ⁺	CaO(г)
CeO ₂ ⁺ , CeO ⁺	CeO ₂ (г), CeO(г)
CaCeO ₃ ⁺	CaCeO ₃ (г)

Активности компонентов

2110 К
 $a(\text{CaO}) = a(\text{CeO}_2) = 0.48$

$\Delta_r H^\circ_{298} \text{ SrCeO}_3(\text{тв})$



II

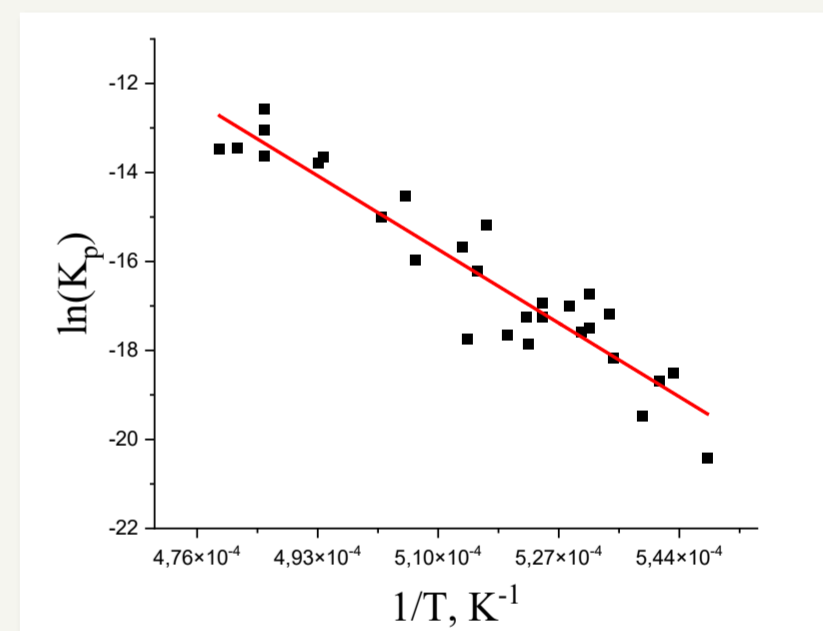
$$\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = 817 \pm 44 \text{ кДж моль}^{-1}$$

III

$$\Delta_r H^\circ(0 \text{ K}) = 829 \pm 7 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Расчет энтальпии реакции (1) по 2 и 3 закону

Зависимость логарифма константы равновесия реакции (1) от обратной температуры



Выводы

Метод	$\Delta_r H^\circ_{298}(\text{SrCeO}_3(\text{тв}))$ кДж моль ⁻¹
Калориметрия ²	-1685.6 ± 3.8
Калориметрия ³	-1687.1 ± 2.7
Измерение ЭДС ⁴	-1675.3 ± 10.8
Масс-спектрометрия ⁵	-1644 ± 21
Масс-спектрометрия ⁶	-1685 ± 3
Данное исследование	-1668 ± 34

Сравнение экспериментальных данных и данных, полученных по уравнениям (3,5) при помощи фактора толерантности (в кДж моль⁻¹)

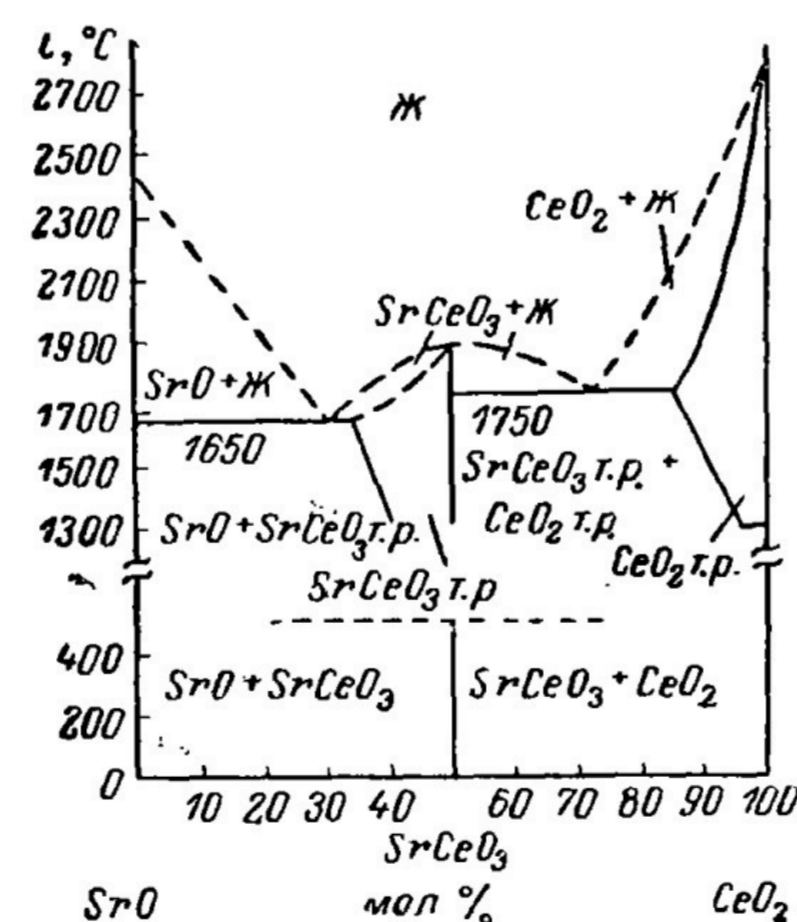
- (2) AO(тв) + CeO₂(тв) = ACeO₃(тв) (1:1)
- (3) $\Delta_r H^\circ_{298}(2) = 2[-60 + 500(1-t(1:1))]^7$
- (4) 2AO(тв) + CeO₂(тв) = A₂CeO₄(тв) (2:1)
- (5) $\Delta_r H^\circ_{298}(4) = 3[-65 + 400(1-t(2:1))]^7$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{Ce} + r_O)}$$

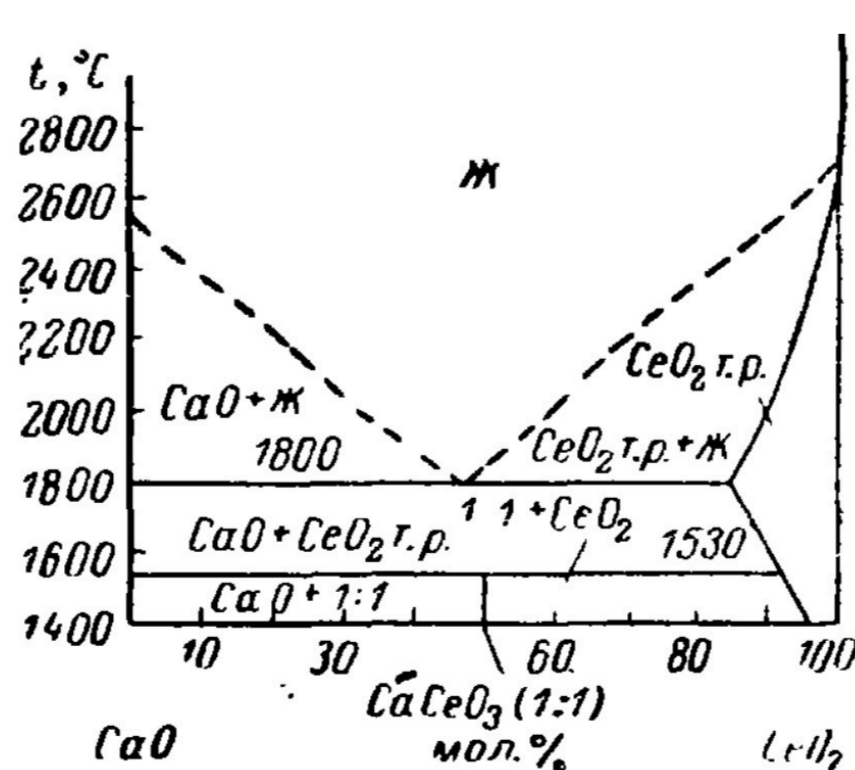
$$0.75 \leq t \leq 1.00$$

Фактор толерантности где $r_{Ce} = 0.87$; $r_O = 1.38$

A	t(1:1)	$\Delta_r H^\circ_{298}(2)$	$\Delta_r H^\circ_{298}(2)$ эксп	t(2:1)	$\Delta_r H^\circ_{298}(4)$
Ba	0.94	-60	-50 ± 25 ⁸	0.90	-75
Sr	0.89	-10	-13 ± 34	0.85	-15
Ca	0.84	30	-	0.80	45



Фазовая диаграмма системы SrO-CeO₂¹



Фазовая диаграмма системы CaO-CeO₂¹