

На правах рукописи

ЕРШОВА АННА ВИТАЛЬЕВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УРАНСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОВ
НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черноруков Николай Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кутьин Александр Михайлович
(Институт химии высокочистых
веществ РАН)

доктор химических наук, профессор
Зеленцов Сергей Васильевич
(Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского)

Ведущая организация: Нижегородский государственный
технический университет
(г. Нижний Новгород)

Защита состоится «12» ноября 2008 г. в 10.00 час.

на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу
603950, г. Н.Новгород, пр.Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан « 9 » октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Получение новых соединений и материалов на их основе является важной задачей современной химии. Особое место среди используемых веществ в химическом материаловедении занимают перовскиты. Данные соединения отличаются разнообразным составом, в их кристаллическую структуру могут входить практически все элементы Периодической системы. В силу такого многообразия перовскиты характеризуются широким диапазоном свойств, многие из которых активно используются на практике. Так, керамические материалы на основе перовскитов обладают высокой эффективностью в отношении удержания радиоактивных элементов, что позволяет использовать их в качестве матриц для связывания актиноидов и других радионуклидов. Данные соединения могут применяться в качестве катализаторов в реакциях сгорания токсичных органических веществ. Благодаря перовскитам в конце XX века началось активное изучение высокотемпературной сверхпроводимости в оксидных керамиках. Вместе с тем, немаловажной задачей современной химии является получение фундаментальных научных знаний о методах синтеза новых соединений с различными свойствами, установление закономерностей и взаимосвязей между составом, строением соединения и его физико-химическими характеристиками.

В связи с вышеизложенным разработка методик синтеза и получение новых неизвестных ранее перовскитов, изучение их структуры и свойств представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы

Целью диссертационной работы является синтез и физико-химическое исследование каркасных соединений со структурой минерала перовскита с общей формулой $M^{II}(A^{III}_{2/3}U^{VI}_{1/3})O_3$ (M^{II} – Ba, A^{III} –Sc, Y, In, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; M^{II} – Sr, A^{III} –Sc, In).

Для достижения этой цели на разных этапах ее выполнения были поставлены следующие задачи:

- Разработка методики синтеза перовскитов с общей формулой $M^{II}(A^{III}_{2/3}U^{VI}_{1/3})O_3$ (M^{II} – Sr, Ba; A^{III} – Sc, Y, In, Nd-Lu);
- изучение кристаллической структуры перовскитов методом полнопрофильного рентгеновского анализа;
- исследование термической устойчивости и фазовых переходов в перовскитах методом высокотемпературной рентгенографии;
- установление кристаллохимических границ существования изучаемых рядов перовскитов и закономерностей структурообразования в рядах $Ba(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ и $Sr(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$;
- определение термодинамических функции изучаемых соединений.

Научная новизна работы

- Впервые получены перовскиты состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Ba, A^{III} – Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; M^{II} – Sr, A^{III} – Sc, In);
- изучена кристаллическая структура перовскитов ряда $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ и выявлены особенности их строения;
- установлен морфотропный переход в ряду $Ba(Ln_{2/3}U_{1/3})O_3$ и изучены фазовые переходы в перовскитах с ромбической сингонией;
- определены термодинамические характеристики перовскитов ряда $M^{II}(A^{III}_{2/3}U^{VI}_{1/3})O_3$.

Практическое значение выполненной работы

Получены новые химические соединения, расширяющие круг объектов современной неорганической химии и химического материаловедения. В диссертационной работе уделено большое внимание изучению строения новых перовскитов и влияния различных факторов на фазообразование соединений. Полученная информация о кристаллической структуре соединений и структурных перестройках при различных фазовых переходах позволит прогнозировать температурные интервалы проявления различных свойств, в частности, сегнетоэлектрических и магнитных.

Приведенный в диссертации экспериментальный материал по структурным, кристаллографическим, термическим и термодинамическим

характеристикам исследуемых перовскитов и установленные в работе количественные закономерности могут быть включены в соответствующие базы данных, справочные издания и учебные пособия по неорганической химии, кристаллохимии и химической термодинамике.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Синтез новых урансодержащих перовскитов на основе элементов III группы с общей формулой $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Ba, A^{III} – Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; M^{II} – Sr, A^{III} – Sc, In);
2. изучение кристаллической структуры перовскитов методом полнопрофильного рентгеновского анализа, установление закономерностей структурообразования перовскитов ряда $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$;
3. высокотемпературное исследование перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$;
4. изучение температурных зависимостей изобарных теплоемкостей перовскитов, расчет термодинамических функций соединений ряда $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2005» (Екатеринбург, 2005 г.), XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005 г.), 15th Radiochemical Conference (Mariánské Lázně, Czech Republic, 2006), на Пятой Российской конференции по радиохимии (Дубна, 2006 г.), XVI Международном совещании «Кристаллохимия и рентгенография минералов-2007» (Миасс, 2007 г.), Modern problems of Condensed Matter -2007 (Kiev, 2007).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 5 статей в Российских журналах, 2 статьи направлены в печать:

1. Knyazev, Aleksandr. Crystal structure and thermal expansion of perovskites containing uranium (VI) and rare-earth elements / Aleksandr Knyazev, Anna

Ershova, Nikolai Chernorukov // Journal of Rare Earths. –2009. – Vol. 27, №2.
–In print.

2. Черноруков, Н.Г. Физико-химическое исследование перовскитов состава $M^{II}(In_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Sr, Ba) в области низких температур / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Н.Н. Смирнова, А.В. Ершова // Радиохимия. – 2009.–В печати.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 116 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 101 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов, приложения. В работе содержится 26 рисунков и 25 таблиц в основном тексте, а также 7 рисунков в приложении.

Работа выполнена при поддержке инновационной образовательной программы «Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и математическое обеспечение» (Национальный проект «Образование»).

Основное содержание работы

Глава I. Общие сведения о структуре и свойствах перовскитов (литературный обзор)

В данной главе представлены имеющиеся в литературе сведения об особенностях строения и физико-химических свойствах каркасных соединений со структурой минерала перовскита. Приведена современная классификация данных соединений. В рамках этой иерархии рассмотрены основные группы перовскитов, такие как катион- и анион-дефицитные перовскиты, фазы Ауривиллиуса и Руддлесдена-Поппера, политипы, слоистые и истинные перовскиты. В литературном обзоре приведены некоторые физико-химические свойства соединений, содержащих шестивалентный уран, молибден и вольфрам. Анализ литературных источников показал, что, несмотря на большое многообразие синтезированных перовскитов, информация по многим классам данного структурного типа носит ограниченный фрагментарный характер. Так,

например, отсутствует информация о возможности образования соединений на основе редкоземельных элементов и шестивалентного урана. В связи с этим, цель данной работы заключалась в получении и физико-химическом исследовании новых урансодержащих перовскитов на основе элементов III группы.

Глава II. Аппаратура, реактивы, методы исследования и анализа (Экспериментальная часть)

Съемку рентгенограмм для фазового анализа и уточнения кристаллических структур по порошковым данным при комнатной температуре проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU (CuK_α -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования 0.02° , в интервале 2θ 10 - 120° . Уточнение структур проводили методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-97. Для описания профиля пиков применяли модифицированную функцию псевдо-Войта. Исходное положение атомов для уточнения структурных и кристаллографических параметров задавали на основании известных литературных данных по аналогам. Уточнение кристаллической структуры проводили путем постепенного добавления определяемых параметров при постоянном графическом моделировании фона до стабилизации значений R-факторов.

Высокотемпературная рентгенография использовалась нами при изучении фазовых переходов и определении коэффициентов теплового расширения. Высокотемпературные рентгеновские исследования в интервале 298 – 1273 К проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с шагом сканирования 0.02° в интервале 2θ 10 - 60° с использованием приставки HA-1001 фирмы SHIMADZU. Кроме того, подобные исследования проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (корпорация THERMO, США-Швейцария) (CuK_α -излучение, геометрия съемки на отражение, полупроводниковый детектор Peltier) в интервале углов $2\theta = 5$ – 80 с шагом сканирования 0.02° и экспозицией 1 сек. в каждой точке. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS PDF-2.

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ проводили с помощью спектрометра EDX-900HS (от $_{11}\text{Na}$ до $_{92}\text{U}$) фирмы SHIMADZU с высокоточным детектором без жидкого азота. Для определения концентрации элементов в образце использовали модель фундаментальных параметров. При количественном анализе с фундаментальными параметрами используется связь между концентрациями определяемых элементов и наблюдаемой интенсивностью рентгеновского излучения. Точность определения состава образцов была равна 2÷5 атомных %.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости исследуемых веществ в области 80 – 350 К применяли теплофизическую автоматизированную установку БКТ - 3.

Глава III. Синтез, строение и физико-химические свойства сложных оксидных соединений с общей формулой $\text{M}^{\text{II}}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}^{\text{VI}}_{1/3})\text{O}_3$ (Экспериментальные результаты и их обсуждение)

Перовскиты с общей формулой $\text{M}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (табл. 1) получали твердофазной реакцией оксида урана (VI), оксидов элементов со степенью окисления +3 и карбонатов щелочноземельных элементов при температуре 1553 К. Методика их синтеза заключалась в следующем. Исходные реактивы, взятые в стехиометрическом соотношении, прессовали в виде таблеток под давлением 100 бар. Затем проводили постадийное прокалывание при температурах 1373 К (2 ч) и 1553 К (70 ч). Для увеличения скорости реакции через каждые 10 часов проводили диспергирование таблетки. Фазовую индивидуальность полученных соединений контролировали методом рентгенографии.

Таблица 1. Перовскиты состава $\text{M}^{\text{II}}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}^{\text{VI}}_{1/3})\text{O}_3$

$\text{Ba}(\text{Sc}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3^*$	$\text{Ba}(\text{Eu}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ho}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Lu}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$
$\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3^*$	$\text{Ba}(\text{Gd}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Y}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$
$\text{Ba}(\text{Nd}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Tb}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Tm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{Sc}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$
$\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Dy}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Yb}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$

*- литературные данные

Таким образом, синтезировано 16 соединений, 14 из которых получены и исследованы впервые. Элементный состав синтезированных перовскитов установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Структура соединений является определяющей при изучении их физико-химических характеристик. Поэтому методом полнопрофильного рентгеновского анализа нами установлена кристаллическая структура большинства синтезированных перовскитов.

Перовскиты $\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (A^{III} – Nd, Sm, Gd) и $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. В качестве исходной модели использовали координаты атомов в структуре $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (пр. гр. – $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a=8.496(2)\text{\AA}$, $Z=8$). Выбор данной модели был обусловлен подобием рентгенограммы перовскита $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ и изучаемых нами соединений. В кристаллических структурах перовскитов с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ возможны две модели заселения кристаллографических позиций 4a и 4b с координатами $(0; 0; 0)$ и $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ атомами урана и A^{III} , которые реализованы в структурах $\text{Ba}(\text{Sc}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$. Пусть g_1 представляет собой заселенность 4a позиций атомами A^{III} , g_2 заселенность 4b позиций атомами A^{III} . В рамках первой более общей модели, наблюдаемой в структуре соединения $\text{Ba}(\text{Sc}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$, $g_1 \neq 1$, $g_2 \neq 1$, $g_1 + g_2 = 1.333$. Во второй модели, являющейся фактически частным случаем первой и наблюдаемой в структуре соединения $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$, $g_1 = 0.333$, $g_2 = 1$. Как показали наши исследования, рассматриваемая структура перовскитов состава $\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (A^{III} – Nd, Sm, Gd) и $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ наилучшим образом описывается с помощью второй модели, в рамках которой были получены минимальные значения R- факторов и положительные значения тепловых параметров В.

Перовскиты $\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (A^{III} – Tb, Dy, Er, Yb, Y) кристаллизуются в ромбической сингонии с пр. гр. – Pnma . В качестве исходной модели использовали координаты атомов структуры $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (пр. гр. – Pnma , $a=5.7673(2)\text{\AA}$, $b=8.1413(3)\text{\AA}$, $c=5.7541(2)\text{\AA}$, $Z=4$). В перовскитах с ромбической

сингонией атомы A^{III} и урана занимают кристаллографические позиции 4b с координатами $(0; 0; \frac{1}{2})$ и соотношение заселенностей $g(A^{III}):g(U)=2:1$.

На рисунках 1 и 2 в качестве примера показаны экспериментальные, вычисленные, штрих- и разностные дифрактограммы двух перовскитов. с кубической и ромбической сингонией. Как видно из представленных данных наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных дифрактограмм. В качестве примера представлены основные данные по уточнению структур нескольких перовскитов, а именно – параметры элементарной ячейки, число формульных единиц - Z, R-факторы (табл.2).

Таблица 2. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры некоторых перовскитов

	$Ba(Nd_{2/3}U_{1/3})O_3$	$Ba(Gd_{2/3}U_{1/3})O_3$	$Ba(Dy_{2/3}U_{1/3})O_3$	$Ba(Er_{2/3}U_{1/3})O_3$
пр. гр.	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	Pnma	Pnma
Z	8	8	4	4
Интервал углов 2θ , град	10-120			
a, Å	8.83852(9)	8.7563(1)	6.17864(9)	6.1480(1)
b, Å	-	-	8.67493(12)	8.6330(2)
c, Å	-	-	6.14708(9)	6.1184(1)
V, Å ³	690.46(1)	671.38(2)	329.479(8)	324.74(1)
Число отражений	48	52	290	276
Число уточняемых параметров	23	24	35	35
структурные	3	4	14	14
Факторы R_{wp} ; R_p , %:	5.28; 3.86	3.86; 2.52	2.78; 2.04	5.66; 4,26

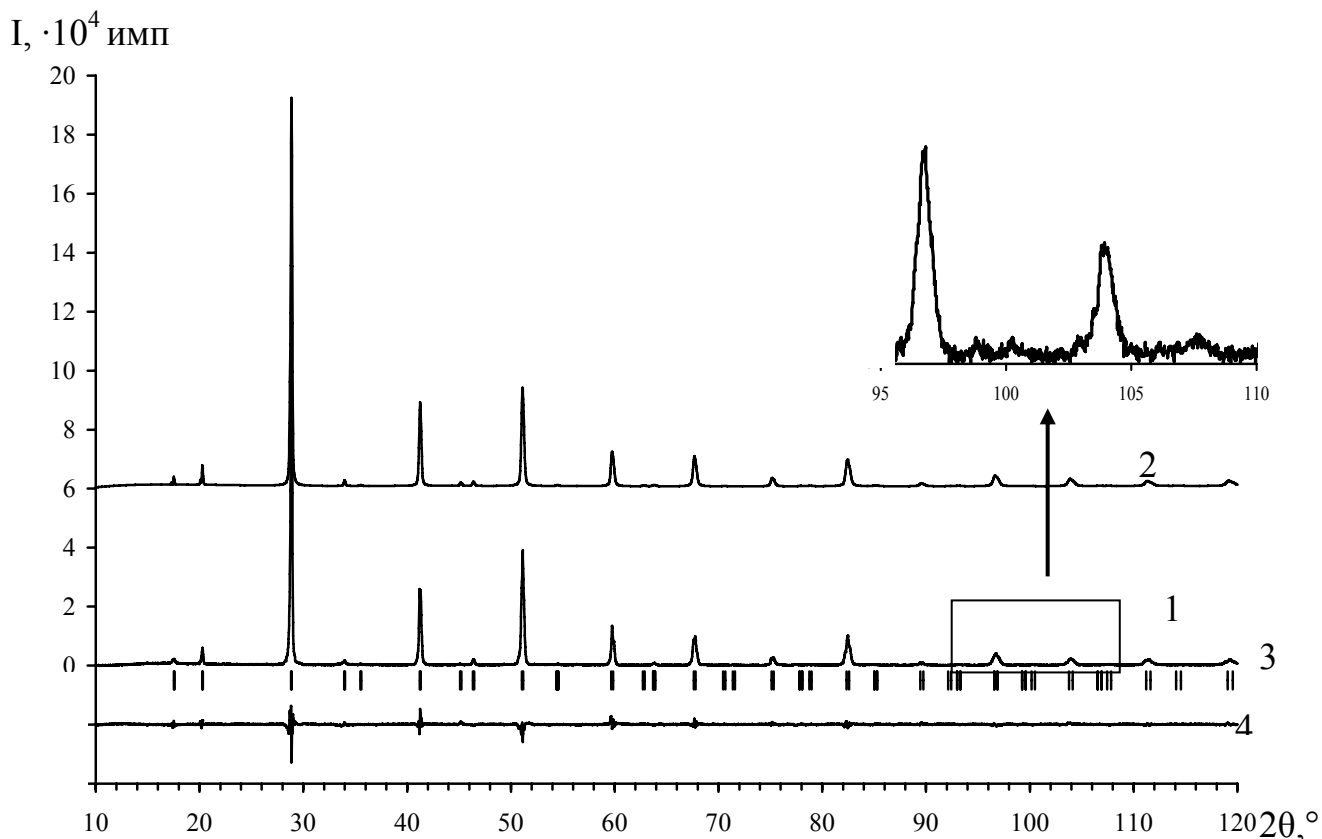


Рис. 1. Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (4) дифрактограмма $\text{Ba}(\text{Gd}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (пр.гр. – $\text{Fm}\bar{3}m$). Отмечены положения брэгговских рефлексов (3)

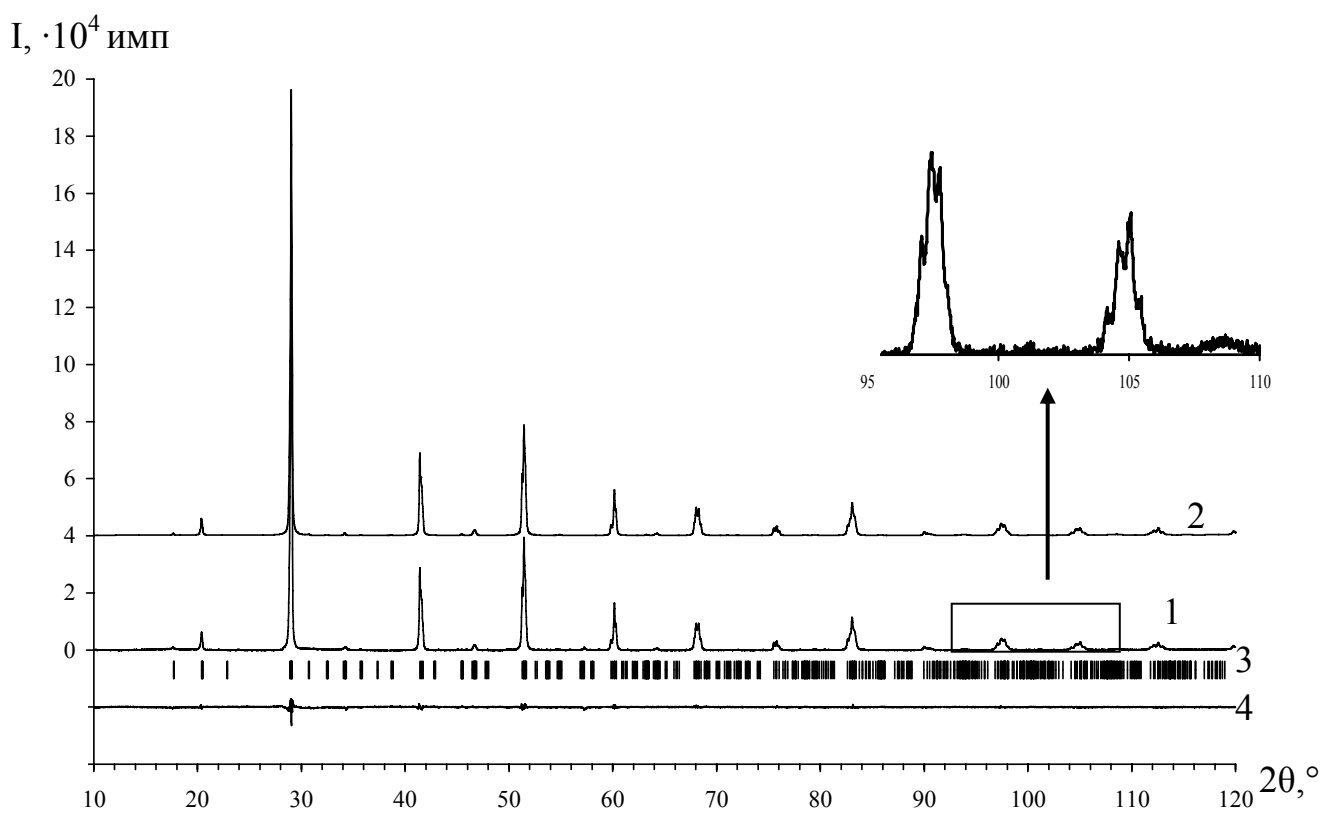


Рис. 2. Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (4) дифрактограмма $\text{Ba}(\text{Dy}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (пр. гр. – Pnma).

Согласно данным полнопрофильного анализа в кристаллической структуре перовскитов с кубической сингонией атомы со степенью окисления +3 занимают позиции 4a и 4b. Соотношение атомов урана и элементов со степенью окисления +3 в позиции 4b составляет 2:1 (табл.3). Таким образом, кристаллические структуры данных соединений построены из связанных вершинами правильных октаэдров, образованных атомами урана(VI) и атомами A^{III} , и атомов щелочноземельных элементов, расположенных в кубооктаэдрических позициях между октаэдрами (рис. 4a).

Таблица 3. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре перовскитов I – $Ba(Nd_{2/3}U_{1/3})O_3$, II – $Ba(Sm_{2/3}U_{1/3})O_3$, III – $Ba(Gd_{2/3}U_{1/3})O_3$, IV – $Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$

Атом	Позиция	x	y	z	Заселенность	B, Å ²
Ba I II III IV	8c	0.25	0.25	0.25		0.29(2) 0.70(3) 1.02(5) 2.42(6)
$A^{III}(2)$ I II III IV	4b	0.5	0.5	0.5		0.29(2) 0.70(3) 0.77(5) 0.49(6)
$A^{III}(1)$ I II III IV	4a	0	0	0	0.333	0.29(2) 0.70(3) 0.77(5) 0.19(5)
U I II III IV	4a	0	0	0	0.667	0.29(2) 0.70(3) 0.77(5) 0.19(5)
O I II III IV	24e	0.268(1) 0.227(1) 0.272(1) 0.235(1)	0	0		0.29(2) 0.70(3) 0.77(5) 0.19(5)

В перовскитах с ромбической сингонией атомы урана и элемента со степенью окисления +3 статистически расположены в позиции 4b в

соотношении 1:2 (табл. 4). В отличие от перовскитов с кубической сингонией с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, структура перовскитов с ромбическим типом ячейки построена из искаженных октаэдров $(A^{III}/U)O_6$ с симметрией C_{2h} (рис. 4б), что приводит к образованию трех пар длин связей $(A^{III}/U) - O$.

Таблица 4. Координаты и изотропные тепловые параметры атомов в структуре перовскитов I – $Ba(Y_{2/3}U_{1/3})O_3$, II – $Ba(Tb_{2/3}U_{1/3})O_3$, III – $Ba(Dy_{2/3}U_{1/3})O_3$, IV – $Ba(Er_{2/3}U_{1/3})O_3$, V – $Ba(Yb_{2/3}U_{1/3})O_3$

Атом	Позиция	x	y	z	Заселенность	B, Å ²
Ba	4c		0.25			
I		0.0113(5)		-0.0165(3)		1.28(4)
II		-0.0116(7)		-0.0208(4)		0.85(4)
III		0.0061(9)		-0.0124(4)		1.12(3)
IV		0.0062(8)		-0.0137(3)		1.21(3)
V		0.007(1)		-0.0187(4)		1.07(4)
A ^{III}	4b	0	0	0.5	0.667	
I						0.52(2)
II						0.55(3)
III						0.44(2)
IV						0.52(2)
V						0.38(3)
U	4b	0	0	0.5	0.333	
I						0.52(2)
II						0.55(3)
III						0.44(2)
IV						0.52(2)
V						0.38(3)
O(1)	4c		0.25			
I		0.483(4)		0.017(4)		0.2(4)
II		0.518(7)		-0.050(4)		0.8(7)
III		0.533(6)		0.041(4)		3.3(7)
IV		0.521(6)		0.021(4)		2.0(6)
V		0.533(8)		0.084(4)		0.38(3)
O(2)	8d					
I		0.207(3)	0.041(2)	-0.237(5)		1.4(5)
II		0.228(5)	0.228(5)	-0.207(4)		1.4(6)
III		0.215(3)	0.035(1)	-0.235(4)		0.5(4)
IV		0.215(3)	0.037(1)	-0.245(5)		0.8(5)
V		0.253(7)	0.027(2)	-0.227(5)		0.38(3)

Согласно результатам уточнения кристаллической структуры перовскитов длины связей каркасообразующий атом – атом кислорода ($A^{III} - O$, $U - O$) значительно зависят от размера атома A^{III} . Средние длины связей в октаэдрах

линейно зависят от ионного радиуса A^{III} . Несколько большие средние длины связей в ромбических перовскитах по сравнению с кубическими (рис.3) обусловлены различием в заселенности атомов трехвалентных элементов в октаэдрических позициях.

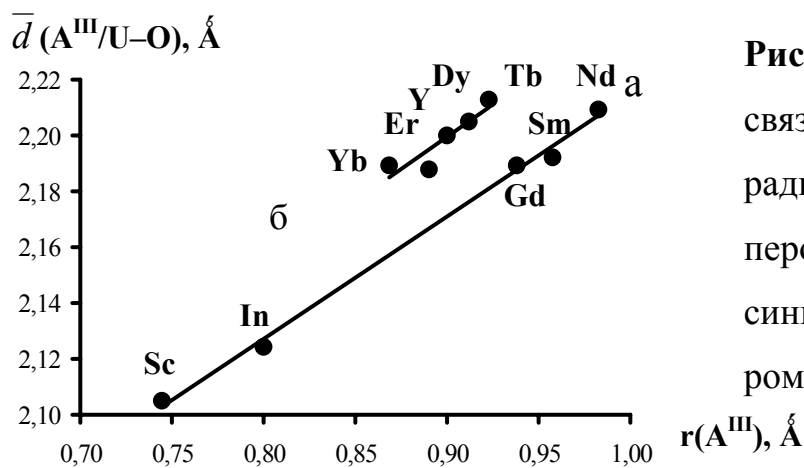


Рис.3. Зависимость средних длин связей в октаэдрах от ионного радиуса элемента A^{III} . а – перовскиты с кубической сингонией; б – перовскиты с ромбической сингонией

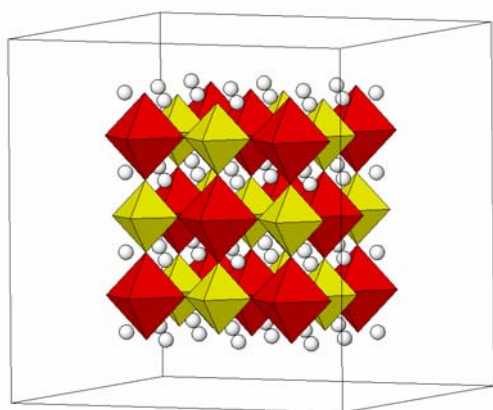
Таблица 5. Кристаллографические характеристики перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$

Соединение	пр. гр.	Параметры элементарной ячейки				Z	$\rho_{\text{рентг.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{пикн.}}$, г/см ³
		a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³			
Sr(Sc _{2/3} U _{1/3})O ₃	Fm $\bar{3}$ m	8.244(4)	-	-	560.3(7)	8	5.81	5.72
Sr(In _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Fm $\bar{3}$ m	8.3363(3)	-	-	579.32(4)	8	6.68	6.58
Ba(Sc _{2/3} U _{1/3})O ₃	Fm $\bar{3}$ m	8.419(2)	-	-	597.2(4)	8	6.55	6.49
Ba(In _{2/3} U _{1/3})O ₃	Fm $\bar{3}$ m	8.496(2)	-	-	613.3(3)	8	7.39	7.28
Ba(Nd _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Fm $\bar{3}$ m	8.83852(9)	-	-	690.46(1)	8	6.94	6.86
Ba(Sm _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Fm $\bar{3}$ m	8.7673(3)	-	-	673.90(3)	8	7.19	7.10
Ba(Eu _{2/3} U _{1/3})O ₃	Fm $\bar{3}$ m	8.764(1)	-	-	673.1(2)	8	7.22	7.13
Ba(Gd _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Fm $\bar{3}$ m	8.7563(1)	-	-	671.38(2)	8	7.31	7.22
Ba(Tb _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Pnma	6.1333(2)	8.6600(2)	6.1713(1)	327.78(1)	4	7.51	7.43
Ba(Dy _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Pnma	6.17864(9)	8.67493(12)	6.14708(9)	329.479(8)	4	7.52	7.43
Ba(Ho _{2/3} U _{1/3})O ₃	Pnma	6.1641(8)	8.657(2)	6.1335(9)	327.31(7)	4	7.60	7.51
Ba(Er _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Pnma	6.1480(1)	8.6330(2)	6.1184(1)	324.74(1)	4	7.69	7.59
Ba(Tm _{2/3} U _{1/3})O ₃	Pnma	6.105(2)	8.614(2)	6.129(2)	322.27(9)	4	7.77	7.69
Ba(Yb _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Pnma	6.0940(2)	8.6013(2)	6.1219(2)	320.89(1)	4	7.86	7.77
Ba(Lu _{2/3} U _{1/3})O ₃	Pnma	6.0835(8)	8.652(2)	6.0784(6)	319.93(9)	4	7.91	7.83
Ba(Y _{2/3} U _{1/3})O ₃ *	Pnma	6.1626(1)	8.6538(2)	6.1334(1)	327.09(1)	4	6.58	6.48

*- кристаллическая структура уточнена нами методом Ритвельда

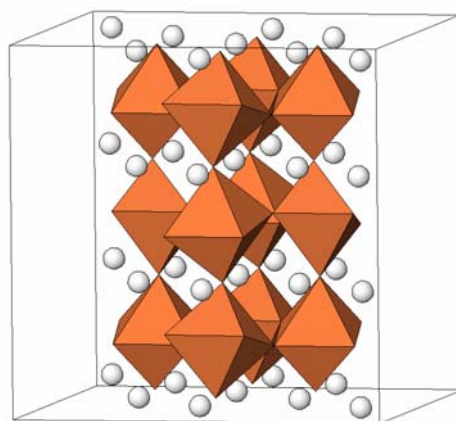
В таблице 5 представлены кристаллографические характеристики всех синтезированных перовскитов, которые уточнены методом Ритвельда или найдены в процессе индирования рентгенограмм соединений.

Таким образом, с помощью полученных структурных данных в ряду барийсодержащих перовскитов с редкоземельными элементами состава $\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ обнаружен морфотропный переход с понижением симметрии от кубической к ромбической сингонии на границе производных гадолиния и тербия (рис. 4). На наш взгляд, данный переход обусловлен различием в электронном строении f-орбиталей атомов, находящихся в октаэдрических позициях кристаллической структуры перовскитов.



a

пр. гр. – $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ кубическая сингония



б

пр. гр. – $\text{R}\bar{3}\text{m}$ ромбическая сингония

Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
0.983*	0.958	0.947	0.938	0.923	0.912	0.901	0.90	0.890	0.880	0.868	0.861

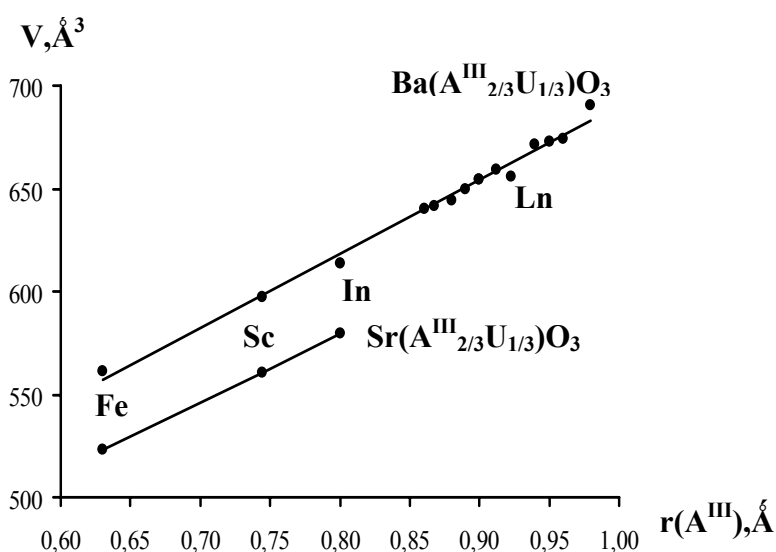
*-ионные радиусы элементов в степени окисления +3 по Шеннону при КЧ=6

Рис.4. Кристаллические структуры перовскитов с общей формулой

$\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (а - $\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$; б - $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$) и морфотропный переход в ряду $\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$

На основании данных рентгенографии нами установлены кристаллохимические границы существования перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$. Так, ионные радиусы каркасообразующих атомов в барийсодержащих перовскитах находятся в пределах $0.63\text{\AA} \leq r(A^{III}) \leq 0.983\text{\AA}$, что соответствует ионным радиусам атома железа и неодима. На многообразии возможных фаз перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ также влияют размеры атомов, находящихся в кубооктаэдрических позициях. Ряд $Ba(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$, в связи с крупными размерами атома бария, более представлен по сравнению с рядом $Sr(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ ($A^{III} - Fe, Sc, In$) (рис. 5).

Рис.5. Зависимость объема элементарной ячейки $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ от ионного радиуса элемента A^{III}



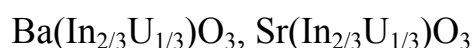
Для определения принадлежности исследуемых соединений к структурному типу перовскита нами рассчитаны факторы толерантности t для перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$. Значение t позволяет определить возможность образования перовскита заданного состава. Общую формулу для расчета факторов толерантности кубических и псевдокубических перовскитов – $M^{II}AO_3$ по Гольдшмидту можно представить следующим образом $r_M^{II} + r_O = t\sqrt{2}(r_A + r_O)$, где r_M^{II} , r_A , r_O – ионные радиусы атомов, входящих в кристаллическую структуру перовскитов. При анализе наиболее представительного ряда $Ba(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ нами установлен следующий интервал значений факторов толерантности $0.926 \leq t \leq 1.032$ – $Ba(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ ($A^{III} = Fe, Sc, In, Y, Nd - Lu$). Согласно этому интервалу возможно также образование трех

стронцийсодержащих перовскитов состава $\text{Sr}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ и $\text{Ca}(\text{Fe}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ с $t=0.94$. Синтез кальцийсодержащих перовскитов с более крупными атомами, не представляется возможным из-за выхода значений t за пределы интервала $0.926 \leq t \leq 1.032$. Магнийсодержащие перовскиты состава $\text{Mg}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ не были получены, из-за неспособности небольшого по размерам атома магния образовывать полиэдры с координационным числом 12.

Соединения, относящиеся к структурному типу перовскита, характеризуются высокой термической устойчивостью. Так, до температур 1893-1973К перовскиты $\text{M}^{\text{II}}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ не претерпевают каких-либо изменений, связанных с процессами распада. Однако, при более высоких температурах происходит выделение кислорода с восстановлением урана до четырехвалентного состояния.

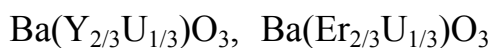
С целью изучения влияния температуры на кристаллическую структуру перовскитов методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии определены параметры элементарных ячеек для некоторых перовскитов в интервале температур 298-1273К.

Таблица 6. Зависимость параметра элементарной ячейки (a , Å) от температуры и коэффициенты теплового расширения для соединений $\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$,



Т, К	$\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$	$\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$
298	8.7673(3)	8.496(1)	8.3363(3)
473	8.785(3)	8.511(1)	8.351(3)
673	8.806(1)	8.527(3)	8.367(2)
873	8.826(1)	8.543(3)	8.384(2)
1073	8.848(2)	8.563(1)	8.405(2)
1273	8.868(1)	8.583(1)	8.428(2)
$\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	11.78	10.34	10.78

Таблица 7. Зависимость параметров элементарных ячеек от температуры и коэффициенты теплового расширения для соединений



T, K	$\text{Ba}(\text{Y}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$			$\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$		
	a, Å	b, Å	c, Å	a, Å	b, Å	c, Å
298	6.1626(1)	8.6538(2)	6.1334(1)	6.1480(1)	8.6330(2)	6.1184(1)
473	6.164(5)	8.668(4)	6.142(5)	6.150(4)	8.649(5)	6.127(3)
673	6.166(6)	8.677(7)	6.154(8)	6.152(4)	8.668(6)	6.144(5)
$\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	1.31	7.03	9.13	1.73	10.79	11.37
873	8.7234(9)	-	-	8.706(2)	-	-
1073	8.7437(6)	-	-	8.722(1)	-	-
1273	8.7617(5)	-	-	8.740(1)	-	-
$\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$	10.95	-	-	9.74	-	-

Перовскиты $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Gd}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ с кубической симметрией, изотропно расширяются при нагревании, не претерпевая полиморфных превращений (рис. 6).

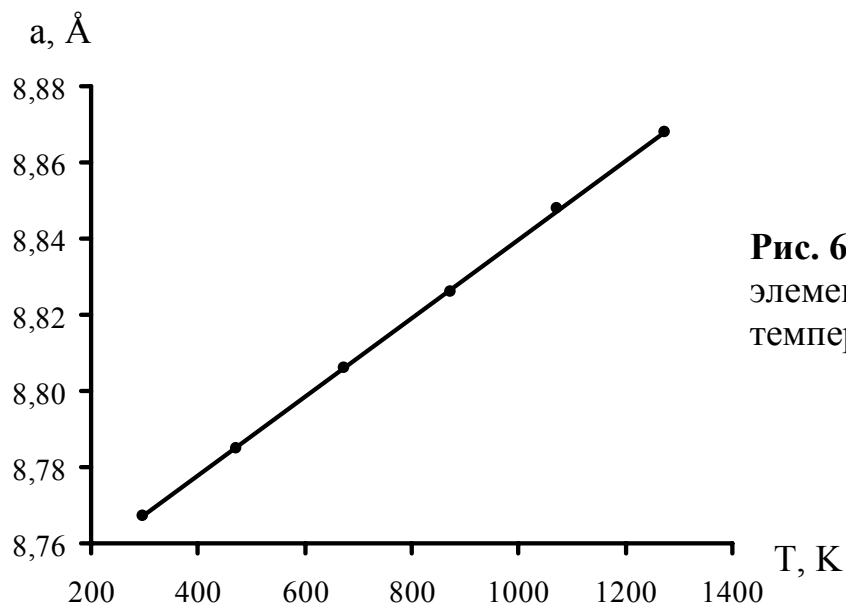


Рис. 6. Зависимость параметра элементарной ячейки от температуры $\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$

В перовскитах с ромбической сингонией $\text{Ba}(\text{Y}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$, построенных из искаженных координационных полиэдров, обнаружены полиморфные переходы в температурном интервале 773-873 К, в результате которых происходит повышение сингонии до кубической (рис. 7). Данный

переход в высокосимметричную модификацию объясняется тем, что увеличение теплового колебания атомов нивелирует индивидуальные особенности их строения в разных направлениях и, следовательно, приводит к повышению симметрии.

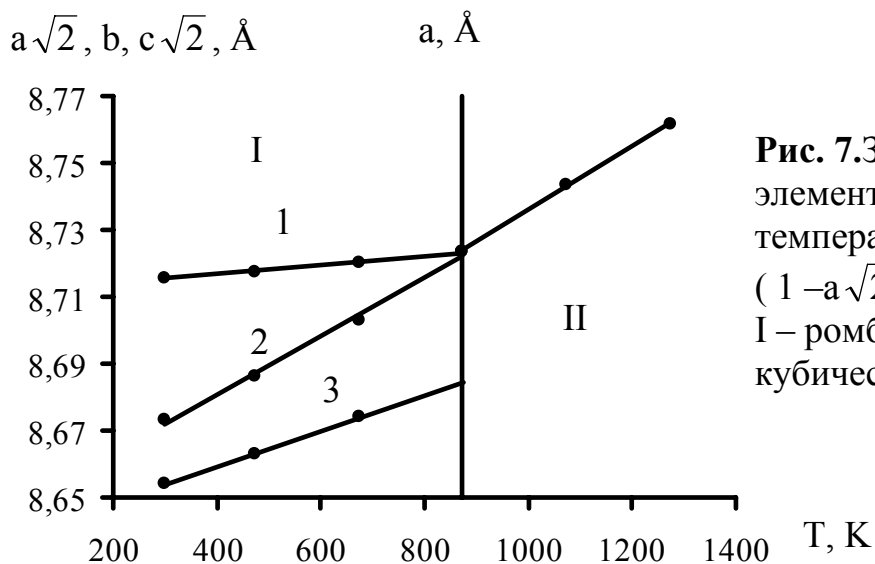


Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры $\text{Ba}(\text{Y}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (1 – $a\sqrt{2}$, 2 – $c\sqrt{2}$, 3 – b) I – ромбическая сингония, II – кубическая сингония

С целью количественной оценки, характеризующей изменение кристаллической структуры перовскитов при нагревании, нами рассчитаны коэффициенты термического расширения. Знание коэффициентов теплового расширения (α) позволяет прогнозировать температуры возможных фазовых переходов в низкосимметричных перовскитах. Для определения коэффициентов α всех исследуемых перовскитов нами была проведена аппроксимация параметров элементарной ячейки от температуры в виде линейных уравнений. Для перовскитов с кубической сингонией значения α изменяются в интервале $(10\div 12)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что позволяет отнести их к высокорасширяющимся соединениям.

В перовскитах с ромбической сингонией, для которых $\alpha=(1\div 11)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, наблюдается сильная анизотропия теплового расширения. Как показали наши исследования, наиболее характеристичным в прогнозировании поведения изученных перовскитов является отношение $\alpha_c:\alpha_a$ равное 6.97 и 6.57 для $\text{Ba}(\text{Y}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Er}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ соответственно. Фактически, существенное расширение структуры вдоль кристаллографического направления с и

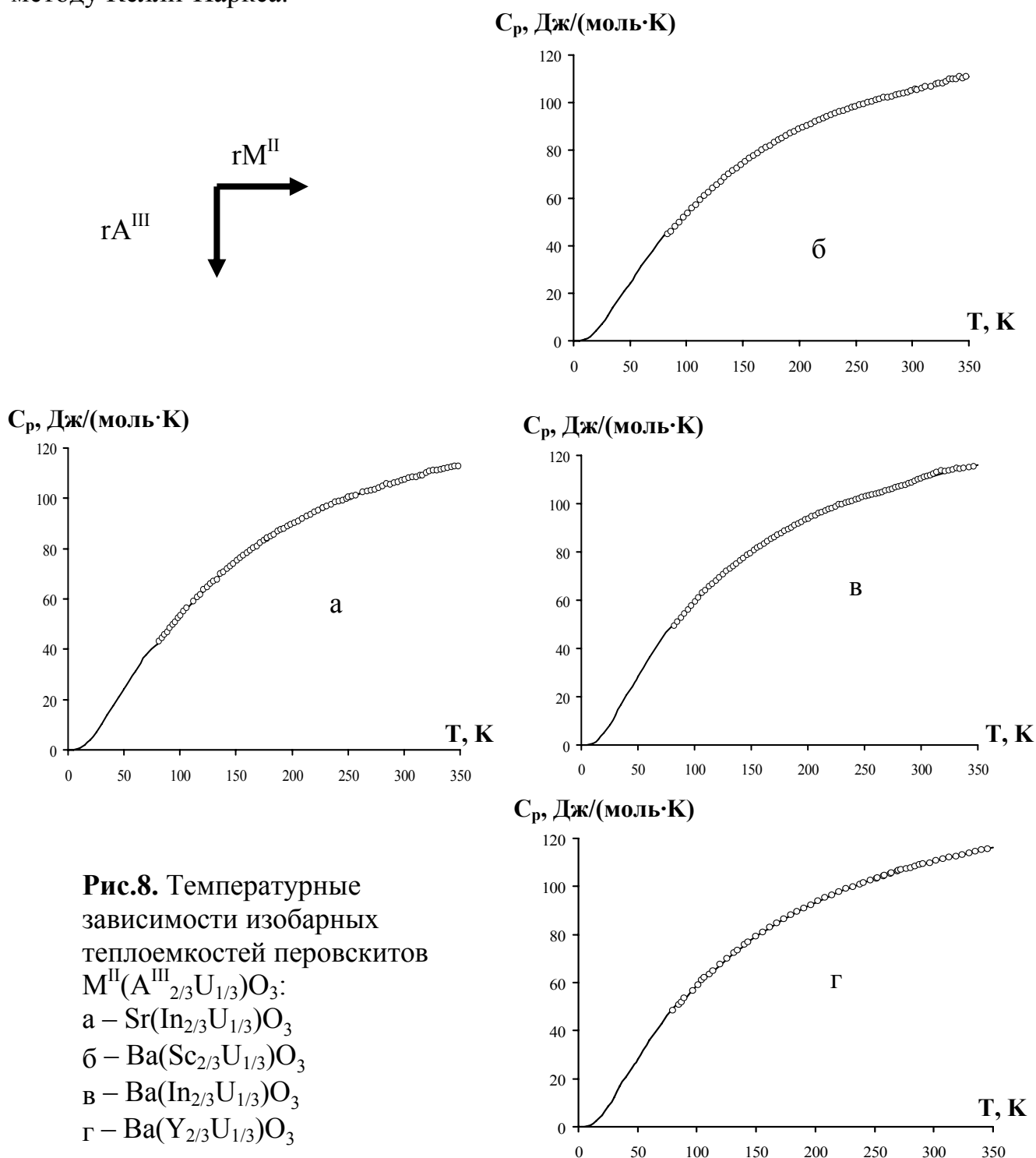
стремление его к параметру a способствует полиморфным переходам с повышением симметрии.

Для сравнения характера полиморфных превращений в перовскитах с ромбической сингонией с возможными переходами в перовскитах родственных классов, содержащих уран(VI), методом высокотемпературной рентгенографии был исследован Ba_2SrUO_6 с моноклинной сингонией (пр. гр. – $P2_1/n$). На основании данных рентгенографии нами установлена перестройка кристаллической структуры Ba_2SrUO_6 в пределах низкосимметричной моноклинной сингонии.

Таким образом, для исследуемых урансодержащих перовскитов можно выделить два типа переходов: с повышением сингонии элементарной ячейки, в случае перовскитов с пространственной группой $Pnma$, и без изменения сингонии, в случае перовскита на основе бария, стронция и урана.

С целью установления взаимосвязи термодинамических функций перовскитов с их составом и структурными параметрами нами изучены температурные зависимости теплоемкостей четырех перовскитов $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ в интервале температур от 80 до 350К (рис. 8). Объекты термодинамического исследования выбраны на основании анализа изменения термодинамических функций в рядах оксидов элементов со степенью окисления +3 $A^{III}_2O_3$ (A^{III} –элементы III группы) и оксидов щелочноземельных элементов $M^{II}O$ (M^{II} –Sr, Ba). В связи с этим, для термодинамического исследования в ряду перовскитов $Ba(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ выбраны производные скандия, иттрия и индия, так как в ряду соответствующих оксидов наблюдается заметное изменение абсолютной энтропии. Более существенное изменение термодинамических функций наблюдается в ряду оксидов щелочноземельных элементов, поэтому были выбраны перовскиты $Ba(In_{2/3}U_{1/3})O_3$ и $Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$, содержащие разные атомы в кубооктаэдрических позициях и одинаковые атомы в октаэдрических позициях. Как показали результаты наших исследований, изобарные теплоемкости исследуемых перовскитов возрастают в области температур 80 – 350 К, не проявляя аномалий, обусловленных какими-либо фазовыми

переходами. Значения теплоёмкости для перовскитов ниже 80К рассчитывали по методу Келли-Паркса.



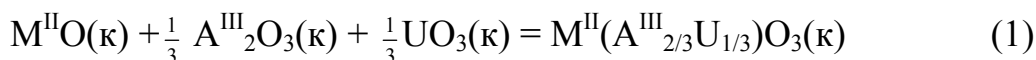
Расчет энтальпии нагревания $[H^\circ(T)-H^\circ(0)]$ и абсолютной энтропии $S^\circ(T)$ перовскитов проводили путем численного интегрирования усредненных кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ рассчитывали по уравнению Гиббса-Гельмгольца при соответствующих

температурах. В качестве примера в таблице 8 приведены значения термодинамических функций перовскитов при T=298,15 К. По величинам абсолютных энтропий четырех перовскитов и абсолютных энтропий соответствующих простых веществ рассчитаны стандартные энтропии образования перовскитов (табл. 9).

Таблица 8. Термодинамические функции перовскитов при T=298.15К

Соединение	C_p° , Дж/(моль·К)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$, кДж/моль
$Ba(Sc_{2/3}U_{1/3})O_3$	104.5	19.36	127.7	18.70
$Ba(Y_{2/3}U_{1/3})O_3$	110.2	20.64	138.8	20.73
$Ba(In_{2/3}U_{1/3})O_3$	109.7	20.70	139.3	20.84
$Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$	107.1	19.54	128.2	18.68

С целью расчета термодинамических функций перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ нами использована модель расчета абсолютных энтропий перовскитов. Модель основана на анализе термодинамических функций реакций синтеза из оксидов. Нами вычислены энтропии реакций синтеза четырех перовскитов (реакция 1, уравнение 2). Как показали наши исследования, величины абсолютных энтропий реакций синтеза перовскитов состава $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Sr, Ba; A^{III} – Sc, In, Y) из оксидов при T = 298.15К в пределах погрешности измерений характеризуются близкими значениями в рамках одного M^{II} .



$$\Delta_r S^\circ(298.15) = S^\circ(M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3, к, 298.15) - S^\circ(M^{II}O, к, 298.15) - \frac{1}{3} S^\circ(A^{III}_2O_3, к, 298.15) - \frac{1}{3} S^\circ(UO_3, к, 298.15) \quad (2)$$

Для барийсодержащих перовскитов средняя величина $\Delta_r S^\circ$ составила -1.1 Дж/(моль·К), а для стронцийсодержащих соединений $\Delta_r S^\circ = 4.1$ Дж/(моль·К). Используя полученные значения, а также литературные данные по абсолютным энтропиям соответствующих оксидов нами по уравнению (2) рассчитаны

абсолютные энтропии перовскитов $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Sr; A^{III} – Sc, In; M^{II} – Ba; A^{III} – Sc, In, Y, Nd–Lu) (табл 9).

Таблица 9. Абсолютные энтропии и стандартные энтропии образования перовскитов с общей формулой $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$

Соединение	$S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_f S^\circ(298)$, Дж/(моль·К)
$Sr(Sc_{2/3}U_{1/3})O_3$	(117.9)	(285.3)
$Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$	128.2± 2.1 (124.1)	290.3 ± 2.1 (290.3)
$Ba(Sc_{2/3}U_{1/3})O_3$	127.7± 2.1 (129.4)	282.2± 2.1 (280.5)
$Ba(In_{2/3}U_{1/3})O_3$	139.3± 2.1 (139.7)	286.0 ± 2.1 (285.6)
$Ba(Y_{2/3}U_{1/3})O_3$	138.8± 2.1 (136.8)	277.6± 2.1 (279.6)
$Ba(Nd_{2/3}U_{1/3})O_3$	(156.6)	(278.0)
$Ba(Sm_{2/3}U_{1/3})O_3$	(154.1)	(279.1)
$Ba(Eu_{2/3}U_{1/3})O_3$	(152.5)	(286.1)
$Ba(Gd_{2/3}U_{1/3})O_3$	(153.9)	(278.1)
$Ba(Tb_{2/3}U_{1/3})O_3$	(156.0)	(279.7)
$Ba(Dy_{2/3}U_{1/3})O_3$	(153.7)	(283.4)
$Ba(Ho_{2/3}U_{1/3})O_3$	(156.5)	(280.7)
$Ba(Er_{2/3}U_{1/3})O_3$	(155.2)	(280.3)
$Ba(Tm_{2/3}U_{1/3})O_3$	(150.3)	(285.8)
$Ba(Yb_{2/3}U_{1/3})O_3$	(148.1)	(278.6)
$Ba(Lu_{2/3}U_{1/3})O_3$	(140.4)	(280.5)

в скобках приведены рассчитанные величины термодинамических функций

Сопоставление абсолютных энтропий барий- и стронцийсодержащих перовскитов, показало, что $S^\circ(298)$ соединений $BaAO_3$ в среднем на 10.4 ± 1.1 Дж/(моль·К) больше, чем соединений $SrAO_3$. Данное обстоятельство может быть использовано для прогнозирования термодинамических функций ранее не изученных перовскитов.

Выводы

1. Методом реакций в твердой фазе получены перовскиты с общей формулой $M^{II}(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Ba, A^{III} –Sc, Y, In, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu M^{II} – Sr, A^{III} –Sc, In). Всего синтезировано 16 соединений, 14 из которых получены и исследованы впервые. Элементный состав полученных соединений установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа.
2. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа установлена кристаллическая структура синтезированных перовскитов и выявлены особенности их строения. С помощью полученных структурных данных в ряду барийсодержащих перовскитов с редкоземельными элементами состава $Ba(A^{III}_{2/3}U_{1/3})O_3$ обнаружен морфотропный переход с понижением симметрии от кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) к ромбической сингонии (пр. гр. $Pnma$) на границе производных гадолиния и тербия. В ряду стронцийсодержащих перовскитов морфотропный переход отсутствует, поскольку возможно существование лишь двух соединений состава $Sr(Sc_{2/3}U_{1/3})O_3$ и $Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$ с кубической сингонией.
3. Методом высокотемпературной рентгенографии изучена термическая устойчивость и фазовые переходы в перовскитах. Установлено, что исследуемые соединения сохраняют структурный тип перовскита в интервале температур 298-1973К. Перовскиты $Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$, $Ba(Sm_{2/3}U_{1/3})O_3$ и $Ba(Gd_{2/3}U_{1/3})O_3$ с кубической симметрией изотропно расширяются при нагревании, не претерпевая полиморфных превращений. В перовскитах $Ba(Y_{2/3}U_{1/3})O_3$ и $Ba(Er_{2/3}U_{1/3})O_3$, построенных из искаженных координационных полиэдров, обнаружены полиморфные переходы в температурном интервале 773-873 К, в результате которых происходит повышение сингонии до кубической. Определены коэффициенты теплового расширения. Для перовскитов с кубической сингонией значения α изменяются в интервале $(10\div 12)\cdot 10^{-6} K^{-1}$, что позволяет отнести их к высокорасширяющимся соединениям. В

перовскитах с ромбической сингонией, для которых $\alpha=(1\div 10)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, наблюдается сильная анизотропия теплового расширения.

4. Установлены кристаллохимические границы существования перовскитов ряда $M^{\text{II}}(A^{\text{III}}_{2/3}U_{1/3})O_3$. Показано, что возможность вхождения элемента третьей группы в структуру данных соединений определяется в целом размерными факторами атомов. С помощью рассчитанных значений факторов толерантности t найдены границы существования перовскитов состава $M^{\text{II}}(A^{\text{III}}_{2/3}U_{1/3})O_3$, которые изменяются в интервале $0.926 \leq t \leq 1.033$.
5. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучены температурные зависимости теплоемкостей нескольких перовскитов состава $M^{\text{II}}(A^{\text{III}}_{2/3}U^{\text{VI}}_{1/3})O_3$ (M^{II} – Sr, Ba; A^{III} – Sc, In, Y) в интервале температур от 80 до 350 К. Вычислены стандартные термодинамические функции $[H^\circ(T)-H^\circ(0)]$, $S^\circ(T)$, $[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$ изученных соединений в температурном интервале 0-350 К. Рассчитаны стандартные энтропии образования при 298.15 К $Sr(In_{2/3}U_{1/3})O_3$ и $Ba(A^{\text{III}}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (A^{III} – Sc, Y, In). Использован метод приближенного расчета абсолютных энтропий и стандартных энтропий образования соединения ряда $M^{\text{II}}(A^{\text{III}}_{2/3}U_{1/3})O_3$ (M^{II} – Sr; A^{III} – Sc, In; M^{II} – Ba; A^{III} – Fe, Sc, In, Y, Nd–Lu). Установлено, что абсолютные энтропии барийсодержащих перовскитов изменяются симбатно абсолютным энтропиям оксидов трехвалентных элементов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Князев, А.В. Термодинамика минералоподобных соединений урана / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, Е.В. Власова, Р.А. Власов, Т.А. Гурьева, **А.В. Ершова**, Ю.С. Сажина, А.А. Сазонов // Вестник УГТУ – УПИ №15(67). Актуальные проблемы физической химии твердого тела. Сборник научных трудов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ – УПИ. – 2005. – С.17-23.
2. Черноруков, Н.Г. Термохимия и термические свойства соединений $\text{Ba}_2\text{M}^{\text{II}}\text{UO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, М.Г. Жижин, Ю.С. Сажина, **А.В. Ершова**. // Радиохимия. – 2006. – Т. 48, №6. – С.510-512.
3. Черноруков, Н.Г. Синтез, строение, ИК-спектроскопические и тепловые характеристики соединений с общей формулой $\text{Ba}(\text{M}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{Nd-Lu}$) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **А.В. Ершова** // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т.52. №8. – С.1253-1256.
4. Черноруков, Н.Г. Кристаллическая структура и тепловое расширение соединений $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/2}\text{U}_{1/2})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Sm}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, **А.В. Ершова**, З.С. Дашкина, Н.Ю. Кузнецова // Вестник Нижегородского университета. Серия Химия. №5. Н.Новгород. –2007. – С.57-61.
5. Черноруков, Н.Г. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции соединений состава $\text{Ba}(\text{A}^{\text{III}}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ ($\text{A}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Y}$) / Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Н.Н. Смирнова, **А.В. Ершова**. // Радиохимия. – 2007. — Т.49, №6. – С. 510-512.
6. Князев, А.В. Химическая термодинамика уранильных соединений / А.В. Князев, Н.Г. Черноруков, Н.Н. Смирнова, Е.В.Власова, Р.А. Власов, Т. А. Гурьева, **А.В. Ершова**, М.Н. Марочкина, Ю.С. Сажина // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Москва. – 27 июня-2 июля. 2005. – С.132.
7. Knyazev, A.V. Synthesis and chemical thermodynamics of uranyl compounds / A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, E.V. Vlasova, R.A. Vlasov, T.A. Gur'eva, **A.V. Ershova**, A.A. Sazonov // 15th Radiochemical Conference. Marianske Lazne. Czech Republic. – 23-28 april 2006. – P.191.
8. **Ершова, А.В.** Синтез и исследование соединений урана с элементами третьей группы Периодической системы / А.В. Ершова, А.В. Князев, Н.Г. Черноруков // Пятая Российская конференция по радиохимии “Радиохимия-2006”. Дубна. – 23-27 октября 2006. – С.71.
9. **Ershova, A.V.** Crystal chemistry of uranium-doped compounds with the perovskite – type structure / A.V. Ershova, A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, Z.S. Makarycheva. // Crystal Chemistry and Diffraction Studies of Minerals - 2007. Miass. Russia. – 2-6 july 2007. – P.62-63.
10. **Ershova, A.V.** Physicochemical properties of compounds with the perovskite-type structure / A.V. Ershova, A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov // Modern problems of Condensed Matter – 2007. Kyev. Ukraine. – 2-4 october 2007. – P.222-223.