

SUMMARY. Mobility of Na^+ and Cl^- ions in nanodimensional particles of ion-exchanger, namely hydrated zirconium dioxide, which are accumulated in ceramic matrix, were determined. The diffusion coefficients were estimated as $1.35 \cdot 10^{-11}$ (Na^+) and $2.94 \cdot 10^{-11}$ (Cl^-) $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. It was shown that the result obtained for the cation-substituted ion-exchanger is the most adequate.

1. Lee H.J., Moon S.H., Tsai S.P. // Separation and Purification Technology. -2002. -**27**, № 2. -P. 89—95.
2. Lindstrand V., Jonsson A.S., Sundstrom G. // Desalination. -2000. -**130**, № 1. -P. 73—84.
3. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 6. -С. 26—31.
4. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.

5. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
6. Дзязько Ю.С., Ланик Ф., Махмуд А. и др. // Сер. Критические технологии. Мембраны. -2005. -**28**, № 4. -С. 30—34.
7. Линков В.М., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Атаманюк В.Ю. // Журн. прикл. химии. -2007. -**80**, № 4. -С. 590—595.
8. Hale D.K., McCauley D.J. // Trans. Farad. Soc. -1961. -**57**. -P. 135—142.
9. Neumann E., O'Donnell I.J. // J. Colloid. Sci. -1949. -**4**, № 4. -P. 395—405.
10. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. Электрохимия полимеров. -Харьков.: Основа, 1990.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 03.10.2007

УДК 541.16

С.Я. Бричка, Л.Ю. Котел, Г.П. Приходько, А.В. Бричка

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Пиролизом ацетилена получены углеродные нанотрубки на катализаторах с использованием в качестве носителя пирогенного кремнезема. Изучена морфология и термическая стабильность синтезированных нанотрубок. Показано влияние природы носителей катализаторов на морфологические характеристики и чистоту углеродных нанотрубок. По данным сравнительного анализа продуктов каталитического пиролиза, полученных с использованием серии оксидных носителей, определено, что в ряду возрастания их основности увеличивается выход углеродных нанотрубок и уменьшается образование аморфного углерода.

В настоящее время научное направление, связанное с изучением химии и применением углеродных нанотрубок (УНТ), интенсивно развивается и привлекает все большее внимание ученых всего мира [1]. Необычное строение, уникальные свойства, наноразмерность УНТ позволяют считать их перспективным материалом для использования в разных областях науки и техники [2].

Повышенный интерес исследователей к каталитическому пиролизу по сравнению с другими методами синтеза УНТ обусловлен получением однослойных и многослойных нанотрубок с высоким выходом. В основе этого метода лежит разложение органических соединений, которое протекает по многим направлениям и приводит к образованию нанотрубок на носителе с катализатором или на пористой матрице. На процесс влияют температура (изменяется от комнатной до пре-

вышающей 1000 °С), давление газов в системе (может быть как выше, так и ниже атмосферного), природа катализатора и его характеристики (размер его частиц, который может определять диаметр нанотрубок), а также природа носителя катализатора. По способу введения катализатора каталитический пиролиз подразделяют на пиролиз с “летучим” катализатором и пиролиз с катализатором на носителе.

Основные требования, которые предъявляют к носителям катализаторов, — это развитая удельная поверхность, равномерное распределение пор, термическая и химическая стабильность, а также возможность формирования на их поверхности большого количества каталитически активных наночастиц металлов. Последнее условие является необходимым для образования наноразмерных частиц углерода (волокон, трубок) [1].

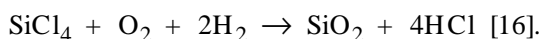
© С.Я. Бричка, Л.Ю. Котел, Г.П. Приходько, А.В. Бричка, 2008

В качестве носителей используют фосфаты, углерод, цеолиты [1], карбонат кальция [3], водорастворимые соли — хлорид натрия и сульфат калия [4], оксид алюминия, кремния, магния, кальция и титана [5—12].

Для каталитического синтеза УНТ широко используют кремнеземы, которые соответствуют основным требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов. Мезопористый кремнезем типа MCM-41 с цилиндрическими равномерными порами диаметром 2—10 нм и развитой удельной поверхностью был использован для получения УНТ в работах [13—15]. Высокодисперсный пирогенный непористый кремнезем (аэросил) с размером частиц около 10—20 нм и удельной поверхностью в пределах 100—500 м²/г обладает высокой адсорбционной активностью, поэтому его рационально использовать в качестве носителя катализаторов синтеза УНТ [16].

Цель данной работы — изучение влияния носителей катализаторов на синтез углеродных нанотрубок, а также сравнение основных характеристик и чистоты УНТ, полученных на катализаторах с различными подложками.

Нами исследован пирогенный кремнезем (аэросил А-300, SiO₂^{пир}) с удельной поверхностью ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$). Он формируется в газовой фазе при высоких температурах (927—1127 °С) при взаимодействии SiCl₄ с компонентами водородно-воздушного пламени по реакции:



Для приготовления катализатора Fe/SiO₂^{пир} использовали аэросил А-300 в качестве носителя, на который последовательными стадиями пропитки раствором нитрата железа (III), фильтрации суспензии, высушивания и прокаливания на воздухе сухого остатка на протяжении 2 ч при температуре 450—550 °С наносили катализатор. Для синтеза катализаторов с разным содержанием железа на поверхности носителя на первой стадии использовали растворы Fe(NO₃)₃ с концентрациями 1, 0.5, 0.25, 0.12 моль/л. Для количественного определения железа образцы катализаторов были исследованы с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (прибор PW 1400 Филипс, предел обнаружения $c_{\min} \cdot 10^{-4} \%$), основанного на зависимости интенсивности линий рентгеновского эмиссионного спектра от концентрации соответствующих элементов. Полученные катализаторы были использованы для серии синтезов углеродных нанотрубок. Для этого измельченный катализатор наносили на кварцевую лодочку,

которую помещали в кварцевый реактор проточного типа диаметром 42 мм и размещали в муфельной печи. Для восстановления железа через реактор пропускали смесь водорода и аргона (в соотношении H₂:Ar = 1:1) на протяжении 4 ч, постепенно повышая температуру до 550 °С, потом вводили смесь аргона с ацетиленом (в соотношении C₂H₂:Ar = 1:10). Инертный аргон служил транспортирующим газом, а ацетилен — источником углерода для образования углеродных нанотрубок. Синтез проводили 40 мин, температуру повышали до 700 °С. Продукты реакции обрабатывали 44 %-м раствором HF при комнатной температуре для растворения катализатора с носителем. Нерастворимую углеродную фракцию идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JE-МООСХ-II).

Термические свойства образцов нанотрубок, полученных на Fe/SiO₂^{пир}, изучали с помощью серийного дериватографа Q-1500D (Венгрия) в области температур 20—1000 °С со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹.

В работах [14, 15] для получения Fe/SiO₂^{MCM-41}

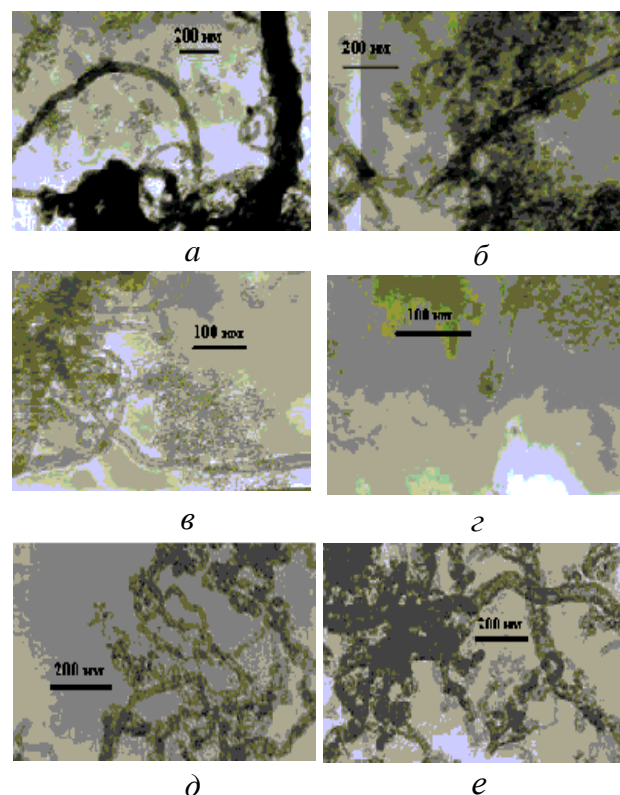


Рис. 1. Электронные фотографии на просвет УНТ, синтезированных на катализаторах с носителями пирогенным кремнеземом (а–с) и кремнеземом типа MCM-41 (д, е).

катализаторов синтезировали однородномезопористый кремнезем типа MCM-41 ($\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$), который модифицировали ацетилацетонатом железа ($\text{Fe}(\text{acac})_2$). Полученные образцы также использовали для синтеза УНТ пиролизом ацетилена.

Физико-химические свойства высокодисперсного кремнезема диктуются структурой реакционных центров его поверхности и, в первую очередь, концентрацией и взаимным расположением силанольных групп. Именно благодаря взаимодействию с ними поверхность, обладающая слабыми протондонорными свойствами (pK 6–8), адсорбирует малые полярные молекулы и вещества, способные образовывать водородные и координационные связи, а также комплексы с переносом заряда [16].

С целью получения катализаторов с разным содержанием железа на поверхности пирогенного кремнезема использовали растворы соли железа с концентрациями 1, 0.5, 0.25, 0.12 моль/л. Как показали результаты рентгено-флуоресцентного анализа (1 М — 2.85 % Fe, 0.5 М — 2.86 % Fe, 0.25 М — 2.86 %, 0.12 М — 2.64 % Fe), изменение молярности раствора незначительно влияет на содержание железа на поверхности носителя. Катионы железа адсорбируются на адсорбционных центрах пирогенного кремнезема. Можно предположить, что при использовании раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ уже с концентрацией 0.12 моль/л происходит насыщение поверхности кремнезема катионами железа, поэтому после увеличения концентрации раствора соли наблюдалось незначительное изменение содержания металла на поверхности носителя.

В образцах, синтезированных на носителях $\text{SiO}_2^{\text{пир}}$ (рис. 1, а–з) и $\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ (рис. 1, д, е), присутствуют углеродные нанотрубки, а также значительное количество примесей аморфного углерода. На $\text{SiO}_2^{\text{пир}}$ получены УНТ с внешними диаметрами (D) в диапазоне 2–62 нм и внутренними диаметрами (d) — 1.5–31 нм, тогда как на $\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ внешние и внутренние диаметры углеродных нанотрубок равны 15–155 и 7–80 нм соответственно. Известно, что диаметр УНТ, вероятно, определяется размером сформировавшихся наночастиц металла на поверхности носителя в процессе синтеза. Внешний диаметр образованных

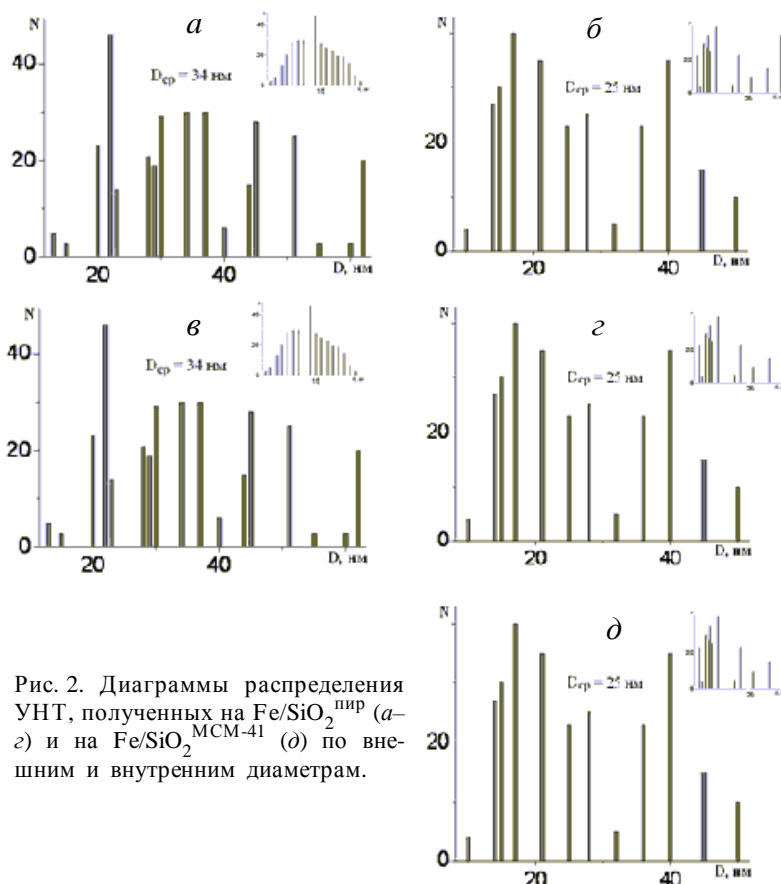


Рис. 2. Диаграммы распределения УНТ, полученных на $\text{Fe}/\text{SiO}_2^{\text{пир}}$ (а–з) и на $\text{Fe}/\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ (д) по внешним и внутренним диаметрам.

на $\text{SiO}_2^{\text{MCM-41}}$ нанотрубок, как отмечают авторы в работах [14, 15], намного превышает средний размер пор исходной кремнеземной матрицы, равный 3.9 нм. Исходя из этого, было сделано предположение, что рост УНТ происходит в тех местах матрицы, где формируются нанокластеры железа (на внешней поверхности носителя или с возможным разрушением стенок гексагональных пор). Разницу в диаметрах нанотрубок при их синтезе на кремнеземных носителях можно объяснить разными механизмами формирования частиц железа на непористом аэросиле А-300 и мезопористом типа MCM-41, которые имеют различные характеристики поверхности. Размер активных наночастиц катализатора на высокодисперсном пирогенном кремнеземе был меньше, чем таковых для MCM-41. Можно также предположить, что в процессе синтеза на высокодисперсном кремнеземе образовалось каталитически активных частиц больше, чем на мезопористом кремнеземе. Как видно из диаграмм распределения УНТ по диаметрам (рис. 2), количество полученных нанотрубок на аэросиле А-300 больше, чем на MCM-41.

Процессы окисления различных структурных форм углерода отличаются, так, аморфный углерод по мнению исследователей [17] окисляется при температуре 350—400 °С из-за присутствия большого количества дефектных участков. Хорошо графитизированные структуры начинают окисляться при более высоких температурах и достигают величин 600 (для однослойных УНТ) и 700 °С (для многослойных УНТ). Температура начала окисления углерода образцов, синтезированных нами, по данным ДТА кривых (рис. 3) находится в интервале 475—490 °С. Начало потери массы образцов из ТГ-кривых сдвинуто на 10 °С в высокотемпературную область. Несгораемый остаток в отмытых образцах (рис. 3, *a, в, г*) составляет 4—5 %. Для сравнения мы исследовали термическую стабильность образца без стадии растворения катализатора, для которого остаток составляет 27 % (рис. 3, *б*). По мнению многих исследователей негорючий остаток представляет собой частички катализатора, закапсулированные в углероде и недоступные для реагентов, которые используются для его удаления [17].

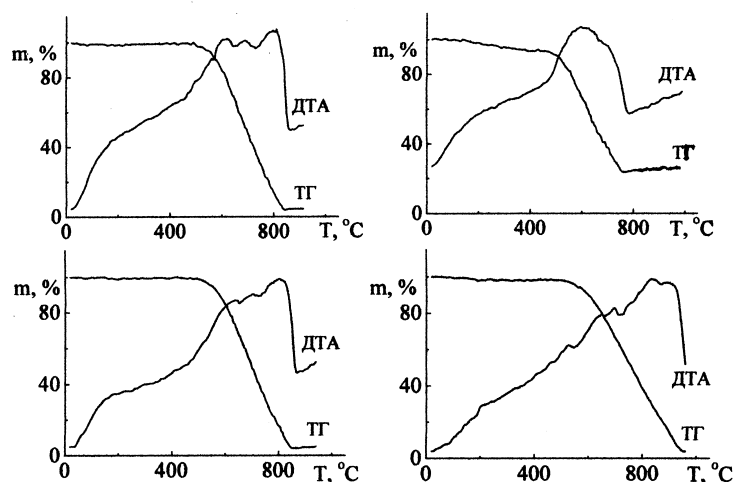


Рис. 3. ТГ- и ДТА-кривые УНТ, полученные на катализаторах Fe/SiO₂^{пир} с различным содержанием железа.

Максимальное количество УНТ, синтезированных на пироженном кремнеземе (рис. 2, *a-г*), имеет внешний диаметр 18 нм и внутренний диаметр 6 нм, а минимальное — $D=48$ нм и $d=24$ нм. На диаграммах (рис. 2, *д*) для нанотрубок, полученных на МСМ-41, имеется максимум, отвечающий УНТ с внешним диаметром 25 нм и внутренним диаметром 11 нм, а также минимумы при $D=60, 85$ и 155 нм, и $d=45, 49, 80$ нм.

В работе [8] для пиролитического синтеза углеродных нанотрубок из метано-водородной сме-

си использовали Fe-Mo-катализаторы, нанесенные на SiO₂-подложку методом осаждения. Для получения тонких островковых Fe-Mo-пленок использовали метод высокочастотного диодного распыления. С повышением температуры синтеза от 800 до 1000 °С менялся состав углеродного продукта: многослойные УНТ → многослойные ($D=10-20$ нм) + однослойные ($D=5$ нм) УНТ → УНТ, покрытые слоем аморфного углерода.

Образование однослойных нанотрубок авторы объясняют тем, что с повышением температуры увеличивается скорость диффузии углерода в объеме катализатора, а аморфный углерод образуется из метана, разлагающегося как на стенках реактора, так и на поверхности уже образовавшихся трубок. Во всех случаях образуется значительное количество аморфного углерода. В работе [18] описан пиролитический синтез УНТ из смеси ацетилена и аммиака с использованием катализатора Co/SiO₂-Pt/Si, приготовленного осаждением из раствора. Каталитически активные частицы кобальта размером 5—6 нм находились в порах SiO₂. Были получены нанотрубки, а также

в значительном количестве аморфный углерод. Исследователи в работе [19] получили многослойные углеродные нанотрубки с высокой чистотой и упорядоченной структурой из смеси C₂H₆-H₂ с использованием катализатора Fe(20 %)/SiO₂, полученного методом пропитки. В продуктах синтеза обнаружили аморфный углерод. Также были синтезированы [9] катализаторы NiO—CuO—MoO(7:2:1)/SiO₂, NiO—CuO(8:2)/SiO₂ и NiO—MoO(8:2)/SiO₂. На катализаторе NiO—CuO—MoO/SiO₂ были получены прямые УНТ, Y-образные структуры из нанотрубок (образованные соединением трех УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и значительное количество аморфного углерода. На двух других катализаторах были получены УНВ.

Таким образом, при использовании SiO₂ в качестве носителя катализаторов для синтеза УНТ в настоящей работе и в работах [8, 9, 18, 19] получили продукты пиролиза с различными структурными характеристиками. Это можно объяснить использованием разных металлов в качестве катализаторов (оксидов металлов в работе [9], двух металлов [8], одного металла в настоящей работе и в [8, 9, 13—15, 18, 19]), их различным содержанием и методами их нанесения на подложку, а также использованием кремнезёмов с неодинаковыми характеристиками структуры поверхности.

Эти факторы и привели к образованию наночастиц катализаторов разных размеров. Необходимо отметить, что при использовании SiO_2 в настоящей работе и в исследованиях [8, 9, 13—15, 18, 19] образуются углеродсодержащие продукты с высоким содержанием аморфного углерода.

Широко используется для синтезов УНТ также оксид алюминия как носитель катализаторов. Так, в работе [5] для селективного получения однослойных нанотрубок из метана авторы использовали катализатор $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Приготовили катализатор с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}}=158 \text{ м}^2/\text{г}$, Aldrich) и комплексов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ методом химического осаждения в парах органометаллических соединений. В продуктах пиролиза были обнаружены однослойные УНТ, углеродные нити и небольшое количество пиролитического углерода. В работе [6] получали сдвоенные и строенные углеродные нанотрубки с одной общей инкапсулированной каталитической частицей из смеси метана, азота и водорода с использованием $\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, полученного золь-гель методом. Диаметры полученных многослойных УНТ составляли 50—150 нм. Углеродсодержащий продукт, полученный при синтезах с использованием оксида алюминия в качестве носителя, содержал также небольшое количество аморфного углерода.

Следует отметить, что количество примеси пиролитического углерода в продуктах, полученных на SiO_2 , больше, чем на Al_2O_3 .

MgO в качестве носителя катализаторов был использован в работах [10] — с металлами Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt и [11] — Fe-Ni, при этом получили образцы УНТ с низким содержанием аморфного углерода по сравнению с продуктами, полученными с использованием оксидов алюминия и кремния.

При использовании CaO в качестве носителя [12] для синтеза УНТ на катализаторах Fe/CaO (Fe:CaO=1:10) был получен углеродсодержащий продукт с примесью аморфного углерода в очень маленьком количестве, как и при использовании в качестве носителя оксида магния. Авторы считают, что CaO увеличивает поглощение углекислого газа на поверхности катализатора и может ускорить его разложение, а Fe катализирует рост УНТ в процессе реакции.

Таким образом, на основании анализа наших и литературных данных можно сделать вывод о том, что в ряду увеличения основности носителей-оксидов $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} < \text{CaO}$ уменьшается количество образовавшегося пиролитического уг-

лерода при синтезе УНТ и легче осуществить очистку углеродных нанотрубок. Поэтому использование оксидов с большей основностью может быть одним из способов получения катализаторов для синтеза УНТ с высокой чистотой.

Нами синтезированы УНТ пиролизом ацетилена с использованием катализаторов $\text{Fe}/\text{SiO}_2^{\text{пир}}$, полученных по разработанной методике пропиткой пирогенного кремнезема солью железа с последующим ее термическим разложением. Изучена термическая стабильность синтезированных углеродных нанотрубок. Значительную разницу в диаметрах и количестве полученных нанотрубок на катализаторах с кремнеземными носителями (пирогенным и мезопористым типа МСМ-41) можно объяснить неодинаковой структурой поверхности кремнеземов, а также разными механизмами формирования каталитически активных частиц металлов на поверхности подложек в процессе синтеза. При сравнении продуктов реакции каталитического пиролиза, полученных исследователями с использованием подложек разной природы, выяснено, что в ряду увеличения основности носителей-оксидов увеличивается выход УНТ и уменьшается образование аморфного углерода, таким образом возрастает степень чистоты образованных углеродных нанотрубок.

РЕЗЮМЕ. Піролізом ацетилену одержано вуглецеві нанотрубки на каталізаторах з використанням як носія пірогенного кремнезему (аеросилу А-300). Вивчено морфологію і термічну стабільність синтезованих нанотрубок. Показано вплив природи носіїв каталізаторів на основні характеристики і чистоту вуглецевих нанотрубок. Із порівняльного аналізу продуктів каталітичного піролізу, одержаних з використанням ряду оксидних носіїв, з'ясовано, що в ряду зростання їх основності збільшується вихід вуглецевих нанотрубок і зменшується утворення аморфного вуглецю, таким чином зростає ступінь чистоти утворених вуглецевих нанотрубок.

SUMMARY. Carbon nanotubes obtained by pyrolysis of acetylene on catalysts with use as the supporter silica. The morphology and thermal stability nanotubes are studied. Influence of the nature of supporters of catalysts on the morphologic characteristics and purity carbon nanotubes is shown. A series oxide supporters are compared in the obtaining of the carbon nanotubes. Among increase in their basicity the yield carbon nanotubes increases and formation of amorphous carbon decreases.

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. -2007. -76, № 1. -С. 3—26.
2. Раков Э.Г. // Там же. -2001. -70, № 10. -С. 934—973.
3. Seo J.W., Couteau E, Umek P. et al. // New J. Phys. -2003. -5. -P. 120.1—120.22.

4. Бричка С.Я., Котел Л. Ю., Приходько Г.П. и др. // Журн. прикл. химии. -2006. -79, вып. 8. -С. 1292—1295.
5. Lamouroux E., Serp P., Kihn Y. et al. // Appl. Catal. A: General. -2007. -323. -P. 162—173.
6. He C., Zhao N., Shi C. et al. // Mater. Lett. -2007. -61, № 27. -P. 4940—4943.
7. Randall L., Wal V., Thomas M. et al. // Carbon. -2001. -39, № 15. -P. 2277—2289.
8. Володин А.А., Фурсиков П.В., Касумов Ю.А. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. -2006. -8. -С. 1372—1376.
9. Chai S.-P., Zein S.H.S., Mohamed A.R. // Solid State Commun. -2006. -140, № 5. -P. 248—250.
10. Ichioka H., Higashi N., Yamada Y. et al. // Diamond Relat. Mater. -2007. -16, № 4-7. -P. 1121—1125.
11. Tsoufis T., Xidas P., Jankovic L. et al. // Ibid. -2007. -16, № 1. -P. 155—160.
12. Xu X., Huang S. // Mater. Lett. -2007. -61, № 21. -P. 4235—4237.
13. Каток К.В., Тьортых В.А., Павленко А. М. та ін. // Магістеріум. -2004. -Вип. 16. -С. 75—78.
14. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. et al. // Mater. Chem. Phys. -2006. -96. -P. 396—401.
15. Katok K.V., Tertykh V.A., Brichka S.Ya. et al. // J. Therm. Anal. Calor. -2006. -86. -P. 109—114.
16. Чуйко А.А., Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Структура и химия поверхности кремнезема / Под ред. П.П. Горбика. -Киев: Наук. думка, 2007.
17. Mathur R.B., Seth S., Lal C. et al. // Carbon. -2007. -45. -P. 132—140.
18. Lee S.H., Alegaonkar P.S., Lee U.-H. et al. // Diamond Relat. Mater. -2007. -16, № 2. -P. 326—333.
19. Donato M.G., Galvagno S., Messina G. et al. // Ibid. -2007. -16, № 4-7. -P. 1095—1100.

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 25.09.2007

УДК 54-165

Е.В. Зиновик

ТЕРМОДИНАМИКА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4$

Впервые установлена закономерность — отношение энтальпии образования ΔH_{298}° шпинельных соединений и твердых растворов из элементов к сумме ΔH_{298}° исходных оксидов с учетом стехиометрических коэффициентов в пределах системы Fe—Mn—Co—O постоянно и равно 1.0266 ± 0.008 , которая позволяет прогнозировать ионный состав и ΔH_{298}° оксидов. В частности, для нестабильного оксида Co_2O_3 найденное значение ΔH_{298}° составляет -609.1 кДж/моль. С помощью предложенного метода проведен физико-химический анализ твердых растворов системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$ и впервые описаны зависимости параметра решетки, магнитного момента и точка Кюри от состава в пределах всей концентрационной области, которые согласуются с экспериментом.

Шпинельные твердые растворы, содержащие металлы с переменной валентностью, благодаря специфической способности формировать свою структуру при различных валентных комбинациях металлов с одновременным участием от двух до нескольких десятков химических элементов, обладают широким изоморфизмом и свойством саморегуляции в отношении фазовой однородности и стехиометрии при неконтролируемых отклонениях от заданного состава, неизбежных в производстве [1]. Это позволяет создавать на их основе функциональные материалы с высокими технико-экономическими показателями [1—3]. Однако реализации их потенциальной возможности удовлетворить запросы многих областей техники препятствует недостаточная изученность многокомпонентных шпинелей, в том чис-

ле и системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Co}_3\text{O}_4\text{—Mn}_3\text{O}_4$. Имеющиеся в литературе сведения, как правило, ограничены бинарными системами по причине резкого увеличения трудоемкости экспериментальных исследований при усложнении состава. Поэтому актуальны полумпирические методы исследования, позволяющие прогнозировать свойства твердых растворов. В работе [4] нами впервые предложен такой метод, базирующийся на справочных термодинамических характеристиках оксидов. Однако отсутствие данных для некоторых оксидов, например энтальпии образования ΔH_{298}° нестабильного оксида Co_2O_3 , ограничивает использование указанного метода [5].

Цель работы — создание способа расчета ΔH_{298}° нестабильного оксида Co_2O_3 и проверка