

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 563.63

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Tm_2Ge_2O_7$ И $TmInGe_2O_7$ В ОБЛАСТИ 350-1000 К

Л.Т. Денисова*, Л.А. Иртюго, Н.В. Белоусова, В.В. Белецкий,
В.М. Денисов

*Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и
материаловедения, Красноярск, Россия*

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию

Германаты $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ получены твердофазным синтезом из стехиометрических смесей исходных оксидов многоступенчатым обжигом в интервале температур 1273-1473 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость оксидных соединений. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны температурные зависимости изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

Ключевые слова: германаты тулия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические функции.

Уникальные свойства германатов редкоземельных элементов в течение длительного времени привлекают к себе внимание исследователей как компоненты новых материалов [1 – 6]. В зависимости от природы РЗЭ по типу структур соединения $R_2Ge_2O_7$ разделяются на четыре структурных подгруппы: La – Pr, Nd – Gd, Tb – Lu, Sc [1]. Германаты с общей формулой $A_2Ge_2O_7$ и $ABGe_2O_7$ (А и В – редкоземельные и трехвалентные элементы, переходные металлы) идентифицируются в двух типах кристаллической структуры тортвейтитоподобной и тортвейтитовой [5]. При этом соединения $ABGe_2O_7$ кристаллизуются в четырех разных

пространственных группах в зависимости от отношения ионных радиусов r_B/r_A . К таким материалам относятся $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$, которые к настоящему времени являются наименее изученными. В первую очередь это относится к теплофизическим свойствам, которые для этих соединений отсутствуют. Фазовые взаимоотношения в системе $Tm_2Ge_2O_7$ – $In_2Ge_2O_7$ не построены. В то же время для оптимизации условий твердофазного синтеза и уточнения фазовых равновесий методами термодинамики необходимы сведения об их термодинамических свойствах.

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению высокотемпературной теплоемкости $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ в интервале 350-1000 К и расчету, на основании этих данных, их термодинамических функций (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости германаты $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ получены твердофазным методом. Предварительно прокаленные при 1173 К оксиды Tm_2O_3 (х.ч), In_2O_3 (ос.ч) и GeO_2 (99.999 %) тщательно перетирали в агатовой ступке и обжигали на воздухе при 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Относительно высокие температуры твердофазного синтеза приводят к частичному испарению GeO_2 [2], поэтому синтез проводили в тиглях с крышкой. Кроме того, количество добавляемого сверх стехиометрии GeO_2 и время синтеза подбирали экспериментально. Для достижения полноты протекания твердофазного взаимодействия реагентов таблетки через каждые 20 ч перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава синтезированных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды; CoK_α – излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $2\theta = 10 - 120^\circ$ с шагом 0.013° . Дифрактограммы

синтезированных однофазных образцов приведены на рис. 1. Параметры решеток синтезированных соединений определены подобно [6]. Для $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ они в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Можно отметить, что наблюдается достаточно хорошее совпадение параметров решетки полученного нами $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ с литературными значениями.

Полученный нами германат $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$ имел следующие параметры элементарной ячейки: $a = 6.8060(1) \text{ \AA}$, $b = 8.8715(2) \text{ \AA}$, $c = 9.8221(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101.90(1)^\circ$, $V = 580.30(2) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $C2/c$. Сравнить их с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия [5].

Высокотемпературная теплоемкость C_p $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$ была измерена в области 350 – 1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Измерения проводили в платиновых тиглях с крышкой, при этом использовали специальный держатель TG+DSC 6.226.1–72+S. Прибор калибровали по температуре и чувствительности при помощи набора солей: RbNO_3 , KClO_4 , CsCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, BaCO_3 (чистота 99.99 %). В качестве эталонного образца использовали синтетический сапфир (Al_2O_3 чистотой 99.99 %) для C_p калибровки (сертификат NETZSCH). Исследуемые материалы перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки диаметром $6 \cdot 10^{-3}$ м на лабораторном прессе ПЛГ-20, после чего подвергали отжигу для исключения процессов спекания. Образцы для измерений предварительно взвешивали на аналитических весах METTLER TOLEDO XP205 Delta Rang с точностью 10^{-5} г. Масса образцов была близка массе эталона. Внутренний объем печи и весов продувался инертным газом, измерение C_p проводили на воздухе. Скорость нагревания при измерении теплоемкости составляла 10 К/мин. Для каждой серии образцов производили не менее трех измерений. Методика экспериментов описана ранее [8, 9]. Погрешность измерения теплоемкости

не превышала 2.8 %. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc, США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние температуры на теплоемкость $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ показано на рис. 2. Видно, что с ростом температуры значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимостях $C_p = f(T)$ в интервале температур 350 – 1000 К нет экстремумов. Можно предположить, что это свидетельствует об отсутствии в этой области температур полиморфных превращений у данных германатов. Полученные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера-Келли [10]:

для $Tm_2Ge_2O_7$

$$C_p = (235.1 \pm 0.61) + (35.29 \pm 0.60) \times 10^{-3} T - (12.98 \pm 0.60) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

для $TmInGe_2O_7$

$$C_p = (234.8 \pm 0.49) + (36.19 \pm 0.51) \times 10^{-3} T - (15.91 \pm 0.54) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны 0.9983 и 0.9990 соответственно. Максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых составляют 0.53 и 0.43 %.

Рассчитанные с помощью этих уравнений величины термодинамических функций $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ приведены в табл. 2 и 3. Из них следует, что значения C_p для этих германатов во всем исследованном интервале температур не превышают классический предел

Дюлонга-Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице оксидного соединения.

Сравнить полученные нами значения C_p для $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ с результатами других авторов не представлялось возможным, так как ранее теплоемкость этих соединений не измерялась. В то же время это можно сделать с помощью уравнения Неймана-Коппа [11]

$$c_{p298}^0(j) = \sum_i m_i c_{p298}^0(i), \quad (3)$$

где $c_{p298}^0(j)$ – удельная теплоемкость сложного оксидного соединения, $c_{p298}^0(i)$ – удельная теплоемкость i -го простого оксида, m_i – мольная доля соответствующего простого оксида. Расчет по уравнению (3) показал, что для $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ c_p^0 равны 0.43 и 0.44 Дж К⁻¹ моль⁻¹ соответственно, что несколько выше полученных нами экспериментальных значений 0.40 и 0.42 Дж К⁻¹ моль⁻¹. По данным [12], как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила Неймана-Коппа связаны с изменениями в частотах колебаний атомом в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами. Необходимые значения c_p^0 для расчета по уравнению (3) взяты из литературы: Tm_2O_3 и GeO_2 – [11], In_2O_3 – [13].

Таким образом, определены экспериментальные значения $C_p(T)$ $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ в области 350 -1000 К. Рассчитаны температурные зависимости $C_p(T)$, $H^0(T) - H^0(350\text{ К})$, $S^0(T) - S^0(350\text{ К})$ и $\Phi^0(T) - \Phi^0(350\text{ К})$ в этом интервале температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017-2019 годы (проект 4.8083.2017/8.9 «Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_12_12$)

| $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | Ссылки |
|---------------|---------------|-----------------|-------------|
| 6.755(1) | 12.272(2) | | [2] |
| 6.764(2) | 12.293(2) | 562.4(4) | [7] |
| 6.7645(1) | 12.2930(2) | 562.51(2) | Наши данные |

Таблица 2. Термодинамические свойства $Tm_2Ge_2O_7$

| T, K | $C_p,$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$ | $H^0(T) - H^0(350 K),$ кДж моль $^{-1}$ | $S^0(T) - S^0(350 K),$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$ | $\Phi^0(T) - \Phi^0(350K),$ Дж K^{-1} моль $^{-1}$ |
|--------|------------------------------------|--|--|---|
| 350 | 240.9 | — | — | — |
| 400 | 245.2 | 12.16 | 32.46 | 2.07 |
| 450 | 248.6 | 24.50 | 61.54 | 7.09 |
| 500 | 251.6 | 37.01 | 87.90 | 13.87 |
| 550 | 254.3 | 49.66 | 112.0 | 21.71 |
| 600 | 256.7 | 62.44 | 134.2 | 30.17 |
| 650 | 259.0 | 75.33 | 154.9 | 38.98 |
| 700 | 261.2 | 88.34 | 174.2 | 47.96 |
| 750 | 263.3 | 101.5 | 192.3 | 56.98 |
| 800 | 265.4 | 114.7 | 209.3 | 65.97 |
| 850 | 267.4 | 128.0 | 225.5 | 74.89 |
| 900 | 269.3 | 141.4 | 240.8 | 83.68 |
| 950 | 271.3 | 154.9 | 255.4 | 92.34 |
| 1000 | 273.2 | 168.5 | 269.4 | 100.8 |

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$

| T, K | $C_p,$ $\text{Дж } K^{-1} \text{ моль}^{-1}$ | $H^0(T) - H^0(350 \text{ K}),$ кДж моль^{-1} | $S^0(T) - S^0(350 \text{ K}),$ $\text{Дж } K^{-1} \text{ моль}^{-1}$ | $\Phi^0(T) - \Phi^0(350 \text{ K}),$ $\text{Дж } K^{-1} \text{ моль}^{-1}$ |
|---------------|---|--|---|---|
| 350 | 234.5 | — | — | — |
| 400 | 239.3 | 11.85 | 31.64 | 2.02 |
| 450 | 243.2 | 23.92 | 60.06 | 6.91 |
| 500 | 246.5 | 36.16 | 85.86 | 13.54 |
| 550 | 249.4 | 48.56 | 109.5 | 21.21 |
| 600 | 252.1 | 61.10 | 131.3 | 29.48 |
| 650 | 254.5 | 73.77 | 151.6 | 38.10 |
| 700 | 256.9 | 86.55 | 170.5 | 46.89 |
| 750 | 259.1 | 99.45 | 188.3 | 55.73 |
| 800 | 261.3 | 112.5 | 205.1 | 64.55 |
| 850 | 263.3 | 125.6 | 221.0 | 73.29 |
| 900 | 265.4 | 138.8 | 236.1 | 81.92 |
| 950 | 267.4 | 152.1 | 250.5 | 90.42 |
| 1000 | 269.4 | 165.5 | 264.3 | 98.77 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Емельченко Г.А. Германаты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1980. 152 с.
2. Becker U.W., Felsche J. // J. Less-Common. Metals. 1987. V. 128. P. 269.
3. Leskelä M., Ninistö L. // Handbook Phys. Chem. Rare Earth. 1986. V. 8. P. 203.
4. Juárez-Arellano E.A., Bucio L., Ruvalcaba J.L. et al. // Z. Kristallogr. 2002. V. 217. P. 201.
5. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. V. 848. P. FF 6.15.1.
6. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Белецкий В.В. и др. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 2. С. 618. (Denisova L.T Irtygo L.A., Beletskii V.V. et al. // Physics of the Solid State. 2018. V. 60. №. 3. P. 626).
7. Stadnicka K., Glazer A.M., Koralewski M. et al. // J. Phys.: Condes. Matter. 1990. V. 2. P. 4795.
8. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Биронт В.С. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274. (Denisov V.M. Denisova L.T., Irtygo, L.A., Biront V.S. // Physics of the Solid State. 2010. V. 52. № 7. P. 1362).
9. Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Каргин Ю.Ф. и др. // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1515. (Denisova L.T., Chumilina L.G., Kargin Yu.F. et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016.V. 61. №. 11. P. 1459).
10. Maier C.G., Kelly K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
11. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
12. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: МГУ, 1981. 184 с.
13. Cordfunke E.H.P., Westrum E.F.Jr. // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 52. P. 361.

ПОДРИСУНОЧНЫЕ ПОДПИСИ К СТАТЬЕ

Денисовой Л.Т. и др. «Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства германатов $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ в области температур 350-1000 К»

Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $Tm_2Ge_2O_7$ (а) и $TmInGe_2O_7$ (б) (штрихи указывают расчетные положение рефлексов).

Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $Tm_2Ge_2O_7$ (1), $TmInGe_2O_7$ (2).

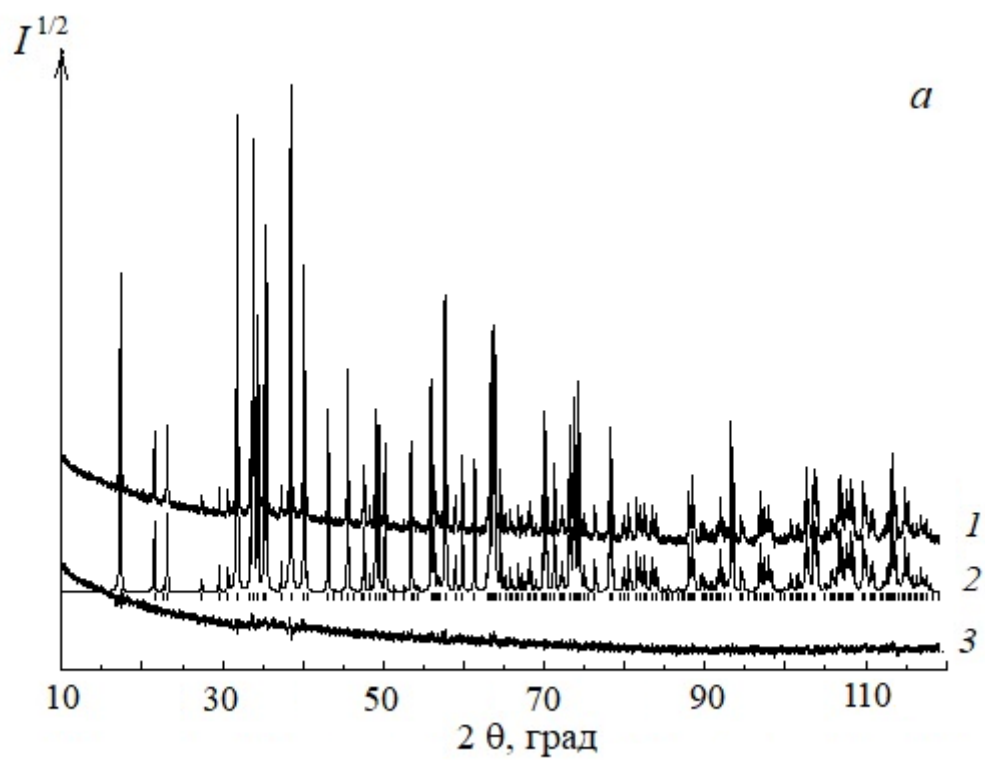


Рис. 1 а к статье Денисовой Л.Т. и др.

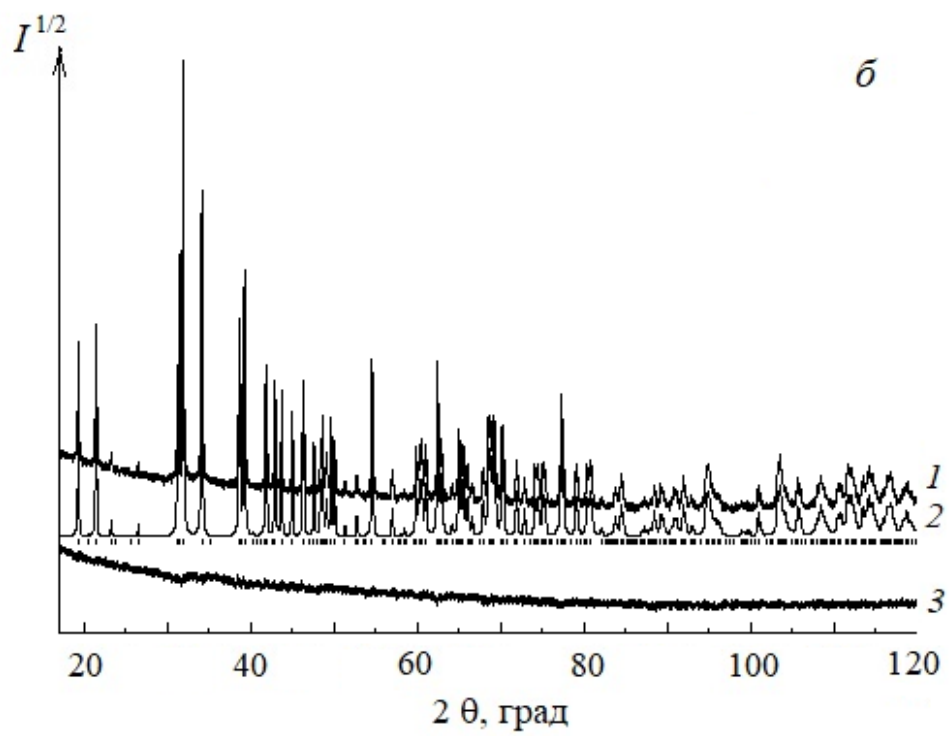


Рис. 1 б к статье Денисовой Л.Т. и др.

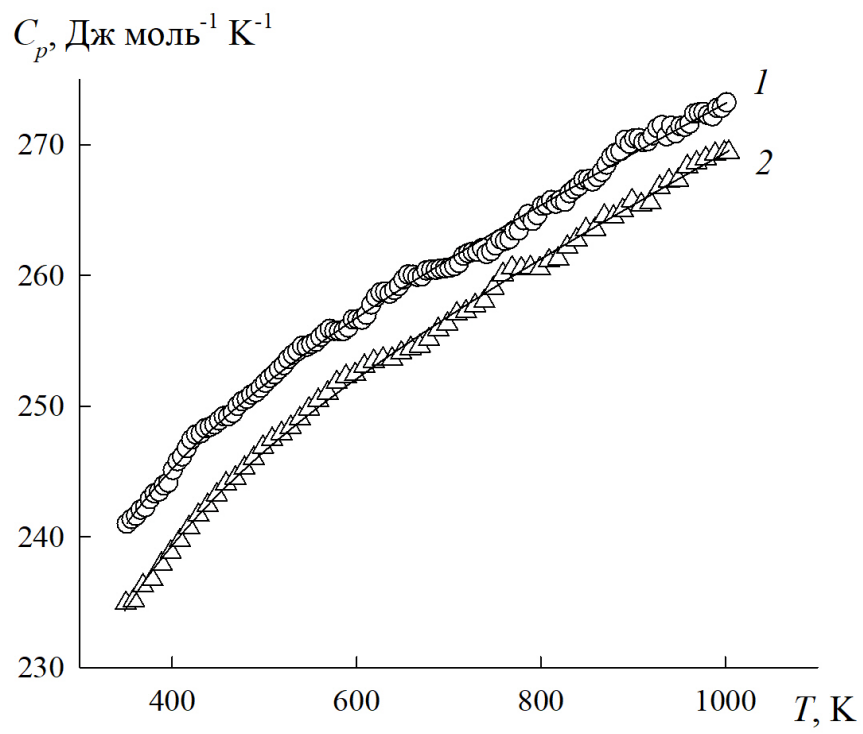


Рис. 2 к статье Денисовой Л.Т. и др.