

DOI: 10.17516/1998-2836-0288

УДК 536.63

Thermodynamic Properties of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Lyubov T. Denisova*,
Natalia V. Belousova and Viktor M. Denisov
Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 16.02.2022, received in revised form 29.03.2022, accepted 12.04.2022

Abstract. In this work, we calculated the thermodynamic characteristics of the reactions of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ formation in the temperature range of 273–1573 K a) from starting oxides, b) from carbonate (or oxide) of strontium and initial Al_2O_3 and SiO_2 , c) from carbonate (or oxide) of strontium and metakaolin. The calculation of the heat capacity of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ at 298 K was carried out by the incremental method of Kumok, Neumann-Kopp, Kubashevsky and group deposits. It is shown that it is thermodynamically most advantageous to carry out the solid-phase synthesis from SrO and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Keywords: solid-state reactions, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.

Citation: Denisova, L.T., Belousova, N.V. and Denisov, V.M. Thermodynamic properties of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 236–242. DOI: 10.17516/1998-2836-0288

Термодинамические свойства $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов
Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе проведен расчет термодинамических характеристик реакций синтеза $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в интервале 273–1573 К: а) из индивидуальных оксидов, б) из карбоната (или оксида) стронция и индивидуальных Al_2O_3 и SiO_2 , в) из карбоната (или оксида) стронция и метакаолина.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: ldenisova@sfu-kras.ru

Расчет теплоемкости $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ при 298 К проведен инкрементным методом Кумока, Неймана-Коппа, Кубашевского и групповых вкладов. Показано, что термодинамически выгоднее всего вести твердофазный синтез из SrO и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

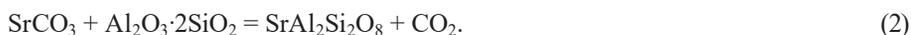
Цитирование: Денисова, Л. Т. Термодинамические свойства $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 236–242. DOI: 10.17516/1998-2836-0288

Введение

В последнее время исследователей и практиков привлекают внимание материалы на основе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Связано это с возможностями их практического применения в качестве люминофоров [1–4], керамики [5–7], фосфоров [8, 9], для бесконтактного определения температуры [10, 11], огнеупоров [12] и матриц для радиоактивных отходов [13, 14]. Система $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ характеризуется наличием нескольких тройных соединений: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ [15]. Наибольший интерес из них представляет соединение $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, на основе которого создают высокотемпературные радиопрозрачные керамические материалы, в частности, для обтекателей антенн летательных аппаратов [16, 17]. Учитывая высокую температуру плавления $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (1927 К [16]) (получают это соединение либо золь-гель методом [2], либо с использованием твердофазных реакций [1]), авторы работы [16] провели анализ твердофазных реакций в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Для этого были рассчитаны изменения энергий Гиббса реакций



и



Установлено, что в интервале 773–1973 К значения $\Delta_r G$ обеих реакций находятся в отрицательной области, при этом с увеличением температуры $\Delta_r G$ реакции (1) практически не изменяется, в то время как для реакции (2) $\Delta_r G$ сильно увеличивается, становясь еще более отрицательным. Это позволило заключить, что синтез стронциевого полевого шпата предпочтительно проводить по реакции (2). Следует особо отметить, что ввиду отсутствия исходных термодинамических сведений для $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ расчеты термодинамических функций в [16] проведены по различным модельным представлениям. В частности, расчет коэффициентов в уравнении температурной зависимости теплоемкости выполнены по методу, предложенному Ландия [18]. При этом получена неклассическая зависимость $C_p = f(T)$ (небольшая выпуклость к оси температур в области 573–1100 К), которая тем не менее обработана известным уравнением Майера-Келли.

Поэтому представлялось необходимым провести оценку термодинамических свойств $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ по другим моделям (Мостафа и др., Кубашевского и Неймана-Коппа).

Экспериментальная часть

Если определение термодинамических свойств при стандартных условиях не вызывает особых сложностей [18–21], то для расчета температурных зависимостей требуются дополнительные сведения (S_{298}° и $T_{\text{пл}}$ – метод Ландия [18]; $C_{p,298}$ и $T_{\text{пл}}$ – метод Кубашевского [21]; $C_p = f(T)$ исходных оксидов – метод Неймана-Коппа [20]), которые для сложных оксидных соединений часто в литературе отсутствуют.

В настоящей работе расчет теплоемкости $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ при 298 К проводили инкрементным методом Кумока (ИМК) [19], Неймана-Коппа (НК) [20], Кубашевского (К) [21] и групповых вкладов (ГВ) [22].

Влияние температуры на теплоемкость $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ рассчитывали различными методами. В основе метода групповых вкладов [22] лежит уравнение

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (3)$$

параметры которого a , b , c и d для соответствующих катионов и анионов приведены в таблицах.

В методе Кубашевского [18, 21] проводится расчет коэффициентов a , b и c для известного уравнения Майера-Келли

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \quad (4)$$

по соотношениям

$$c = -4.19 \cdot 10^5 m, \quad (5)$$

$$b = (25.64m + 4.19 \cdot 10^5 \cdot C_{p,298}) / (T_{\text{пл}} - 298), \quad (6)$$

$$a = C_{p,298} - 298b + 4.71m. \quad (7)$$

В соотношениях (5)–(7) m – число атомов в молекуле соединения, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления.

В аддитивном методе Неймана-Коппа используется правило сложения теплоемкостей элементов, составляющих это соединение [18, 20]

$$C_p(A_qB_f) = qC_p(A) + fC_p(B). \quad (8)$$

Результаты и обсуждение

Результаты расчетов $C_{p,298}$ для $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ приведены в табл. 1. Видно, что наилучшее согласие с экспериментом [20] дает инкрементный метод Кумока.

Установлено, что расчет $C_{p,298}$ методом групповых вкладов дает большое расхождение с экспериментальными данными. Несмотря на преимущества этого метода (не нужно никакой дополнительной информации), он не является универсальным. Это отметили как сами авторы метода [22], так и в работе [23], где сделан анализ применимости метода групповых вкладов для расчетов теплоемкости твердых неорганических соединений.

Заметим, что для родственных соединений $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ значения $C_{p,298}$ равны 211.31 и 221.71 Дж/(моль К) [20] соответственно.

Для сравнительного расчета термодинамических величин используют метод, заключающийся в установлении линейных зависимостей свойств для одноформульных соединений, пе-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных значений $C_{p,298}$ (Дж/(моль К)) с рассчитанными величинами по различным модельным уравнениямTable 1. Comparison of the experimental values of $C_{p,298}$ (J/(mol K)) with the values calculated using various model equations

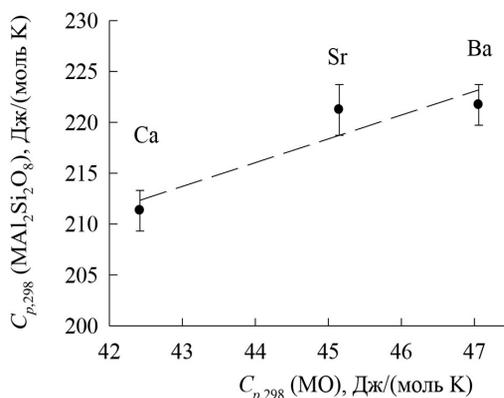
C_p [13]	C_p (ИМК)	ΔC_p , %	C_p (НК)	ΔC_p , %	C_p (К)	ΔC_p , %
221.22	222.3	+0.49	213.0	-3.71	213.0	-3.71

ременные члены которых принадлежат к одной группе (или подгруппе) Периодической системы элементов. Таким способом в [24] выполнен расчет термодинамических свойств апатитов, формула которых была записана в виде $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{CaF}_2, \text{CaCl}_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$. Установлено, что зависимости стандартных энтальпий образования, энергий Гиббса и энтропий апатитов $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{X}$ от аналогичных термодинамических функций для структурных составляющих X имеют линейный вид. При этом строение твердой фазы в расчетах не принималось во внимание. Следуя авторам [24], представим наши соединения в виде $\text{MO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.

Из данных рис. 1 следует, что зависимость $C_{p,298}(\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) = f(C_{p,298}(\text{MO}))$ близка к линейной (при этом принималось во внимание, что значения теплоемкостей для анализируемых оксидов получены с некоторой ошибкой). Необходимые значения $C_{p,298}$ для построения графика (рис. 1) взяты из работы [20].

Влияние температуры на теплоемкость $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ показано на рис. 2.

Расчет C_p по методу Кубашевского проводили по уравнениям (4) – (7) (за температуру плавления принята величина 1927 К [16]), а для оценки методом Неймана-Коппа использовали уравнение (8). Обращает на себя внимание близость значений $C_p = f(T)$, рассчитанных методами Кубашевского и Неймана-Коппа (небольшое различие наблюдается при $T > 1100$ К). Кроме того, согласно данным рис. 2, наибольшие значения теплоемкости $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ получены авторами работы [16]. Эти результаты отличаются как по абсолютным величинам, так и по виду зависимости $C_p = f(T)$. Поскольку эти данные использованы в [16] для расчета стандартного изменения энергии Гиббса реакций (1) и (2), то можно полагать, что в этом случае была до-

Рис. 1. Зависимость между значениями $C_{p,298}(\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ и $C_{p,298}(\text{MO})$ Fig. 1. Relationship between $C_{p,298}(\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ and $C_{p,298}(\text{MO})$ values

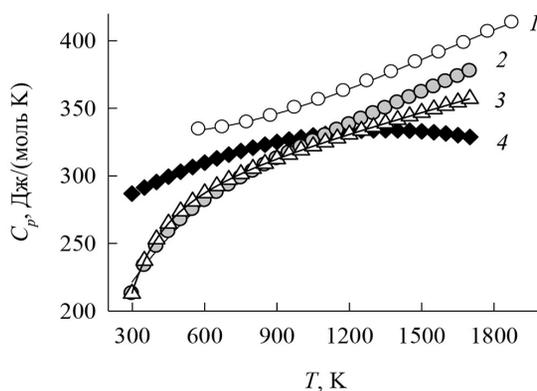


Рис. 2. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. 1 – [6], расчет по методам: Кубашевского (2), Неймана – Коппа (3), групповых вкладов (4).

Fig. 2. Effect of temperature on the heat capacity of $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. 1 – [6]; calculation by the methods: Kubashevsky (2), Neumann – Kopp (3), group contributions (4).

пущена некоторая ошибка. Учитывая это, мы провели аналогичные расчеты (следуя при этом методическим указаниям 18)), не только для реакций (1) и (2), но и для



Эти данные показаны на рис. 3.

Можно видеть, что для реакций (1) и (9) увеличение температуры от 273 до 1573 К мало изменяет энергию Гиббса, в то время как для реакций (2) и (10) значения $\Delta_r G$ изменяются достаточно сильно. Исходя из этих результатов, можно сделать вывод, что в плане синтеза $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ следует отдать предпочтение реакциям (2) и (9), в которых участвует метакаолин. Предположение о целесообразности использования карбоната стронция вместо SrO, высказанное авторами работы [16], является некорректным, т.к. они сравнивают две реакции, в которых отличаются

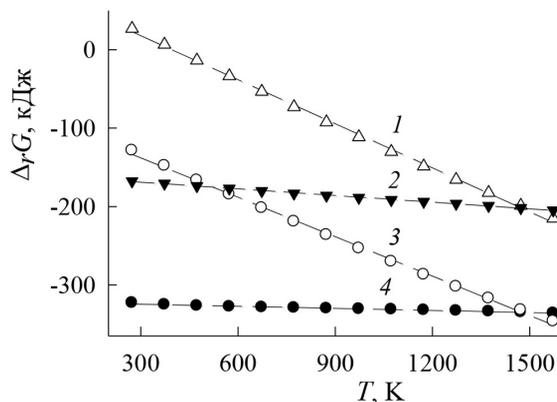


Рис. 3. Зависимость $\Delta_r G^\circ$ реакций (уравнения 10 (1), 1 (2), 2 (3), 9 (4)) синтеза $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ от температуры.

Fig. 3. Dependence of $\Delta_r G^\circ$ reactions (equations 10 (1), 1 (2), 2 (3), 9 (4)) of $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ synthesis on temperature.

все исходные вещества, в то время как попарное сопоставление реакций (1) – (9) и (2) – (10) показывает, что при температурах до 1500 К термодинамически выгоднее использовать SrO, а не SrCO₃. Получение этого результата является вполне ожидаемым, т.к. участие карбоната стронция требует дополнительных затрат энергии на его диссоциацию, что отражается в соответствующих значениях $\Delta_r H$ реакций.

Список литературы / References

1. Chen J., Liu Y., Liu H. [et al.]. Tunable SrAl₂Si₂O₈: Eu phosphor prepared in air via valence state-controlled means. *Optical Mater.* 2015. Vol. 42. 80–86.
2. Man X., Yu L., Li S. [et al.]. Synthesis and photoluminescent properties of Eu³⁺/Dy³⁺ doped SrO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *J. Rare Earths.* 2017. Vol. 35(5). 446–452.
3. Li H., Liu L., Tang X. [et al.]. Crystallization and luminescence properties. *J. Wuhan Univ. Rhechnol.-Mater. Sci.* 2017. Vol. 33(5). 1025–1031.
4. Li H., Liu L., Tang X. [et al.]. Preparation and luminescent of Tb³⁺-doped SrO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics for white. *Glass Phys. Chem.* 2018. Vol. 44(4). 300–306.
5. Jiang Z. H., Yuan Y. Microwave dielectric properties of SrAl₂Si₂O₈ filled polytetrafluoroethylene composites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 479. 012090(1–7).
6. Chen S., Zhu D.-G., Cai X.-S. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic- SrAl₂Si₂O₈ ceramics. *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. Vol. 45. 3995–40001.
7. Chen S., Zhu D.-G. Low-temperature sintering behavior and properties of monoclinic- SrAl₂Si₂O₈ ceramics prepared via an aqueous suspension process. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. 11127–11136.
8. Li X., Uang C., Liu Q. [et al.] Enhancement of luminescence properties of SrAl₂Si₂O₈: Eu³⁺ red phosphor. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 48. 17376–17382.
9. Yang C., Li X., Liu Q. [et al.]. Tunable white light emission of rare earth ions doped single matrix SrAl₂Si₂O₈ phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. Vol. 31. 1057–1064.
10. Dai W., Hu J., Liu G. [et al.]. Thermometer of stable SrAl₂Si₂O₈: Ce³⁺, Tb³⁺ based on synergistic luminescence. *J. Lumin.* 2020. Vol. 217. 116807(1–7).
11. Xue J., Song M., Noh H. M. [et al.]. Achieving non-contact optical thermometer via inherently Eu²⁺/Eu³⁺-activated SrAl₂Si₂O₈ phosphors prepared in air. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 843. 155858(1–10).
12. Ibarra M. N., Almanza J. M., Cortés D. A. [et al.]. Chemical interaction SrAl₂Si₂O₈ and molten aluminum. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. 4287–4292.
13. Luo J., Li X., Chen S. [et al.]. Sintering of monoclinic SrAl₂Si₂O₈ ceramics and their Sr immobilization. *Int. Miner. Metall. Mater.* 2021. Vol. 28. 1057–1062.
14. Papynov E. K., Belov A. A., Shichalin O. O. [et al.] SrAl₂Si₂O₈ ceramic matrices for ⁹⁰Sr immobilization obtained via spark plasma sintering-reactive synthesis // *Nucl. Eng. Technol.* 2021. Vol. 53. 2289–2294.
15. Ptáček P., Soucal F., Opravil T. [et al.]. The formation of feldspar strontian (SrAl₂Si₂O₈) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamics of the process. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. 8170–8178.
16. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В. Аналіз твердофазових реакцій в системі SrO-Al₂O₃-SiO₂. *Кераміка: наука и жизнь.* 2015. Т. 1 (26). 49–56.

17. Лисачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В. [и др.]. Перспективные радиопрозрачные материалы для ракетной и космической техники. *Вісник НТУ "ХПИ"*. 2014. № 28 (1071). 72–78.

18. Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсов Е. Г. *Термодинамические расчеты в химии и металлургии*. СПб: Лань, 2018. 208 [Morachevskii A. G., Sladkov I. G., and Firsova E. G. *Thermodynamic Calculations in Chemistry and Metallurgy*. Lan': St. Petersburg, 2018. 208 (In Russ.)].

19. Кумок В. Н. Проблемы согласования методик оценки термодинамических характеристик. *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1987. 108–123. [Kumok V. N. *Pryamye I obratnye zadachi khimicheskoi termodinamiki* (Direct and inverse problems of chemical thermodynamics). Novosiborsk: Nauka, 1987. 108–123. (In Russ.)]

20. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. [et al.]. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta*. 2003. Vol. 395. 27–46.

21. Кубашевский О., Олкокк С. Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Металлургия, 1992. 392 [Kubaschewski O., Alcock C. B. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press Lid. 1982. 392 (In Russ.)]

22. Mostafa A. T.M.G., Eakman J. M., Montoya M. M. [et al.]. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. 343–348.

23. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of heat capacities of solid binary oxides from group contribution method. *Ceramics-Silikaty*. 2002. Vol. 46 (1). 29–32.

24. Богач В. В., Добрыднев С. В., Бесков В. С. Расчет термодинамических свойств апатитов. *Журн. неорган. химии*. 2001. Т. 46 (7). 1127–1131. [Bogach V. V., Dobrydnev S. V., Beskov V. S. Calculation of the thermodynamic properties of apatites. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2001. Vol. 46 (7). 1011–1014 (In Russ.)]