

03.04.19

## Высокотемпературная теплоемкость станнатов $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

© Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.В. Белецкий, В.М. Денисов

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2016 г.)

Методом твердофазного синтеза получены оксидные соединения  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на теплоемкость  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (360–1045 К) и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (360–1030 К). По экспериментальным данным  $C_p = f(T)$  рассчитаны термодинамические свойства соединений (изменение энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса).

### 1. Введение

В последнее время не ослабевает интерес к оксидным соединениям со структурой типа пирохлора  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) [1–4]. Несмотря на такое внимание к ним, многие их свойства исследованы недостаточно. В частности, это относится к материалам  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Для них имеются данные по структуре [2–4], ЯМР [5,6], энтальпии образования [3]. В то же время сведения о теплоемкости и термодинамических свойствах станнатов  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — исследование высокотемпературной теплоемкости  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и определение по этим данным их термодинамических свойств.

### 2. Эксперимент

Станнаты  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  получались твердофазным синтезом из исходных оксидов. В качестве последних использовались  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (Alfa Aesor GmbH KG, 99.996% по металлу),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (осч),  $\text{SnO}_2$  (чда). Оксид  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  был восстановлен до  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  в проточной атмосфере атомарно чистого водорода (использовался фильтр из Pd) в лодочке из особо чистого графита при 1173 К по методике, описанной в работе [7].

Стехиометрические смеси после перетирания в агатовой ступке прессовались в таблетки, которые отжигались: ( $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ) — при 1273 К в течение 10 h в аргоне и в течение 20 h на воздухе, затем при 1473 К в течение 100 h на воздухе; ( $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ) — при 1273 К в течение 20 h и при 1473 К в течение 140 h на воздухе. Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов через каждые 20 h проводилось перетирание образцов с последующим прессованием. Контроль состава полученных образцов осуществлялся с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, PANalytical, Нидерланды) на излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel в интервале углов 13–140° с шагом 0.013°. Полученные результаты показаны на

рис. 1 и 2. Параметры решеток полученных соединений  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $V = 1192.27(3) \text{ \AA}^3$ ) и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $V = 1182.04(3) \text{ \AA}^3$ ) определены подобно [7]. Сравнение полученных данных с результатами других авторов показано в табл. 1. Можно заключить,

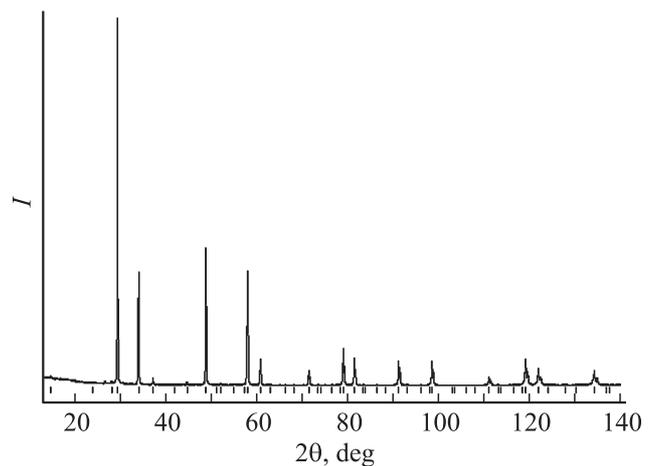


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре.

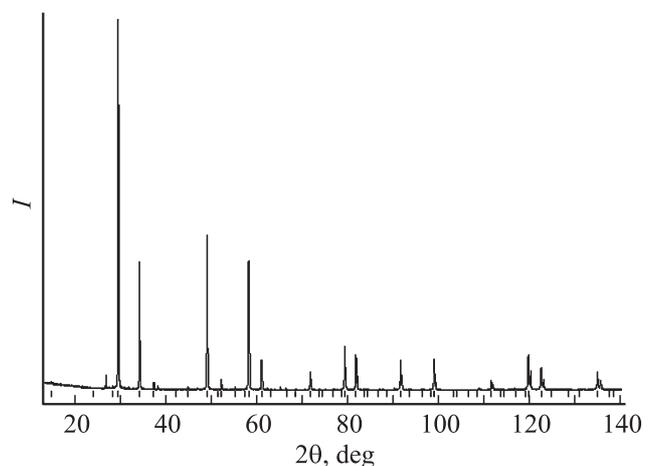


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре.

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 

$\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$		$\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	
$a$ , Å	Лит. ссылка	$a$ , Å	Лит. ссылка
10.6004(1)	[2]	10.5671(1)	[2]
10.6037(1)	Наши данные	10.5671	[3]
		10.5733(1)	Наши данные

что в целом получено удовлетворительное согласие этих данных.

Измерение молярной теплоемкости станнатов  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  проводилось на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в [8]. Полученные данные обрабатывались с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sistat Sigma Plot 12.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны зависимости молярной теплоемкости  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  от температуры. Видно, что в исследованных интервалах температур зависимости  $C_p = f(T)$  не имеют экстремумов, а значения  $C_p$  с ростом температуры закономерно увеличиваются. Полученные данные могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли (в единицах  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ): для  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

$$C_p = (214.38 \pm 0.51) + (127.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}T - (5.32 \pm 0.59) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

для  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

$$C_p = (228.19 \pm 1.18) + (92.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}T - (4.85 \pm 1.30) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) соответственно равны 0.9996 и 0.9984.

С использованием уравнений (1) и (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса. Эти результаты представлены в табл. 2 и 3.

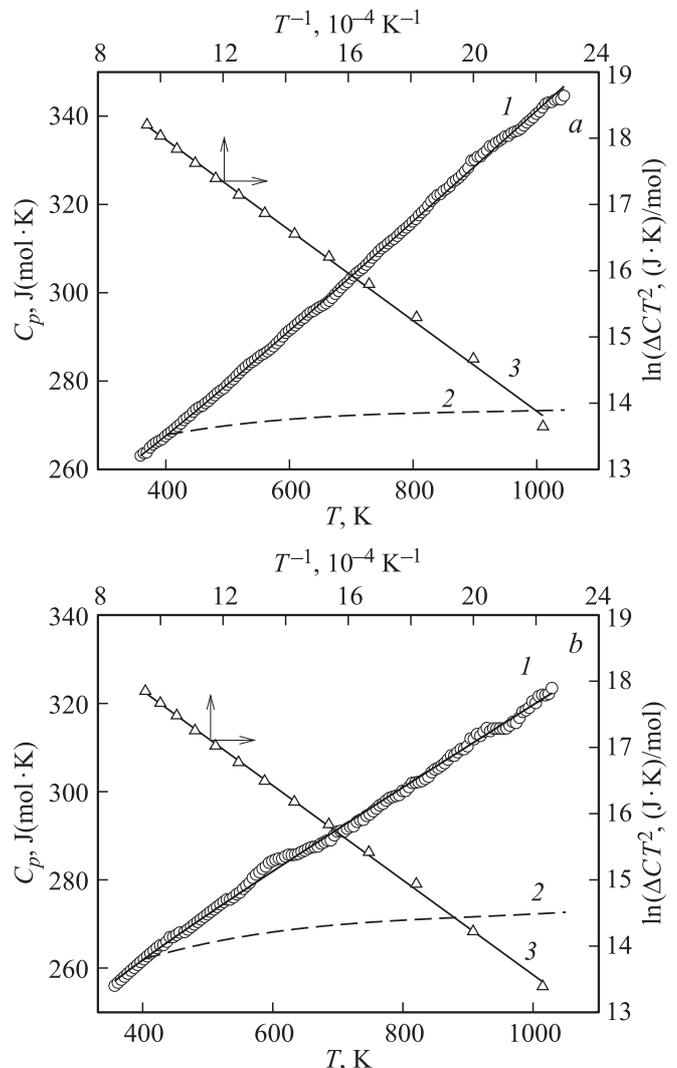
Из этих данных следует, что при температурах выше 450 К для  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и 500 К для  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  значения  $C_p$ , полученные нами, превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3Rs$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице соответствующего станната ( $s = 11$ ).

С использованием найденных нами значений характеристической температуры Дебая ( $\Theta_D = 280$  К для

$\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\Theta_D = 400$  К для  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ), которые определялись аналогично [9,10] по соотношению

$$C_p = sD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (3)$$

(где  $D(\Theta_D/T)$  — функция Дебая [11]), были рассчитаны  $C_p$ . При этом считалось, что в первом приближении величины  $C_p$  и  $C_V$  близки. Установлено, что начиная с температуры  $\sim 450$  К наблюдается некоторое различие рассчитанных и экспериментальных значений  $C_p$ , которое увеличивается с ростом температуры. Данное явление можно связать с тем, что теория Дебая плохо применима для многоатомных соединений [11], а также с изменением  $\Theta_D$  с ростом температуры [12]. Анализ этих результатов проведем, как и в [13,14], в предположении, что избыточная теплоемкость в анализируемых



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (a) и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (b). 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по модели Дебая, 3 — аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при  $T \ll \Theta_D$ .

Таблица 2. Термодинамические свойства  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 

$T, \text{K}$	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(360 \text{ K}), \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$S^0(T) - S^0(360 \text{ K}), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\Phi^0(T), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
360	263.2	—	—	—
400	267.6	10.61	27.96	1.42
450	273.4	24.14	59.80	6.16
500	279.3	37.95	88.91	13.00
550	285.3	52.07	115.8	21.14
600	291.4	66.49	140.9	30.09
650	297.5	81.21	164.5	39.53
700	303.7	96.24	186.7	49.25
750	309.9	111.6	207.9	59.13
800	316.1	127.2	228.1	69.07
850	322.4	143.2	247.5	79.00
900	328.7	159.8	266.1	88.87
950	334.9	176.1	284.0	98.68
1000	341.2	193.0	301.3	108.4
1045	346.9	208.4	316.5	117.0

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

$T, \text{K}$	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(360 \text{ K}), \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$S^0(T) - S^0(360 \text{ K}), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\Phi^0(T), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
360	257.6	—	—	—
400	262.0	10.39	27.37	1.39
450	267.2	23.62	58.52	6.04
500	271.8	36.72	82.94	9.49
550	277.2	50.84	113.1	20.68
600	282.0	64.82	137.4	29.41
650	286.8	79.05	160.2	38.60
700	292.0	93.51	181.6	48.06
750	296.3	108.2	201.9	57.65
800	301.0	123.1	221.2	67.27
850	305.7	138.3	239.6	76.87
900	310.4	153.7	257.2	86.40
950	315.4	169.5	276.3	97.90
1000	319.7	185.2	290.4	105.2

интервалах температур описывается соотношением

$$\Delta C = R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp \left( - \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (4)$$

где  $\Theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна. Представление полученных результатов в соответствии с уравнением (4) в координатах  $\ln(\Delta C T^2) - T^{-1}$  дает прямые линии (рис. 3) со значениями коэффициентов корреляции, равными 0.9978 и 0.9992 для  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  соответственно. Соблюдение вкладов типа (4), по мнению авторов [13], означает, что колебательный спектр анализируемых станнатов имеет локализованную оптическую моду, которая образуется в упорядоченных системах, когда массы атомов компонентов существенно различаются.

Сравнить полученные нами значения теплоемкости для  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. В то же время значения удельной теплоемкости  $C_p^0$

можно рассчитать по уравнению Неймана–Коппа [15]

$$C_{p298}^0(j) = \sum_i m_i C_{p298}^0(i), \quad (5)$$

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 показывает, что значения  $C_p^0$  для  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  равны 0.35 и 0.34 J/(mol · K) соответственно, что несколько ниже полученных нами значений: 0.41 и 0.40 J/(mol · K). Согласно [16], наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила Неймана–Коппа, которые отражают изменения в частотах колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами. Необходимые для расчета по уравнению (5) значения удельной теплоемкости  $C_p^0$  для  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  взяты из работы [15], а для  $\text{SnO}_2$  — из работы [17].

#### 4. Заключение

Исследована высокотемпературная теплоемкость станнатов  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Установлено, что зависимости  $C_p = f(T)$  хорошо описываются уравнением Майера–Келли. Рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

#### Список литературы

- [1] M.A. Subramanian, A.W. Sleight. Handbook Phys. Chem. Rare Earth / Eds K.A. Gschneidner, jr., L. Eyring. **16**, 225 (1993).
- [2] V.J. Kennedy, B.A. Hunter, C.J. Howard. J. Solid State Chem. **130**, 58 (1997).
- [3] J. Lian, K.B. Helean, B.J. Kennedy, L.M. Wang, A. Navrotsky, R.C. Ewing. J. Phys. Chem. B **110**, 2343 (2006).
- [4] Z.J. Chen, H.Y. Xiao, X.T. Zu, L.M. Wang, Fei Gao, J. Lian, R.C. Ewing. Comput. Mater. Sci. **42**, 653 (2008).
- [5] G.-J.M.P. van Moorsel, E.R.H. van Eck, C.P. Grey. J. Mag. Res. A **113**, 159 (1995).
- [6] C.P. Grey, C.M. Dobson, A.K. Cheetham, R.J.B. Jakeman. J. Am. Chem. Soc. **111**, 505 (1989).
- [7] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов, В.В. Белецкий. ЖНХ **60**, 2, 173 (2015).
- [8] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [9] В.И. Петьков, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова. ЖФХ **87**, 8, 1279 (2013).
- [10] В.И. Петьков, Е.А. Асабина, М.В. Суханов, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова. ЖФХ **87**, 12, 2000 (2013).
- [11] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. Термохимия. Ч. II. Изд-во МГУ, М. (1966). 434 с.
- [12] Н.Н. Сирота, А.В. Новиков, В.В. Новикова, В.В. Новиков. ЖФХ **64**, 7, 1750 (1990).
- [13] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. ФТТ **50**, 11, 1933 (2008).
- [14] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, Г.С. Патрин, Н.В. Волков, Л.Г. Чумилина. ФТТ **55**, 4, 636 (2013).
- [15] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejcs, P. Abrman. Thermochim. Acta **395**, 27 (2003).
- [16] Л.А. Резницкий. Калориметрия твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1981). 184 с.
- [17] Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.