

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,

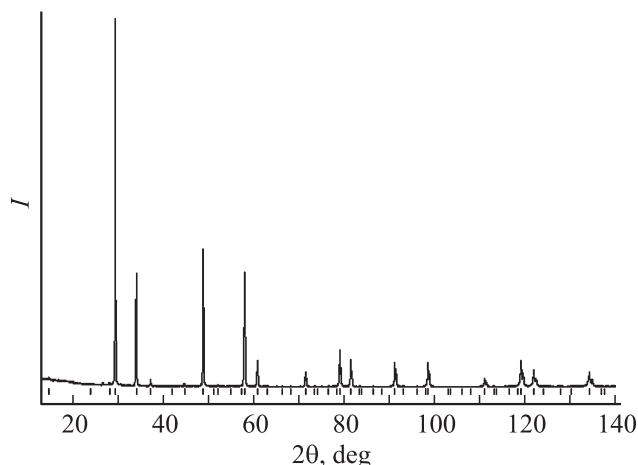


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре.

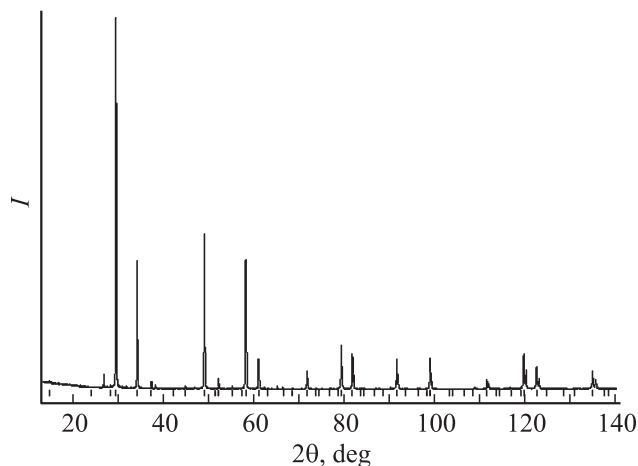


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре.

**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.

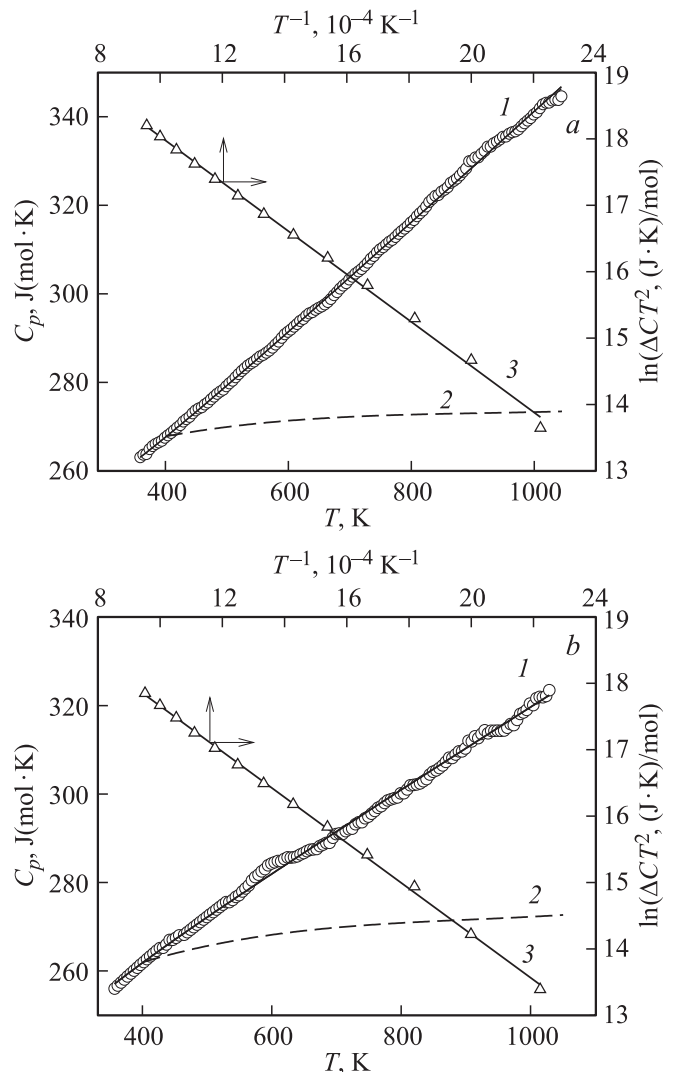
Из этих данных следует, что при температурах выше 450 К для  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и 500 К для  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  значения  $C_p$ , полученные нами, превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3Rs$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — число атомов в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