

Научная статья
УДК 54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.011

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ САМАРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Михаил Александрович Рюмин

*Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия, ryumin@igic.ras.ru*

Аннотация

Приведены результаты термодинамического исследования группы неорганических соединений общей формулы $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, где $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$. Однофазные образцы получены методом обратного осаждения с последующим высокотемпературным синтезом. Рассчитаны кристаллографические параметры и показана их зависимость от радиуса элемента. Экспериментально изучены температурные зависимости теплоемкости в широком интервале температур. Проведено сравнение термодинамических свойств соединений самария со структурой типа пирохлора.

Ключевые слова:

самарий, теплоемкость, термодинамические свойства

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук № AAAA-A20-120101490005-1. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Для цитирования:

Рюмин М. А. Термодинамическое исследование сложных оксидов самария со структурой пирохлора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.011

Original article

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF COMPLEX SAMARIUM OXIDES WITH THE PYROCHLORE STRUCTURE

Mikhail A. Ryumin

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russia, ryumin@igic.ras.ru*

Abstract

The results of a thermodynamic study of a group of inorganic compounds of the general formula $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, where $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$, are presented. Single-phase samples were obtained by reverse precipitation followed by high-temperature synthesis. Crystallographic parameters were calculated and their dependence on the radius of the element is shown. The temperature dependences of the heat capacity are experimentally studied in a wide temperature range. The thermodynamic properties of samarium compounds with a pyrochlore-type structure are compared.

Keywords:

samarium, heat capacity, thermodynamic properties.

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) No AAAA-A20-120101490005-1. The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use IGIC RAS.

For citation:

Ryumin M. A. Thermodynamic investigation of complex samarium oxides with the pyrochlore structure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.011

Введение

Соединения состава $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ вызывают повышенный исследовательский интерес, связанный с их уникальными свойствами: высокими температурами плавления, отсутствием фазовых превращений в широком температурном диапазоне, низкой теплопроводностью, высокой ионной проводимостью, химической инертностью, а также высокими параметрами прочности. Объединяющим свойством данной

группы соединений, помимо одинаковой брутто-формулы, является общность состава. Большинство соединений кристаллизуются в кубической структуре (типа пирохлора или флюорита). Однако в каждом из рядов соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) есть свои особенности.

Перспективные свойства соединений РЗЭ позволяют использовать их в качестве различных материалов. Так, керамические образцы на их основе могут быть применены в качестве катализаторов [1]. За счет дефектности структуры пирохлора соединения могут быть использованы в качестве кислород-ионных проводников [2]. Но основное направление исследований связано с изучением термобарьерных свойств для использования в качестве компонентов газотурбинных двигателей и энергетических установок [3].

Целью данной работы являлось исследование термодинамических характеристик соединений $\text{Sm}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$) данной группы в широком температурном интервале и сравнение полученных результатов с литературными данными по термодинамическому исследованию цирконата и гафната самария со структурой типа пирохлора.

Результаты

Соединения $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ti}$) могут быть получены различными методами. В настоящем исследовании использованы методы твердофазного взаимодействия исходных оксидов и совместного осаждения гидроксидов с последующим прокаливанием. Все производные самария обладают кубической структурой типа пирохлора, что позволит проводить сравнения в изменении свойств.

Однофазность полученных соединений подтверждалась методом рентгенофазового анализа. Рассчитаны кристаллографические параметры и отмечено их уменьшение по мере уменьшения радиуса четырехзарядного катиона (рис. 1).

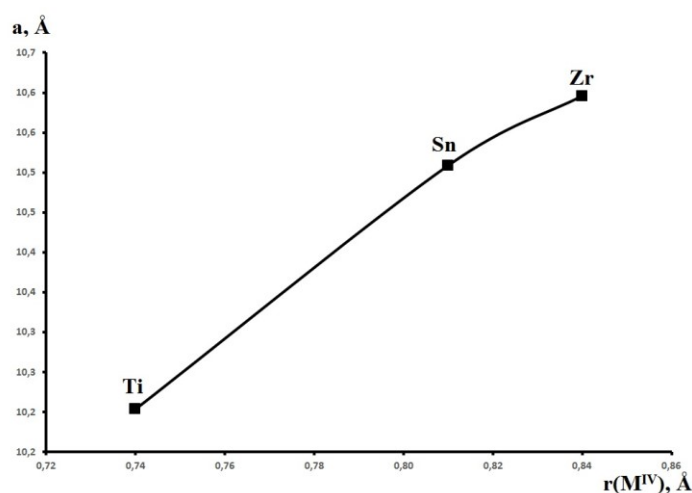


Рис. 1. Зависимость кристаллографических параметров $\text{Sm}_2\text{M}_2\text{O}_7$ от радиуса четырехзарядного катиона

Термическое поведение изучали методом ДТА/ТГ с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA449 F1 Jupiter. Измерение теплоемкости этих соединений проводилось методами релаксационной (PPMS-9 Quantum Design), адиабатической (БКТ-3) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch STA 449 F1Jupiter) в диапазоне температур 2–1300 К. Энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. Исследование теплоемкости цирконата и гафната самария были проведены ранее. Для титаната самария удалось получить только данные в высокотемпературной области, поэтому сравнение будет проводиться в области температур 350–1300 К.

На кривых теплоемкости в области высоких температур для всех соединений самария со структурой типа пирохлора не отмечено аномалий, что может свидетельствовать о высокой термической устойчивости соединений данной группы (рис. 2). Не наблюдается закономерности в изменении

теплоемкости в зависимости от радиуса четырехзарядного катиона, входящего в состав соединения. Ход кривой теплоемкости цирконата самария [4] существенно отличается от титаната, несмотря на сходство структур и электронной конфигурации иона M^{4+} . Ход кривой теплоемкости станната самария также отличается от остальных, что, возможно, связано с электронным строением (p -элемент). Расчет теплоемкости по аддитивному правилу Неймана — Коппа [5] не всегда применим к различному кругу объектов исследования. Разница в величинах теплоемкости (экспериментальной и расчётной) может достигать существенно большей величины, нежели экспериментальные ошибки определения теплоемкости.

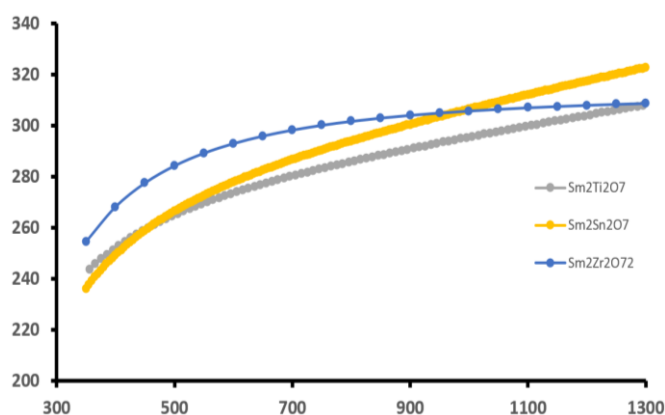


Рис. 2. Высокотемпературная теплоемкость станната и титаната самария (данная работа) и цирконата самария [4]

Таким образом, данное исследование подтверждает, что необходимо экспериментальное определение термодинамических характеристик, а не использование различных расчетных способов определения теплоемкости.

Выводы

Выполнено термодинамическое исследование группы соединений состава $Sm_2M_2O_7$ ($M = Sn, Ti$) со структурой пирохлора. Определены температурные зависимости теплоемкости соединений.

Список источников

1. Srinivasan N., Kiruthika G. V. M. Conductivity studies on the substituted stannate pyrochlore system $Gd_2Sn_{2-x-y}M_xA_yO_7$ ($M = Ti$ and $A = Ru$; $x = 0.5, 1.0$ and 1.5 ; $y = 0.2$) // *Solid State Sci.* 2019. V. 96. P. 105957.
2. Xu J., Zhang Y., Xu X., Zhang Y., Xu X., Fang X., Xi R., Liu Y., Zheng R., Wang X. Constructing $La_2B_2O_7$ ($B = Ti, Zr, Ce$) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity // *ACS Catalysis*. 2019. V. 9. P. 4030.
3. Lakiza S. M., Grechanyuk M. I., Ruban O. K., Redko V. P., Glabay M. S., Myloserdov O. B., Dudnik O. V., Prokhorenko S. V. Thermal barrier coatings: current status search and analysis // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. V. 57, No. 1–2. P. 82–113.
4. Fabrichnaya O., Kriegel M. J., Seidel J., Savinykh G., Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Seifert H. J. Calorimetric Investigation of the $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Sm_2Zr_2O_7$ and $LaYO_3$ Compounds and CALPHAD Assessment of the La_2O_3 – Y_2O_3 System // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 526. P. 50–57.
5. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Application of Neumann — Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 497. P. 7–13.

References

1. Srinivasan N., Kiruthika G. V. M. Conductivity studies on the substituted stannate pyrochlore system $Gd_2Sn_{2-x-y}M_xA_yO_7$ ($M = Ti$ and $A = Ru$; $x = 0.5, 1.0$ and 1.5 ; $y = 0.2$). *Solid State Sci.*, 2019, vol. 96, p. 105957.
2. Xu J., Zhang Y., Xu X., Zhang Y., Xu X., Fang X., Xi R., Liu Y., Zheng R., Wang X. Constructing $La_2B_2O_7$ ($B = Ti, Zr, Ce$) Compounds with Three Typical Crystalline Phases for the Oxidative Coupling of Methane: The Effect of Phase Structures, Superoxide Anions, and Alkalinity on the Reactivity. *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, p. 4030.

3. Lakiza S. M., Grechanyuk M. I., Ruban O. K., Redko V. P., Glabay M. S., Myloserdov O. B., Dudnik O. V., Prokhorenko S. V. Thermal barrier coatings: current status search and analysis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2018, vol. 57, no. 1–2, pp. 82–113.
4. Fabrichnaya O., Kriegel M. J., Seidel J., Savinykh G., Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Seifert H. J. Calorimetric Investigation of the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and LaYO_3 Compounds and CALPHAD Assessment of the La_2O_3 – Y_2O_3 System. *Thermochim. Acta*, 2011, vol. 526, pp. 50–57.
5. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Application of Neumann — Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides. *Thermochim. Acta*, 2010, vol. 497, pp. 7–13.

Информация об авторе

М. А. Рюмин — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the author

M. A. Ryumin — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.