

УДК 536.631+546.669

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА ЛЮТЕЦИЯ $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ В ОБЛАСТИ 0–1871 К

© 2024 г. М. А. Рюмин^а, *, А. В. Тюрин^а, А. В. Хорошилов^а,
Г. Е. Никифорова^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ryumin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Станнат лютеция со структурой пироклора получен методом твердофазного синтеза. Теплоемкость поликристаллического $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ измерена методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 8–1871 К. Энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. Проведена оценка энергии Гиббса образования $D_f G^\circ$ станната лютеция из простых веществ с использованием значений $D_f S^\circ(T)$, полученных в настоящей работе, и значений $D_f H^\circ(T)$, приведенных в литературе. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определена температурная зависимость параметра кубической кристаллической решетки и величина коэффициента термического расширения в интервале температур 300–1273 К.

Ключевые слова: станнаты, лютеций, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X24080068, **EDN:** XKKZIJ

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой пироклора обладают высокой термической и химической устойчивостью [1–5]. Основная область их применения связана с возможностью выдерживать воздействие высоких температур в течение длительного времени [6–9]. Станнаты редкоземельных элементов (РЗЭ), как и другие представители семейства соединений состава $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, рассматриваются как потенциальные высокотемпературные материалы для термобарьерных покрытий. Кроме того, они исследуются на предмет использования в качестве катализаторов в органическом синтезе [10] и матриц для люминофоров [11].

Станнаты занимают особое место среди соединений состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, поскольку структура пироклора характерна для всех станнатов лантаноидов и иттрия, что позволяет использовать их как модельные объекты для выявления закономерностей в изменении свойств соединений во всем ряду РЗЭ [12–17].

Изучение термодинамических свойств позволяет оценить устойчивость соединений при высокой температуре и моделировать реакции, которые могут

происходить с веществами в условиях эксплуатации материалов на их основе [18].

Анализ литературы показал, что теплоемкость и термодинамические свойства в широком интервале температур (0–1300 К) на сегодняшний день изучены лишь для ряда станнатов подгруппы церия [19–21]. Температурные зависимости теплоемкости станнатов РЗЭ, полученные методом ДСК в интервале 340–1050 К, представлены в виде уравнения типа Майера–Келли [22], которое для $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ имеет вид: $C_p \text{ (Дж/(К моль))} = (268.79 \pm 0.93) + (12.02 \pm 1.01) \times 10^{-3} T - (35.40 \pm 0.97) \times 10^5 T^{-2}$ [23].

Настоящая работа, посвященная изучению термодинамических свойств станната лютеция в широком температурном интервале (0–1871 К) и исследованию его термического расширения при высоких температурах, является продолжением цикла работ по изучению термодинамических свойств соединений со структурой пироклора состава $\text{RE}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ti, Sn, Zr, Hf).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Для исследования термодинамических свойств необходим хорошо закристаллизованный образец с размерами кристаллитов

>100 нм, поэтому станнат лютетия синтезировали путем твердофазного взаимодействия между оксидами олова (SnO_2 , 99.0%, ООО “Русхим”) и лютетия (Lu_2O_3 , 99.9%, ООО “Ланхит”) при высоких температурах. Исходные оксиды предварительно прокаливали при 1273 К, затем проводили ступенчатый отжиг исходных компонентов смеси до температуры 1773 К со временем выдержки на конечной стадии 4 ч.

Методы исследования. Для изучения полноты взаимодействия между исходными компонентами после каждой стадии прокаливания проводили рентгенофазовый анализ поликристаллического образца на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Для проведения фазового анализа и расчета кристаллографических параметров $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ использовали программное обеспечение Bruker EVA и Bruker TOPAS 4.2.

Химическую чистоту полученного поликристаллического образца, а также форму и размеры кристаллитов определяли с помощью электронного микроскопа Tescan Amber GMH при ускоряющем напряжении 5 кэВ. Микроскоп оснащен оборудованием для определения химического состава поверхности и картирования распределения элементов в образце. Энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDX) получали с помощью EDX-детектора X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания), калиброванного по кобальтовому стандарту, при ускоряющем напряжении 20 кэВ. Результаты EDS были обработаны с использованием программного обеспечения AZtec.

Термическое расширение образца исследовали на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LynxEye), оборудованном высокотемпературной камерой НТК 1200N, в интервале углов $10^\circ\text{--}65^\circ$ с шагом 0.02° . Высокотемпературную съемку проводили в температурном интервале 298–1273 К с шагом 150 К, скоростью нагрева образца 10 град/мин и выдержкой 15 мин при каждой температуре перед съемкой дифрактограммы.

Измерение теплоемкости. Измерение теплоемкости в области 7.99–352.93 К проводили на калориметрической установке БКТ-3 (ИП Малышев Андрей Владимирович). Установка представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии и предназначена для измерения теплоемкости конденсированных веществ. Она состоит из мини-криостата погружного типа с калориметрическим уст-

ройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы “Аксамит АК-9”. Конструкция и принцип работы калориметра аналогичны описанным в работах [19, 24, 25].

Для проверки качества работы калориметра были проведены измерения теплоемкости эталонного образца бензойной кислоты марки К-2 в области 5–350 К, в результате которых установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют получать величины теплоемкости с погрешностью не более $\pm 5\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ от 15 до 50 К и 0.2% в интервале температур 50–350 К.

Температурный шаг измерений варьировали от 1 К при самых низких температурах (7–15 К) до 4 К при самых высоких (300–350 К). Навеска вещества для измерений составляла 1.77384 г, молярная масса была принята равной 699.3558 г/моль [26].

Измерение высокотемпературной теплоемкости образца проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH в атмосфере газообразного аргона марки 5.5 (99.999 об. %) со скоростью 10 град/мин. По результатам поверки прибора по теплоемкости сапфира, использованного в качестве вещества сравнения, погрешность измерений в основном не превышала 1.0% [27]. Максимальную погрешность от 1.4 до 3.0% наблюдали при температурах >1300 К (начало светимости образца). Масса навески образца для измерений составляла 81.51 мг. Массу образца подбирали таким образом, чтобы на начальном участке нагрева (до 400°C) величины сигналов ДСК (в мкВ) для сапфира и образца совпадали между собой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение станната лютетия, как и других станнатов состава $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, методом твердофазного синтеза требует длительного (до 300 ч) выдерживания смеси оксидов при высоких температурах (1200°C [23] и выше [12, 14, 16, 19, 28, 29]). Для получения станната лютетия исходную смесь оксидов необходимо ступенчато нагревать до 1773 К, в отличие от станнатов подгруппы церия [19, 20], для которых однофазные образцы со структурой пирохлора можно получить прокаливанием исходной смеси оксидов при 1673 К в течение 4 ч. При синтезе станната лютетия обнаружено, что после отжига при 1673 К остается незначительное количество оксида олова SnO_2 .

На микрофотографии полученного станната лютетия (рис. 1) видно, что поликристаллический

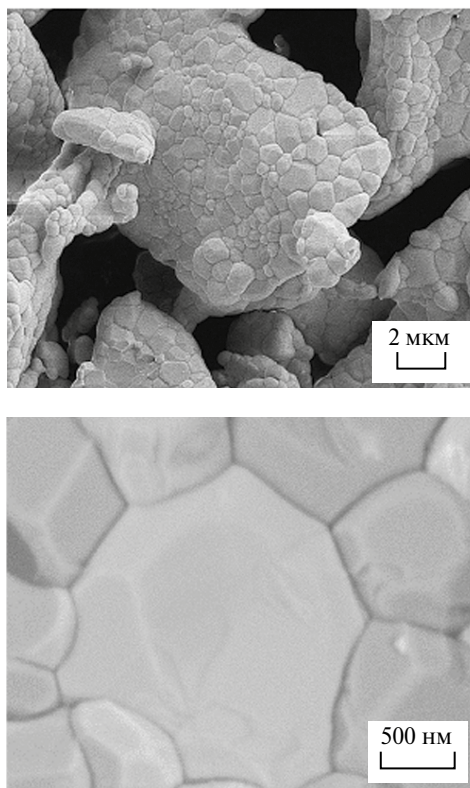


Рис. 1. Микрофотографии станната лютеция после отжига при 1773 К.

Таблица 1. Кристаллографические параметры $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Метод синтеза	a , Å	V , Å ³	Ссылка
Твердофазный	10.294(1)	1090.8(1)	Настоящая работа
Твердофазный	10.2917(2)	1090.08	[12]
Твердофазный	10.2922(4)	1090.25(4)	[23]
Твердофазный	10.292(3)	1090.18	[29]
Твердофазный	10.294(4)	1090.8	[30]
Гидротермальный	10.3005(9)	1092.74	[31]

образец представляет собой совокупность ограниченных частиц округлой формы, связанных в агломераты. Размер частиц в агломератах варьирует от 200 нм до 2 мкм.

Параметры кристаллической решетки однофазного образца $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (рис. 2) рассчитаны методом полнопрофильного анализа. Полученные значения параметра a и объема элементарной ячейки (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, $a = 10.294(1)$ Å, $V = 1090.8(1)$ Å³) хорошо согласуются с литературными данными [12, 23, 29–31] (табл. 1).

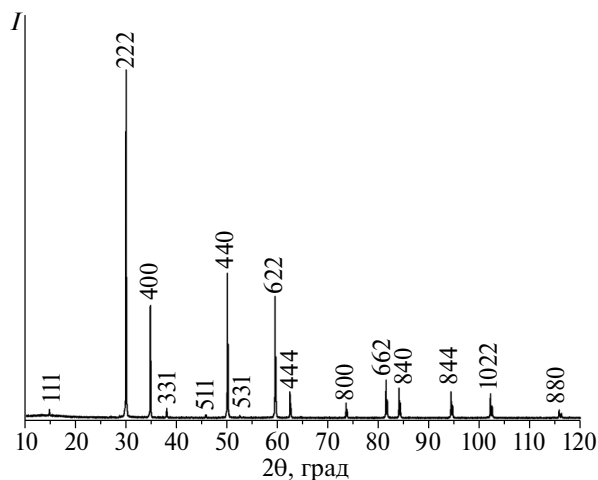


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Результаты элементного анализа образца $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, выполненного методом EDX (рис. 3), показывают отсутствие посторонних элементов в составе соединения. Среднее соотношение Lu : Sn, вычисленное на основании семи измерений, близко к 1 : 1 ((50.3 ± 3.0) : (49.7 ± 3.0 ат. %)).

Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, определенные в 119 экспериментальных точках методом адиабатической калориметрии в области 7.99–352.93 К, представлены в табл. S1. Температурная зависимость теплоемкости не имеет выраженных аномалий, свидетельствующих о структурных превращениях (рис. 4).

Теплоемкость станната лютеция изучена в области высоких температур (311–1871 К) и описана уравнением Майера–Келли:

$$C_p \text{ (Дж/(К моль))} = 270.17 + 0.02720272 T - 6462817.9 T^{-2} \quad (R^2 = 0.9988). \quad (1)$$

Согласование значений теплоемкости, полученных в настоящей работе методами адиабатической калориметрии и ДСК, наблюдается в области 350–352 К.

Полученные в настоящей работе значения высокотемпературной теплоемкости станната лютеция существенно отличаются от опубликованных ранее [23]. Зависимость $C_p(T)$ в работе [23] имеет другой наклон и пересекает полученную в настоящей работе кривую теплоемкости (рис. 4). При этом полученные в настоящей работе значения теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ хорошо согласуются со значениями, полученными при расчете $C_p(T)$ как суммы теплоемкостей исходных оксидов [32, 33] по правилу Неймана–Коппа [34].

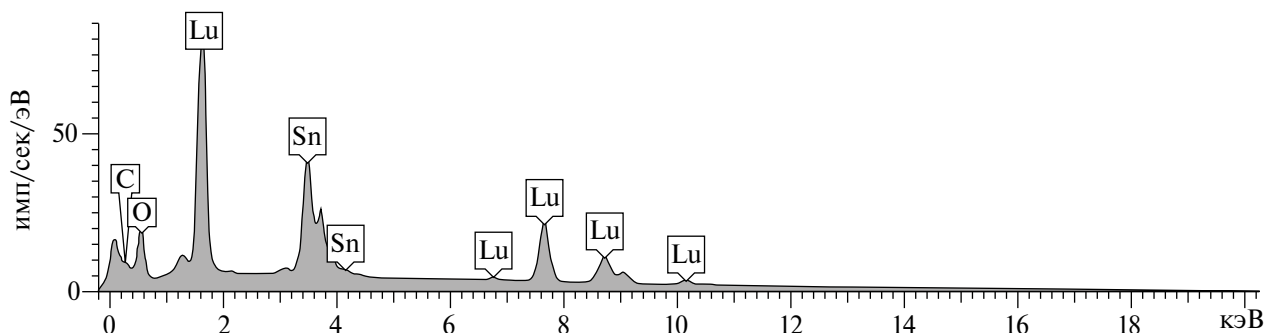


Рис. 3. Спектр EDX станната лютеция.

Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале температур 7.99–1871 К были сглажены единым уравнением с помощью аппроксимирующей функции программы CrFit (2), описанной в работах [35, 36]:

$$C_p = \sum_{i=1}^k \alpha_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad (2)$$

где $C_{En}(T) = 3R x^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}$ и $x = \frac{\theta}{T}$.

Коэффициенты уравнения (2) приведены в табл. 2.

Экстраполяцию данных к абсолютному нулю проводили с помощью полинома нечетной степени:

$$C_p = 3.262 \times 10^{-2} T + 8.017 \times 10^{-4} T^3 - 4.633 \times 10^{-7} T^5. \quad (3)$$

При сопоставлении теплоемкости диамагнитного $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и парамагнитного $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [37] в области температур >100 К на рис. 4 видно, что кривая теп-

лоемкости станната лютеция лежит выше кривой теплоемкости станната гадолиния, хотя теплоемкость станната лютеция вследствие лантаноидного сжатия должна иметь наименьшее значение среди всех станнатов РЗЭ. Аналогичная ситуация наблюдается в работах [38, 39], где значения $C_p(T)$ для $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, изоструктурного станнату лютеция, больше значений теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Авторы [39] связывают такое поведение с ангармоническими эффектами, которые существенны в пироклорах РЗЭ и варьируют в зависимости от деталей фононных взаимодействий.

Программа Crfit была также использована для расчетов стандартных термодинамических функций станната лютеция: энтропии $S^\circ(T)$, изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, которые представлены в табл. 3. Эти термодинамические функции могут быть использованы для оценки термодинамической стабильности на

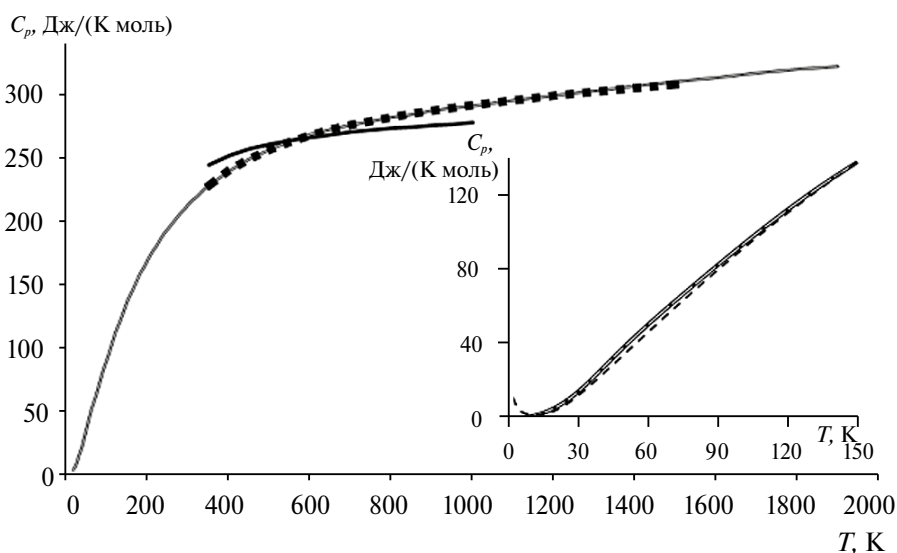


Рис. 4. Теплоемкость станната лютеция: серая линия — кривая, полученная в настоящей работе; черные квадраты — значения, полученные сложением теплоемкостей исходных оксидов (правило Неймана–Коппа); черная линия — значения [23]. Штриховая линия на вкладке — теплоемкость станната гадолиния.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующего полинома (2), описывающего теплоемкость $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале температур 8–1871 К

i	α	θ
1	2.728359	7092.814
2	2.971235	1316.597
3	5.281887	524.1178
4	3.030745	197.988
5	0.567547	108.4985
6	0.198019	47.65379
7	0.0169	21.95159
8	0.00167	2.88667

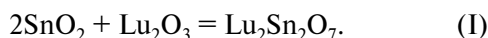
основании знака энергии Гиббса реакций синтеза, реакций взаимодействия и распада (разложения).

Для расчета энергии Гиббса образования $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из простых веществ необходимо определить $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$. В литературе приведены экспериментально определенные энтальпии образования станнатов $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$ и Yb) из оксидов $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}$ и рассчитанные на их основе энтальпии образования из простых веществ [40] при стандартных условиях. *Ab initio* модельные величины по энтальпиям образования станнатов РЗЭ со структурой пирохлора [41] неудовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Поскольку экспериментальные данные имеются не для всех станнатов, для получения недостающего значения для станната лютеция мы аппроксимировали данные [40] в виде зависимости (4):

$$\Delta_f H^\circ_{\text{ox}} = -1652.8 + 3528.52R_i - 1919.04R_i^2 (R^2 = 0.9634), \quad (4)$$

где R_i — ионный радиус лантаноида по Шеннону (КЧ = 8) [42].

Для оценки величины $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ была проведена экстраполяция уравнения (4) и для $R(\text{Lu}^{3+}) = 0.977 \text{ \AA}$ получено значение $-36.7 \pm 0.6 \text{ кДж/моль}$ для реакции (I):



Для расчета $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ из простых веществ использовали уравнение:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = \Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) + 2\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3) \quad (5)$$

и получили значение $-3075.3 \pm 8.4 \text{ кДж/моль}$. В этих вычислениях использовали величины $\Delta_f H^\circ(\text{SnO}_2) = -580.781 \pm 3.347 \text{ кДж/моль}$ [43] и $\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3) = -1877.0 \pm 7.7 \text{ кДж/моль}$ [44].

Полученное в настоящей работе значение энтропии станната лютеция ($S^\circ(298.15 \text{ K}) = 229.8 \text{ Дж/(К моль)}$), а также значения энтропии для Lu ($51.170 \text{ Дж/(К моль)}$), Sn ($51.542 \text{ Дж/(К моль)}$) и O_2 ($205.036 \text{ Дж/(К моль)}$) [43] были использованы для расчета стандартной энтропии образования из простых веществ $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K}) = -693.3 \pm 1.6 \text{ Дж/(К моль)}$. Величина энергии Гиббса образования станната лютеция из простых веществ при стандартных условиях равна $-2868.6 \pm 8.6 \text{ кДж/моль}$.

Для оценки направления реакции (I) в заданном температурном диапазоне необходимо рассчитать разность энергий Гиббса образования продуктов реакции и исходных веществ. Для реакции (I) образования станната лютеция из простых оксидов это можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(T) &= \Delta_r G^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T) - \\ &= [\Delta_f G^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3, T) + 2\Delta_f G^\circ(\text{SnO}_2, T)] = \\ &= [\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T) + \sum \Delta_f H^\circ(T - 298)] - \\ &- T \{ \Delta_f S^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, 298) + [\Delta S^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T - 298) - \\ &- 2\Delta S^\circ(\text{SnO}_2, T - 298) - \Delta S^\circ(\text{Lu}_2\text{O}_3, T - 298)] \}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}$ — энтальпия образования из оксидов, $\sum \Delta_f H^\circ$ — разность изменения энтальпии, $\Delta_f S^\circ$ — энтропия образования при 298 К, ΔS° — изменение энтропии от 298 К до T .

Установлено, что величина энергии Гиббса образования станната лютеция из оксидов $\Delta_f G^\circ_{\text{ox}}(298.15)$ изменяется от -41.5 до -66.6 кДж/моль в диапазоне температур 298–1900 К (рис. 5), что свидетельствует о высокой вероятности протекания реакции (I) в области высоких температур. Полученные в работе термодинамические величины обобщены в табл. 4.

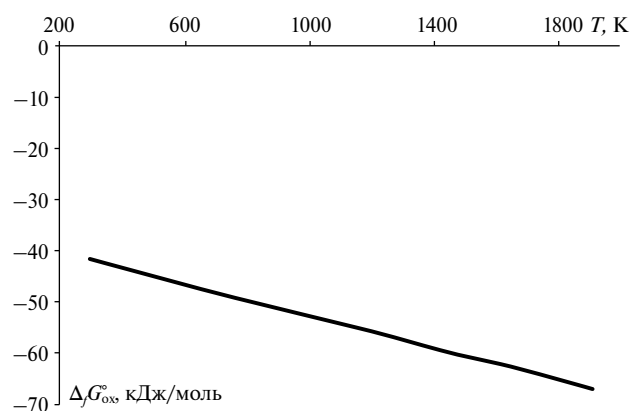


Рис. 5. Температурная зависимость энергии Гиббса образования станната лютеция из оксидов.

Таблица 3. Температурные зависимости теплоемкости и стандартных термодинамических функций станната лютеция

T, K	$C_p^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)	$S^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0),$ Дж/моль	$\Phi^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)
5	0.136	0.0243	0.105	0.00326
10	1.087	0.3800	2.941	0.08590
15	2.842	1.117	12.32	0.2955
20	5.611	2.291	33.05	0.6380
25	9.396	3.929	70.11	1.124
30	14.27	6.057	128.8	1.762
35	19.99	8.678	214.2	2.557
40	26.17	11.75	329.5	3.510
45	32.44	15.19	476.1	4.613
50	38.57	18.93	653.7	5.856
60	50.17	27.00	1098	8.699
70	61.09	35.56	1655	11.92
80	71.69	44.41	2319	15.43
90	82.12	53.46	3088	19.15
100	92.36	62.64	3961	23.04
110	102.3	71.92	4934	27.06
120	111.8	81.23	6005	31.18
130	120.9	90.54	7170	35.39
140	129.4	99.82	8421	39.66
150	137.4	109.0	9756	43.98
160	144.8	118.1	11170	48.31
170	151.8	127.1	12650	52.70
180	158.3	136.0	14200	57.09
190	164.4	144.7	15810	61.49
200	170.1	153.3	17490	65.83
210	175.5	161.7	19220	70.18
220	180.6	170.0	21000	74.53
230	185.4	178.1	22830	78.86
240	190.0	186.1	24700	83.19
250	194.3	194.0	26620	87.47
260	198.4	201.7	28590	91.70
270	202.4	209.2	30590	95.92

T, K	$C_p^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)	$S^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0),$ Дж/моль	$\Phi^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)
280	206.1	216.6	32640	100.1
290	209.7	223.9	34710	104.3
298.15	212.4	229.8	36430	107.6
300	213.1	231.1	36830	108.3
310	216.3	238.1	38970	112.4
320	219.4	245.1	41150	116.5
330	222.4	251.9	43360	120.5
340	225.2	258.5	45600	124.4
350	227.9	265.1	47870	128.3
400	239.7	296.3	59570	147.4
450	249.1	325.1	71800	165.6
500	256.8	351.8	84450	182.9
550	262.9	376.6	97450	199.4
600	268.0	399.7	110700	215.2
650	272.3	421.3	124200	230.2
700	275.9	441.6	137900	244.6
750	279.0	460.8	151800	258.4
800	281.8	478.8	165800	271.6
850	284.4	496.0	180000	284.2
900	286.7	512.3	194300	296.4
950	288.9	527.9	208700	308.2
1000	291.0	542.8	223200	319.6
1100	295.1	570.7	252500	341.1
1200	299.0	596.5	282200	361.4
1300	302.7	620.6	312300	380.4
1400	306.4	643.2	342700	398.4
1500	309.9	664.4	373500	415.4
1600	313.3	684.6	404700	431.6
1700	316.5	703.6	436200	447.1
1800	319.5	721.8	468000	461.8
1900	322.4	739.2	500100	476.0

Таблица 4. Термодинамические функции станната лютеция

Функция	Значение
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-3075.3 ± 8.4
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	212.4 ± 0.5
$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	229.8 ± 0.5
$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	36.43 ± 0.07
$\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	-693.3 ± 1.6
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-2868.7 ± 8.6
$\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$-36.7 \pm 0.6^*$
$\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-41.6

* Значение получено путем построения зависимости величин $\Delta_f H_{\text{ox}}^\circ$ [40] от ионного радиуса РЗЭ и экстраполяции к радиусу Лютеция.

Термическое расширение

Термическое расширение станната лютеция изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции. Дифрактограммы получены при восьми температурах в интервале 298–1273 К. Температурное изменение параметра a и объема кубической ячейки (табл. 1) описывается линейными зависимостями:

$$a(\text{\AA}) = 10.26 + 9.25 \times 10^{-5} T (R^2 = 0.9998), \quad (7)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 1081.2 + 0.0296 T (R^2 = 0.9999). \quad (8)$$

Коэффициент линейного термического расширения (КТР), рассчитанный по уравнению (9), является постоянным во всем изученном интервале температур:

$$\alpha_{298} (\text{K}^{-1}) = 1/a(298 \text{ K}) da(T)/dT = 8.97 \times 10^{-6}. \quad (9)$$

Коэффициенты термического расширения для других станнатов РЗЭ были экспериментально определены ранее методом высокотемпературной дилатометрии. В работе [45] представлена линейная зависимость КТР $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Yb}$) от ионного радиуса РЗЭ. Путем экстраполирования этой зависимости к ионному радиусу лютеция ($R(\text{Lu}^{3+}) = 0.977 \text{\AA}$) получили для $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ значение $\alpha = 9.3 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В работе [46] продолжены исследования КТР станнатов, изученных в работе [45]. В исследовании приведены данные теоретического расчета КТР с применением метода теории функционала плотности. Вид модельной температурной зависимости $\alpha(T)$ существенно отличается от линейного. Для всех изученных станнатов величины КТР в интервале температур 300–1600 К, полученные теоретическим расчетом, ниже таковых, полученных экспериментально методом дилатометрии.

Таким образом, полученное нами значение $\alpha = 8.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ хорошо согласуется с величинами коэффициентов термического расширения, полученными другими методами для станнатов подгруппы иттрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурная зависимость теплоемкости станната лютеция со структурой пироклора в диапазоне температур 0–1871 К определена путем согласования данных, полученных методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. На основе сглаженных значений теплоемкости рассчитаны энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. Исходя из литературных и полученных в настоящей работе данных оценена энергия Гиббса образования станната лютеция из простых веществ ($\Delta_f G^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$) и составляющих его оксидов ($\Delta_f G_{\text{ox}}^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$) и проведена оценка термодинамической устойчивости станната лютеция в широком интервале температур. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определены параметр a и объем кубической элементарной ячейки в интервале температур 300–1273 К, а также коэффициент линейного термического расширения $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080068>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pruneda J.M., Artacho E.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 085107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085107>
2. *Boujnah M., Chavira E.* // Optic. Mater. 2020. V. 110. P. 110499.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110499>
3. *Pirzada M., Grimes R.W., Minervini L. et al.* // Solid State Ionics. 2001. V. 140. P. 201.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00836-5)

4. Lang M., Zhang F., Zhang J. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2010. V. 268. P. 2951.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.016>
5. Wang J., Xu F., Wheatley R.J. et al. // Mater. Des. 2015. V. 85. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.022>
6. Vassen R., Cao X., Tietz F. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
7. Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W. // Scripta Mater. 2013. V. 68 P. 727.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.010>
8. Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2633.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.030>
9. Wang Y., Gao Bo, Wang Q. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 15405.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05104-5>
10. Ashcroft A.T., Cheetham A.K., Green M.L.H. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. P. 1667.
<https://doi.org/10.1039/C39890001667>
11. Srivastava A.M. // Opt. Mater. 2009. V. 31. P. 881.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.021>
12. Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J. // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 58.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277>
13. Brisse F., Knop O. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 6. P. 859.
<https://doi.org/10.1139/v68-148>
14. Vandenborre M.T., Husson E., Chatry J.P., Michel D. // J. Raman Spectrosc. 1983. V. 14. № 2. P. 63.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250140202>
15. Chen Z.J., Xiao H.Y., Zu X.T. et al. // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 42 P. 653.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.09.01>
16. Whinfrey C., Eckar O., Tauber A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 2695.
<https://doi.org/10.1021/ja01496a010>
17. Kong L., Karatchevtseva I., Blackford M.G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 9. P. 2994.
<https://doi.org/10.1111/jace.12409>
18. Zhang F., Chen M., Zhang Sh. et al. // CALPHAD. 2021. V. 72. P. 102248.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102248>
19. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 102.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010145>
20. Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 60. № 12. С. 1668.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2012020X>
21. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1615.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100543>
22. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
23. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 513.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17050050>
24. Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибаккин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
25. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
26. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
27. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // J. Res. NBS. 1982. V. 87. № 2. P. 159.
<http://doi.org/10.6028/jres.087.012>
28. Merkushev A.O., Aung T., Mo Z.E. // Glass Ceram. 2011. V. 67. № 11–12. P. 347.
<https://doi.org/10.1007/s10717-011-9295-y>
29. Whinfrey C.G., Tauber A. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 3. P. 755.
30. Lobenstein H.M., Zilber R., Zmora H. // Phys. Lett. 1970. V. 33A. P. 453.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(70\)90604-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90604-3)
31. Powell M., Sanjeewa L.D., McMillen C.D. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 4920.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01889>
32. Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. // Геохимия. 2004. № 10. С. 1096.
33. Zhang Y., Jung In-Ho. // CALPHAD. 2017. V. 58. P. 169.
<http://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
34. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
35. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // CALPHAD. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
36. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
37. Печковская К.И., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 476.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22040158>
38. Bissengaliyeva M.R., Knyazev A.V., Bespyatov M.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 165. P. 106646.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106646>
39. Saha S., Singh S., Dkhil B. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 214102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.214102>
40. Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343.
<https://doi.org/10.1021/jp055266c>
41. Kowalski P.M. // Scripta Mater. 2020. V. 189 P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.048>
42. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

43. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: 1965–1982.
44. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <http://doi.org/10.1063/1.4825256>
45. Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W. // Scripta Mater. 2013. V. 69. P. 401. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.030>
46. Zhixue Q., Chunlei W., Wei P. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 2939. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.057>

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LUTETIUM STANNATE $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ IN THE TEMPERATURE RANGE 0–1871 K

M. A. Ryumin^{a,*}, A. V. Tyurin^a, A. V. Khoroshilov^a, G. E. Nikiforova^a, K. S. Gavrichev^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ryumin@igic.ras.ru

Lutetium stannate with a pyrochlore structure was synthesized using solid state reaction route. The heat capacity of the polycrystalline $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ in the temperature range 7.99–1871 K was measured by adiabatic and differential scanning calorimetry methods. Entropy, enthalpy change, and derived Gibbs energy were calculated from the smoothed heat capacity data. The Gibbs free energy of Lutetium stannate from simple substances was estimated, using the $\Delta_f S^\circ(T)$ values obtained in this work and the $\Delta_f H^\circ(T)$ values from the literature. The temperature dependence of the cubic crystal lattice parameter and the value of the coefficient of thermal expansion in the temperature range 300–1273 K were determined by high-temperature X-ray diffraction.

Keywords: stannates, lutetium, heat capacity, thermal expansion