

03.04.19

Высокотемпературная теплоемкость твердых растворов $Zn_2V_2O_7$ — $Cu_2V_2O_7$

© Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, Н.А. Галиахметова, В.М. Денисов, Е.О. Голубева

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2018 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на теплоемкость синтезированных ванадатов $Zn_2V_2O_7$, $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ и $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$. На зависимостях $C_p = f(T)$ установлено наличие экстремумов. Определены термодинамические свойства $Zn_2V_2O_7$.

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 годы (проект 4.8083.2017/БЧ „Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнородных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы“).

DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46112.006

1. Введение

В течение длительного времени наблюдается интерес исследователей к пированадатам меди [1–3] и цинка [4,5]. Связано это с их необычными свойствами: близкими к нулевому коэффициентами объемного расширения [5,6] и наличием у них нескольких полиморфных модификаций [2–4,7]. Можно предположить, что с этим связано и внимание и к твердым растворам на их основе $Cu_{2-x}Zn_xV_2O_7$. Для них имеются сведения о структуре [8], фазовых соотношениях в интервале температур от комнатной до температуры плавления [9], магнитных свойствах при низких температурах [10–12]. Несмотря на такое к ним внимание, многие их свойства не исследованы. В первую очередь это касается теплофизических свойств, которые для них очень немногочисленны. Так, например, для оксидных соединений системы ZnO — V_2O_5 имеются экспериментальные результаты по молярной теплоемкости C_p для $Zn_3(VO_4)_2$ при 298 К [13] и $Zn_2V_2O_7$ при низких температурах 2–300 К [12]. Для соединений $Zn(VO_3)_2$ и $Zn_2V_2O_7$ значения C_p (298 К) рассчитаны методом Матвеева [13]. Имеются сведения об энтальпии образования $Cu_2V_2O_7$ и $Zn_2V_2O_7$ [13], низкотемпературной $Cu_{2-x}Zn_xV_2O_7$ ($x = 0.0, 0.2, 0.3, 2.0$) [12] и высокотемпературной теплоемкости $Cu_2V_2O_7$ [7].

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости $Zn_2V_2O_7$ и твердых растворов $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$, $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$.

2. Эксперимент

Соединение $Zn_2V_2O_7$ получено сплавлением исходной стехиометрической смеси ZnO и V_2O_5 (ос.ч) подобно [14]. Твердые растворы получали твердофазным синтезом из предварительно прокаленных ZnO , V_2O_5 и

CuO (99.9995, Alfa Aesar) обжигом на воздухе последовательно при температурах 833 К (60 h), 873 К (20 h), 873 К (40 h), 923 К (100 h), 973 К (20 h), 1023 К (70 h) и 1043 К (25 h). Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов образцы через каждые 10 h перетирались и снова прессовались в таблетки. Контроль фазового состава синтезированных образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа подобно [7] на дифрактометре X'Pert Pro PANalytical (Нидерланды) в $CuK\alpha$ -излучении.

Измерения теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов подобна описанной в [15]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc, США).

3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы полученных образцов $Zn_2V_2O_7$, $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ и $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$ представлены на рис. 1. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [16]. Синтезированный $Zn_2V_2O_7$ имел следующие параметры элементарной ячейки: пространственная группа $C2/c$; $a = 7.4344(1) \text{ \AA}$, $b = 8.3251(1) \text{ \AA}$, $c = 10.0953(1) \text{ \AA}$, $\beta = 111.349(5)^\circ$, $V = 581.96(1) \text{ \AA}^3$. Эти результаты хорошо согласуются с данными [14] ($a = 7.429(5) \text{ \AA}$, $b = 8.340(3) \text{ \AA}$, $c = 10.098(3) \text{ \AA}$, $\beta = 111.37(5)^\circ$) и [17] ($a = 7.4301(4) \text{ \AA}$, $b = 8.3238(1) \text{ \AA}$, $c = 10.0928(3) \text{ \AA}$). Полученные нами значения для твердых растворов в сравнении с данными [8] приведены в табл. 1. Из нее следует, что они близки между собой.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$, $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$

Параметры	$(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$		$(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$	
	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Пр. гр.	7.495(2)	7.4910(1)	7.565(2)	7.5545(1)
<i>a</i> , Å	8.253(1)	8.2564(1)	8.201(2)	8.1871(1)
<i>b</i> , Å	10.113(2)	10.1127(1)	10.119(4)	10.1059(1)
<i>c</i> , Å	111.35(2)	111.3354(6)	110.92(2)	110.9277(6)
β , deg	582.62(2)	582.59(1)	586.40(2)	583.83(1)
<i>V</i> , Å ³	[8]	Наст. работа	[8]	Наст. работа
Лит. ссылка				

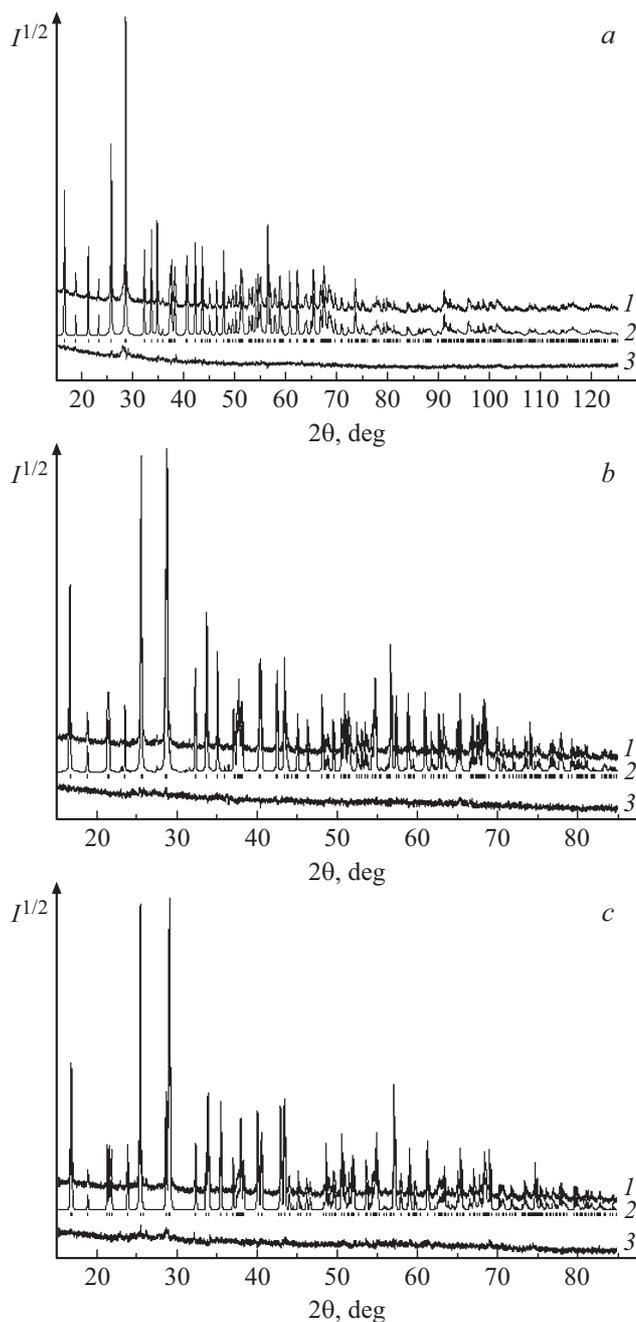


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $Zn_2V_2O_7$ (a), $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ (b) и $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$ (c); штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

По данным [9], в системе $Zn_2V_2O_7-Cu_2V_2O_7$ не происходит образования новых промежуточных соединений, а фазовые соотношения определяются структурными превращениями в твердых растворах на основе кристаллических структур различных модификаций $Zn_2V_2O_7$ и $Cu_2V_2O_7$. Согласно [6], при комнатной температуре при содержании от 2.5 до 30 mol.% $Cu_2V_2O_7$ реализуется структура $\alpha-Zn_2V_2O_7$, тогда как область гомогенности твердого раствора на основе $\beta-Cu_2V_2O_7$ простирается от 35 до 92.5 mol.% $Cu_2V_2O_7$. Отметим, что разрыв смесимости $\alpha-Zn_2V_2O_7$ и $\beta-Cu_2V_2O_7$ наблюдается при содержании 32 ± 2 mol.% $Cu_2V_2O_7$. Твердый раствор, содержащий 2.5 mol.% $Zn_2V_2O_7$, кристаллизуется в структуре $\alpha-Cu_2V_2O_7$. На основании изложенного выше, а также проведенного нами рентгенофазового анализа, можно заключить, что полученные нами образцы $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ и $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$ представляют собой твердые растворы.

Можно отметить, что все синтезированные нами ванадаты при комнатной температуре имеют пр. гр. *C2/c* ($Cu_2V_2O_7$ при низких температурах характеризуется пр. гр. *Fdd2* [8]), а параметры элементарной ячейки в системе $Zn_2V_2O_7-Cu_2V_2O_7$ при увеличении содержания второго компонента изменяются следующим образом: *a* и *V* — увеличиваются; *b* и β — уменьшаются, *c* — меняется сложным образом. Подобная тенденция изменения параметров элементарной ячейки в данной системе отмечена и при температурах 823 и 903 К [9].

Влияние температуры на молярную теплоемкость $Zn_2V_2O_7$ показано на рис. 2. Видно, что на зависимости $C_p = f(T)$ имеется четкий экстремум, максимальное значение которого наблюдается при температуре $T_{max} = 840.8$ К. На кривых нагревания и охлаждения $Zn_2V_2O_7$, полученных методом дифференциального термического анализа, нами установлено наличие обратимого эффекта, температура которого совпадает с максимумом на $C_p = f(T)$. Согласно [4,13,18], в области этой температуры наблюдается полиморфное превращение $\alpha-Zn_2V_2O_7 \rightarrow \beta-Zn_2V_2O_7$. По данным разных авторов температура этого превращения равна: 888 К [14], 863 ± 5 К [4], 893 К [18,19].

Существует мнение, что пированадат цинка претерпевает фазовый переход I рода при 893 К [9]. Наблюдаемый пик теплоемкости $Zn_2V_2O_7$ на кривой $C_p = f(T)$

Таблица 2. Термодинамические функции $Zn_2V_2O_7$

T, K	$C_p,$ $J/(mol \cdot K)$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 K),$ kJ/mol	$S^\circ(T) - S^\circ(320 K),$ $J/(mol \cdot K)$	$\Phi^\circ(T),$ $J/(mol \cdot K)$
320	222.1	—	—	—
350	227.5	6.75	20.15	0.87
400	235.4	18.32	51.05	5.25
450	242.2	30.27	79.18	11.92
500	248.2	42.53	105.0	19.96
550	253.7	55.08	128.9	28.79
600	259.0	67.90	151.2	38.07
650	264.4	80.98	172.2	47.59
700	270.2	94.34	192.0	57.20
750	276.7	108.0	210.8	66.82
800	284.2	122.0	228.9	76.39

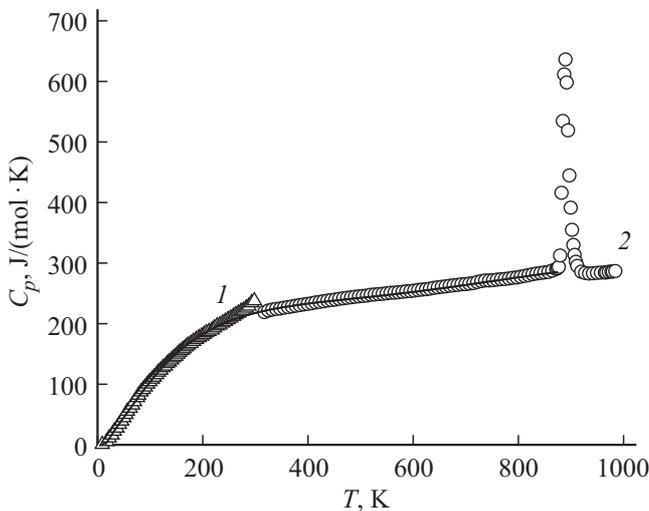


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $Zn_2V_2O_7$. 1 — [6], 2 — данные настоящей работы (точки — эксперимент, линия — аппроксимирующая кривая).

имеет скорее всего симметричную, а не λ -форму. Согласно [20], симметричная форма наблюдаемых пиков наиболее характерна для фазовых переходов первого, а не второго рода. Величина скачка ΔC_p в области этого перехода составляет $\Delta C_p(T_{max}) \sim 360 J/(mol \cdot K)$, а ширина перехода — 40 К (878–918 К). Последнее значение относительно велико, что может, по-видимому, свидетельствовать о переходе второго рода (для переходов первого рода пик теплоемкости очень узкий и его ширина менее 10 К [20]). Тем не менее, большая ширина пика может быть связана с заторможенной кинетикой перехода. Энтропия фазового перехода ΔS_{PT} равна $5.57 J/(mol \cdot K)$.

Полученные нами данные о влиянии температуры на теплоемкости $Zn_2V_2O_7$ в интервале 320–800 К могут быть описаны уравнением [21]

$$C_p = a + bT + cT^2 + fT^3, \quad (1)$$

которое лучше, чем классическое уравнение Майера–Келли

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

описывает экспериментальные данные. Для $Zn_2V_2O_7$ уравнение (1) имеет следующий вид:

$$C_p = (116.27 \pm 2.80) + (513.8 \pm 16.3) \cdot 10^{-3} T - (70.05 \pm 3.06) \cdot 10^5 T^2 - (4.00 \pm 0.19) \cdot 10^{-7} T^3. \quad (3)$$

По известным термодинамическим соотношениям с использованием уравнения (3) рассчитаны термодинамические свойства $Zn_2V_2O_7$ (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(320 K)$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(320 K)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$). Полученные результаты приведены в табл. 2.

На рис. 2 приведены так же данные [12] по теплоемкости $Zn_2V_2O_7$ при низких температурах. Видно, что в целом наши результаты и данные [12] согласуются между собой. Установлено, что в интервале температур 25–800 К эти данные могут быть описаны одним уравнением [22]

$$C_p = k_0 + k \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} = (123.38 \pm 15.70) + 26.28 \ln T - (19.18 \pm 0.98) \cdot 10^3 T^{-1} + (6.39 \pm 0.47) \cdot 10^5 T^{-2} - (70.91 \pm 0.75) \cdot 10^6 T^{-3}. \quad (4)$$

В [23] установлена корреляция между удельной теплоемкостью c_p^0 и составом оксидов системы V_2O_5 – PbO . Подобная зависимость для системы ZnO – V_2O_5 показана на рис. 3. Видно, что такая корреляция наблюдается и для этой системы. Аддитивные значения теплоемкости рассчитаны по уравнению Неймана–Коппа [24]

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

где $c_{p298}^0(j)$ — удельная теплоемкость сложного оксидного соединения, $c_{p298}^0(i)$ — удельная теплоемкость

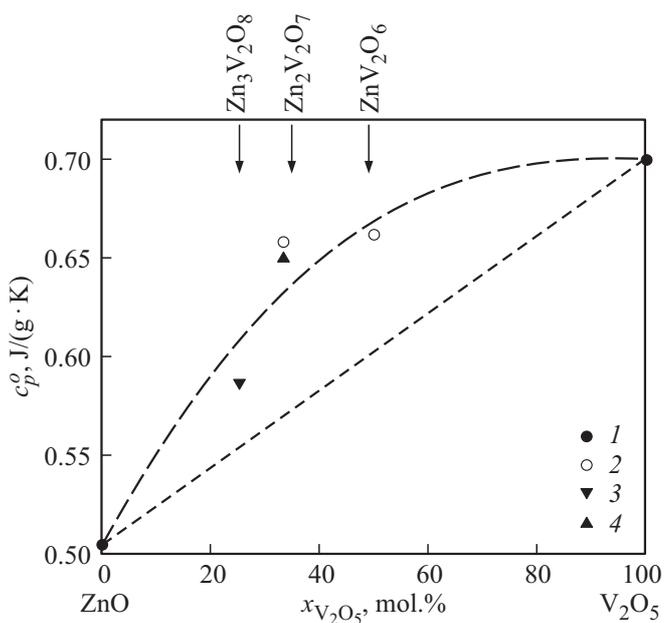


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости от состава системы ZnO–V₂O₅: 1 — [24], 2 — оценочные значения [13], 3 — экспериментальные данные [13], 4 — наши данные.

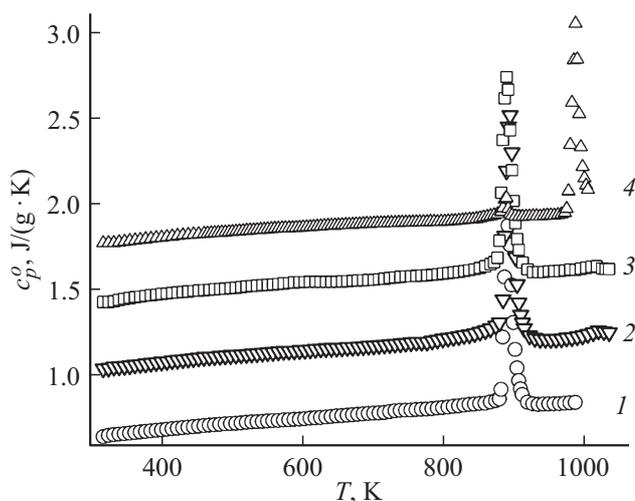


Рис. 4. Влияние температуры на удельную теплоемкость $Zn_2V_2O_7$ (1), $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ (2), $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$ (3), $Cu_2V_2O_7$ (4) [7]. Значения теплоемкости смещены относительно друг друга на $+0.4 J/(g \cdot K)$.

i -го простого оксида, m_i — мольная доля соответствующего простого оксида.

На рис. 4 показано влияние температуры на удельную теплоемкость ванадатов системы $Zn_2V_2O_7-Cu_2V_2O_7$. Для того, чтобы не учитывать различие масс, данные по теплоемкости приведены в $J/(g \cdot K)$. Кроме того, учитывая, что для исследованных ванадатов получены близкие значения c_p^0 , на рис. 4 кривые смещены относительно друг друга на $+0.4 J/(g \cdot K)$. Можно отметить,

что для $Cu_2V_2O_7$ наблюдается два экстремума на кривой $c_p^0 = f(T)$ при 888.6 и 986.1 К (для первого Δc_p^0 гораздо меньше второго). Для $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ первый пик увеличивается, а второй — исчезает. Температура этого экстремума близка к таковой для перехода твердого раствора на основе $\alpha-Zn_2V_2O_7$ к твердому раствору на основе $\beta-Zn_2V_2O_7$ [9] и равна 893.6 К. Для $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$ температура экстремума совпадает со значением для первого максимума Δc_p^0 пированадата меди (888.6 К). Можно предположить, что установленные закономерности изменения теплоемкости от температуры и состава связаны с особенностями структуры ванадатов системы $Zn_2V_2O_7-Cu_2V_2O_7$.

4. Выводы

Синтезированы $Zn_2V_2O_7$ и твердые растворы $(Cu_{0.56}Zn_{1.44})V_2O_7$ и $(Cu_{1.0}Zn_{1.0})V_2O_7$. Исследовано влияние температуры на их теплоемкость. Установлено, что зависимости $c_p^0 = f(T)$ коррелируют с особенностями структуры системы $Zn_2V_2O_7-Cu_2V_2O_7$.

Список литературы

- [1] Z. He, Y. Ueda. *Crest. Growth. Design.* **8**, 2223 (2008).
- [2] Б.В. Слободин, Л.Л. Сурат, Р.Ф. Самигуллина. *ЖНХ* **54**, 5, 857 (2009).
- [3] Б.В. Слободин, Р.Ф. Самигуллина. *Неорган. материалы* **46**, 2, 236 (2010).
- [4] M. Kurzawa, I. Rychlowska-Himmel, M. Bosacka, A. Blonska-Tabero. *J. Therm. Anal. Cal.* **64**, 1113 (2001).
- [5] Т.И. Красненко, Н.И. Журавлев, Л.А. Переляева. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **76**, 3, 421 (2012).
- [6] А.Н. Чванова, М.В. Ротермель, Т.И. Красненко, О.В. Сивцова, В.В. Викторов. *Вест. ЮУрГУ* **19**, 114 (2007).
- [7] Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, Н.А. Галихметова. *ФТТ* **59**, 6, 1243 (2017).
- [8] M. Schindler, F.C. Hawthorne. *J. Solid State Chem.* **146**, 271 (1999).
- [9] Т.И. Красненко, М.В. Ротермель, С.А. Петрова, Р.Г. Захаров, О.В. Сивцова, А.Н. Чванова. *ЖНХ* **53**, 10, 1755 (2008).
- [10] J. Pommer, V. Kataev, K.-Y. Choi, P. Lemmens, A. Ionescu, Yu. Pashkevich, A. Freimuth, G. Güntherodt. *Phys. Rev. B* **67**, 214410-1 (2003).
- [11] V. Kataev, J. Pommer, K.-Y. Choi, P. Lemmens, A. Ionescu, Yu. Pashkevich, K. Lamonova, A. Freimuth, G. Güntherodt. *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 933 (2004).
- [12] S.N. Bhatia, N. Mohapatra, R. Nirmala, S.K. Malik. *Pramana-J. Phys.* **74**, 5, 833 (2010).
- [13] А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. *Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства.* Наука, М. (1988). 272 с.
- [14] R. Copal, C. Calvo. *Canad. J. Chem.* **51**, 1004 (1973).
- [15] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).

- [16] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [17] Y.Q. Chen, L. Li, Q. Ren, H.T. Zhu, J.K. Liang, J. Luo, J.B. Li, G.H. Rao. *Chin. Phys. B.* **20**, 7, 07602-1 (2011).
- [18] В.А. Макаров, А.А. Фотиев, Л.Н. Серебрякова. *ЖНХ* **16**, 10, 2849 (1971).
- [19] Т.И. Красненко, Л.В. Золотухина, Л.В. Адрианова. *ЖНХ* **45**, 3, 385 (2000).
- [20] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле.* Физматлит, М.(2007). 856 с.
- [21] Р. Рид. Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей.* Химия, Л. (1982). 592 с.
- [22] P. Richter, G. Fiquet. *J. Geophys. Res.* **96**, B1, 445 (1991).
- [23] Л.Т. Денисова, А.Д. Изотов, Л.А. Иртюго, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов, В.В. Белецкий. *ДАН* **467**, 5, 551 (2016).
- [24] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejč, P. Abrman. *Thermochim. Acta* **395**, 27 (2003).

Редактор Ю.Э. Китаев