РАЗДЕЛ V. ХИМИЯ

Кудашова Н.Г., Иртюго Л.А., Чумилина Л.Г., Голубева Е.О.

Теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Er, Tm}$)Сибирский федеральный университет
(Россия, Красноярск)

doi: 10.18411/sr-10-12-2018-23

idsp: sciencerussia-10-12-2018-23

Аннотация

Методом твердофазного синтеза получены соединения $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{ErInGe}_2\text{O}_7$, $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$. Методом РФА получены параметры решетки синтезированных соединений. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована высокотемпературная теплоемкость полученных соединений (313–1073 К). По экспериментальным зависимостям теплоемкостей рассчитаны термодинамические функции оксидных соединений: изменение энтальпии и энтропии.

Ключевые слова: теплоемкость, германаты РЗМ, термодинамические функции.

Внимание исследователей к соединениям редкоземельных металлов (РЗМ) с общей формулой $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (R - РЗМ) обусловлено возможностями их практического применения в различных областях науки и техники [1]. На сегодняшний день множество научных работ посвящено физическим свойствам сложных оксидных соединений на основе оксида германия, например, ионной проводимости, сверхпроводимости, люминесценции, ферромагнетизму, каталитической активности [2 – 4]. При этом круг исследований их термодинамических и теплофизических характеристик узок.

В литературе представлены сведения о получении и структуре соединений $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [5] и $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [6]. Помимо структуры, изучены оптические и спектральные свойства данных соединений [7], однако данные о теплофизических свойствах единичны. Например, авторами работы [8] для $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ получены значения низкотемпературной теплоемкости в интервале температур от 0 до 10К.

Учитывая, что исходные оксиды имеют высокие температуры плавления, германаты РЗМ получали твердофазным синтезом. В качестве исходных компонентов использовали оксиды Er_2O_3 , Tm_2O_3 , In_2O_3 , GeO_2 (ос.ч).

Стехиометрические смеси оксидов тщательно перемешивали в ступке до состояния однородных порошков, спрессовывали в таблетки массой 5 г, диаметром 3 см при давлении 4 атм. Подготовленные образцы последовательно отжигали в диапазоне температур 1273 – 1473 К в тиглях из оксида бериллия. Общее время синтеза соединений составило 200ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Съемку рентгенограммы проводили с помощью дифрактометра X'PertPro MPD (PANalytical) на излучении CuK_α . Регистрацию выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале 10 – 110° 2 θ , с шагом 0,013°. Полученные рентгенограммы идентифицировали по картотеке порошковых дифракционных данных PDF-ICDD. В качестве примера на рисунке 1 приведена рентгенограмма образца $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [9].

Рисунок 1 – Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

Полученные значения параметров решетки для изучаемых соединений представлены в таблице 1, отмечена хорошая согласованность с результатами других авторов для $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Таблица 1.

Параметры решетки соединений $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{ErInGe}_2\text{O}_7$, $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	Пр. гр.	Лит. ссылка
$\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	6,7849	6,78494	12,3380	$P4_12_12$	Наст. раб. [3]
	6,7786	6,7786	12,3402	$P4_12_12$	
$\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	6,7645	6,7645	12,2930	$P4_12_12$ $P4_12_12$	Наст. раб. [1]
	6,7793	6,7793	12,2935		
$\text{ErInGe}_2\text{O}_7$	6,8069	8,8657	9,8243	C2/c	Наст. раб.
$\text{TmInGe}_2\text{O}_7$	6,8060	8,8715	9,8221	C2/c	Наст. раб.

Температурные зависимости теплоемкости соединений $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ измеряли в интервале температур 313–1073K методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Измерения проводились в платиновых тиглях с крышкой со скоростью нагрева 20 K/мин в атмосфере воздуха со скоростью подачи 20 мл/мин. В качестве образца сравнения использован синтетический сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температурные зависимости удельной теплоемкости рассчитаны с помощью программного обеспечения Proteus Analyses (NETZSCH) и приведены на рисунке 2.

В измеряемом диапазоне температур теплоемкость соединений всех исследуемых соединений закономерно увеличивается без каких-либо аномалий. Полученные зависимости $C_p=f(T)$ описываются полиномами (1 – 4) (Дж/моль·К):

$$\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7: C_p = 140,3 + 0,41T - 0,5 \cdot 10^{-3}T^2 + 2 \cdot 10^{-7}T^3; r = 0,9989 \quad (1)$$

$$\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7: C_p = 237,1 + 0,04T - 0,2 \cdot 10^{-3}T^2 + 9 \cdot 10^{-8}T^3; r = 0,9988 \quad (2)$$

$$\text{ErInGe}_2\text{O}_7: C_p = 170,7 + 0,22T - 0,2 \cdot 10^{-3}T^2 + 1 \cdot 10^{-8}T^3; r = 0,9992 \quad (3)$$

$$\text{TmInGe}_2\text{O}_7: C_p = 232,7 + 0,05T - 7 \cdot 10^{-6}T^2 - 1 \cdot 10^{-8}T^3; r = 0,9989 \quad (4)$$

Рисунок 2 – Температурные зависимости теплоемкости $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (1) и $\text{ErInGe}_2\text{O}_7$ (2), $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3), $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$ (4)

Исходя из полученных результатов видно, что значения теплоемкости для $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ имеют более высокие значения, чем для $\text{ErInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$, что является закономерным, вследствие замены тяжелого атома редкоземельного металла на более легкий атом индия.

Сравнить полученные результаты теплоемкости исследуемых соединений с данными других авторов не представлялось возможным, в связи с их отсутствием. Однако, сопоставление наших высокотемпературных результатов с имеющимися в литературе низкотемпературными значениями C_p для $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ показало их хорошую согласованность.

На рисунке 3 изображены низкотемпературная теплоемкость (кривая 1) и данные, полученные в нашей работе (кривая 2) для $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Отмечено, что температурная зависимость теплоемкости (Дж/моль·К) может быть описана классическим уравнением Майера-Келли (7) в диапазоне температур 0 – 1000 К (кривая 3).

$$C_p = 12,6 + 0,70T - 0,5 \cdot 10^{-3}T^2; r = 0,9971 \quad (7)$$

Рисунок 3 – Сопоставление низкотемпературной и высокотемпературной теплоемкости $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

С использованием соотношений (1 – 4) рассчитаны изменение энтальпии $H^0(T) - H^0(350\text{K})$ и изменение энтропии $S^0(T) - S^0(350)$, которые представлены в таблице 2 для некоторых изученных соединений.

Таблица 2.

Термодинамические свойства $Er_2Ge_2O_7$, $ErInGe_2O_7$

T, K	C_p (Дж/моль·К)	$H^0(T) - H^0(350K)$, кДж/моль	$S^0(T) - S^0(350)$, Дж/моль·К
$Er_2Ge_2O_7$			
350	234,8	-	-
550	251,7	39,1	406,9
750	264,8	84,2	499,7
950	278,8	132,7	563,6
1050	279,2	157,5	588,8
$ErInGe_2O_7$			
350	242,7	-	-
550	243,5	42,3	444,2
750	256,3	86,9	525,2
950	264,4	135,2	581,2
1050	267,8	160,2	604,1

- 1 Das, K. Study of optical absorption spectra and magnetic susceptibilities of Tm^{3+} -pyrogermanate ($Tm_2Ge_2O_7$) / K. Das, S. Jana, D. Ghosh, B.M. Mancllyn // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1998. – №16. – P. 310–320.
- 2 Wojciech, A.P. Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped lead germanate glasses for up-conversion luminescence temperature sensors / A.P. Wojciech, J. Pisarska, R.Lisiecki, W.Ryba-Romanowski // Sensors and Actuators A. – 2016. – V.252. – P.54–58.
- 3 Li, X. Long-range antiferromagnetic order in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet $Er_2Ge_2O_7$ / X. Li, M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C.Q.Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, A. M. Hallas, C. R. Wiebe // Physical review. B: 89. – 2014. – V. 75. – P. 30–40.
- 4 Lu, Y. Er^{3+} doped germanate-tellurite glass for mid-infrared 2,7 μm fiber laser material / Y. Lu, M. Cai, R. Cao, S. Qian, S. Xu, J. Zhang // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. – V. 171. – P. 73–81.
- 5 Flux growth of the rare-earth germanates / B. M. Wanklyn // Journal of materials science. – 1998. – №16. – P. 310 – 320.
- 6 Standnicka, K. Structure and absolute optical chirality of thulium pyrogermanate crystals / K. Standnicka // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – V.2. – P. 4795–4806.
- 7 Xin, W. Highly Tm^{3+} doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser / W. Xin, T. Guowu, Y. Qi, C. Xiaodong, Q. Qi, Z. Qinyuan, Y. Zhongmin // Scientific Reports. – 2016. – №6. – P. 351–361.
- 8 Hallas, A.M. Phase Competition in the Palmer-Chalker XY Pyrochlore $Er_2Pt_2O_7$ / A.M. Hallas, J. Gaudet, N.P. Butch, X. Guangyong, M. Tachibana, C.R. Wiebe, G.M. Luke, B.D. Gaulin // Physical review letters. – 2017. – V.119. – P. 187–193.
- 9 Solovyov, L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization / L.A. Solovyov // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – V.37. – P. 743–749.

Сатаева С.С., Иргалиева А.М.

Использование депрессорных присадок для улучшения низкотемпературных свойств мазута

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана
(Республика Казахстан, Уральск)

doi: 10.18411/sr-10-12-2018-24

idsp: sciencerussia-10-12-2018-24

Аннотация

В работе рассмотрены топочные мазуты Шымкентского и Атырауского НПЗ. Для улучшения физико-химических свойств мазута использованы депрессорные присадки Keroflux-3501 и POLYFLOU-64. Исследованы основные низкотемпературные свойства топочного мазута: плотность, вязкость, температура вспышки, температура