

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.63

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$

© 2019 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Ю. Ф. Каргин², Н. В. Белоусова¹,
Н. А. Галиахметова¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения,
Свободный пр-т, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*E-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2017 г.

После доработки 28.11.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

Твердофазным синтезом при последовательном обжиге на воздухе стехиометрической смеси CuO и V_2O_5 получен $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена его высокотемпературная теплоемкость. По экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства (изменение энтальпии, энтропии, приведенная энергия Гиббса). Показано, что имеется корреляция между удельной теплоемкостью и составом оксидов системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, ванадаты меди, дифференциальная сканирующая калориметрия, молярная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.1134/S0044457X19060059

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительный интерес к оксидным соединениям, образующимся в системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$, многие их свойства к настоящему времени исследованы недостаточно [1–7]. Заметим, что результаты исследования таких соединений до 2010 г. рассмотрены и обобщены в монографии [1] и обзоре [2]. Следует отметить, что имеющиеся сведения о фазовых равновесиях в системе $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ различаются между собой как видом диаграммы состояния, так и количеством образующихся соединений. Приводятся данные по образованию как четырех соединений $\text{CuO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 5 : 1$, так и пяти (помимо этих соединений еще одного $4 : 1$) [1, 2, 5, 7, 8]. Сообщается об образовании соединения $\text{Cu}_{11}\text{V}_6\text{O}_{26}$ [8, 9], которое на диаграмме состояния $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ не отмечено. Синтез подобных соединений проводят, как правило, при высоких температурах. Для термодинамического моделирования таких процессов требуются сведения, которые для соединений системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ весьма ограничены. Имеются данные об энтальпии образования CuV_2O_6 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Cu}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [1], низкотемпературной теплоемкости CuV_2O_6 [10] и $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [11], высокотемпературной теплоемкости CuV_2O_6 и $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [12].

Цель работы – синтез, исследование высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ использовали твердофазный синтез. Исходные навески CuO (Alfa Aesar (99.996%)) и V_2O_5 (ос. ч.) предварительно прокаливали на воздухе при 1173 и 773 К соответственно. Стехиометрическую смесь исходных компонентов после гомогенизации в агатовой ступке прессовали в таблетки и обжигали на воздухе последовательно при 833 (200 ч), 863 (20 ч), 923 (80 ч) и 973 К (20 ч). Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов образцы через каждые 20 ч перетирали и снова прессовали в таблетки. Контроль фазового состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) в CuK_α -излучении. Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале $2\theta = 10^\circ - 113^\circ$ с шагом 0.013° . Установлено, что при таких условиях синтеза $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ в образце имеются следы неидентифицированной фазы (рис. 1). Поэтому время синтеза при $T = 973$ К было увеличено еще

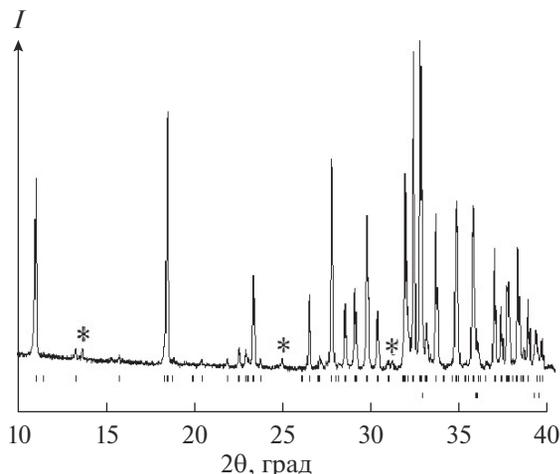


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы образца $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. Рефлексы основной фазы и CuO помечены штрихами, примесные рефлексы – звездочкой.

на 50 ч. В этом случае получен однофазный образец черного цвета. Рентгенограмма полученного $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ приведена на рис. 2. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [13]. Для полученного соединения (пр. гр. $P2_1/c$) $a = 8.3937(1)$, $b = 6.0659(1)$, $c = 16.1601(2)$ Å, $\beta = 108.0857(6)^\circ$, $V = 782.14(2)$ Å³. Эти результаты хорошо совпадают с данными [14]: $a = 8.393(2)$, $b = 6.0652(8)$, $c = 16.156(3)$ Å, $\beta = 108.09(2)^\circ$.

Теплоемкость C_p измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии в платиновых тиглях с крышкой на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия), используя держатель TG+DSC 6.226.1–72+S. Производили не менее трех измерений. Масса образцов была близка массе эталона и составляла 114 ± 3 мг. Методика измерений теплоемкости подобна описанной нами ранее [15, 16]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sisoft Sigma Plot 12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показано влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. Видно, что значения C_p с ростом температуры увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Видимо, это может свидетельствовать о том, что у $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ в интервале температур 320–1000 К нет полиморфных превращений. Полученные результаты могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли:

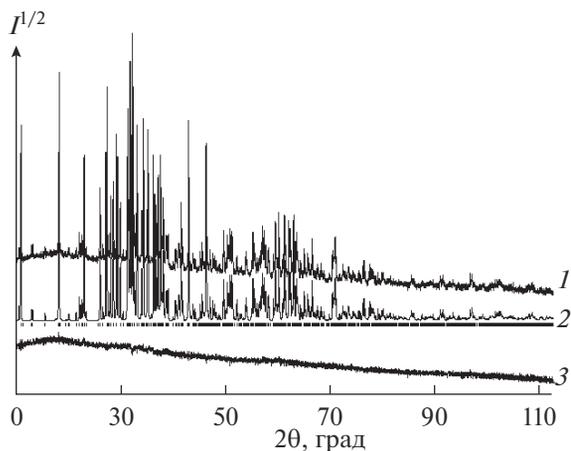


Рис. 2. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи – расчетное положение рефлексов.

$$C_p = a + bT + cT^{-2} = (399.54 \pm 0.49) + (44.24 \pm 0.50) \times 10^{-3}T - (63.17 \pm 4.71) \times 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен 0.9995, максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 0.7%.

Наличие температурной зависимости теплоемкости для $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать термодинамические функции: изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$ и

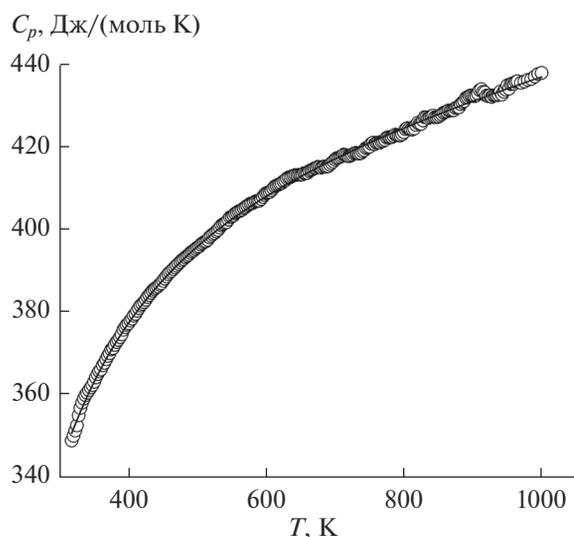


Рис. 3. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$: кружки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

Таблица 1. Сглаженные величины теплоемкости и рассчитанные по ним значения термодинамических свойств $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К}), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(320 \text{ К}), \text{Дж}/(\text{моль К})$
320	352.0	—	—	—
350	363.4	10.74	32.07	1.39
400	377.7	29.29	81.59	8.37
450	388.2	48.45	126.7	19.05
500	396.4	68.07	168.1	31.91
550	403.0	88.06	206.2	46.04
600	408.5	108.3	241.4	60.87
650	413.3	128.9	274.4	76.04
700	417.6	149.7	305.1	91.32
750	421.5	170.6	334.1	106.5
800	425.0	191.8	361.4	121.6
850	428.4	213.2	387.3	136.5
900	431.5	234.6	411.9	151.1
950	434.5	256.3	435.3	165.5
1000	437.4	278.1	457.6	179.5

приведенной энергии Гиббса. Полученные результаты приведены в табл. 1.

С использованием полученного нами значения характеристической температуры Дебая $\theta_D = 630 \text{ К}$, которое для $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ определяли подобно [17] по соотношению

$$C_p = sD\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (2)$$

где $D(\theta_D/T)$ – функция Дебая [18], были рассчитаны C_p . При этом принимали, что в первом приближении величины C_p и C_V близки между собой. Установлено, что до 700 К рассчитанные и экспериментальные значения теплоемкости совпадают между собой. При $T > 700 \text{ К}$ наблюдается их расхождение: чем выше температура, тем больше это расхождение. Последнее можно было ожидать априори, так как экспериментальные значения C_p при $T > 850 \text{ К}$ превышают классический предел Дюлонга–Пти $3R_s$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ ($s = 17$). Отметим, что при сравнении экспериментальных величин теплоемкости со значениями $3R_s$ необходимо использовать теплоемкость при постоянном объеме C_V , а не при постоянном давлении C_p . Однако для определения C_V на основании опытных величин C_p требуются дополнительные сведения о температурной зависимости постоянной Грюнгайзена γ_G и температурном коэффициенте линейного расширения α [19]

$$C_p = C_V (1 + 3\gamma_G \alpha T), \quad (3)$$

которые для $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ в литературе отсутствуют.

Сравнить полученные нами значения θ_D для исследованного ванадата с данными других авторов не представлялось возможным из-за их отсутствия. Для близкого по составу соединения с той же пространственной группой ($P2_1/c$) $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ расчет по разным моделям дает $\theta_D = 598\text{--}612 \text{ К}$ [20].

В [12] было показано, что имеется корреляция между составом оксидов системы $\text{CuO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$ и их удельной теплоемкостью c_p° . На этом основании

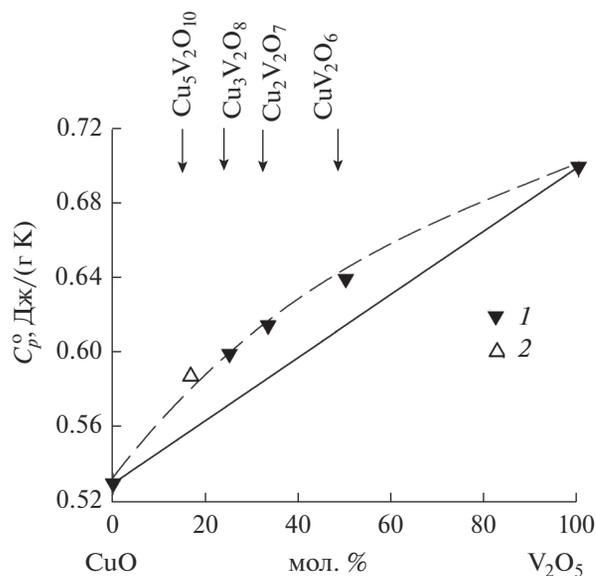


Рис. 4. Связь состава и удельных значений теплоемкости системы $\text{CuO}\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$: 1 – данные [12], 2 – данные настоящей работы.

предсказано значение $c_{p298}^{\circ}(\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10})$, равное 0.58 Дж/(г К). Полученное нами значение $c_{p298}^{\circ}(\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10})$ равно 0.59 Дж/(г К) и не нарушает установленной корреляции $c_p^{\circ} = f(C_{\text{V}_2\text{O}_5})$ для системы $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обжигом на воздухе стехиометрической смеси CuO и V_2O_5 при 833–973 К синтезированы стехиометрические образцы $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. Измерена молярная теплоемкость оксидного соединения и показано, что зависимость $C_p = f(T)$ хорошо описывается уравнением Майера–Келли. На основании этих данных в интервале 320–1000 К рассчитаны термодинамические свойства (изменение энтальпии и энтропии, приведенная энергия Гиббса).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 гг. (проект 4.8083.2017/БЧ “Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. // Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988.
2. Perrot P. // Refractory metal systems: phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 240.
3. Slobodin B.V., Surat L.L., Samigullina R.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 797. doi 10.1134/S0036023609050192 [Слободин Б.В., Сураат Л.Л., Самигуллина Р.Ф. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 857.]
4. He Z., Lin C., Chen W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 5. P. 1298. doi 10.1021/ja110394j
5. Hillel T., Ein-Eli Y. // J. Power Sources. 2013. V. 229. P. 112. doi 10.1016/j.jpowsour.2012.11.128
6. Guo W., Chemelewski W.D., Mabayoje O. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 49. P. 27220. doi 10.1021/acs.jpcc.5b07219
7. Kawada T., Hinokuma S., Machida M. // Catal. Today. 2015. V. 242. P. 268. doi 10.1016/j.cattod.2014.05.023
8. Hughes J.M., Hadidiacos C.G. // Am. Mineralog. 1985. V. 70. P. 193.
9. Dabrowska G., Filipek E. // J. Thermal. Anal. Calorim. 2008. V. 93. № 3. P. 839. doi 10.1007/s10973-008-9301-y
10. Prokofiev A.V., Kremer R.K. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 231. № 4. P. 498.
11. Bhatia S.N., Mohapatra M., Nirmala R. et al. // Pramana. J. Phys. 2010. V. 74. № 5. P. 833. doi 10.1007/s12043-010-0103-y
12. Denisova L.T., Belousova N.V., Denisov V.M., Galiakhmetova N.A. // Phys. Solid State. 2017. Т. 59. № 6. P. 1270. doi 10.1134/S1063783417060075 [Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Галиахметова Н.А. // Физика тв. тела. 2017. Т. 59. № 6. С. 1243.]
13. Solovyov L.A. // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743. doi 10.1107/S0021889804015638
14. Shannon R.D., Calvo C. // Acta Crystallogr. 1973. V. B29. P. 1338.
15. Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A., Biront V.S. // Phys. Solid State. 2010. Т. 52. № 7. P. 1362. doi 10.1134/S1063783410070073 [Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Биронт В.С. // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274.]
16. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Y.F. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93. doi 10.1134/S0020168517010046 [Денисова Л.Т., Иртыуго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.]
17. Pet'kov V.I., Markin A.V., Smirnova N.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. Т. 87. № 8. P. 1266. doi 10.1134/S0036024413070261 [Петьков В.И., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1279.]
18. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. II.
19. Prekul A.F., Kazantsev V.A., Shchegolikhina N.I. et al. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 11. P. 2013. doi 10.1134/S1063783408110024 [Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Щеголухина Н.И. и др. // Физика тв. тела. 2008. Т. 50. № 11. С. 1933.]
20. Jezierski A., Kaczkowski J. // Phase Transitions. 2015. V. 88. № 10. P. 1. doi 10.1080/01411594.2015.1007056