

Теплоемкость ортованадатов RVO_4 ($R = La-Gd$)

© Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2014 г.)

Получены данные по молярной теплоемкости $GdVO_4$ и $SmVO_4$ в зависимости от температуры. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений. Показано, что значения удельной теплоемкости оксидов $La-Gd$ и их ортованадатов закономерно изменяются в зависимости от радиуса иона R^{3+} в пределах первой и второй тетрад ($La-Nd$, $Pm-Gd$). Оценены значения C_p^0 (298 К) для $PmVO_4$ и $CeVO_4$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР.

1. Введение

Кристаллы редкоземельных ортованадатов используются в качестве материалов для лазеров [1–3]. Наибольший интерес для оптических приложений представляют YVO_4 , $GdVO_4$ и $LuVO_4$, так как они не имеют собственных полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра [4]. Такие лазеры находят широкое применение в технике, науке, медицине [3,5–7]. Для оптимальных условий синтеза ортованадатов редкоземельных элементов, уточнения фазовых равновесий методами термодинамики требуются сведения об их термодинамических свойствах. В настоящее время данные о теплоемкости таких соединений ($LaVO_4$, $LuVO_4$ [8], $GdVO_4$ [9], $DyVO_4$ [10], $ScVO_4$ [11], YVO_4 [12], $PrVO_4$, $NdVO_4$, $SmVO_4$, $EuVO_4$, $GdVO_4$, $TbVO_4$ [13]) получены в основном для низких температур. При высоких температурах подобные сведения имеются для YVO_4 [14].

Целью настоящей работы является получение данных по теплоемкости ортованадатов RVO_4 ($R = La-Gd$).

2. Эксперимент

Принимая во внимание высокие температуры плавления ортованадатов [15], соединения $SmVO_4$ и $GdVO_4$ получали твердофазным методом. Исходные оксиды Sm_2O_3 (Gd_2O_3) и V_2O_5 предварительно прокаливали на воздухе при 1073 и 773 К. Стехиометрические смеси перетирались в агатовой ступке с последующим пресованием. Полученные таблетки отжигались на воздухе при температурах 873 К (14 h), 913 К (16 h), 893, 953 и 973 К (по 15 h), 963, 1073, 1273 К (по 10 h). Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов образцы каждый раз перетирались и пресовались. Контроль образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) на излучении $CuK\alpha$. Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале

углов $17-135^\circ$ с шагом 0.013° . В качестве примера на рис. 1 показаны такие данные для $GdVO_4$. Параметры решеток $SmVO_4$ и $GdVO_4$ определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [16]. Эти значения для $GdVO_4$ в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1. Можно заключить, что в целом данные согласуются между собой. Такие же результаты получены и для $SmVO_4$ (пространственная группа $I4_1/amd$; $a = 7.26577(6) \text{ \AA}$, $c = 6.38807(6) \text{ \AA}$, $V = 327.252(7) \text{ \AA}^3$).

Теплоемкость C_p измерялась в платиновых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в работе [26]. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

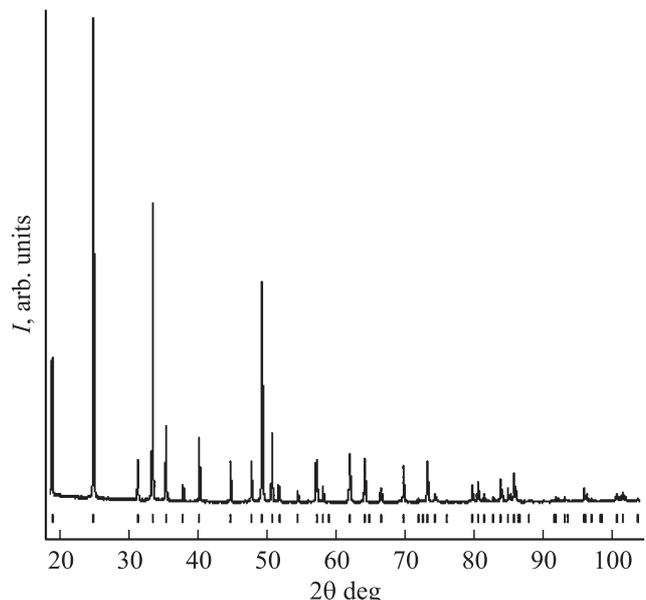


Рис. 1. Дифрактограмма $GdVO_4$ при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на теплоемкость $GdVO_4$ показано на рис. 2. Видно, что при увеличении температуры от 370 до 1037 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов. В указан-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $GdVO_4$

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	Лит. ссылка
7.212	6.350	0.881	[3]
7.213(1)	6.350(1)	0.880	[9]
7.212	6.348	0.880	[17]
7.2132	6.3546	0.881	[18]
7.2122(7)	6.346(2)	0.880	[19]
7.1926(2)	6.3392(3)	0.881	[20]
7.196	6.345	0.882	[21]
7.2126	6.3483	0.880	[22]
7.2148	6.3486	0.880	[23]
7.212	6.346	0.880	[24]
7.1986	6.3353	0.880	[25]
7.21370(4)	6.34960(4)	0.880	Наст. раб.

Таблица 2. Термодинамические свойства $SmVO_4$

T, K	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(369 \text{ K}), \text{kJ}/\text{mol}$	$S^0(T) - S^0(369 \text{ K}), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
369	130.6	—	—
400	133.7	4.10	10.66
450	137.8	10.89	26.66
500	141.1	17.86	41.35
550	143.9	24.99	54.93
600	146.3	32.24	67.55
650	148.5	39.61	79.35
700	150.5	47.09	90.43
750	152.4	54.66	100.9
800	154.1	62.32	110.8
850	155.8	70.07	120.2
900	157.5	77.91	129.1

Таблица 3. Термодинамические свойства $GdVO_4$

T, K	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(370 \text{ K}), \text{kJ}/\text{mol}$	$S^0(T) - S^0(370 \text{ K}), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
370	124.9	—	—
400	128.2	3.80	9.87
450	132.1	10.31	25.21
500	135.1	16.99	39.29
550	137.5	23.81	52.28
600	139.6	30.74	64.33
650	141.6	37.77	75.59
700	143.6	44.90	86.16
750	145.6	52.13	96.13
800	147.6	59.46	105.6
850	149.7	66.89	114.6
900	151.9	74.43	123.2
950	154.2	82.08	131.5
1000	156.4	89.84	139.5

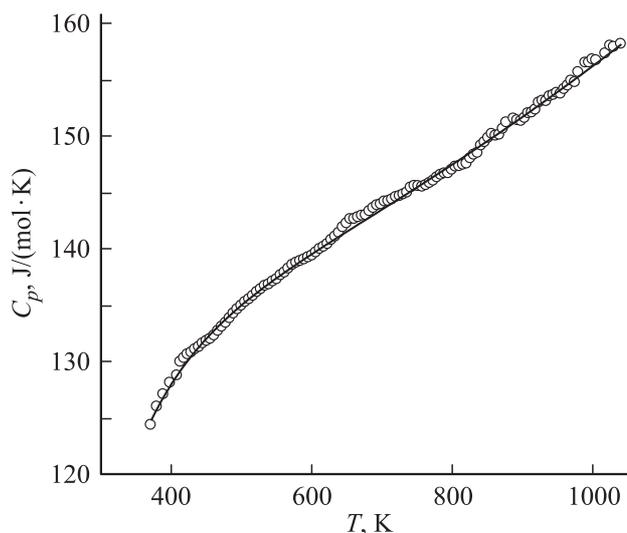


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $GdVO_4$. Точки — эксперимент, линия — аппроксимирующая кривая.

ном интервале температур полученная зависимость может быть описана уравнением Холланда—Пауэлла [27]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5}, \quad (1)$$

которое в единицах $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ имеет следующий вид:

$$C_p = 1.73 \cdot 10^{-8} + 77.3 \cdot 10^{-3}T - 59.56 \cdot 10^5 T^{-2} + 2.69 \cdot 10^3 T^{-0.5}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен $r = 0.9991$. Для $SmVO_4$ зависимость $C_p = f(T)$ описывается классическим уравнением Майера—Келли [28]

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (3)$$

которое для интервала температур 369–901 К имеет следующий вид:

$$C_p = 136.30 + 26.4 \cdot 10^{-3}T - 21.05 \cdot 10^5 T. \quad (4)$$

Значение r для соотношения (4) равно 0.9973.

С использованием уравнений (3) и (4) по известным термодинамическим соотношениям для $SmVO_4$ и $GdVO_4$ рассчитаны изменения энтальпии и энтропии. Эти результаты приведены в табл. 2 и 3.

На рис. 3 приведены данные по теплоемкости $GdVO_4$, полученные нами (370–1000 К) и авторами работы [9] (5–345 К). Видно, что имеется хорошее согласие этих результатов. Установлено, что в области температур 25–1000 К полученные зависимости $C_p = f(T)$ могут быть описаны одним общим уравнением [29]

$$C_p = k_0 + k \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}, \quad (5)$$

имеющим для указанного интервала температур следующий вид:

$$C_p = 50.22 + 16.60 \ln T - 10.39 \cdot 10^3 T^{-1} + 361.67 \cdot 10^3 T^{-2} - 412.04 \cdot 10^4 T^{-3}. \quad (6)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (6) равен $r = 0.9997$.

При анализе свойств редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений учитывают существование тетрад-эффекта, выделяя при этом четыре группы РЗЭ: La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu [30]. В работе [31] установлено, что значения удельной теплоемкости C_p^0 (298 К) оксидов La–Gd и их купратов закономерно изменяются в зависимости от радиуса иона R^{3+} в пределах первой и второй тетрад (La–Nd, Pm–Gd). Аналогичные данные для оксидов РЗЭ и ортованадатов RVO_4 приведены на рис. 4. На основе этих результатов можно заключить, что приведенные зависимости для R_2O_3 и RVO_4 , так же как и для купратов, имеют подобный вид. Значения соответствующих радиусов ионов R^{3+} взяты из работы [33], а теплоемкости $C_p^0(R_2O_3)$ и $C_p^0(V_2O_5)$ — из данных [34,35] и [35] соответственно. Значения удельной теплоемкости при 298 К для ортованадатов RVO_4 рассчитаны аддитивным методом Неймана–Коппа [35]

$$C_p^0(RVO_4) = \frac{1}{2} C_p^0(R_2O_3) + \frac{1}{2} C_p^0(V_2O_5). \quad (7)$$

Следует отметить, что значения C_p^0 , рассчитанные по уравнению (7), имеют более высокие значения по сравнению с экспериментальными величинами (рис. 4). Это согласуется с данными [36] о том, что аддитивное правило Неймана–Коппа обычно дает по сравнению с экспериментальными величинами завышенные значения C_p^0 .

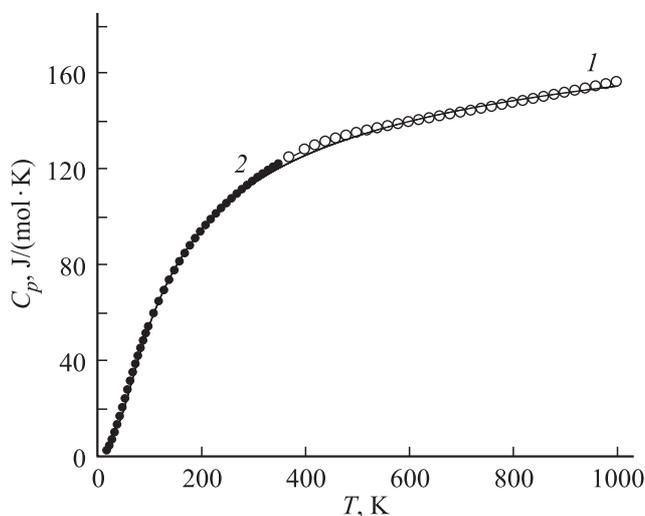


Рис. 3. Влияние температуры на теплоемкость $GdVO_4$. 1 — наши данные, 2 — [9].

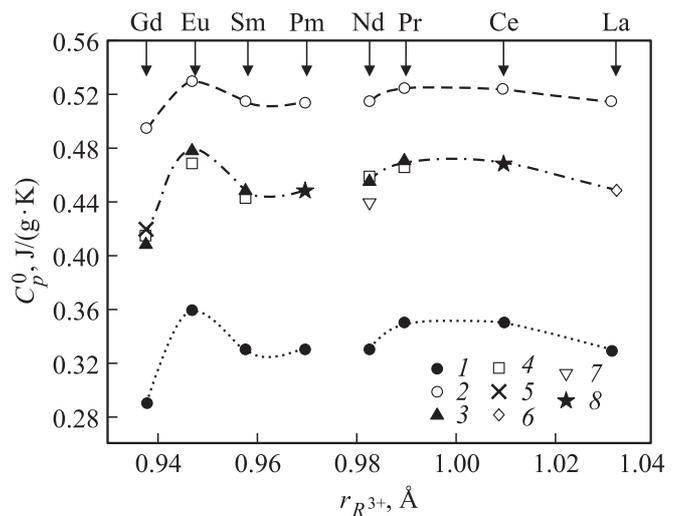


Рис. 4. Изменение стандартной теплоемкости соединений R_2O_3 (1) и RVO_4 (2–8) в зависимости от радиуса иона R^{3+} : 2 — расчет по уравнению (7), 3 — эксперимент, 4 — данные [13], 5 — [9], 6 — [8], 7 — [32], 8 — оценочные значения.

На рис. 4 приведены также результаты других авторов для некоторых соединений RVO_4 [8,9,13,32]. Можно видеть, что в целом эти данные согласуются с нашими результатами.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения C_p^0 для RVO_4 ($R = Gd, Eu, Sm, Nd, Pr$) превышают на постоянную величину ($0.12 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$) соответствующие значения для оксидов РЗЭ. С учетом этого, а также того, что зависимости C_p^0 от радиуса иона R^{3+} для RVO_4 и R_2O_3 меняются симбатно были оценены значения C_p^0 для соединений $PmVO_4$ и $CeVO_4$, для которых подобные значения отсутствовали. Эти данные также приведены на рис. 4. Видно, что и в этом случае корреляция между значениями C_p^0 и ионного радиуса в пределах первой и второй тетрад сохраняется.

4. Заключение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости $GdVO_4$ и $SmVO_4$. Установлено, что в пределах первой и второй тетрад имеется подобие в зависимостях C_p^0 от радиуса иона R^{3+} для RVO_4 и R_2O_3 .

Список литературы

- [1] J.L. Ma, Q.D. Duanmu, B. Xiong, L. Guo, P.F. Zhao, L. Zang, X.C. Lin, J.M. Li. *Laser Phys. Lett.* **7**, 8, 579 (2010).
- [2] A.A. Kaminskii, K.-I. Ueda, H.J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S.N. Bagaev, T.H. Chyba, J.C. Barnes, G.M.A. Gad, T. Murai, J. Lu. *Opt. Commun.* **194**, 201 (2001).
- [3] А.А. Каминский. *ДАН* **450**, 3, 279 (2013).
- [4] М.А. Иванов, А. Йошикава, А.В. Классен, В.В. Кочурихин, Х. Огино. *Неорганические материалы* **44**, 5, 616 (2008).

- [5] А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. Наука, М. (1988). 272 с.
- [6] G.P. Kuzmin, A.G. Kuzmina, O.V. Lovacheva, A.A. Sirotkin. *J. Innov. Opt. Health Sci.* **5**, 2, 24 (2012).
- [7] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. *Материаловедение* **8**, 18 (2014).
- [8] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич. *Неорган. материалы* **46**, 7, 867 (2010).
- [9] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, Л.Н. Комиссарова. *Неорган. материалы* **47**, 10, 1231 (2011).
- [10] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, В.М. Гуревич, А.В. Тюрин. *Неорган. материалы* **50**, 9, 993 (2014).
- [11] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, О.И. Соловьев, Л.Н. Комиссарова. *Неорган. материалы* **48**, 8, 961 (2012).
- [12] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, Л.Н. Комиссарова. *ЖНХ* **55**, 12, 2049 (2010).
- [13] Н.Н. Сирота, А.В. Новиков, В.В. Новикова, В.В. Новиков. *ЖФХ* **64**, 7, 1750 (1990).
- [14] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов. *ФТТ* **56**, 12, 2305 (2014).
- [15] K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, H. Eisaki. *J. Cryst. Growth* **286**, 288 (2006).
- [16] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [17] X. Hu, J. Chen, N. Zhuang, J. Chen, J. Lan, F. Yang. *J. Cryst. Growth* **256**, 328 (2003).
- [18] R.K. Selvan, A. Gedanken, P. Anilkumar, G. Manikandan, D. Karunakaran. *J. Clust. Sci.* **20**, 291 (2009).
- [19] D.F. Mallica, E.L. Sappenfield, M.M. Abraham, B.C. Chakoumakos, L.A. Boatner. *Inorg. Chim. Acta* **248**, 85 (1996).
- [20] S. Mahapatra, A. Ramanan. *J. Alloys. Comp.* **395**, 149 (2005).
- [21] В.А. Наумов. *ЖСХ* **3**, 5, 608 (1962).
- [22] J.A. Baglio, O.J. Sovers. *J. Solid State Chem.* **3**, 458 (1971).
- [23] Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, O.A. Shihkina. *Physica B* **245**, 164 (1998).
- [24] J. Liu, Y. Li. *J. Mater. Chem.* **17**, 1797 (2007).
- [25] Z. Huang, L. Zhang, J. Feng, X. Cui, W. Pan. *J. Alloys Comp.* **538**, 56 (2012).
- [26] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [27] T.J. Holland, R. Pawell. *J. Metamorph. Geol.* **8**, 89 (1990).
- [28] C.G. Maier, K.K. Kelly. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 8, 3243 (1932).
- [29] P. Richet, G. Fiquet. *J. Geophys. Res.* **96**, 1, 445 (1991).
- [30] Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. *Неорганическая химия. Химия элементов. Химия*, М. (2001). Кн. 1. 472 с.
- [31] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов. *ФТТ* **56**, 9, 1867 (2014).
- [32] M. Schmidt, R. Ramlau, W. Schnelle, H. Borrmann, E. Milke, M. Binnewies. *Z. Anorg. Alg. Chem.* **631**, 284 (2005).
- [33] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [34] С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, Г.Ш. Виксман. *Термодинамика соединений лантаноидов. Наук. думка, Киев* (1979). 376 с.
- [35] J. Leitner, P. Abrman. *Thermochim. Acta* **395**, 27 (2003).
- [36] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, С.Д. Кирик. *ФТТ* **55**, 7, 1285 (2013).