

УДК 536.63

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА HoBiGeO_5 И ErBiGeO_5

Л.Т. Денисова^{1*}, Ю.Ф. Каргин², Н.В. Белоусова¹,

Н.А. Галиахметова¹ В.М. Денисов¹

¹*Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Россия, 660041 Красноярск, Свободный пр., 79*

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 49*

*e-mail: antluba@malil.ru

Поступила в редакцию

Твердофазным синтезом из стехиометрических смесей Ho_2O_3 (Er_2O_3), Bi_2O_3 и GeO_2 получены соединения HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на теплоемкость полученных соединений в интервале 350–1000 К. По экспериментальным данным $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) тройных оксидов.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты висмута гольмия и висмута эрбия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] приведены данные о получении сложных оксидных соединений с общей формулой $\text{R}_x\text{Bi}_{2-x}\text{GeO}_5$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}–\text{Yb}; 0 \leq x \leq 2$). При x

= 2 образуются германаты редкоземельных элементов R_2GeO_5 , а при $x = 0$ – германат висмута Bi_2GeO_5 . Следует отметить, что сведения о фазовых равновесиях в системах R_2GeO_5 – Bi_2GeO_5 отсутствуют, а соединения Bi_2GeO_5 на равновесной диаграмме состояния Bi_2O_3 - GeO_2 нет, и оно является метастабильным [5, 6]. Если для соединений $R_xBi_{2-x}GeO_5$ имеются данные об их структуре [2 - 4], фотолюминесценции [3, 4], оптическим свойствам [4], то сведения о теплофизических свойствах имеются только для $YBiGeO_5$, $GdBiGeO_5$ [7] и $SmBiGeO_5$ [8]. Для уточнения фазовых равновесий методами термодинамики необходимы сведения о термодинамических свойствах подобных соединений, которых в литературе нет

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение термодинамических свойств $HoBiGeO_5$ и $ErBiGeO_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости образцы $HoBiGeO_5$ и $ErBiGeO_5$ получали твердофазным синтезом из Ho_2O_3 (Er_2O_3) “х.ч”, Bi_2O_3 “ос.ч” и GeO_2 (99.996). Стехиометрические смеси предварительно прокаленных оксидов (Ho_2O_3 , Er_2O_3 и GeO_2 – 1173 К, Bi_2O_3 – 873 К) перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при 1003, 1073 1123 К (по 20 ч), 1143 К 910 ч) и 1223 К (100 ч). Для

достижения полноты протекания твердофазного взаимодействия таблетки перетирали через каждые 10 ч и снова прессовали. Контроль состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды, CuK_α – излучение) подобно [7,9]. Полученные результаты показаны на рис. 1.

Теплоемкость измеряли на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой. Методика измерений теплоемкости описана ранее [10]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры решеток HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что полученные нами результаты достаточно хорошо согласуются с данными [4].

Влияние температуры на теплоемкость HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 показано на рис. 2. Видно, что с ростом температуры значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов.

Это может свидетельствовать о том, что в исследованном интервале температур соединения HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 не имеют полиморфных

превращений. Установлено, что полученные данные могут быть описаны классическим уравнением Майера-Келли

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

которое для HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 имеет соответственно следующий вид:

$$C_p = (171.79 \pm 0.68) + (57.1 \pm 0.7) \times 10^{-3}T - (18.36 \pm 0.73) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (182.80 \pm 0.73) + (28.3 \pm 0.8) \times 10^{-3}T - (21.89 \pm 0.78) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Максимальное отклонение экспериментальных точек от рассчитанных по уравнениям (2) и (3) равно 0.60 и 0.64 %. Коэффициенты корреляции для этих уравнений равны 0.9991 и 0.9976 соответственно.

С использованием соотношений (2) и (3) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны термодинамические функции HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 : изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$. Эти данные приведены в табл. 2. Можно отметить, что при температурах $> 700 \text{ К}$ значения C_p превышают предел Дюлонга-Пти $3Rs$, где R - универсальная газовая постоянная, s - число атомов в формульной единице RBiGeO_5 .

При анализе свойств РЗЭ и их соединений учитывают существование тетрад-эффекта, выделяя четыре группы: La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho, Er-Lu [11].

В работе [12] было показано, что значения удельной теплоемкости c_p^o разных оксидных соединений на основе РЗЭ (купраты, ортованадаты, гранаты) закономерно изменяются в зависимости от ионного радиуса в пределах соответствующих тетраэд. Из рис. 3 видно, что в целом подобная связь наблюдается и для соединений $R\text{BiGeO}_5$. Значения c_p^o для $R_2\text{O}_3$ взяты из работы [13], GdBiGeO_5 – [7, 14]. Для остальных соединений значения c_p^o получены нами. Значения ионных радиусов РЗЭ приведены в [15].

Сравнить полученные нами значения c_p^o для HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 с данными других авторов не представлялось возможным, поскольку теплоемкость соединений $R\text{BiGeO}_5$ ранее не измерялась. Сделать это можно по уравнению Неймана-Коппа [13] c^o

$$c_{p298}^o(j) = \sum_i m_i c_{p298}^o(i), \quad (4)$$

где $c_{p298}^o(j)$ - удельная теплоемкость сложного оксидного соединения, $c_{p298}^o(i)$ - удельная теплоемкость i -го простого оксида, m_i – мольная доля соответствующего простого оксида, или инкрементным методом Кумока [16]. Рассчитанные по уравнению (4) значения c_p^o для HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 равны 0.38 Дж/(г К), что несколько выше полученных значений 0.32 Дж/(г К). Необходимые для расчета значения c_p^o для Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Bi_2O_3 и GeO_2

взяты из работы [13]. Наблюдаемые как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила Неймана-Коппа, по мнению [17], отражают изменения в частотах колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами. В то же время расчет c_p^0 для этих соединений инкрементным методом Кумока дает близкие к экспериментальным величины 0.31 Дж/(г К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области 350-1000 К измерена высокотемпературная теплоемкость HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 . Установлено, что температурные зависимости теплоемкости этих соединений описываются классическим уравнением Майера-Келли. На основании зависимостей $C_p = f(T)$ рассчитаны их термодинамические свойства.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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 4.8083.2017/8.9 «Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
2. *Cascales C., Campa J.A., Puebla E.G. et al.* New rare-earth (Y,Yb) bismuth germinates, An initial study of a promising series // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 36-26.
3. *Cascales C., Zaldo C.* Crystal-field analysis of Eu^{3+} energy levels in the new rare-earth $\text{BiY}_{1-x}\text{R}_x\text{GeO}_5$ oxide // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 173. P. 262-267.
4. *Cascales C., Zaldo C.* Spectroscopic Characterization and Systematic Crystal-Field Modeling of Optically Active Rare Earth R^{3+} Ions in the Bismuth Germanate $\text{BiY}_{1-x}\text{R}_x\text{GeO}_5$ Host // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 3742-3753.
5. *Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др.* Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.
6. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 163 с.

7. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Галиахметова Н.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость YBiGeO_5 и GdBiGeO_5 в области 373-1000 К // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 5. С. 1019-1022.
8. Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Галиахметова Н.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость Bi_2GeO_5 и SmBiGeO_5 // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 8. С. 1659-1662.
9. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Высокотемпературная теплоемкость и колебательные спектры $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 874-877.
10. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277.
11. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.
12. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Теплоемкость редкоземельных купратов, ортованадатов и алюмо-, гало- и феррогрататов // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 8. С. 1658-1662.
13. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27-46/

14. Денисова Л.Т., Изотов А.Д., Каргин Ю.Ф. и др. Высокотемпературная теплоемкость GdBiGeO_5 в области 373-1000 К // ДАН. 2017. Т. 473. № 4. С. 449 – 452.
15. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751-767.
16. Мусеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
17. Резницкий А.А. Калориметрия твердого тела. М.: МГУ, 1981. 184 с.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5

Параметры	HoBiGeO_5		ErBiGeO_5	
	$a, \text{Å}$	5.3267(3)	5.3380(1)	5.3230(8)
$b, \text{Å}$	15.1865(9)	15.2351(2)	15.212(1)	15.2258(4)
$c, \text{Å}$	11.0337(7)	11.0541(1)	11.017(2)	11.0157(3)
$V, \text{Å}^3$	892.58(9)	898.97(2)	892.1(2)	893.04
Пр. гр.	Pbca	Pbca	Pbca	Pbca
Источник	[4]	Настоящая работа	[4]	Настоящая работа

Таблица 2. Термодинамические свойства HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K}),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
HoBiGeO_5				
350	176.8	–	–	–
400	183.2	9.00	24.04	1.53
450	188.4	19.30	45.92	5.26
500	193.0	27.83	66.01	10.35
550	197.1	37.59	84.61	16.26
600	200.9	47.54	101.9	22.69
650	204.6	57.68	118.1	29.41
700	208.0	67.99	133.4	36.30
750	211.3	78.48	147.9	43.26
800	214.6	89.13	161.6	50.24
850	217.8	99.94	174.7	57.18
900	220.9	110.9	187.3	64.06
950	224.0	122.0	199.3	70.87
1000	227.1	133.3	210.9	77.58
ErBiGeO_5				
350	174.8	–	–	–
400	180.4	8.89	23.73	1.51
450	184.7	18.02	45.24	5.19
500	188.2	27.35	64.89	10.19
550	191.1	36.83	82.97	16.00
600	193.7	46.46	99.71	22.29
650	196.0	56.20	115.3	28.85
700	198.2	66.05	129.9	35.55
750	200.1	76.01	143.7	42.30
800	202.0	86.07	156.6	49.05
850	203.8	96.21	168.9	55.74
900	205.6	106.5	180.6	62.36
950	207.3	116.8	191.8	68.88
1000	208.9	127.2	202.5	75.29

Подрисуночные подписи к статье

Денисовой Л.Т. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 "

Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм HoBiGeO_5 (а) и ErBiGeO_5 (б) (штрихи указывают расчетные положение рефлексов).

Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость HoBiGeO_5 (1) и ErBiGeO_5 (2): точки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

Рис. 3. Изменение стандартной теплоемкости соединений R_2O_3 (1) и RBiGeO_5 (2) в зависимости от радиуса иона R^{3+} .

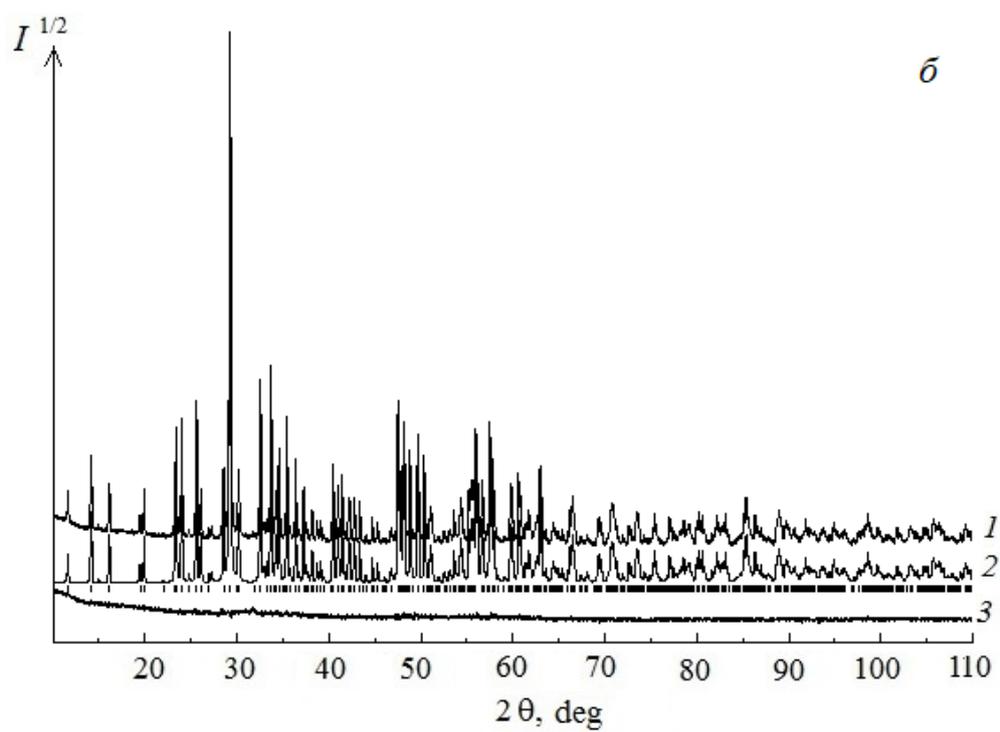
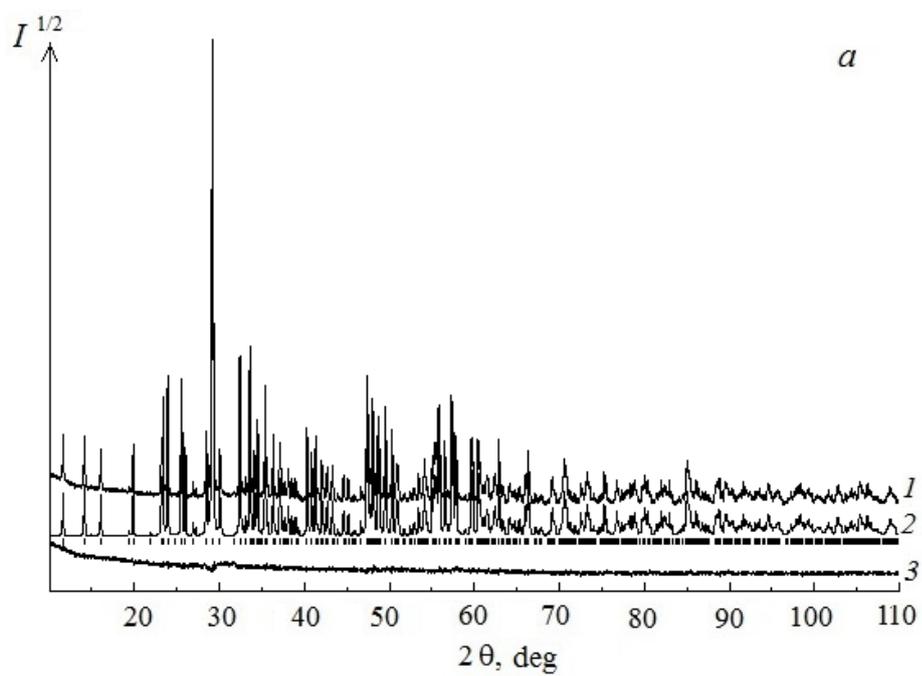


Рис. 1 к статье Денисовой Л.Г. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 "

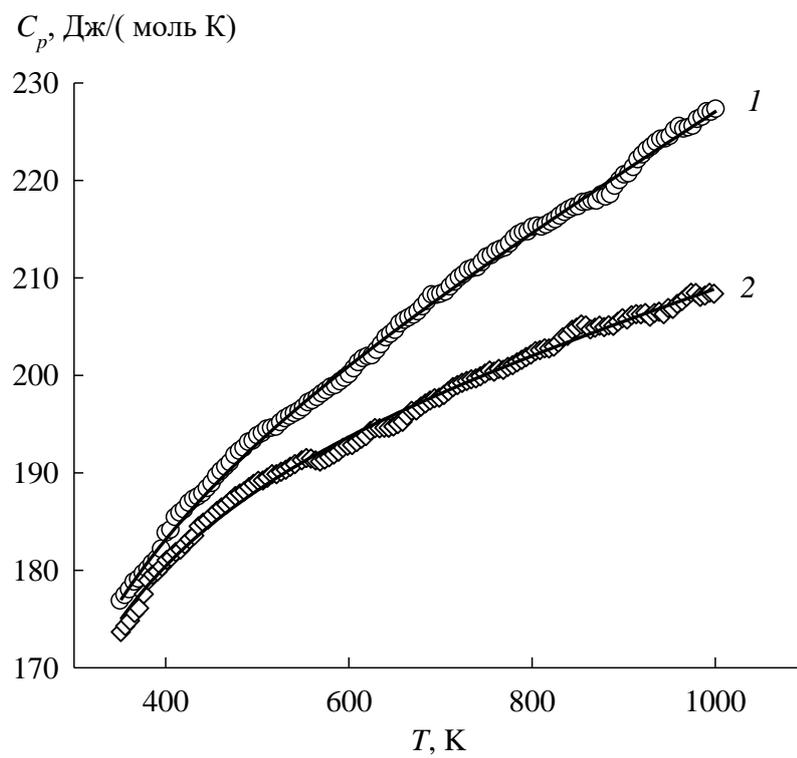


Рис. 2 к статье Денисовой Л.Т. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 "

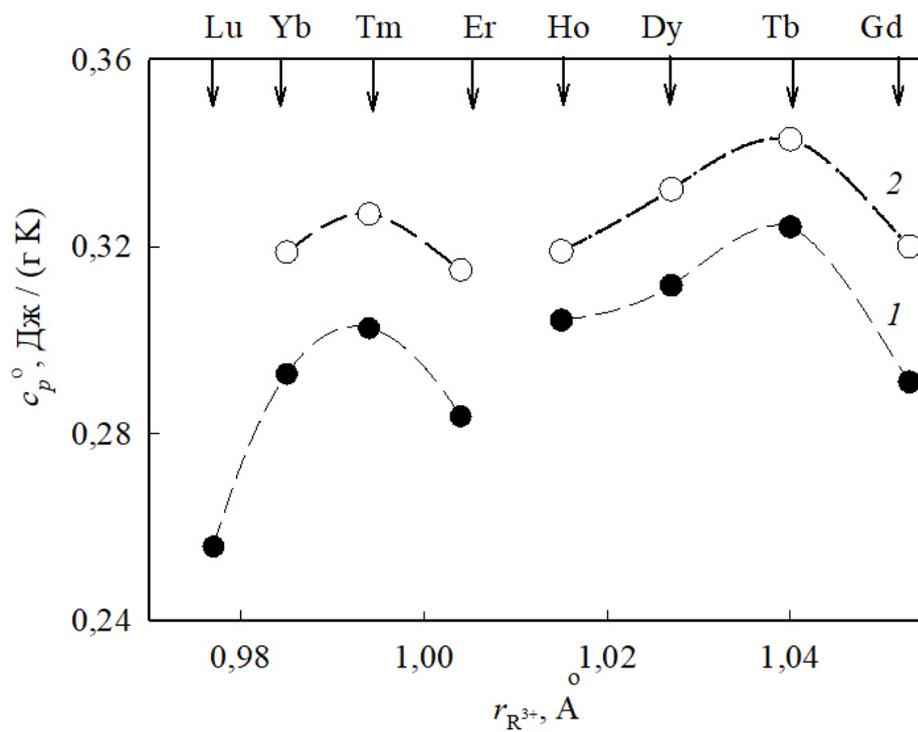


Рис. 3 к статье Денисовой Л.Т. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства HoBiGeO_5 и ErBiGeO_5 "