

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ АПАТИТОВ $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) В ОБЛАСТИ 320–1000 К

© 2019 г. Л. Т. Денисова^{1,*}, Ю. Ф. Каргин², Е. О. Голубева¹, Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹¹Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Россия, 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 49

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г.

Соединения со структурой апатита состава $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 3$) получены методом твердофазного синтеза многоступенчатым обжигом на воздухе в интервале температур 773–1073 К с использованием в качестве исходных компонентов соответствующих оксидов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость синтезированных поликристаллических образцов. По экспериментальным значениям зависимостей $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства ванадатогерманатов свинца-лантана: изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

Ключевые слова: апатиты, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.1134/S0002337X19020027

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивый интерес исследователей к соединениям со структурой апатита $M_{10}(AO_4)_6X_2$ и, в частности, ванадатогерманатам свинца [1–8] связан с широким спектром областей их применения. Они используются в качестве лазерных и флуоресцентных материалов [9], в медицине (биосовместимые материалы), энергетике (ионные проводники), нефтепереработке (катализаторы), охране окружающей среды (сорбенты) [10]. Соединения со структурой апатита $M_{10}(AO_4)_6X_2$ характеризуются возможностью частичного гетеровалентного катионного и анионного замещения с возникновением вакансий и сохранением принадлежности к пр. гр. $P63/m$, что играет важную роль в создании новых материалов и позволяет расширить диапазон их практического применения [6, 7, 11]. Путем частичного замещения в структуре апатита ионов двухвалентных металлов на ионы редкоземельных элементов получены люминесцентные и лазерные материалы [6]. Так, например, замена свинца в соединении $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [1–5] на лантаноиды позволяет получить соединения с общей формулой $Pb_{10-x}Ln_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0–3$) [7]. Для соединений такого типа имеются данные о структуре $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [1, 4, 7, 12], $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [6, 7] и оптическим свойствам $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [2, 3]. В то же время сведения о теплофизических

свойствах $Pb_{10-x}Ln_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ практически отсутствуют (кроме данных для $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [13]). Данные по термодинамическим свойствам относятся к другим соединениям со структурой апатита [14, 15].

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости апатитов $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 3$) и определение их термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазы $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 3$) получали твердофазным синтезом. Для этого стехиометрические смеси из предварительно прокаленных оксидов (PbO , La_2O_3 , V_2O_5 – “ос. ч.”, GeO_2 – 99.999%) перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при 773, 873 и 973 К (по 10 ч) и при 1073 К (100 ч). Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов после каждого температурного шага образцы измельчали и снова прессовали.

Контроль фазового состава полученных образцов осуществляли с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды; CuK_{α} -излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли высоко-

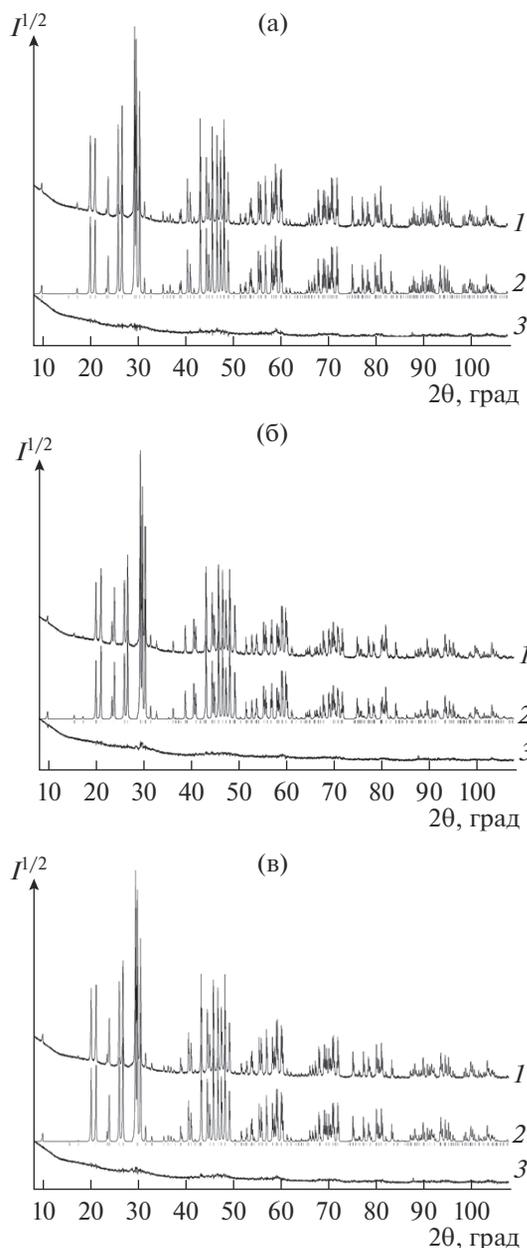


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ $x = 0$ (а), 1 (б), 3 (в) (штрихи указывают расчетные положения рефлексов).

скоростным детектором PIXcel в угловом интервале $2\theta = 8^\circ\text{--}108^\circ$. Рентгенограммы синтезированных однофазных поликристаллических образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 3$) приведены на рис. 1. Параметры элементарных ячеек полученных фаз определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [16].

Теплоемкость образцов со структурой типа апатита $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ измеряли

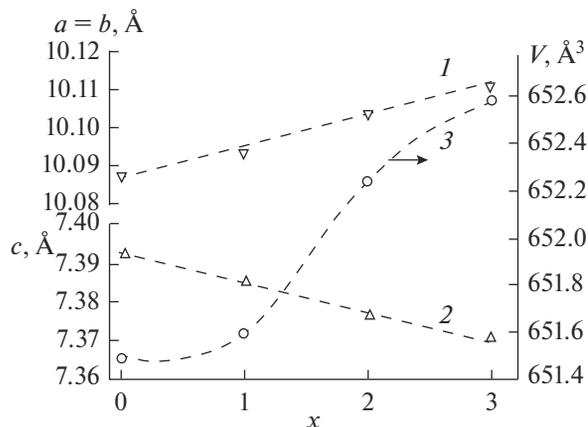


Рис. 2. Влияние состава апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ на параметры их элементарной ячейки: $a = b$ (1), c (2), V (3).

методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 2%. Методика измерений C_p описана ранее [17]. 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 синтезированных апатитов в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Наблюдается их удовлетворительное согласие между собой.

На рис. 2 показано влияние состава апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) на параметры их элементарной ячейки. Видно, что параметры a и V с ростом содержания лантана увеличиваются, тогда как значения c при этом уменьшаются. Для параметров a и c полученные данные по влиянию замещения свинца на лантан могут быть описаны линейными уравнениями

$$a = (10.0900 \pm 0.0012) + (0.0083 \pm 0.0006)x, \quad (1)$$

$$c = (7.3900 \pm 0.0006) - (0.0077 \pm 0.0003)x \quad (2)$$

с коэффициентами корреляции 0.9942 и 0.9985 соответственно. В то же время объем элементарной ячейки исследованных апатитов в зависимости от состава меняется сложным образом. Связано это, по-видимому, с тем, что a и b увеличиваются с ростом содержания в них лантана, а c — уменьшается.

Следует отметить следующее: согласно [6], при замещении свинца лантаном в соединении

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Источник
$\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$			
10.089	7.393		[1]
10.099(3)	7.400(2)		[4]
10.099(3)	7.4000(20)		[7]
10.097	7.396(2)		[12]
10.0876(2)	7.3927(1)	651.49(2)	Настоящая работа
$\text{Pb}_9\text{La}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$			
10.0937(2)	7.3850(2)	651.60	Настоящая работа
$\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$			
10.0957(3)	7.3808(3)	652.1(2)	[6]
10.1080(13)	7.3692(8)		[17]
10.1046(1)	7.3764(1)	652.25(1)	[13]
$\text{Pb}_7\text{La}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$			
10.1116(3)	7.3700(3)	652.59(4)	Настоящая работа

состава $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ атомы РЗЭ располагаются в основном в позиции Pb(1), несмотря на то что эффективный заряд La^{3+} больше, чем эффективный заряд Pb^{2+} . Подобное наблюдалось для $\text{Sr}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$ при замещении стронция европием (Eu^{3+} преимущественно занимает позиции Sr(1)) [18]. В то же время известно, что в гидроксипатите кальция в случае большого эффективного заряда у замещающего иона он преимущественно замещает меньшую по размерам позицию Ca(2) [19].

По данным [6], среднее расстояние Pb(1)–O(1, 2, 3) близко к среднему расстоянию Pb(2)–O(1, 2, 3) для соединения $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$. Высказано предположение, что это связано с тем, что атомы La преимущественно размещаются в позиции Pb(1). Однако для апатита $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ среднее расстояние Pb(1)–O(1, 2, 3) превышает среднее расстояние Pb(2)–O(1, 2, 3) [20].

На рис. 3 показана температурная зависимость теплоемкости апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ (при $x = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4)). Чтобы не учитывать различие молярных масс, на графиках приведены значения удельной теплоемкости. Видно, что с ростом температуры теплоемкость исследованных апатитов закономерно увеличивается, а на зависимостях $c_p^0 = f(T)$ экстремумов не наблюдается. Это, по-видимому, свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений у анализируемых апатитов в области 350–1000 К. Полученные данные для молярной теплоемкости могут быть описаны уравнением Майера–Келли:

при $x = 0$

$$C_p = (861.86 \pm 1.62) + (136.4 \pm 1.7) \times 10^{-3} T - (24.29 \pm 1.74) \times 10^5 T^{-2}, \quad (3)$$

при $x = 1$

$$C_p = (900.91 \pm 1.81) + (110.0 \pm 1.9) \times 10^{-3} T - (48.62 \pm 1.99) \times 10^5 T^{-2}, \quad (4)$$

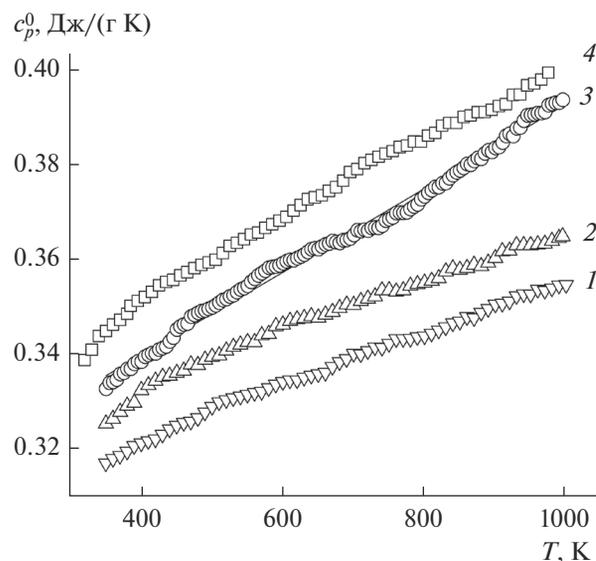


Рис. 3. Влияние температуры на удельную теплоемкость $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ с $x = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4).

Таблица 2. Термодинамические свойства апатитов $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ (пр. гр. $P6_3/m$)

T, K	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 K)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 K)$, Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(350 K)$, Дж/(моль К)
$Pb_{10}(GeO_4)_2(VO_4)_4$				
350	889.8	—	—	—
400	901.2	44.78	119.6	7.72
450	911.3	90.10	226.3	26.10
500	920.3	135.9	322.8	51.02
550	928.9	182.1	410.9	79.79
600	937.0	228.8	492.1	110.8
650	944.8	275.8	567.4	143.1
700	952.4	323.2	637.7	175.9
750	959.8	371.1	703.7	208.9
800	967.2	419.2	765.8	241.8
850	974.4	467.8	824.7	274.4
900	981.6	516.7	880.6	306.5
950	988.8	565.9	933.9	338.2
1000	995.8	615.5	984.8	369.2
$Pb_9La(GeO_4)_3(VO_4)_3$				
350	899.7	—	—	—
400	914.5	45.37	121.1	7.72
450	926.4	91.40	229.6	26.45
500	936.5	138.0	327.7	51.75
550	945.3	185.0	417.4	80.97
600	953.4	232.5	500.0	112.5
650	960.9	280.4	576.6	145.3
700	968.0	328.6	648.1	178.7
750	974.8	377.2	715.1	212.2
800	981.3	426.1	778.2	245.6
850	987.7	475.3	837.9	278.7
900	993.9	524.8	894.5	311.4
950	1000	574.7	948.4	343.5
1000	1006	624.8	999.9	375.1
$Pb_7La_3(GeO_4)_5(VO_4)$				
350	920.5	—	—	—
400	935.7	46.41	123.9	7.90
450	949.2	93.54	234.9	27.06
500	961.7	141.3	335.6	52.96
550	973.4	189.7	427.8	82.90
600	984.8	238.6	512.9	115.2
650	995.8	288.2	592.2	148.9
700	1006	338.2	666.4	183.2
750	1017	388.8	737.2	217.8
800	1027	439.9	802.2	252.3
850	1037	491.6	864.8	286.5
900	1048	543.7	924.5	320.3
950	1058	596.4	981.4	353.6
1000	1068	649.6	1035	386.4

при $x = 0$

$$C_p = (874.20 \pm 2.03) + (197.2 \pm 2.2) \times 10^{-3} T - (27.90 \pm 2.10) \times 10^5 T^{-2}. \quad (5)$$

Теплоемкость апатита при $x = 2$ исследована нами ранее [13]. Эти результаты для сравнения также приведены на рис. 3. Коэффициенты корреляции для уравнений (3)–(5) равны соответственно 0.9989, 0.9986 и 0.9989.

Установлено, что при 298 К значения c_p° закономерно увеличиваются для исследованных апатитов по мере роста содержания в них лантана от 0.31 до 0.34 Дж/(г К).

С использованием экспериментальных значений молярной теплоемкости по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические функции апатитов: изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса. Эти результаты приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием исходных оксидов PbO , La_2O_3 , GeO_2 и V_2O_5 твердофазным синтезом при 773–1073 К получены поликристаллические образцы со структурой апатита $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 3$). В интервале температур 350–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена их теплоемкость. Установлено, что зависимости $C_p = f(T)$ в исследованном интервале температур могут быть описаны уравнением Майера–Келли. По экспериментальным значениям $C_p = f(T)$ рассчитаны основные термодинамические функции ванадатогерманатов свинца-лантана: изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса.

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. Yano T., Nabeta Y., Watanabe A. A New Crystal $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ for Acousto-Optic Device Applications // *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 18. № 12. P. 570–571.
2. Anachkova E., Gospodinov M., Svestarov P. et al. Raman Study of $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ crystals // *J. Mol. Struct.* 1990. V. 219. P. 31–36.
3. Anachkova E., Gospodinov M., Nikolov A. et al. Fundamental Vibration in $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ Crystals // *Phys. Status. Solidi (A)*. 1990. V. 161. P. 575–581.
4. Иванов А. Уточнение кристаллической структуры $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ по профилю порошковых рентгенограмм // *Журн. структур. химии*. 1990. Т. 31. № 4. С. 80–84.
5. Gospodinov M., Petrova D., Sveshtarov P. et al. Optical Absorption Properties of $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ Single Crystals // *Mater. Res. Bull.* 1996. V. 31. № 8. P. 1001–1005.
6. Гетьман Е.И., Яблочкова Н.В., Лобода С.Н. и др. Уточнение кристаллической структуры соединения состава $Pb_8La_2(GeO_4)_2(VO_4)_2$ // *Вестн. Дон. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки*. 2013. № 1. С. 129–131.
7. Журавлев В.Д., Великодный Ю.А. Ванадатогерманаты свинца-лантана и стронция-лантана со структурой апатита и оксоапатита // *Журн. неорган. химии*. 2009. Т. 54. № 10. С. 1626–1627.
8. Kovács L., Péter Á., Gospodinov M. et al. Hydroxyl Ions in Acousto-Optic $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ and $Bi_2(MoO_4)_3$ Single Crystals // *Phys. Status. Solidi (C)*. 2005. V. 2. № 1. P. 689–692.
9. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
10. Добрыднєв С.В., Молодцова М.Ю. Получение кальций-фосфатных материалов со структурой апатита // *Изв. ТулГУ. Естеств. науки*. 2014. В. 1. Ч. 2. С. 212–215.
11. Игнатов А.В., Савинкова Т.М., Дидоренко Е.Г. и др. Изоморфные замещения в системе $Pb_{(8-x)}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ // *Вестн. Дон. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки*. 2014. № 1. С. 152–156.
12. Иванов С.А., Заводник В.Е. Особенности кристаллической структуры $Pb_5GeV_2O_{12}$ // *Кристаллография*. 1989. Т. 34. № 4. С. 824–828.
13. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ со структурой апатита // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 2. С. 178–181.
14. Богач В.В., Добрыднєв С.В., Бесков В.С. Расчет термодинамических свойств апатитов // *Журн. неорган. химии*. 2001. Т. 46. № 7. С. 1127–1131.
15. Каржавин В.К. Термодинамические величины химических элементов и соединений. Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центра РАН, 2011. 160 с.
16. Solovyov L.A. Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 743–749.
17. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
18. Get'man E.I., Yablochkova N.V., Loboda S.N. et al. Isomorphous Substitution of Europium for Strontium in the Structure of Synthetic Hydroxovanadate // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 2386–2392.
19. Урусов В.С., Худоложкин В.О. Энергетический анализ упорядочения катионов в структуре апатита // *Геохимия*. 1974. № 10. С. 1509–1512.
20. Яблочкова Н.В. Синтез и уточнение кристаллической структуры $Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 7. С. 871–874.