

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ $Gd_2Ti_2O_7$ И $Lu_2Ti_2O_7$ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В ОБЛАСТИ 350–1000 К

© 2019 г. Л. Т. Денисова¹, *, Л. Г. Чумилина¹, В. В. Рябов²,
Ю. Ф. Каргин³, Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹

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

²Институт металлургии УрО Российской академии наук, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 49

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2018 г.

После доработки 15.11.2018 г.

Принята к публикации 09.12.2018 г.

Методом твердофазного синтеза из исходных оксидов Gd_2O_3 , Lu_2O_3 и TiO_2 на воздухе при температурах 1673–1773 К получены титанаты $Gd_2Ti_2O_7$ и $Lu_2Ti_2O_7$ со структурой типа пирохлора (пр. гр. $Fd3m$). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована их высокотемпературная теплоемкость в области 350–1000 К. По экспериментальным данным теплоемкости поликристаллических образцов рассчитаны термодинамические свойства дититанатов гадолиния и лутеция.

Ключевые слова: титанаты гадолиния и лутеция, структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.1134/S0002337X19050026

ВВЕДЕНИЕ

С момента опубликования обзора [1] и монографии [2], содержащих данные по титанатам редкоземельных элементов, получено много новых экспериментальных данных по изучению $R_2Ti_2O_7$ ($R = La-Lu, Y$). Например, по получению монокристаллов [3–5], по магнитным [5–7] и оптическим [8, 9] свойствам, особенностям структуры дититанатов РЗЭ [9–14]. Тем не менее, многие свойства соединений $R_2Ti_2O_7$ исследованы недостаточно. В первую очередь это относится к теплофизическим свойствам. Имеются данные только об энтальпии образования титанатов РЗЭ со структурой типа пирохлора [15, 16] и высокотемпературной теплоемкости $Sm_2Ti_2O_7$ и $Er_2Ti_2O_7$ [17]. В то же время сведения о теплоемкости и других термодинамических свойствах подобных фаз позволяют проводить термодинамическое моделирование для уточнения фазовых равновесий и условий синтеза.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств $Gd_2Ti_2O_7$ и $Lu_2Ti_2O_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости образцы титанатов $Gd_2Ti_2O_7$ и $Lu_2Ti_2O_7$ получали твердофазным методом из оксидов Gd_2O_3 и TiO_2 (“ос. ч.”) и Lu_2O_3 (“х. ч.”). Предварительно прокаленные при 1173 К исходные оксиды в стехиометрическом соотношении перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Синтез проводили на воздухе в следующей последовательности: 1673 К (3 ч) + 1773 К (1 ч), 1673 К (1 ч) + 1773 К (3 ч), 1673 К (1 ч) + 1773 К (4 ч), 1773 К (5 ч). Для полноты твердофазного взаимодействия компонентов после каждого цикла проводили измельчение спеченных образцов с последующим прессованием порошков без добавления связующего. Контроль фазового состава синтезированных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре X’Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) в CoK_{α} -излучении. Регистрацию выполняли высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале $2\theta = 16^{\circ}-130^{\circ}$ с шагом 0.013° . Дифрактограммы полученных однофазных образцов приведены на рис. 1. Параметры решетки синтезированных соединений определяли подобно [17, 18].

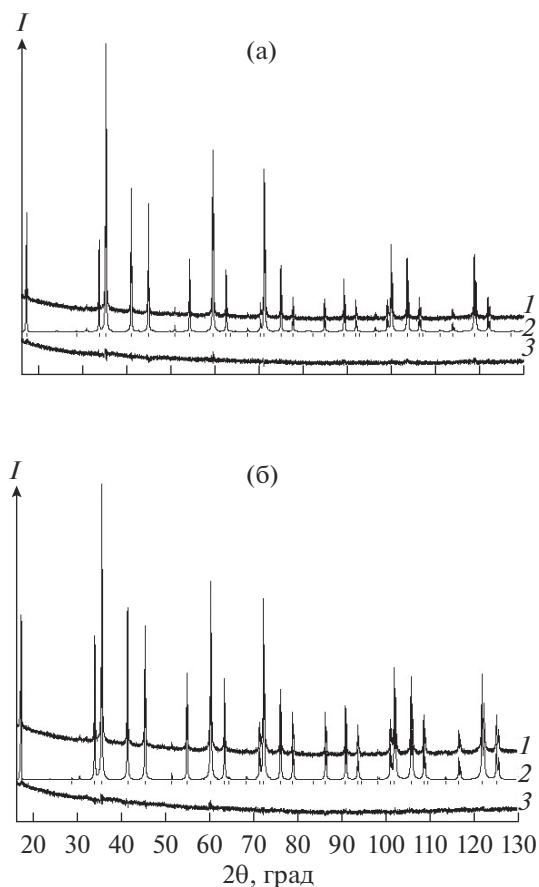


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б) (штрихи указывают расчетные положения рефлексов).

Теплоемкость C_p дититанатов гадолиния и лютеция измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи прибора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов подробно описана в [18, 19].

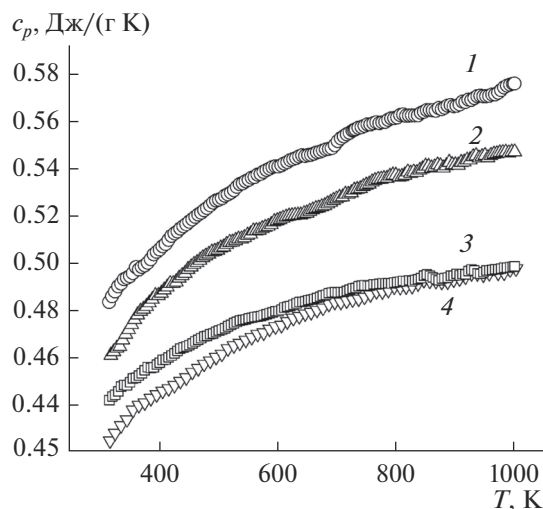


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17] (1), $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2), $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17] (3), $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4).

Полученные 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 элементарных ячеек $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd3m$, $V = 1056.78(2) \text{ \AA}^3$) и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd3m$, $V = 1005.107(1) \text{ \AA}^3$) в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что полученные нами значения a удовлетворительно согласуются с литературными данными.

На рис. 2 показано влияние температуры на теплоемкость $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. При повышении температуры от 320 до 1000 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимостях

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

a , $\text{\AA}$	Источник	a , $\text{\AA}$	Источник
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
10.181	[2]	10.011	[2]
10.196(9)	[5]	9.959	[12]
10.187(5)	[11]	10.0172(4)	[13]
10.221	[12]	10.0117(4)	Наши данные
10.1860	[13]		
10.1858(1)	Наши данные		

$C_p = f(T)$ нет экстремумов или других аномалий. Очевидно, это свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений у синтезированных титанатов. Следует отметить, что в интервале температур 323–1073 К параметр элементарной ячейки a $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на воздухе увеличивается линейно и структурных изменений не обнаружено [11]. Не исключено, что подобное наблюдается и для $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Вследствие отсутствия в литературе данных сравнить полученные нами результаты по теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со значениями других авторов не представлялось возможным. Поэтому на рис. 2 приведены (для сравнения) данные по удельной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [17]. Видно, что характер зависимостей $c_p = f(T)$ для этих дититанатов РЗЭ аналогичен.

Полученные температурные зависимости молярной теплоемкости в интервале температур 320–1000 К хорошо описываются уравнением Майера–Келли

для $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$:

$$C_p = (263.75 \pm 0.49) + (25.6 \pm 0.5) \times 10^{-3} T - (33.04 \pm 0.47) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

для $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$:

$$C_p = (257.30 \pm 0.85) + (23.9 \pm 0.9) \times 10^{-3} T - (30.19 \pm 0.82) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны 0.9991 и 0.9968 соответственно, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых 0.5 и 0.9%.

С использованием полученных экспериментальных результатов по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T)$. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Ранее установлено, что между составом образующихся сложных оксидов и их удельной теплоемкостью c_p° имеется корреляция [20, 21]. Аналогичная ситуация наблюдается и для систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ (рис. 3). Экспериментальные значения c_p° для $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ меньше по сравнению с рассчитанными по уравнению Неймана–Коппа [22]

$$c_{p298}^\circ(j) = \sum_i m_i c_{p298}^\circ(i), \quad (3)$$

где $c_{p298}^\circ(j)$ – удельная теплоемкость сложного оксидного соединения, $c_{p298}^\circ(i)$ – удельная теплоемкость i -го простого оксида, m_i – мольная доля

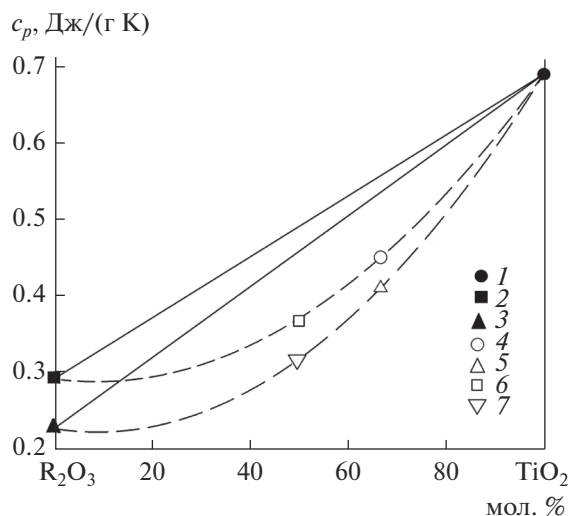


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной теплоемкости образцов систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$: 1, 2, 3 – значения удельных теплоемкостей TiO_2 , Gd_2O_3 и Lu_2O_3 [22] соответственно; 4, 5 – значения c_p° для $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; 6, 7 – оценочные значения c_p° для Gd_2TiO_5 и Lu_2TiO_5 .

соответствующего простого оксида. В [23] отмечено, что из-за изменения частот колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами возможны как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила Неймана–Коппа. Необходимые значения c_p° для расчета по уравнению (3) для оксидов Gd_2O_3 , Lu_2O_3 и TiO_2 взяты из работы [22]. Наличие зависимости $c_p^\circ = f(C_{\text{TiO}_2})$ для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ позволяет оценить значение c_p° для Gd_2TiO_5 . Оно оказалось равным 0.37 Дж/(г К), что совпадает с экспериментальными величинами, установленными ранее: 0.38 Дж/(г К) [24–26] и 0.36 Дж/(г К) [25]. Оценочное значение c_p° из графика $c_p^\circ = f(C_{\text{TiO}_2})$ (система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$) для соединения Lu_2TiO_5 равно 0.32 Дж/(г К). Из этих результатов следует, что оценка значений c_p° методом Неймана–Коппа в ряде случаев может привести к некоторой ошибке, которая скажется на значениях термодинамических величин, рассчитанных по этим данным. Согласно [23], такое сопоставление экспериментальных значений теплоемкостей для исходных оксидов и сложного оксидного соединения возможно только при отсутствии фазовых переходов, т.е. при монотонном изменении теплоемкости.

Таблица 2. Сглаженные величины теплоемкости и рассчитанные по ним значения термодинамических свойств $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль K})$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}),$ Дж/(моль K)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль K)
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$				
320	239.7	—	—	—
350	245.7	7.28	21.76	0.94
400	253.3	19.77	55.09	5.66
450	259.0	12.59	85.27	12.86
500	263.3	45.65	112.8	21.50
550	266.9	58.91	138.1	30.96
600	269.9	72.33	161.4	40.87
650	272.6	85.89	183.1	50.99
700	274.9	99.58	203.4	61.16
750	277.1	113.4	222.5	71.28
800	279.1	127.3	240.4	81.30
850	280.9	141.3	257.4	91.16
900	282.7	155.4	273.5	100.8
950	284.4	169.6	288.8	110.3
1000	286.0	183.8	303.4	119.6
$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$				
320	235.4	—	—	—
350	241.0	7.15	21.35	0.93
400	245.0	19.38	54.02	5.56
450	253.1	31.92	83.53	12.61
500	257.1	44.60	110.4	21.06
550	260.4	57.62	135.1	30.32
600	263.2	70.71	157.9	40.02
650	265.7	83.94	179.0	49.90
700	267.8	97.28	198.8	59.84
750	269.8	110.7	217.3	69.73
800	271.7	124.2	234.8	79.51
850	273.4	137.9	251.3	89.14
900	275.0	151.6	267.0	98.59
950	276.6	165.4	281.9	107.8
1000	278.1	179.2	269.2	116.9

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована температурная зависимость теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Установлено, что зависимости $C_p = f(T)$ для этих соединений в области 320–1000 К хорошо описываются уравнением Майера–Келли. Рассчитаны их термодинамические функции. Отмечено, что имеется корреляция между составом оксидов систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и их удельной теплоемкостью.

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. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. Титанаты редкоземельных элементов // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 3. С. 423–447.
2. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
3. Balakrishnan G., Petrenko O.A., Lees M.R. et al. Single Crystal Growth of Rare Earth Titanate Pyrochlores // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. L723–L725.
4. Prabhakaran D., Boothroyd A.T. Crystal Growth of Spin-Ice Pyrochlores by the Floating-Zone Method // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. P. 1053–1056.
5. Li Q.J., Xu L.M., Fan C. et al. Single Crystal Growth of the Pyrochlores $R_2Ti_2O_7$ (R – Rare-Earth) by the Optical-Floating-Zone Method // J. Cryst. Growth. 2013. V. 377. P. 96–100.
6. Sosin S.S., Prozorova L.A., Lees M.R. et al. Magnetic Excitations in the XY-pyrochlore Antiferromagnet $Er_2Ti_2O_7$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 094428-1–094428-6.
7. Dalmas de Réotier P., Yaouanc A., Chapuis Y. et al. Magnetic Order, Magnetic Correlations, and Spin Dynamics in the Pyrochlore Antiferromagnet $Er_2Ti_2O_7$ // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 104424-1–104424-15.
8. Xia Y., Liu C.G., Yang D.Y. et al. Synthesis and Radiation Tolerance of $Lu_{2-x}Ce_xTi_2O_7$ Pyrochlores // J. Nucl. Mater. 2016. V. 480. P. 182–188.
9. Farmer J., Boatner L.A., Chakoumakos B.C. et al. Structural and Chemical Properties of Rare-Earth Titanate Pyrochlores // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63–70.
10. Zhang F.X., Manoun B., Saxena S.K. Structure Change of Pyrochlore $Sm_2Ti_2O_7$ at High Pressures // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 181906-1–181906-3.
11. Baroudi K., Gaulin B.D., Lapidus S.H. et al. Symmetry and Light Scattering of $Ho_2Ti_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$, and $Yb_2Ti_2O_7$ Characterized by Synchrotron X-ray Diffraction // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 024110-1–024110-7.
12. Cioatera N., Voinea E.A., Panaintescu E. et al. Changes in Structure and Electrical Conductivity of Rare-Earth Titanate Pyrochlores Under Highly Reducing Atmosphere // Ceram. Inter. 2016. V. 42. P. 1492–1500.
13. Liu C.G., Chen L.J., Yang D.Y. et al. The “Bimodal Effect” of the Bulk Modulus of Rare-Earth Titanate Pyrochlore // Comp. Mater. Sci. 2016. V. 114. P. 233–235.
14. Shamblin J., Tracy C.L., Ewing R.C. et al. Structural response of Titanate Pyrochlores to Swift Heavy Ion Irradiation // Acta Mater. 2016. V. 117. P. 207–215.
15. Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E. et al. Formation Enthalpies of Rare Earth Titanate Pyrochlores // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858–1866.
16. Navrotsky A., Lee W., Mielewczyk-Gryn A. et al. Thermodynamics of Solid Phases Containing Rare Earth Oxides // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 88. P. 126–141.
17. Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Денисов В.М. и др. Высокотемпературная теплоемкость титанатов самария и эрбия со структурой пирохлора // ФТТ. 2017. Т. 59. № 12. С. 2299–2302.
18. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Теплоемкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975–981.
19. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
20. Денисова Л.Т., Изотов А.Д., Чумилина Л.Г. и др. Теплоемкость и термодинамические свойства ортованадата висмута в области температур 356–980 К // ДАН. 2016. Т. 467. № 1. С. 58–60.
21. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Высокотемпературная теплоемкость оксидных соединений системы Bi_2O_3 – V_2O_5 // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 289–295.
22. Laitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. A. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27–46.
23. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: МГУ, 1981. 184 с.
24. Panneerselvam G., Venkata Krishnan R., Antony M.P. et al. Thermophysical Measurements on Dysprosium and Gadolinium Titanates // J. Nucl. Mater. 2004. V. 327. P. 220–225.
25. Hayun S., Navrotsky A. Formation Enthalpies and Heat Capacities of Rare Earth Titanates: RE_2TiO_5 (RE = La, Nd and Gd) // J. Solid State Chem. 2012. V. 187. P. 70–74.
26. Kandan R., Prabhakara Reddy B., Panneerselvam G. et al. Calorimetric Measurements on Rare Earth Titanates: Re_2TiO_5 (RE = Sm, Gd and Dy) // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 124. P. 1349–1355.