УДК 536.63

Heat Capacity of the Cerium and Ytterbium Orthovanadates

Liubov T. Denisova and Liubov G. Chumilina*

*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Received 17.04.2015, received in revised form 04.05.2015, accepted 07.06.2015

The cerium and ytterbium orthovanadates were synthesized by a solid-phase method. The temperature dependence of the molar heat capacity of oxidation compounds was measured by differential scanning calorimetry.

Keywords: the cerium and ytterbium orthovanadates, heat capacity, thermodynamic properties.

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-2-306-311.

Теплоемкость ортованадатов церия и иттербия

Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина

*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Твердофазным методом синтезированы ортованадаты церия и иттербия. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на молярную теплоемкость оксидных соединений.

Ключевые слова: ортованадаты церия и иттербия, теплоемкость, термодинамические свойства.

Введение

Кристаллы редкоземельных ортованадатов RVO_4 ($R = La-Lu$) обладают целым рядом свойств, позволяющих использовать их в науке, технике, медицине [1-5]. Несмотря на такое внимание к подобным соединениям, данные о их термодинамических свойствах при высоких температурах (в первую очередь это касается $CeVO_4$ и $YbVO_4$) отсутствуют. В то же время для нахождения оптимальных условий синтеза ортованадатов редкоземельных элементов (РЗЭ), уточнения фазовых равновесий методами термодинамики требуются сведения об их термодинамических свойствах.

В работе [6] проанализирована связь удельной теплоемкости C_p^o редкоземельных ортованадатов с радиусом иона R^{3+} . При этом показано, что значения C_p^o закономерно изменяются в зависимости от радиуса R^{3+} в пределах соответствующих тетрад ($La-Nd$, $Pm-Gd$, $Gd-Ho$, $Er-Lu$). Тем не менее данные по удельной теплоемкости $CeVO_4$ и $YbVO_4$ отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование температурной зависимости молярной теплоемкости C_p ортованадатов $CeVO_4$ и $YbVO_4$.

Экспериментальная часть

Соединения $CeVO_4$ и $YbVO_4$ получали по керамической технологии с подбором оптимальных режимов синтеза и спекания. Синтез проводили из CeO_2 (ос.ч), V_2O_5 (ос.ч) и Yb_2O_3 (хч). Исходные оксиды предварительно прокачивали на воздухе при 1173 К (CeO_2 , Yb_2O_3) и 973 К (V_2O_5). После тщательного перемешивания в агатовой ступке смесь прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе последовательно при температурах 873, 893, 913, 933, 953 К (по 15 ч), 973, 1073, 1173, 1273 К (по 10 ч). Контроль фазового состава синтезированных соединений проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X $\square$ Pert Pro MPD фирмы PANalytical) на излучении CuK_{α} . Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале углов 17-130° с шагом 0.013°. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [7]. Эти значения для $CeVO_4$ (пр. гр. I_4/amd ; $V = 356.07(2) \text{ \AA}^3$) и $YbVO_4$ (пр. гр. I_4/amd ; $V = 309.998(6) \text{ \AA}^3$) в сравнении с результатами других авторов приведены в таблице. Можно заключить, что получены достаточно близкие значения параметров элементарных ячеек.

Измерения теплоемкости осуществлены в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). При этом использовали специальные держатели для измерения теплоемкости TG-DSC 6.226.1-72+S. Методика измерений подобна описанной в работе [15, 16]. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты по влиянию температуры на C_p ортованадатов $CeVO_4$ и $YbVO_4$ показаны на рисунке.

Из этих данных видно, что в исследованных интервалах температур значения C_p для этих оксидных соединений закономерно увеличиваются, а полученные зависимости $C_p = f(T)$ могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли

Таблица. Параметры элементарных ячеек CeVO_4 и YbVO_4

a , Å	c , Å	c/a	Источник
CeVO_4			
7.4013	6.4980	0.878	[1]
7.3574	6.4668	0.879	[8]
7.3668(5)	6.4852 (5)	0.880	[9]
7.4004(2)	6.4972(1)	0.878	[10]
7.400(1)	6.495(1)	0.878	[11]
7.4004(1)	6.4982(6)	0.878	[12]
7.4016(1)	6.4980(1)	0.878	[13]
7.4023(2)	6.4983(2)	0.878	Наши данные
YbVO_4			
7.0427(1)	6.2472(1)	0.887	[10]
7.043(1)	6.242(1)	0.886	[14]
7.04381(6)	6.24804(7)	0.887	Наши данные

 Рис. Влияние температуры на теплоемкость YbVO_4 (1) и CeVO_4 (2): точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая кривая. Данные для YbVO_4 смещены на 5 Дж/(моль К) относительно CeVO_4

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

которое для CeVO_4 и YbVO_4 имеет, соответственно, следующий вид:

$$C_p = (127.20 \pm 0.40) + (20.9 \pm 0.4) \cdot 10^3 T - (10.74 \pm 0.46) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

$$C_p = (133.48 \pm 0.25) + (16.0 \pm 0.2) \cdot 10^3 T - (17.02 \pm 0.31) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Сравнить полученные значения C_p для CeVO_4 и YbVO_4 с другими данными не представлялось возможным, поскольку таких сведений в литературе нет. В то же время в работе [6] на основании тетрад-эффекта для CeVO_4 оценено значение $C_p^o \approx 0.47$ Дж/(г·К). По нашим данным,

C_p^o для CeVO_4 также равно 0.47 Дж/(г·К). Для YbVO_4 значение $C_p^o = 0.41$ Дж/(г·К), что тоже хорошо согласуется с результатами [6] для тетрад-эффекта.

Изучению тетрад-эффекта посвящен целый ряд работ [17-21], в которых свойства соединений РЗЭ представлены в зависимости от их атомного номера. Установлено, что этот эффект наблюдается при распределении редкоземельных элементов между органической и водной фазами, в природных объектах как нарушение плавной формы спектра нормализованных содержаний РЗЭ [18], в комплексных соединениях РЗЭ [19] и др. Все это мы анализировать не будем, только отметим, что установленная в [6] связь между C_p^o и R^{3+} в виде тетрад-эффекта М-типа (выпуклые изгибы [20]) позволяет уточнить имеющиеся данные по удельной теплоемкости ортованадатов РЗЭ (или оценивать неизвестные значения).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2014-2016 годы (проект № 382: Исследование физико-химических свойств сложных оксидных соединений на основе элементов III – V групп ПС им. Д.И. Менделеева, обладающих нелинейно-оптическими свойствами) и КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

Список литературы

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М. Наука, 1988. 272 с. [Fotiev A. A., Slobodin B. V., Khodos M. Ya. Vanadates: Composition, Synthesis, Structure, and Properties. Moscow: Nauka, 1988. 272 p. (in Russian)].
2. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Ортованадаты редкоземельных элементов (Обзор). Ч. 1 // Материаловедение. 2014. № 8. С. 18-24. [Denisova L. T., Kargin Yu. F., Belousova N. V., Denisov V. M. Rare earth orthovanadate (Review). Part 1 // Materialovedenie 2014. № 8. P.18-24. (in Russian)].
3. Каминский А.А. Тетрагональные ванадаты REVO_4 ($\text{RE} = \text{Ln} (\text{Ce-Lu}), \text{Y}$) – новый класс ВКР-активных кристаллов // ДАН. 2013. Т. 450. № 3. С. 279-282 [Kaminskii A.A. Tetragonal vanadates REVO_4 ($\text{RE} = \text{Ln} (\text{Ce-Lu}), \text{Y}$) – a novel glass of SRS- active crystals // Doklady Physics. 2013. Т. 58. № 5. С. 165-168].
4. Басиев Т.Т., Осико В.В. Новые материалы для ВКР-лазеров // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 939-955 [Basiev T.T., Osiko V.V. New materials for SRS lasers // Russian Chemical Reviews. 2006. V. 75. № 10. P. 847-862].
5. Патент RU № 2234349. Перельман М.И., Ночевник М.Н., Стрельцов В.П., Рившин М.М., Семенов Г.И., Сироткин А.А. Способ лечения гнойно-воспалительных процессов в мягких тканях и внутренних органах с помощью лазерного излучения и установка для его осуществления. Опубл. 20.08.2004. [RF Patent No. 2234349. Perel'man M. I., Nochevnik M. N., Strel'tsov V. P., Rivshin M.M., Semenov G.I., Sirotkin A.A. The method of treatment of purulent-inflammatory processes in soft tissues and internal organs with the aid of laser radiation and device for its implementation. Publ. Date 20.08.2004].
6. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Теплоемкость редкоземельных купратов, ортованадатов и алюмо-, гало- и феррогранатов // ФТТ. 2015. Т. 57. № 8. С. 1658-1662. [Denisova

L.T., Kargin Yu. F., Denisov V. M. Heat capacity of rare earth cuprates orthovanadates and aluminium-, gallium- and ferrogarnet // *Physic of the Solid State*. 2015. V. 57. № 8. P. 1658-1662].

7. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. Vol. 37. P. 743-749.

8. Selvan R.K., Gadankan A., Anikumar P., Manikandan G., Karunakaran C. Synthesis and characterization of rare earth orthovanadate (RVO_4 ; R = La, Ce, Nd, Sm, Eu & Gd) nanorods/nanocrystals/nanospindles by a facile sonochemical method and their catalytic properties // *Journal of Cluster Science* 2009. Vol. 20. P. 291-305.

9. Mahapatra S., Madras G., Row T.N.G. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of lanthanide (Ce, Pr and Nd) orthovanadates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007. Vol. 46. P. 1013-1017.

10. Chakoumakos B.C., Abraham M.M., Boatner L.A. Crystal structure refinements of zircon-type MVO_4 (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu) // *Journal Solid State Chemistry*, 1994. Vol. 109. P. 197-202.

11. Varma S., Wani B.N., Gupta M.M. Synthesis, characterization, and redox behavior of mixed orthovanadates $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$ // *Materials Research Bulletin*, 2002. Vol. 37. P. 2117-2127.

12. Petit C.T.G., Lan R., Cowin P.I., Tao S. Structure and conductivity of strontium-doped cerium orthovanadates $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.175$) // *Journal Solid State Chemistry* 2010. Vol. 183. P. 1231-1238.

13. Watanabe A. Highly conductive oxides, CeVO_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0.5x}$ (M = Ca, Sr, Pb) and $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$ with zircon-type structure prepared by solid-state reaction in air // *Journal Solid State Chemistry* 2000. V. 153. P. 174-179.

14. Terada Y., Shimamura K., Fukuda T. Growth and optical properties of RE doped bulk and fiber single crystals by Czochralski and micro pulling down methods // *Journal of Alloys and Compounds* 1998. V. 275-277. P. 697-701.

15. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Биронт В.С. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *ФТТ*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277 [Denisov V. M., Denisova L.T., Irtyugo L.A., Biront V. S. Thermal physical properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals // *Physic of the Solid State*. 2010. V. 52. № 7. P. 1362-1365].

16. Денисова Л.Т., Чумилиа Л.Г., Бабицкий Н.А., Жереб В.П., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ / *Журнал СФУ. Химия*. 2015. № 1. С. 137–142. [Denisova L.T., Chumilina L.G., Babitskiy N.A., Zhereb V.P., Denisov V. M. High-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Oxide Compounds of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2015. V.8. № 1. P. 137-142. (in Russian)]

17. Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln^{3+} ionic radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochem. J.* 1992. V. 26. P. 309-335.

18. Ясныгина Т.А., Рассказов С.В. Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: появление в палеозойских гранитоидах окинской зоны Восточного Саяна // *Геохимия*. 2008. № 8. С. 877-889. [Yasnygina T. A., Rasskazov S. V. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: Evidence from the Paleozoic granitoids of the Oka zone, Eastern Sayan // *Geochemistry International* 2008. V. 46 № 8. P. 814-825].

19. Джуринский Б.Ф. Периодичность свойств лантаноидов // ЖНХ. 1980. Т. 25. № 1. С. 41-46. [Dzhurinskii B.F. The periodicity of properties of lanthanide // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1980. Vol. 25(1). P. 41-46. (in Russian)].
20. Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite, W and M // *Geochem. J.* 1987. V. 21. P. 119-124.
21. Byrne R.H., Li B. Comparative complexation behavior of the rare earth // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 22. P. 4575-4589.