

На правах рукописи



Чумилина Любовь Геннадьевна

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА
ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор,
Денисов Виктор Михайлович

Официальные оппоненты: Потапов Алексей Михайлович,
доктор технических наук, доцент, ФГБУН
Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, ведущий научный сотрудник
лаборатории расплавленных солей

Федорова Ольга Михайловна,
кандидат химических наук, ФГБУН Институт
металлургии УрО РАН, старший научный
сотрудник лаборатории статистики и кинетики
процессов

Ведущая организация ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

Защита состоится «25» ноября 2016 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук www.imet-uran.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оксидные соединения на основе элементов III группы Периодической системы Д. И. Менделеева, в которую входят В, Al, Ga, In, Sc, Y, La и лантаноиды – это широкий класс перспективных материалов, применяющихся в различных областях промышленности. Среди них пристальное внимание ученых и технологов привлекают купраты, ортованадаты и ортобораты. Масштабное использование данных материалов может значительно повлиять на развитие сверхпроводящей электроники, лазерной техники, оптики, катализа и медицины.

На сегодняшний день множество научных работ посвящено физическим свойствам сложных оксидных соединений на основе элементов III группы, в частности, оптическим, электрическим и магнитным. При этом круг исследований их термодинамических и теплофизических характеристик узок, систематичных и достоверных данных о термохимических свойствах недостаточно.

Термодинамическая информация является основой компьютерного моделирования, используемого для исследования разнообразия фазовых отношений, термодинамического анализа направления процессов, разработки новых материалов с заданными свойствами и прогнозирования поведения соединений в экстремальных условиях. Базовой функцией в термодинамическом моделировании является температурная зависимость теплоемкости, знание которой позволяет рассчитать изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, т.е. получить широкий набор термодинамических свойств исследуемого вещества.

Степень разработанности темы исследования. В Главе 1 диссертационной работы представлен аналитический обзор литературных данных, посвященных областям применения, методикам синтеза и термохимическим свойствам купратов, ортованадатов и ортоборатов элементов III группы. В большинстве случаев указанные материалы получают и применяют при температурах, значительно превышающих комнатные. При этом имеющиеся в настоящее время данные о теплоемкости перечисленных оксидных соединений относятся, как правило, к низкотемпературной области (от 0 до 300 К). В связи с этим возникает

необходимость проведения высокотемпературных исследований теплоемкости этих соединений.

Цель работы: определение термодимических свойств оксидных соединений на основе элементов III группы Периодической системы Д.И. Менделеева при высоких температурах.

Для достижения цели необходимо решить задачи, представленные ниже:

– исследовать влияние температуры на теплоемкость купратов элементов подгруппы бора CuB_2O_4 , $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, Ga_2CuO_4 , $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, подгруппы скандия $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, и лантаноидов R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$), $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$); ортованадатов элементов подгрупп бора и скандия InVO_4 , ScVO_4 , YVO_4 и лантаноидов RVO_4 ($\text{R} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$); ортоборатов редкоземельных элементов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y, Tb}$), $\text{Gd}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y, Yb}$);

– исследовать изменение удельной теплоемкости при 298 К, $C_{p,298}^\circ$, в зависимости от состава в системах $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ и $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$;

– установить корреляцию между $C_{p,298}^\circ$ купратов и ортованадатов и радиусами ионов R^{3+} редкоземельных элементов;

– изучить влияние состава на теплоемкость и характеристики фазовых переходов в системах $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_4$ и $\text{CeVO}_4 - \text{BiVO}_4$.

– рассчитать по полученным температурным зависимостям теплоемкости изменение энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса для купратов, ортованадатов и ортоборатов элементов III группы.

Научная новизна работы заключается в исследовании термодимических свойств сложных оксидных соединений на основе элементов III группы:

– впервые изучена температурная зависимость теплоемкости купратов: CuB_2O_4 , $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, Ga_2CuO_4 , $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$), $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$); ортованадатов InVO_4 , ScVO_4 , YVO_4 , RVO_4 , ($\text{R} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$), BiVO_4 ; ортоборатов редкоземельных элементов: $\text{Gd}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YbAl}(\text{BO}_3)_4$.

– установлено изменение удельной теплоемкостью при 298 К в зависимости от состава оксидных систем и в зависимости от радиусов ионов редкоземельных элементов в сложных оксидных соединениях.

Теоретическая и практическая значимость. Экспериментально полученные температурные зависимости изобарной теплоемкости, и рассчитанные приращения термодинамических функций купратов, ортованадатов и ортоборатов элементов III группы можно использовать как справочные значения для баз термодинамических данных индивидуальных веществ.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована теплоемкость сложнооксидных соединений. Синтез материалов проведен методом твердофазного спекания. Для контроля состава образцов использованы рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и синхронный термический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты измерений методом дифференциальной сканирующей калориметрии высокотемпературной теплоемкости купратов элементов подгруппы бора CuB_2O_4 , $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$, Ga_2CuO_4 , $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, подгруппы скандия $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, и лантаноидов R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$), $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$); ортованадатов элементов подгрупп бора и скандия InVO_4 , ScVO_4 , YVO_4 и лантаноидов RVO_4 ($\text{R} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$), а также BiVO_4 ; ортоборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y, Tb}$), $\text{Gd}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y, Yb}$);

– связь между составом систем $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ и $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ и удельной теплоемкостью при 298 К, $C_{P,298}^\circ$ а также между радиусами ионов R^{3+} и $C_{P,298}^\circ$ для купратов и ортованадатов лантаноидов и элементов подгруппы скандия;

– результаты исследования влияния состава на теплоемкость и характеристики фазовых переходов второго рода в системах $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_4$ и $\text{CeVO}_4 - \text{BiVO}_4$;

– расчет изменений термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) соединений R_2CuO_4 , $R_2Cu_2O_5$, RVO_4 , $RFe_3(BO_3)_4$, $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$, $RAI_3(BO_3)_4$ в широком температурном интервале.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на IV, V и VII Международных конгрессах и выставках «Цветные металлы» (г. Красноярск, 2012, 2013 и 2015 гг.), XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013, г. Санкт-Петербург, 2013 г.), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), IX Всероссийской научно-технической конференции «Молодежь и наука» (г. Красноярск, 2014 г.), XII Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (г. Курган, 2014 г.), Межрегиональной научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья» (г. Красноярск, 2015 г.), XX Международной конференции по химической термодинамике в России (XX Russian International Conference on Chemical Thermodynamics, г. Нижний Новгород, 2015 г.).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания ФГАОУ ВПО СФУ № ГХ-4 (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» (проект КФ-484 «Исследование термодинамических свойств сложных оксидных соединений на основе редкоземельных элементов (РЗЭ)»).

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, проведение экспериментов, обработка и обобщение результатов исследований, подготовка и оформление публикаций выполнены автором лично или при его непосредственном участии.

Публикации. По результатам работы опубликовано 30 работ, в том числе 23 статьи в журналах Перечня ВАК РФ («Журнал физической химии», «Журнал

неорганической химии», «Неорганические материалы», «Доклады академии наук», «Материаловедение», Журнал СФУ «Химия», «Физика твердого тела») и 7 тезисов конференции.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (196 наименований) и приложения. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы и 60 рисунков.

Содержание работы

В главе 1 проведен анализ современного состояния исследований, посвященных применению и получению оксидных соединений на основе элементов III группы Периодической системы Д.И. Менделеева, а также их термодинамическим свойствам. Обоснована необходимость исследования теплоемкости, приведены основные понятия и методы ее измерения. На основании представленного литературного обзора определены цель и задачи диссертационной работы.

В главе 2 описаны методики проведения экспериментов. Для синтеза купратов и ортованадатов элементов III группы использовали метод твердофазного спекания простых оксидов R_2O_3 (R – элемент III группы) с CuO или V_2O_5 . Процесс осуществляли в лабораторной электропечи SNOL 4/1300 на воздухе. В зависимости от соединения отжиг проводили от 25 до 200 ч с промежуточными перетираниями и прессованием. Соединения RVO_4 ($R = In, Sc, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Lu$) синтезировали, осуществляя ступенчатое повышение температуры. Монокристаллы $Cu_3B_2O_6$, CuB_2O_4 , $YFe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$, $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$, $YAl_3(BO_3)_4$ и $YbAl_3(BO_3)_4$ выращивали методом спонтанной раствор-расплавной кристаллизации (Институт физики СО РАН г. Красноярск).

Анализ состава всех полученных соединений осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы PANalytical. Полученные рентгенограммы идентифицировали по картотеке порошковых дифракционных данных PDF-ICDD. Дополнительно проводили высокотемпературные рентгеновские исследования. Количественный состав подтверждали с помощью атомно-

эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 5300 DV фирмы Perkin Elmer.

Теплоемкость исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH. Эксперименты проводили в платиновых тиглях с крышками. В качестве вещества-эталоны использовали набор сапфировых дисков (Al_2O_3 чистотой 99,99 %) диаметром $6 \cdot 10^{-3}$ м для C_p -калибровки (сертификат NETZSCH 6.235.1-91.1, сер. № 2487). Скорости нагрева составляли 1, 5, 10, 15, 20 К/мин. Для купратов и ортоборатов элементов III группы использовали атмосферу аргона, скорость продувки газа составляла 25 мл/мин. Исследования ортованадатов проводили в атмосфере воздуха со скоростью продувки 20 мл/мин.

Обработку экспериментальных данных осуществляли с помощью программного обеспечения Sigma Plot 12. Регулярную составляющую теплоемкости образцов описывали с использованием уравнения:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} + fT^3 + gT^{-0,5} + hT^{-1} + i \ln(T). \quad (1)$$

По полученным зависимостям $C_p(T)$ рассчитывали изменения термодинамических свойств – энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса. Для фазовых переходов проводили оценку энтропии ΔS по избыточной теплоемкости.

В главе 3 представлены результаты исследований термодинамических свойств купратов элементов III группы. На рис. 1 показаны экспериментально полученные температурные зависимости теплоемкости $C_p = f(T)$ соединений $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ (381 – 1020 К) и CuV_2O_4 (359 – 1040 К), для описания которых применили частый случай полинома (1) – классическое уравнение С. Г. Майера и К. К. Келли:

$$C_p(\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6) = (177 \pm 1) + (73 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (14 \pm 1) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (r = 0,9988), \quad (2)$$

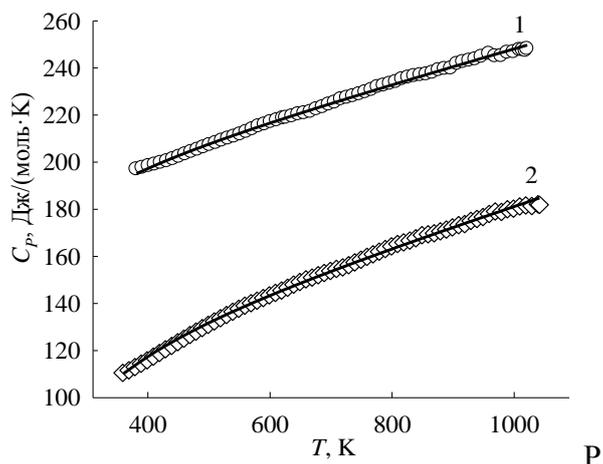
$$C_p(\text{CuV}_2\text{O}_4) = (101 \pm 1) + (83 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (27 \pm 1) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (r = 0,9990). \quad (3)$$

На рис. 2 показано изменение удельной теплоемкости при 298 К в зависимости от состава в системе $\text{CuO} - \text{V}_2\text{O}_3$. Величины $C_{p,298}^\circ$ определяли с использованием выражений (2, 3). Также на рисунке представлены значения, теплоемкости рассчитанные по правилу Неймана – Коппа. Установлено, что

экспериментальные величины $C_{P,298}^{\circ}$ проявляют отрицательное отклонение от этого правила. На основании полученной корреляции между составом и теплоемкостями оценили значение $C_{P,298}^{\circ}$ соединения $\text{CuB}_8\text{O}_{13} - 0,78(0)$ Дж/(г·К).

Теплоемкости соединений Ga_2CuO_4 , $\text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ при повышении температуры монотонно увеличиваются, на зависимостях $C_P = f(T)$ нет каких-либо аномалий. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений, описывающих экспериментальные данные, представлены в таблице 1.

Рассмотрено изменение удельной теплоемкости при 298 К в рядах $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{CuO}_4 - \text{CuO}$, $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$. Для купратов Ga, In и Y отмечены отрицательные отклонения от правила Неймана – Коппа. Исключением является $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, рассчитанная теплоемкость которого составляет 173 Дж/(моль·К), что значительно меньше полученной нами величины $C_{P,298}^{\circ} = 191 \pm 2$ Дж/(моль·К). Отклонения от правила Неймана – Коппа чаще всего обусловлены неэквивалентностью частот колебаний атомов в простых оксидах и сложном соединении. Причиной положительного отклонения, наблюдаемого в случае $\text{Sc}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, может быть процесс катионного разупорядочения в кристалле. Купрат скандия имеет меньшие параметры решетки по сравнению с другими купратами РЗЭ (2:1), в нем легче протекает изменение позиционных параметров Cu и O.



ис. 1 – Температурная зависимость теплоемкости соединений 1 – $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$; 2 – CuB_2O_4

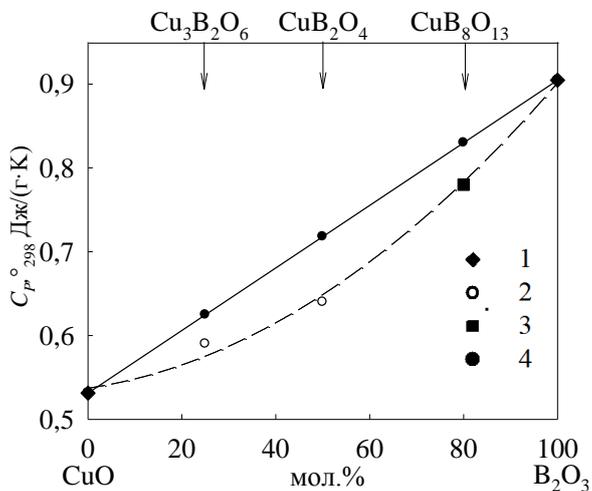


Рис. 2 – Изменение $C_{P,298}^{\circ}$ в системе $\text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$: 1 – литературные данные; 2 – эксперимент; 3 – оценка для $\text{CuB}_8\text{O}_{13}$; 4 – расчет по правилу Неймана – Коппа

Таблица 1 – Коэффициенты уравнений $C_p = f(T)$ купратов подгрупп бора и скандия

Соединение	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$					r
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^{-6}$	$g \cdot 10$	
Ga ₂ CuO ₄	329 – 1076	166 ± 1	15 ± 1	-41 ± 1	-	-	0,9928
In ₂ Cu ₂ O ₅	364 – 984	207 ± 1	22 ± 1	-16 ± 1	-	-	0,9990
Sc ₂ Cu ₂ O ₅	350 – 983	191 ± 1	50 ± 1	-13 ± 1	-	-	0,9991
Y ₂ Cu ₂ O ₅	328 – 953	-	123 ± 3	-86 ± 1	17 ± 2	420 ± 3	0,9992
La ₂ Cu ₂ O ₅	361 – 890	203 ± 1	40 ± 1	-4,2 ± 0,3	-	-	0,9996

Измерения теплоемкости La₂CuO₄ проведено в диапазоне температур от 400 – 950 К. На полученной кривой $C_p = f(T)$ (рис. 3) обнаружен λ -образный экстремум при температуре 526 К. В данном кристалле при нагревании происходит изменение

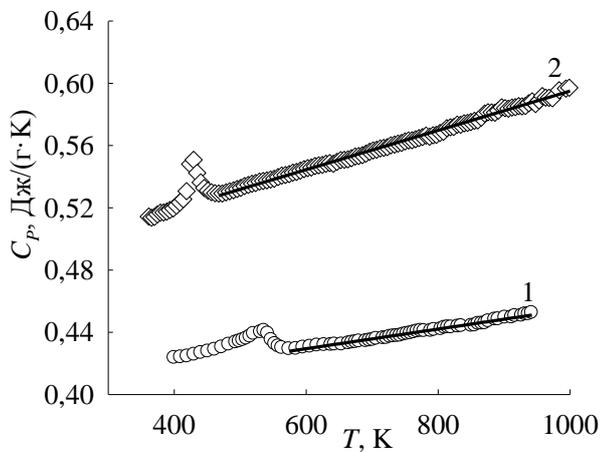


Рис. 3 – Влияние температуры на теплоемкость La_{2-x}Pb_xCuO₄:
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,025$

пространственной группы $Cmca \rightarrow I4/mmm$, что вносит дополнительный вклад в теплоемкость. Установленное нами значение температуры перехода близко значениям, приведенным другими авторами для поликристаллических образцов: 521 ± 3 и 533 К; а также монокристалла – 523 К. Рассчитанная энтропия фазового перехода ΔS равна $0,95$ Дж/(моль·К) – это указывает на

структурное изменение типа смещения. Температурную зависимость $C_p = f(T)$ La₂CuO₄ (574 – 950 К) без учета пика описали линейным уравнением с $r = 0,9944$:

$$C_p = (159 \pm 1) + (26 \pm 1) \cdot 10^{-3}T. \quad (4)$$

На основании литературных данных для La₂CuO₄, используя соотношение $C_p - C_v = Bv\alpha^2 T$, где B – объемный модуль упругости, равный $1,85 \cdot 10^{11}$ Па, v – удельный объем, $v = 0,14 \cdot 10^{-6}$ м³/г, α – температурный коэффициент объемного расширения, равный $3,6 \cdot 10^5$ К⁻¹, рассчитали значения изохорной теплоемкости C_v , которые в интервале 574 – 950 К изменяются от 166 до 171 Дж/(моль·К) и не превышают предел Дюлонга – Пти, равного 175 Дж/(моль·К).

Значения удельной теплоемкости при 298 К, определенные по экспериментальным данным, в системе La₂O₃ – CuO плавно возрастают с

увеличением содержания оксида меди. При этом, подобно системе $V_2O_3 - CuO$, отмечено отрицательное отклонение от правила Неймана – Коппа. Предполагаемая величина $C_{P,298}^\circ$ соединения $La_8Cu_7O_{19}$ (4:7) равна $0,43(1)$ Дж/(г·К).

Допирование La_2CuO_4 ионами металлов M^{2+} приводит к стабилизации смешанного валентного состояния $Cu^{2+} - Cu^{3+}$, которое является условием возникновения сверхпроводимости. В связи с этим провели исследование влияния ионов Pb^{2+} на теплоемкость и структурный фазовый переход купрата лантана на примере соединения $La_{2-x}Pb_xCuO_4$, $x = 0,025$ (рис. 3). Установлено, что абсолютные значения $C_P(T)$ допированного купрата лантана увеличиваются относительно чистого соединения. На кривой $C_P = f(T)$ $La_{1,975}Pb_{0,025}CuO_4$ наблюдается экстремум при $T_{max} = 430$ К, это значительно ниже температуры перехода La_2CuO_4 . Согласно литературным данным введение ионов Sr^{2+} в La_2CuO_4 приводит к смещению максимума, отвечающего переходу $Cmca \rightarrow I4/mmm$, в область низких температур. Этот же эффект, по-видимому, наблюдается и при допировании ионами Pb^{2+} . Энтропия фазового перехода $La_{1,975}Pb_{0,025}CuO_4$ также уменьшается по сравнению с $La_2CuO_4 - \Delta S = 0,45$ Дж/(моль·К), что обусловлено некоторым разупорядочением кристаллической решетки при введении сравнительно небольших количеств допанта. Уравнение для описания $C_P(T)$ $La_{1,975}Pb_{0,025}CuO_4$ в диапазоне 468 – 1000 К без учета пика ($r = 0,9978$):

$$C_P = (195 \pm 1) + (53 \pm 1) \cdot 10^{-3} T. \quad (5)$$

Значения теплоемкости купратов R_2CuO_4 ($R = Pr, Nd, Sm$ и Eu) монотонно возрастают с увеличением температуры. На температурной зависимости молярной теплоемкости Gd_2CuO_4 при 590 К найден λ -образный экстремум, как и в случае с La_2CuO_4 . Он соответствует структурному переходу: $Acam \rightarrow I4/mmm$. Рассчитанная энтропия перехода равна $0,55$ Дж/(моль·К).

Результаты измерений $C_P = f(T)$ купратов тербия, диспрозия и гольмия представлены на рис. 4. Можно видеть, что теплоемкости данных соединений плавно увеличиваются с ростом температуры. Для остальных купратов тяжелых лантаноидов $R_2Cu_2O_5$ ($R = Er, Tm, Yb, Lu$) также получены подобные зависимости. Коэффициенты функций $C_P(T)$ купратов лантаноидов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений $C_p = f(T)$ купратов лантаноидов

Соединение	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$					r
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^{-5}$	$g \cdot 10$	
Pr_2CuO_4	364 – 1064	-	54 ± 4	$- 76 \pm 2$	$3,0 \pm 0,2$	419 ± 5	0,9947
Nd_2CuO_4	362 – 962	-	120 ± 1	$- 45 \pm 1$	-	309 ± 2	0,9988
Sm_2CuO_4	329 – 839	169 ± 1	41 ± 1	$- 21 \pm 1$	-	-	0,9991
Eu_2CuO_4	362 – 879	132 ± 3	-	$- 29 \pm 2$	$3,7 \pm 0,1$	120 ± 9	0,9995
Gd_2CuO_4	362 – 958	174 ± 1	$5,5 \pm 1$	$- 16 \pm 1$	-	-	0,9984
$\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	379 - 924	201 ± 1	45 ± 1	-	-	-	0,9946
$\text{Dy}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	346 - 981	-	147 ± 1	$- 60 \pm 1$	$2,7 \pm 0,1$	403 ± 2	0,9996
$\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	359 - 751	217 ± 1	18 ± 1	$- 12 \pm 1$	-	-	0,9980
$\text{Er}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	359 - 974	200 ± 1	35 ± 1	-	-	-	0,9983
$\text{Tm}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	431 - 1004	210 ± 1	34 ± 1	$- 5,4 \pm 1,1$	-	-	0,9950
$\text{Yb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	371 - 921	214 ± 1	29 ± 1	$- 5,8 \pm 0,6$	-	-	0,9968
$\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$	362 - 958	188 ± 1	63 ± 1	-	-	-	0,9994

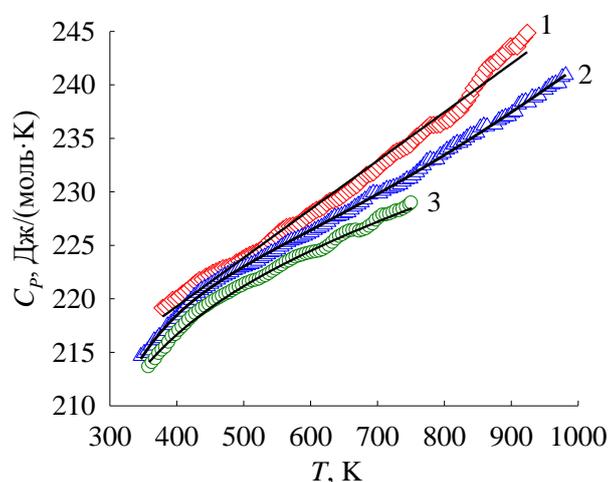


Рис. 4 – Влияние температуры на теплоемкость $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$: 1 – $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, 2 – $\text{Dy}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$; 3 – $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

Известно, что весь ряд лантаноидов, а также лантан, разделяют на четыре группы элементов с близкими свойствами: La – Nd, Pm – Gd, Tb – Ho, Er – Lu. Это явление называют тетрад-эффектом. На рис. 5 показано изменение удельной теплоемкости при 298 К соединений R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в зависимости от ионных радиусов R^{3+} . Подобные кривые получены для $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Для сравнения приведены значения $C_{p,298}^\circ$ La_2CuO_4 и Sm_2CuO_4 , представленные другими авторами, которые в целом согласуются с экспериментальными результатами. Кроме этого на рис. 5 приведены значения удельной теплоемкости при 298 К, рассчитанные по правилу Неймана – Коппа, и литературные данные $C_{p,298}^\circ$ оксидов лантана и лантаноидов. Установлено, что зависимости $C_{p,298}^\circ = f(r(\text{R}^{3+}))$ оксидов R_2O_3 , купратов R_2CuO_4 и $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ коррелируют между собой в пределах каждой тетрады. Это может быть обусловлено целым рядом эффектов. Во-первых, большое значение имеют неспаренные

f -электроны. Ионы La, Gd и Lu имеют сферически симметричные электронные оболочки в отличие от остальных лантаноидов, характеризующихся наличием энергии стабилизации кристаллическим полем. Согласно данным, представленным другими авторами, это является причиной нелинейного изменения теплот растворения $\Delta H_{раств.}$ оксидов и купратов в зависимости от ионного радиуса лантаноидов. Во-вторых, значительную роль играют эффекты Яна – Теллера. Е.И. Головенчиц с соавторами установили: чем больше ионный радиус РЗЭ, тем значительнее проявляются вибронные ян-теллеровские взаимодействия Cu^{2+} , которые приводят к стабилизации тетрагональной структуры T' -типа. В случае иона Gd^{3+} , который не является ян-теллеровским, взаимодействие $\text{Cu}^{2+} - \text{R}^{3+}$ способствует развитию сильного ангармонизма кристаллической решетки и возникновению фазового перехода, отмеченного нами в Gd_2CuO_4 . В-третьих, известно, что с уменьшением радиуса лантаноида, связь $\text{Cu} - \text{O}$ укорачивается и становится меньше суммы ионных радиусов Cu^{2+} и O^{2-} , что приводит к нелинейному изменению энергии решетки кристаллов в соединениях R_2CuO_4 . Подобное наблюдается и для $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

При количественной оценке степени нестабильности в структуре купратов, авторы Jayadevan K.P. et al. использовали термин «глобальный индекс нестабильности», т.е. среднеквадратичное отклонение суммы валентных связей от правила суммы валентностей для всех ионов. На рис. 6 представлена зависимость $C_{P,298}^{\circ} = f(GII)$. Полученные кривые для третьей и четвертой тетрад имеют вид, подобный зависимостям $C_{P,298}^{\circ} = f(r(\text{R}^{3+}))$. Это позволяет предположить, что ионы лантаноидов оказывают определяющее влияние на величины теплоемкости их соединений.

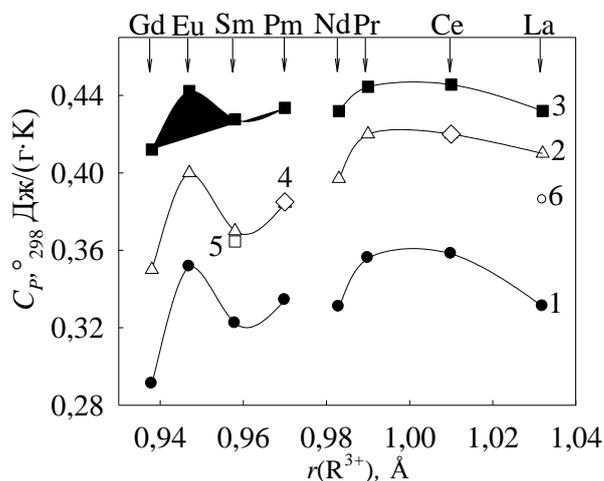


Рис. 5 – Корреляция между удельной теплоемкостью соединений R_2O_3 , R_2CuO_4 с радиусами ионов $r(\text{R}^{3+})$: 1 – R_2O_3 ; 2 – R_2CuO_4 (эксперимент); 3 – значения купратов, рассчитанные по правилу Неймана – Коппа; 4 – оценочные значения; 5, 6 – данные других авторов

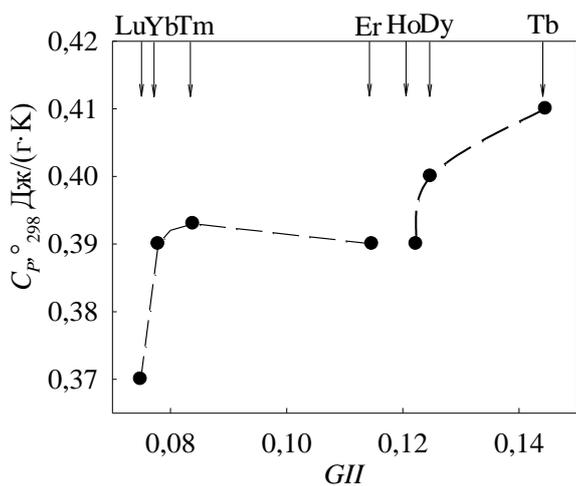


Рис. 6 – Связь стандартной теплоемкости соединений $R_2Cu_2O_5$ с глобальным индексом нестабильности (GII)

Обращает на себя внимание то, что теплоемкости купратов лантаноидов, полученные нами, превышают соответствующие величины чистых оксидов на 0,06 Дж/(г·К) в пределах первой и второй тетрады и на 0,10 Дж/(г·К) в пределах третьей и четвертой. Используя этот факт, оценили значения теплоемкости соединений: Ce_2CuO_4 и Pm_2CuO_4 , которые приведены на рис. 5,

при этом корреляция между значениями теплоемкости и радиусами ионов сохраняется.

В главе 4 представлены результаты исследований влияния температуры термохимические свойства ортованадатов элементов III группы. Теплоемкость соединений $InVO_4$, $ScVO_4$ и YVO_4 в исследованной области температур плавно увеличивается без каких-либо аномалий. Коэффициенты уравнений, выражающих полученные результаты, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Коэффициенты уравнений $C_p = f(T)$ RVO_4

Соединение	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				r
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	$g \cdot 10$	
$InVO_4$	339 – 1089	226 ± 4	$7,8 \pm 1$	-16 ± 2	216 ± 9	0,9994
$ScVO_4$	329 – 800	135 ± 1	13 ± 1	-26 ± 1	-	0,9993
YVO_4	363 – 1000	131 ± 1	26 ± 1	-22 ± 1	-	0,9989

На рис. 7 показано изменение значений удельной теплоемкости при 298 К в зависимости от радиусов ионов для ортованадатов и простых оксидов элементов подгруппы скандия (Sc, Y, La). Для $LaVO_4$ использованы литературные данные. Хотя сравниваемые соединения имеют разную структуру: $ScVO_4$ и YVO_4 кристаллизуются в тетрагональной сингонии, а $LaVO_4$ – в моноклинной, отмечено, что зависимости $C_p = f(r(R^{3+}))$ соединений RVO_4 и R_2O_3 ($R = Sc, Y, La$) имеют

подобный вид. Правило Неймана – Коппа, подобно большинству изученных соединений, дает завышенные значения удельной теплоемкости. Исключением является ScVO_4 , рассчитанная величина $C_{P,298}^\circ$ которого практически совпадает с экспериментальными данными.

В таблице 4 представлены коэффициенты уравнений, используемые для аппроксимации результатов исследования влияния температуры на молярную теплоемкость соединений RVO_4 . $C_P(T)$ всех ортованадатов лантаноидов плавно увеличивается с ростом температуры. На рис. 8 приведены полученные кривые $C_P = f(T)$ некоторых RVO_4 .

Анализ литературных данных показал, что ранее исследованы теплоемкости некоторых соединений RVO_4 при низких температурах. Установлено, что для соединений RVO_4 ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Lu}$) экспериментальные высокотемпературные и литературные низкотемпературные

данные хорошо согласуются как в области комнатных температур, так и на общей зависимости $C_P = f(T)$. Изменение изобарной теплоемкости в диапазоне от низких температур (близких к 0) до 1000 К может быть описано полиномом Ричета – Фикета, коэффициенты которого даны в таблице 5.

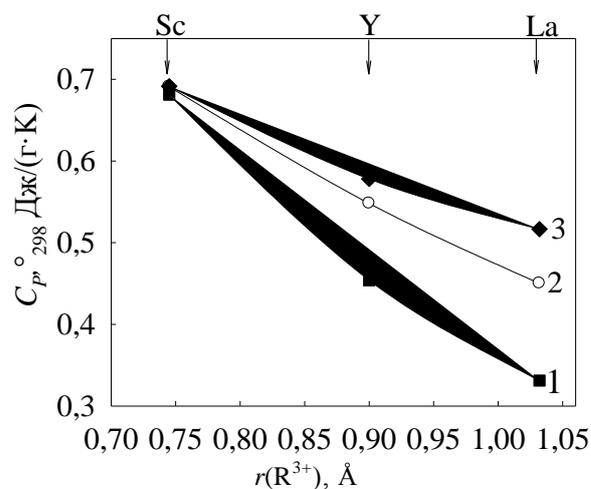


Рис. 7 – Корреляция между $r(\text{R}^{3+})$ и $C_{P,298}^\circ$ соединений: 1 – R_2O_3 ; 2 – RVO_4 ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$); 3 – расчет по правилу Неймана – Коппа

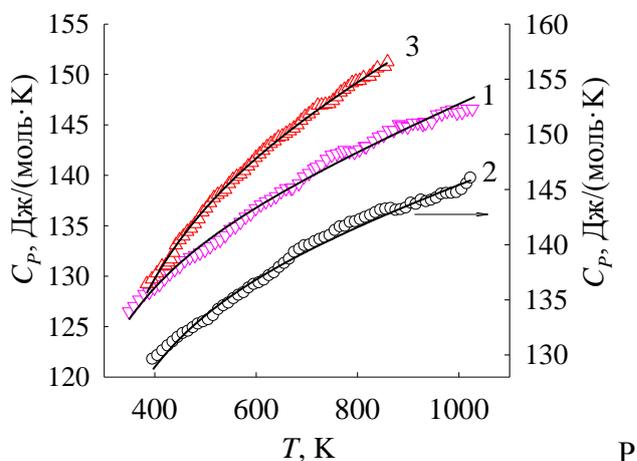


рис. 8 – Влияние температуры на теплоемкость ортованадатов лантаноидов: 1 – CeVO_4 , 2 – PrVO_4 , 3 – NdVO_4

Как и в случае с купратами лантаноидов, рассмотрено изменение удельной теплоемкости $C_{P,298}^{\circ}$ ортованадатов при увеличении ионных радиусов $r(R^{3+})$. Полученные зависимости $C_{P,298}^{\circ} = f(r(R^{3+}))$ простых оксидов R_2O_3 , ортованадатов RVO_4 , построенные на основании проведенных экспериментов, а также результатов других авторов, и $C_{P,298}^{\circ}$, рассчитанные по правилу Неймана – Коппа, изображены на рис. 9. Установлено, что приведенные зависимости R_2O_3 и RVO_4 симбатны. На основе литературных данных заключили, что такой вид кривых $C_{P,298}^{\circ} = f(r(R^{3+}))$ зависит от различных вкладов в теплоемкость, которые определяются свойствами иона лантаноида. Согласно работе К.С. Гавричева с соавторами, существенное влияние на термодимические свойства ортованадатов при стандартных условиях оказывают магнитные превращения, происходящие в области абсолютного нуля, кооперативный эффект Яна – Теллера, присущий ортованадатам Tb, Dy и Tm с тетрагональной структурой, а также аномалия Шоттки, характерная для лантаноидов с электронами на не полностью заполненных f -уровнях: Ce – Eu, Tb – Yb. В соединениях диамагнитных РЗЭ – лантана и лютеция, а также гадолиния со стабильным наполовину заполненным f -уровнем, последний эффект отсутствует, что может обуславливать более низкие значения теплоемкости на зависимости $C_{P,298}^{\circ} = f(r(R^{3+}))$ ортованадатов La, Lu и Gd.

Таблица 4 – Коэффициенты эмпирических уравнений, описывающих экспериментальные зависимости $C_P = f(T)$ RVO_4 (R – лантаноид)

Соединение	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_P = f(T)$				Коэффициент корреляции
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	$g \cdot 10$	
CeVO ₄	349 – 1026	127 ± 1	21 ± 1	-11 ± 1	-	0,9960
PrVO ₄	396 – 1023	132 ± 1	15 ± 1	-14 ± 1	-	0,9948
NdVO ₄	384 – 859	132 ± 1	26 ± 1	-19 ± 1	-	0,9991
SmVO ₄	369 – 901	136 ± 1	26 ± 1	-21 ± 1	-	0,9973
EuVO ₄	400 – 1010	134 ± 1	27 ± 1	-11 ± 1	-	0,9989
GdVO ₄	370 – 1037	-	78 ± 1	-59 ± 1	268 ± 1	0,9993
TbVO ₄	344 – 881	143 ± 1	2,1 ± 1	-31 ± 1	-	0,9974
DyVO ₄	366 – 1034	127 ± 1	20 ± 1	-14 ± 1	-	0,9965
HoVO ₄	336 – 1039	134 ± 1	11 ± 1	-17 ± 1	-	0,9959
ErVO ₄	391 – 884	120 ± 1	32 ± 4	-8,6 ± 1	-	0,9989
TmVO ₄	379 – 1024	133 ± 1	16 ± 1	-18 ± 1	-	0,9967
YbVO ₄	381 – 1054	134 ± 1	16 ± 1	-17 ± 1	-	0,9987

LuVO ₄	404 – 908	134 ± 1	12 ± 1	-21 ± 1	-	0,9997
-------------------	-----------	---------	--------	---------	---	--------

Значения удельной теплоемкости при 298 К RVO₄ превышают соответствующие величины R₂O₃ на постоянную величину – 0,12 Дж/(г·К). Это дает возможность оценить стандартную теплоемкость соединения PmVO₄ (рис. 9а).

Таблица 5 – Коэффициенты уравнений, описывающих низко- и высокотемпературный диапазон изменения теплоемкости RVO₄

Соединение	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$					<i>r</i>
		<i>a</i>	<i>c</i> ·10 ⁵	<i>e</i> ·10 ⁶	<i>h</i> ·10 ³	<i>i</i>	
ScVO ₄	30 – 800 К	189±5	7,8±0,2	10,8±0,3	19,5±0,4	3,51±0,73	0,9997
YVO ₄	30 – 1000 К	114±3	5,9±0,1	7,9±0,3	15,3±0,2	7,8±0,3	0,9997
PrVO ₄	25 – 1023	158 ± 13	4,8 ± 0,3	-5,5 ± 0,5	-14,1 ± 0,7	0,155 ± 0,083	0,9994
NdVO ₄	25 – 859	80,0 ± 3,4	3,5 ± 0,1	-3,9 ± 0,2	-10,6 ± 0,2	12,3 ± 0,5	0,9997
SmVO ₄	30 – 901	99,4 ± 10,5	6,1 ± 0,4	-8,7 ± 0,6	-14,6 ± 0,7	10,9 ± 1,5	0,9992
EuVO ₄	25 – 1000	148 ± 10	5,0 ± 0,3	-5,7 ± 0,4	-15,0 ± 0,6	3,72 ± 1,5	0,9997
GdVO ₄	25 – 1000	50,2 ± 6,4	3,6 ± 0,2	-4,1 ± 0,3	-10,4 ± 0,4	16,6 ± 0,9	0,9997
TbVO ₄	35 – 880	160 ± 5	6,5 ± 0,2	-9,8 ± 0,4	-15,8 ± 0,4	-0,191 ± 0,067	0,9995
DyVO ₄	45 – 1034	154 ± 6	6,1 ± 0,4	-9,8 ± 1,0	-15,0 ± 0,5	0,743 ± 0,078	0,9996
LuVO ₄	30 – 908	172 ± 9	6,9 ± 0,3	-9,4 ± 0,6	-17,4 ± 0,6	-1,59 ± 0,13	0,9991

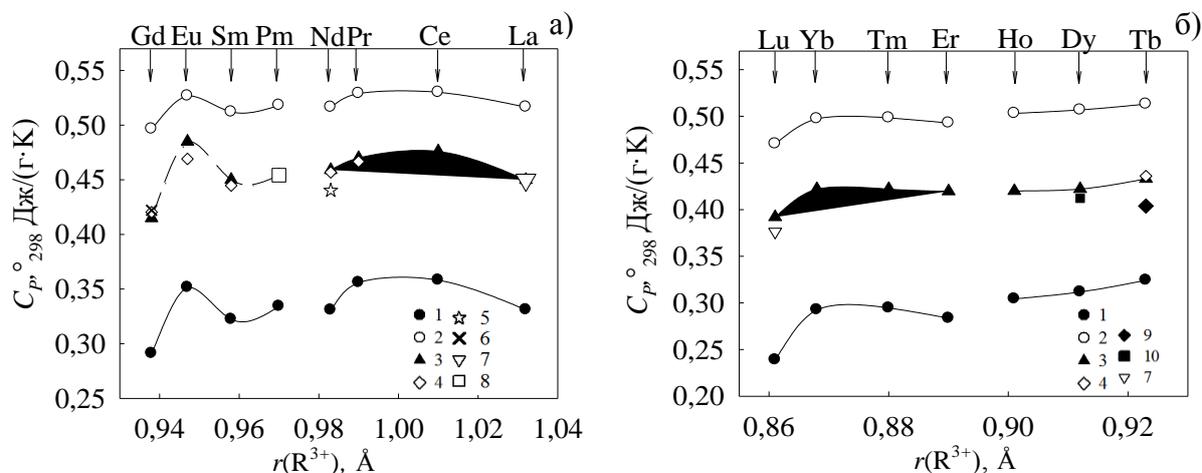


Рис. 9 – Корреляция между удельной теплоемкостью соединений R₂O₃ и RVO₄ при 298 К и ионными радиусами лантаноидов: а) первая и вторая тетрады; б) третья и четвертая тетрады; 1 – R₂O₃, 2 – расчет по правилу Неймана – Коппа, 3 – эксперимент, 4, 5, 6, 7, 9, 10 – литературные данные, 8 – оценочные значения

Влияние допирования на термодимические свойства ортованадатов лантаноидов рассмотрели на примере системы CeVO₄ – BiVO₄. Квазибинарная диаграмма данной системы разделяется на три области. Первая область: твердые растворы с моноклинной структурой шеелита на основе ортованада висмута Ce_{1-x}Bi_xVO₄ (0,9 ≤ *x* ≤ 1); вторая – область твердых растворов на основе ортованада

церия с тетрагональной структурой циркона ($0 \leq x \leq 0,5$). Промежуточная область – смесь фаз с моноклинной и тетрагональной структурами. На рис. 10 представлены зависимости теплоемкости от температуры соединений BiVO_4 и $\text{Ce}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{VO}_4$. На кривых $C_P = f(T)$ наблюдается ярко выраженные λ -образные экстремумы при температурах 532 К и 415 К соответственно, отвечающие обратимому

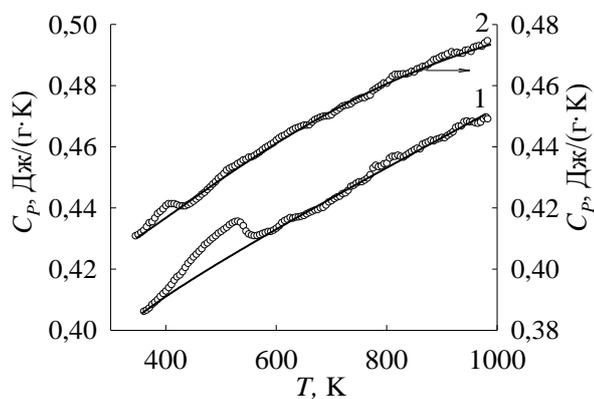


Рис. 10 – Зависимость теплоемкости от температуры $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$:
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,9$

сегнетоэластическому переходу из структуры шеелита (пр. гр. $I2b$) в структуру циркона (пр. гр. $I4_1/a$). Таким образом, введение в BiVO_4 10 мол.% CeVO_4 вносит беспорядок в структуру кристалла, который приводит к понижению температуры структурного перехода. Значения C_P $\text{Ce}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{VO}_4$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Bi}_{0,8}\text{VO}_4$ закономерно изменяются с ростом температуры, несмотря

на то, что эти ортованадаты состоят из смеси фаз с моноклинной и тетрагональной структурами, экстремум, характерный для твердых растворов на основе BiVO_4 , на зависимостях $C_P = f(T)$ отсутствует. Теплоемкости образцов $\text{Ce}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{VO}_4$, $\text{Ce}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{VO}_4$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{VO}_4$ также монотонно возрастают с повышением температуры. Коэффициенты уравнений, описывающих зависимости $C_P = f(T)$ исследованных образцов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Коэффициенты уравнений для описания экспериментальных зависимостей $C_P = f(T)$ для $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$

x	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_P = f(T)$			Коэффициент корреляции
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
1	350 – 1000	122 ± 1	31 ± 1	$- 2,7 \pm 0,6$	0,9969
0,9	350 – 1000	126 ± 1	25 ± 1	$- 6,6 \pm 1$	0,9982
0,8	350 – 1000	128 ± 1	29 ± 1	$- 8,4 \pm 0,4$	0,9988
0,7	350 – 1000	131 ± 1	18 ± 1	$- 10 \pm 1$	0,9986
0,5	350 – 1000	138 ± 1	$9,8 \pm 0,5$	$- 16 \pm 1$	0,9966
0,3	350 – 1000	130 ± 1	25 ± 1	$- 14 \pm 1$	0,9985
0,1	350 – 1000	132 ± 1	18 ± 1	$- 13 \pm 1$	0,9995

На рис. 11 показано изменение удельной теплоемкости при 298 К в зависимости от состава системы $\text{CeVO}_4 - \text{BiVO}_4$. В ряду от ортованадата церия к

ортованадату висмута $C_{P,298}^{\circ}$ уменьшается, при этом, как и в других сложнооксидных системах наблюдается отрицательное отклонение значений $C_{P,298}^{\circ}$ от правила Неймана – Коппа. Полученная корреляция позволяет оценивать величины удельной теплоемкости при 298 К других составов.

Глава 5 посвящена исследованию влияния температуры на теплоемкость ферро- и алюмоборатов РЗЭ. Полученные зависимости $C_P = f(T)$ ферроборатов $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$ (344 К – 1021 К), $TbFe_3(BO_3)_4$ (346 – 1041 К) выражаются полиномами следующего вида:

– $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$ ($r = 0,9992$):

$$C_P = (393 \pm 1) + (84 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (95 \pm 1) \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (6)$$

– $TbFe_3(BO_3)_4$ ($r = 0,9987$):

$$C_P = (377 \pm 2) + (139 \pm 2) \cdot 10^{-3}T - (79 \pm 2) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7)$$

На кривой $C_P = f(T)$ $YFe_3(BO_3)_4$ (339 К – 1086 К) при $T = 401$ К обнаружена ярко выраженная λ -образная сингулярность, соответствующая изменению структуры из $R32$ в $P3_12$. Энтропия перехода – 1,36 Дж/(моль·К). Без учета экстремума полученную зависимость можно описать уравнением Майера – Келли:

$$C_P = (389 \pm 2) + (93 \pm 2) \cdot 10^{-3}T - (92 \pm 2) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (8)$$

Коэффициенты обобщающих уравнений $C_P = f(T)$, используемые для аппроксимации литературных низкотемпературных и экспериментальных высокотемпературных значений теплоемкости $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$, $YFe_3(BO_3)_4$, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Коэффициенты обобщающих уравнений $C_P = f(T)$ для температурных зависимостей теплоемкости ферроборатов РЗЭ

Соединение	Температурный интервал, К	Коэффициенты уравнения $C_P = f(T)$					r
		a	$c \cdot 10^5$	$e \cdot 10^6$	$h \cdot 10^3$	i	
$Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$	40 – 1021	253±15	29±1	- 51±1	-55,1±1,2	38,7±2,1	0,9998
$TbFe_3(BO_3)_4$	50 – 1041	-59,8±15,0	18±1	- 27±3	-35,7±1,4	86,7±2,0	0,9999
$YFe_3(BO_3)_4$	50 – 1086	340±18	37±13	- 72±3	-64,7±1,6	28,0±2,4	0,9998

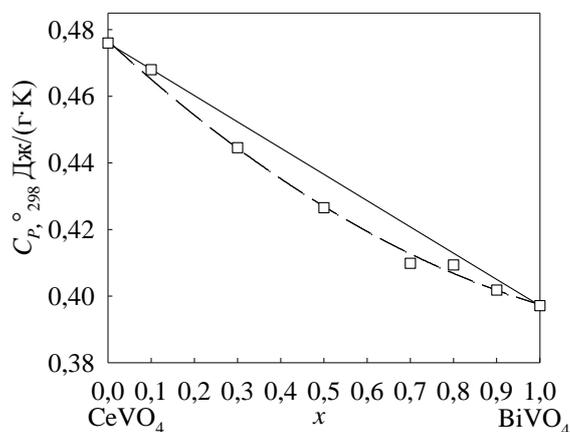


Рис. 11 – Изменение $C_{P,298}^{\circ}$ в системе $CeVO_4 - BiVO_4$

Результаты измерения теплоемкости алюмоборатов РЗЭ: $YAl_3(BO_3)_4$ (329 – 1051 К) и $YbAl_3(BO_3)_4$ (344 – 1016 К) представлены следующими уравнениями:

– $YAl_3(BO_3)_4$ ($r = 0,9989$):

$$C_p = (406 \pm 1) + (74 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (144 \pm 1) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (9)$$

– $YbAl_3(BO_3)_4$ ($r = 0,9999$):

$$C_p = (552 \pm 3) - (232 \pm 9) \cdot 10^5 T^{-2} - (249 \pm 1) \cdot 10 T^{-0,5} + (434 \pm 18) \cdot 10^7 T^{-3}. \quad (10)$$

На основании экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости по известным уравнениям рассчитывали изменения энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса. В качестве примера в таблице 8 приведены эти функции для $YbAl_3(BO_3)_4$.

Таблица 8 – Термодинамические свойства алюмобората иттербия

T, K	$C_p, Дж/(моль \cdot K)$	$H^\circ(T) - H^\circ(329 K),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(329 K),$ Дж/(моль · K)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль · K)
329	329 ± 20	-	-	-
400	351 ± 15	$19,1 \pm 1,0$	$51,3 \pm 2,7$	$3,64 \pm 0,20$
600	406 ± 10	$95,4 \pm 3,4$	205 ± 8	$46,3 \pm 2,0$
800	436 ± 7	180 ± 5	327 ± 10	101 ± 4
1000	455 ± 7	269 ± 7	426 ± 12	157 ± 5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые исследована температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ купратов элементов подгрупп бора и скандия $Cu_3B_2O_6$, CuB_2O_4 , Ga_2CuO_4 , $In_2Cu_2O_5$, $Sc_2Cu_2O_5$, La_2CuO_4 , $La_2Cu_2O_5$, лантаноидов R_2CuO_4 ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$), $R_2Cu_2O_5$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$); ортованадатов элементов подгрупп бора и скандия $InVO_4$, $ScVO_4$, YVO_4 , лантаноидов RVO_4 ($R = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) и ортоборатов РЗЭ: $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$, $YFe_3(BO_3)_4$, $YAl_3(BO_3)_4$ и $YbAl(BO_3)_4$. Проведено согласование высокотемпературных значений $C_p(T)$ с литературными низкотемпературными данными и получены обобщающие уравнения для описания теплоемкости $Y_2Cu_2O_5$, Sm_2CuO_4 , RVO_4 ($R = Sc, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Lu$) и $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(BO_3)_4$, $TbFe_3(BO_3)_4$, $YFe_3(BO_3)_4$.

2. Констатировано наличие экстремумов на зависимостях $C_p = f(T)$ La_2CuO_4 (526 K), Gd_2CuO_4 (590 K), $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (401 K) и BiVO_4 (532 K), отвечающих структурным фазовым переходам второго рода. По значениям избыточной теплоемкости проведен расчет энтропии данных переходов.

3. Найдена связь между составами систем $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ ($\text{R} = \text{V}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) и $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ и удельными теплоемкостями при 298 K. Отмечено отрицательное отклонение экспериментальных значений C_p сложных оксидных соединений от значений, рассчитанных по правилу Неймана – Коппа. По полученным зависимостям $C_{p,298}^\circ$ от состава систем проведена оценка значений теплоемкости соединений $\text{CuV}_8\text{O}_{13}$ и $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$.

4. Установлена корреляция между удельной теплоемкостью при 298 K и ионными радиусами элементов подгруппы скандия и лантаноидов для оксидов R_2O_3 и соответствующих соединений R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) и RVO_4 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Констатировано, что зависимости $C_{p,298}^\circ = f(r(\text{R}^{3+}))$ оксидов и сложных оксидных соединений симбатны. Оценены значения $C_{p,298}^\circ$ для соединений Ce_2CuO_4 , Pm_2CuO_4 и PmVO_4 .

5. Исследовано влияние состава на теплоемкость и характеристики фазовых переходов в системах $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{CuO}_4$ и $\text{CeVO}_4 - \text{BiVO}_4$. Показано изменение температур фазовых переходов сложных оксидных соединений при введении допирующих компонентов.

6. По экспериментальным зависимостям теплоемкости от температуры для исследованных соединений рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Кирик С.Д. Выхотемпературная теплоемкость CuGa_2O_4 // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1244–1246.

2. Денисова Л.Т., Денисов В.М., Гудим И.А., Темеров В.Л., Волков Н.В., Патрин Г.С., **Чумилина Л.Г.** Теплоемкость $YAl_3(VO_3)_4$ в области 329 – 1051 К // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 453, № 6. – С. 628–629.
3. Денисов В.М., Каргин Ю.Ф., **Чумилина Л.Г.**, Денисова Л.Т. Высокотемпературная теплоемкость $Sc_2Cu_2O_5$ // Неорганические материалы. 2014. – Т.50, № 5. – С. 522–524.
4. **Чумилина Л.Г.**, Каргин Ю.Ф., Денисова Л.Т., Денисов В.М. Теплоемкость $In_2Cu_2O_5$ в области температур 364 – 984 К // Неорганические материалы. – 2014. – Т.50, № 8. – С. 891–894.
5. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., **Чумилина Л.Г.**, Подкопаев О.И., Денисов В.М. Синтез и теплоемкость Pr_2CuO_4 в области 364 – 1064 К // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1324–1327.
6. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М., Кирик С.Д. Высокотемпературная теплоемкость $Y_2Cu_2O_5$ // Физика твердого тела. 2014. Т.56, № 5. С. 888–891.
7. **Чумилина Л.Г.**, Денисова Л.Т., Денисов В.М. Теплоемкость купратов $Ln_2Cu_2O_5$ ($Ln = Tb - Lu$)//Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, №. 7. – С. 1436–1438.
8. Денисова Л.Т., Денисов В.М., **Чумилина Л.Г.** Теплоемкость Ln_2CuO_4 ($Ln = La - Gd$) // Физика твердого тела. – 2014. – Т.56, № 9. С. – 1863–1866.
9. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость YVO_4 // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, № 12. С. 2305 – 2307.
10. **Чумилина Л.Г.**, Каргин Ю.Ф., Денисова Л.Т., Денисов В.М. Теплоемкость $Yb_2Cu_2O_5$ в области 371–921 К//Материаловедение. – 2014. – № 5. – С. 16–18.
11. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Гудим И.А., Темеров В.А., Патрин Г.С., Волков Н.В., **Чумилина Л.Г.** Высокотемпературная теплоемкость $YbAl_3(VO_3)_4$ // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7 – 8. – С. 1264–1265.
12. Денисова Л.Т., Денисов В.М., Гудим И.А., Волков Н.В., Патрин Г.С., **Чумилина Л.Г.**, Темеров В.Л. Теплоемкость $Gd_{0,5}Nd_{0,5}Fe_3(VO_3)_4$ в области температур 344–1021 К // Журнал физической химии. – 2014. – Т.88, № 10. – С. 1464–1466.

13. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М., Кирик С.Д. Теплоемкость купрата лантана в области 354 – 877 К // Журнал СФУ. Химия. – 2015. – Т.8, № 1. – С. 86–91.
14. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М. Теплоемкость ScVO_4 в области 328 – 1000 К // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 204–207.
15. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические свойства LuVO_4 в области 404 – 908 К // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 542–545.
16. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М., Истомин С.А. Теплоемкость и термодинамические свойства ортованадата SmVO_4 в области 369 – 1020 К // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 675–679.
17. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М. Теплоемкость ортованадатов RVO_4 ($\text{R} = \text{La–Gd}$) // Физика твердого тела. 2015. – Т. 57, № 5. – С.1034–1037.
18. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., **Чумилина Л.Г.**, Денисов В.М., Белецкий В.В. Синтез и исследование теплоемкости PrVO_4 в области 396 – 1023 К // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.60, № 2. – С. 173–175.
19. **Чумилина Л.Г.**, Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические свойства DyVO_4 // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 12. – С. 1602–1605.
20. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость и термодинамические свойства ортованадата EuVO_4 в области температур 400 – 1010 К // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, №. 8. – С. 1209–1212.
21. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость ортованадата HoVO_4 в области 336 – 1039 К // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 89, № 10. – С. 1520–1523.

22. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Каргин Ю.Ф., Изотов А.Д., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость ортованадата тулия $TmVO_4$ в области 379 – 1026 К // Доклады академии наук. 2015. – Т. 463, № 4. – С. 435–437.

23. Денисова Л.Т., **Чумилина Л.Г.**, Рубайло А.И., Денисов В.М. Теплоемкость ортованадата $YbVO_4$ в области 381–1054 К // Доклады академии наук. 2015. – Т. 464, № 2. – С. 177–179.