

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ – ПИРОХЛОРОВ $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) И ФЛЮОРИТОВ $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)

© 2019 г. В. Н. Гуськов¹*, К. С. Гавричев¹, П. Г. Гагарин¹, А. В. Гуськов¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: guskov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Обзор термодинамических свойств сложных оксидов лантаноидов и циркония $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) со структурой пироксидов и твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) со структурой флюорита представлен на основании полученных нами и литературных данных. Экспериментально изучена теплоемкость образцов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (для лантаноидов подгруппы церия) структурного типа пироксидов ($Fd3m$) и $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (для лантаноидов подгруппы иттрия) структурного типа флюорита ($Fm3m$), охарактеризованных с помощью рентгенофазового и элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Температурные зависимости термодинамических функций (энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) рассчитаны в широком диапазоне температур по сглаженным значениям теплоемкости. Проведено сопоставление имеющихся термодинамических данных и представлены рекомендованные значения. Вклад низкотемпературных магнитных превращений учтен для $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Проанализировано влияние аномалии Шоттки на теплоемкость соединений лантаноидов.

Ключевые слова: цирконаты лантаноидов, калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.1134/S0044457X19100040

ВВЕДЕНИЕ

Исследователи прилагают серьезные усилия для поиска и создания термобарьерных материалов, превосходящих по функциональным свойствам стабилизированный иттрием оксид циркония (YSZ). Признанными претендентами на замену YSZ являются материалы на основе двойных оксидов состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ [1]. Как наиболее перспективные вещества для этих целей особо выделяются цирконаты лантана, самария, гадолиния, их взаимные твердые растворы и твердые растворы на их основе с участием других лантаноидов [2–5]. Помимо теплозащитных свойств цирконаты и твердые растворы диоксида циркония и оксидов лантаноидов имеют высокие температуры плавления и химическую стойкость, характеризуются отсутствием структурных фазовых переходов в широком интервале температур, проявляют каталитические свойства [6], ионную проводимость [7–9] и представляют интерес как люминесцентные материалы [10, 11].

В системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ имеются протяженные твердые растворы замещения на основе кубиче-

ского диоксида циркония $x\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2(1-x)\text{ZrO}_2$ ($x \sim 0\text{—}0.8$) структурного типа разупорядоченного флюорита ($Fm3m$). Внутри этой области кристаллизуются соединения состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) структурного типа пироксидов ($Fd3m$) с узкой областью гомогенности [12]. При нагревании этих соединений до высоких температур происходит структурное разупорядочение, приводящее к фазовому переходу в дефектный флюорит стехиометрического состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Механизм такого превращения в литературе рассматривался неоднократно. Согласно расчетам [13], наименьшая температура фазового перехода пироксид—флюорит должна наблюдаться у $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (~1760 K), тогда как у цирконата лантана она превышает температуру плавления, и образования стабильной флюоритной фазы стехиометрического состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ не происходит.

Существование соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ структурного типа пироксидов ограничено соотношением радиусов катионов $r_{\text{Ln}}^{3+}/r_{\text{Zr}}^{4+} > 1.46$ [14]. При меньшем отношении радиусов (в случае Tb—Lu) образования пироксидов в области протяженных

твердых растворов со структурой флюорита не наблюдается. Однако для высокотемпературных материалов на основе оксида циркония и тяжелых лантаноидов отсутствие соединений стехиометрического состава с узкой областью гомогенности с точки зрения использования в технологических процессах скорее является преимуществом, а не недостатком, так как исключает необходимость соблюдения точных стехиометрических соотношений, например при нанесении термобарьерных покрытий. Таким образом, стехиометрические составы $\text{Ln}_2\text{O}_3 : 2\text{ZrO}_2$ распадаются на два типа: пироксиды $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с относительно узкой областью существования и флюориты $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ — стехиометрический состав в области протяженных твердых растворов замещения на основе кубического диоксида циркония.

Синтез цирконатов редкоземельных элементов требует высоких температур для активации диффузионных процессов, необходимых для образования равновесных кристаллических структур. Несмотря на то, что совместное осаждение гидроксидов принято считать эффективным способом понижения температуры взаимодействия компонентов, прокаливание осадков гидроксидов при относительно низких температурах (~1000–1300 К) приводит к образованию метастабильного наноразмерного твердого раствора со структурой флюорита. При стехиометрическом соотношении $\text{Ln}_2\text{O}_3 : 2\text{ZrO}_2$ полученный твердый раствор не является химическим соединением, и только при нагревании до более высоких температур (>1300 К) происходит окончательное взаимодействие компонентов с образованием стабильных пироксидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Например, в случае цирконата самария образование равновесного соединения со структурой пироксидов из наноразмерного прекурсора, полученного соосаждением, начинается при температуре ~1400–1500 К и сопровождается увеличением размера кристаллических частиц [15]. Необходимость нагрева до высоких температур для активации диффузионных процессов свидетельствует о том, что при температурах ниже 1400–1500 К в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ требуется значительное время для установления равновесия, если оно вообще достижимо. Этим объясняется тот факт, что фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ при более низких температурах практически не изучены. Экспериментальные данные по фазовым диаграммам при более высоких температурах также довольно схематичны, поскольку проведение эксперимента при высоких температурах, с одной стороны, достаточно трудоемко, а с другой — требует более сложного оборудования и серьезных затрат. Альтернативой экспериментальным исследованиям является математическое моделирование, для которого необходимы достоверные термодинамические величины участ-

вующих в процессе веществ. Основой для расчета термодинамических функций сложных оксидов в широком интервале температур являются экспериментальные измерения изобарной теплоемкости наряду с определением энтальпий образования. Существующие в настоящее время теоретические модели и эмпирические методы позволяют получить оценочные значения теплоемкости. Например, в работе [16] отмечено, что правило Неймана–Коппа дает лишь оценочные значения теплоемкости для оксидных систем из-за сильного взаимодействия компонентов. Опыт показывает, что подобный расчет приводит к вполне корректным результатам для высокотемпературного диапазона, если структуры простых и сложных оксидов близки, но в том случае, когда их кристаллические структуры отличаются, расхождения могут быть существенными. Для низких температур тем более вероятны значительные расхождения экспериментальных и расчетных значений теплоемкости.

Хотя фазовые равновесия в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ неоднократно обсуждались [17], термодинамические свойства соединений и стехиометрических твердых растворов на основе оксидов лантаноидов и диоксида циркония состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 : 2\text{ZrO}_2$ изучены фрагментарно, в связи с этим цель настоящего обзора — по возможности полное представление термодинамических данных по этим веществам в широком диапазоне температур, основанное на литературных источниках и наших измерениях изобарной теплоемкости, выполненных на охарактеризованных по составу и структуре образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов проводили методом “обратного” осаждения аммиаком гидроксидов циркония и соответствующих лантаноидов, взятых в стехиометрических отношениях. Методика синтеза подробно описана в работе [18]. Кинетику процессов, происходящих при нагревании высушенных осадков гидроксидов, неоднократно изучали рентгеновскими методами (например, [12, 19–21]). В указанных работах, а также в наших исследованиях [22, 23] показано, что высокотемпературная обработка необходима как для перехода от наноразмерного состояния полученных образцов к полноразмерной (объемной) кристаллической структуре, так и для полного взаимодействия компонентов и фазового превращения твердого раствора $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ флюоритного типа в цирконат $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироксидов при $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ и Gd .

Дифракционные исследования (РФА) приготовленных образцов проводили с помощью автоматического порошкового дифрактометра Bruker

D8 Advance ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, детектор LYNXEYE с Ni-фильтром). Дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Bruker EVA с использованием базы данных ICDD PDF. Уточнение параметров элементарных ячеек было выполнено методом полнопрофильного анализа с применением программы TOPAS.

Электронно-микроскопические исследования морфологии образцов (СЭМ) и анализ рентгено-электронных спектров (РЭС) для определения их химического состава осуществляли с помощью электронного микроскопа Cross Beam Zeiss NVision 40 (ЦКП ИОНХ РАН) и полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEOL (ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИ-СИС (Технологический университет)).

Теплоемкость в интервале 5–330 К измеряли автоматическим низкотемпературным калориметром БКТ-3. Более подробное описание прибора и условий измерений приведено в работе [18]. Масса измеряемых образцов $\sim 1\text{--}2$ г. Молекулярные массы рассчитывали с использованием атомных масс, приведенных в [24]. Экспериментальные данные сглажены полиномом высокой степени по алгоритму [25] и сплайн-аппроксимацией [26].

Для получения температурных зависимостей теплоемкости в интервале 320–1400 К использовали стандартную методику установки синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter Netzsch. Измерения проводили как в динамическом режиме, так и в изотермических условиях при программируемом изменении температуры оболочки (нагревателя) в атмосфере аргона.

Помимо измерения теплоемкости изучали тепловое поведение образцов цирконатов РЗЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии, чтобы убедиться в отсутствии у изучаемых образцов фазовых переходов, сопровождаемых тепловыми эффектами, в области температур 330–1700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения состава $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) со структурой пирохлора

Цирконат лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Энтальпия образования $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из оксидов и из элементов определена в работе [27] методом растворения в расплаве бората свинца: $\Delta_f H_{\text{ox}}^0$ (298.15 К) = $-135.8 \pm \pm 6.4$ кДж/моль, $\Delta_f H^0$ (298.15 К) = $-4130 \pm \pm 6.8$ кДж/моль. Авторы [27] утверждают, что опубликованная ранее [28] величина энтальпии образования из оксидов (-125.9 кДж/моль) завышена из-за некорректной постановки калориметрического эксперимента. В работе [29] проведено исследова-

Таблица 1. Стандартная энтальпия образования $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из оксидов

Метод	$\Delta_f H_{\text{ox}}^0$ (298.15 К), кДж/моль	Литература
Дроп-калориметрия растворения	-107.3 ± 5.1	[29]
Расчетная оптимизация термохимических данных	-110.1	[32]
Гальванические измерения	-133.8 ± 5	[31]
Калориметрия растворения	-135.8 ± 6.4	[27]
Калориметрия в кислородной бомбе	-125.9 ± 20	[28]
Оценка из межатомного расстояния La–O	-125.2	[30]

ние энтальпии образования из оксидов трех несколько различающихся по составу образцов цирконата лантана растворением в молибдате натрия ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$) и борате свинца ($2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$). Для $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ получено значение -107.3 ± 5.1 кДж/моль, а рассчитанная стандартная энтальпия образования из элементов составила $\Delta_f H^0(298.15 \text{ К}) = -4102.2 \pm 6.0$ кДж/моль. Такое отличие от предыдущих значений авторы [29] объясняют более совершенной техникой измерений, в которой расплав перемешивали инертным газом, а также использованием более точного значения энтальпии растворения моноклинной модификации диоксида циркония. Для сравнения в табл. 1 приведены различные данные по энтальпии образования цирконата лантана.

Важными результатами [29] являются уточнение температуры плавления цирконата лантана (2295 ± 10 К), оценка энтальпии плавления (350 кДж/моль) и экспериментальное подтверждение отсутствия каких-либо тепловых эффектов, связанных с фазовым переходом пирохлор–флюорит.

Теплоемкость цирконата лантана впервые измерена в работе [30] методами адиабатической калориметрии в интервале 4–400 К и дроп-калориметрии в интервале от 500 до 900 К. Образец цирконата лантана для этих измерений получен твердофазным синтезом с прокаливанием при температуре 1773 К в течение 10 ч. Однофазность образца установлена методом РФА. В этой работе с использованием температурной зависимости теплоемкости рассчитаны термодинамические функции вплоть до 1000 К. Температурная зависимость теплоемкости цирконата лантана в области высоких температур, полученная дифференцированием выражения для приращения энтальпии, может быть представлена в виде уравнения:

Таблица 2. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	0.3665	0.04319	0.01079	0.3240
15	1.705	0.3510	0.05890	4.382
20	4.490	1.196	0.2260	19.40
25	8.305	2.590	0.5505	51.00
30	12.96	4.505	1.043	103.9
35	18.27	6.894	1.703	181.7
40	24.05	9.708	2.524	287.4
45	30.12	12.89	3.495	422.7
50	36.29	16.38	4.607	588.7
60	48.76	24.10	7.200	1014
70	61.21	32.55	10.21	1564
80	73.42	41.52	13.56	2237
90	85.24	50.86	17.18	3031
100	96.61	60.43	21.03	3941
110	107.5	70.16	25.05	4962
120	117.9	79.96	29.22	6089
130	127.7	89.79	33.50	7318
140	137.0	99.60	37.87	8642
150	145.7	109.3	42.31	10060
160	153.7	119.0	46.80	11550
170	161.2	128.6	51.33	13130
180	168.3	138.0	55.88	14780
190	174.8	147.3	60.45	16490
200	181.0	156.4	65.02	18270
210	186.8	165.3	69.58	20110
220	192.4	174.2	74.14	22010
230	197.7	182.8	78.68	23960
240	202.6	191.4	83.19	25960
250	206.5	199.7	87.69	28010
260	210.1	207.9	92.15	30090
270	213.8	215.9	96.59	32210
280	217.4	223.7	101.0	34360
290	220.7	231.4	105.4	36550
298.15	223.2	237.6	108.9	38360
300	223.7	238.9	109.7	38780
310	226.5	246.3	114.0	41030
320	228.9	253.5	118.2	43310
330	231.2	260.6	122.4	45610
340	233.2	267.6	126.6	47930

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 241.88260 + 0.0513478T - 3034999.2/T^2. \quad (1)$$

В публикации [33] приведены результаты измерения высокотемпературной энтальпии методом дроп-калориметрии с использованием образца цирконата лантана, синтезированного из стехиометрической смеси оксидов, и рассчитанные значения теплоемкости в области высоких температур (888–1550 К) в виде уравнения Майера–Келли [34]:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = (260.811 \pm 8.289) + (1.78291 \pm 0.99973) \times 10^{-2}T - (3.79680 \pm 0.53444) \times 10^6/T^2. \quad (2)$$

В работе [35] для измерения высокотемпературной теплоемкости $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ синтезировали осаждением из раствора с последующим отжигом до 1873 К. Температурная зависимость теплоемкости построена на основании измерений в двух температурных интервалах: 293–313 (Micro-DSC II Setaram) и 573–1373 К (Pegasus 404 C Netzsch) с использованием данных по низкотемпературной теплоемкости [30]. Температурная зависимость теплоемкости $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ аппроксимирована в [35] в виде уравнения:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 267.225 + 0.015994T - 4275180/T^2. \quad (3)$$

Однофазный стехиометрический цирконат лантана со структурой пироклора получен нами обратным осаждением с последующим отжигом при 1820 К. Образец идентифицирован методом РФА и показано отсутствие посторонних кристаллических фаз, определена пр. гр. $Fd3m$ с параметром кубической решетки $a = 10.801(9)$ Å, хорошо совпадающим с литературными данными: $a = 10.808$ Å [36]. Сглаженные результаты по измерению изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10–340 К приведены в табл. 2. Полученные нами данные удовлетворительно согласуются со значениями, приведенными в [30].

Полученные методом ДСК результаты по измерению изобарной теплоемкости в интервале температур 300–1400 К описываются уравнением Майера–Келли:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = 254.0403 + 0.039840T - 3893981/T^2, \quad R^2 = 0.99987. \quad (4)$$

Сопоставление значений теплоемкости в области высоких температур показало, что приведенные в литературе [30, 33, 35] зависимости и полученные нами значения согласуются в области 300–1000 К в пределах 5%.

Цирконат церия $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Теплоемкость цирконата церия измерена в работе [30] на образце с

параметром решетки $a = 10.5877(19) \text{ \AA}$ в адиабатическом (4–400 К) и дроб-калориметре (500–900 К). В [37] получен образец со структурой пирохлора и параметром кубической решетки $a = 10.7412(3) \text{ \AA}$ и проведены измерения теплоемкости гибридным адиабатическим релаксационным методом в интервале температур 0.4–305 К и с использованием дроб-калориметрии в интервале 531–1556 К. Полученные результаты значительно отличаются от приведенных ранее [30] значений. Исследователи [37] предположили, что авторам [30] не удалось избежать окисления церия в приготовленных образцах и частичного образования флюоритной фазы. Было показано, что пирохлор легко окисляется при 450–700 К и переходит во флюорит состава $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$. Частичное медленное окисление с образованием флюорита происходит даже в атмосфере аргона при нагревании до 1573 К, поэтому результаты [30] для цирконата церия можно рассматривать как ошибочные. Это утверждается в работе [38] еще и на том основании, что эти данные не вписываются в общий тренд температурных зависимостей теплоемкости для серии $(\text{La}–\text{Gd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, хотя, как будет показано ниже, этот критерий не является определяющим из-за вклада аномалии Шоттки, который индивидуален для каждого лантаноида, в общую величину теплоемкости.

Максимальная температура плавления $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, по литературным данным, составляет 2423 К. Энтальпия образования цирконата церия из оксидов при 273.15 К, полученная в [30] из межатоминого расстояния $\text{Ce}–\text{O}_2$, составила -121.1 кДж/моль , а с проведенной поправкой авторы рекомендовали значение $-131.7 \pm 6.5 \text{ кДж/моль}$. Других значений $\Delta_f H_{\text{ox}}^0$ для $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в литературе не найдено.

Цирконат празеодима $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Празеодим, так же как и церий, способен легко окисляться до состояния +4, его оксиду приписывают формулу Pr_6O_{11} , хотя в водных растворах празеодим существует исключительно в состоянии +3. Впервые цирконат празеодима со структурой пирохлора был получен соосаждением гидроксидов металлов водным раствором аммиака с последующим прокаливанием при $\sim 1900 \text{ К}$. Рентгеновские исследования подтвердили получение соединения со структурой пирохлора и параметром ячейки $a = 10.699 \pm 0.001 \text{ \AA}$ [39].

Энтальпия образования $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из оксидов оценена в работе [30] и составила -117 кДж/моль , с учетом введенной в этой работе поправки было предложено значение $-127.3 \pm 6.6 \text{ кДж/моль}$. Максимальная температура существования цирконата празеодима, по данным [39], составляет $2533 \pm 30 \text{ К}$.

Об измерениях теплоемкости цирконата празеодима в литературе имеются сведения только для области “гелиевых” (0–15 К) температур на

двух монокристаллических образцах с параметрами $a = 10.72 \text{ \AA}$ [40, 41] и $10.6373(7) \text{ \AA}$ [42], выполненных с использованием Quantum Design Dynacool Physical Properties Measurement System (PPMS). В обоих случаях наблюдали максимум теплоемкости при 2–2.5 К, обусловленный магнитным превращением, которое вносит существенный вклад в абсолютную энтропию цирконата празеодима.

Нами выполнен синтез и проведены измерения изобарной теплоемкости цирконата празеодима со структурой пирохлора и параметром кристаллической решетки $a = 10.699(4) \text{ \AA}$, который соответствует литературным данным [39–41, 43]. Сглаженные значения изобарной теплоемкости и рассчитанные температурные зависимости (10–340 К) термодинамических функций приведены в табл. 3. Величины энтропии и приведенной энергии Гиббса даны с учетом вклада магнитного превращения при температурах $< 10 \text{ К}$ по результатам [40, 41], наиболее соответствующим полученным нами значениям теплоемкости методом адиабатической калориметрии. Изобарная теплоемкость при 300–1400 К описывается уравнением:

$$C_p (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 294.993 + 0.039663T - 5889477/T^2, \quad R^2 = 0.99985. \quad (5)$$

Измерения теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в области низких и высоких температур (10–1400 К) выполнены впервые.

Цирконат неодима $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Цирконат неодима кристаллизуется в структуре пирохлора и, предположительно, имеет максимальную температуру перехода в высокотемпературный флюорит, равную 2623 К. Однако структура флюорита (в метастабильном состоянии) для состава $\text{Nd}_2\text{O}_3 : 2\text{ZrO}_2$ может быть получена и синтезом обратным осаждением с нагревом до 1273 К.

Энтальпия образования $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора из оксидов впервые была определена в [28] при 298.15 К и составила -110.9 кДж/моль , по оценке из межатоминого расстояния $\text{Nd}–\text{O}$, выполненной в [30], она равна -112.9 кДж/моль , а с учетом поправки, внесенной в той же работе, составила $-127.3 \pm 6.6 \text{ кДж/моль}$.

Низкотемпературную теплоемкость цирконата неодима измеряли в [44] с помощью адиабатической калориметрии и гибридным адиабатическим релаксационным методом в интервале температур 0.45–400 К. Образцы готовили золь-гель методом с контролем фазового состава методом РФА. Плотность полученного образца равна 97% от теоретической, а рассчитанный параметр решетки $a = 10.7 \text{ \AA}$. В области самых низких температур авторы обнаружили аномалию теплоемкости, расположенную ниже 7.2 К. Максимум этой аномалии, зафиксированный в работе [45], соста-

Таблица 3. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	1.499	6.0558	5.6765	3.793
15	3.604	7.037	5.9539	16.25
20	6.414	8.443	6.392	41.01
25	9.873	10.234	6.975	81.47
30	13.92	12.383	7.693	140.7
35	18.51	14.868	8.536	221.6
40	23.57	17.66	9.499	326.6
45	29.06	20.75	10.576	458.0
50	34.91	24.12	11.759	617.8
60	47.48	31.58	14.427	1029
70	60.84	39.89	17.46	1570
80	74.53	48.91	20.82	2247
90	87.95	58.47	24.47	3060
100	100.0	68.38	28.36	4001
110	110.4	78.40	32.46	5054
120	120.4	88.43	36.70	6207
130	130.5	98.47	41.07	7462
140	140.6	108.6	45.5	8818
150	150.3	118.6	50.1	10270
160	159.3	128.6	54.7	11820
170	167.6	138.5	59.3	13460
180	175.3	148.3	64.0	15170
190	182.3	158.0	68.7	16960
200	188.8	167.5	73.4	18820
210	195.1	176.8	78.1	20730
220	202.0	186.1	82.8	22720
230	210.1	195.2	87.4	24780
240	216.0	204.3	92.1	26920
250	221.3	213.3	96.8	29110
260	225.3	222.0	101.4	31350
270	229.7	230.6	106.1	33620
280	234.2	239.1	110.7	35940
290	238.6	247.4	115.3	38300
298.15	242.0	254.0	118.9	40260
300	242.7	255.5	119.8	40710
310	246.9	263.6	124.3	43160
320	251.4	271.5	128.8	45650
330	256.3	279.3	133.2	48190
340	261.0	287.0	137.7	50780

вил 0.37 К. Энтропию аномалии авторы этой работы оценили равной $S_{\text{аном}} = 5.67$ Дж/(моль К) $\approx R \ln 2$. Однако в [44] отмечено, что это значение должно быть отнесено к формуле $\text{NdZrO}_{3.5}$, а значит, при переходе к мольным величинам оно должно быть удвоено.

Термодинамические свойства цирконата неодима в области высоких температур описаны в работах [33, 35, 46].

В исследовании [33] температурная зависимость инкремента энтальпии цирконата неодима изучена методом дроп-калориметрии в интервале температур 298–1550 К:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = (278.195 \pm 7.941) + \\ + (8.14421 \pm 1.11407) \times 10^{-2} T - \\ - (4.31176 \pm 0.47074) \times 10^6 / T^2. \quad (6)$$

Авторами [35] теплоемкость $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ исследована на образце, полученном осаждением из раствора с последующим прокаливанием до 1873 К. Измерения теплоемкости, выполненные методом ДСК в калориметрах Micro-DSC II Setaram (293–313 К) и Pegasus 404 C Netzsch (573–1373 К), в аналитическом виде представлены выражением:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 274.1864 + \\ + 0.02736T - 4399651/T^2. \quad (7)$$

В работе [46] высокотемпературная теплоемкость $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, синтезированного золь-гель методом, определена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch STA 409C и для температурного диапазона 300–1650 К представлена в виде уравнения:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 240.9 + 8.913T \times 10^{-2} - \\ - 2.070T^2 \times 10^{-5} - 2.926 \times 10^6 / T^2. \quad (8)$$

В работе [47] высокотемпературная теплоемкость цирконата неодима, полученного отжигом при 1873 К, измерена в калориметре Netzsch STA 449C Jupiter в интервале 298–1050 К. Авторы сгладили полученные экспериментально величины уравнением:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 263.00 + \\ + 3.525 \times 10^{-2} T - 3.999237/10^6 T^2. \quad (9)$$

Цирконат неодима со структурой пирохлора синтезирован нами из соответствующего прекурсора прокаливанием при температуре 1820 К. Дифракционные исследования показали, что получен образец со структурой пирохлора ($Fd3m$) и параметром $a = 10.664(4)$ Å. В кристаллографической базе ICDD [48] для цирконата неодима предлагается значение (пирохлор) $a = 10.666$ Å.

Сглаженные данные по измеренной нами изобарной теплоемкости цирконата неодима и расчи-

танные термодинамические функции при 10–340 К с учетом магнитных превращений ниже 16 К приведены в табл. 4. Наши данные по низкотемпературной теплоемкости $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и результаты работы [44] удовлетворительно согласуются.

Полученные нами методом ДСК данные по измерению изобарной теплоемкости $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор) в интервале 300–1400 К описываются уравнением:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 280.474 + 0.030722T - 4880963/T^2, \quad R^2 = 0.985361. \quad (10)$$

Анализ температурных зависимостей теплоемкости в области высоких температур показывает, что расхождение величин теплоемкости, полученных в [35, 46, 47] и нами, не превышает 3.5%, в то время как данные [33], вычисленные из температурной зависимости инкремента энтальпии, лежат несколько ниже.

Цирконат самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [22]. Соединение состава $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора имеет стандартную энтальпию образования из оксидов, равную -106.7 кДж/моль [28] при 298.15 К, и максимальную температуру существования 2353 К [12], а по данным [49] – 2213 К. При нагревании выше этой температуры наблюдается переход в структуру флюорита, температура плавления твердого раствора $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ составляет 2648 К. Исследование [50] – это единственная работа, в которой даны результаты измерения низкотемпературной теплоемкости цирконата самария с параметром решетки $a = 10.596$ Å методом адиабатической калориметрии в интервале 60–300 К.

Низкотемпературная теплоемкость цирконата самария изучена методом релаксационной калориметрии (PPMS, Quantum Design) в интервале 0.5–300 К [51], но количественно оценить полученные в этой работе значения затруднительно, поскольку они представлены только в графическом виде. В этой работе показано, что в области <6 К имеется аномалия теплоемкости, связанная с магнитным превращением. По утверждению авторов [51], энтропия аномалии близка к 6 Дж/(К моль) $\approx R \ln 2$ в расчете на 1 г-атом самария, и при переходе к молярным значениям эта величина должна быть удвоена.

Об измерениях высокотемпературной теплоемкости методом ДСК сообщается в работе [35], где приведено аналитическое выражение для изобарной теплоемкости цирконата самария (пирохлор):

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 312.528 - 0.000238T - 7116731/T^2. \quad (11)$$

Необходимо отметить, что в области температур >1000 К экспериментально измеренная в работе [35] теплоемкость цирконата самария по не совсем понятной причине имеет практически по-

Таблица 4. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

$T, \text{ К}$	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	0.2455	13.041	12.9802	0.6073
15	1.726	13.3758	13.0436	4.983
20	4.447	14.217	13.2206	19.94
25	8.237	15.599	13.5492	51.24
30	12.92	17.502	14.042	103.8
35	18.33	19.893	14.702	181.7
40	24.3	22.725	15.523	288.1
45	30.64	25.95	16.499	425.3
50	37.2	29.52	17.62	594.8
60	50.63	37.48	20.25	1034
70	64.14	46.30	23.34	1608
80	77.32	55.73	26.79	2315
90	89.91	65.57	30.55	3152
100	101.9	75.67	34.56	4111
110	113.2	85.92	38.76	5187
120	123.9	96.23	43.12	6374
130	134.1	106.6	47.60	7664
140	143.5	116.9	52.18	9053
150	152.4	127.2	56.83	10530
160	160.6	137.2	61.54	12100
170	168.3	147.2	66.28	13740
180	175.5	153.0	71.04	15460
190	182.1	166.7	75.82	17250
200	188.3	176.2	80.6	19100
210	194.1	185.5	85.37	21020
220	199.6	194.6	90.13	22990
230	204.7	203.6	94.86	25010
240	209.6	212.4	99.58	27080
250	214.2	221.1	104.3	29200
260	218.5	229.6	108.9	31360
270	222.6	237.9	113.6	33570
280	226.5	246.1	118.2	35810
290	230.2	254.1	122.7	38100
298.15	233.0	260.5	126.4	39980
300	233.6	261.9	127.2	40420
310	236.8	269.7	131.7	42770
320	239.8	277.2	136.1	45150
330	242.7	284.7	140.5	47560
340	245.3	291.9	144.9	50000

Таблица 5. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–330 К) для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [22]

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	0.5213	11.588	11.447	1.408
15	1.762	11.975	11.549	6.383
20	4.618	12.838	11.752	21.72
25	8.807	14.296	12.105	54.79
30	14.04	16.35	12.633	111.5
35	20.05	18.96	13.344	196.5
40	26.53	22.05	14.235	312.8
45	33.21	25.56	15.295	462.1
50	39.84	29.41	16.51	644.8
60	52.78	37.82	19.35	1108
70	65.18	46.9	22.63	1699
80	76.97	56.38	26.25	2410
90	88.13	66.09	30.14	3236
100	98.8	75.93	34.23	4171
110	109.1	85.84	38.47	5211
120	119.1	95.76	42.83	6352
130	128.8	105.6	47.28	7592
140	138.0	115.5	51.81	8926
150	146.6	125.3	56.38	10350
160	154.7	135.1	61.0	11860
170	162.2	144.7	65.6	13440
180	169.2	154.1	70.3	15100
190	175.8	163.5	74.96	16820
200	181.9	172.6	79.62	18610
210	187.6	181.7	84.26	20460
220	192.9	190.5	88.89	22360
230	197.9	199.2	93.50	24320
240	202.5	207.7	98.09	26320
250	206.9	216.1	102.6	28370
260	211.0	224.3	107.1	30460
270	214.8	232.3	111.6	32580
280	218.5	240.2	116.1	34750
290	222	247.9	120.5	36950
298.15	224.7	254.1	124.0	38770
300	225.3	255.5	124.9	39190
310	228.6	262.9	129.2	41460
320	231.8	270.2	133.5	43760
330	234.9	277.4	137.7	46100

стоянные значения. Авторы отметили этот факт, который противоречит теории, и предложили проверить значения выше 1000 К иным, более точ-

ным методом. Данные по удельной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в температурном диапазоне 300–1700 К приведены в работе [52], к сожалению, только в графическом виде. Энтальпия двух образцов системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (30 и 50% Sm_2O_3) измерена в работе [53] методом дроп-калориметрии в интервале температур 470–1660 К и также приведена только в графической форме.

Для получения цирконата самария со структурой пирохлора прекурсор, синтезированный обратным осаждением, мы отжигали при 1770 К, параметр кубической решетки $a = 10.577(3)$ Å, что согласуется с данными [54]. Наши калориметрические исследования в области низких температур проведены с помощью адиабатической и релаксационной калориметрии [22]. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные с учетом магнитных превращений ниже 10 К термодинамические функции (при 10–330 К) приведены в табл. 5. Сравнение теплоемкости при температурах <300 К показывает, что кривая $C_p(T)$ из работы [50] в области выше 220 К резко отклоняется от полученных нами значений и данных для цирконата лантана. Косвенно об удовлетворительном согласии данных [51] с полученными нами величинами можно судить по приведенной в этой работе зависимости аномальной теплоемкости Шоттки $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, которая практически совпадает с рассчитанной нами.

Изобарная теплоемкость, полученная нами методом ДСК в диапазоне температур 300–1400 К, описывается уравнением:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 310.980 + 0.00266T - 7765115/T^2, \quad R^2 = 0.9997. \quad (12)$$

Расхождение в величинах теплоемкости, рассчитанных по уравнению (12), с данными [35] (уравнение (11)) не превышает 3%, что находится в пределах точности метода ДСК, а сопоставление с данными работ [52, 53] затруднительно.

Цирконат европия $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Соединение $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора характеризуется в работе [12] следующими параметрами: $a = 10.554$ Å, максимальная температура существования пирохлора $T = 2353$ К, энтальпия образования из оксидов – 80 кДж/моль, из элементов – 3941.0 кДж/моль при 298.15 К. Низкотемпературная теплоемкость измерена в работе [38] методами релаксационной и адиабатической калориметрии в диапазоне 0.3–400 К. Авторами зафиксирован рост теплоемкости при снижении температуры от 3 К, вызванный магнитным превращением. В работе приведено лишь графическое изображение температурной зависимости теплоемкости в этой области, которое не позволяет оценить вклад магнитного превращения в общую энтропию из этого эксперимента.

Высокотемпературная теплоемкость измерена методом ДСК с помощью калориметров Micro DSC II Setaram (293–313 К) и Pegasus 404C Netzsch (600–1300 К) в работе [55]. Авторы описали полученные экспериментальные точки двумя уравнениями:

$$C_p (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 278.270737 + 0.0416114128T - 4923895.96/T^2. \quad (13)$$

$$C_p (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 356.38787 - 0.034847T - 21195.00/T^2 + 9.10619 \times 10^{-6}T^2 + 3.35117 \times 10^9/T^3. \quad (14)$$

Следует отметить, что уравнение (13) идет симбатно зависимости, полученной по правилу Неймана–Коппа, но пересекает экспериментальную кривую, в то время как выражение (14) лучше описывает экспериментальные точки. Авторы работы [55] отметили существенное расхождение хода зависимостей (13) и (14). В области температур >1000 К экспериментальные значения теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ становятся практически постоянными, как и в случае Y_2O_3 . По мнению авторов [55], такое поведение теплоемкости требует дополнительной проверки иным методом, например дроп-калориметрией.

Однофазный стехиометрический цирконат европия получен нами из соответствующего прекурсора отжигом при 1773 К в течение 4 ч. Образец идентифицирован методом РФА и показано отсутствие посторонних кристаллических фаз, пр. гр. $Fd3m$ и параметр $a = 10.544(3)$ Å хорошо совпадают с литературными данными ($a = 10.5393$ Å) [56]. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости, полученные методом адиабатической калориметрии, и рассчитанные термодинамические функции при 10–340 К приведены в табл. 6 без учета вклада низкотемпературного магнитного превращения. Полученная нами температурная зависимость теплоемкости удовлетворительно согласуется с данными [38].

Высокотемпературная теплоемкость в интервале 330–1400 К, по нашим экспериментальным данным, описывается уравнением:

$$C_p (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 276.014 + 0.045072T - 5032876/T^2, \quad R^2 = 0.99994. \quad (15)$$

Расхождение величин теплоемкости, рассчитанных по уравнению (15), от данных работы [55] составляет не более 1%.

Цирконат гадолия $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Цирконат гадолия в структуре пирохлора кристаллизуется с параметром кубической решетки $a = 10.528$ Å, стандартная энтальпия образования из оксидов составляет 75.8 кДж/моль, а максимальная температура плавления флюоритной фазы равна 2453 К [12].

Таблица 6. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	0.8044	0.1841	0.06338	1.643
15	1.697	0.6323	0.2457	7.322
20	3.911	1.395	0.4828	20.86
25	7.228	2.606	0.8215	48.30
30	11.46	4.285	1.288	94.69
35	16.43	6.416	1.894	164.1
40	22.00	8.967	2.641	260.0
45	28.02	11.90	3.528	384.9
50	34.40	15.18	4.548	540.8
60	47.82	22.63	6.961	951.4
70	61.62	31.03	9.821	1498
80	75.35	40.16	13.06	2183
90	88.69	49.81	16.63	3004
100	101.5	59.82	20.47	3955
110	113.5	70.06	24.53	5031
120	124.8	80.43	28.77	6223
130	135.4	90.84	33.16	7524
140	145.2	101.2	37.67	8927
150	154.3	111.6	42.26	10425
160	162.7	121.8	46.93	12010
170	170.6	131.9	51.64	13677
180	177.9	141.8	56.39	15420
190	184.8	151.7	61.16	17234
200	191.2	161.3	65.94	19114
210	197.2	170.8	70.72	21057
220	202.9	180.1	75.49	23058
230	208.2	189.2	80.25	25114
240	213.2	198.2	84.98	27221
250	217.9	207.0	89.69	29377
260	222.3	215.6	94.39	31578
270	226.4	224.1	99.03	33822
280	230.2	232.4	103.7	36105
290	233.8	240.5	108.3	38425
298.15	236.5	247.1	112.0	40340
300	237.2	248.5	112.8	40779
310	240.4	256.3	117.3	43167
320	243.5	264.0	121.8	45586
330	246.5	271.6	126.2	48036
340	249.7	279.0	130.6	50517

Температура фазового перехода пирохлор–флюорит экспериментально не определена из-за низкой скорости диффузии компонентов и, по расчетам [13], составляет ~1760 К.

Низкотемпературная теплоемкость в интервале 10–400 К измерена методом адиабатической калориметрии в [38]. Для этого синтезирован образец цирконата гадолиния со структурой пирохлора ($a = 10.51 \text{ \AA}$). Теплоемкость измерена в интервале 0.36–29 К с помощью PPMS. Дополнительный вклад в термодинамические свойства вносит магнитное превращение при “гелиевых” температурах, энтропию которого авторы [38] оценивают значительной величиной – $35.430 \text{ Дж/(моль К)} = 1.025(2R\ln 8)$, тогда как вклад решеточных колебаний в области 0–20 К составляет всего лишь $S_{\text{lat}} = 1.321 \text{ Дж/(моль К)}$. Низкотемпературная теплоемкость в области гелиевых температур была также измерена в работе [57] на образце со структурой пирохлора и параметром $a = 10.522 \text{ \AA}$. Вклад в энтропию магнитных превращений с максимумом при 0.771 К в области 0–20 К авторы определили как $S = 2R\ln 8$, что хорошо коррелирует с полученной для GdPO_4 величиной избыточной энтропии 16.61 ($\sim R\ln 8$) Дж/(моль К) [58].

В литературе имеются данные об измерении теплоемкости образца цирконата гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в области высоких температур (298–1200 К) методом дифференциальной сканирующей калориметрии [59]. Образец для этих измерений был приготовлен осаждением из раствора с последующим отжигом при температуре 1873 К в течение 10 ч. Полученный образец исследовали методом РФА, но информация о его структуре и параметрах решетки в статье отсутствует. Приведенная в этой работе температурная зависимость теплоемкости $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ лежит несколько ниже данных по низкотемпературной теплоемкости [38] и выражена в виде уравнения:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 255.25 + 2.372 \times 10^{-2}T - 4.442392 \times 10^6/T^2. \quad (16)$$

В [47] предложено несколько иное выражение:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 257.69 + 2.363 \times 10^{-2}T - 4.580695 \times 10^6/T^2. \quad (17)$$

Цирконат гадолиния со структурой пирохлора синтезирован нами обратным осаждением с последующим отжигом при температуре 1770 К в течение 4 ч. Полученная дифрактограмма соответствует пр. гр. $Fd3m$ с параметром ячейки $a = 10.518(8) \text{ \AA}$, который совпадает с данными PDF, где $a = 10.5169 \text{ \AA}$ [60]. Посторонние отражения на дифрактограмме отсутствуют.

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции в области 50–340 К с учетом магнитных пре-

вращений приведены в табл. 7. Полученные нами значения теплоемкости согласуются с данными [38] в пределах 2%.

Высокотемпературная теплоемкость цирконата гадолиния, полученная методом ДСК в интервале температур 330–1400 К, описывается уравнением вида:

$$C_p \text{ (Дж/(моль К))} = 261.902 + 0.04764T - 5113180/T^2, \quad R^2 = 0.99997. \quad (18)$$

Сравнение значений теплоемкости показывает, что измеренные нами величины теплоемкости для высокотемпературной области в диапазоне 300–340 К хорошо согласуются с данными адиабатической калориметрии, в то время как значения, приведенные в [47, 59], лежат систематически ниже.

Твердые растворы $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Tm}$) со структурой флюорита

Изобарная теплоемкость стехиометрических твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Tm}$), соответствующих по составу цирконатам лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$), в широкой области температур определена нами впервые, кроме теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, измеренной при 273–873 К в работе [61].

Образцы твердых растворов состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Tm}$) получены методом обратного осаждения с последующей сушкой и отжигом при 1773–1873 К. Все вещества исследованы методами РФА, СЭМ и РЭС для подтверждения фазовой чистоты и степени закристаллизованности. Полученные образцы кристаллизуются в структуре разупорядоченного флюорита ($Fm3m$). Параметры a кубической структуры удовлетворительно совпадают с имеющимися в литературе значениями (табл. 8). Образцы не содержат посторонних фаз, и размеры кристаллитов не менее 100 нм.

Измерения изобарной теплоемкости проводили методом адиабатической калориметрии выше температур магнитных переходов ($>10 \text{ К}$) и при расчете термодинамических функций вклад этих превращений не учитывали. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции твердых растворов состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Tm}$) приведены в табл. 9–12. Полное описание эксперимента и полученных результатов приведено в работах [18, 23, 67]. Высокотемпературная теплоемкость измерена методом ДСК и аппроксимирована уравнением Майера–Келли [34], коэффициенты которого содержатся в табл. 13, как для твердых растворов, так и для цирконатов лантаноидов. В работе [61] выполнен синтез $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ структурного типа флюорита, которому авторы ошибочно приписали формулу

Таблица 7. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
50	34.57	54.02	40.59	672.3
60	45.46	61.28	43.44	1072
70	56.75	69.13	46.56	1583
80	68.17	77.45	49.91	2207
90	79.5	86.14	53.46	2946
100	90.57	95.09	57.18	3796
110	101.3	104.22	61.05	4756
120	111.5	113.48	65.04	5820
130	121.3	122.79	69.13	6985
140	130.5	132.12	73.3	8244
150	139.2	141.4	77.54	9592
160	147.3	150.6	81.84	11025
170	155	159.8	86.16	12537
180	162.2	168.8	90.50	14123
190	168.9	177.8	94.87	15779
200	175.2	186.6	99.25	17500
210	181.2	195.3	103.6	19282
220	186.9	203.9	108.0	21123
230	192.2	212.3	112.4	23018
240	197.3	220.6	116.7	24966
250	202.1	228.7	121.0	26963
260	206.6	236.8	125.3	29006
270	210.9	244.6	129.6	31094
280	214.9	252.4	133.9	33223
290	218.7	260.0	138.1	35391
298.15	221.5	266.1	141.5	37185
300	222.1	267.5	142.3	37596
310	225.2	274.8	146.5	39832
320	227.9	282.0	150.6	42098
330	230.1	289.0	154.7	44388
340	231.8	295.9	158.8	46698

Таблица 8. Параметры кристаллических решеток твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Структура дефектного флюорита ($Fm\bar{3}m$)

Состав	Параметр $a, \text{\AA}$	
	наши данные	литература
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	5.237(3)	5.244(5) [62]
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	5.222(4)	5.21 [63]
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	5.213(4)	5.20 [64]
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	5.190(4)	5.19 [65]
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	5.178(4)	5.17 [66]

Таблица 9. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ [18]

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	1.234	0.2108	0.03572	1.751
15	2.578	0.9372	0.2004	11.05
20	5.287	2.184	0.5299	33.08
25	9.625	3.922	1.027	72.39
30	14.48	6.118	1.686	133.0
35	19.73	8.737	2.501	218.3
40	25.50	11.74	3.465	331.2
45	31.69	15.10	4.568	474.0
50	38.17	18.77	5.803	648.5
60	51.59	26.91	8.630	1097
70	64.89	35.87	11.87	1680
80	77.21	45.36	15.46	2392
90	88.72	55.12	19.32	3221
100	100.4	65.07	23.40	4167
110	111.8	75.17	27.65	5228
120	122.7	85.37	32.03	6401
130	132.9	95.60	36.53	7679
140	142.5	105.8	41.11	9057
150	151.6	116.0	45.76	10530
160	160.2	126.0	50.46	12090
170	168.3	136.0	55.20	13730
180	175.9	145.8	59.96	15450
190	182.9	155.5	64.74	17250
200	189.4	165.1	69.52	19110
210	195.4	174.4	74.29	21030
220	201.0	183.7	79.05	23020
230	206.0	192.7	83.80	25050
240	210.5	201.6	88.52	27130
250	214.5	210.3	93.22	29260
260	218.2	218.7	97.88	31420
270	221.6	227.0	102.5	33620
280	224.7	235.2	107.1	35850
290	227.6	243.1	111.7	38110
298.15	229.9	249.4	115.3	39980
300	230.4	250.9	116.2	40400
310	233.1	258.5	120.6	42720
320	235.8	265.9	125.1	45070
330	238.6	273.2	129.4	47440
340	241.5	280.4	133.8	49840

Таблица 10. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–330 К) для $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ [18]

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	3.411	0.8664	0.2186	6.478
15	5.201	2.375	0.6720	25.54
20	8.101	4.276	1.329	58.94
25	11.82	6.485	2.134	108.8
30	16.26	9.018	3.065	178.6
35	21.55	11.91	4.118	272.8
40	27.37	15.17	5.292	395.0
45	33.41	18.74	6.585	546.9
50	39.48	22.57	7.990	729.1
60	51.60	30.84	11.10	1185
70	63.62	39.70	14.55	1761
80	75.47	48.97	18.27	2456
90	87.07	58.53	22.21	3269
100	98.37	68.30	26.33	4197
110	109.3	78.19	30.59	5236
120	119.9	88.16	34.97	6382
130	130.0	98.16	39.45	7632
140	139.7	108.1	44.00	8981
150	148.8	118.1	48.61	10420
160	157.3	128.0	53.26	11950
170	165.4	137.8	57.94	13570
180	172.9	147.4	62.65	15260
190	179.8	157.0	67.36	17020
200	186.2	166.3	72.07	18850
210	192.1	175.6	76.78	20750
220	197.4	184.6	81.48	22690
230	202.1	193.5	86.16	24690
240	206.4	202.2	90.82	26740
250	210.3	210.7	95.44	28820
260	213.8	219.0	100.0	30940
270	217.0	227.2	104.6	33090
280	219.9	235.1	109.1	35280
290	222.6	242.9	113.6	37490
298.15	224.7	249.1	117.2	39320
300	225.1	250.5	118.0	39730
310	227.5	257.9	122.4	42000
320	229.9	265.2	126.8	44280
330	232.2	272.3	131.1	46590

соединения $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Теплоемкость измерена методом ДСК на калориметре Netzsch DSC204 в

интервале 273–873 К и получена следующая зависимость (в пересчете на моль $\{\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2\}$):

$$C_p (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 184.04 + 0.15263T - 9.7489255 \times 10^{-6}T^2. \quad (19)$$

Сравнение с нашими данными показывает совпадение значений при 298.15 К и значительное завышение теплоемкости при высоких температурах (практически на 30% при 873 К). Такой сильный рост теплоемкости в области 273–873 К нехарактерен для твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Tm}$), и приведенное уравнение (19) вряд ли соответствует реальным значениям изобарной теплоемкости.

В табл. 14 содержатся значения термодинамических функций при 273.15 К для всех изученных веществ.

Изобарная теплоемкость $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ приведена на рис. 1 в графической форме и будет опубликована в ближайшее время.

Твердые растворы $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$

В литературе имеются противоречивые сведения о возможности получения цирконатов иттербия $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и лютеция $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ со структурой флюорита. Наши попытки получить твердые растворы $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ прокаливанием прекурсоров с необходимыми стехиометрическими соотношениями компонентов при температурах 1800–1900 К для последующих измерений теплоемкости показали, что, по данным РФА, полученные образцы не были однофазными и содержали смесь оксидов, включая как $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит), так и $\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$. Тем не менее имеется сообщение об измерении высокотемпературной теплоемкости твердого раствора $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ [59], который авторы ошибочно принимали за химическое соединение — цирконат иттербия $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Образец получен осаждением из раствора с последующим прокаливанием при 1873 К в течение 10 ч. Судя по приведенной в этой работе дифрактограмме, образец имеет структуру флюорита и не может считаться соединением типа $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Теплоемкость измеряли в калориметре Netzsch 409C Jupiter в интервале температур 298–1200 К. Температурная зависимость теплоемкости описана авторами уравнением:

$$C_p (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 271.89 + 3.585 \times 10^{-2}T - 4.527539 \times 10^{-6}/T^2. \quad (20)$$

Оценить степень достоверности этого выражения не представляется возможным.

Таблица 11. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (6–340 К) для $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ [23]

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
6	0.804	0.268	0.067	1.212
8	1.910	0.365	0.159	3.811
10	3.723	1.252	0.313	9.388
15	8.395	3.638	0.998	39.60
20	13.25	6.714	2.032	93.64
25	18.23	10.20	3.312	172.3
30	23.31	13.98	4.771	276.1
35	28.44	17.95	6.368	405.5
40	33.57	22.09	8.073	560.5
45	38.66	26.33	9.865	741.1
50	43.68	30.67	11.73	947.0
60	53.57	39.51	15.62	1433
70	63.33	48.50	19.67	2018
80	73.05	57.59	23.84	2700
90	82.80	66.76	28.10	3479
100	92.52	75.99	32.43	4356
110	102.2	85.26	36.81	5329
120	111.6	94.55	41.23	6398
130	120.8	103.9	45.69	7561
140	129.8	113.1	50.18	8814
150	138.3	122.4	54.69	10160
160	146.4	131.6	59.20	11580
170	154.0	140.7	63.73	13080
180	161.0	149.7	68.26	14660
190	167.4	158.6	72.78	16300
200	173.1	167.3	77.28	18000
210	178.3	175.9	81.78	19760
220	183.4	184.3	86.24	21570
230	188.6	192.6	90.69	23430
240	193.9	200.7	95.10	25340
250	198.5	208.7	99.49	27300
260	202.5	216.6	103.8	29310
270	206.1	224.3	108.2	31350
280	209.2	231.8	112.4	33430
290	212.0	239.2	116.7	35540
298.15	214.1	245.1	120.1	37270
300	214.6	246.5	120.9	37670
310	217.1	253.5	125.1	39830
320	219.7	260.5	129.2	42010
330	222.4	267.3	133.3	44220
340	225.3	273.9	137.3	46460

Таблица 12. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10–340 К) для $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ [67]

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
10	3.844	2.131	0.6251	15.06
15	5.897	4.051	1.446	39.09
20	8.702	6.115	2.351	75.29
25	12.19	8.419	3.330	127.2
30	16.29	11.00	4.389	198.2
35	20.92	13.85	5.533	291.0
40	26.03	16.97	6.765	408.2
45	31.53	20.35	8.084	551.9
50	37.36	23.97	9.490	724.0
60	49.70	31.86	12.55	1159
70	62.50	40.48	15.92	1720
80	75.19	49.66	19.56	2408
90	87.30	59.22	23.43	3221
100	98.78	69.02	27.50	4152
110	109.7	78.95	31.72	5195
120	120.0	88.94	36.07	6344
130	129.8	98.93	40.53	7593
140	139.0	108.9	45.05	8937
150	147.8	118.8	49.64	10370
160	156.1	128.6	54.27	11890
170	163.9	138.3	58.92	13490
180	171.2	147.9	63.60	15170
190	178.2	157.3	68.28	16910
200	184.6	166.6	72.97	18730
210	190.6	175.8	77.65	20610
220	196.2	184.8	82.31	22540
230	201.4	193.6	86.96	24530
240	206.2	202.3	91.58	26570
250	210.6	210.8	96.18	28650
260	214.6	219.1	100.8	30780
270	218.3	227.3	105.3	32940
280	221.7	235.3	109.8	35140
290	224.9	243.1	114.3	37380
298.15	227.2	249.4	117.9	39220
300	227.7	250.8	118.7	39640
310	230.4	258.3	123.1	41930
320	232.8	265.7	127.4	44250
330	235.1	272.9	131.7	46590
340	237.2	279.9	136.0	48950

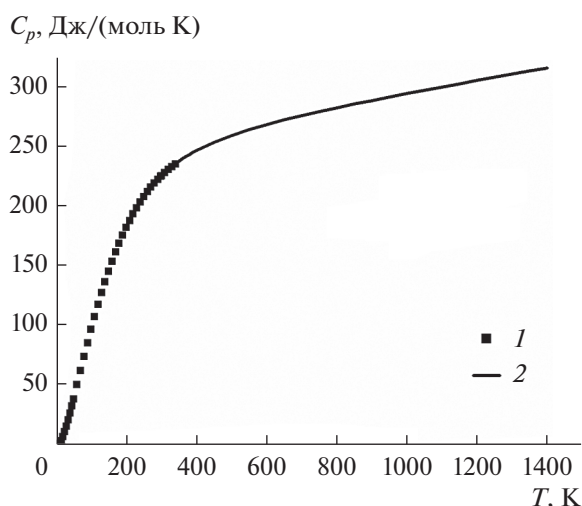


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной теплоемкости (10–340 K) для $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$: 1 – адиабатическая калориметрия, 2 – ДСК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе представлены данные по измерению изобарной теплоемкости и рассчитанные на ее основе термодинамические функции в широком диапазоне температур для большинства цирконатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Gd}$) и твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Tm}$) в сравнении с результатами, полученными разными авторами. Показано хорошее взаимное соответствие наших данных для цирконатов лантаноидов со структурой пироклора, что также должно свидетельствовать о достоверности впервые полученных результатов для твердых растворов ок-

сидов лантаноидов и циркония со структурой флюорита. Естественно, что при наличии достаточно достоверных данных по теплоемкости возникает вопрос не только об анализе, но и об установлении определенных закономерностей в термодинамических свойствах в ряду цирконатов лантаноидов со структурой пироклора и твердых растворов с близкой структурой флюорита.

Анализ особенностей электронного строения лантаноидов и результаты по изучению свойств их соединений показывают, что теплоемкость этих соединений включает в себя ряд составляющих (вкладов). За исключением диамагнитных соединений лантана и лютеция, имеющих незаполненную или полностью заполненную f -орбиталь, соединения лантаноидов претерпевают при изменении температуры переходы из одного магнитного состояния в другое. Цирконаты, так же как и другие сложные оксиды лантаноидов, при охлаждении переходят из парамагнитного в антиферромагнитное состояние в области очень низких температур (как правило, ниже 10 K). Энтропия магнитных переходов достаточно хорошо прогнозируется с помощью модели Больцмана $S_{\text{mag}} = R \ln(g_0) = R \ln(n_1/n_2)$ (n_1 и n_2 – число возможных состояний в разупорядоченной и упорядоченной фазах) для процессов типа “порядок–беспорядок”. Эти превращения протекают в достаточно узком температурном интервале и имеют небольшие значения энтальпии, которыми можно пренебречь при расчете изменения энтальпии при стандартных условиях (нулевом избыточном

Таблица 13. Коэффициенты уравнения Майера–Келли: C_p (Дж/(моль K)) = $a + bT + c/T^2$ (300–1400 K)

Состав	a	b	c
Пироклор			
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	254.040	0.039840	–3893980
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	294.993	0.039663	–5889478
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	280.474	0.003072	–4880963
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	310.980	0.002660	–7765115
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	276.014	0.045072	–5032875
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	261.902	0.047638	–5113179
Флюорит			
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	247.804	0.064295	–3401784
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	243.098	0.053306	–2197936
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	243.760	0.044837	–2884037
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	225.040	0.091458	–3597968
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	261.652	0.027350	–3811304

Таблица 14. Стандартные термодинамические свойства исследованных образцов (298.15 K)

Состав	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль К)			Дж/моль
Пироклор				
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	223.2 ± 0.4	237.6	108.9	38360
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	242.0 ± 0.5	254.0	118.9	40260
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	233.0 ± 0.5	260.5	126.4	39980
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	224.7 ± 0.4	254.1	124.0	37185
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	236.5 ± 0.4	247.1	112.0	40340
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	221.5 ± 0.5	266.1	141.5	39832
Флюорит				
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	224.7 ± 0.4	242.2	112.8	38580
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	229.9 ± 0.5	249.4	115.3	39980
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	224.7 ± 0.4	249.1	117.2	39320
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	214.1 ± 0.4	245.1	120.1	37270
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	227.2 ± 0.5	249.4	117.9	39220

давлении и температуре 298.15 K), в то время как энтропия, рассчитанная по уравнению:

$$S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT, \quad (21)$$

при малых значениях температуры, является значимой при более высоких температурах, в том числе комнатной. Это превращение достаточно хорошо описано для цирконата гадолиния в работе [38], где показано, что аномалия фиксируется в диапазоне 0–10 K, а энтропия в диапазоне превращения, рассчитанная из температурной зависимости теплоемкости, составляет

$$S^0(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) = S_{\text{lat}}^0 + S_{\text{anom}}^0 = 1.321 + 35.430 = 36.751 \text{ Дж/(моль K)}. \quad (22)$$

Поскольку основной мультиплет гадолиния представляется как $^8S_{7/2}$, вырожденность g_0 составляет 8, энтропия S_{anom}^0 должна быть равна $2R \ln 8 = 34.58 \text{ Дж/(K моль)}$, что очень близко к экспериментально полученному значению 35.43 Дж/(моль K).

Вторым существенным вкладом в термодинамические свойства соединений лантаноидов, имеющих частично заполненную f -орбиталь, является аномалия Шоттки, возникающая вследствие расщепления электронных уровней под действием электрического поля кристалла (эффект Штарка). Теплоемкость этой аномалии описывается формулой:

$$C_x/R = \left\{ \sum_i g_i (\epsilon_i/kT)^2 \exp(-\epsilon_i/kT) \right\} / Z - \left[\left\{ \sum_i g_i (\epsilon_i/kT) \exp(-\epsilon_i/kT) \right\} / Z \right]^2, \quad (23)$$

где R — универсальная газовая постоянная, g_i — вырожденность i -ого уровня, ϵ_i — энергия i -го уровня, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, Z — статистическая сумма.

Величины этого вклада различны при разных температурах и зависят от конкретных энергий уровней того или иного лантаноида. Форма кривой теплоемкости в области низких температур (<298 K) может иметь как один, так и несколько максимумов или даже не достигать максимального значения (как у соединений европия). Поскольку аномальный вклад зависит как от свойств лантаноида, так и от строения кристаллической решетки, его вид для различных фаз может несколько отличаться. В качестве примера можно привести вид аномалий Шоттки для сульфида (Sm_2S_3) и цирконата самария ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), рассчитанных по модели Веструма [68] (рис. 2).

При наличии у лантаноидов достаточно большого количества уровней с разной энергией (от десятков до нескольких тысяч обратных санти-

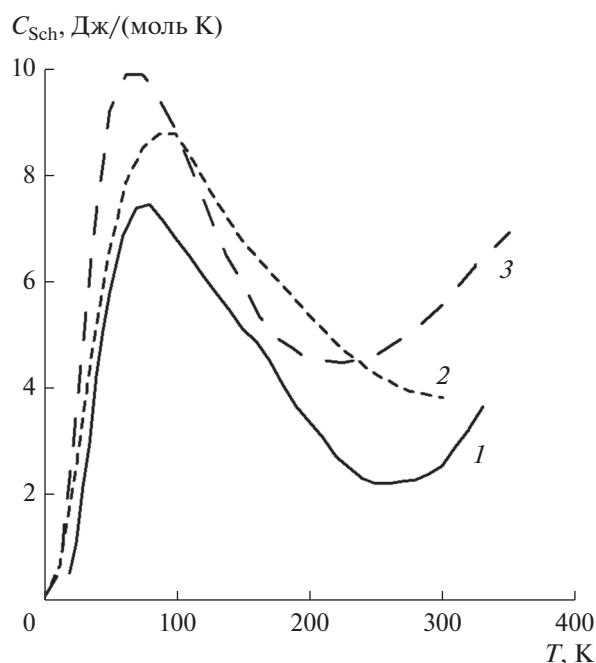


Рис. 2. Вид аномалий Шоттки (C_{Sch}) для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: 1 — адиабатическая калориметрия [22], 2 — релаксационная калориметрия (установка Quantum Design) [51], 3 — $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ [69].

метров) аномальная теплоемкость Шоттки, являющаяся следствием некооперативного эффекта, будет проявляться во всем температурном диапазоне существования этих соединений. Вклад избыточной теплоемкости, связанный с аномалией Шоттки, может быть также оценен как разность полной теплоемкости соединения лантаноида и теплоемкости кристаллической решетки. По модели Веструма [70], учитывающей эффект лантаноидного сжатия, решеточная теплоемкость для изоструктурных соединений вычисляется по уравнению:

$$C_p(\text{lat}, \text{LnX}) = (1 - f)C_p(\text{lat}, \text{LaX}) + fC_p(\text{lat}, \text{LuX}), \quad (24)$$

где Ln — лантаноид, X — анион, f — отношение объемов элементарной ячейки $(V_{\text{LaX}} - V_{\text{LnX}})/(V_{\text{LaX}} - V_{\text{LuX}})$.

На рис. 3 представлена избыточная теплоемкость цирконата неодима в широком диапазоне температур, определенная с помощью модели Веструма. В качестве исходных данных для расчета решеточной теплоемкости выбраны диамагнитный $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и парамагнитный $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, у которого f -оболочка наполовину заселена. Видно, что на начальной стадии кривая имеет максимум, а затем происходит постоянное увеличение аномальной теплоемкости за счет высокочастотных вкладов.

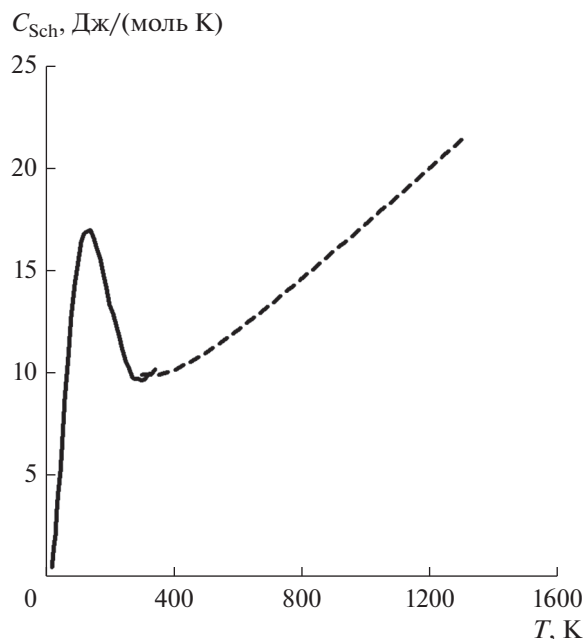


Рис. 3. Аномалия Шоттки (C_{Sch}) для $Nd_2Zr_2O_7$: 0–340 К — адиабатическая калориметрия, >340 К — ДСК.

В связи с близкой к линейной зависимостью решеточной теплоемкости от ионного радиуса становится понятно, что попытки найти корреляцию между мольной теплоемкостью при конкретной температуре и атомным номером (или ионным радиусом) лантаноида вряд ли будут продуктивными и сводятся, фактически, к анализу температурных зависимостей аномалий Шоттки, влияние на теплоемкость которых меняется весьма значительно по мере роста температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммированы и проанализированы имеющиеся в литературе и полученные нами данные по термодинамическим свойствам цирконатов лантаноидов со структурой пироклора и твердых растворов со структурой флюорита, а также получены изобарные теплоемкости и рассчитанные на их основе сглаженные температурные зависимости приращения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса для 11 соединений $Ln_2Zr_2O_7$ и твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ в широком интервале температур. Установлено, что в изученном температурном интервале пироклоры $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd$) и флюориты $Ln_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($Ln = Tb, Ho, Er, Tm$) не имеют аномалий теплоемкости и теплового поведения, свидетельствующих о протекании фазовых превращений. Учтен вклад в энтропию и приведенную энергию Гиббса низкотемпературных магнитных превращений в случае пироклоров, за исключе-

нием цирконата европия. Проанализировано влияние вклада аномалии Шоттки в изобарную теплоемкость лантаноидов.

Полученные данные могут быть использованы для термодинамических расчетов и оптимизации процессов получения высокотемпературных теплозащитных и конструкционных материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н. А.В. Шляхтиной (ИХФ РАН) за предоставление образца цирконата лантана, к. х. н. А.В. Тюрину и к. х. н. А.В. Хорошилову за проведение калориметрического эксперимента, к. х. н. В.М. Гуревичу за помощь в расчете термодинамических функций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04388) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fergus J.W. // Met. Mater. Trans. E. 2014. V. 1. P. 118.
2. Wu J., Wei X., Padture N.P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 3031.
3. Zhang H., Sun K., Xu Q. et al. // J. Rare Earth. 2009. V. 27. P. 222.
4. Wang J., Pan W., Xu Q. et al. // Key Eng. Mater. 2005. V. 280–283. P. 1503.
5. Qin Y., Wang J., Pan W. et al. // Key Eng. Mater. 2007. V. 336–338. P. 1764.
6. Sohn J.M., Woo S.I. // Catalys. Lett. 2002. V. 79. P. 45.
7. Zhang R., Xu Q., Pan W. et al. // Key Eng. Mater. 2007. V. 336–338. P. 420.
8. Шляхтина А.В., Щербакова Л.Г. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 1. С. 3. [Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. P. 1.]
9. Shlyakhtina A.V., Kolbanev I.V., Khoitko A.V. et al. // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 8. P. 975.
10. McCauley R.A., Hummel F.A. // J. Lumin. 1973. V. 6. P. 105.
11. Tuller H.L. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. P. 1393.
12. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
13. Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R. et al. // J. Mat. Res. 2004. V. 19. P. 1603.
14. Blanchard P.E.R., Clements R., Kennedy B.J. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 13237.
15. Chiu C.-W., Lee Y.-H., Sheu H.-S. et al. // J. Chinese Chem. Soc. 2010. V. 57. P. 925.
16. Leither J., Voňka P., Sedmidubsky D. et al. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
17. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363.

18. Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 64. [Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskon V.N. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 86.]
19. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. С. 1617. [Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 1538.]
20. Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 431. [Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Menushenkov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 279.]
21. Popov V.V., Menushenkov A.P., Gaynanov B.R. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 941. P. 012079.
22. Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 632. [Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskon V.N. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 619.]
23. Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 963. [Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskon V.N. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 944.]
24. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051.
25. Gurevich V.M., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Geochem. Int. 1999. V. 37. P. 367.
26. Iorish V.S., Tolmach P.I. // J. Phys. Chem. 1986. V. 60. P. 2583.
27. Bolech M., Cordfunke E.H.P., Janssen F.J.J.G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 8. P. 2257.
28. Корнеев В.Р., Глушкова В.Б., Келер Е.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 886. [Korneev V.R., Glushkova V.B., Keler E.K. // Izv. AN SSSR. Inorg. Mater. 1971. V. 7. P. 886.]
29. Radha A.V., Ushakov S.V., Navrotsky A. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 11. P. 3350.
30. Bolech M., Cordfunke E.H.P., van Genderen A.C.G. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 3. P. 433.
31. Jacob K.T., Dasguta N., Waseda Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 1926.
32. Wang C., Fabrichnaya O., Zinkevich M. // Calphad. 2008. V. 32. P. 111.
33. Sedmidubsky D., Beneš O., Konings R.J.M. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 1098.
34. Maier G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
35. Fabrichnaya O., Kriegel M.J., Seidel J. // Thermochim. Acta. 2011. V. 526. P. 50.
36. ICCD PDF 01-074-8764.
37. Popa K., Konings R.J.M., Wastin F. // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. P. 70.
38. Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. P. 609.
39. Фу-Канг Ф., Кузнецов А.К., Келер Е.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1963. Т. 4. С. 585. [Fu-Kang F., Kuznetsov A.K., Keler E.K. // Izv. AN SSSR. Inorg. Mater. 1963. V. 4. P. 585.]
40. Kimura K., Nakatsuji S., Wen J.-J. et al. // Nature Comm. 2013. V. 4. № 1.
41. Matsuhira K., Sekine C., Paulsen et al. // J. Phys: Conference Series. 2009. V. 145. P. 012031.
42. Hallas A. $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: a tale of two spin ices. 2013.
43. ICCD PDF 01-078-7481.
44. Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. P. 955.
45. Blöte H.W., Wielinga R.F., Huiskamp W.J. // Physica. 1969. V. 43. P. 549.
46. Lutique S., Konings R.J.M., Rondinella V.V. et al. // J. Alloys Compd. 2003. V. 352. P. 1.
47. Liu Z.-G., Quyang J.H., Wang B.H. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 475. P. 21.
48. ICCD PDF2 Number 01-078-5956.
49. Rouanet A. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1971. V. 8. P. 161.
50. Kopan A.R., Gorbachuk M.P., Lakiza S.M. et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2010. V. 49. P. 317.
51. Singh S., Saha S., Dhar S.R. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V. 77. P. 054408-1.
52. Liu Z.-G., Quyang J.H., Wang B.H. et al. // Ceram. Int. 2009. V. 35. P. 791.
53. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 2210.
54. ICCD PDF 01-075-8266.
55. Fabrichnaya O., Kriegel M.J., Pavlychkov D. et al. // Thermochim. Acta. 2013. V. 558. P. 74.
56. ICCD PDF 01-075-8268.
57. Durand A.M., Klavins P., Corruccini L.P. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 1.
58. Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 131.
59. Liu Z.-G., Quyang J.H., Zho Y. // Bull. Mater. Sci. 2009. V. 32. P. 603.
60. ICCD PDF2 Number 01-075-8269.
61. Qiang X., Wei P., Jingdong W. et al. // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 2804.
62. Зоз Е.И., Фомичев Е.Н., Калашник А.А., Елисеева Г.Г. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 54. [Zoz E.I., Fomichyev E.N., Kalashnik A.A., Eliseeva G.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 1982. V. 27. P. 37.]
63. ICCD PDF 01-078-1293.
64. ICCD PDF 01-078-1294.
65. ICCD PDF 01-078-1299.
66. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. С. 358 [Portnoi K.I., Timofeeva N.I., Salibekov S.E., Romanovich I.V. // Izv. AN SSSR. Inorg. Mater. 1972. V. 8. P. 358.]
67. Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. С. 1458. [Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskon V.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1478.]
68. Westrum E.F. Jr. // J. Therm. Anal. Calorim. 1985. V. 30. 1209.
69. Shaviv R., Westrum E.F. Jr., Gruber J.B. et al. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6149.
70. Chirico R.D., Westrum E.F. Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 311.