

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ И ТИТАНА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Бетенев Г.И.

Институт общей и неорганической химии РАН

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

$Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$, являются представителями многочисленной группы двойных оксидов редкоземельных элементов и металлов 4b подгруппы $RE_2M_2O_7$ ($M=Zr, Hf, Ti$), кристаллизующихся в структурном типе пирохлора $Fd\bar{3}m$. Эти соединения не имеют фазовых переходов во всей области существования до температур превращения в дефектный флюорит (>1800 К) и характеризуются низкой теплопроводностью. Керамические материалы на основе $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ интересны в качестве защитных (EDC) и термобарьерных материалов (ТВС) для газотурбинных установок, твердых электролитов, сцинтилляторов, диэлектриков и материалов атомной промышленности. Высокотемпературная коррозионная и химическая стойкость $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ в условиях агрессивных сред может быть подтверждена термодинамическим моделированием, что способно существенно сократить экспериментальные усилия. Целью настоящей работы явилось измерение молярной теплоемкости $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$, расчеты зависимостей энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в широком интервале температур (до 1800 К).

Образцы были синтезированы и идентифицированы химическим, фазовым и электронно-микроскопическим анализами. Методами адиабатической (16.6-347.1 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (320-1800 К) исследована теплоемкость $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ структурного типа пирохлора. Расчет термодинамических функций $Lp_2Ti_2O_7(Y, Eu)$ проводили с использованием сглаженных значений теплоемкости. Полученные значения стандартных термодинамических функций при 298.15 К и оценка энергии Гиббса приведены в таблице:

Стандартные термодинамические функции при 298.15 К

Параметр	Единицы	$Y_2Ti_2O_7$	$Eu_2Ti_2O_7$
$C_p^\circ(298.15K)$	Дж K^{-1} моль $^{-1}$	211.1 \pm 0.6	230.5 \pm 0.7
$S^\circ(298.15K)$	Дж K^{-1} моль $^{-1}$	213.2 \pm 0.8	248.0 \pm 0.8
$H^\circ(298.15K) - H^\circ(0)$	Дж K^{-1} моль $^{-1}$	35040 \pm 105	39780 \pm 120
$\Delta fH^\circ(298.15K)[1]$	кДж моль $^{-1}$	-3874.2 \pm 3.0	-3646.4 \pm 9.5
$\Delta fH^\circ_{ox}(298.15K)[1]$	кДж моль $^{-1}$	-86.2 \pm 1.5	-106.1 \pm 4.2
$\Delta fG^\circ_{ox}(298.15K)$	кДж моль $^{-1}$	-84.6 \pm 1.6	-111.3 \pm 4.5

1. Helean K.B., et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858.