

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ТУЛИЯ

© 2024 г. П. Г. Гагарин^a, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^{a,*}, А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

^aИнститут 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 17.05.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 31.05.2024 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучены температурные стадии процесса кристаллизации титаната тулия в структурном типе пироклора при нагревании гидроксидного прекурсора, полученного способом обратного осаждения. Измерена молярная теплоемкость $Tm_2Ti_2O_7$ в интервале температур 2–1870 К и на основе сглаженных значений теплоемкости выполнен расчет термодинамических функций при 0–1900 К и энергии Гиббса образования из оксидов и элементов. Выделен вклад в теплоемкость аномалии Шоттки при 20–320 К.

Ключевые слова: титанат тулия, синтез, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044457X24090135, **EDN:** JSOOVE

ВВЕДЕНИЕ

Титанат тулия $Tm_2Ti_2O_7$ кристаллизуется в структурном типе пироклора. В отличие от большинства цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов, титанат тулия плавится конгруэнтно при температуре $1820 \pm 30^\circ\text{C}$ и не имеет фазовых переходов во всей области существования, включая высокотемпературное разупорядочение с образованием твердого раствора структурного типа дефектного флюорита [1–4]. Авторы [5, 6] на основе измерений проводимости сообщили о возможном частичном разупорядочении структуры пироклора с уменьшением интенсивности характеристических дифракционных отражений при температурах $>1670^\circ\text{C}$. Синтез спеканием оксидов тулия и титана и изучение структуры титаната тулия впервые выполнены в работе [7], а последующие рентгеноструктурные исследования монокристаллических образцов [8, 9] подтвердили его принадлежность к структурному типу пироклора ($Fd3m$). Другим способом синтеза титанатов редкоземельных элементов является совместное осаждение гидроксидов с последующим термическим удалением воды и гидроксильных групп и отжиг при температурах 1200–1500 $^\circ\text{C}$. При этом установлено, что интенсивность и четкость дифракционных отражений не зави-

сят от времени отжига, а повышаются с ростом температуры [10]. Для синтеза титанатов также применяется термическое разложение азотно-кислых солей [11] и ударно-волновой синтез [12]. Титанаты редкоземельных элементов $RE_2Ti_2O_7$ структурного типа пироклора, в том числе $Tm_2Ti_2O_7$, привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию электрических, магнитных и термических свойств наряду с высокими температурами плавления, отсутствием структурных превращений и химической устойчивостью [13]. Они представляют практический интерес благодаря ионной проводимости [14], прозрачности в видимом диапазоне [15], низкой теплопроводности [16] и т.д. В последнее время титанаты RE рассматриваются в качестве потенциальных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, в частности плутония [17]. Титанаты лантаноидов представляют удобные объекты для магнитных исследований, являясь антиферромагнитными материалами с высокой степенью фрустрации [18, 19]. Вместе с тем при изучении магнитных свойств титаната тулия сделан вывод о том, что взаимодействие ионов тулия с кристаллическим полем доминирует над обменными взаимодействиями, снижая вырождение основного фрустрированного состояния [20]. Измерение теплоемкости титаната тулия в области самых низких температур

(<10 K) показало ее плавное стремление к нулевому значению при уменьшении температуры и отсутствии скачка теплоемкости [21], который наблюдается для большинства других титанатов лантаноидов в результате антиферромагнитного упорядочения [19]. Выполненные методом адиабатической калориметрии измерения молярной теплоемкости $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ позволили авторам [21] рассчитать стандартные термодинамические функции титаната тулия в интервале температур 5–320 K и оценить вклад аномалии Шоттки в теплоемкость при этих температурах. Энтальпия образования $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при 298 K рассчитана в [22] на основе анализа энтальпий образования цирконатов и гафнатов [23, 24] и уточнена в работе [25] на основании экспериментальных данных по энтальпии растворения титаната тулия в расплаве молибдата натрия при 976 K. Определение термодинамических функций веществ в области низких (<320 K) температур является необходимым, но недостаточным условием для понимания природы термической и химической стойкости, термодинамического моделирования фазовых равновесий и разработки технологии получения высокотемпературных материалов.

Цель настоящей работы – изучение процессов, происходящих при синтезе методом обратного осаждения, измерение теплоемкости титаната тулия $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 2–1870 K и расчет термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза титаната тулия $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ использовали $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.99 мас. %, Sigma-Aldrich), Tm_2O_3 (99.998 мас. %, LANHIT), соляную кислоту (35–38 мас. % HCl, ос. ч.) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ) на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH), рентгенофазовый анализ – на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° . Морфологию образцов исследовали с помощью электронного микроскопа TescanAmber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультравысоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кВ. Ускоряющее напряжение составляло от 2 до 10 кВ. Измерения теплоемкости титаната тулия в области 2–42 K проводили методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (QuantumDesign Inc. [26]) при охлаждении образца. Точность измерения теплоемкости методом релаксационной калориметрии, по данным изготовителя, составляла $\pm 5\%$. Образцы для измерений теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм, толщина ~ 1 мм) прессованием из порошкообразного титаната тулия с последующим отжигом при 1673 K в течение 4 ч. Теплоемкость $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ измеряли методом адиабатической калориметрии в интервале температур 6–341 K с использованием автоматической установки БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Измерения температуры образца проводили с помощью Fe–Rh-термометра сопротивления (шкала ITS-90). Проверка качества получаемых значений, выполненная по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, показала, что отклонение от литературных данных [27] в области 10–50 K не превышает 2% и уменьшается при более высоких температурах (50–340 K) до 0.25%. В области температур 329–1869 K измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 град/мин. Калибровка прибора была выполнена по металлическим стандартам. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 K, до 3% и от 1 до 3.5% соответственно. Для проверки качества работы установки была измерена теплоемкость корунда. При расчете молярной теплоемкости использовали значение молярной массы $M.м.(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = 545.595 \text{ г/моль}$, вычисленное по данным [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез проводили методом обратного осаждения. Для этого сульфат титанила растворяли в воде, а оксид тулия – в соляной кислоте. Молярную концентрацию металлов в растворах в пересчете на оксиды определяли весовым

методом, осаждая гидроксиды титана и тулия водным раствором аммиака с последующим высушиванием и прокаливанием до температуры 1000°C. Для получения стехиометрического соотношения металлов в рабочем растворе смешивание рассчитанных количеств исходных растворов проводили весовым методом. (Применение моляльных концентраций, во-первых, обусловлено возможностью использовать более концентрированные растворы за счет того, что точность взвешивания значительно превышает точность определения объема, во-вторых, моляльные концентрации не зависят от температуры.) Приготовленный раствор по каплям при интенсивном перемешивании приливали к концентрированному раствору аммиака, взятому в избытке. Осадок отмывали, центрифугировали и высушивали при 90°C в течение 72 ч. Затем проводили ступенчатый отжиг с выдержкой образца на финальной стадии при температуре 1500°C в течение 4 ч для формирования структуры пирохлора. Температуры ступеней отжига определяли по результатам ДСК/ТГ, полученным на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (рис. 1).

В отличие от приведенных в работе [6] результатов ДСК/ТГ гидроксидного прекурсора, когда при нагревании до 1200°C наблюдали потерю массы, соответствующую ~13 моль воды в расчете на 1 моль титаната тулия, и два экзотермических эффекта при 720 и 800°C, в настоящей работе получена несколько иная картина. Остаток массы при нагревании до 1400°C составил ~85%,

что соответствует удалению ~5.5 молей H_2O . На ДСК-кривой высушенного образца наблюдаются два термических эффекта. Эндотермический эффект в интервале температур 100–400°C соответствует удалению внешней воды; продолжение нагрева до ~800°C сопровождается потерей большей части гидроксильных групп со следами взаимодействия компонентов при 600–800°C; при достижении 800°C происходит экзотермический процесс образования наноразмерного титаната тулия, при этом наблюдается дополнительная потеря массы, соответствующая ~1 моль H_2O . Проведенные дифракционные исследования (рис. 2) показали, что подвергнутые отжигу при 500°C образцы являются аморфными. Отжиг при 1000°C приводит к образованию наноразмерного титаната тулия ($r \leq 40$ нм по Дебаю–Шереру) структурного типа пирохлора, в отличие от цирконатов и гафнатов лантаноидов, у которых первоначально образуется метастабильная наноразмерная фаза, а превращение в стабильную фазу пирохлора происходит только при температурах 1550–1600°C [29, 30]. Последующий отжиг $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при 1200°C (4 ч) приводит к увеличению размера частиц, который, однако, остается близким к наноразмеру ($r \leq 96$ нм), но финальная обработка при 1500°C в течение 4 ч приводит к существенному улучшению дифракционной картины.

Дифракционные отражения с повышением температуры отжига становятся более четкими, а относительная интенсивность рефлексов,

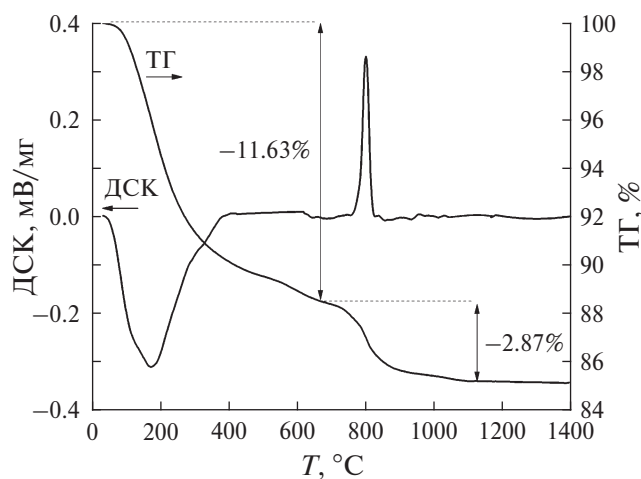


Рис. 1. ДСК/ТГ высушенного образца прекурсора $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

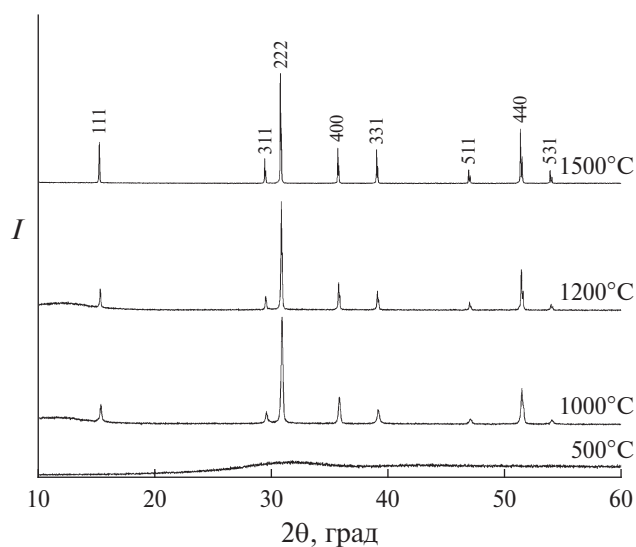


Рис. 2. Рентгеновская дифракция образцов прекурсора $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, отожженных при 500, 1000, 1200 и 1500°C

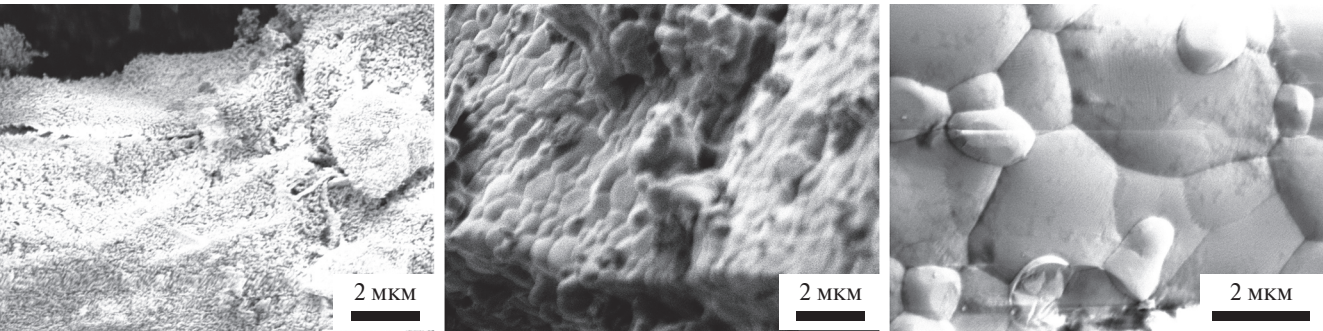


Рис. 3. Морфология образцов титаната тулия: слева направо температура отжига 1000, 1200 и 1500°С

Таблица 1. Способ синтеза, температура окончательного отжига и структурный тип титаната тулия

Параметр <i>a</i> , Å	Способ синтеза	Температура отжига, °С	Структурный тип	Литература
10.052(1)	Соосаждение	1500	Пирохлор	Настоящая работа
10.044	Соосаждение	1400	Пирохлор	[6]
10.038	Соосаждение	1710	Пирохлор	[6]
10.050	Спекание	1200–1350	Пирохлор	[7]
10.0638950	Рост из расплава	1235	Пирохлор	[9]
10.054	—	—	Пирохлор	[13]
10.0561(5)	Соосаждение	1200	Пирохлор	[21]
10.0694(6)	Рост из расплава	1235	Пирохлор	[25]
10.0537(2)	Рост из расплава	1400–1450	Пирохлор	[25]

характерных для структуры пирохлора, увеличивается более чем в два раза при переходе от температуры отжига 1200 к 1500°С, что свидетельствует об улучшении закристаллизованности и увеличении размеров кристаллитов. Морфологические исследования (рис. 3) подтвердили изменение структуры от наноразмерной до кристаллической с увеличением температуры отжига.

Дифракционные исследования показали, что полученный образец титаната тулия является однофазным и относится к структурному типу пирохлора (*Fd3m*) с параметром кубической ячейки *a* = 10.052(1) Å, что соответствует литературным данным (табл. 1). Согласно результатам электронной микроскопии, полученный при 1500°С образец состоит из кристаллитов размером >100 нм и не является наноразмерным, что подтверждается анализом дифракционных отражений с помощью соотношения Дебая–Шерера. Отсутствие посторонних примесей и элементный состав образца подтверждены методом EDX-спектроскопии. Для оценки равномерности распределения элементов было выполнено картирование по тулию, титану и кислороду.

Термодинамические функции. Теплоемкость титаната тулия $Tm_2Ti_2O_7$ измерена методами релаксационной (в области 2.03–42.40 К), адиабатической (в интервале 5.9–341.4 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии при 329–1869 К. Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 4, из которых видно, что температурная зависимость теплоемкости носит монотонный характер, признаки структурных превращений во всей области измерений отсутствуют, а результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой.

Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости выполнено в области температур 0–18 К полиномом вида $C_p = \sum A_i \times T^i$, а в интервале 14–1900 К программным комплексом CrFit [31, 32].

Параметры сглаживающих функций представлены в табл. 3. Сглаженные значения теплоемкости, а также энтропии и приращения энтальпии, рассчитанные по нашим данным, приведены в табл. 4.

Сглаженные значения теплоемкости, а также рассчитанные величины энтропии и прираще-

Таблица 2. Экспериментальная теплоемкость титаната тулия $Tm_2Ti_2O_7$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)
Релаксационная калориметрия					
2.027	0.04362	5.910	0.1000	17.41	7.143
2.215	0.04395	6.476	0.1222	19.04	9.699
2.419	0.04478	7.127	0.1654	20.71	12.93
2.643	0.04499	7.795	0.2330	22.67	16.40
2.887	0.04623	8.526	0.3394	24.79	19.68
3.157	0.04762	9.320	0.5105	27.19	23.03
3.452	0.04979	10.19	0.7879	29.73	27.18
3.775	0.05312	11.13	1.187	32.53	31.40
4.130	0.05602	12.22	1.801	35.55	35.74
4.517	0.06364	13.32	2.658	38.96	39.66
4.944	0.07085	14.56	3.791	42.40	45.44
5.399	0.08193	15.94	5.267		
Адиабатическая калориметрия					
5.929	0.5277	92.542	96.174	189.07	176.75
9.064	0.8974	94.500	98.193	191.03	177.94
10.130	1.2837	96.461	100.11	192.99	179.24
13.874	3.6022	98.424	102.09	194.95	180.48
15.171	4.9365	100.38	104.19	196.91	181.41
16.795	6.8826	102.35	106.29	198.86	182.64
18.382	9.1485	104.31	108.07	200.82	183.54
20.013	11.733	106.28	109.80	203.75	185.57
23.276	16.281	108.25	111.86	207.69	187.55
24.875	19.515	110.21	113.88	211.62	189.73
25.486	19.714	112.18	115.90	215.54	191.60
26.621	22.827	114.15	117.60	219.45	193.68
27.532	24.376	116.12	119.52	223.37	195.76
28.373	25.693	118.09	121.38	227.28	197.61
30.151	27.965	120.06	123.28	231.18	199.33
31.951	29.811	122.04	125.01	235.08	201.13
33.402	33.078	124.01	127.01	238.98	202.65
35.085	35.255	125.98	128.86	242.87	204.21
36.910	37.388	127.96	130.59	246.75	205.62
38.739	39.642	129.93	132.35	250.62	207.19
40.586	42.169	131.90	133.85	254.48	208.66
42.441	44.357	133.88	135.67	258.34	210.06
44.302	46.424	135.85	137.56	262.18	211.42
46.169	48.454	137.83	139.22	266.01	212.79
48.047	50.496	139.80	140.85	269.83	214.01
49.930	52.546	141.78	142.45	273.64	215.27
51.863	54.558	143.76	143.97	277.43	216.37
53.752	56.564	145.73	145.78	281.21	217.61
55.649	58.528	147.70	147.38	284.97	218.79
57.555	60.490	149.68	148.90	288.71	219.99
59.468	62.274	151.65	150.50	292.43	220.99
61.382	63.990	153.63	152.02	296.13	222.03
63.303	65.884	155.60	153.40	299.80	222.81
65.228	67.586	157.57	155.01	303.29	223.81
67.156	69.489	159.55	156.69	306.90	224.58
69.085	71.434	161.52	158.14	310.48	225.53
71.018	73.513	163.49	159.54	314.03	226.23
72.957	75.601	165.47	161.06	317.55	227.13
74.897	77.810	167.44	162.35	321.05	227.88
76.835	80.083	169.41	163.78	324.52	228.66
77.432	83.396	171.38	165.14	327.96	229.51
78.659	82.475	173.35	166.70	331.37	230.25

Таблица 2. Продолжение

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль } K)$
78.777	82.401	175.32	167.91	334.75	231.05
80.828	84.716	177.29	169.02	338.11	231.71
82.776	86.444	179.25	170.45	341.43	232.46
84.727	88.152	181.21	171.79	344.72	232.99
86.675	90.165	183.18	173.09	347.97	233.57
88.629	92.151	185.15	174.37		
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
329.0	229.6	849.0	270.3	1369.0	281.7
339.0	232.1	859.0	270.5	1379.0	281.8
349.0	234.3	869.0	270.8	1389.0	281.8
359.0	236.4	879.0	271.2	1399.0	281.9
369.0	238.3	889.0	271.5	1409.0	282.1
379.0	240.1	899.0	271.5	1419.0	282.4
389.0	241.7	909.0	271.5	1429.0	282.7
399.0	243.2	919.0	271.6	1439.0	282.9
409.0	244.5	929.0	271.9	1449.0	283.2
419.0	245.8	939.0	272.3	1459.0	283.5
429.0	247.0	949.0	272.7	1469.0	283.7
439.0	248.1	959.0	273.2	1479.0	283.9
449.0	249.2	969.0	273.6	1489.0	283.9
459.0	250.2	979.0	270.0	1499.0	283.9
469.0	251.1	989.0	274.2	1509.0	283.9
479.0	252.0	999.0	274.3	1519.0	283.9
489.0	252.9	1009.0	274.5	1529.0	284.0
499.0	253.8	1019.0	274.8	1539.0	284.3
509.0	254.7	1029.0	274.8	1549.0	284.6
519.0	255.6	1039.0	275.0	1559.0	284.8
529.0	256.4	1049.0	275.2	1569.0	285.1
539.0	257.1	1059.0	275.3	1579.0	285.3
549.0	257.9	1069.0	275.6	1589.0	285.2
559.0	258.6	1079.0	275.9	1599.0	285.2
569.0	259.2	1089.0	276.1	1609.0	285.4
579.0	259.8	1099.0	276.4	1619.0	286.0
589.0	260.4	1109.0	276.7	1629.0	286.4
599.0	261.0	1119.0	276.9	1639.0	286.7
609.0	261.6	1129.0	277.1	1649.0	286.7
619.0	262.1	1139.0	277.4	1659.0	286.7
629.0	262.6	1149.0	277.5	1669.0	286.7
639.0	262.9	1159.0	277.5	1679.0	286.7
649.0	263.1	1169.0	277.4	1689.0	287.1
659.0	263.3	1179.0	277.5	1699.0	287.3
669.0	263.5	1189.0	277.6	1709.0	287.4
679.0	263.9	1199.0	277.9	1719.0	287.6
689.0	264.4	1209.0	278.4	1729.0	287.7
699.0	265.0	1219.0	278.9	1739.0	287.9
709.0	265.4	1229.0	279.3	1749.0	288.0
719.0	265.8	1239.0	279.4	1759.0	288.2
729.0	266.2	1249.0	279.5	1769.0	288.4
739.0	266.6	1259.0	279.6	1779.0	288.5
749.0	267.0	1269.0	279.8	1789.0	288.9
759.0	267.4	1279.0	280.0	1799.0	289.0
769.0	267.9	1289.0	280.2	1809.0	289.2
779.0	268.3	1299.0	280.5	1819.0	289.4
789.0	268.6	1309.0	280.6	1829.0	289.5
799.0	269.0	1319.0	280.7	1839.0	289.6
809.0	269.5	1329.0	280.6	1849.0	289.7
819.0	270.0	1339.0	280.8	1859.0	289.8
829.0	270.1	1349.0	281.2	1869.0	289.8
839.0	270.2	1359.0	281.5		

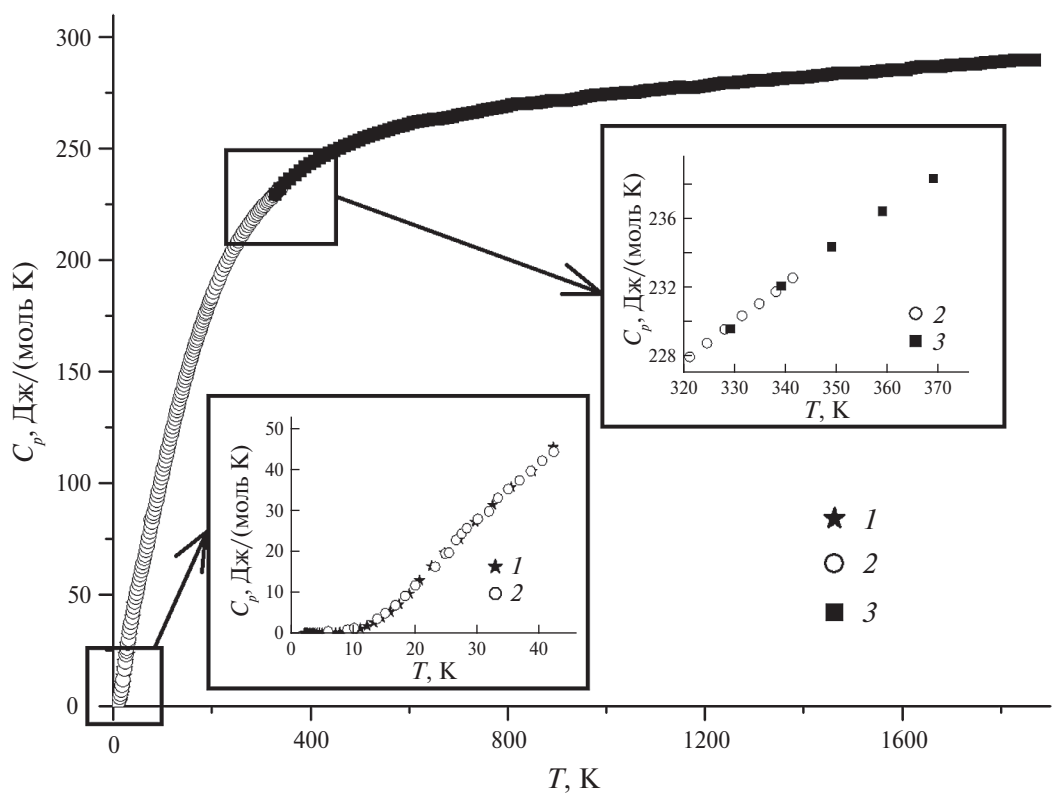


Рис. 4. Теплоемкость титаната тулия по данным: 1 – релаксационной (2–42.4 К), 2 – адиабатической (5.9–341.4 К) и 3 – дифференциальной сканирующей (329–1869 К) калориметрии. На врезках показаны области самых низких температур и стыковки результатов измерений методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрий

Таблица 3. Параметры сглаживающих функций

$C_p = \sum_1^6 A_i \times T^i, T = 0\text{--}18 \text{ K}$					
i	A_i				
1	0.01901				
2	0.003366				
3	−0.001478				
4	0.00003887				
5	0.00002166				
6	−0.0000008760				
14–1900 K					
CpFit: $C_p(T) = 3R \sum \alpha_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2]$					
(R – универсальная газовая постоянная, α_i и θ_i – варьируемые параметры)					
i	α_i	$\Delta(\alpha_i)^a$	$s(\alpha_i)^b$	$\theta_i, \text{ K}$	$\Delta(\theta_i)^a, \text{ K}$
0.3627	0.03218	0.01639	2171	277.5	141.3
0.5149	0.3247	0.1653	67.26	10.40	5.295
4.142	0.2073	0.1056	705.1	16.97	8.640
2.352	0.2706	0.1378	116.0	6.814	3.470
1.313	0.07054	0.03592	6915.38	367.2	187.0
3.883	0.1892	0.09636	370.3	11.21	5.708

^a $\Delta(j_i)$ – 95%-ный доверительный интервал для α_i
^b $s(j_i)$ – стандартное отклонение для параметров j_i

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкости, энтропии и приращения энтальпии титаната тулия $\text{Ti}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области 0–1900 К, $P = 101.3$ кПа

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$S,$ Дж/(моль К)	$H(T) - H(0 \text{ К}),$ Дж/(моль К)
0	0	0	0
1	0.020959	0.02022	0.01027
2	0.040920	0.04110	0.04155
3	0.055193	0.06061	0.09016
4	0.063849	0.07777	0.1500
5	0.072746	0.09288	0.2179
6	0.093921	0.1077	0.2995
7	0.14535	0.1255	0.4157
8	0.25007	0.1510	0.6079
9	0.43471	0.1902	0.9425
10	0.72729	0.2501	1.513
12	1.7385	0.4626	3.875
14	3.4161	0.8478	8.916
16	5.6816	1.447	17.93
18	8.3743	2.268	31.93
20	11.415	3.305	51.67
25	19.713	6.735	129.3
30	27.810	11.06	248.4
35	35.044	15.90	405.9
40	41.404	21.00	597.4
45	47.132	26.21	818.9
50	52.489	31.46	1068
60	62.794	41.94	1645
70	73.054	52.39	2324
80	83.367	62.82	3106
90	93.638	73.23	3991
100	103.75	83.62	4978
110	113.62	93.98	6065
120	123.16	104.3	7250
130	132.31	114.5	8527
140	141.02	124.6	9894
150	149.27	134.6	11350
160	157.03	144.5	12880
170	164.30	154.3	14490
180	171.08	163.8	16160
190	177.40	173.3	17910
200	183.27	182.5	19710

Таблица 4. Окончание

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$S,$ Дж/(моль К)	$H(T) - H(0 \text{ К}),$ Дж/(моль К)
210	188.72	191.6	21570
220	193.77	200.5	23480
230	198.45	209.2	25440
240	202.78	217.7	27450
250	206.80	226.1	29500
260	210.53	234.3	31590
270	213.99	242.3	33710
280	217.21	250.1	35860
290	220.20	257.8	38050
298.15	222.49 ± 1.21	264.0 ± 2.3	39860 ± 210
300	222.99	265.3	40270
310	225.59	272.7	42510
320	228.02	279.9	44780
330	230.29	286.9	47070
340	232.41	293.8	49380
350	234.41	300.6	51720
400	242.73	332.5	63660
450	248.99	361.5	75960
500	253.82	387.9	88530
550	257.65	412.3	101300
600	260.75	434.9	114300
650	263.30	455.9	127400
700	265.45	475.4	140600
750	267.29	493.8	153900
800	268.91	511.1	167300
850	270.36	527.5	180800
900	271.69	543.0	194400
950	272.92	557.7	208000
1000	274.08	571.7	221700
1100	276.26	597.9	249200
1200	278.31	622.1	276900
1300	280.27	644.4	304800
1400	282.15	665.3	333000
1500	283.96	684.8	361300
1600	285.68	703.2	390000
1700	287.31	720.5	418300
1800	288.86	737.0	447200
1900	290.31	752.7	476200

ния энтальпии в интервале температур 15–320 К в пределах погрешностей адиабатических измерений практически совпадают с результатами работы [21], в то время как в области самых низких температур (0–15 К) данные [21] кажутся завышенными, что, впрочем, не оказывает

заметного влияния на величины стандартных функций при 298.15 К. Главной особенностью поведения теплоемкости титаната тулия, экспериментально выявленной в [21] и подтвержденной настоящими исследованиями, является отсутствие признаков скачка теплоемкости

в области самых низких (0–5 К) температур, связанного с антиферромагнитным упорядочением спинов 4*f*-электронов при понижении температуры, в то время как магнитный переход с максимумом при ~1–2 К наблюдается у большинства парамагнитных соединений лантаноидов структурного типа пирохлора, за исключением европия [33]. Полученный результат подтверждает выводы работы [20] о том, что взаимодействие 4*f*-электронов Tm^{3+} с кристаллическим полем доминирует над обменными взаимодействиями и снимает вырождение основного фрустрированного состояния. Взаимодействие 4*f*-электронов с кристаллическим полем продолжается во всем температурном интервале существования парамагнитного соединения, влияние этого процесса на теплоемкость принято называть аномалией Шоттки [34]. Определить вклад аномалии Шоттки в теплоемкость можно из спектроскопических данных либо вычитанием решеточной теплоемкости из экспериментально измеренной. Поскольку определить температурную зависимость решеточной теплоемкости довольно сложно, для оценки вида аномалии Шоттки можно использовать теплоемкость диамагнитного аналога, а именно — титаната

лютеция $Lu_2Ti_2O_7$. С использованием данных по теплоемкости $Lu_2Ti_2O_7$ из работы [21] определили общий вид аномалии Шоттки (рис. 5). Полученная разность совпадает как по форме, так и по величине с приведенной в [21] (рис. 4, врезка). Исключение составляет область температур >20 К, где разность становится отрицательной, т.е. $C_p(Lu_2Ti_2O_7) > C_p(Tm_2Ti_2O_7)$. Оценить вклад аномалии Шоттки при температурах >320 К невозможно из-за отсутствия данных по теплоемкости титаната лютеция в этой области. Однако имеется возможность сравнить экспериментально полученную и рассчитанную по Нейману–Коппу из теплоемкостей оксидов Tm_2O_3 [35] и TiO_2 [36] молярную теплоемкость титаната тулия (рис. 6).

Из рисунка видно, что модельная теплоемкость $Tm_2Ti_2O_7$, рассчитанная из теплоемкостей простых оксидов Tm_2O_3 [35] и TiO_2 [36] (кривая 2, рис. 6) несколько завышена по сравнению с экспериментально измеренной (кривая 1), однако находится в пределах доверительного интервала ± 2.5 точности метода ДСК.

Полученные данные по термодинамическим функциям титаната тулия позволяют с исполь-

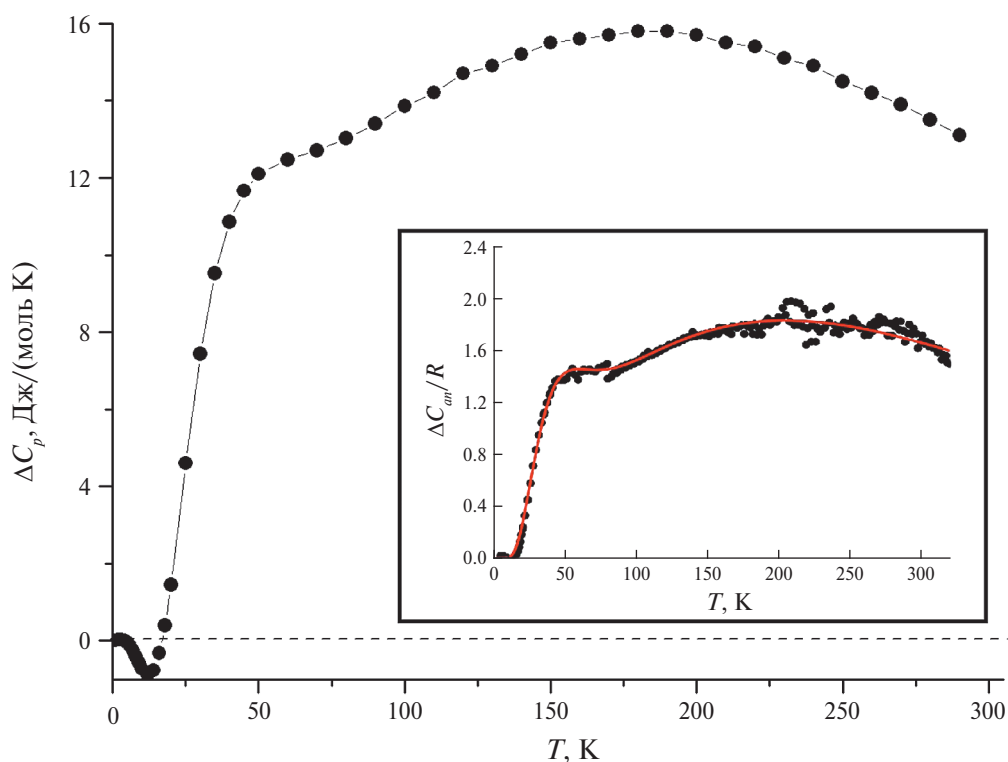


Рис. 5. Разность теплоемкостей титанатов тулия и лютеция: $\Delta C_p = C_p(Tm_2Ti_2O_7) - C_p(Lu_2Ti_2O_7)$. Теплоемкость титаната лютеция заимствована из работы [21]. На врезке — разность ΔC_p титанатов тулия и лютеция из той же работы

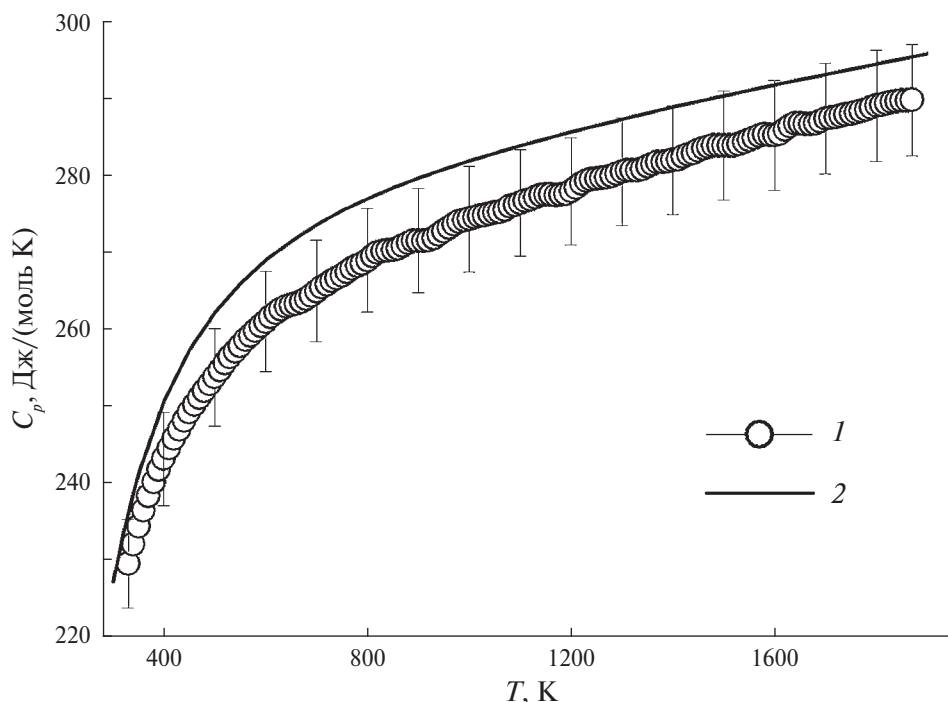


Рис. 6. Молярная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; 1 – измеренная методом ДСК и 2 – рассчитанная по Нейману–Коппу из теплоемкостей простых оксидов

зованием литературных данных рассчитать величину энергии Гиббса образования из оксидов и элементов.

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - 298.15 \times \\ &\times [S(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - S(\text{Tm}_2\text{O}_3, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 2 \times S(\text{TiO}_2, 298.15 \text{ K})] = -79100 - 298.15 \times \\ &\times [264.0 - 139.7 - 2 \times 50.333] = -79100 - \\ &- 298.15 \times 23.634 = -86\,146 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, \\ &298.15 \text{ K}) - 298.15 \times [S(\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 2 \times S(\text{Tm}, 298.15 \text{ K}) - 2 \times S(\text{Ti}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- 3.5 \times S(\text{O}_2, 298.15 \text{ K})] = -3\,903\,500 - 298.15 \times \\ &\times [264.0 - 2 \times 74.014 - 2 \times 30.626 - 3.5 \times \\ &\times 205.036] = -3\,903\,500 - 298.15 \times [264.0 - \\ &- 148.028 - 61.252 - 717.626] = -3\,903\,500 - \\ &- 298.15 \times (-662.906) = -3\,903\,500 + 197\,645 = \\ &= -3\,705\,855 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Величины энтальпии образования из оксидов и элементов заимствованы из [25], а данные по энтропии Tm_2O_3 и TiO_2 – из [35, 37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен синтез титаната тулия методом обратного осаждения и рассмотрены последо-

вательные стадии нагрева гидроксидного прекурсора с использованием методов ДСК/ТГ, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Показано, что образование наноразмерного титаната тулия структурного типа пирохлора происходит уже при 1000°C . Последующий отжиг при 1200°C приводит к пограничному размеру кристаллитов (~ 100 нм), и в результате выдержки при 1500°C в течение 4 ч происходит полная кристаллизация образца и улучшение дифракционной картины. Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены измерения молярной теплоемкости титаната тулия в интервале температур 2–1870 К и рассчитаны энтропия и приращение энтальпии в области температур до 1900 К. Установлено отсутствие скачка теплоемкости в области самых низких температур (2–10 К) и оценен вклад в теплоемкость аномалии Шоттки при 20–320 К. Показано, что оценка теплоемкости титаната тулия из теплоемкости простых оксидов дает завышенный результат. Рассчитана величина энергии Гиббса образования $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора из оксидов и элементов при температуре 298.15 К. Полученные данные могут быть использованы для оценки термодинамической стабильности титаната тулия в области высоких

температур, а также для разработки технологии материалов на его основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Н.И., Салибеков Г.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 890.
2. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 423.
3. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
4. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
5. Шляхтина А.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 67.
6. Шляхтина А.В., Кнотько А.В., Ларина Л.Л. и др. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 1495.
7. Brixner L.H. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1065.
8. Ершова Л.М., Игнатъев Б.В., Кусалова Л.П. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. С. 2042.
9. Farmer J.M., Boather L.A., Chacoumakos B.C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>
10. Саркисов Э.С., Бердников В.Р., Головина Г.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3. С. 1637.
11. Тимофеева Н.И., Крайнова З.И., Сакович В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9. С. 1756.
12. Колесников А.В., Щербакова Л.Г., Бреусов О.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 142.
13. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55.
14. Kramer S.A., Tuller H.L. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 15. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00156-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00156-Z)
15. Wang Z., Wang X., Zhou G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 3229. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.018>
16. Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>
17. Yang D.Y., Xu C.P., Fu E.G. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. B. 2015. V. 356–357. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.058>
18. Schiffer P., Ramirez A.P. // Comments Condens. Matter Phys. 1996. V. 18. P. 21.
19. Greedan J.E. // J. Alloys Compd. 2006. V. 412. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.12.084>
20. Zinkin M.P., Harris M.J., Tun Z. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 103.
21. Bissengalieva M.R., Knyazev A.V., Bespyatov M.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 165. P. 106646. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.103346>
22. Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. С. 1310.
23. Корнеев В.Р., Глушкова В.Б., Келер Э.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 886.
24. Папуцкий Ю.Н., Кржижановская В.А., Глушкова В.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. С. 1551.
25. Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E. et al. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1858. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.01.009>
26. Rosen P.F., Woodfield B.F. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974>
27. Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
28. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94. P. 573. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
29. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1072. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
30. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
31. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
32. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
33. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures. L.: Imperial College Press, 2003. 211 p. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
34. Westrum E.F. Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209. <https://doi.org/10.1007/BF01914288>

35. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 4. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
36. *Chase M.W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph № 9 NIST-JANAF. Washington, 1998.
37. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. М., 1965.
https://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.pl?show=welcome.html&_ga=2.137226480.1380683462.1715071323-1284717817.1617178349

SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THULIUM TITANATE

P. G. Gagarin^a, A. V. Guskov^a, V. N. Guskov^{a,*}, A. V. Khoroshilov^a, K. S. Gavrichev^a

^a*Kurnakov Institute General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia*

^{*}*e-mail: guskov@igic.ras.ru*

The temperature stages of the crystallization process of thulium titanate of pyrochlore structural type during heating of the hydroxide precursor obtained by the reverse precipitation method have been studied by DSC/TG, X-ray phase analysis and electron microscopy. The molar heat capacity of $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ was measured in the temperature range 2–1870 K and on the basis of smoothed heat capacity the calculation of thermodynamic functions at 0–1900 K and the Gibbs energy of formation from oxides and from elements were performed. The contribution to the heat capacity of the Schottky anomaly at 20–320 K is highlighted.

Keywords: thulium titanate, synthesis, thermodynamic functions, Schottky anomaly