

===== К 100-ЛЕТИЮ ЛАБОРАТОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ МГУ =====

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ ИТТРИЯ, $Y_2Ti_2O_7$, И ЕВРОПИЯ, $Eu_2Ti_2O_7$, В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 7–1800 К¹

© 2024 г. П. Г. Гагарин^{а, *}, А. В. Гуськов^а, А. В. Хорошилов^а, В. Н. Гуськов^а,
О. Н. Кондратьева^а, М. А. Рюмин^а, Г. Е. Никифорова^а, К. С. Гавричев^а

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

**e-mail: gagarin@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ со структурой пироклора в интервале температур 7–1800 К. Подтверждено существование небольшой пологой аномалии теплоемкости у титаната европия в интервале 10–60 К. Рассчитаны термодинамические свойства (энтропия, изменение энтальпии и приведенной энергии Гиббса). На основании результатов расчета энергии Гиббса образования из оксидов обоих титанатов сделан вывод об их термодинамической стабильности в области высоких температур.

Ключевые слова: титанаты, иттрий, европий, пироклор, теплоемкость, термодинамика

DOI: 10.31857/S0044453724090012, **EDN:** OOOUDU

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды РЗЭ со структурой пироклора, к которым относятся титанаты РЗЭ $RE_2Ti_2O_7$, активно используются в качестве компонентов высокотемпературных материалов, обладая комплексом полезных свойств — ионной проводимостью [1, 2], высокой оптической прозрачностью [3, 4], нелинейностью [5] и высокой стойкостью к воздействию жесткого излучения [6]. Кроме того, эти соединения имеют обоснованные перспективы применения в качестве термобарьерных материалов [7], материалов с высокой диэлектрической проницаемостью [8], твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах [9], и материалов для безопасной утилизации актинид-содержащих ядерных отходов [10]. Имеется также информация об использовании пироклоров, имеющих высокие температуры плавления и способность легирования переходными металлами, в качестве керамических пигментов [11].

Непременным условием образования пироклоров $A_2B_2O_7$ (рис. П1) является соотношение ионных радиусов ($r_A/r_B > 1.45$). Как результат, в ряду РЗЭ титанатов пироклоры образуются у иттрия и лантаноидов от Sm до Lu [12].

Титанаты РЗЭ могут быть синтезированы различными методами: методом Печини, с использованием в качестве исходных соединений кристаллоги-

дратов нитратов РЗЭ и изопропоксида титана [13], твердофазным синтезом из оксидов при высокой температуре [14, 15], ростом кристаллов из раствора в расплаве [16], золь–гель-методом [17] и другими.

$Y_2Ti_2O_7$. В настоящее время опубликованная информация о термофизических, в том числе термодинамических, свойствах $Y_2Ti_2O_7$ не является полной или требует подтверждения. Структурные и упругие свойства титаната иттрия были изучены с использованием расчетов из первых принципов [18]. Теплоемкость титаната иттрия со структурой пироклора была изучена в области низких температур в работах [14, 19] методом релаксационной калориметрии с использованием установки PPMS (Quantum Design, Inc.). В работе [14] результаты представлены в графическом виде в интервале температур 1.8–30 К, а в [19] в табличном виде в четырех сериях измерений в области 2–305 К для образцов различной массы. Следует отметить, что в области ниже 10 К теплоемкость самого легкого образца (9.93 мг) лежит ниже других серий (рис. 1а), в то время как около 300 К различие для наиболее массивного образца (31.65 мг) может достигать 5% (рис. 1б) [19].

Авторы [19] связали зависимость величин измеренной теплоемкости от массы образца с недостаточной теплопроводностью вещества, и результаты серии с максимальной массой не учитывали при определении сглаженных термодинамических функций $Y_2Ti_2O_7$. По данным работы [19] значения

¹ Дополнительные материалы к статье размещены на сайте <https://elibrary.ru>

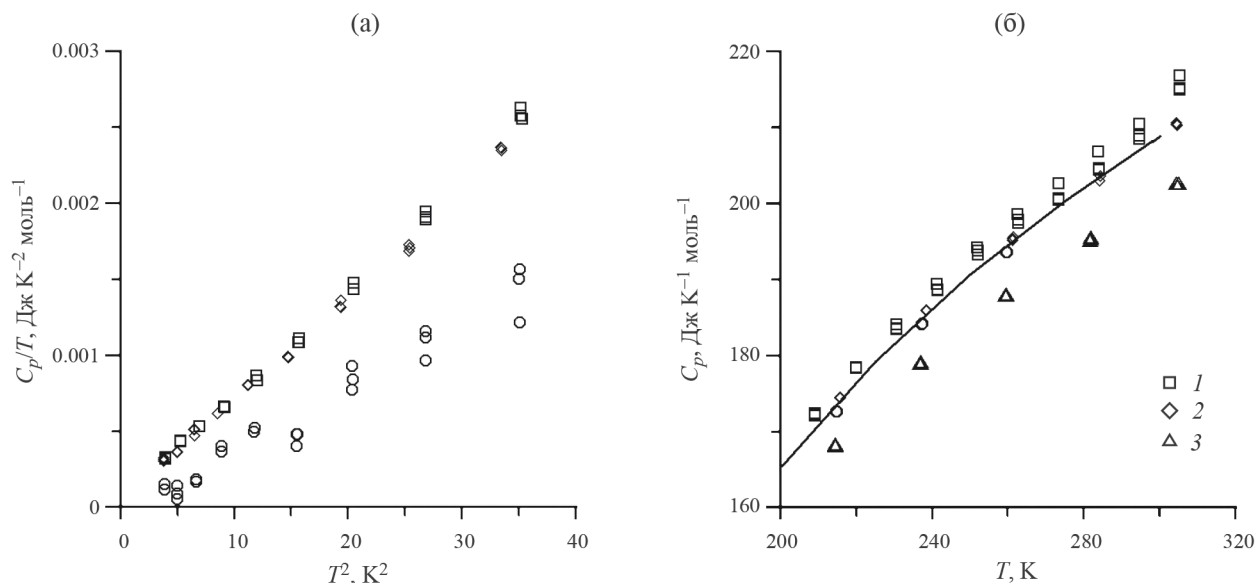


Рис. 1. Зависимости $C_p/T(T^2)$ (а) и теплоемкости (б) образцов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; а — в области самых низких температур по данным и б — изученных методом релаксационной калориметрии; линией изображена сглаженная теплоемкость из данных для всех образцов. Масса образцов: 9.93 (1), 21.10 (2), 31.65 мг (3).

энтропии и изменения энтальпии при стандартных условиях составляют $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 211.2 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ и $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 34.69 \text{ кДж моль}^{-1}$. Данные по теплоемкости титаната иттрия, являющегося диэлектрическим и немагнитным веществом, теплоемкость которого не содержит аномальных электронных вкладов, важны для выделения вкладов магнитных превращений и аномалии Шоттки в теплоемкости титанатов РЗЭ. Температура Дебая $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, оцененная на основании расчетов из первых принципов, составила по данным [19] 967 К.

Информации об изучении температурных зависимостей термодинамических свойств титаната иттрия в области температур выше 305 К в литературе не найдено.

$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Информация о теплоемкости титаната европия, изученной методом релаксационной калориметрии, приведена в работе [14] для температурного диапазона 1.8–35 К в виде графика. Авторы сообщили о наличии небольшой пологой аномалии в интервале 5–30 К, которую они выделили с использованием температуры Дебая для титаната иттрия, определенной из теплоемкости этого соединения в [19], и уравнения, связывающего температуру Дебая вещества с мольной массой M_0 и мольным объемом V_0

$$\Theta_D = \infty^2 \sqrt{M_0} \sqrt[3]{V_0}, \quad (1)$$

получив $Q_D(\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7) = 555 \text{ К}$. Помимо этого авторы обнаружили резкий скачек температуры

Дебая, рассчитанной из данных по теплоемкости, около 4 К.

На основании результатов измерений магнитных и оптических свойств, а также данных по теплоемкости, авторы высказали предположение, что обнаруженная аномалия связана со сверхобменным взаимодействием между ионами Eu^{3+} во внутренних и внешних (дефектных) позициях при низкой температуре. В работе [20] авторы обнаружили аномалию магнитных свойств $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора в интервале 10–60 К и сообщили о резком замораживании спинов ниже 35 К. Они сообщили, что наблюдаемое замораживание не является переходом в спиновое стекло и вызвано локальным геометрическим нарушением вращения спинов, обладающих анизотропией (SIA), что приводит к уменьшению свободы движения.

Литературных данных по изучению теплоемкости титаната европия в области выше 35 К не обнаружено.

Энтальпии образования титанатов РЗЭ со структурой пироклора, включая $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, изучены в работе [16] методом калориметрии сброса в расплав $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$ при 976 К. На основании определенных энтальпий растворения титаната иттрия и европия, оксидов иттрия, европия и титана получены энтальпии образования $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из оксидов и из простых веществ, приведенные в табл. 1. Помимо экспериментальных величин по энтальпии образования титанатов иттрия и европия, в литературе имеются данные,

Таблица 1. Энтальпии образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ по литературным данным

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{ox}$ (298.15 K)	Источник	$\Delta_f H^\circ$ (298.15 K)	Источник
	кДж/моль		кДж/моль	
$Y_2Ti_2O_7$	-86.2 ± 1.5	[17]	-3874.2 ± 3.0	[17]
	-106	[21]	-3899	[21]
$Eu_2Ti_2O_7$	-106.1 ± 4.2	[17]	-3646.4 ± 9.5	[17]
	-102	[22]		

полученные модельным расчетом [21] и из первых принципов [22].

Целями настоящего исследования являлись: (1) экспериментальное определение теплоемкостей $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ тремя независимыми калориметрическими методами для получения согласованных данных в широком температурном диапазоне и определения термодинамических функций, (2) оценка термодинамической стабильности в интервале высоких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод синтеза

Синтез титанатов европия и иттрия осуществляли методом совместного обратного осаждения компонентов с последующим обезвоживанием и высокотемпературным прокаливанием образовавшегося прекурсора. Для синтеза использовали $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 29\%$ Ti (as TiO_2) basis, technical), Eu_2O_3 (99.99%, Ланхит), $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, Ланхит), аммиак водный (“ос.ч.”, Химмед), соляную кислоту (“ос.ч.”, Химмед). Для синтеза $Eu_2Ti_2O_7$ необходимое количество оксида европия растворяли в соляной кислоте. Сульфат титанила и шестиводный хлорид иттрия растворяли в воде. К растворам хлоридов иттрия и европия добавляли при перемешивании раствор сульфата титанила и далее по каплям проводили осаждение гидроксидного прекурсора в растворе аммиака. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 12 ч, затем отделяли центрифугированием. Полученный осадок высушивали в течение 72 ч при $90^\circ C$. После этого спекшийся высушенный образец растирали и отжигали в печи 4 ч при $1500^\circ C$.

Характеризация образцов

Структуры синтезированных образцов и отсутствие в них примесных фаз определены методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Результаты исследования обрабатывали

программой BrukerEVA с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Морфологию образцов и их чистоту исследовали с помощью электронного микроскопа TescanAmber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультра-высоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кэВ. Ускоряющее напряжение составляло от 2 до 10 кэВ. В качестве детектора использовали BSE (BackscatteredElectrons)-детектор. Для определения состава поверхности использовали EDX-спектрометр при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Методы калориметрии (релаксационная, адиабатическая, ДСК)

Измерения теплоемкости титанатов иттрия и европия в области температур ниже 40 К выполнены методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (Quantum Design, Inc. [23]) при охлаждении образца. Неопределенность при измерении теплоемкости методом релаксационной калориметрии составляет $\pm 5\%$. Образцы для измерений теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм, толщина около 1 мм) прессованием из порошкообразных титаната иттрия и европия с последующим отжигом при 1673 К в течение 4 ч.

Измерение теплоемкостей $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ при температурах от 7 до 326 К проводили методом адиабатической калориметрии на автоматической установке БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Температуру измеряли с помощью железо-родиевого термометра, прокалиброванного во ВНИИФТРИ (шкала ITS-90). Проверку качества получаемых значений теплоемкости оценивали по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, которые показали, что в области температур 50–340 К отклонение от литературных значений [24] не превышает 0.25%, а в интервале 10–50 К – 2%.

В области высоких температур (317–1817 К) измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH. Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN

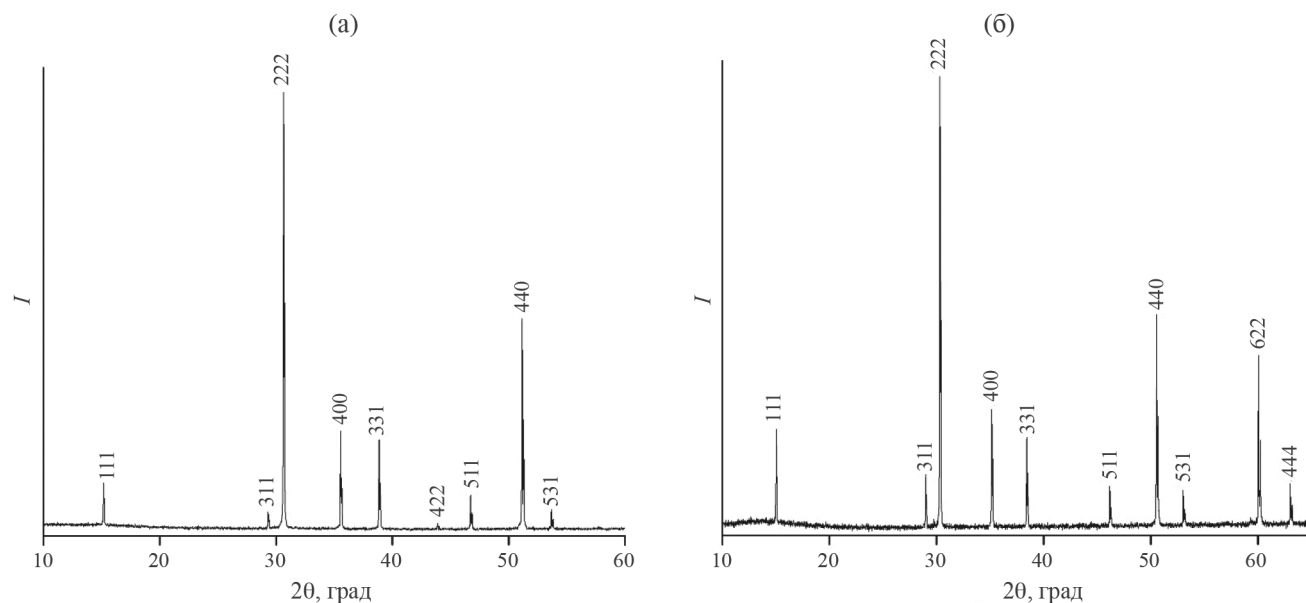


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б).

ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 К/мин. Перед измерениями проводили калибровку прибора по металлическим стандартам (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, Pd). Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 К, до 3% и от 1 до 3.5%, соответственно. Для проверки качества работы установки выполняли измерения теплоемкости корунда.

Более детально методики измерений калориметрическими методами изложены в работе [25].

Молярную массу $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ принимали равной 385.5389 г/моль, а $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ —511.6552 г/моль, соответственно, по рекомендованным в [26] значениям атомных масс.

Математическая обработка температурных зависимостей теплоемкости

Сглаживание температурных зависимостей теплоемкостей $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ выполнено с использованием полиномов $C_p = \sum_0^j A \times T^j$ (j от 0 до 8) для нескольких интервалов температуры. В области высоких температур сглаживание проведено с использованием уравнения Майера—Келли ($C_p = A + B \times T + C/T^2$) [27].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с данными рентгенофазового анализа образцы титанатов иттрия и европия

являлись однофазными и имели структуру пирохлора (рис. 2), по результатам EDX спектроскопии они не содержали примесных элементов (рис. П2а и П2б), а соотношение металлов (RE: Ti) в них отвечает стехиометрическому в пределах ошибки эксперимента. Изучение распределения элементов в образцах показало их равномерность (рис. П3а—3д и П4а—4д).

По данным электронной микроскопии все образцы состояли из кристаллитов размером более 100 нм (рис. П5а, 5б), что подтверждалось анализом дифракционных отражений с помощью соотношения Дебая—Шерера.

Измерение теплоемкостей $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ выполнено методом релаксационной калориметрии в области 40.39–7.20 К (масса образца 14.81 мг, 17 экспериментальных точек), и 36.56–7.23 К (масса образца 41.33 мг, 17 экспериментальных точек) соответственно (табл. П1).

Изучение теплоемкости методом адиабатической калориметрии выполнено для $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (масса образца 2.33651 г) в области температур 7.21–329.76 К в 127 экспериментальных точках (табл. П2) и 6.28–326.67 К в 128 экспериментальных точках для $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (масса образца 2.91768 г) (табл. П3).

В области ниже 30 К результаты адиабатических измерений для $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ удовлетворительно согласуются с величинами, полученными в данной работе методом релаксационной калориметрии (рис. 3).

Сравнение величин теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученных в [19] и в настоящей работе показало, что

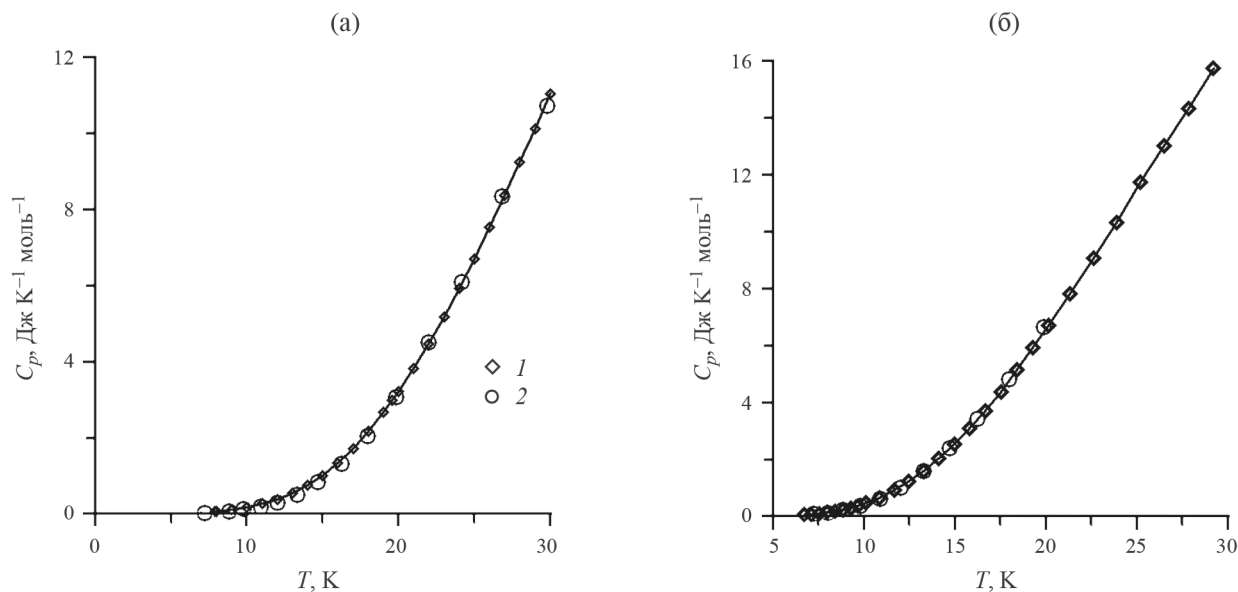


Рис. 3. Сопоставление данных по теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б): адиабатическая (1) и релаксационная (2) калориметрия.

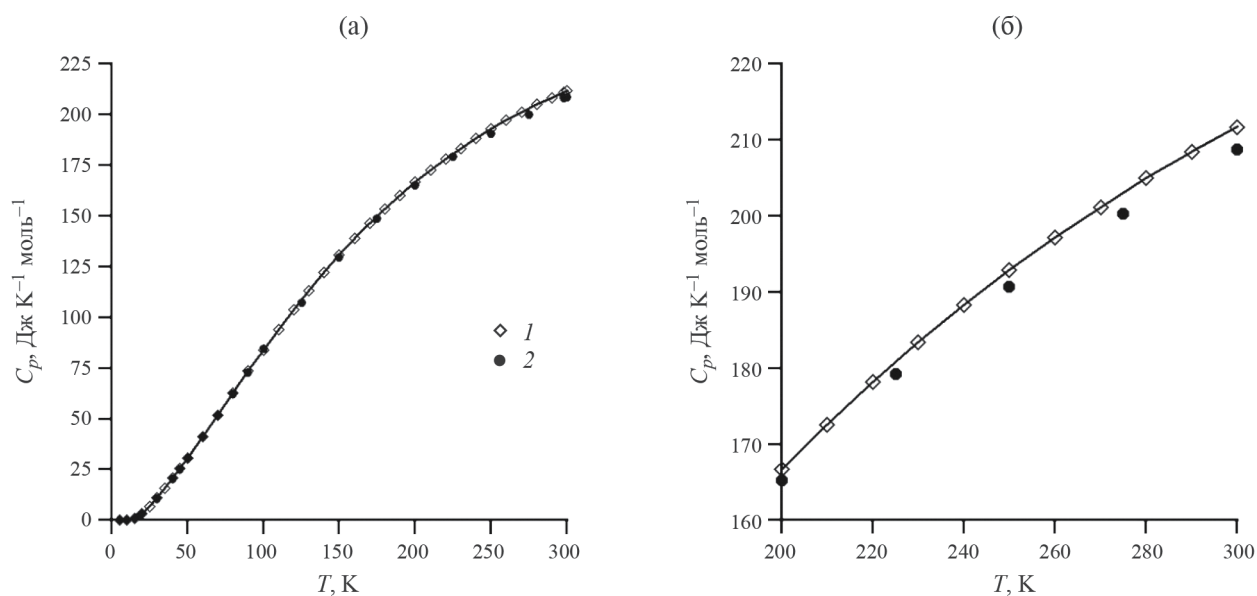


Рис. 4. Теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур (а) и в области 200–300 К (б); 1 – данные настоящей работы, 2 – данные работы [19].

ниже 150 К данные удовлетворительно согласуются (рис. 4а), а выше этой температуры наблюдается систематическое отклонение данных [19], полученных методом релаксационной калориметрии (рис. 4б).

Сопоставление температурных зависимостей теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области ниже 30 К, приведенных в работе [14] (данные получены нами

путем оцифровки графика) и полученных в настоящем исследовании, показано на рис. 5. Видно, что начиная с 15 К полученная нами кривая теплоемкости постепенно отклоняется от данных [14]. Визуально выраженных особенностей теплоемкости в области 10–30 К не выявлено.

В связи с литературными данными о наличии аномалии магнитных свойств и теплоемкости

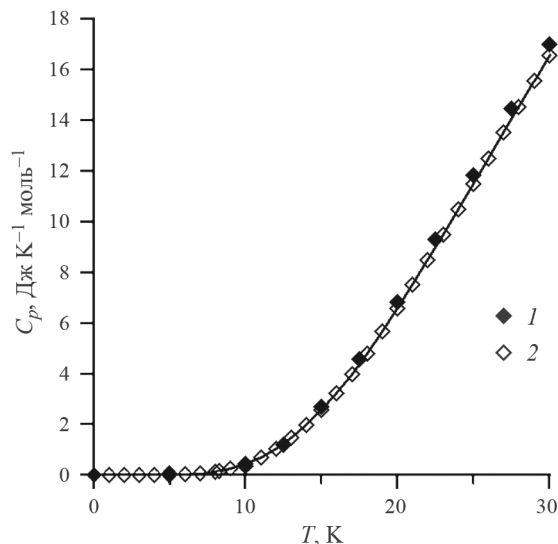


Рис. 5. Сравнение теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по данным [14] (1) и настоящей работы (2).

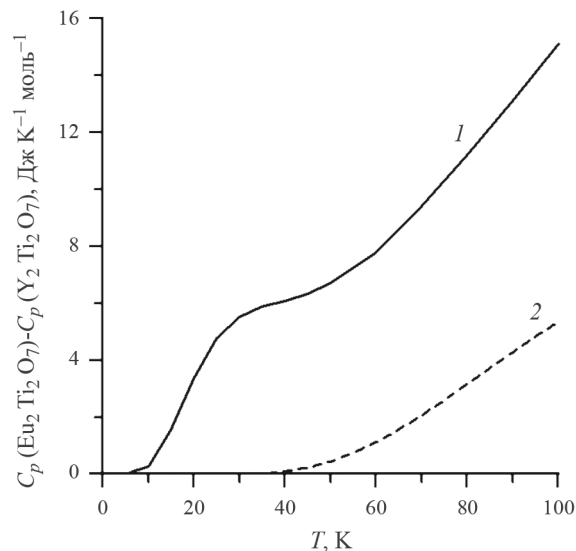


Рис. 6. Разность теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1) и теплоемкость аномалии Шоттки для уровня 250 см^{-1} (2).

$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области температур ниже 30 К [14, 20] проведен детальный анализ формы температурной зависимости теплоемкости, для чего определили разность сглаженных значений теплоемкости титаната европия и диамагнитного $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в области низких температур, рис. 6. Известно, что у иона Eu^{3+} первый электронный уровень лежит достаточно высоко (порядка $200\text{--}300\text{ см}^{-1}$) [28, 29], вследствие чего аномалия Шоттки проявляется начиная с $\sim 60\text{ К}$. На рис. 6 можно видеть, что в интервале от 10 до 60 К разность теплоемкостей титанатов европия и иттрия имеет небольшой пологий максимум, который подтверждает существование необычной аномалии теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, обнаруженной ранее в [14], и связанной авторами с магнитными свойствами европия. Значительное увеличение разности в области выше 60 К объясняется возрастанием аномальной теплоемкости Шоттки, вызванной термическим заселением первого электронного уровня иона европия Eu^{3+} . Для иллюстрации на рис. 6 показана аномальная теплоемкость Шоттки для энергетического уровня 250 см^{-1} , которая становится значимой выше 40 К.

В области температур, изученной методом адиабатической калориметрии ($6.71\text{--}326.67\text{ К}$), других аномалий теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не выявлено (рис. Пб).

Теплоемкость в области высоких температур была определена в интервале температур $317\text{--}1817\text{ К}$ на образцах массой 43.04 мг ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и 57.12 мг ($\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Известно, что данные, полученные методом ДСК, могут иметь систематическую ошибку вследствие неучтенного

теплообмена. Изучение параметров кривых $C_p(T)$ для титанатов иттрия и европия показало, что они могут быть удовлетворительно состыкованы, поскольку производные зависимостей теплоемкости от температуры, полученных методами адиабатической калориметрии и ДСК, весьма близки. Анализ полученных методом ДСК температурных зависимостей $C_p(T)$ для изученных титанатов показал, что они систематически отличаются от данных адиабатической калориметрии для $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на 7.75 , а для $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на $4.49\text{ Дж К}^{-1}\text{ моль}^{-1}$. В соответствии с этими значениями проведена корректировка данных по теплоемкости титанатов иттрия и европия на указанные выше величины. В результате, теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ могут быть представлены в виде следующих уравнений Майера–Келли [29]:

$$C_p(\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 320\text{--}1800\text{ К}) = 242.00 + 0.033787 \times T - 3634500 \times T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p(\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7, 320\text{--}1800\text{ К}) = 260.476 + 0.0358683 \times T - 3622420 \times T^{-2}. \quad (3)$$

Сглаживание температурных зависимостей теплоемкости титанатов иттрия и европия было выполнено полиномами $C_p = \sum_{j=0}^i A \times T^j$ (j от 0 до 8), коэффициенты которых приведены в табл. П4, П5.

Вид температурной зависимости теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в изученном диапазоне температур приведен на рис. 7.

Разброс экспериментальных точек для $Y_2Ti_2O_7$ в интервале 30–1800 К не превышает 0.8%, увеличиваясь до 1.5% в области самых низких температур (рис. П7). Для титаната европия разброс экспериментальных точек в интервале температур 30–1800 не превышает 0.5% (рис. П8). Там же приведен также разброс точек для $Eu_2Ti_2O_7$ в случае сглаживания в области высоких температур уравнением Майера–Келли (уравнения (2), (3)), на основании которого можно сделать вывод о применимости этого уравнения для экстраполяции теплоемкости титанатов РЗЭ в область более высоких температур.

На основании сглаженных значений теплоемкости рассчитаны термодинамические функции $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ во всем изученном температурном диапазоне (табл. 2, 3).

Термодинамические величины для температуры 298.15 К приведены в табл. 4.

Оценка термодинамической стабильности

Стабильность титанатов иттрия и европия в области высоких температур по отношению к составляющим оксидам может быть оценена по величине энергии Гиббса реакции $RE_2O_3 + 2TiO_2 = RE_2Ti_2O_7$. Уравнение для расчета энергии Гиббса образования из оксидов можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{ox}^\circ(T) = & \Delta_f H_{ox}^\circ(T) - T \times \\ & \times \{ \Delta_f S^\circ(RE_2Ti_2O_7, 298\text{ К}) + \\ & + [S^\circ(RE_2Ti_2O_7, (T - 298\text{ К})) - \\ & - S^\circ(RE_2O_3, (T - 298\text{ К})) - \\ & - 2 \times S^\circ(TiO_2, (T - 298\text{ К}))] \}, \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{ox}^\circ(T) = & \Delta_f H^\circ(RE_2Ti_2O_7, T) - \\ & - \Delta_f H^\circ(RE_2O_3, T) - 2 \times \Delta_f H^\circ(TiO_2, T), \end{aligned}$$

а

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(RE_2Ti_2O_7, 298\text{ К}) = \\ = S^\circ(RE_2Ti_2O_7, 298\text{ К}) - S^\circ(RE_2O_3, 298\text{ К}) - \\ - 2 \times S^\circ(TiO_2, 298\text{ К}). \end{aligned} \quad (5)$$

В табл. 5 приведены найденные в литературе и полученные в настоящей работе значения термодинамических величин, использованные при расчете энергии Гиббса образования титанатов иттрия и европия из оксидов.

Оценка значений энергии Гиббса титанатов иттрия и европия выполнена от комнатной температуры до 1800 К. Известно, что оксид европия

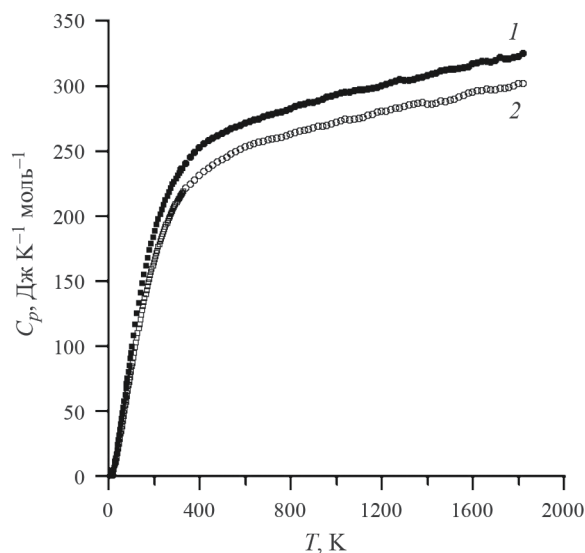


Рис. 7. Теплоемкость титанатов европия (1) и иттрия (2): $\circ$ – данные ДСК, $\square$ – адиабатическая калориметрия.

претерпевает структурный переход из кубической в моноклинную фазу при температуре около 1350 К [31]. Приведенная в [31] энтальпия перехода составляет 9 ± 3 кДж/моль, а разница в теплоемкости обеих фаз в области выше 1350 К не превышает 0.5%. Соответствующие величины были учтены при расчете $\Delta_f G_{ox}^\circ$ (1300–1800 К).

Вид температурных зависимостей $\Delta_f G_{ox}^\circ = f(T)$ титанатов иттрия и европия представлен на рис. 8. Можно видеть, что для $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ энергия Гиббса образования из оксидов имеет отрицательные значения в области высоких температур (до 1800 К), что позволяет судить о стабильности этих титанатов. Приведенные зависимости $\Delta_f G_{ox}^\circ = f(T)$ разнонаправлены, что, по нашему мнению, является следствием действия энтропийного фактора.

ВЫВОДЫ

1. По результатам измерения теплоемкости титанатов иттрия и европия тремя независимыми калориметрическими методами впервые получены согласованные значения теплоемкости в области температур 2–1800 К.
2. Определены сглаженные температурные зависимости теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.
3. Подтверждено наличие пологой аномалии на температурной зависимости теплоемкости $Eu_2Ti_2O_7$ в области температур 10–60 К, которая может свидетельствовать об изменении магнитных свойств.

Таблица 2. Термодинамические функции титаната иттрия Y₂Ti₂O₇

<i>T</i> , К	<i>C</i> _{<i>p</i>} [°] , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>S</i> [°] (<i>T</i>)- <i>S</i> [°] (0), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>H</i> [°] (<i>T</i>)- <i>H</i> [°] (0), Дж моль ⁻¹	<i>Φ</i> [°] (<i>T</i>), Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
5	0.01058	0.002645	0.01058	0.0005290
10	0.1809	0.04310	0.3460	0.008500
15	1.011	0.2375	2.877	0.04568
20	3.226	0.7983	12.89	0.1538
25	6.716	1.871	37.26	0.3810
30	11.05	3.470	81.43	0.7557
35	15.79	5.526	148.4	1.285
40	20.72	7.955	239.6	1.964
45	25.73	10.68	355.8	2.779
50	30.79	13.66	497.0	3.716
60	41.17	20.18	856.5	5.907
70	51.87	27.33	1321	8.450
80	62.84	34.97	1895	11.28
90	73.59	42.99	2577	14.36
100	84.00	51.29	3365	17.63
110	94.15	59.77	4256	21.08
120	104.0	68.39	5247	24.66
130	113.4	77.09	6335	28.36
140	122.4	85.83	7514	32.15
150	130.9	94.56	8782	36.02
160	139.0	103.3	10130	39.95
170	146.6	111.9	11560	43.93
180	153.7	120.5	13060	47.95
190	160.4	129.0	14630	51.99
200	166.7	137.4	16270	56.05
210	172.6	145.7	17960	60.12
220	178.2	153.8	19720	64.20
230	183.4	161.9	21530	68.27
240	188.3	169.8	23390	72.33
250	192.9	177.6	25290	76.39
260	197.2	185.2	27240	80.43
270	201.2	192.7	29230	84.45
280	205.0	200.1	31270	88.45
290	208.5	207.4	33330	92.42
298.15	211.1±0.6	213.2±0.6	35040±105	95.64±0.29
300	211.7	214.5	35430	96.37
310	214.6	221.5	37570	100.3
320	217.3	228.3	39730	104.2
330	219.8	235.1	41910	108.1
340	222.0	241.7	44120	111.9
350	224.2	248.1	46350	115.7
400	232.8	278.6	57790	134.2
500	244.4	331.9	81690	168.6
600	252.2	377.2	106500	199.7
700	258.2	416.6	132100	227.9

Таблица 2. Окончание

<i>T</i> , К	<i>C_p^o</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>S^o(T) - S^o(0)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>H^o(T) - H^o(0)</i> , Дж моль ⁻¹	<i>Φ^o(T)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
800	263.3	451.4	158200	253.7
900	267.9	482.7	184700	277.4
1000	272.1	511.1	211700	299.4
1100	276.2	537.2	239100	319.8
1200	280.0	561.4	267000	339.0
1300	283.8	584.0	295100	357.0
1400	287.4	605.2	323700	374.0
1500	291.1	625.1	352600	390.0
1600	294.64	644.0	381900	405.3
1700	298.18	662.0	411600	419.9
1800	301.69	679.1	441600	433.8
1817	302.29	682.0	446700	436.1

Примечание. $\Phi^o(T) = - [(H^o(T) - H^o(0))/T - S^o(T)]$.
Курсивом даны значения термодинамических функций в области экстраполяции к 0 К.

Таблица 3. Термодинамические функции титаната европия Eu₂Ti₂O₇

<i>T</i> , К	<i>C_p^o</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>S^o(T) - S^o(0)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	<i>H^o(T) - H^o(0)</i> , Дж моль ⁻¹	<i>Φ^o(T)</i> , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
5	0.01337	0.002673	0.01114	0.0004456
10	0.4434	0.08645	0.7216	0.01429
15	2.565	0.5996	7.401	0.1062
20	6.575	1.852	29.65	0.3695
25	11.49	3.840	74.66	0.8539
30	16.57	6.384	144.8	1.557
35	21.67	9.321	240.4	2.453
40	26.81	12.55	361.6	3.510
45	32.07	16.01	508.7	4.705
50	37.50	19.67	682.6	6.017
60	48.94	27.51	1114	8.936
70	61.30	35.97	1664	12.19
80	74.04	44.98	2341	15.72
90	86.71	54.43	3145	19.49
100	99.10	64.22	4074	23.47
110	111.0	74.22	5125	27.63
120	122.3	84.37	6293	31.93
130	132.9	94.59	7570	36.36
140	142.8	104.8	8949	40.88
150	152.0	115.0	10420	45.49
160	160.4	125.1	11990	50.14
170	168.2	135.0	13630	54.84
180	175.5	144.8	15350	59.57
190	182.1	154.5	17140	64.32
200	188.3	164.0	18990	69.06
210	194.1	173.3	20900	73.81

Таблица 3. (окончание)

$T, \text{ K}$	$C_p^\circ, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{ Дж моль}^{-1}$	$\Phi^\circ(T), \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
220	199.4	182.5	22870	78.54
230	204.4	191.5	24890	83.26
240	209.0	200.3	26960	87.95
250	213.4	208.9	29070	92.62
260	217.4	217.3	31220	97.25
270	221.2	225.6	33420	101.8
280	224.8	233.7	35650	106.4
290	228.0	241.7	37910	110.9
298.15	230.5±0.7	248.0±0.8	39780±120	114.6±0.3
300	231.1	249.5	40210	115.4
310	233.9	257.1	42530	119.9
320	236.5	264.6	44890	124.3
330	239.2	271.9	47260	128.6
340	241.6	279.0	49670	133.0
350	243.8	286.1	52100	137.2
400	252.8	319.3	64520	157.9
500	264.3	377.0	90430	196.2
600	271.9	425.9	117300	230.5
700	277.9	468.3	144800	261.5
800	283.2	505.8	172800	289.7
900	288.0	539.4	201400	315.6
1000	292.6	570.0	230400	339.6
1100	296.9	598.1	259900	361.8
1200	301.1	624.1	289800	382.6
1300	305.2	648.3	320100	402.1
1400	309.1	671.1	350800	420.5
1500	312.9	692.5	381900	437.9
1600	316.5	712.9	413400	454.5
1700	320.1	732.2	445200	470.3
1800	323.6	750.6	477400	485.3
1817	324.1	753.6	482900	487.8

Примечание. $\Phi^\circ(T) = -[(H^\circ(T) - H^\circ(0))/T - S^\circ(T)]$.
Курсивом даны значения термодинамических функций в области экстраполяции к 0 К.

Таблица 4. Термодинамические свойства титанатов иттрия и европия при температуре 298.15 К

Параметр	Единицы	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
$C_p^\circ(298.15\text{K})$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	211.1±0.6	230.5±0.7
$S^\circ(298.15\text{K})$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	213.2±0.8	248.0±0.8
$H^\circ(298.15\text{K}) - H^\circ(0)$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	35040±105	39780±120
$\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})$ [17]	кДж моль^{-1}	-3874.2±3.0	-3646.4±9.5
$\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(298.15\text{K})$ [17]	кДж моль^{-1}	-86.2±1.5	-106.1±4.2
$\Delta_f G^\circ_{\text{ox}}(298.15\text{K})$	кДж моль^{-1}	-84.6±1.6	-111.3±4.5
$\Delta_f S^\circ(298.15\text{K})$	$\text{Дж К}^{-1}\text{моль}^{-1}$	11.36±0.63	11.016±2.30

Таблица 5. Значения термодинамических величин, использованных при расчете энергии Гиббса образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ из оксидов

Параметр	$Y_2Ti_2O_7$	$Eu_2Ti_2O_7$	Y_2O_3	C-Eu $_2O_3$	TiO $_2$
$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}),$ кДж моль $^{-1}$	-3874.2 ± 3.0 [17]	-3646.4 ± 9.5 [17]	-1904.975 ± 4.184 [30,34]	-1650.4 ± 4.0 [31]	-944.747 ± 1.674 [32]
$S^\circ(298.15\text{ K}),$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	$211.1 \pm 0.6^*$	$248.0 \pm 0.7^*$	98.96 [33]	136.4 ± 2.0 [31]	50.292 [32]
$S_f^\circ(298.15\text{ K}),$ Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$	11.356*	11.016*			

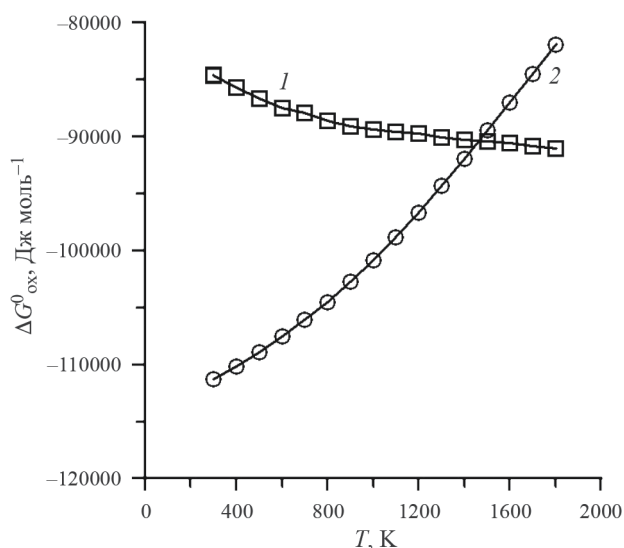
* Настоящая работа.

4. Рассчитаны энергии Гиббса образования $Y_2Ti_2O_7$ и $Eu_2Ti_2O_7$ из оксидов в области высоких температур, на основании которых сделано заключение о стабильности изученных титанатов.

Настоящее исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН на выполнение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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).
- Norby T. // J. Mater. Chem. 2001. V.11. P. 11.
<https://doi.org/10.1039/B003463K>.
- Wang Z., Wang X., Zhou G., et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2019. V.39. P. 3229.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.018>.
- Saif M., Shebl M., Mbarek A., et al. // J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry. 2015. V.301. P. 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.12.014>
- Shi F.W., Meng X.J., Wang G.S., et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2005. V.370. P. 277.
doi:10.1016/j.physb.2005.09.023.
- Lumpkin G.R., Pruneda M., Rios S., et al. // J. Solid State Chem. 2007. V.180. P. 1512.
doi:10.1016/j.jssc.2007.01.028.
- Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T., et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V.205. P. 938.
doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151
- Ren W., Trolrier-McKinstry S., Randall C.A., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V.89. P. 767.
<https://doi.org/10.1063/1.1328408>
- Wuensch B.J., Eberman K.W., Heremans C., et al. // Solid State Ionics. 2000. V.129. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00320-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00320-3)
- Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. 2004. V.95. P. 5949.
<https://doi.org/10.1063/1.1707213>.
- Matteucci F., Cruciani G., Dondi M., et al. // Acta Mater. 2007. V.55. P. 2229.
doi:10.1016/j.actamat.2006.11.008.
- Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V.15. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8).
- Cioatera N., Voinea E.A., Panaintescu E., et al. // Ceram. Int. 2016. V.42. P. 1492.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.095>.
- Dasgupta P., Jana Y.M., Nag Chattopadhyay A., et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V.68. P. 347.
doi:10.1016/j.jpcs.2006.11.022.
- Garbout A., Ben Taazayet-Belgacem I., Férid M. // J. Alloys and Compd. 2013. V.573. P. 43.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.279>.
- Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., et al. // J. Alloys Compd. 2014. V.605. P. 63.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>.


Рис. 8. Энергия Гиббса образования $Y_2Ti_2O_7$ (1) и $Eu_2Ti_2O_7$ (2) из оксидов в интервале 298–1800 К.

17. *Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E., et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V.177. P. 1858.
doi:10.1016/j.jssc.2004.01.009
18. *Pruneda J.M., Artacho E.* // Phys. Rev. B. 2005. V.72. P. 085107.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085107
19. *Johnson M.B., James D.D., Bourque A., et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V.182. P. 725.
doi:10.1016/j.jssc.2008.12.027
20. *Pal A., Singh A., Ghosh A.K., et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V.462. P. 1.
https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.060
21. *Reznitskii L.A.* // Inorganic Materials. 1993. V.29. P. [Резницкий Л.А. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 9. С. 1310.]
22. *Kowalski P.M.* // Scripta mater. 2020. V.189. P. 7.
https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.048
23. *Rosen P.F., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodynamics. 2020. V.141. P. 105974.
https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974.
24. *Sabbah, R., Xu-wu, A., Chickos, et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V.331. P. 93–204.
https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X
25. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97.
https://doi.org/10.1134/S0020168520010148
- [Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В., и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102]
26. *Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., et al.* // Pure Appl. Chem. 2022. V.94. No.5. P. 573.
https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603.
27. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V.54. P. 3243.
doi: 10.1021/ja01347a029.
28. *Westrum E.F., Chirico R.D., Gruber J.B.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V.12. P. 717.
https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90169-X.
29. *Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P., et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V.37. P. 131.
doi:10.1016/j.jct.2004.07.031.
30. Термические константы веществ. Справочник под ред. Глушко В.П. Москва 1965–1982.
http: // www.chem.msu.ru.
31. *Könings R.J.M., Beneš O., Kovács A., et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V.43. P. 013101.
doi: 10.1063/1.4825256
32. *Chase M.W.*, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed. American Chemical Society. 1998.
33. *Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Golushina L.N., et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 1993. V. 67. P. 1554.
[Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н., и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67 № 8 С. 1731–1733.]