

УДК 544.31.031

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ M-ОРТОТАНТАЛАТА ТЕРБИЯ

© 2021 г. П. Г. Гагарин<sup>1</sup>, А. В. Гуськов<sup>1</sup>, В. Н. Гуськов<sup>1,\*</sup>, А. В. Хорошилов<sup>1</sup>,  
К. С. Гавричев<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН В. К. Иванов<sup>1</sup>

Поступило 24.05.2021 г.

После доработки 28.06.2021 г.

Принято к публикации 30.06.2021 г.

Определены температурные зависимости молярной теплоемкости в интервале 317–1377 К и параметров моноклинной кристаллической решетки *M*-ортотанталата тербия в области 298–1273 К.

*Ключевые слова:* *M*-ортотанталат тербия, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S2686953521040026

Ортотанталат тербия (III), TbTaO<sub>4</sub>, характеризуется высокой температурой плавления ~2253 К и химической стойкостью [1]. Известны три структурные модификации ортотанталата тербия: две моноклинные, существующие при температурах ниже 1680 К: *M'* (пр. гр. *P*/2/*a*, *Z* = 2) и *M* (пр. гр. *I*2/*a*, *Z* = 4), отличающиеся удвоением числа формульных единиц в элементарной ячейке, и высокотемпературная тетрагональная модификация *T* (пр. гр. *I*4/*a*, *Z* = 4) [1]. Особенностью термического поведения ортотанталатов редкоземельных элементов (РЗЭ) ряда Sm–Tm и Y является необратимое фазовое превращение *M'* → *M*. При этом ранее было установлено, что имеется температурный интервал совместного существования этих модификаций [2, 3]. Охлаждение высокотемпературной модификации *T* приводит к обратимому образованию *M*-фазы, причем температура фазового перехода для TbTaO<sub>4</sub> составляет, по данным [4], ~1680 К. Вопрос относительной устойчивости *M*- и *M'*-фаз остается открытым, хотя термические исследования YTaO<sub>4</sub> в работе [5] позволили авторам утверждать, что при комнатной температуре *M'*-модификация является термодинамически более стабильной. Тем не менее обратного превращения *M*-фазы в *M'* при охлаждении как *M*-, так и *T*-модификаций не наблюдается во всем температурном интервале, что, вероятно, связано с кинетическими факторами. Ранее в работе [6] было выполнено измерение

низкотемпературной теплоемкости *M*-ортотанталата тербия в интервале 18–346 К и рассчитаны термодинамические функции.

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено измерение молярной теплоемкости *M*-TbTaO<sub>4</sub> в интервале температур 317–1377 К. Температурная зависимость теплоемкости в этом интервале представляет собой гладкую кривую (рис. 1, кривая 1) и может быть описана уравнением Майера–Келли:

$$C_{p,m}^{\circ} (\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}) = \\ = 137.20 + 0.01984193 \times T - 2141374.7/T^2, \quad (1) \\ R^2 = 0.9999.$$

На рис. 1 для сравнения приведены температурные зависимости молярной теплоемкости ортотанталата тербия: экспериментальная (кривая 1) и расчетная (кривая 2), которая определена по правилу Неймана–Коппа на основе данных по теплоемкости простых оксидов Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7] и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [8]. Видно, что такая оценка дает завышенный на 4–5% результат, превышающий погрешности измерения теплоемкости методом ДСК (~2.5%), и может привести к ошибочным результатам в величинах термодинамических функций при экстраполяции к высоким температурам.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии выполнено определение температурных зависимостей параметров решетки *M*-TbTaO<sub>4</sub> в интервале 298–1273 К (табл. 1, рис. 2).

Нагревание *M*-ортотанталата тербия сопровождается увеличением параметров *b* и *c*, угол β приближается к значению 90°, а значение пара-

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

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

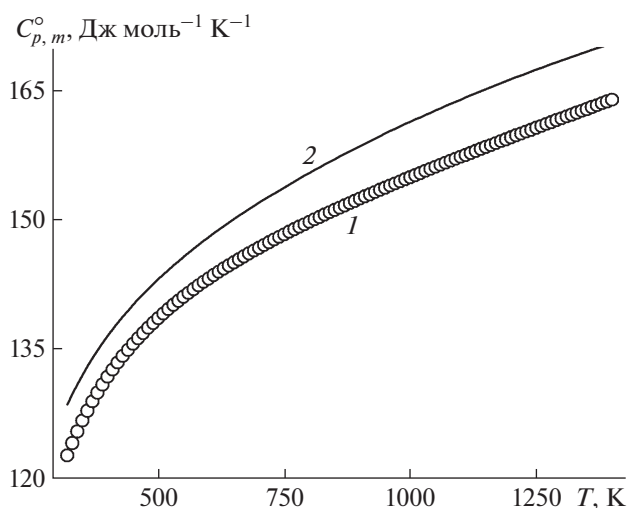


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $M\text{-TbTaO}_4$  (317–1377 К): 1 – экспериментальная кривая, 2 – оценка по правилу Неймана–Коппа.

метра  $a$  проходит через максимум при  $\sim 873$  К с последующим уменьшением. При температуре фазового перехода  $M \leftrightarrow T$  примерно 1683 К [4] параметры  $a$  и  $c$  становятся равными:  $a = c$ , а угол  $\beta$  – прямым. Несмотря на уменьшение параметра  $a$ , с ростом температуры объем элементарной ячейки  $V$  продолжает увеличиваться, и термическое расширение  $M\text{-TbTaO}_4$  носит положительный характер.

Изменение объема элементарной ячейки описывается полиномом второй степени:

$$V (\text{Å}^3) = 296.39 + 0.00676 \times T + 0.00000239 \times T^2 R^2 = 0.9996. \quad (2)$$

Выражение (2) позволяет оценить объемные коэффициенты термического расширения:

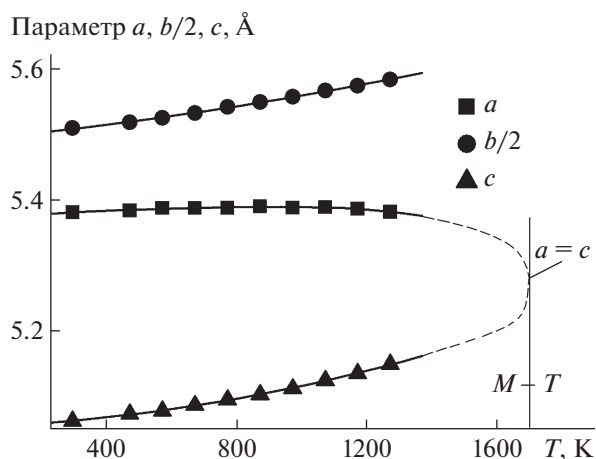


Рис. 2. Температурная зависимость параметров моноклинной решетки  $M\text{-TbTaO}_4$ .

– относительный  $\beta_V(298) = [1/V(298 \text{ К})] \times dV/dT$ ,

– текущий  $\beta_V(T) = [1/V(T)] \times dV/dT$ ,

а также относительное объемное расширение

$$TE_V (\%) = 100 \times [V(T) - V(298 \text{ К})] / V(298 \text{ К}).$$

Расчитанные величины  $\beta_V(298)$ ,  $\beta_V(T)$  и  $TE_V$  приведены в табл. 1.

Общий вид температурных зависимостей параметров термического расширения аналогичен температурному поведению  $M$ -ортотанталата иттрия [2].

Полученные температурные зависимости молярной теплоемкости и параметров кристаллической решетки могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов с участием  $M$ -ортотанталата тербия, разработки технологий получения и прогнозирования поведения новых высокотемпературных материалов на его основе.

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки  $M\text{-TbTaO}_4$  в области 298–1273 К и объемного термического расширения,  $p = 101.3$  кПа

$T$ , К	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град.	$V_{\text{эл}}$ , Å <sup>3</sup>	$\beta_V(298) \times 10^{-5}$ , К <sup>-1</sup>	$\beta_V(T) \times 10^{-5}$ , К <sup>-1</sup>	$TE_V$ , %
298	5.381	11.018	5.062	95.53	298.7	2.74	2.74	0
473	5.383	11.035	5.073	95.37	300.1	3.02	3.01	0.47
573	5.387	11.050	5.078	95.28	301.0	3.18	3.16	0.77
673	5.387	11.064	5.086	95.11	301.9	3.34	3.30	1.07
773	5.388	11.083	5.095	94.94	303.1	3.50	3.45	1.47
873	5.390	11.097	5.103	94.74	304.2	3.66	3.59	1.84
973	5.388	11.114	5.112	94.24	305.3	3.82	3.74	2.21
1073	5.388	11.132	5.124	94.29	306.5	3.98	3.88	2.61
1173	5.386	11.148	5.135	93.98	307.6	4.14	4.02	2.98
1273	5.382	11.166	5.149	93.64	308.8	4.30	4.16	3.38

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные исследования высокотемпературной теплоемкости были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы благодарят к.т.н. А.А. Ашмарина за помощь в изучении методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А.* Танталаты трехвалентных металлов (ред. Спицын В.И.). М.: Наука. 1986. 168 с.
2. *Хорошилов А.В., Ашмарин А.А., Гуськов В.Н., Сазонов Е.Г., Гавричев К.С., Новоторцев В.М.* // Докл.

АН. 2019. Т. 484. С. 181–183. <https://doi.org/https://doi.org/10.31857/S0869-56524842181-183>

3. *Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В., Гуськов А.В., Гавричев К.С., Балдаев Л.Х., Мазилин И.В., Голушина Л.Н.* // Неорг. матер. 2017. Т. 53. С. 737–743. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17070120>
4. *Stubičan V.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 55–58. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15654.x>
5. *Lepple M., Ushakov S.V., Lilova K., Macauley C.A., Fernandes A.N., Levi C.G., Navrotsky A.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 1629–1638. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.039>
6. *Гавричев К.С., Тюрин А.В., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Рюмин М.А.* // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. С. 651–659. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050086>
7. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidybský, Gorohov L., Iorish V.S., Yungman V., Shepyavskaya E., Osina E.* // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
8. *Jacob K.T., Shekhar C., Waseda Y.* // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 748–753. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.006>

## HEAT CAPACITY AND THERMAL EXPANSION OF *M*-TERBIUM ORTHOTANTALATE

**P. G. Gagarin<sup>a</sup>, A. V. Guskov<sup>a</sup>, V. N. Guskov<sup>a,#</sup>, A. V. Khoroshilov<sup>a</sup>,  
K. S. Gavrichev<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: guskov@igic.ras.ru*

The temperature dependences of the molar heat capacity in the range 317–1377 K and the parameters of the monoclinic crystal lattice of *M*-terbium orthotantalate in the range 298–1273 K have been determined.

*Keywords:* *M*-terbium orthotantalate, heat capacity, thermal expansion