

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ В ОБЛАСТИ 320–1000 К

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{а, *}, Д. В. Белокопытова^а, Г. В. Васильев^а, В. М. Денисов^а,
Е. О. Голубева^а

^аСибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 18. 11. 2023 г.

После доработки 17. 12. 2023 г.

Принята к публикации 19. 12. 2023 г.

По стандартной керамической технологии из CaO , Gd_2O_3 (Dy_2O_3), GeO_2 синтезированы германаты $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом рентгеновской дифракции уточнена их кристаллическая структура. Высокотемпературная теплоемкость измерена в интервале температур 320–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По экспериментальным зависимостям $C_p = f(T)$ рассчитаны их термодинамические функции.

Ключевые слова: кальций-германаты гадолиния и диспрозия, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453724080018, **EDN:** PLBRUS

Интерес исследователей и практиков к оксидным соединениям с общей формулой $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (R – редкоземельные элементы) связан с перспективами их практического применения в качестве материалов для лазеров и люминофоров [1–6]. Поэтому имеющиеся в литературе данные для таких соединений посвящены исследованиям их кристаллической структуры и оптических свойств. Сведений о других свойствах подобных германатов крайне мало. К подобным соединениям относятся $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Данные по высокотемпературной теплоемкости имеются только для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [7] и $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [8]. В то же время теплоемкость – важнейшая величина для нахождения температурных зависимостей термодинамических свойств различных материалов [9]. Диаграммы состояния $\text{CaO}–\text{Gd}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2$ и $\text{CaO}–\text{Dy}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2$ не построены, а имеющиеся сведения ограничены бинарными системами. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий в тройных системах требуются надежные результаты исследований термодинамических свойствах всех образующихся оксидных соединений. Они для указанных выше систем в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез, исследование высокотемпературной теплоемкости (320–1000 К) и расчет по этим данным термодинамических свойств германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ проводили твердофазным методом. Для этого предварительно прокаленные исходные оксиды CaO , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 (“ос.ч.”) и GeO_2 (99.99%) в стехиометрических количествах гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице РМ 100 фирмы Retsch (Германия) со стаканами и шарами из ZrO_2 в этаноле в течение 10 ч при 250 об./мин. После сушки образцы прессовали без связующего в таблетки. Их обжигали на воздухе при 1223 К (10 ч), 1373 К (20 ч) и 1403 К (20 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции через каждые 10 ч проводили перетирание образцов с последующим прессованием. Контроль фазового состава проводили с использованием дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC на CuK_α -излучении в области углов 2θ 8–140° с шагом 0.014°.

Высокотемпературную теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана ранее [10]. Скорость нагрева при исследовании теплоемкости составляла 20 К/мин. Ошибка измерения теплоемкости эталона ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) во всем изучаемом интервале температур не превышала 2%. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Параметры	$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$		$\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	
	Наши данные	[11]	Наши данные	[11]
Пр. гр.	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$
$a, \text{\AA}$	10.07634(6)	10.07495(9)	10.01258(2)	10.0124(2)
$c, \text{\AA}$	5.10324(5)	5.10301(6)	5.07724(2)	5.0817(1)
$V, \text{\AA}^3$	518.145	517.979	509.003	509.431

и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot (“Systat Software Inc.” США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры элементарных ячеек синтезированных однофазных германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ приведены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены и данные других авторов. Можно отметить, что они достаточно хорошо согласуются между собой.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показано на рис. 1. Из него видно, что значения C_p с ростом температуры закономерно увеличиваются. Установлено, что экспериментальные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли [12]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Уравнение (1) для исследованных германатов $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеет соответственно следующий вид:

$$C_p = (429.20 \pm 0.66) + (42.44 \pm 0.70) \times 10^{-3}T - (65.99 \pm 0.63) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (432.03 \pm 0.72) + (38.76 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (55.18 \pm 0.69) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2) и (3) равны 0.9995 и 0.9992, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых 0.69 и 0.77% соответственно.

Из-за отсутствия других данных по теплоемкости исследованных германатов, сравнение полученных нами результатов проводили с рассчитанными значениями различными методами. Для этого расчет $C_{p,298}$ вели аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [13, 14], инкрементным методом Кумока (ИМК) [15], методами групповых вкладов (ГВ) [16] и Келлога (Кел) [17, 18].

При расчете $C_{p,298}$ учитывали два варианта: использование данных по теплоемкости простых оксидов CaO , Gd_2O_3 (Dy_2O_3) и GeO_2 [13] (НК₁) или $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) [19] и CaO , GeO_2 [13] (НК₂). Методом Келлога расчет проведен только для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, так как исходные данные для диспрозия отсутствуют. Полученные результаты представлены в табл. 2. Можно отметить следующее. Из сравнения расчетов НК₁ и НК₂ следует, что во втором случае наблюдается лучшее согласие со значениями $C_{p,298}$, полученными в результате аппроксимации экспериментальных данных по уравнениям (2) и (3). Подобное было установлено и другими авторами [9, 13, 20].

Возможность априорного прогнозирования температурной зависимости теплоемкости твердых оксидных соединений является более сложной задачей [9, 21]. Это связано с тем, что имеющиеся полуэмпирические уравнения требуют знания ряда физико-химических свойств анализируемых соединений. Такие данные для вновь полученных оксидов, как правило, отсутствуют. Так, например, при использовании метода Эрдоса и Черны нужны сведения о температурной зависимости теплоемкости вещества-эталоны, а так же соблюдения основного критерия – формульного подобия [21, 22]. В методе Кубашевского нужны результаты по определению $C_{p,298}$ и температуре плавления соединения [18, 21]. Принимая это во внимание, расчет $C_p = f(T)$ для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ проведен методом НК₂ и групповых вкладов. Эти результаты приведены на рис. 1. При расчете НК₂ использовали данные по теплоемкости $C_p = f(T)$ для $\text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [19], CaO – [23], GeO_2 – [24]. В случае метода групповых вкладов расчет проводили по уравнению

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (4)$$

параметры которого (a , b , c , d) в виде таблиц приведены в работе [16].

Из рис. 1 следует, что рассчитанные методом НК₂ значения теплоемкости достаточно близки к экспериментальным результатам. Максимальные отклонения для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ наблюдаются при 1000 К и равны 2.97 и 4.46%

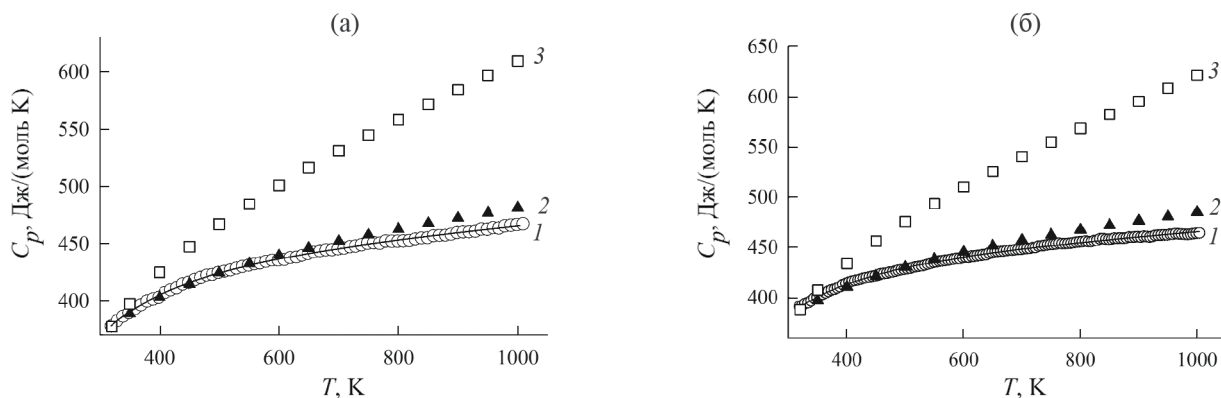


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б); 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по методу Неймана–Коппа (НК₂), 3 – расчет методом групповых вкладов (ГВ); сплошная линия – аппроксимирующая кривая.

Таблица 2. Сравнение значений $C_{p,298}$ (Дж моль^{–1} К^{–1}) для $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, полученных по уравнениям (2) и (3) соответственно, с рассчитанными различными методами

$C_{p,298}^*$	НК ₁	НК ₂	ИМК	ГВ	Кел
$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$					
367.55	355.73 (–3.22)	368.14 (0.16)	375.30 (2.11)	360.09 (–2.03)	372.79 (1.43)
$\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$					
381.44	366.48 (–3.92)	375.27 (–1.62)	381.70 (0.07)	371.33 (–2.65)	–

* Примечание. Расчет по уравнениям (2) и (3) соответственно.

соответственно. В то же время рассчитанные по уравнению (4) зависимости $C_p = f(T)$ плохо согласуются с опытными данными. Авторами работы [25] проведен анализ применимости метода групповых вкладов для прогнозирования температурной зависимости теплоемкости сложных оксидных соединений. Установлено, что метод групповых вкладов дает удовлетворительные результаты для $C_{p,298}$, а при других температурах могут наблюдаться различия с экспериментальными значениями. Это отметили и сами авторы метода групповых вкладов [16]. Можно предположить, что причина данного обстоятельства обусловлена точностью определения параметров уравнения (4) [9]. Если значения инкрементов O^{2-} определены по 1155 соединениям, то Ge^{4+} и Ge^{2+} – только по двум [16]. Для ионов редкоземельных элементов инкременты рассчитаны так же для ограниченного числа соединений. Не исключено, что с этим связано различие рассчитанных значений теплоемкости методом групповых вкладов с экспериментальными величинами для других оксидных соединений, содержащих германий и редкоземельные элементы ($\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$) [26].

С использованием уравнений (2) и (3) рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Эти результаты приведены в табл. 3. Из нее следует, что значения C_p для обоих германатов не превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице оксидного соединения.

Таким образом, используя твердофазный синтез получены германаты $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определено влияние температуры на их теплоемкость. Найдено, что в интервале температур 320–1000 К полученные экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании этих данных рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” для Сибирского федерального универси-

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}),$ кДж моль^{-1}	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}),$ $\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$-(\Delta G/T)^*,$ $\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	378.4	—	—	—
350	390.2	11.54	34.45	1.49
400	405.0	31.43	87.57	8.98
450	415.7	51.96	135.9	20.44
500	424.0	72.97	180.2	34.23
550	430.7	94.34	220.9	49.38
600	436.3	116.0	258.6	65.26
650	441.9	138.0	293.8	81.50
700	445.5	160.1	326.6	97.85
750	449.3	182.5	357.5	114.1
800	452.9	205.0	386.6	130.3
850	456.2	227.8	414.1	146.1
900	459.3	250.7	440.3	161.8
950	462.2	273.7	465.2	177.1
1000	465.1	296.9	489.0	192.1
$\text{CaDy}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	390.5	—	—	—
350	400.5	11.87	35.46	1.54
400	413.0	32.23	89.80	9.23
450	422.2	53.12	139.0	20.96
500	429.3	74.42	183.9	35.04
550	435.1	96.03	225.1	50.47
600	440.0	117.9	263.1	66.63
650	444.2	140.0	298.5	83.12
700	447.9	162.3	331.6	99.70
750	451.3	184.8	362.6	116.2
800	454.4	207.4	391.8	132.5
850	457.3	230.2	419.5	148.6
900	460.1	253.2	445.7	164.4
950	462.7	276.2	470.6	179.9
1000	465.3	299.4	494.4	195.0

$$*(\Delta G/T) = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K})]$$

тата при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. и др. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 9. С. 1635. [Zubkov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. et al. // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 9. P. 1699. <https://doi.org/10.1134/S1063783408090229>]
2. Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Maksimova L.G. et al. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2508-6>
3. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.08.007>
4. Leonidov I.I., Petrov V.P., Chernyshev V.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 8090. <https://doi.org/10.1021/jp410492a>
5. Zubov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. et al. // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 1625. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.03.037>
6. Tarakina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. et al. // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. V. 30. P. 401. <https://doi.org/10.1524/zksu.2009.0059>
7. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030> [Denisova L.T., Molokeev M.S., Kargin Y.F. et al. //

- Inorg. Mater. 2022. V. 58. № 4. P. 414.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522040033>
8. *Галиахметова Н.А., Денисова Л.Т., Васильев Г.В., Денисов В.М.* // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. № 10. С. 1821.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.56332.102>
 9. *Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М., Куценко И.Б.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1303.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090291>
[*Uspenskaya I.A., Ivanov A.S., Konstantinova N.M., Kutsenok I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 9. P. 1901.
<https://doi.org/10.1134/s003602442209028x>]
 10. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
[*Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Y.F. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 1. P. 93.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517010046>]
 11. *Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1186.
 12. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
 13. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00177-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00177-6)
 14. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/J.tca.2009.08.002>
 15. *Кумок В.Н.* // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
 16. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
<https://doi.org/10.2172/426978>
 17. *Spencer P.J.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 314. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00469-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00469-3)
 18. *Кубашевский О., Олкок С.Б.* Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
 19. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1007.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090021>
[*Denisova L.T., Kargin Y.F., Belousova N.V. et al.* // Inorganic Materials. 2019. V. 55. № 9. P. 952.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090024>]
 20. *Qiu L., White A.* // J. Chem. Educ. 2001. V. 78. P. 1076.
<https://doi.org/10.1021/ed078p1076>
 21. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Дань, 2018. 208 с.
 22. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
 23. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
 24. *Осина Е.Л.* // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
<https://doi.org/10.7868/S0040364417020120>
[*Osina E.L.* // High Temperature. 2017. V. 55. № 2. P. 216.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X17020122>]
 25. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* // Ceramics-Silikaty. 2002. V. 46(1). P. 29.
 26. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Галиахметова Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 615.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722050077>
[*Denisova L.T., Molokeev M.S., Galiakhmetova N.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 5. P. 913.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422050077>]