

Высокотемпературная теплоемкость германатов $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в области 350–1000 К

© Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.В. Белецкий, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2017 г.)

Твердофазным синтезом из Pr_2O_3 (Nd_2O_3) и GeO_2 многоступенчатым обжигом на воздухе в интервале температур 1273–1473 К получены $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерено влияние температуры на молярную теплоемкость оксидных соединений. На основании зависимостей $C_p = f(T)$ рассчитаны их термодинамические свойства.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 гг. (проект 4.8083.2017/БЧ „Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы“).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45571.285

1. Введение

Интерес к оксидным соединениям, образующимся в системах $R_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ ($R = \text{La--Lu, Sc, Y}$), наблюдается в течение длительного времени [1–6]. Для большинства редкоземельных элементов (РЗЭ) установлено образование трех типов соединений: 2:1 ($R_4\text{GeO}_8$), 1:1 ($R_2\text{GeO}_5$) и 1:2 ($R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) [1–3]. Для легких РЗЭ возможно образование соединений 7:9 [1]. При этом наибольшее количество работ посвящено соединениям $R_2\text{GeO}_5$ [5–10]. Согласно [1,4], соединения $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ по типу структур разбиваются на четыре структурные подгруппы: La–Pr, Nd–Gd, Tb–Lu, Sc. При этом соединения с легкими РЗЭ (La–Eu) содержат в архитектуре два островных германиевых радикала $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]$ и $[\text{GeO}_4]$ и химическую формулу их представляют как $R_4[\text{Ge}_3\text{O}_{10}][\text{GeO}_4]$ [1,4]. Отметим, что измерения теплоемкости — один из путей определения теплофизических и термодинамических свойств сложных оксидных соединений [11]. Тем

не менее такие сведения для соединений $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют. В то же время для оптимизации условий синтеза и уточнения фазовых равновесий методами термодинамики требуются сведения об их термодинамических свойствах. Поэтому представляется целесообразным исследовать теплофизические свойства $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, принадлежащих к разным структурным подгруппам.

Цель настоящей работы заключается в исследовании высокотемпературной теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и определении их термодинамических свойств.

2. Эксперимент

Для измерения теплоемкости образцы $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ получали твердофазным синтезом из Nd_2O_3 (осч), GeO_2 (99.999) и Pr_2O_3 (получен подобно [12]).

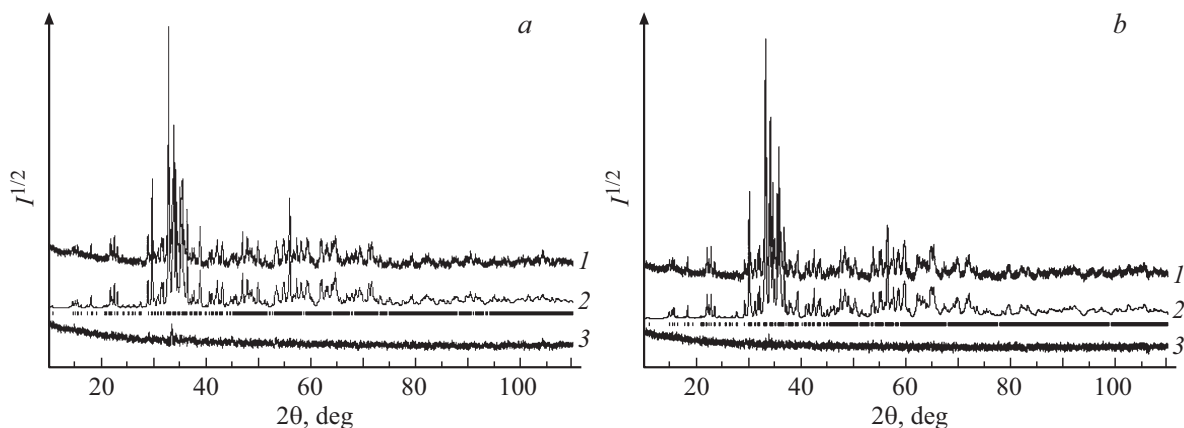


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (a) и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (b); штрихи указывают расчетные положения рефлексов.

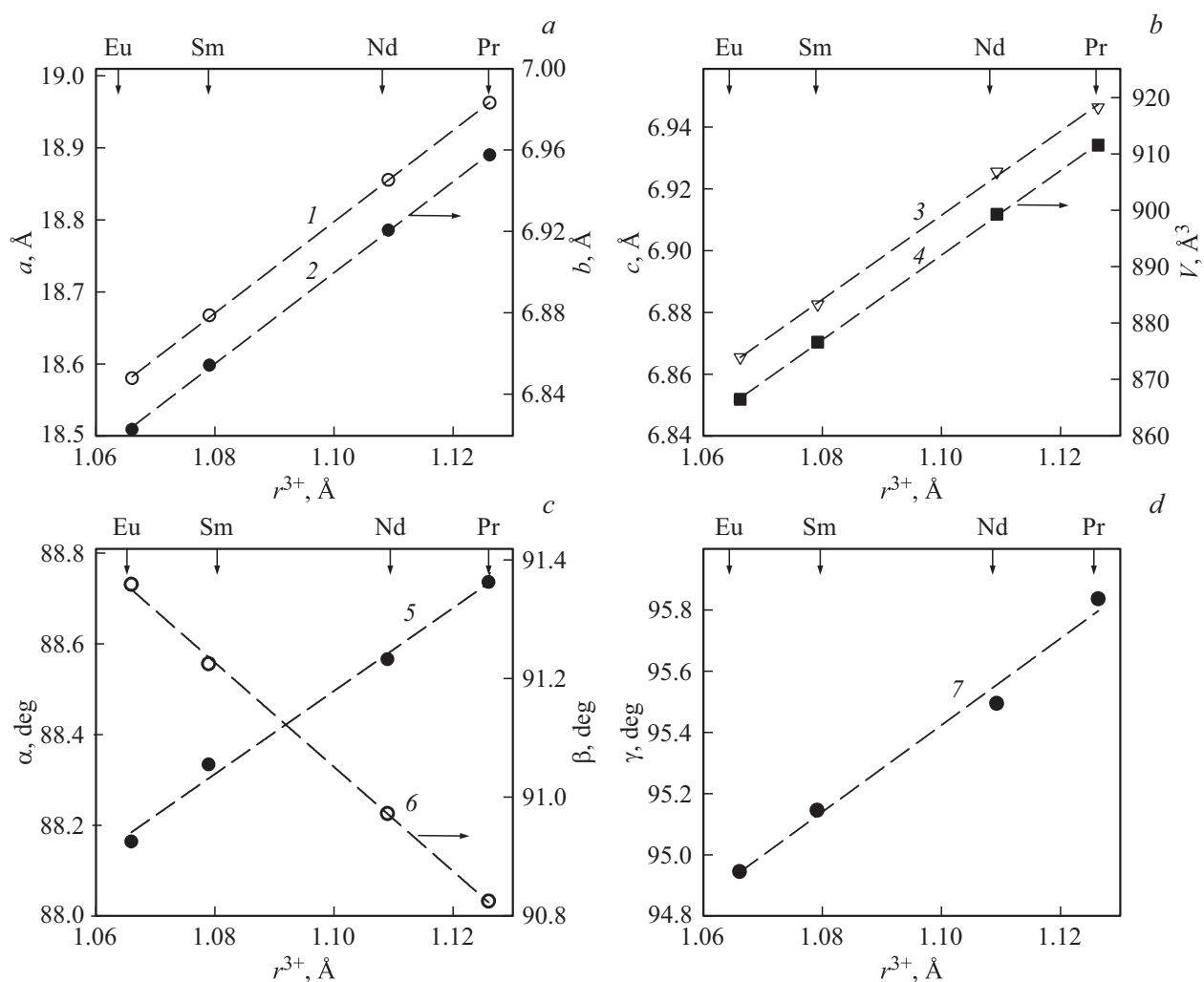


Рис. 2. Влияние ионного радиуса РЗЭ на параметры элементарной ячейки a (1), b (2), c (3), V (4), α (5), β (6), γ (7) соединений $R_2Ge_2O_7$.

Стехиометрические смеси перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе при температурах 1273 К (40 h), 1373 К (100 h) и 1473 К (60 h). При этом принимали во внимание данные [1] о том, что достаточно высокие температуры твердофазного синтеза германатов РЗЭ могут привести к испарению GeO_2 и отклонению состава от стехиометрии. В работе [3] установлено, что германат лантана $La_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ обнаруживает значительные потери в массе за счет сублимации GeO_2 . При этом он легко распадается на апатитоподобную фазу $La_{9.33}[GeO_4]_6O_2$, оксиортогерманат $La_2[GeO_4]O$ или моноклинный La_2O_3 . Учитывая все это, синтез проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и введение дополнительного количества GeO_2 подбирали экспериментально, контролируя состав полученных образцов с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды, CoK_{α} -излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $2\theta = 10\text{--}110^\circ$ с шагом 0.013° . Дифрактограммы синтезированных образцов показаны

на рис. 1. Параметры решеток полученных германатов определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [13].

Измерение теплоемкости $Pr_2Ge_2O_7$ и $Nd_2Ge_2O_7$ проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов подробно описана в [14,15]. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 („Systat Software Inc“, США).

3. Результаты и их обсуждение

Параметры синтезированных соединений в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что наблюдается их удовлетворительное согласие между собой.

На рис. 2 показано влияние ионного радиуса РЗЭ на параметры элементарной ячейки соединений $R_2Ge_2O_7$, имеющих пространственную группу $P1$. Видно, что с

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

| Параметры | $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | | |
|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|------------|----------------------|--------------------|
| | $a, \text{Å}$ | $18.935(1) \times 2$ | 18.9619(8) | 18.859(3) | $18.825(5) \times 2$ | 18.8047×2 |
| $b, \text{Å}$ | 6.948(1) | 6.9575(3) | 6.919(1) | 6.91(1) | 6.9222(3) | 6.9207(3) |
| $c, \text{Å}$ | 6.931(1) | 6.9462(3) | 6.929(1) | 6.92(1) | 6.9234(2) | 6.9254(3) |
| α, deg | 88.75(2) | 88.735(4) | 88.67(1) | 91.24(2) | 91.4569130 | 88.565(2) |
| β, deg | 90.78(2) | 90.824(3) | 91.03(1) | 90.43(20) | 90.728(17) | 90.972(2) |
| γ, deg | 95.83(2) | 95.832(2) | 95.52(1) | 95.00(20) | 95.150(16) | 95.491(2) |
| $V, \text{Å}^3$ | | 911.36(6) | | | | 899.16(8) |
| Пр. гр. | $P\bar{1}$ | $P1$ | $P1$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P1$ |
| Лит. | [3] | Наши | [3] | [16] | [17] | Наши |
| ссылка | | данные | | | | данные |

увеличением ионного радиуса r^{3+} РЗЭ практически все параметры элементарной ячейки увеличиваются, тогда как значение β уменьшается. Полученные данные могут быть описаны линейными уравнениями:

$$a = (11.8287 \pm 0.0536) + (6.3356 \pm 0.0490) r^{3+}, \quad (1)$$

$$b = (4.4494 \pm 0.0308) + (2.2280 \pm 0.0281) r^{3+}, \quad (2)$$

$$c = (5.4149 \pm 0.0291) + (1.3608 \pm 0.0265) r^{3+}, \quad (3)$$

$$V = (69.78 \pm 7.20) + (747.62 \pm 6.57) r^{3+}, \quad (4)$$

$$\alpha = (78.418 \pm 0.631) + (9.161 \pm 0.578) r^{3+}, \quad (5)$$

$$\beta = (100.739 \pm 0.230) - (8.807 \pm 0.2210) r^{3+}, \quad (6)$$

$$\gamma = (79.781 \pm 1.201) + (14.211 \pm 1.104) r^{3+}. \quad (7)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1)–(7) равны 0.9999, 0.9998, 0.9996, 0.9999, 0.9961, 0.9994, 0.9940 соответственно. Все значения параметров элементарной ячейки соединений $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ получены нами, а данные по ионным радиусам r^{3+} взяты из работы [18]. Подобная корреляция между значениями r^{3+} и параметрами

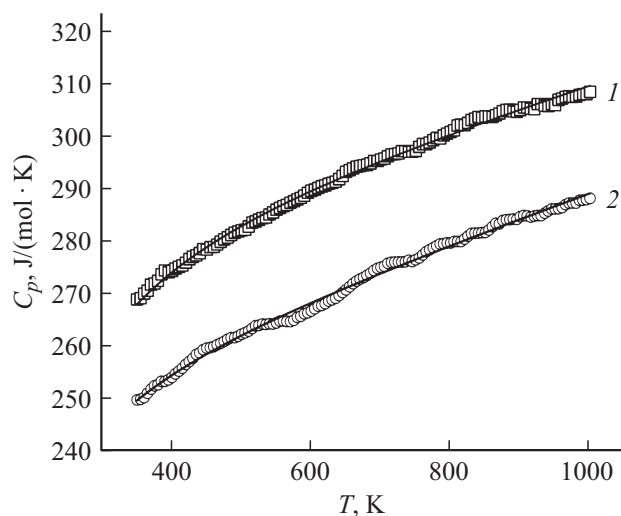


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (1) и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (2).

элементарной ячейки была отмечена для соединений RBiGeO_5 [19]. Заметим, что в [20] высказано предположение о линейном изменении размеров элементарной ячейки в зависимости от порядкового номера РЗЭ в лантаноидном ряду или количества $4f$ -электронов трехвалентного катиона РЗЭ.

На рис. 3 показаны зависимости теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ от температуры. Поскольку значения для этих соединений близки между собой, на графике $C_p = f(T)$ значения C_p для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ увеличены на $20 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Видно, что значения C_p с ростом температуры закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет разного рода экстремумов. Это, по-видимому, может свидетельствовать о том, что в исследованном интервале температур 350–1000 К у этих германатов нет полиморфных превращений. Полученные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли:

для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$$C_p = (250.84 \pm 0.58) + (40.76 \pm 0.60) \cdot 10^{-3} T - (21.18 \pm 0.66) \cdot 10^{-5} T^{-2}, \quad (8)$$

для $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$$C_p = (244.01 \pm 0.90) + (46.29 \pm 0.90) \cdot 10^{-3} T - (13.06 \pm 0.98) \cdot 10^{-5} T^{-2}. \quad (9)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (8) и (9) равны соответственно 0.9981 и 0.9974. Максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых составляют 0.7 и 0.8%.

С использованием уравнений (8) и (9) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K})$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T)$). Эти результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что значения C_p для обоих соединений при $T > 700 \text{ K}$ превышают предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s —

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

| T, K | $C_P,$ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ | $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K}),$ kJ/mol | $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K}),$ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ | $\Phi^\circ(T),$ $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | | | |
| 350 | 247.8 | – | – | – |
| 400 | 253.9 | 12.55 | 33.51 | 2.13 |
| 450 | 258.7 | 25.37 | 63.70 | 7.32 |
| 500 | 262.8 | 38.41 | 91.18 | 14.36 |
| 550 | 266.3 | 51.64 | 116.4 | 22.50 |
| 600 | 269.4 | 65.03 | 139.7 | 31.31 |
| 650 | 272.3 | 78.58 | 161.4 | 40.49 |
| 700 | 275.1 | 92.27 | 181.7 | 49.86 |
| 750 | 277.7 | 106.1 | 200.7 | 59.29 |
| 800 | 280.2 | 120.0 | 218.7 | 68.70 |
| 850 | 282.6 | 134.1 | 235.8 | 78.03 |
| 900 | 284.9 | 148.3 | 252.0 | 87.25 |
| 950 | 287.3 | 162.6 | 267.5 | 96.33 |
| 1000 | 289.5 | 177.0 | 282.3 | 105.3 |
| $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | | | |
| 350 | 249.6 | – | – | – |
| 400 | 254.4 | 12.60 | 33.65 | 2.14 |
| 450 | 258.4 | 25.42 | 63.85 | 7.35 |
| 500 | 262.0 | 38.43 | 91.26 | 14.39 |
| 550 | 265.2 | 51.61 | 116.4 | 22.53 |
| 600 | 268.2 | 64.95 | 139.6 | 31.33 |
| 650 | 271.0 | 78.43 | 161.6 | 40.50 |
| 700 | 273.6 | 92.05 | 181.3 | 49.85 |
| 750 | 276.4 | 105.8 | 200.3 | 59.25 |
| 800 | 279.0 | 119.7 | 218.2 | 68.64 |
| 850 | 281.6 | 133.7 | 235.2 | 77.94 |
| 900 | 284.1 | 147.8 | 251.4 | 87.13 |
| 950 | 286.5 | 162.1 | 266.8 | 96.19 |
| 1000 | 289.0 | 176.5 | 281.6 | 105.1 |

число атомов в оксидном соединении ($s = 11$). Известно, что со значениями $3Rs$ необходимо использовать теплоемкость при постоянном объеме C_V , а не при постоянном давлении C_P . В то же время для определения C_V на основании опытных величин C_P требуются дополнительные сведения о температурной зависимости постоянной Грюнайзена γ_G и температурному коэффициенту линейного расширения α [21]

$$C_P = C_V(1 + 3\gamma_G\alpha T). \quad (10)$$

Такие данные для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют.

Сравнить полученные нами значения C_P для $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия.

4. Заключение

Обжигом при 1273–1473 К на воздухе стехиометрических смесей Pr_2O_3 (Nd_2O_3) и GeO_2 синтезированы однофазные образцы $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Из-

мерена молярная теплоемкость и показано, что зависимости $C_P = f(T)$ хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании зависимостей $C_P = f(T)$ в интервале 350–1000 К рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

Список литературы

- [1] И.А. Бондарь, Н.В. Виноградова, Л.Н. Демьянец, Ж.А. Ежова, И.В. Илюхин, В.Ю. Кара-Ушанов, Л.Н. Комиссарова, Е.В. Лазаревски, Б.Н. Литвин, П.П. Мельников, Д.А. Мурашов, В.П. Орловский, К.К. Палкина, М.А. Петрова, И.А. Розанов, Н.Н. Чудинова, А.А. Фотиев. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. Наука, М. (1983). 288 с.
- [2] К.И. Портной, Н.И. Тимофеева. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Металлургия, М. (1986). 480 с.
- [3] U.W. Becker, J. Felsche. J. Less-Comm. Metals. **128**, 269 (1987).
- [4] Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачов, Г.А. Емельченко. Германаты редкоземельных элементов. Наука, М. (1980). 152 с.

- [5] P. Guo, F. Zhao, G. Li, F. Liao, S. Tian, X. Jing. *J. Lumin.* **105**, 61 (2003).
- [6] A. Tyagi, A. Shah, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, V.K. Jaia. *Mater. Res. Bull.* **64**, 182 (2015).
- [7] В.П. Попов, М.А. Петрова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **9**, 1, 61 (1973).
- [8] L. Brixner, J. Calabrese, H.Y. Chen. *J. Less-Comm. Metals* **110**, 397 (1985).
- [9] S. Nakayama, Y. Higuchi, Y. Kondo, M. Sakamoto. *Solid State Ion.* **170**, 219 (2004).
- [10] E.M. Rivera-Minoz, L. Bucio. *Acta Cryst. E* **65**, i60 (2009).
- [11] Ю.К. Товбин, С.В. Титов, В.Н. Комаров. *ФТТ* **57**, 2, 342 (2015).
- [12] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. *ФТТ* **58**, 7, 1259 (2016).
- [13] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [14] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 1274 (2010).
- [15] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. *Неорган. материалы* **53**, 1, 71 (2017).
- [16] G. Jouhet-Vetter, F. Queyroux. *Mater. Res. Bull.* **10**, 1201 (1975).
- [17] G. Vetter, F. Queyroux, P. Lalbe. *J. Solid State Chem.* **45**, 293 (1982).
- [18] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [19] Л.Т. Денисова, А.Д. Изотов, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов, Н.А. Галиахметова. *ДАН.* **473**, 4, (2017).
- [20] Г.И. Чуфаров, Ю.П. Воробьев. *Физическая химия окислов металлов.* Наука. М. (1981). 135 с.
- [21] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.М. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. *ФТТ* **50**, 11, 1933 (2008).