

03,13

Высокотемпературная теплоемкость германата $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

© Л.Т. Денисова, Д.В. Белокопытова, Г.В. Васильев, С.М. Тинькова, В.М. Денисов

Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в Редакцию 6 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2024 г.

Принята к публикации 13 апреля 2024 г.

По стандартной керамической технологии последовательным обжигом на воздухе в интервале температур 1223–1423 К из исходных оксидов CaO, Er_2O_3 и GeO_2 получен германат $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. С использованием рентгеновской дифракции определена его кристаллическая структура (пр. гр. $P4/nbm$; $a = 9.97390(8) \text{ \AA}$, $b = 5.06017(5) \text{ \AA}$, $V = 503.38(1) \text{ \AA}^3$). Высокотемпературная теплоемкость в области 320–1050 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Используя экспериментальные данные $C_p(T)$ рассчитаны термодинамические характеристики.

Ключевые слова: германат кальций-эрбия, твердофазный синтез, теплоемкость, термодинамические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58070.20

1. Введение

Внимание исследователей к германатам редкоземельных элементов с общей формулой $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ($R = \text{PЗЭ}$) обусловлено перспективами их практического применения в качестве преобразователей лазерного излучения [1] и люминофоров [2–4]. В силу этого основной акцент исследователи делали на изучение кристаллических структур и оптических свойств этих соединений. Сведения об их теплоемкости и термодинамических свойствах имеются для ограниченного числа германатов: $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [5], $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [6]. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{Er}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ не построена, а для ее компьютерного моделирования необходимы исходные данные по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. Для $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ такие результаты в литературе отсутствуют.

Учитывая все это, представлялось необходимым провести синтез, $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, уточнить его кристаллическую структуру, экспериментально определить высокотемпературную теплоемкость в области 320–1050 К и на основании этих результатов рассчитать его термодинамические свойства.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Для получения $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ использовали твердофазный метод. Предварительно прокаленные исходные оксиды CaO и Er_2O_3 (ос.ч), GeO_2 (99.99%) в стехиометрическом количестве гомогенизировали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их обжигали на воздухе при 1223 К (10 h) и 1373 К (10 + 15 h). Через каждые 10 h спеченные таблетки перетирали и

снова прессовали. Однофазность полученного германата подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА), проведенным при комнатной температуре при помощи дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC-1 (CuK_α -излучение); шаг по углу составлял 0.016° , время экспозиции на каждый шаг 2 s. Уточнение параметров элементарных ячеек выполнено методом Ритвельда в программе TOPAS 3. РФА показал, что после отжига в течение 35 h в образце содержится 43.37% основной фазы, а в качестве примесей присутствуют $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ и Er_2O_3 . Поэтому проведен дополнительный обжиг при 1423 К (20 h). Это привело к увеличению содержания $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ до 70.24%. После этого добавили CaO и GeO_2 до стехиометрического соотношения и провели обжиг при этой же температуре (20 h). Содержание основной фазы составило 93.23%. Еще 90 h обжига позволили достичь 97.5% выхода $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Еще раз добавили CaO и GeO_2 до стехиометрического состава. Затем обжиг при этой же температуре вели в течение 25 h с перетираниями через каждые 5 h. В итоге получены однофазные образцы германата $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Такой длительный процесс получения $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ связан с отсутствием данных по температуре плавления германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (в единственной работе [7] указано, что $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеет инконгруэнтный характер плавления в области 1503–1523 К). Поэтому температуры и время обжига подбирали экспериментально.

Теплоемкость полученного оксидного соединения измеряли на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов подобна описанной ранее [8]. Ошибка экспериментов не превышала 3%. Экспериментальные данные сглажены

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки германата $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

| Параметры | Настоящая работа | [2] |
|----------------------|------------------|------------|
| Пр. гр. | $P4/nbm$ | $P4/nbm$ |
| $a = b, \text{ \AA}$ | 9.97390 (8) | 9.97205(7) |
| $c, \text{ \AA}$ | 5.06017 (5) | 5.06250(1) |
| $V, \text{ \AA}^3$ | 503.38 (1) | 503.325 |

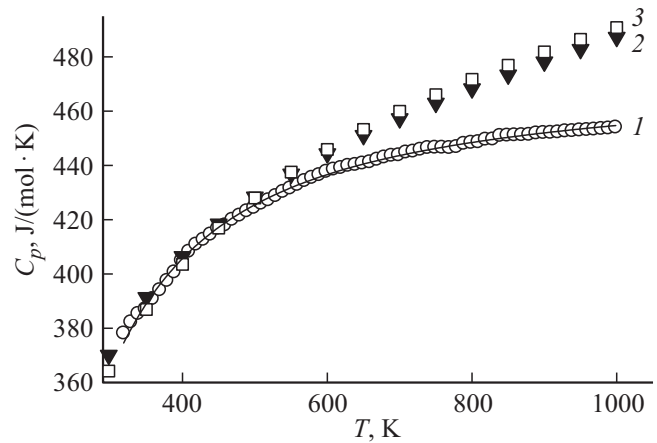
полиномом сплайн-аппроксимацией при помощи программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc, США).

3. Результаты и обсуждение

Параметры элементарной ячейки полученного нами германата кальций-эрбия $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что эти значения достаточно хорошо согласуются между собой.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показано на рисунке.

Видно, что рост температуры от 320 до 1050 К приводит к закономерному увеличению теплоемкости, а на зависимости $C_p(T)$ нет каких-либо экстремумов. Это позволяет считать, что у $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в области температур 320–1050 К нет полиморфных превращений. Подобное было отмечено и для других германатов $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [5], $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [6]. Было установлено, что из всех уравнений, описывающих температурную зависимость теплоемкости твердых тел [9], лучше для $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ подходит соотношение Майера-



Температурная зависимость молярной теплоемкости германата $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$: 1 — эксперимент, 2 — расчет НК₂, 3 — расчет НК₁, сплошная линия — аппроксимирующая кривая (уравнение (2)).

Келли [10]:

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \tag{1}$$

Для анализируемого германата уравнение (1) имеет следующий вид (J/K mol):

$$C_p = (455.70 \pm 1.22) + (7.53 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}T - (84.81 \pm 1.17) \cdot 10^5 T^{-2}. \tag{2}$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9990, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой — 0.93%.

Других данных по теплоемкости $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ нет, поэтому сравнивать полученные нами результаты, как и в работах [5,6], будем с рассчитанными значениями по различным модельным представлениям: ме-

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

| $T, \text{ K}$ | $C_p, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ | $H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K}), \text{ kJ/mol}$ | $S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K}), \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ | $-\Delta G/T^*, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ |
|----------------|---------------------------------------|---|---|---|
| 320 | 375.3 | — | — | — |
| 350 | 389.1 | 11.47 | 34.26 | 1.48 |
| 400 | 405.7 | 31.37 | 87.37 | 8.95 |
| 450 | 417.2 | 51.96 | 135.9 | 20.40 |
| 500 | 425.5 | 73.03 | 180.3 | 34.19 |
| 550 | 431.8 | 94.47 | 221.1 | 49.36 |
| 600 | 436.6 | 116.2 | 258.9 | 65.26 |
| 650 | 440.5 | 138.1 | 294.0 | 81.53 |
| 700 | 443.6 | 160.2 | 326.8 | 97.89 |
| 750 | 446.2 | 182.5 | 357.5 | 114.2 |
| 800 | 448.4 | 204.8 | 386.3 | 130.3 |
| 850 | 490.3 | 227.3 | 413.6 | 146.2 |
| 900 | 452.0 | 249.9 | 439.4 | 161.7 |
| 950 | 453.4 | 272.5 | 463.9 | 177.0 |
| 1000 | 454.7 | 295.2 | 487.1 | 191.9 |

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

тодом Неймана–Коппа (НК) [11,12] и инкрементным методом Кумока (ИМК) [13]. При этом по методу Неймана–Коппа использовали два варианта: расчет теплоемкости $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ по данным простых оксидов (НК₁) [11], а также по теплоемкости оксидного соединения $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14], CaO и GeO_2 [11] (НК₂). Установлено, что при 298 К рассчитанное значение C_p для НК₁ (362.4 J/K mol) меньше, на 1.02%, полученного по уравнению (2) и равно 364.2 J/K mol. В то же время расчет НК₂ дает большее значение на 2.12% ($C_{p,298} = 370.1$ J/K mol). Наибольшее отклонение от $C_{p,298}$, найденного по уравнению (2), дает ИМК — $C_{p,298} = 379.8$ J/K mol, что составляет +4.28%.

Температурную зависимость теплоемкости $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ рассчитывали методом Неймана–Коппа. Для НК₁ использовали зависимости $C_p(T)$ простых оксидов CaO [15], Er_2O_3 [16] и GeO_2 [17]. В случае НК₂ использовали подобные зависимости для $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14], CaO [15] и GeO_2 [17]. Полученные результаты показаны на рисунке 1. Видно, что рассчитанные значения C_p (НК₁ и НК₂) близки между собой. В то же время они выше экспериментальных величин при $T > 600$ К.

Можно отметить, что при уменьшении радиуса иона РЗМ, находящегося в октаэдрической позиции ($r(\text{Eu}^{3+}) = 0.947$ Å, $r(\text{Ho}^{3+}) = 0.901$ Å, $r(\text{Er}^{3+}) = 0.89$ Å [18]) наблюдается снижение теплоемкости $C_{p,298}$, J/(mol·K): 380.6, 365.9 и 364.2 для $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [6], $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ соответственно. Подобная закономерность отмечается и для температурной зависимости молярной теплоемкости.

С использованием уравнения (2) и известных термодинамических соотношений [11] рассчитаны термодинамические характеристики $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Эти данные приведены в табл. 2. Можно отметить, что полученные значения C_p не превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$ (R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице оксидного соединения) во всем исследованном интервале температур.

4. Заключение

Твердофазным синтезом получен германат $\text{CaEr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на его молярную теплоемкость. Найдено, что в интервале температур 320–1050 К экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Майера–Келли. По этим данным рассчитаны термодинамические характеристики (изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) оксидного соединения. Полученные данные могут быть использованы для термодинамических расчетов и оптимизации процессов получения люминесцентных материалов на основе германата кальций-эрбия.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания по науке ФГАОУ ВО „Сибирский федеральный университет“, номер проекта FSRZ-2020-0013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Г. Зубков, И.И. Леонидов, А.П. Тютюнник, Н.В. Таракина, И.В. Бакланова, Л.А. Переляева, Л.Л. Сураг. ФТТ **50**, 9, 1635 (2008).
- [2] V.G. Zubkov, N.V. Tarakina, I.I. Leonidov, A.P. Tyutyunnik, L.L. Surat, A.M. Melkozerova, E.V. Zabolotskaya, D.G. Kellerman. J. Solid State Chem. **183**, 1186 (2010).
- [3] V.G. Zubkov, I.I. Leonidov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, L.L. Surat, L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanova, O.V. Koryakova. J. Limin. **129**, 1629 (2009).
- [4] I.I. Leonidov, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, L.L. Surat, O.V. Koryakina, E.G. Vovkotrub. J. Alloys Compd. **509**, 1339 (2011).
- [5] Л.Т. Денисова, М.С. Молокеев, Ю.Ф. Каргин, Н.А. Галиахметова, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. Неорган. материалы **58**, 4, 432 (2022).
- [6] Н.А. Галиахметова, Л.Т. Денисова, Г.В. Васильев, В.М. Денисов. ФТТ **65**, 10, 1821 (2023).
- [7] H. Yamane, R. Tanimura, T. Yamada, J. Takahashi, K. Kajiwara, M. Shimada. J. Solid State Chem. **1979**, 1, 289 (2006).
- [8] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. Неорган. материалы **53**, 1, 71 (2017).
- [9] К.В. Чудненко. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Гео, Новосибирск (2010). 287 с.
- [10] C.G. Maier, K.K. Kelley. J. Am. Chem. Soc. **54**, 3234 (1932).
- [11] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejic, P. Abrman. Thermochim. Acta **395**, 27 (2003).
- [12] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, P. Svoboda. Thermochim. Acta **497**, 7 (2010).
- [13] В.Н. Кумок. В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики / Под ред. В.А. Титова. Наука, Новосибирск (1987). С. 108.
- [14] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, Н.В. Белоусова, Л.А. Иртюго, В.М. Денисов, В.В. Белецкий. Неорган. материалы **55**, 9, 1007 (2019).
- [15] О. Кубашевский, С.Б. Оллокк. Металлургическая термодинамика. Металлургия, М. (1982). 392 с.
- [16] L.R. Morss, R.J.M. Konings. Thermochemistry of binary rare earth oxides / Eds G. Adachi, N. Imanaka, Z. Kand. Binary rare earth oxides. Kluwer Academ. Publishers, N.Y., Boston, Dordrecht, London, Moscow (2004). P. 163 -188.
- [17] Е.Л. Осина. ТВТ **55**, 2, 223 (2017).
- [18] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. Acta Cryst. B **25**, 925 (1969).

Редактор Т.Н. Василевская