

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.	$P4/nbm$	$P4/nbm$
$a = b, \text{Å}$	9.97390 (8)	9.97205(7)
$c, \text{Å}$	5.06017 (5)	5.06250(1)
$V, \text{Å}^3$	503.38 (1)	503.325

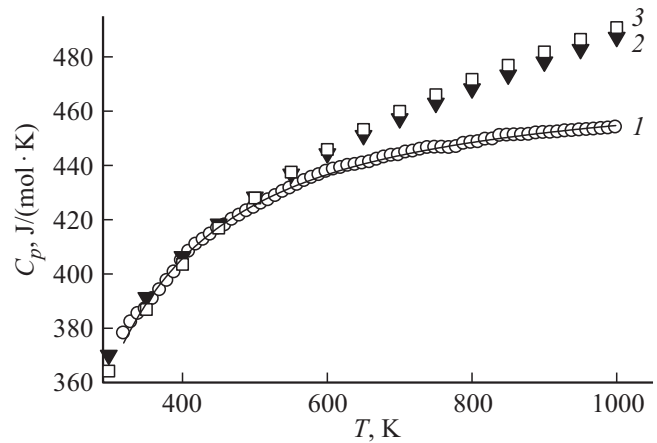
полиномом сплайн-аппроксимацией при помощи программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc, США).

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, K	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{K}), \text{kJ}/\text{mol}$	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{K}), \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$-\Delta G/T^*, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
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 $3R_s$ (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. Найденно, 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