

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{а,*}, Д. В. Белокопытова^а, Ю. Ф. Каргин^б,
Г. В. Васильев^а, В. М. Денисов^а, В. В. Белецкий^а

^аСибирский федеральный университет,
пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 13.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Твердофазным методом из CaCO_3 , Y_2O_3 и GeO_2 обжигом на воздухе при температуре 1773 К получен ортогерманат $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. С помощью рентгеновской дифракции уточнена его кристаллическая структура (пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $a = 12.80255(14)$ Å, $V = 2098.34(7)$ Å³). Теплоемкость полученного оксидного соединения в интервале температур 320–1000 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании экспериментальных результатов рассчитаны термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24090093, EDN: JSTXYO

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается устойчивый интерес исследователей к соединениям с общей формулой $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$) [1–8]. Это связано с перспективами их применения в лазерной технике, медицине, в качестве СВЧ-диэлектриков и в матрицах для люминофоров. В зависимости от размера ионного радиуса редкоземельных элементов для соединений $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ наблюдаются две структуры: силикокарнотитовая ($\text{R} = \text{Pr}–\text{Dy}$) и гранатоподобная ($\text{R} = \text{Er}–\text{Lu}$) [1]. К подобным соединениям относятся и $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Кристаллы системы $\text{CaO}–\text{Y}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2$ можно разделить на две группы: германаты с конечными германоокислородными мотивами (оксиортогерманаты (Y_2GeO_5), ортогерманаты (Ca_2GeO_4 , $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), пирогерманаты ($\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$), триортогерманаты ($\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$)) и германаты с бесконечными германоокислородными мотивами (цепочечные германаты (CaGeO_3), слоистые (CaGe_2O_5), каркасные (GeO_2)) [9]. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}–\text{Y}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2$ полностью не построена. Имеется только изотермиче-

ское сечение при 1473 К [9]. Отмечено наличие следующих тройных соединений: $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_{1.2}\text{Y}_{2.8}\text{Ge}_2\text{O}_{9.4}$. Для термодинамического моделирования такой диаграммы состояния необходимы надежные данные по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. К настоящему времени такие данные имеются для Ca_2GeO_4 [10, 11], $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [12].

Цель настоящей работы – синтез германата $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, уточнение его кристаллической структуры, определение высокотемпературной теплоемкости и расчет по этим результатам термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ получали твердофазным методом из CaCO_3 (х. ч.), Y_2O_3 (ос. ч.) и GeO_2 (99.99%). Для этого предварительно прокаленные при 773 К исходные реактивы гомогенизировали в агатовой ступке. Затем прессовали таблетку массой 10 г и диаметром 0.02 м, которую обжигали на воздухе при 1773 К в тече-

ние 6 ч в закрытом тигле. Экспериментально установлено, что для получения однофазного стехиометрического соединения $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в исходную смесь необходимо вводить 0.5% GeO_2 . Контроль фазового состава синтезированного германата проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 Advance, CuK_α -излучение, линейный детектор VANTEC 1, $2\theta = 8^\circ\text{--}140^\circ$, шаг 0.02°). Полученный кальций-иттриевый германат имеет структуру граната, параметры его элементарной ячейки в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1. Из нее следует, что эти данные согласуются между собой. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры приведены в табл. 2.

Высокотемпературную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия) методом непрерывного нагревания в интервале температур 320–1000 К с шагом 5 К в атмосфере воздуха в закрытых платиновых тиглях, используя специальные держатели TG+DSC 6.226.1–72+S. Методика измерения теплоемкости подробно описана в работах [15, 16]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Обработку полученных экспериментальных данных проводили при помощи лицензионной программы Systat Sigma Plot 12.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ показано на рис. 1. Значения C_p закономерно увеличиваются с ростом температуры, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет каких-либо экстремумов. Это позволяет принять, что

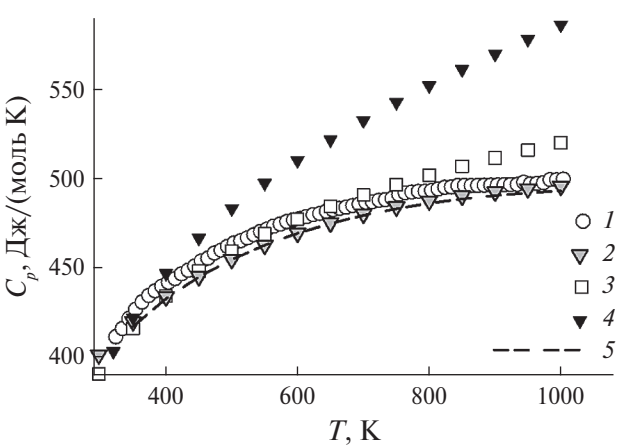


Рис. 1. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 1 – эксперимент, 2 – расчет НК₂, 3 – расчет НК₁, 4 – расчет методом групповых вкладов, 5 – расчет НК₃

у $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в области температур 320–1000 К отсутствуют полиморфные превращения. Полученные экспериментальные результаты по теплоемкости анализируемого германата хорошо описываются уравнением Майера–Келли [17]:

$$C_p = (491.7 \pm 1.27) + (18.08 \pm 1.40) \times 10^{-3} T - (92.01 \pm 1.25) \times 10^5 T^{-2} \quad (1)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен 0.9984, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 1.3%.

Поскольку теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ была измерена впервые, сравнить эти результаты с данными других авторов не представлялось возможным. Поэтому на рис. 2 показано такое сравнение с германатами $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Кривые $C_p = f(T)$ идут симбатно, а максимальная

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Параметр	Наст. работа	[2]	[3]	[5]	[13]	[14]
Пр. гр.	$Ia\bar{3}d$	$Ia\bar{3}d$		$Ia\bar{3}d$		$Ia\bar{3}d$
$a, \text{\AA}$	12.80255(14)	12.8092(5)	12.8059	12.8065	12.804(2)	12.8059(8)
$V, \text{\AA}^3$	2098.34(7)	2101.7(2)		2100.375		2100.1(2)

Таблица 2. Координаты и изотропные тепловые параметры структуры $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Элемент	x	y	z	B_{iso}
O	0.9628(3)	0.0565(3)	0.1608(3)	0.5763(8)
Y	0	0	0	0.5921(8)
Ge	0	0.25	0.375	0.3868(9)
Ca	0	0.25	0.125	0.4974(3)

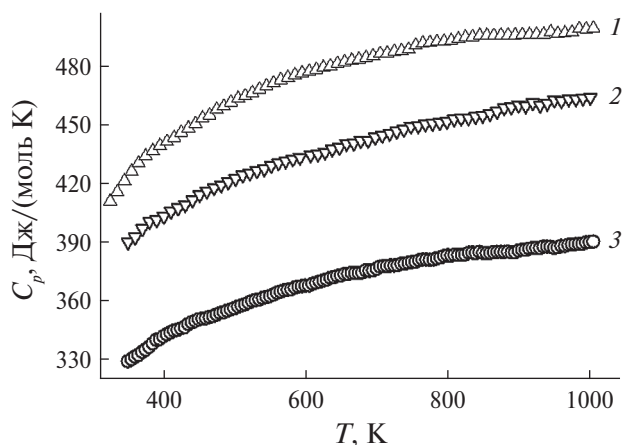
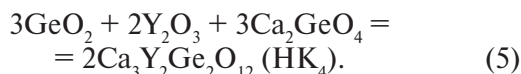
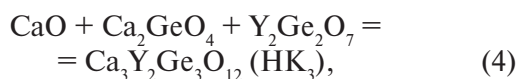
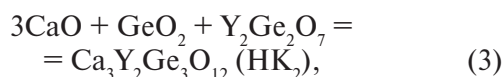
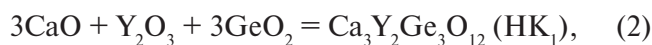


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости германатов $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (1), $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (2) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (3)

величина C_p соответствует соединению с большей молярной массой.

Расчет теплоемкости при 298 К ($C_{p,298}$) проведен методом Неймана–Коппа (НК₁) [18, 19], Келлога (Кел) [20, 21], инкрементным методом Кумока (ИМК) [22] и методом групповых вкладов (ГВ) [23]. При расчете методом Неймана–Коппа учитывали, что германат $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ может быть получен по следующим реакциям:



Полученные данные приведены в табл. 3. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дает метод Неймана–Коппа НК₃. Максимальное расхождение с экспериментальными результатами дает метод Келлога. Не исключе-

но, что это связано с тем, что для иттрия в [21] приведены оценочные данные.

Наибольший интерес представляет возможность прогнозирования не только значения $C_{p,298}$, но и температурной зависимости теплоемкости твердых тел [24]. Все имеющиеся методы расчетов $C_p = f(T)$ требуют дополнительной информации. Так, например, для расчета методом Неймана–Коппа теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ по реакциям (2)–(5) нужны исходные данные по температурным зависимостям молярной теплоемкости CaO [20, 25], Y_2O_3 [26], GeO_2 [27], $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [28] и Ca_2GeO_4 [10]. С использованием этих данных рассчитаны температурные зависимости теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Полученные результаты приведены на рис. 1, из которого видно, что лучшее согласие с экспериментом дают зависимости $C_p = f(T)$, рассчитанные методом Неймана–Коппа НК₂ и НК₃, которые, как оказалось, совпадают между собой. Максимальное отклонение от экспериментальных результатов при этом не превышает 1.5% и находится в пределах ошибки эксперимента. Эти данные подтверждают мнение о том, что суммирование свойств более крупных “псевдокомпонентов” повышает точность метода Неймана–Коппа [18, 24]. Такое совпадение рассчитанных (НК₂ и НК₃) и экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ позволяет считать, что нами получены достоверные результаты.

Расчет температурной зависимости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ может быть проведен методом групповых вкладов [23]. В его основе лежит уравнение:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (6)$$

параметры a , b , c , d которого рассчитываются по таблицам, приведенным в этой работе. Из рис. 1 следует, что только при низких температурах рассчитанные значения C_p близки к экспериментальным результатам, но с ростом температуры наблюдается их различие. Согласно [24], качество прогноза зависит от количества и точ-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при 298 К с рассчитанными величинами, Дж/(моль К)

Эксперимент	НК ₁ , НК ₄	НК ₂	НК ₃	Кел	ИМК	ГВ
393.46	385.62 (–1.99)	400.95 (1.90)	394.98 (0.39)	420.49 (6.87)	399.20 (1.48)	386.20 (–1.85)

Примечание. В скобках приведены отклонения, %.

Таблица 4. Термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К}),$ Дж/(моль К)	$-\Delta G/T,$ Дж/(моль К)
320	407.6	—	—	—
350	422.9	12.46	37.23	1.61
400	441.4	34.10	94.99	9.73
450	454.4	56.52	147.8	22.18
500	463.9	79.48	196.2	37.19
550	471.2	102.9	240.7	53.69
600	477.0	126.6	282.0	71.02
650	481.6	150.6	320.4	88.74
700	485.6	174.7	356.2	106.6
750	488.9	199.1	389.8	124.3
800	491.8	223.6	421.5	141.9
850	494.3	248.7	451.3	159.3
900	496.6	273.0	479.7	176.3
950	498.7	297.9	506.6	193.0
1000	500.6	322.9	532.2	209.3

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

ности данных, использованных при параметризации. Именно для германия и редкоземельных элементов значения инкрементов в работе [23] рассчитаны для очень малого количества соединений. Не исключено, что именно с этим связано различие рассчитанных и экспериментальных значений теплоемкости для $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

По сглаженным уравнением Майера–Келли (1) экспериментальным значениям теплоемкости $C_p = f(T)$ и известным термодинамическим соотношениям:

$$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}) = \int_{320}^T C_p dT \quad (7)$$

и

$$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К}) = \int_{320}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8)$$

рассчитаны термодинамические свойства $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Эти данные приведены в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием твердофазного метода обжига на воздухе при температуре 1773 К получен ортогерманат иттрия-кальция $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Уточнена его кристаллическая структура и исследована высокотемпературная теплоемкость. Установлено, что экспериментальные данные по теплоемкости в области температур 320–1000 К

хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании этих результатов рассчитаны его термодинамические свойства.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания № FSRZ-2020-0013 в сфере науки ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piccinelli F., Lausi A., Bettinelli M. // J. Solid State Chem. 2013. V. 205. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
2. Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 6959. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.128>
3. Tang Y., Zhang Z., Li J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 3989. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2020.04.052>
4. Mao N., Liu S., Song Z. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 863. P. 158699. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158699>
5. Ji C., Huang Z., Tian X. et al. // J. Lumin. 2021. V. 232. P. 117775. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117775>

6. Li Y., Shao Y., Zhang W et al. // J.Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 6299.
<https://doi.org/10.1111/jace.18015>
7. Cui J., Cao L., Wang X. et al. // J. Lumin. 2021. V. 237. P. 118170.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118170>
8. Cui J., Zheng Y., Wang Z. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 2772.
<https://doi.org/10.1039/d2ma00009a>
9. Леонидов И.И. // Тез. IX Национальной кристаллохимической конф. Суздаль, 4–8 июня 2018. М.: Граница, 2018. С. 69.
10. Fiquet G., Gillet P., Richet P. et al. // Phys. Chem. Miner. 1992. V. 18. P. 469.
<https://doi.org/10.1007/BF00200970>
11. Shuchunov A.N., Gorshkov O.N., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 78. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.019>
12. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030>
13. Isaacs I. // Experientia. 1969. V. 25. P. 239.
<https://doi.org/10.1007/BF02034364>
14. Lévy D., Barbier J. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1999. V. 56. P. 1611.
15. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
16. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17090111>
17. Maier C.G., Kelley K.K. // J.Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
18. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
19. 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>
20. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термехимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
21. 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)
22. Кумок В.Н. // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
23. 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/10.1021/ie9501485>
24. Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М., Куценко И.Б. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1302.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722090291>
25. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1967. 451 с.
26. Morss L.R., Konings R.J.M. // Binary rare earth oxides. N.Y.: Kluwer Academ. Publishers., 2004. P. 163.
27. Осина Е.Л. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
28. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 338.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1803011X>

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ GERMANATE

L. T. Denisova^{a,*}, D. V. Belokopytova^a, Yu. F. Kargin^b, G. V. Vasil'ev^a, V. M. Denisov^a,
V. V. Beletskii^a

^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bSiberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk,
660036 Russia c Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Orthogermanate $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ has been prepared by solid-phase method from CaCO_3 , Y_2O_3 and GeO_2 by firing in air at a temperature of 1773 K. Using X-ray diffraction, its crystal structure was clarified (sp. gr. $Ia\bar{3}d$, $a = 12.80255(14)$ Å, $V = 2098.34(7)$ Å³). The high-temperature heat capacity of oxide compound has been determined in the temperature range 320–1000 K by differential scanning calorimetry and the experimental data have been used to evaluate thermodynamic properties of $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Keywords: solid-phase synthesis, rare-earth germanates, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties