УДК 563.63

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> В ОБЛАСТИ 350–1000 К

© 2020 г. Л. Т. Денисова<sup>1, \*</sup>, Л. А. Иртюго<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>2</sup>, В. В. Белецкий<sup>1</sup>, Н. В. Белоусова<sup>1</sup>, В. М. Денисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский просп., 49, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2018 г. После доработки 29.04.2019 г. Принята к публикации 06.06.2019 г.

Твердофазным синтезом из исходных оксидов многоступенчатым обжигом в интервале температур 1273–1473 К получен германат гадолиния  $Gd_2Ge_2O_7$ . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена его высокотемпературная теплоемкость. На основании полученной зависимости  $C_p = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции оксидного соединения (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса).

Ключевые слова: германат гадолиния, твердофазный синтез, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20010030

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В течение длительного времени наблюдается устойчивый интерес исследователей к германатам редкоземельных элементов  $R_2Ge_2O_7$  (R = La-Lu, Y) [1-8]. По типу структур эти соединения в зависимости от природы РЗЭ разделяются на четыре подгруппы: La–Pr, Nd–Gd, Tb–Lu, Sc [1, 9]. Авторы работы [4] отмечают наличие пяти различных структур. Согласно [1], для Yb<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в гидротермальных условиях получена кубическая форма с параметром элементарной ячейки a = 9.8 Å (пятый структурный тип среди соединений  $R_2Ge_2O_7$ ). Германат  $Gd_2Ge_2O_7$  при высоком давлении и температуре получен со структурой типа пирохлора [8]. Имеются данные о том, что германат La<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> диморфен и при температурах выше 1373 К переходит в высокотемпературную модификацию [1, 9]. По данным [4], эти результаты ошибочны, поскольку установлено, что в процессе изотермических обжигов при температурах 1423, 1473, 1573 и 1673 К в открытой системе наблюдается сильная потеря GeO<sub>2</sub>. При этом дигерманат лантана разлагается на фазы с более низким содержанием GeO<sub>2</sub>, такие как апатитоподобная фаза  $La_{9,33}[GeO_4]_6O_2$ , оксиортогерманат  $La_2[GeO_4]O$  или моноклинный полуторный оксид La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В то же время германаты гадолиния и европия диморфны [4]:

 $2Gd_{2}[Ge_{2}O_{7}] \xrightarrow{1525\pm50 \text{ K}} Gd_{4}[GeO_{4}][Ge_{3}O_{10}], (1)$  $2Eu_{2}[Ge_{2}O_{7}] \xrightarrow{1375\pm75 \text{ K}} Eu_{4}[GeO_{4}][Ge_{3}O_{10}]. (2)$ 

Если структура германатов  $R_2Ge_2O_7$  изучена [1-5, 9], то многие их физико-химические свойства исследованы недостаточно. В первую очередь это относится к теплофизическим свойствам. К таким соединениям относится и  $Gd_2Ge_2O_7$ . В то же время для уточнения фазовых равновесий методами термодинамического моделирования и оптимизации условий твердофазного синтеза необходимы сведения об их термодинамических свойствах. Сведения о теплоемкости  $Gd_2Ge_2O_7$  со структурой пирохлора имеются только для низких температур [8].

Целью настоящей работы является экспериментальное определение высокотемпературной теплоемкости  $Gd_2Ge_2O_7$  и расчет по этим данным его термодинамических свойств.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая особенности получения германатов  $R_2Ge_2O_7$  [1, 4],  $Gd_2Ge_2O_7$  получали твердофазным синтезом из  $Gd_2O_3$  ("ос. ч.") и  $GeO_2$  (99.999%). Для этого стехиометрическую смесь предварительно прокаленных при 1173 К исходных оксидов тщательно перетирали в агатовой ступке и



**Рис. 1.** Экспериментальный (*1*), расчетный (*2*) и разностный (*3*) профили рентгенограммы Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (штрихи указывают расчетные положение рефлексов).

прессовали в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при температурах 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Для достижения полноты взаимодействия компонентов через каждые 20 ч проводили перетирание таблеток с последующим прессованием. Для уменьшения испарения GeO<sub>2</sub> синтез проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и количество добавляемого сверх стехиометрии GeO<sub>2</sub> подбирали экспериментально, контролируя состав полученных образцов с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды, Co $K_{\alpha}$ излучение). Регистрацию дифрактограмм проводили высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале  $2\theta = 1^{\circ} - 110^{\circ}$  с шагом 0.013°. Дифрактограмма синтезированного однофазного образца Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> приведена на рис. 1. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [10].

Теплоемкость  $C_p$  измеряли на приборе STA 449 С Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии в платиновых тиглях с крышкой. Методика экспериментов подобна описанной ранее [11, 12]. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета анлиза NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc., США). Ошибка измерений не превышала 2%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Германат гадолиния Gd<sub>4</sub>[Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>][GeO<sub>4</sub>] обладает пр. гр. *P*1 (*a* = 18.499(3) Å, *b* = 6.795(1) Å, *c* = 6.865(1) Å,  $\alpha = 87.95(2)^\circ$ ,  $\beta = 91.51(2)^\circ$ ,  $\gamma = 94.35(2)^\circ$ ), a Gd<sub>2</sub>[Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] – пр. гр. *P*4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 (*a* = 6.884(1) Å, *c* = 12.522(2) Å) [4]. Синтезирован-



**Рис. 2.** Влияние температуры на молярную теплоемкость Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая кривая.

ный германат при температуре 1373 К и давлении 6.5 ГПа имеет структуру типа пирохлора (a = 9.995 Å) [9].

Полученный германат гадолиния имел следующие параметры элементарной ячейки: a = 18.4793(2) Å, b = 6.7859(7) Å, c = 6.8573(7) Å,  $\alpha = 87.959(6)^{\circ}$ ,  $\beta = 91.519(5)^{\circ}$ ,  $\gamma = 94.381(6)^{\circ}$ , V = 856.597(15) Å<sup>3</sup>, пр. гр. *P*1.

На рис. 2 показано влияние температуры на теплоемкость  $Gd_2Ge_2O_7$ . Из этих данных следует, что в интервале температур 350–1000 К значения молярной теплоемкости  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p = f(T)$  нет какихлибо экстремумов. Это позволяет допустить, что у германата гадолиния в этой области температур нет полиморфных превращений.

Полученные результаты по влиянию температуры на теплоемкость Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> могут быть описаны уравнением Майера–Келли

$$C_p = a + bT + cT^{-2} = (236.46 \pm 0.52) + + (40.0 \pm 0.60) \times 10^{-3}T - (25.98 \pm 0.55) \times 10^{5}T^{-2}.$$
 (3)

Коэффициент корреляции для уравнения (3) равен 0.9958, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой — 0.54%.

Сравнить полученные нами данные по теплоемкости  $Gd_2Ge_2O_7$  можно только с результатами [8]. В работе [8] определили  $C_p$  для этого соединения в области 0.1–295 К. По данным [8] при 295 К  $C_p \approx 200 \, \text{Дж/(моль K)}$  (взято из графика), что удовлетворительно согласуется с рассчитанным по уравнению (3) значением  $C_p = 218.4 \, \text{Дж/(моль K)}$ .

Кроме того, оценить полученные результаты можно, используя различные модельные представления и полуэмпирические соотношения [13,



Рис. 3. Зависимость стандартной теплоемкости оксидных соединений с общей формулой Gd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> от стандартной теплоемкости их структурных частей Х  $(C_p, MO_2)$ : 1 - Hf, 2 - Zr, 3 - Sn, 4 - Ti, 5 - Ge, 6 - Si,  $7 - Gd_2O_3$ .

14]. По данным [13], для оценки теплоемкости при 298 К можно использовать зависимость

$$C_{p,298} = Ks/T_{\Pi\Pi}^{1/4},$$
 (4)

где *s* – суммарное количество атомов в молекуле соединения, К – коэффициент пропорциональности, равный 148. Расчет по соотношению (4) дает величину  $C_{p,298} = 225.7 \, \text{Дж}/(\text{моль K})$ , что на 3% выше, чем полученная по уравнению (1) (219.2 Дж/(моль K)). Значение  $T_{\text{пл}} \, \text{для} \, \text{Gd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , равное 2043 К, взято из монографии [15].

Исходными данными для расчета теплоемкости методом Дебая являются характеристические

Таблица 1. Термодинамические свойства Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $H^{0}(T)$  $H^{0}(350 \text{ K})$  $C^{\circ}(T)$ (250 V)  $\Phi^{0}(T)$ 

температуры элементов, образующих соединения, а также температуры плавления элементов и соединения [13]. Этот метод дает отклонение 5.7%. В то же время инкрементный метод Кумока [16] дает отклонение всего -0.3%.

Расчет  $C_p$  с использованием таблиц Келлога [17] для катионных ( $\Xi_{\kappa}$ ) и анионных ( $\Xi_a$ ) составляющих теплоемкости ( $C_{p, 298} = \Xi_{\kappa} + \Xi_a$ ) показывает, что в этом случае отклонение составляет -1.6%.

В работе [18] предложен метод сравнительного расчета термодинамических величин, заключаюшийся в установлении линейных зависимостей для одноформульных соединений, переменные члены которых принадлежат к одной группе (или подгруппе) Периодической системы элементов. Такие закономерности позволяют уточнить данные, полученные разными авторами. Так, например, этим методом в [19] проведен расчет термодинамических свойств апатитов. Для этого формулу апатитов записали как  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot X$ , где  $X = CaF_2$ , CaCl<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>. Установлено, что зависимости стандартных энтальпий образования, энергий Гиббса и энтропий апатитов 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · X от аналогичных термодинамических функций для структурных частей Х носят линейный характер. При этом строение твердой фазы не учитывалось. Следуя авторам [19], оксидные соединения в случае  $Gd_2M_2O_7$  можно представить в виде  $Gd_2O_3 \cdot 2MO_2$ (М – элементы IV группы Периодической системы). Установлено, что теплоемкость соединений Gd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в зависимости от теплоемкости структурных частей 2МО<sub>2</sub> также носит линейный характер (рис. 3) и описывается эмпирическим уравнением

$$C_{p}(\mathrm{Gd}_{2}\mathrm{M}_{2}\mathrm{O}_{7}) = (106.69 \pm 0.66) + + (0.99 \pm 0.01)C_{p}(\mathrm{MO}_{2}).$$
(5)

**Φ**<sup>0</sup> (250 V)

| <i>Т</i> , К | $C_p$ , Дж/(моль К) | и (1) — и (350 к),<br>кДж/моль | З (1) – З (350 К),<br>Дж/(моль К) | Ф (1) – Ф (350 К),<br>Дж/(моль К) |
|--------------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 350          | 229.3               | —                              | _                                 | _                                 |
| 400          | 236.3               | 11.65                          | 31.09                             | 1.98                              |
| 450          | 241.7               | 23.60                          | 59.25                             | 6.80                              |
| 500          | 246.1               | 35.80                          | 84.95                             | 13.35                             |
| 550          | 249.9               | 48.20                          | 108.6                             | 20.95                             |
| 600          | 253.3               | 60.78                          | 130.5                             | 29.17                             |
| 650          | 256.4               | 73.53                          | 150.9                             | 37.76                             |
| 700          | 259.2               | 86.42                          | 170.0                             | 46.53                             |
| 750          | 261.9               | 99.45                          | 188.0                             | 55.37                             |
| 800          | 264.5               | 112.6                          | 204.9                             | 64.19                             |
| 850          | 266.9               | 125.9                          | 221.1                             | 72.95                             |
| 900          | 269.3               | 139.3                          | 236.4                             | 81.60                             |
| 950          | 271.7               | 152.8                          | 251.0                             | 90.14                             |
| 1000         | 274.0               | 166.5                          | 265.0                             | 98.53                             |

Коэффициент корреляции для уравнения (5) равен 0.9999. Расчет по этому уравнению показывает, что  $C_p$  для Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> равна 209.7 Дж/(моль K), что на 4.4% меньше экспериментального значения. Данные по теплоемкости соединений Gd<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (ввиду отсутствия экспериментальных значений для большинства из них) получены методом Неймана—Коппа. Необходимые сведения о теплоемкости исходных оксидов брали из литературы: SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20], TiO<sub>2</sub> [21], SnO<sub>2</sub> [22].

С использованием уравнения (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны изменения энтальпии  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(350 \text{ K})$ , энтропии  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(350 \text{ K})$  и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^{\circ}(T) - \Phi^{\circ}(350 \text{ K})$ . Эти данные приведены в табл. 1. Из приведенных результатов следует, что до температуры 1000 К значения  $C_p$  не превышают классический предел Дюлонга-Пти 3*Rs*, где *R* – универсальная газовая постоянная, *s* – число атомов в формульной единице соединения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована температурная зависимость молярной теплоемкости Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Установлено, что в интервале температур 350–1000 К экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Майера–Келли. Рассчитаны основные термодинамические функции оксидного соединения.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 гг. (проект 4.8083.2017/8.9 "Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы").

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Емельченко Г.А. Германаты редкоземельных металлов. М.: Наука, 1980. 152 с.
- Vetter G., Queyroux F., Labbe P. et al. Determination Structurale de Nd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>// J. Solid Dtate Chem. 1982. V. 45. P. 293–302.
- Geller S., Gaines J.M. The Crystal Structure of Terbium Pyrogermanate, Tb<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Z. Kristallogr. 1987. V. 180. P. 243–247.
- Becker U.W., Felsche J. Phases and Structural Relations of the Rare Earth Germinates RE<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, RE≡La–Lu // J. Less-Common Metals. 1987. V. 128. P. 267–280.
- Палкина К.К., Кузьмина Н.Е., Джуринский Б.Ф. Дигерманат лютеция Lu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 9. С. 1449–1451.
- 6. Jana Y.M., Ghosh M., Ghosh D. et al. Measurements of the Magnetic Susceptibility and Anisotropy of

Tb<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystal // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 210. P. 92–103.

- https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90452-F
- Redhammer G.I., Roth G., Amthauer G. Yttrium Pyrogermanate Y<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Acta Crystallogr., Sect. C. 2007. V. 63. P. i93–i95.
  - https://doi.org/10.1107/S0108270107042825
- Li X., Cai Y.Q., Cui Q. et al. Long-range Magnetic Order in the Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnets Gd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Synthesized under Pressure // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 214429-1–214429-9. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214429
- 9. Портной К.И., Тимефеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
- Solovyov L.A. Full-profile Refinement by Derivative Difference Minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743–749. https://doi.org/10.1107/S0021889804015638
- Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости ортованадата эрбия // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1515–1518. https://doi.org/10.7868/S0044457X16110039
- 12. Denisova L.T., Belousova N.V., Denisov V.M. et al. High-Temperature Heat Capacity of Erbium Cuprate // Журн. СФУ. Химия. 2014. Т. 7. № 3. С. 312–315.
- 13. *Морачевский А.Г., Сладков И.В., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
- 14. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
- Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
- 16. Кумок В.Н. Проблемы согласования методик оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
- 17. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
- Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
- Богач В.В., Добрыднев С.В., Бесков В.С. Расчет термодинамических свойств апатитов // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 7. С. 1127–1131.
- Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27–46. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00177-6
- De Ligny D., Richet P., Westrum E. F., Jr. et al. Heat Capacity and Entropy of Rutile (TiO<sub>2</sub>) and Nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>) // Phys. Chem. Miner. 2002. V. 29. P. 267–272. https://doi.org/10.1007/s00269-001-0229-z
- Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др. Термодинамические свойства касситерита SnO<sub>2</sub>(к) в области 0–1500 К // Геохимия. 2004. № 10. С. 1096–1105.