
**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 536.63

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ГЕРМАНАТА Tb₂Ge₂O₇**

© 2019 г. Л. Т. Денисова¹*, Ю. Ф. Каргин², Л. А. Иртюгов¹, Н. В. Белоусова¹,
В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, Россия,
660041 Красноярск, Свободный пр-т, 79

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия,
119991 Москва, Ленинский пр-т, 49

*E-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

После доработки 16.11.2018 г.

Принята к публикации 30.11.2018 г.

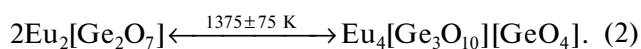
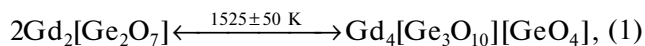
Твердофазным синтезом из стехиометрической смеси Tb₂O₃ и GeO₂ последовательным обжигом на воздухе при температурах 1273–1473 К получен германат Tb₂Ge₂O₇. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на его молярную теплоемкость. По полученной зависимости $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства (изменение энтальпии и энтропии, приведенная энергия Гиббса), оценено значение удельной теплоемкости при 298 К.

Ключевые слова: германат тербия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, изменения энтальпии и энтропии, приведенная энергия Гиббса

DOI: 10.1134/S0044457X19070055

ВВЕДЕНИЕ

Внимание исследователей к германатам состава R₂Ge₂O₇ (R = La–Lu, Sc, Y) обусловлено особенностями их структуры. Согласно [1–3], они по типу структур разделяются на четыре структурные подгруппы: La–Pr, Nd–Gd, Tb–Lu, Sc. Соединения с R = La–Eu содержат в архитектуре два германиевых радикала – [Ge₃O₁₀] и [GeO₄], их химическую формулу представляют в виде R₄[Ge₃O₁₀][GeO₄] [1, 4]. Германаты R₂Ge₂O₇ (R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y) со структурой пирохлора были получены при повышенном давлении [2, 5, 6]. Следует отметить, что, согласно [3], германаты гадолиния и европия диморфны:



Несмотря на большое внимание к соединениям R₂Ge₂O₇ [3, 5–9], их свойства исследованы фрагментарно. Для Tb₂Ge₂O₇ имеются сведения о структуре [1–3], магнитных свойствах и низкотемпературной теплоемкости [10], однако калориметрические характеристики в широком температурном интервале, позволяющие получить важную информацию о теплофизических и термодинамических свойствах синтезируемых материалов, в литературе представлены недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование теплоемкости германата Tb₂Ge₂O₇ и определение его термодинамических свойств в широком интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения Tb₂Ge₂O₇ использовали керамический метод. Предварительно исходные навески Tb₂O₃ (“ос. ч.”, ООО “Ланхит”) и GeO₂ (99.999%, ФГУП “Германий”) прокаливали на воздухе при температуре 1173 К. Стехиометрическую смесь исходных компонентов гомогенизировали в агатовой ступке, прессовали в таблетки, обжигали на воздухе последовательно при температурах 1273 (40 ч), 1373 (100 ч) и 1473 К (60 ч). Известно, что достаточно высокая температура твердофазного синтеза может привести к испарению GeO₂ и отклонению состава от стехиометрии [3, 4]. По данным [3], у германата лантана La₄[Ge₃O₁₀][GeO₄] наблюдаются большие потери в массе за счет сублимации GeO₂, причем в зависимости от температуры и времени он распадается на La_{9,33}[GeO₄]₆O₂, La₂[GeO₄]O и La₂O₃. Учитывая это, синтез Tb₂Ge₂O₇ проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и введение дополнительного количества GeO₂ подбирали экспери-

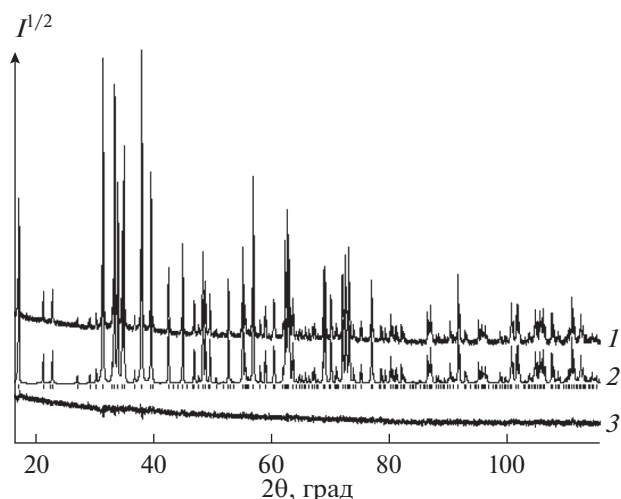


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$; штрихи указывают расчетные положения рефлексов.

ментально, контролируя состав полученных образцов методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра X'Pert Pro MPD PANalytical (Нидерланды), CoK_α -излучение. Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в интервале углов $2\theta = 16^\circ\text{--}116^\circ$ с шагом 0.013° . Дифрактограммы синтезированного германата показана на рис. 1. Параметры решетки $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ определяли аналогично [11]. Полученный образец имел молочно-белый цвет.

Теплоемкость C_p измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии в платиновых тиглях с крышкой на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия), при этом использовали специальный держатель TG+DSC 6.226.1–72+S. Проводили не менее трех измерений. Масса образцов была близка к массе эталона и составляла 114 ± 3 мг. Методика измерений описана нами ранее [12, 13]. Полученные данные обрабатывали с помощью пакета программ

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

Параметр	$\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$		
$a, \text{Å}$	6.856	6.856(5)	6.8541(1)
$c, \text{Å}$	12.47	12.47(1)	12.4634(2)
$V, \text{Å}^3$			585.52(2)
Пр. гр.	$P4_12_2$	$P4_12_2$	$P4_12_2$
Источник	[2]	[3]	Наст. работа

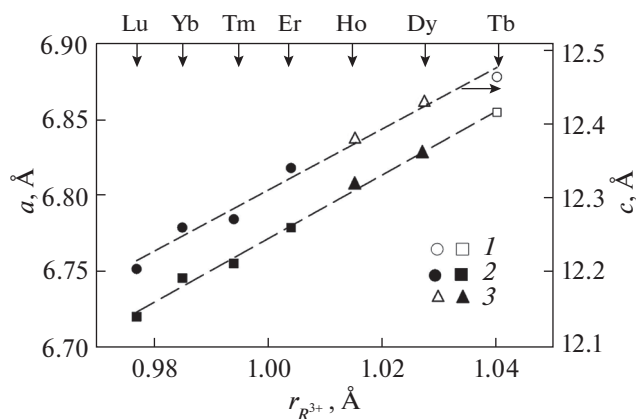


Рис. 2. Связь между значениями $r_{R^{3+}}$ и параметрами элементарной ячейки соединений $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: 1 – собственные данные, 2 – [3], 3 – [14].

NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионной программы Systat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc”, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры решетки синтезированного $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что они хорошо согласуются между собой.

На рис. 2 показана корреляция между значениями параметров решетки соединений $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, относящихся к одной структурной подгруппе ($R = \text{Tb}\text{--}\text{Lu}$, пр. гр. $P4_12_2$), и ионным радиусом $r_{R^{3+}}$ РЗЭ. Видно, что с увеличением $r_{R^{3+}}$ значения a и c увеличиваются практически по линейному закону и могут быть описаны следующими уравнениями:

$$a = (4.6769 \pm 0.0693) + (2.0344 \pm 0.0683)r_{R^{3+}}, \quad (3)$$

$$c = (8.1884 \pm 0.2434) + (4.1230 \pm 0.2419)r_{R^{3+}}. \quad (4)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (3) и (4) равны соответственно 0.9973 и 0.9915, значения $r_{R^{3+}}$ взяты из [15].

Ранее линейная корреляция между значениями $r_{R^{3+}}$ и постоянной решетки была установлена для станнатов $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Pr}\text{--}\text{Lu}$) со структурой пирохлора.

Для $\text{Gd}_4[\text{Ge}_3\text{O}_{10}][\text{GeO}_4]$ и $\text{Eu}_4[\text{Ge}_3\text{O}_{10}][\text{GeO}_4]$ рассчитанные параметры элементарной ячейки a и c по уравнениям (3) и (4) хорошо совпадают с экспериментальными значениями для пр. гр. $P4_12_2$ [3].

На рис. 3 показано влияние температуры на теплоемкость $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Видно, что в интервале

температур 350–1000 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Этот факт может свидетельствовать о том, что у данного соединения в исследованном интервале температур нет полиморфных превращений. Аппроксимирующая кривая может быть описана классическим уравнением Майера–Келли:

$$C_p = (243.40 \pm 0.46) + (41.48 \pm 0.50) \times 10^{-3}T - (25.50 \pm 5.03) \times 10^5 T^{-2}. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (5) равен 0.999, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой – 0.57%.

В табл. 2 представлены изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$ и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$, а также приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(350 \text{ К})$ германата $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, рассчитанные с использованием соотношения (5) и известных термодинамических уравнений.

Из табл. 2 следует, что значения C_p при $T > 850 \text{ К}$ превышают предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($s = 11$). Для сравнения экспериментальных величин теплоемкости со значениями $3Rs$ необходимо использовать теплоемкость при постоянном объеме C_V , а не при постоянном давлении C_p . Однако для определения C_V на основании опытных величин C_p требуются дополнительные данные. Например, для термодинамически строгого уравнения [16]:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\mu}, \quad (6)$$

необходимы сведения о коэффициенте объемного расширения α , коэффициенте сжимаемости μ и объеме V , данные о которых для $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют.

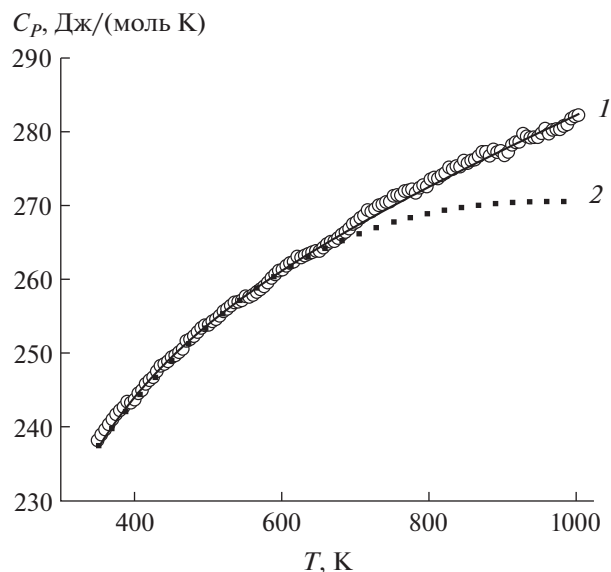


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$: 1 – экспериментальные значения, 2 – расчет по уравнению (7).

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$T, \text{ К}$	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(350 \text{ К})$, Дж/(моль К)
350	237.1	–	–	–
400	244.1	12.04	32.14	2.04
450	249.5	24.38	61.21	7.03
500	253.9	36.97	87.73	13.79
550	257.8	49.76	112.1	21.64
600	261.2	62.74	134.7	30.13
650	264.3	75.88	155.7	38.99
700	267.2	89.17	175.4	48.04
750	270.0	102.6	194.0	57.16
800	272.6	116.2	211.5	66.26
850	275.1	129.9	228.1	75.30
900	277.6	143.7	243.9	84.22
950	280.0	157.6	258.9	93.02
1000	282.3	171.7	273.4	101.7

Значения C_p были рассчитаны с использованием простой модели, описывающей теплоемкость функцией Дебая [17]:

$$C_p \approx D(\Theta_D/T), \quad (7)$$

где $D(\Theta_D/T)$ – функция Дебая [16], и полученной нами характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 613$ К. При этом в первом приближении принимали, что C_p и C_V близки между собой. Установлено, что до ~ 700 К рассчитанные и экспериментальные значения практически совпадают (рис. 3); при более высоких температурах наблюдается расхождение между ними, причем чем выше температура, тем больше это расхождение. Причинами этого могут быть следующие факторы: во-первых, при высоких температурах значения C_p превышают предел Дюлонга–Пти; во-вторых, теория Дебая плохо применима как для многоатомных соединений [16], так и при изменении Θ_D с ростом температуры [18].

Сравнить полученные нами данные по теплоемкости $Tb_2Ge_2O_7$ с данными других авторов не представлялось возможным, так как эти данные известны только для очень низких температур [10]. Расчет C_{p298} для $Tb_2Ge_2O_7$ инкрементным методом Кумока [19, 20] дает значение 228.9 Дж/моль К, что совпадает с величиной, полученной по уравнению (5) – 227.1 Дж/моль К. В то же время можно отметить, что значения удельной теплоемкости c_p° возрастают в ряду Tb_2O_3 – $Tb_2Ge_2O_7$ – GeO_2 (0.32–0.39–0.50 Дж/(г К)). Это согласуется с данными [21, 22] о том, что между составом образующихся оксидных соединений и их удельной теплоемкостью имеется корреляция. Значения теплоемкости для Tb_2O_3 взяты из работы [23], GeO_2 – из [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обжигом на воздухе при 1273–1473 К стехиометрической смеси Tb_2O_3 и GeO_2 синтезирован германат $Tb_2Ge_2O_7$. Исследовано влияние температуры на его молярную теплоемкость. На основании зависимости $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства германата тербия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования 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., Лобачов Л.Н., Емельченко Г.А. Германаты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1980. 152 с.
2. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
3. Becker U.W., Felsche J. // J. Less-Common. Met. 1987. V. 128. P. 269.
4. Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
5. Subramanian M.A., Sleight A.W. // Handbook Phys. Chem. Rare Earth. 1993. V. 16. P. 225.
6. Li X., Cai Y.Q., Cui Q. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 214429-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.214429>
7. Stadnicka K., Glazer A.M., Korelewski M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 4795.
8. Morosan E., Fleitmann J.A., Huang Q. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 224423-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.224423>
9. Ke X., Dahlberg M.L., Morosan E. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 10441-1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.104411>
10. Jana Y.M., Ghosh M., Ghosh D. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 210. P. 93.
11. Denisova L.T., Kargin Yu.F., Chumilina L.G., Denisov V.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 4. P. 420. [Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г., Денисов В.М. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 441.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616040082>
12. Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A., Biront V.S. // Phys. Solid State. 2010. Т. 52. № 7. P. 1362. [Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Биронт В.С. // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274.] <https://doi.org/10.1134/S1063783410070073>
13. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 173. [Denisova L.T., Kargin Yu.F., Chumilina L.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 2. P. 137.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615020035>
14. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 4. P. 361. [Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 4. С. 382.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518040039>
15. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
16. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1966. 434 с.
17. Pe'kov V.I., Markin A.V., Smirnova N.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. Т. 87. № 8. P. 1266. [Петьков В.И., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. // Журн. физ. химии. 2013.

- Т. 87. № 8. С. 1279.]
<https://doi.org/10.7868/S0044453713070273>
18. *Сирота Н.Н., Новиков А.В., Новикова В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1750.
19. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidybský D. et al.* // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 295. P. 27.
20. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
21. *Denisova L.T., Irtyugo L.A., Karginet Yu.F. et al.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 3. P. 289. [*Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 289.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168517030037>
22. *Denisova L.T., Izotov A.D., Chumilina L.G. et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2016. T. 467. № 1. P. 41. [*Денисова Л.Т., Изотов А.Д., Чумилина Л.Г. и др.* // Докл. АН. 2016. Т. 467. № 1. С. 58.]
<https://doi.org/10.1134/S0012501616030015>
23. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наук. думка, 1979. 376 с.