

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TbBiGeO<sub>5</sub> И DyBiGeO<sub>5</sub>**

**Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Ю.Ф. Каргин<sup>2</sup>, Н.В. Белоусова<sup>1</sup>, В.М. Денисов<sup>1</sup>,**

**Н.А. Галиахметова<sup>1</sup>, Е.О. Голубева<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского  
федерального университета, Красноярск*

*<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской  
академии наук, Москва*

e-mail: [antluba@mail.ru](mailto:antluba@mail.ru)

Поступила в редакцию

Твердофазным синтезом из Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO<sub>2</sub> последовательным обжигом при 1003, 1073, 1123, 1143, 1173, 1223 К получены TbBiGeO<sub>5</sub> и DyBiGeO<sub>5</sub>. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость оксидных соединений. На основе экспериментальных зависимостей  $C_p = f(T)$  рассчитаны их термодинамические свойства.

*Ключевые слова:* германаты висмута тербия и висмута диспрозия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

## ВВЕДЕНИЕ

О получении семейства германатов с общей формулой R<sub>x</sub>Bi<sub>2-x</sub>GeO<sub>5</sub> (R – редкоземельные элементы; 0 ≤ x ≤ 2) сообщено авторами работ [1 – 3]. В случае x = 2 образуются германаты редкоземельных элементов R<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>, а при

$x = 0$  – германат висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Отметим, что сведений о фазовых равновесиях в системе  $\text{R}_2\text{GeO}_5 - \text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в литературе нет, а соединение  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  является метастабильным и на равновесной диаграмме состояния системы  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  отсутствует [4]. Согласно [5], получить соединение  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  твердофазным синтезом невозможно. Только при значительном перегреве расплава с последующим медленным охлаждением удастся стабилизировать фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  [4 – 7]. Принимая все это во внимание, а также то, что теплофизические свойства  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  не исследованы, представлялось целесообразным исследовать термодинамические свойства этих соединений.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение термодинамических свойств  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  получены твердофазным синтезом из  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) “х.ч”,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  “ос.ч” и  $\text{GeO}_2$  (99.996). Для этого стехиометрические смеси предварительно прокаленных оксидов ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2 - 1173$  К,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 873$  К) перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при 1003, 1073 и 1123 К (по 20 ч), 1143 К (10 ч), 1173 и 1223 К (по 50 ч). Для достижения полноты протекания твердофазного взаимодействия таблетки перетирали через каждые 10 ч и снова прессовали. Контроль фазового

состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, PANalytical, Нидерланды) в  $\text{CoK}_\alpha$  – излучении. Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале  $2\theta = 13 - 156^\circ$  с шагом  $0.013^\circ$ . Полученные результаты приведены на рис. 1. Параметры решетки  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [8]. Полученные значения в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1 и 2. Здесь же приведены и данные для соединений  $\text{R}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (для последнего соединения приведены только в табл. 1). Из этих таблиц следует, что для  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  полученные нами результаты хорошо согласуются с данными [3]. Кроме того, видно, что образование  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  из стабильных соединений  $\text{Tb}_2\text{GeO}_5$  ( $\text{Dy}_2\text{GeO}_5$ ) и метастабильного соединения  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  сопровождается изменением структуры.

Измерение теплоемкости  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в [11, 12]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sistat Sigma Plot 12.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость молярной теплоемкости  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  от температуры показана на рис. 2. Значения  $C_p$  закономерно увеличиваются с ростом температуры, а на зависимости  $C_p = f(T)$  нет разного рода экстремумов. Полученные результаты могут быть описаны классическим уравнением Майера-Келли:

–  $\text{TbBiGeO}_5$

$$C_p = (184.14 \pm 0.34) + (39.6 \pm 0.4) \times 10^{-3} T - (15.15 \pm 0.36) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

–  $\text{DyBiGeO}_5$

$$C_p = (183.10 \pm 0.44) + (32.0 \pm 0.5) \times 10^{-3} T - (16.39 \pm 0.48) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны соответственно 0.9996 и 0.9991. Максимальные отклонения экспериментальных значений  $C_p$  от рассчитанных по уравнениям (1) и (2) равны соответственно 0.34 и 0.32 %.

Наличие температурной зависимости теплоемкости для  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать их термодинамические функции: изменения энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$ , энтропии  $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$  и приведенной энергии Гиббса. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Сравнить полученные результаты по теплоемкости  $\text{TbBiGeO}_5$  и  $\text{DyBiGeO}_5$  с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Учитывая это, такое сравнение мы провели с рассчитанными величинами по уравнению Неймана-Коппа [13]

$$C_{P298}^{\circ}(j) = \sum_i m_i C_{P298}^{\circ}(i), \quad (3)$$

где  $C_{P298}^{\circ}(j)$  – удельная теплоемкость сложного оксидного соединения,  $C_{P298}^{\circ}(i)$  – удельная теплоемкость  $i$ -го простого оксида,  $m_i$  – мольная доля соответствующего простого оксида. Для того, чтобы не учитывать различие молярных масс теплоемкость приведена в Дж/(г К). Установлено, что экспериментальные значения  $C_{P298}^{\circ}$  для TbBiGeO<sub>5</sub> и DyBiGeO<sub>5</sub> равны 0.34 и 0.33 Дж/(г К) соответственно, то можно заключить, что они меньше рассчитанных по уравнению (3) (0.39 Дж/(г К) для обоих соединений). Необходимые значения  $C_{P298}^{\circ}$  для Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GeO<sub>2</sub> для расчета по уравнению (3) взяты из работы [13]. Согласно [14], возможны как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила Неймана-Коппа. Последнее связывают с изменениями в частотах колебаний атомов в сложных оксидных соединениях по сравнению с простыми оксидами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерена высокотемпературная теплоемкость TbBiGeO<sub>5</sub> и DyBiGeO<sub>5</sub> (350 – 100 К). Установлено, что зависимости  $C_P = f(T)$  хорошо описываются уравнением Майера-Келли. Рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cascales C., Campa J.A., Puebla E.G. et al.* New Rare-Earth (Y, Yb) Bismuth (III) Germanates. An Initial Study of a Promising Series // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 3626-3630.
2. *Cascales C., Zaldo.* Crystal-Field Analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  Energy Levels in the New Rare-Earth  $\text{R BiY}_{1-x}\text{R}_x\text{GeO}_5$  Oxide / *J. Solid State Chem.* 2003. V. 173. P. 262-267.
3. *Cascales C., Zaldo C.* Spectroscopic Characterization and Systematic Crystal-Field Modeling of Optically Active Rare Earth  $\text{R}^{3+}$  Ions in the Bismuth Germanate  $\text{BiY}_{1-x}\text{R}_x\text{GeO}_5$  Host // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 3742-3753.
4. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 163 с.
5. *Харитонова Е.П., Воронкова В.И.* Синтез и электрические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{5+y}$  // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 1. С. 60-65.
6. *Aurivillius B., Lindenblom C.-I., Stenson P.* The Crystal Structure of  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  // *Acta Chem. Scand.* 1964. V. 18. № 6. P. 1555-1557.
7. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* Stable and Metastable Phase Equilibrium in System  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  // *J. Cryst. Growth.* 1999. V. 167. P. 171-175.
8. *Solovyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivate Difference Minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 743-749.
9. *Brixner L., Calabrese J., Chen H.Y.* Structure and Luminescence of  $\text{Gd}_2\text{GeO}_5$  and  $\text{Dy}_2\text{GeO}_5$  // *J. Less-Common Metals.* 1985. V. 110. P. 397-410.

10. *Шашков А.Ю., Ефремов В.А., Буш А.А. и др.* Рентгеноструктурное исследование германата висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31. № 6. С. 1391-1396.
11. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др.* Теплофизические свойства монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277.
12. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71-73.
13. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim Acta. 2003. V. 395. P. 27-46.
14. *Резницкий А.А.* Калориметрия твердого тела. М.: МГУ, 1984. 184 с.

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек Tb<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>, TbBiGeO<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>

Параметры	Tb <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>	TbBiGeO <sub>5</sub>		Bi <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>	
	<i>a</i> , Å	9.270(2)	5.3650(4)	5.37001(3)	15.6861(8)
<i>b</i> , Å	7.039(1)	15.241(1)	15.25895(7)	5.491(1)	5.492(8)
<i>c</i> , Å	6.796(1)	11.1422(9)	11.14994(6)	5.376(2)	5.383(6)
β, град.	104.9(2)			90.01(3)	
Пр. гр.	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Cc</i>	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	428.5	911.1(1)	913.634(8)		
Лит. ссылка	[9]	[3]	Наши данные	[10]	[6]



**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек  $Dy_2GeO_5$  и  $DyBiGeO_5$ 

Параметры	$Dy_2GeO_5$		$DyBiGeO_5$	
	$a, \text{Å}$	10.471(2)	5.3455(4)	5.35265(6)
$b, \text{Å}$	6.849(1)	15.212(1)	15.24599(7)	
$c, \text{Å}$	12.866(3)	11.0855(8)	11.09615(6)	
$\beta$ , град.	101.5(2)			
Пр. гр.	$I2/a$	$Pbca$	$Pbca$	
$V, \text{Å}^3$	904.2	901.4(1)	905.52(1)	
Лит. ссылка	[9]	[3]	Наши данные	

**Таблица 3.** Термодинамические функции TbBiGeO<sub>5</sub> и DyBiGeO<sub>5</sub>

<i>T</i> , К	<i>C<sub>p</sub></i> , Дж/(моль·К)	<i>H°(T) – H°(350 К)</i> , кДж/моль	<i>S°(T) – S°(350 К)</i> , Дж/(моль·К)	<i>Φ°(T)</i> , Дж/(моль·К)
TbBiGeO <sub>5</sub>				
350	185.6	-	-	-
400	190.5	9.41	25.12	1.60
450	194.5	19.03	47.80	5.49
500	197.9	28.85	68.47	10.77
550	200.9	38.82	87.47	16.89
600	203.7	48.93	105.1	23.51
650	206.3	59.19	121.5	30.43
700	208.8	69.56	136.9	37.49
750	211.1	80.06	151.4	44.60
800	213.5	90.68	165.5	51.70
850	215.7	101.4	178.6	58.76
900	217.9	112.3	190.4	65.73
950	220.1	123.2	202.3	72.61
1000	222.2	134.3	213.6	79.38
DyBiGeO <sub>5</sub>				
350	180.9	-	-	-
400	185.6	9.17	24.48	1.56
450	189.4	18.55	46.57	5.35
500	192.5	28.10	66.69	10.49
550	195.3	37.80	85.18	16.45
600	197.7	47.62	102.3	22.90
650	200.0	57.57	118.2	29.63
700	202.1	67.62	133.1	36.49
750	204.2	77.78	147.1	43.40
800	206.1	88.04	160.4	50.30
850	208.0	98.39	172.9	57.15
900	209.9	108.8	184.8	63.91
950	211.7	119.7	196.2	70.58
1000	213.5	130.0	207.1	77.14

## Подрисуночные подписи к статье

Денисовой Л.Т. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $TbBiGeO_5$  и  $DyBiGeO_5$ "

**Рис. 1.** Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы  $TbBiGeO_5$  (а) и  $DyBiGeO_5$  (б) после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

**Рис. 2.** Температурная зависимость молярной теплоемкости  $TbBiGeO_5$  (1) и  $DyBiGeO_5$  (2): точки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

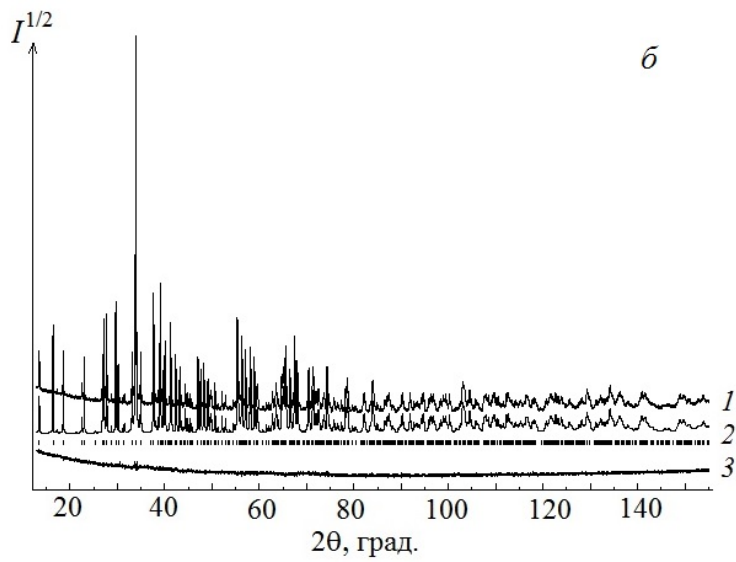
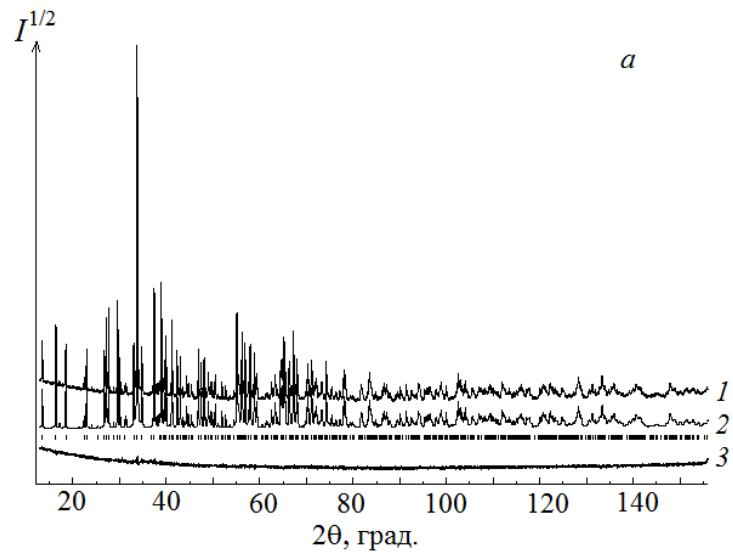


Рис. 1. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $TbBiGeO_5$  и  $DyBiGeO_5$ "

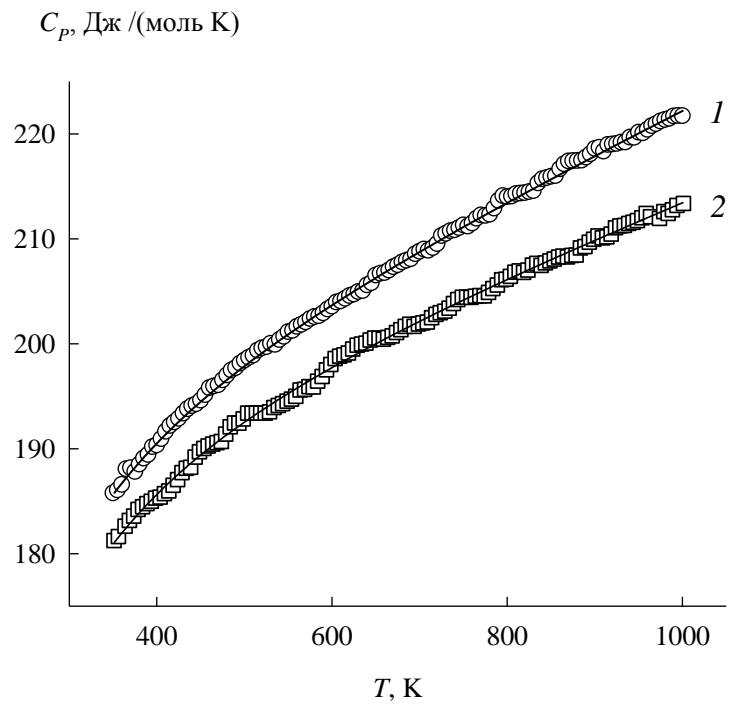


Рис. 2. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $TbBiGeO_5$  и  $DyBiGeO_5$ "