

EDN: JPPPNZ

УДК 536.63

Synthesis, Crystal Structure and Thermodynamic Properties of the $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Daria V. Belokopytova,
Georgiy V. Vasil'ev, Lyubov T. Denisova*,
Natalia V. Belousova and Victor M. Denisov
Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 14.04.2024, received in revised form 13.11.2024, accepted 23.11.2024

Abstract. $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ germanate was synthesized by the solid-phase method from starting oxides. Its crystal structure has been studied using X-ray diffraction, and Its high temperature heat capacity (320–1000 K) has been determined by differential scanning calorimetry. The experimental $C_p = f(T)$ data have been used to calculate the principal thermodynamic function.

Keywords: solid-state synthesis, calcium-thulium germanate, crystal structure, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.

Acknowledgments. This work was supported in part by the Russian Federation Ministry of Science and Higher Education as part of the state research target for the Siberian Federal University federal state autonomous educational institution of higher education, project no. FSRZ-2020–0013.

Citation: Belokopytova D. V., Vasil'ev G. V., Denisova L. T., Belousova N. V., Denisov V.M. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of the $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(4), 546–552. EDN: JPPPNZ



Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Д. В. Белокопытова, Г. В. Васильев,
Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Твердофазным методом из исходных оксидов синтезирован германат $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. С использованием рентгеновской дифракции исследована его кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость (320–1000 К). По экспериментальным данным $C_p = f(T)$ рассчитаны основные термодинамические функции.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германат кальция-тулия, кристаллическая структура, теплоемкость, термодинамические свойства.

Благодарности. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020–0013.

Цитирование: Белокопытова Д. В., Васильев Г. В., Денисова Л. Т., Белоусова Н. В., Денисов В. М. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(4). С. 546–552. EDN: JPPPNZ

Введение

Внимание исследователей и практиков к германатам с общей формулой $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ($R = \text{Eu-Lu, Y}$) связано с возможностями их практического применения в качестве материалов для лазеров и люминофоров [1–6], поэтому в первую очередь изучали их кристаллическую структуру и оптические свойства. Диаграмма состояния системы $\text{CaO-R}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ полностью не построена, а имеющиеся сведения относятся к граничащим бинарным системам. Для ее термодинамического моделирования необходимо наличие баз термодинамических данных всех образующихся оксидных соединений. Результаты исследования высокотемпературной теплоемкости и расчетов термодинамических свойств германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ к настоящему времени имеются только для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [7], $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [8]. Для других германатов таких сведений нет. К ним относится и $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. В то же время известно, что теплоемкость является важной величиной для нахождения температурных зависимостей термодинамических свойств кристаллических фаз [9].

Целью работы является синтез, определение кристаллической структуры, измерение высокотемпературной теплоемкости и расчет по экспериментальным данным $C_p = f(T)$ термодинамических свойств германата $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

Экспериментальная часть

Синтез $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ проводили твердофазным методом, который ранее нами использовался для получения других оксидных соединений [7, 8, 10]. Предварительно прокаленные исходные оксиды CaO (ос.ч), Tm_2O_3 (хч) и GeO_2 (ос.ч) в стехиометрических количествах перетирали в агатовой ступке, затем прессовали таблетки, которые обжигали на воздухе при температурах 1223 К (10 ч), 1373 К (10 + 15 ч). Контроль фазового состава полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (дифрактометр D 8 ADVANCE формы Bruker с линейным детектором VANTEC, CuK_α -излучение) подобно [11]. Установлено, что после такой подготовки образцов в них содержатся кроме целевой фазы (54.52 %) примеси в виде $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$ и Tm_2GeO_5 . Добавлением CaO и GeO_2 состав был откорректирован до стехиометрического. После обжига при 1423 К (20 ч) содержание основной фазы увеличилось до 88.79 % (примесь – $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$). Дальнейший обжиг при этой температуре (40 ч) позволил получить 96.84 % $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Повторный обжиг (30 ч) привел к увеличению содержания целевой фазы до 98.74 %. Состав еще раз был откорректирован до стехиометрического добавлением CaO и GeO_2 . Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции во всех случаях через 10 ч проводили перетирание образцов с последующим прессованием. После этого обжиг проводили при этой температуре в течение 25 ч с перетираниями через каждые 5 ч. В результате были получены однофазные образцы.

Все рефлексы на рентгенограммах были проиндексированы тетрагональной ячейкой $P4/nbm$ с параметрами, близкими с $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [4], поэтому эта структура была взята в качестве исходной модели для уточнения методом Ритвельда в программе TOPAS 3.

Экспериментальная и расчетная рентгенограммы приведены на рис. 1.

Высокотемпературную теплоемкость германата $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием термоанализатора STA 449

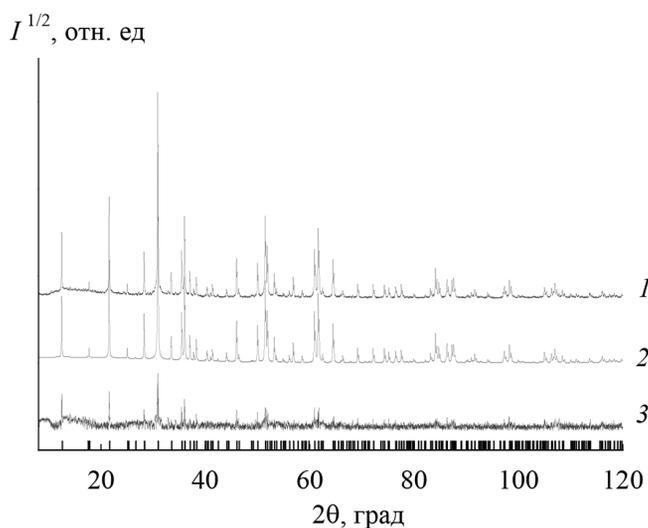


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ после уточнения методом минимизации производной разности

Fig. 1. (1) Raw X-ray diffraction data, (2) calculated profile, and (3) difference plot for $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ after structure refinement by the derivative difference minimization method

С Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана ранее [12]. Обработку экспериментальных результатов проводили, как и в работе [13], с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионной программы Sistat Sigma Plot 12. Ошибка экспериментов не превышала 2 %.

Результаты и обсуждение

Параметры решетки $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, полученные нами, в сравнении с данными [4] приведены в табл. 1. Видно, что они хорошо согласуются между собой.

Тепловые параметры всех атомов уточнены в изотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие величины R-факторов (табл. 1). Координаты атомов, длины связи и значения углов представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показано на рис. 2. Установлено, что в области температур 320–1050 К экспериментальные значения C_p хорошо описываются классическим уравнением Майера-Келли

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для исследованного германата имеет следующий вид:

$$C_p = (422,7 \pm 0,86) + (52.59 \pm 0.9) 10^{-3}T - (57,62 \pm 0.86) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Table 1. Unit-cell parameters of $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Параметры	Наши данные	[4]
Пр. гр.	<i>P4/nbm</i>	<i>P4/nbm</i>
<i>a</i> ,	9.95137(7)	9.9521(8)
<i>c</i> ,	5.04897(4)	5.0501(3)
<i>V</i> ,	500.00(1)	500.184
R_{wp}	7.515	5.42
R_p	5.779	3.93
R_B ,	1.648	
χ^2	5.963	

Примечание. Факторы недовольности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_B – интегральный, χ^2 – качество подгонки.

Таблица 2. Атомные координаты и изотропные тепловые параметры кристалла $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Table 2. Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters of $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ structure

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}	Occ
Ca	0	0	0.5	1(6)	0.5
Tm1	0	0	0.5	0.8(14)	0.5
Tm2	0.25	0.25	0.5	1.26(8)	1
Ge	0.52082	0.25	0	0.61(8)	1
O1	0.6272	0.3728	0.1575	0.9(2)	1
O2	0.1736	0.063	0.2567	1.10(18)	1

Таблица 3. Основные длины связей и значения углов в структуре $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ Table 3. Main bond lengths (Å) and angles in the $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ structure

Длины связей, Å			
Ca–O ⁱ	2.4890	Tm2–O ⁱ	2.3558
Ca–O ⁱⁱ	2.2105	Ge–O ⁱⁱⁱ	1.8018
Tm1–O ⁱ	2.4890	Ge–O ⁱⁱ	2.9809
Tm1–O ⁱⁱ	2.2105	Ge–O ^{iv}	1.7186
Углы, град			
O ⁱ –Ca–O ⁱⁱ	97.64	O ⁱ –Tm2–O2	117.14
O ⁱⁱ –Ca–O ^v	82.27	O ⁱⁱⁱ –Ge–O ^{xi}	108.03
O ⁱ –Tm1–O ⁱⁱ	97.64	O ⁱⁱⁱ –Ge–O ⁱ	76.47
O ⁱⁱ –Tm1–O ^v	82.27	O ⁱⁱⁱ –Ge–O ^{iv}	108.54
O ⁱ –Tm2–O ^{vi}	142.35	O ⁱⁱⁱ –Ge–O ^{viii}	104.62
O ⁱⁱ –Tm2–O ^{vii}	76.23	O ⁱ –Ge–O ^{xii}	99.06
O ⁱ –Tm2–O ^{viii}	74.22	O ⁱ –Ge–O ^{iv}	74.74
O ⁱⁱ –Tm2–O ^{ix}	141.42	O ⁱ –Ge–O ^{viii}	68.49
O ⁱ –Tm2–O ^x	75.65	O ^{iv} –Ge–O ^{viii}	121.93

Примечание. Элементы симметрии (symmetry codes): (i) $-x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $-x, -y, -x+1$; (iii) $-y+1, -x+1, z$; (iv) $-y+1/2, -x+1/2, -z$; (v) $-y, -x, z$; (vi) $-x+1/2, y, -z+1$; (vii) $-y+1/2, -x+1/2, -z+1$; (viii) $-y+1/2, x, z$; (ix) $y, x, -z+1$; (x) $x, -y+1/2, -z+1$; (xi) $-y+1, x-1/2, -z$; (xii) $-x+1/2, y, -z$.

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0,9991, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой 1.02 %.

Поскольку других данных по теплоемкости $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в литературе нет, то сравнение полученных нами результатов $C_p = f(T)$ проведем с рассчитанными значениями методом Неймана-Коппа [14]. Расчет вели по уравнению

$$C_p(\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = C_p(\text{CaO}) + C_p(\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) + 2C_p(\text{GeO}_2). \quad (3)$$

Необходимые данные $C_p = f(T)$ брали из литературы: CaO [15], $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [16], GeO_2 [17]. Полученные данные приведены на рис. 2. Видно, что рассчитанные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются между собой. При расчете по уравнению (3) исходили из того, что для повышения точности метода Неймана-Коппа необходимо проводить суммирование свойств более крупных “квазикомпонентов” [9, 14].

По уравнению (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические функции германата $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Эти данные приведены в табл. 4.

Данные по стандартным энтальпии и энергии Гиббса германата $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в литературе отсутствуют. Их мы рассчитали методом групповых вкладов [18]. Они соответственно равны -4690.0 ± 46.6 кДж/моль и $-4181. \pm 64.8$ кДж/моль. Погрешности вычислений определены по правилу сложения погрешностей.

Заключение

Твердофазным методом синтезирован германат $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Определена кристаллическая структура и исследовано влияние температуры на его молярную теплоемкость. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства полученного германата. Методом групповых вкладов оценены стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса.

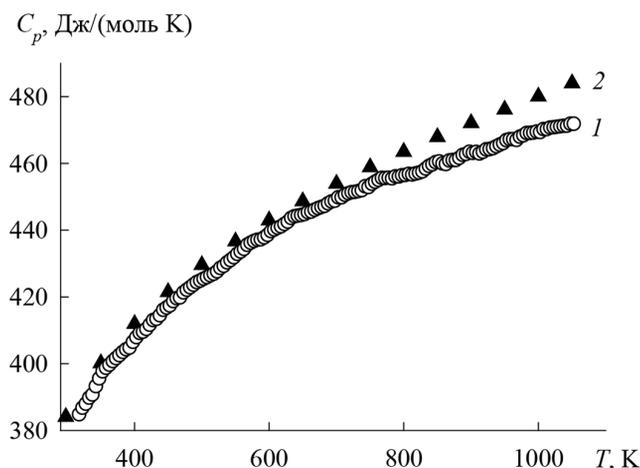


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$: эксперимент (1), расчет методом Неймана-Коппа (2)

Fig. 2. Effect of temperature on the molar heat capacity of $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$: (1) experimental data, (2) NK calculation results

Таблица 4. Термодинамические свойства $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Table 4. Thermodynamic properties of $\text{CaTm}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T , К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
320	383.3	-	-	-
350	394.1	11.67	34.84	1.51
400	407.8	31.73	88.41	9.08
450	418.0	52.39	137.1	20.64
500	426.0	73.49	181.5	34.53
550	432.6	94.96	222.4	49.78
600	438.3	116.7	260.3	65.77
650	443.3	138.8	295.6	82.11
700	447.8	161.1	328.6	98.55
750	451.9	183.6	359.7	114.9
800	455.8	206.2	389.0	131.1
850	459.5	229.1	416.7	147.1
900	46,0	252.2	443.1	162.9
950	466.3	275.4	468.2	178.3
1000	469.6	298.8	492.2	193.4
1050	472.7	322.4	515.2	208.2

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

Список литературы / References

[1] Leonidov I. I., Zubkov V. G., Tyutyunnik A. P. [et al.] Upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$. *J. Alloys Compd.* 2011. 509. 1339–1346.

[2] Melkozerova M. A., Tarakina N. V., Maksimova L. G. [et al.] Application of a modified Pechini method for the synthesis of $\text{Ln}_2\text{MGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Eu}$; $\text{M} = \text{Ca, Zn, Mn}$) optical hosts. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2011. 59. 338–344.

- [3] Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. [и др.] Кристаллическая структура и оптические свойства германатов $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$. *Физика твердого тела*. 2008. 50(9). 1635–1641. [Zubkov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. [et al.]. Crystal structure and optical properties of germanates $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$. *Phys. Solid State*. 2008. 50(9). 1699–1706. (In Rus.)]
- [4] Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. [et al.]. Synthesis and crystal structure of $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ln} = \text{rare earth element or Y}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$. *J. Solid State Chem.* 2010. 183. 1186–1193.
- [5] Zubkov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. [et al.] Luminescence in $\text{Ln}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ under infrared laser excitation. *J. Lumin.* 2009. 129. 1625–1628.
- [6] Tarakina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. [et al.] Crystal structure of the group of optical materials $\text{Ln}_2\text{MeGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mn}$). *Z. Kristallog. Suppl.* 2009. 30. 401–406.
- [7] Denisova L.T., Molokeev M.S., Kargin Yu.F. [et al.] High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of the $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ germanates. *Inorg. Materials.* 2022. 58. 414–419.
- [8] Galiakhmetova N.A., Denisova L.T., Vasilev G.V., Denisov V.M. High temperature heat capacity and thermodynamic properties of $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ germanates in the range of 320–1050 K. *Phys. Solid State.* 2023. 65(10). 1743–1746.
- [9] Uspenskaya I.A., Ivanov A.S., Konstantinova N.M., Kutsenok I.B. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. 96(9). 1901–1909.
- [10] Denisova L.T., Molokeev M.S., Chumilina L.G. [et al.]. Crystal structure and thermodynamic properties of titanate $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. 66(4). 532–537.
- [11] Denisova L.T., Molokeev M.S., Galiakhmetova N.A. [et al.]. Heat capacity and thermodynamic properties of germanates $\text{CaR}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$) in the region of 320–1000 K. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. 96(5). 913–917.
- [12] Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. [et al.]. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. *Inorg. Mater.* 2017. 53(1). 93–95.
- [13] Галиахметова Н.А., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т. Термодинамические свойства оксидных соединений висмута с германием. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. 2023. 16(2). 236–243. [Galiakhmetova N.A., Belousova N.V., Denisova L.T. Thermodynamic properties of bismuth oxide compounds with germanium. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. 16(2). 236–243 (In Rus.)].
- [14] Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Application of Neumann-Lopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides. *Thermochim. Acta.* 2010. 497. 7–13.
- [15] Кубашевский О., Олкокк С.Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Металлургия, 1982. 392 [Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press Ltd. 1982. 392 (In Rus.)].
- [16] Denisova L.T., Belousova N.V., Irtyugo L.A. [et al.]. Heat capacity of the $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Lu}, \text{Y}$) rare-earth germanates. *Inorg. Mater.* 2019. 55(9). 952–958.
- [17] Osina E.L. Thermodynamic functions of germanium oxide molecules in the gaseous phase: $\text{GeO}_2(\text{g})$, $\text{Ge}_2\text{O}_2(\text{g})$ and $\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{g})$. *High Temperature.* 2017. 55(2). 216–220.
- [18] Mostafa A.T.M., Eakman J.M. Prediction of standard heats and Gibbs free energies of formation of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1985. 34. 4577–4582.