

УДК 536.63

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ТЕПЛОЕМКОСТИ ГЕРМАНАТОВ  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  И  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$**

**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, Россия, 660041 Красноярск,*

*Свободный пр., 79*

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

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

Поступила в редакцию

Германаты  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  получены твердофазным синтезом из стехиометрических смесей  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{GeO}_2$  многоступенчатым обжигом на воздухе в интервале температур 1273-1473 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость оксидных соединений. На основе зависимости  $C_p = f(T)$  рассчитаны их термодинамические свойства.

**Ключевые слова:** германаты самария и европия, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

## ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени наблюдается интерес исследователей к германатам редкоземельных элементов  $R_2Ge_2O_7$  ( $R = La-Lu, Sc, Y$ ) [1–7]. Эти соединения по типу структур разделяются на четыре структурных подгруппы: La–Pr, Nd–Gd, Tb–Lu, Sc. При этом германаты с легкими РЗЭ (La–Eu) содержат в архитектуре два островных германиевых радикала – триортогруппы  $[Ge_3O_{10}]$  и взаимно изолированные тетраэдры  $[GeO_4]$  [1,2]. Согласно [2], с учетом структурных особенностей их химическую формулу следует записывать как  $R_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ . Несмотря на такое большое внимание к соединениям  $R_2Ge_2O_7$ , многие их свойства не исследованы. В первую очередь это касается теплофизических свойств, которые для этих соединений отсутствуют. К таким материалам относятся  $Sm_2Ge_2O_7$  и  $Eu_2Ge_2O_7$ . Фазовые отношения в системах  $Sm_2O_3-GeO_2$  и  $Eu_2O_3-GeO_2$  не построены, поэтому представляется целесообразным исследовать термодинамические свойства оксидных соединений, образующихся в этих системах.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости (350–1000 К) и определение термодинамических свойств  $Sm_2Ge_2O_7$  и  $Eu_2Ge_2O_7$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  получали твердофазным синтезом из  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (ос.ч),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (х.ч) и  $\text{GeO}_2$  (99.999 %). Стехиометрические смеси предварительно прокаленных при 1173 К оксидов тщательно гомогенизировали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их обжигали на воздухе последовательно при температурах 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Для достижения полноты твердофазного взаимодействия компонентов через каждые 20 ч проводили перетирание с последующим прессованием. По данным [1, 5], достаточно высокие температуры синтеза германатов РЗЭ могут привести к испарению  $\text{GeO}_2$  и отклонению состава от стехиометрии. В [5] установлено, что германат лантана  $\text{La}_4[\text{Ge}_3\text{O}_{10}][\text{GeO}_4]$  обнаруживает значительные потери в массе за счет сублимации  $\text{GeO}_2$ . Поэтому, по их мнению, исследования полиморфизма этого соединения ошибочно привели к предположению высокотемпературной формы из-за появления различных продуктов разложения [8]. Отмечено [8], что германат лантана легко распадается на хорошо известные соединения (апатитоподобную фазу  $\text{La}_{9.33}[\text{GeO}_4]_6\text{O}_2$ , оксиортогерманат  $\text{La}_2[\text{GeO}_4]\text{O}$  или моноклинный полуторный оксид  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Учитывая это, синтез проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и введение дополнительного количества  $\text{GeO}_2$  подбирали экспериментально, контролируя фазовый состав полученных образцов с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD

PANalytical, Нидерланды,  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале  $2\theta = 10\text{--}110^\circ$  с шагом  $0.013^\circ$ . Дифрактограммы для однофазных соединений показаны на рис. 1. Параметры решеток определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [9].

Теплоемкость  $C_p$  германатов самария и европия измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) в платиновых тиглях с крышкой. Методика экспериментов подобна описанной в [10]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc”, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение полученных нами рентгенометрических характеристик с данными других авторов показано в табл. 1. Можно отметить, что наблюдается достаточно хорошее совпадение параметров решеток полученных нами соединений  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  с известными в литературе.

Влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  показано на рис. 2. Значения  $C_p$  с ростом температуры

закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p = f(T)$  нет экстремумов. Это может свидетельствовать о том, что в интервале температур 350–1000 К у данных германатов нет полиморфных превращений. Полученные данные хорошо описываются уравнением Майера-Келли

для  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$$C_p = (265.20 \pm 1.26) + (20.27 \pm 1.30) \times 10^{-3} T - (43.98 \pm 1.35) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

для  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$$C_p = (283.59 \pm 0.77) + (7.17 \pm 0.80) \times 10^{-3} T - (39.37 \pm 0.82) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнения (1) и (2) равны соответственно 0.9955 и 0.9968. Максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых составляет 1.1 и 0.7 %.

Наличие температурной зависимости теплоемкости позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать термодинамические функции  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (изменения энтальпии, энтропии и приведенную энергию Гиббса). Эти результаты приведены в табл. 2.

Сравнить полученные нами значения  $C_p$  для германатов самария и европия с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. В то же время эти значения достаточно близки

между собой (рис. 2). Рассчитанные значения удельной теплоемкости  $C_p^\circ$  по уравнению Неймана-Коппа [11]

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

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  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  равны соответственно 0.44 и 0.45 Дж/(г К) и несколько выше полученных нами (0.40 и 0.42 Дж/(г К)). Лучшее согласие с экспериментом дает расчет инкрементным методом Кумока [12] – 0.42 и 0.41 Дж/(г К).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Установлено, что температурные зависимости оксидных соединений в интервале 350–1000 К описываются уравнением Майера-Келли. По экспериментальным зависимостям  $C_p = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке 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»).

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 

Параметры	$\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$			$\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	
	[5]	[8]	Настоящая работа	[5]	Настоящая работа
$a, \text{Å}$	18.660(2)	18.71(5)×2	18.6673(5)	18.559(5)	18.5804(5)
$b, \text{Å}$	6.853(1)	6.86(1)	6.8547(2)	6.815(1)	6.8233(2)
$c, \text{Å}$	6.882(1)	6.90(1)	6.8826(2)	6.867(2)	6.8655(2)
$\alpha, \text{град}$	88.34(1)	91.45(20)	88.333(1)(1)	88.20(2)	88.163(2)
$\beta, \text{град}$	91.23(1)	91.05(20)	91.225(1)	91.72(2)	91.359(1)
$\gamma, \text{град}$	95.06(1)	94.45(20)	95.143(1)	94.58(2)	94.943(2)
$V, \text{Å}^3$			876.61(4)		866.53
Пр. гр.	$P1$	$\overline{P1}$	$P1$	$P1$	$P1$



**Таблица 2.** Термодинамические свойства  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 

$T, \text{K}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K})$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
$\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$				
350	236.4	–	–	–
400	245.8	12.70	32.22	2.05
450	252.6	24.54	61.60	7.05
500	257.8	37.31	88.49	13.87
550	261.8	50.30	113.3	21.80
600	265.2	63.45	136.2	30.45
650	268.0	76.81	157.5	39.35
700	270.5	90.30	177.5	48.51
750	272.6	103.9	196.2	57.74
800	274.6	117.5	213.9	66.95
850	276.4	131.3	230.6	76.09
900	278.1	145.2	246.4	85.12
950	279.6	159.1	261.5	94.01
1000	281.1	173.2	275.9	102.7
$\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$				
350	246.5	–	–	–
400	255.7	12.57	33.55	2.13
450	262.3	25.53	64.07	7.34
500	267.4	38.77	91.98	14.43
550	271.4	52.24	117.7	22.66
600	274.6	65.90	141.4	31.58
650	277.4	79.70	163.5	40.89
700	279.8	93.63	184.1	50.39
750	281.9	107.7	203.5	59.96
800	283.9	121.8	221.8	69.51
850	285.6	136.1	239.1	78.98
900	287.3	150.4	255.4	88.33
950	288.8	164.8	271.0	97.54
1000	290.3	179.3	285.9	106.6

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
2. *Демьянец Л.Н., Лобачов А.Н., Емельченко Г.А.* Германаты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1980. 152 с.
3. *Козлов В.Д., Магунов Р.Л., Ковалевская И.П. и др.* Получение германатов неодима, самария и европия // Украинский химический журнал. 1973. Т. 39. С. 658-662.
4. *Чирасов М.И., Мамедов Х.С., Кулиева Т.З.* Гидротермальный синтез и кристаллическая структура  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 5. С. 1035-1036.
5. *Becker U.W., Felsche J.* Phases and structural relations of the rare earth germinates  $\text{RE}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , Re = La-Lu // H. Less-Common. Metals. 1987. V. 128. P.269-280.
6. *Zhao F., Guo P., Liao F. et al.* Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Bi}^{3+}$  activated yttrium germanates // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 931-940.
7. *Jana Y.M., Ghosh M., Ghosh D. et al.* Measurements of the magnetic susceptibility and anisotropy of  $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  single crystal // J. Magn. Mater. 2000. V. 210. P. 93-103.
8. *Jouhet-Vetter G., Queyroux F.* Etude de Quelques composés  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd) // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 1201-1204.
9. *Solovyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivate Difference Minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743-749.
10. *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.

11. *Lietner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of heat capacities of solid mixed oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27-46.
12. *Мусеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук А.А. и др.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.

## Подрисуночные подписи к статье

Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ "

**Рис. 1.** Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (а) и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (б) после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

**Рис. 2.** Температурная зависимость молярной теплоемкости  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (1) и  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (2): точки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

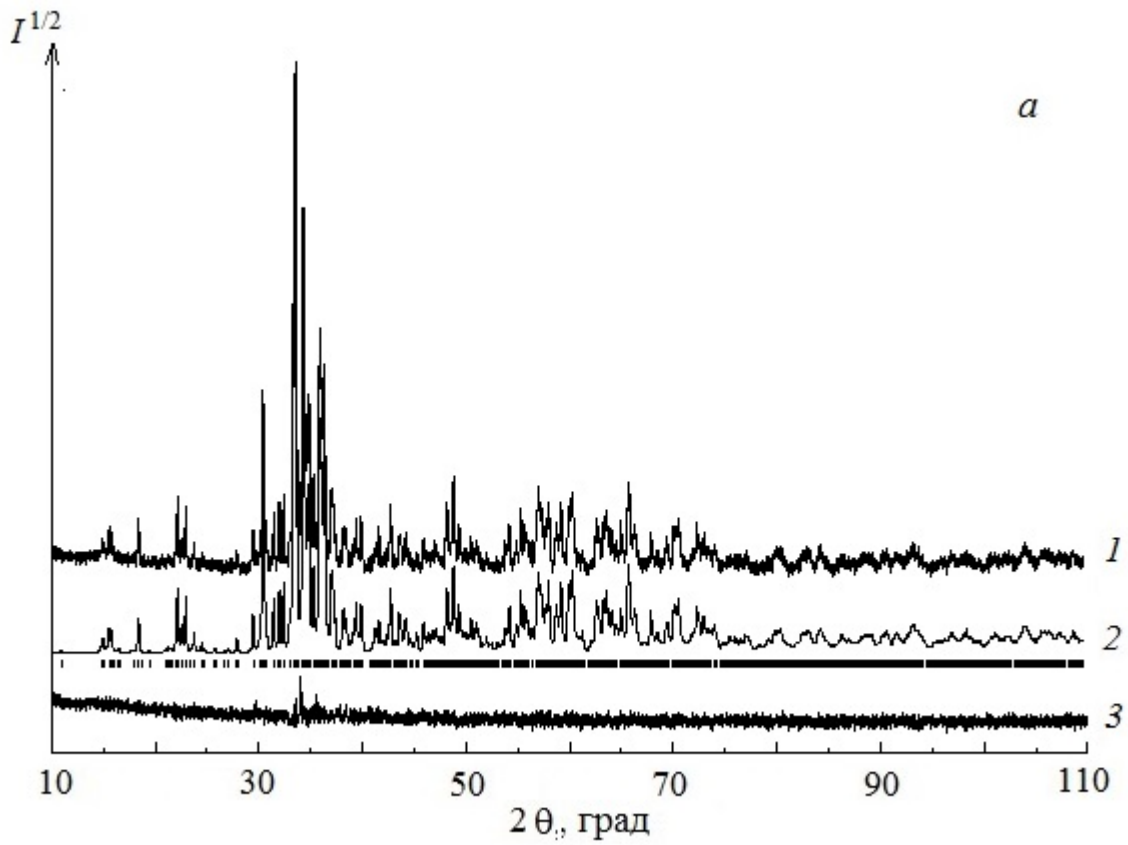


Рис. 1 а. Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ "

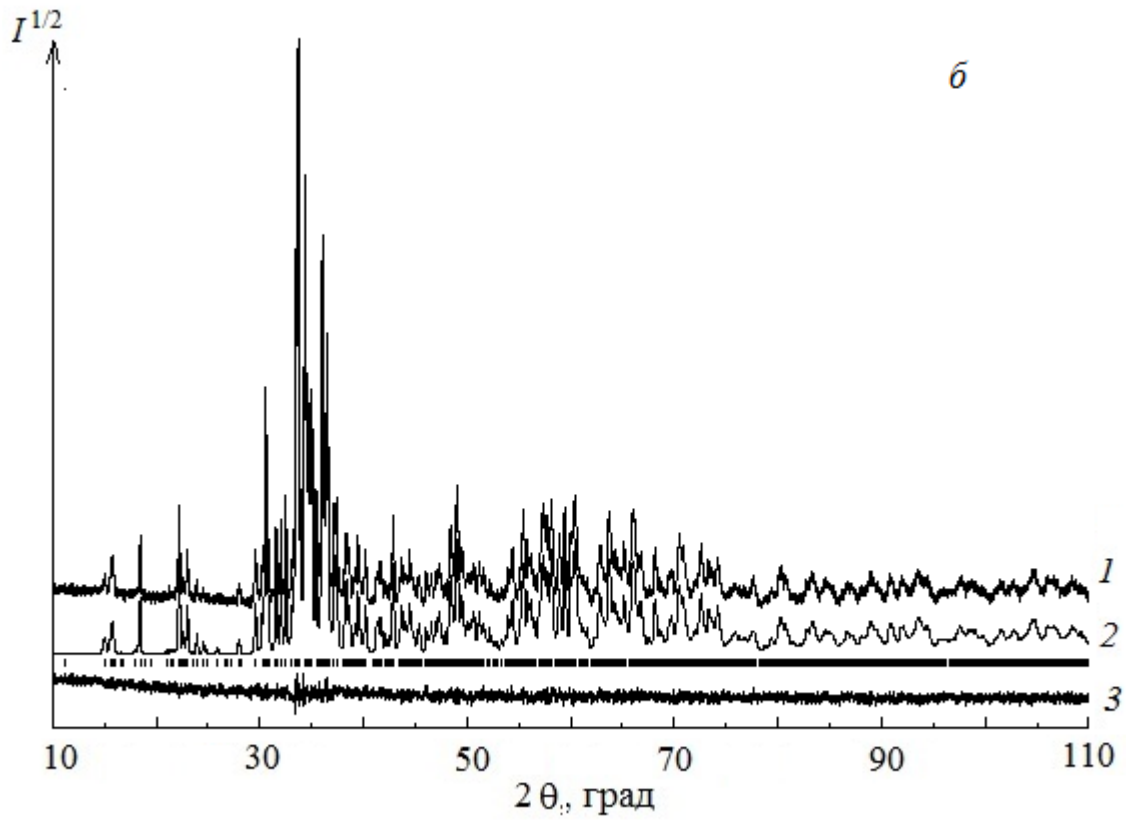


Рис. 1 б. Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ "

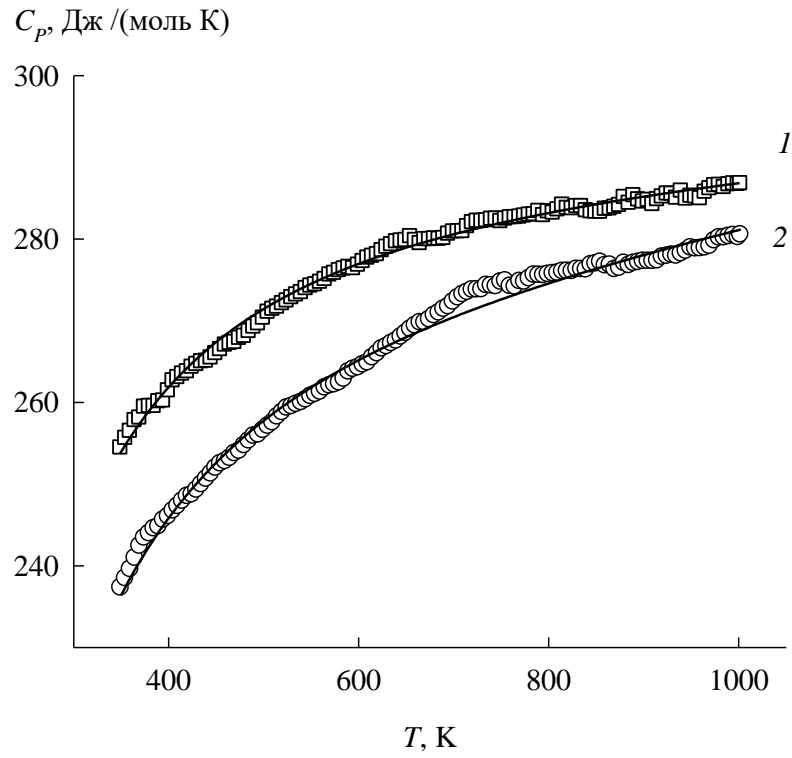


Рис. 2. Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ "