

DOI: 10.17516/1998-2836-0304

EDN: HIDHUH

УДК 536.63

Calculation of Thermodynamic Properties of Germanates $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu)

Lyubov G. Chumilina,
Daria V. Belokopytova and Viktor M. Denisov*
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 29.04.2022, received in revised form 16.06.2022, accepted 28.07.2022

Abstract. In this work, the standard enthalpy of formation, the standard entropy, and temperature dependence of the heat capacity of compounds with a garnet-like structure $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu) were determined by various calculation methods. Based on the obtained data, the changes in the Gibbs energy of synthesis reactions these germanates in the range of 273–1800 K were calculated: a) from initial oxides, b) from calcium carbonate and initial GeO_2 and R_2O_3 , c) from initial oxides and pseudobinary compounds. It is shown that the solid-phase synthesis of $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnets is the most thermodynamically advantageous using initial oxides or a mixture of R_2O_3 and CaGeO_3 .

Keywords: high-temperature heat capacity, thermodynamic properties, solid-state synthesis, garnet-structure compounds.

Acknowledgements. The study was carried out with the support of the Krasnoyarsk Regional Foundation for the Support of Scientific and Scientific-Technical Activities within the framework of the project “Synthesis and thermodynamic properties of compounds $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er, Lu) used as host materials for promising phosphors” No. “KF-858”.

Citation: Chumilina L. G., Belokopytova D. V., Denisov V. M. Calculation of thermodynamic properties of germanates $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu). J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(3), 409–419. DOI: 10.17516/1998-2836-0304



Расчет термодинамических свойств германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$)

Л. Г. Чумилина, Д. В. Белокопытова, В. М. Денисов
Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе расчетными методами определены стандартная энтальпия образования, стандартная энтропия и температурная зависимость теплоемкости соединений со структурой граната $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$). По полученным данным рассчитаны изменения энергии Гиббса реакций синтеза данных германатов в интервале 273–1800 К: а) из индивидуальных оксидов, б) из карбоната кальция и индивидуальных GeO_2 и R_2O_3 , в) из индивидуальных оксидов и псевдобинарных соединений. Показано, что твердофазный синтез гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ наиболее термодинамически выгодно проводить с использованием индивидуальных оксидов или смеси R_2O_3 и CaGeO_3 .

Ключевые слова: высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства, твердофазный синтез, соединения со структурой граната.

Благодарности. Исследование осуществлено при поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» в рамках проекта «Синтез и термодинамические свойства соединений $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$), применяющихся в качестве материалов-хозяев для перспективных люминофоров» № «КФ-858».

Цитирование: Чумилина Л. Г. Расчет термодинамических свойств германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) / Л. Г. Чумилина, Д. В. Белокопытова, В. М. Денисов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(3). С. 409–419. DOI: 10.17516/1998-2836-0304

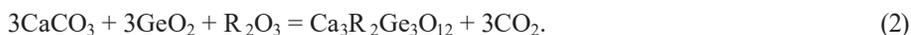
Введение

В системах $\text{CaO} - \text{GeO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$, где R – редкоземельный элемент (РЗЭ), значительный интерес привлекают соединения с общей формулой $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, для которых в зависимости от РЗЭ характерны различные структуры: силикокарнотитовая – для соединений с $\text{R} = \text{Pr} - \text{Dy}$ и гранатовая – для материалов с $\text{R} = \text{Er} - \text{Lu}$ [1]. Соединения со структурой граната являются перспективными ионными проводниками [2], СВЧ-диэлектриками, необходимыми для разработки беспроводной связи [3], и матрицами для люминофоров. Последние находят применение в лазерной технике, в медицине (при диагностике рака) [4, 5], при создании современных плазменных дисплеев и различных светодиодах [6–11], используемых в осветительных системах для обеззараживания воды и досветки растений.

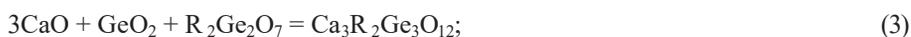
Однако, несмотря на высокий интерес к гранатам $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, имеющиеся исследования направлены на изучение их люминесцентных свойств [1, 4–12] и структурных параметров [1, 13], но данные о термодинамических характеристиках отсутствуют. При этом информация о термодинамических функциях необходима для моделирования оптимальных методик синте-

за соединений $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, а температурная зависимость теплоемкости позволяет оценивать термическую стойкость и максимальную температуру нагрева люминофоров [14].

Синтез германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) или люминофоров на их основе чаще всего проводят твердофазным методом из оксидов GeO_2 , R_2O_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) и CaO [10, 11, 15], который также заменяют на CaCO_3 [1, 3–9] согласно реакциям:



Кроме этого, в качестве исходных реагентов возможно использование промежуточных сложных веществ в соответствии с уравнениями:



Поэтому цель работы – расчет термодинамических свойств гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) и оценка изменения энергии Гиббса реакций (1–6) с использованием различных расчетных методов.

Экспериментальная часть

Для исследования изменения энергии Гиббса реакции согласно [16] необходима информация о стандартной энтальпии образования и стандартной энтропии соединения, а также о температурной зависимости теплоемкости согласно уравнению:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T C_P dT - T \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT. \quad (7)$$

В связи с отсутствием в литературных источниках данных о температурах плавления германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) и каких-либо значений C_P для расчета теплоемкости при стандартных условиях невозможно применить методы Эрдоса и Черны, Цагарейшвили, Ивановой и Кубашевского [16]. Поэтому в данной работе $C_{P,298}^\circ$ определена с помощью инкрементного метода Кумока (ИКМ) [17] и аддитивного правила Неймана-Коппа (НК) [16].

В основе ИКМ лежит выражение:

$$C_{P,298}^\circ(j) = C_{P,298}^\circ(\text{K}) \cdot n(\text{K}) + C_{P,298}^\circ(\text{A}) \cdot n(\text{A}), \quad (8)$$

где $n(\text{A})$ и $n(\text{B})$ – число катионов и анионов, $C_{P,298}^\circ(\text{K})$ и $C_{P,298}^\circ(\text{A})$ – инкременты катионов и анионов соответственно.

Аддитивное правило (НК) [16] позволяет найти $C_{P,298}^\circ$ сложного соединения суммированием $C_{P,298}^\circ$ простых оксидов:

$$C_{P,298}^\circ(j) = \sum n_i C_{P,298}^\circ(i), \quad (9)$$

где $C_{p,298}^{\circ}(i)$, n_i – стандартная теплоемкость и число молей i -го соединения в j -том сложном. Метод Неймана-Коппа также может быть использован для расчета температурной зависимости теплоемкости сложного соединения.

Еще один способ получить значения $C_{p,298}^{\circ}$ и зависимости $C_p = f(T)$ – метод групповых вкладов Мостафы (ГВ) [18], в котором используется уравнение

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (10)$$

Метод ГВ также применяется для расчета стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ [19]:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} = \sum_i n_i \Delta_{H,i}, \quad (11)$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты i -го атома соединения; $\Delta_{H,i}$ – энтальпийный инкремент i -го атома или иона, взятые из [19]. Ошибка данного метода может достигать 13 %.

Значения $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ соединения, которое можно представить как псевдобинарное или псевдотройное [17], проводят по формуле:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(j) = \sum n_i \Delta_f H_{298}^{\circ}(i) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{ox}), \quad (12)$$

где $\Delta_f H_{298}^{\circ}(i)$, n_i – стандартная теплота образования и число молей i -го соединения (простого оксида) в j -том сложном; $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{ox})$ – стандартная энтальпия образования сложного соединения из более простых. Согласно [17], если электроотрицательность по Полингу для центрального катиона $\geq 1,9$ (что применимо для германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) с центральным катионом – германием), то

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{ox}) \approx (-16,0485 \pm 5,145) \cdot m_{\text{O}}, \quad (13)$$

где m_{O} – число атомов кислорода в соединении.

Использование других методов для получения $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ требует, как и в случае $C_{p,298}^{\circ}$, дополнительных сведений о температуре плавления исследуемых материалов и значений термодинамических величин для изоструктурных соединений $\text{A}_3\text{R}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{R} = \text{PЗЭ}, \text{C} = \text{Si}, \text{Ge}$), которые в литературных источниках отсутствуют.

Стандартная энтропия $S_{f,298}^{\circ}$ определена:

1) методом Герца (Г) [16], в основе которого лежит эмпирическая формула, установленная им для элементов и неорганических соединений:

$$S_{f,298}^{\circ}(j) = K_{\Gamma} (M / C_{p,298}^{\circ})^{1/3} m, \quad (14)$$

где K_{Γ} – некоторая постоянная, равная для оксидов 19,18; m – число атомов в соединении [16];

2) аддитивным правилом Неймана-Коппа (НК) [20] с использованием $S_{f,298}^{\circ}$ простых оксидов по формуле:

$$S_{f,298}^{\circ}(j) = \sum n_i S_{f,298}^{\circ}(i), \quad (15)$$

где $S_{f,298}^{\circ}(i)$, n_i – стандартная энтропия и число молей i -го соединения в j -том сложном;

3) инкрементным методом Кумока (ИМК) [20], в котором вычисление ведется по формуле:

$$S_{f,298}^{\circ}(j) = \Delta S_{\text{K}} \cdot n_{\text{K}} + \Delta S_{\text{A}} \cdot n_{\text{A}}, \quad (16)$$

где n_K и n_A – число катионов и анионов, ΔS_K и ΔS_A – инкременты катионов и анионов соответственно.

Значения $\Delta_f H_{298}^\circ$, $S_{f,298}^\circ$ и $C_{P,298}^\circ$ исходных оксидов взяты нами из [21, 22].

Результаты и обсуждение

Результаты определения $C_{P,298}^\circ$ гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) по формулам (8), (9) приведены в табл. 1, при этом в случае правила Неймана-Коппа учтены два варианта: расчет с использованием данных по теплоемкости оксидов CaO , GeO_2 , R_2O_3 [21, 22] согласно реакции (1) (НК₁) или оксидов и соединений $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (НК₂) (значения $C_{P,298}^\circ$ для данных веществ оценены по представленным в [23, 24] полиномам $C_P = f(T)$), Ca_2GeO_4 (НК₃), CaGeO_3 (НК₄) [25], CaGe_2O_5 (НК₅) [26]. Так как литературных данных о теплоемкости германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) не найдено, то не представляется возможным определить достоверность полученных результатов. Согласно данным других работ [27–29] трудно сказать, какой метод является более подходящим для определения значений стандартной теплоемкости, так как в зависимости от состава исследуемой оксидной системы относительное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных для разных методов различается.

На рис. 1 для примера приведены температурные зависимости теплоемкости граната $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, полученные методом групповых вкладов Мостафы и методом Неймана-Коппа с использованием полиномов для простых оксидов (НК₁) [21, 22] и промежуточных соединений $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (НК₂) [23, 24], Ca_2GeO_4 (НК₃) [30], CaGeO_3 (НК₄) [31], CaGe_2O_5 (НК₅) [26].

Из последнего рисунка следует, что температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные по аддитивному правилу по реакциям (1), (3–5), достаточно близки. Значительное отклонение дает расчет с использованием данных теплоемкости соединения $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (уравнение (2)).

На рис. 2 показано влияние температуры на теплоемкость граната $\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ для сравнения. Можно отметить, что полученные результаты подобны данным для $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Однако расчет методом Неймана-Коппа с использованием значений соединения $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ также близок к расчетам по данным $C_P = f(T)$ для других промежуточных веществ. Подобные результаты получены и для остальных соединений $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Tm} - \text{Lu}$). Вероятно, такая разница

Таблица 1. Рассчитанные величины $C_{P,298}^\circ$ (Дж/(моль·К)) германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) по различным модельным уравнениям

Table 1. Calculated values of $C_{P,298}^\circ$ (J/(mol·K)) of $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er} - \text{Lu}$) germanates obtained to various model equations

Соединение	$C_{P,298}^\circ$ (ИМК)	$C_{P,298}^\circ$ (НК ₁)	$C_{P,298}^\circ$ (НК ₂)	$C_{P,298}^\circ$ (НК ₃)	$C_{P,298}^\circ$ (НК ₄)	$C_{P,298}^\circ$ (НК ₅)	$C_{P,298}^\circ$ (ГВ)
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	399,3	384,9	378,5	372,2	386,3	390,4	386,2
$\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	409,5	390,9	397,5	426,1	392,3	396,4	413,7
$\text{Ca}_3\text{Tm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	417,9	399,2	411,4	412,7	400,5	404,6	400,7
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	416,5	397,8	408,7	406,1	399,2	403,2	397,9
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	408,7	384,2	396,3	383,0	385,6	389,6	386,8

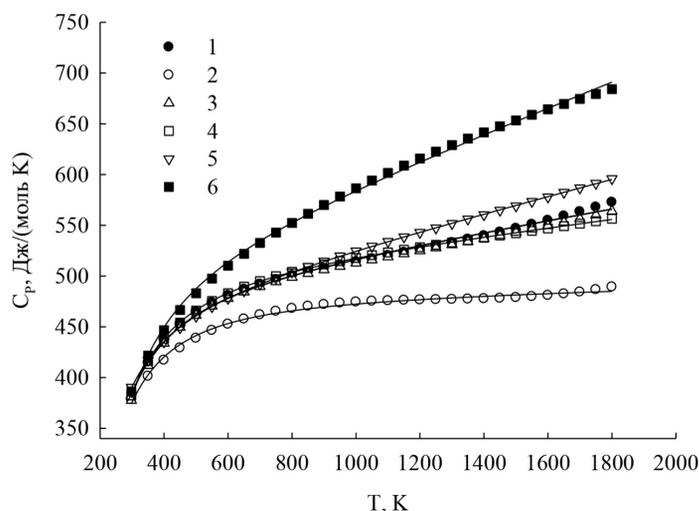


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Расчет методами НК₁(1), НК₂(2), НК₃(3), НК₄(4), НК₅(5), методом ГВ(6)

Fig. 1. Effect of temperature on the heat capacity of $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Calculation by methods NK₁(1), NK₂(2), NK₃(3), NK₄(4), NK₅(5), group contributions (6)

в значениях C_p связана со структурой германатов: $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ характеризуется пр. гр. P4₃2 [23], а $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (R = Er – Lu) – пр. гр. P4₁2₁2 [24]. Согласно [32] отличие значений теплоемкости, полученных из аддитивного правила, от экспериментальных значений отражает изменения в частотах колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами.

Согласно рис. 1 и 2 метод групповых вкладов показывает значительное отклонение от значений, полученных методом Неймана-Коппа. Авторы работы [33] на основе проделанного анализа 113 соединений заключили, что метод групповых вкладов не всегда дает надежное прогнозирование температурной зависимости теплоемкости оксидов. Это также подтверждено в работах [27–29], однако метод групповых вкладов рекомендован для использования, когда другая дополнительная информация отсутствует. В табл. 2 приведены коэффициенты полученных полиномов, описывающих влияние температуры на теплоемкость гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Результаты расчетов $\Delta_f H_{298}^\circ$ гранатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu) по уравнениям (11) и (12), а также среднее значение приведены в табл. 3. Можно видеть, что полученные величины достаточно близки, стандартное отклонение не превышает 2,4 %. Данных о точности расчета по уравнению (12) не найдено, однако в [34] рекомендуют использовать его только для оценки $\Delta_f H_{298}^\circ$.

В табл. 4 приведены полученные значения $S_{f,298}^\circ$, рассчитанные методами Герца (Г), Кумока (К) и по правилу Неймана-Коппа для оксидов (НК₁) [21, 22], оксидов и соединений Ca_2GeO_4 (НК₃), CaGeO_3 (НК₄) [25]). Можно видеть, что значения энтропии в стандартных условиях различны. Согласно [16] точность метода Герца для оксидов, проверенная с использованием 160 соединений, составляет 9,5 %. Аддитивное правило и метод Кумока на примере системы Y_2O_3 – BaO – CuO дают максимальные отклонения – 8,1 и 4,6 % от базового значения соответственно, поэтому сделано предположение, что рассчитанные с помощью инкрементов ионов значения $S_{f,298}^\circ$ ближе к истинным [17]. Сравнить значения стандартной энтропии германатов

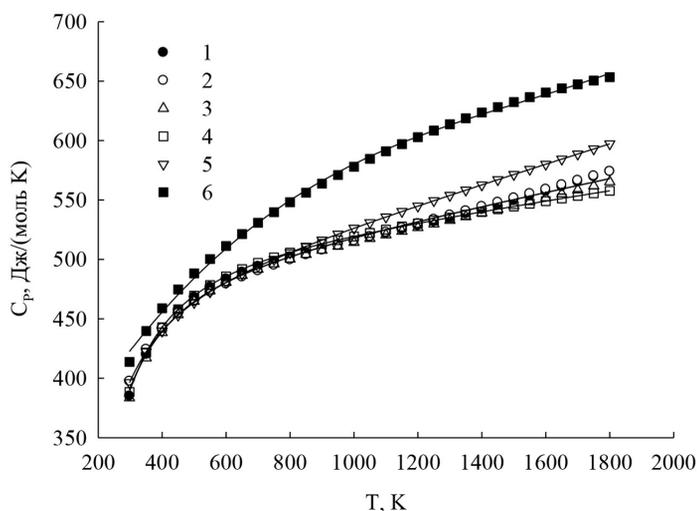


Рис. 2. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Расчет методами НК₁ (1), НК₂ (2), НК₃ (3), НК₄ (4), НК₅ (5), методом ГВ (6)

Fig. 2. Effect of temperature on the heat capacity of $\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Calculation by methods NK₁(1), NK₂(2), NK₃(3), NK₄(4), NK₅(5), group contributions (6)

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (10), полученные методом групповых вкладов Мостафы (Дж/(моль·К))

Table 2. Coefficients of the equation (10) obtained by the method Mostafa's group contributions (J/(mol·K))

Соединение	a	b, 10 ⁻³	c, 10 ⁵	d, 10 ⁻⁶
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	422,3	204,4	-83,60	-31,93
$\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	413,2	214,7	-52,80	-44,65
$\text{Ca}_3\text{Tm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	424,3	209,7	-74,00	-31,32
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	425,7	206,3	-76,72	-32,21
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	415,1	216,9	-80,20	-30,26

Таблица 3. Рассчитанные величины $\Delta_f H_{298}^\circ$ (кДж/моль) германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu) по различным модельным уравнениям

Table 3. Calculated values of $\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ/mol) of $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu) germanates obtained tovarious model equations

Соединение	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (11)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (12)	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (среднее)
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	- 5743	- 5722	- 5733
$\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	- 5739	- 5594	- 5666
$\text{Ca}_3\text{Tm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	- 5728	- 5542	- 5635
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	- 5652	- 5515	- 5584
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	- 5715	- 5593	- 5654

Таблица 4. Рассчитанные величины $S_{f,298}^{\circ}$ (Дж/(моль·К)) германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu), полученные различными методами

Table 4. Calculated values of $S_{f,298}^{\circ}$ (J/(mol·K)) of $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu) germanates obtained to various model equations

Соединение	$S_{f,298}^{\circ}(\Gamma)$	$S_{f,298}^{\circ}(\text{K})$	$S_{f,298}^{\circ}(\text{HK}_1)$	$S_{f,298}^{\circ}(\text{HK}_3)$	$S_{f,298}^{\circ}(\text{HK}_4)$
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	472,3	377,2	332,6	401,6	372,2
$\text{Ca}_3\text{Er}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	502,3	431,8	386,6	455,5	426,2
$\text{Ca}_3\text{Tm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	499,3	424,8	373,1	442,1	412,7
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	501,5	421,6	366,5	435,5	406,1
$\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	508,2	388,6	343,4	412,4	383,0

$\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Y, Er – Lu) не представляется возможным, в связи с отсутствием таких величин в литературных источниках.

По полученным значениям термодинамических функций провели оценку изменения энергии Гиббса реакций (1), (2), (4), (5) в зависимости от температуры, которые показаны на рис. 3 на примере $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (б). Температурный интервал определялся методами твердофазного синтеза, который чаще всего проводят в диапазоне от 1473 до 1773 К.

Согласно приведенным данным для уравнений (1, 4) энергия Гиббса мало увеличивается с ростом температуры от 298 до 1800 К, однако в отличие от реакции (1) реакция (4) становится термодинамически возможной только при 1200 К для $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и при 1700 К для $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Это указывает на возможность осуществления реакции через образование промежуточного соединения Ca_2GeO_4 только при высоких температурах, что требует специального оборудования и больших энергозатрат.

Для уравнений (2) и (5) значения $\Delta_r G^{\circ}$ изменяются достаточно сильно, но реакция (2) становится термодинамически возможной только при 700 К, что является вполне ожидаемым, так как участие карбоната кальция требует дополнительных затрат энергии на его диссоциацию.

Обращает внимание реакция (5), протекающая через образование CaGeO_3 , которое возможно уже при комнатной температуре. Подобные результаты получены и для остальных германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (R = Er, Tm, Yb). Исходя из этих результатов можно предположить, что для синтеза германатов предпочтительными являются реакции (1) и (5)

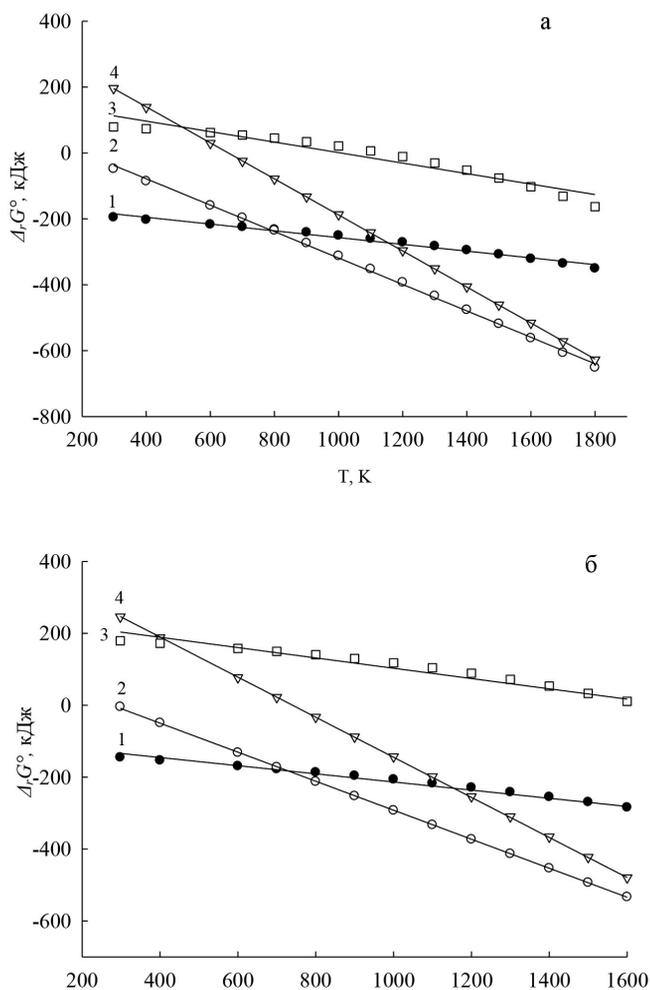


Рис. 3. Зависимость $\Delta_r G^\circ$ реакций (уравнения 1 (1), 2 (2), 4 (3), 5 (4)) от температуры: а – $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; б – $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Fig. 3. The temperature dependence of $\Delta_r G^\circ$ of synthesis reactions of garnet (equations 1 (1), 2 (2), 4 (3), 5 (4)): а – $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$; б – $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Список литературы / References

1. Piccinellia F., Lausib A., Bettinellia M. Structural investigation of the new $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Dy) compounds and luminescence spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped with the Eu^{3+} ion. *J. Sol. State Chem.* 2013. 205. 190–196.
2. Lee J., Ohba N., Asahi R. Design Rules for High Oxygen-Ion Conductivity in Garnet-Type Oxides. *Chem. Mater.* 2020. 32. 1358–1370.
3. Tang Y., Zhang Z., Li J. [et al.]. $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}$): Two Novel Microwave Dielectric Ceramics with Contrasting τ_f and $Q \times f$. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. 4. 1–20.
4. Baklanova Ya.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G. [et al.]. Sensitized IR luminescence in $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Nd^{3+} , Ho^{3+} under 808 nm laser excitation. *Ceram. Int.* 2018. 44. 6959–6967.
5. Cui J. Zheng Y., Wang Zh. [et al.]. Improving the luminescence thermal stability of $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Cr^{3+} based on cation substitution and its application in NIR LEDs. *Mater. Adv.* 2022. 3. 2772–2778.

6. Cui J., Li P., Cao L. [et al.]. Achievement of broadband near-infrared phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ via energy transfer for food analysis. *J. Lumin.* 2021. 237. 118170.
7. Fan X., Xu X., Yu X. [et al.]. Wide band long persistent luminescence of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ phosphor with synergistic effect of different traps. *Mater. Res. Bull.* 99. 398–402.
8. Sawada K., Nakamura T., Adachi S. Synthesis and properties of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ garnet phosphor. *Ceram. Int.* 2017.43(16). 14225–14232.
9. Ueda J., Tanabe S. Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure. *Optical Mater.* 2019. 10(1). 100018.
10. Pasinski D., Sokolnicki J. Luminescence study of Eu^{3+} -doped garnet phosphors: Relating structure to emission. *J. Alloys Compd.* 2017. 695. 1160–1165.
11. Ji Ch., Huang Zh., Tian X. [et al.]. $\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ biactivated $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.04\text{Sm}^{3+}:\text{Pr}^{3+}$ red phosphor with high thermal stability for low correlated temperature WLED. *J. Lumin.* 2021.232. 117775.
12. Luo H., Ning L., Dong Yu. [et al.]. Electronic Structure and Site Occupancy of Lanthanide-Doped $(\text{Sr}, \text{Ca})_3(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Garnets: A Spectroscopic and First-Principles Study. *J. Phys. Chem. C.* 2016. 120 (50). 28743–28752.
13. Levy D., Barbier J. Normal and inverse garnets: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. *Acta Cryst.* 1999. 55. 1611–1614.
14. Rammohan A. A. Review on Effect of Thermal Factors on Performance of High Power Light Emitting Diode (HPLED). *J. Eng. Sci. Tech. Rev.* 2016. 9. 165–176.
15. Mao N., Liu Sh., Song Zh. A broadband near-infrared phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ with garnet structure. *J. Alloys Compd.* 2021. 863. 158699.
16. Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб: Лань, 2018. 208. [Morachevskii A.G., Sladkov I.B., and Firsova E.G. Thermodynamic Calculations in Chemistry and Metallurgy. Lan.: St. Petersburg, 2018. 208. (In Russ)].
17. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. [и др.]. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230. [Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A. [et al.]. Temperature dependences of the Gibbs energy of some inorganic inclusions. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1997. 230.]
18. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M. [et al.]. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. 35. 343–348.
19. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L. [et al.]. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. 34(12). 4577–4582.
19. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. [и др.]. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 134 с. [Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A. [et al.]. Thermochemical Properties of Inorganic Compounds: Some General Trends and Computational Approaches, Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2001. 134]
20. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. [и др.]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 т. М.: Наука, 1979–1982. 2–4. [Gurvich L.V., Veyts I.V.,

Medvedev V.A. [et al.]. Thermodynamic Properties of Individual Substances: Reference book in 4 volumes. M.: Nauka, 1979. 2–4]

21. Konings R.J.M., Beneš O., Kovacs A. The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2014. 43. 1. 013101–1.

22. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. [et al.] Synthesis and High-Temperature Heat Capacity of $Y_2Ge_2O_7$. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. 63(3). 361–363.

23. Denisova L.T., Kargin Yu.F., Belousova N. V. [et al.]. Heat Capacity of the $R_2Ge_2O_7$ (R = Pr–Lu, Y) Rare-Earth Germanates. *Inorg. Mater.* 2019. 55(9). 952–958.

24. Shtenberg M.V., Bychinskii V.A., Koroleva O.N. [et al.]. Calculation of the formation enthalpies, standard entropies, and standard heat capacities of alkali and alkaline-earth germanates. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2017. 62. 1464–1468.

25. Malcherek T., Bosenick A. Structure and phase transition of $CaGe_2O_5$ revisited. *Phys. Chem. Minerals*. 2004. 31. 224–231.

26. Denisova L.T.; Molokeev M.S.; Kargin, Yu.F. [et al.]. Synthesis, Crystal Structure, and Thermodynamic Properties of $CuSm_2Ge_2O_8$. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2021. 66 (12). 1817–1821.

27. Denisova L.T., Molokeev M. S., Ryabov V. V. [et al.]. Crystal Structure and Thermodynamic Properties of Titanate $ErGaTi_2O_7$. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2021. 66 (4). 532–537.

28. Denisova L.T., Irtyugo L.A., Kargin Yu.F. [et al.]. Synthesis and High-Temperature Thermodynamic Properties of $InFeGe_2O_7$ and $GdFeGe_2O_7$. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2020. 65(7). 955–959.

29. Fiquet G., Gillet Ph., Richet P. Anharmonicity and high-temperature heat capacity of crystals: the examples of Ca_2GeO_4 , Mg_2GeO_4 and $CaMgGeO_4$ olivines. *Phys. Chem. Minerals*. 1992. 18. 469–479.

30. Liu X., Wangl Y., Liebermann R. C. [et al.]. Phase Transition in $CaGeO_3$ Perovskite: Evidence from X-ray Powder Diffraction, Thermal Expansion and Heat Capacity. *Phys. Chem. Minerals*. 1991. 18. 224–230.

31. Denisova L.T., Izotov A.D., Chumilina L.G. [et al.]. Heat capacity and thermodynamic properties of bismuth orthovanadate in the temperature range 356–980 K. *Dok. Phys. Chem.* 2016. 467(1). 41–43.

32. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of heat capacities of solid binary oxides from group contribution method. *Ceram. Silikaty*. 2002. 46(1). 29–32.

33. Тикина И.В., Барбин Н.М., Терентьев Д.И. [и др.]. Термодинамические свойства сложных оксидов, содержащих Pb и Bi. *Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы*. 2017. 4. 114–115. [Tikina I. V., Barbin N. M., Terentiev D. I. [et al.]. Thermodynamic properties of complex oxides containing Pb and Bi. *Phase transitions, interphases and nanotechnology*. 2017. 4. 114–115.]