

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМАНАТОВ $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 320–1050 К

© 2024 г. Л. Т. Денисова^{а,*}, Д. В. Белокопытова^а, Ю. Ф. Каргин^б, Г. В. Васильев^а, Н. В. Белоусова^а, В. М. Денисов^а

^аСибирский федеральный университет,
пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

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

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

После доработки 24.04.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Из оксидов CaO , Yb_2O_3 (Lu_2O_3) и GeO_2 обжигом на воздухе при температурах 1223–1423 К проведен твердофазный синтез $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Кристаллическая структура полученных германатов определена методом рентгеновской дифракции. Высокотемпературная теплоемкость в интервале температур 320–1050 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что полученные данные по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли:

$$C_p(\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = (416.4 \pm 0.40) + (72.67 \pm 2.30) \times 10^{-3} T - (50.13 \pm 0.19) \times 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = (450.0 \pm 1.75) + (15.46 \pm 1.90) \times 10^{-3} T - (78.67 \pm 1.60) \times 10^5 T^{-2}.$$

По этим результатам рассчитаны основные термодинамические свойства оксидных соединений.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24090079, EDN: JSUGAX

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения на основе GeO_2 длительное время привлекают внимание исследователей [1–5]. Это связано с широкими возможностями их практического применения. При этом исследуются как известные соединения, так и полученные недавно. К последним можно отнести соединения с общей формулой $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (R – редкоземельные элементы) [6–10]. Поскольку они перспективны для применения в качестве материалов для лазеров и люминофоров, основное внимание исследователей было уделено изучению их кристаллической структуры и оптических свойств. Практически полностью отсутствуют сведения по теплофизическим свойствам этих соединений, тогда как использование таких материалов на практике предполагает знание их поведения в условиях эксплуатации при различных температурах. К подобным материалам относятся

соединения $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Диаграммы состояния систем $\text{CaO}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{CaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построены, а имеющиеся данные относятся к граничащим бинарным системам. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий необходимы надежные результаты по термодинамическим свойствам всех образующихся соединений. К настоящему времени данные о высокотемпературной теплоемкости соединений $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеются только для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [11], $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [12]. Для $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ получены данные только по коэффициентам уравнения Майера–Келли [13].

Цель настоящей работы – синтез, исследование высокотемпературной теплоемкости (320–1050 К) и расчет по экспериментальным данным термодинамических свойств германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ получали по стандартной керамической методике. Исходные оксиды CaO (ос. ч.), Yb_2O_3 (99.99%), Lu_2O_3 (99.98%) и GeO_2 (99.999%) предварительно прокаливали на воздухе при 773 К. Стехиометрическую смесь CaO , Yb_2O_3 и GeO_2 перетирали в агатовой ступке. Затем на гидравлическом прессе при давлении ~ 150 МПа формировали таблетки диаметром 20 мм и толщиной ~ 3 мм, которые обжигали на воздухе в тиглях из оксида бериллия. Поскольку температура плавления $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ неизвестна, температуру обжига подбирали экспериментально. При этом принимали во внимание инконгруэнтный характер плавления $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в области 1503–1523 К [14]. Обжиг вели при температурах 1223 (10 ч) и 1373 К (10 + 15 ч). После каждого цикла таблетки перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава осуществляли с помощью дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC-1 (CuK_α -излучение, $2\theta = 8^\circ\text{--}120^\circ$, шаг 0.014°). Уточнение Ритвельда проводили в программе TOPAS 4.2 [15]. Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах содержится 30.74% основной фазы, а также $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, Yb_2GeO_5 и $\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$. После этого состав был откорректирован до стехиометрического добавлением CaO и GeO_2 . После обжига при 1423 К (10 + 10 ч) содержание основной фазы увеличилось до 78.97% (основная примесь $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$). Дальнейший обжиг при этой температуре (4 раза по 10 ч) позволил увеличить содержание $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ до 96.66%. Дополнительный обжиг (3 раза по 10 ч) привел к содержанию основной фазы 98.51%. Добавление CaO и GeO_2 до стехиометрического состава и термообработка при 1373 (15 ч) и 1423 К (10 ч) с перетираниями и прессованием через каждые 5 ч позволили получить однофазные образцы $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

В то же время однофазный германат $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ по описанной выше технологии получить не удалось. Поэтому для его синтеза использовали другой метод. Предварительно прокаленные исходные оксиды гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице РМ 100 (Retsch, Германия; стаканы и мелящие шары из ZrO_2) в этаноле. После механоактивации в течение 6 ч при 250 об/мин образцы сушили и прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе при 1223 К в течение 10 ч. Затем гомогенизацию

в шаровой мельнице повторяли при тех же условиях с последующим обжигом при 1373 (20 ч) и 1403 К (10 ч). Содержание основной фазы после этого составляло 83.06% (основная примесь $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$). После добавления CaO и GeO_2 до стехиометрического состава образцы подвергали термической обработке при 1373 К в течение 10 ч (содержание целевого продукта увеличилось до 85.74%). Эту операцию снова повторяли с обжигом при 1423 К (20 ч). В результате получены однофазные образцы $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных германатов при комнатной температуре.

Параметры элементарных ячеек синтезированных германатов в сравнении с данными работы [16] приведены в табл. 1 и на рис. 2. Из рис. 2

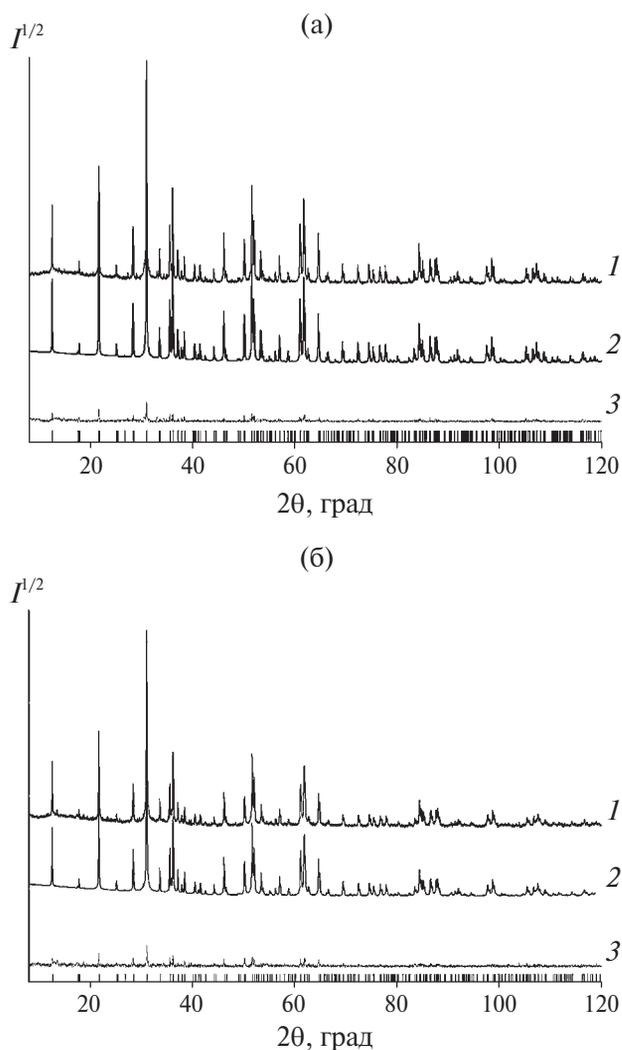


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б) после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Параметры	$\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$		$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	
	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$
Пр. гр.				
$a, \text{Å}$	9.93093(6)	9.92787(7)	9.91164(5)	9.9123(3)
$c, \text{Å}$	5.04018(4)	5.03951(4)	5.03201(4)	5.0293(3)
$V, \text{Å}^3$	497.079	496.707	494.348	494.147
Источник	Настоящая работа	[16]	Настоящая работа	[16]

видно, что с уменьшением радиуса ионов РЗМ ($r_{R^{3+}}$) значения параметров (a, c и V) элементарной ячейки германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ закономерно снижаются. Эти данные хорошо описываются линейными уравнениями:

$$a = (7.8668 \pm 0.0379) + (2.0943 \pm 0.0374) \times r_{R^{3+}}, \quad (1)$$

$$c = (4.1157 \pm 0.0284) - (0.9386 \pm 0.0279) \times r_{R^{3+}}, \quad (2)$$

$$V = (194.89 \pm 4.7799) - (306.6471 \pm 4.7067) \times r_{R^{3+}}. \quad (3)$$

Полученные нами параметры элементарной ячейки $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ достаточно хорошо согласуются с результатами [16]. Значения радиусов редкоземельных ионов взяты из работы [17].

Теплоемкость германатов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии по стандартной методике на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия). Подробная методика экспериментов описана нами ранее [18]. Измерения проводили на воздухе в динамическом режиме, скорость нагревания составляла 20 град/мин. Ошибка измерения теплоемкости не превышала 2%. Полученные экспериментальные данные аппроксимировали с помощью лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot (Systat Software Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами данные по высокотемпературной теплоемкости $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ показаны на рис. 3. Значения теплоемкости плавно увеличиваются с ростом температуры от 320 до 1050 К, а на зависимостях $C_p = f(T)$ нет разных экстремумов. Это дает основание считать, что у данных германатов в указанной области температур нет полиморфных превращений. Экспериментальные результаты по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли [19]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (4)$$

которое для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ имеет соответственно следующий вид:

$$C_p = (416.4 \pm 2.1) + (72.67 \pm 2.30) \times 10^{-3} T - (50.13 \pm 0.19) \times 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$

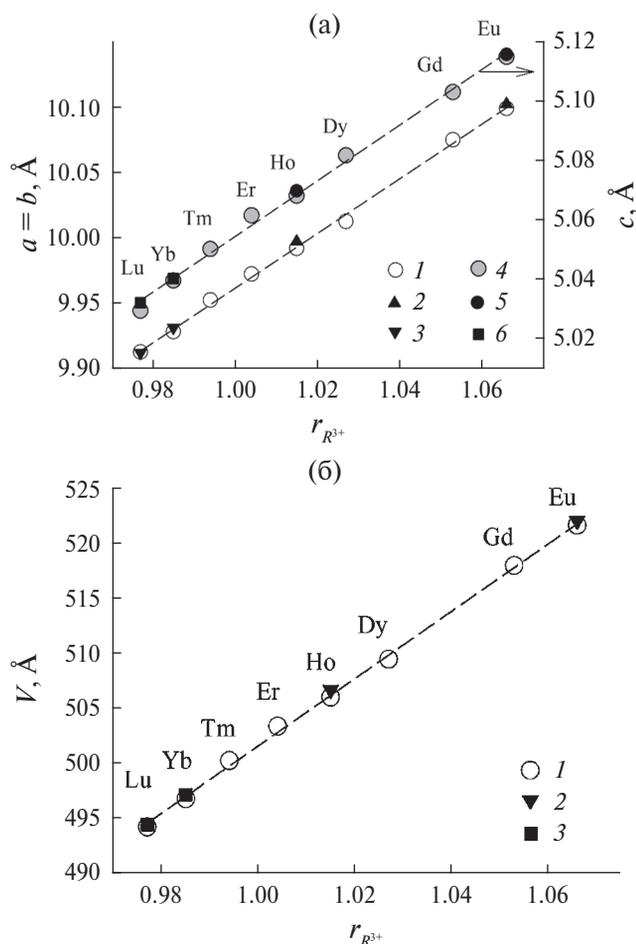


Рис. 2. Зависимости параметров a, c и V элементарной ячейки германатов $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ($R = \text{Eu} - \text{Lu}$) от ионного радиуса ионов РЗМ ($r_{R^{3+}}$): 1, 4 – [16]; 2, 5 – [12]; 3, 6 – настоящая работа (а); 1 – [16], 2 – [12], 3 – настоящая работа (б)

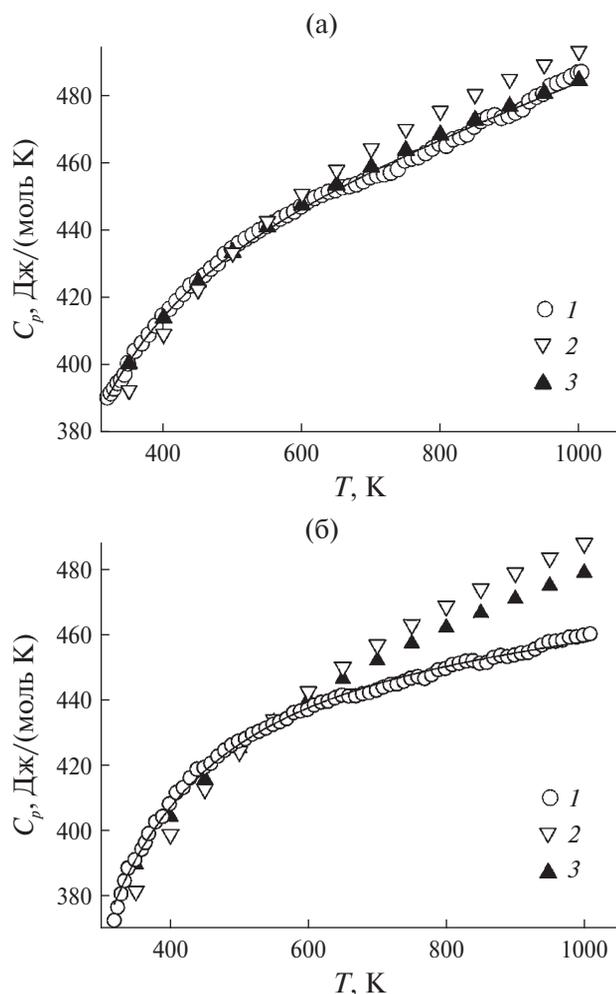


Рис. 3. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (а) и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б): 1 – эксперимент, 2 – расчет по уравнению (7), 3 – расчет по уравнению (8), сплошная линия – аппроксимирующая кривая

$$C_p = (450.00 \pm 1.75) + (15.46 \pm 1.90) \times 10^{-3} T - (78.67 \pm 1.) \times 10^5 T^{-2}. \quad (6)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (5) и (6) равны 0.9981 и 0.9980, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых составляют 1.73 и 1.43% соответственно.

Поскольку другие данные по теплоемкости германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ отсутствуют, сравнение полученных нами зависимостей $C_p = f(T)$ проводили с рассчитанными по методу Неймана–Коппа (НК) [20, 21]. Расчет НК выполняли по следующим уравнениям:

$$C_p(\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = C_p(\text{CaO}) + C_p(\text{R}_2\text{O}_3) + 4C_p(\text{GeO}_2), \quad (7)$$

$$C_p(\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = C_p(\text{CaO}) + C_p(\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) + 2C_p(\text{GeO}_2). \quad (8)$$

При этом исходили из того, что суммирование свойств более крупных “псевдокомпонентов” дает лучшее согласие с экспериментом [20, 22]. Для расчета C_p сложных оксидных соединений использовали следующие данные по температурной зависимости теплоемкости CaO [23], $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{Lu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [24] и GeO_2 [25]. Полученные результаты показаны на рис. 3 (кривые 2 и 3). Можно отметить, что для германата $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений теплоемкости во всем исследованном интервале температур. В то же время для $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ такое совпадение наблюдается только до 600 К. Можно отметить, что расчет C_p по реакции (8) (НК₂) дает лучшее согласие с экспериментом по сравнению с расчетом по реакции (7) (НК₁).

Для расчета $C_p = f(T)$ используются и другие методы: 1) Эрдоса и Черны [26, 27], 2) Кубашевского [27, 28], 3) групповых вкладов [29]. В первом случае нужны значения теплоемкости вещества-эталоны, которые в литературе довольно часто отсутствуют. Во втором методе используется уравнение (4), параметры a , b и c которого рассчитываются при известных значениях $C_{p,298}$ и $T_{\text{пл}}$. Для германатов $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ сведения о температуре плавления отсутствуют. Достоинством метода групповых вкладов является отсутствие необходимости использования дополнительных сведений о свойствах анализируемых соединений. В его основе лежит уравнение:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (9)$$

параметры a , b , c , d которого в работе [29] приведены в виде таблиц. Расчет $C_p = f(T)$ по уравнению (9) показал (на рис. 3 эти данные не приведены), что только при низких температурах рассчитанные значения C_p близки к экспериментальным результатам. Затем по мере роста температуры наблюдается все большее их различие. Подобное явление было отмечено как самими авторами метода [29], так и в проведенном анализе использования метода групповых вкладов для прогнозирования температурной зависимости теплоемкости различных оксидных соединений [30].

Таблица 2. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости при 298 К с рассчитанными по модельным представлениям для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (Дж/(моль К))

Соединение	Эксперимент	НК ₁	НК ₂	ИМК
$\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	381.38	365.58 (−5.45)	378.72 (−0.70)	384.90 (0.92)
$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	366.00	351.95 (−3.84)	366.32 (0.09)	377.10 (3.03)

Примечание. В скобках указано отклонение, %.

Значения $C_{p,298}$, найденные по уравнениям (5) и (6), можно сравнить с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям: НК₁, НК₂ и инкрементным методом Кумока (ИМК) [31]. Эти результаты приведены в табл. 2. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дают НК₂ и ИМК.

На основании полученных данных по теплоемкости в изученном температурном интервале (уравнения (5) и (6)) рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Эти результаты приведены в табл. 3. Более низкие значения теплоемкости $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ по сравнению с таковыми для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ могут быть

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
$\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	390.6	—	—	—
350	400.9	11.88	35.47	1.54
400	414.2	32.27	89.92	9.24
450	424.5	53.25	139.3	21.00
500	432.8	74.69	184.5	35.11
550	439.9	96.51	226.1	50.61
600	446.2	118.7	264.6	66.86
650	451.8	141.1	300.6	83.47
700	457.1	163.8	334.3	100.2
750	462.0	186.8	366.0	116.9
800	466.6	210.0	395.9	133.4
850	471.1	233.5	424.3	149.7
900	475.4	257.1	451.4	165.7
950	479.6	281.0	477.2	181.4
1000	483.7	305.1	501.9	196.8
1050	487.7	329.4	525.6	211.9
$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
320	378.1	—	—	—
350	391.2	11.55	34.48	1.49
400	407.0	31.53	87.82	9.00
450	418.1	52.17	136.4	20.50
500	426.3	73.29	180.9	34.35
550	432.5	94.76	221.9	49.56
600	437.4	116.5	259.7	65.52
650	441.4	138.5	294.9	81.82
700	444.8	160.6	327.7	98.23
750	447.6	183.0	358.5	114.5
800	450.1	205.4	387.5	130.7
850	452.2	228.0	414.8	146.6
900	454.2	250.6	440.7	162.3
950	456.0	273.4	465.3	177.6
1000	457.6	296.2	488.8	192.5
1050	459.1	319.1	511.1	207.2

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

обусловлены, по-видимому, следующим. Теплоемкость Lu_2O_3 при 298 К на 13.4% меньше, чем Yb_2O_3 [20]. Кроме того, температурная зависимость Lu_2O_3 идет ниже, чем Yb_2O_3 [32]. Поэтому вклад в общую теплоемкость будет меньше. Авторы [33] связывают меньшее значение теплоемкости $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по сравнению с $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ с лантаноидным сжатием.

В литературе отсутствуют сведения о значениях стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования соединений $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, поэтому мы их рассчитали методом групповых вкладов [34]. Они составили -4662.7 ± 46.6 , -4312.0 ± 64.6 кДж/моль и -4741.7 ± 46.6 , -4382.4 ± 64.5 кДж/моль соответственно для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германаты $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ получены твердофазным обжигом на воздухе стехиометрических смесей исходных оксидов. В интервале температур 320–1050 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость поликристаллических образцов синтезированных германатов. Установлено, что экспериментальные результаты по теплоемкости хорошо описываются уравнением Майера–Келли. По этим данным рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере науки ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет” (проект № FSRZ-2020-0013).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. и др. Германий, его соединения и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 599 с.
2. Piccinelli P., Lausi A., Bettinelli M. // J. Solid State Chem. 2013. V. 205. P. 190. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
3. Baklanova Y.V., Enyashin A.N., Maksimova L.G. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 6959. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.128>
4. Cui J., Li P., Cao L. et al. // J. Lumin. 2021. V. 237. P. 118170. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.11.118170>
5. He Y., Wei X., Wu Y. et al. // J. Solid State Chem. 2023. V. 322. P. 123980. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123980>
6. Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. и др. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 9. С. 1635.
7. Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Maksimova L.G. et al. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2508-6>
8. Leonidov I.I., Petrov V.P., Chernyshev V.A. et al. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 8090. <https://doi.org/10.1021/jp410492a>
9. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.007>
10. Tatarina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. et al. // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. V. 30. P. 401. <https://doi.org/10.1524/zksu.2009.0059>
11. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030>
12. Галиахметова Н.А., Денисова Л.Т., Васильев Г.В. и др. // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. № 10. С. 1821. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.56332.102>
13. Васильев Г.В., Коваленко К.Р., Денисова Л.Т. // Сб. тез. докл. X Всерос. конф. Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов. СПб.: ЛЕМА, 2023. С. 154.
14. Yamana H., Tanimura R., Yamada T. et al. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
16. Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1186. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.027>
17. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
18. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
19. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
20. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
21. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>

22. Успенская И.А., Иванов А.С., Константинова Н.М., Куценко И.Б. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1302.
https://doi.org/10.31857/S0044453722090291
23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
24. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1007.
https://doi.org/10.1134/S0002337X19090021
25. Осина Е.Л. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 223.
https://doi.org/10.7868/S0040364417020120
26. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
27. Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
28. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термодинамика. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
29. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343.
https://doi.org/10.1021/ie9501485
30. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. // Ceram. Silik. 2002. V. 46. P. 29.
31. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
32. Zinkevich M. // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 597.
https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002
33. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov N.V. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125
34. Mostafa A.T.G.M., Eakman J.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.

SYNTHESIS AND STUDY THERMODYNAMIC PROPERTIES OF GERMANATES $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ AND $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ THE RANGE 320–1000 K

L. T. Denisova^{a,*}, D. V. Belokopytova^a, Yu. F. Kargin^b,
G. V. Vasil'ev^a, N. V. Belousova^a, V. M. Denisov^a

^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^bSiberian Branch, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia c Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Solid-phase synthesis of $\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ was carried out from the initial oxides of CaO, Yb_2O_3 (Lu_2O_3) and GeO_2 by firing in air at temperatures of 1223–1423 K. The crystal structure of the synthesized germanates was determined by X-ray diffraction. The high-temperature heat capacity in the temperature range of 320–1050 K was measured by differential scanning calorimetry. It has been established that the obtained data on heat capacity are well described by the Mayr-Kelly equation:

$$C_p(\text{CaYb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = (416.4 \pm 0.40) + (72.67 \pm 2.30) \times 10^{-3} T - (50.13 \pm 0.19) \times 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}) = (450.0 \pm 1.75) + (15.46 \pm 1.90) \times 10^{-3} T - (78.67 \pm 1.60) \times 10^5 T^{-2}.$$

Based on these results, the main thermodynamic properties of oxide compounds were calculated.

Keywords: solid-phase synthesis, rare-earth germanates, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties