

УДК 536.63

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГЕРМАНАТА $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$

© 2023 г. Л. Т. Денисова¹*, Е. О. Голубева¹, Ю. Ф. Каргин², Г. В. Васильев¹, В. М. Денисов¹¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 66004 Россия²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 29.04.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Твердофазным синтезом из стехиометрических смесей исходных Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и GeO_2 последовательным обжигом на воздухе в интервале температур 773–1073 К получен тетрагерманат лития-натрия $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. С использованием рентгеновской дифракции уточнены параметры его элементарной ячейки ($a = 4.68007(3)$, $b = 9.3220(8)$, $c = 15.900(2)$ Å, $V = 694.113$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. *Rcca*). Высокотемпературная теплоемкость измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 320–1050 К. По экспериментальным значениям температурной зависимости теплоемкости $C_p = f(T)$ рассчитаны основные термодинамические функции $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$.

Ключевые слова: тетрагерманат лития-натрия, твердофазный синтез, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X23070023, EDN: PUMKFN

ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени наблюдается устойчивый интерес к сложным оксидным соединениям на основе германия, в частности к литий-содержащим германатам $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$. В работе [1] предложена кристаллохимическая классификация 11 соединений семейства Li-германатов, рассмотрены структурные характеристики каркасных Li-Na-германатов. При комнатной температуре кристаллы $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ имеют орторомбическую структуру, принадлежащую пр. гр. *Rcca*, а низкотемпературная фаза относится к пр. гр. *Rca2*, [2]. Для этих кристаллов измерены сегнетоэлектрические свойства [3], электропроводность в области 300–800 К [4, 5]. Достаточно активно исследуется фотолюминесценция этих германатов, активированных марганцем [6–8] и хромом [9]. Измерение низкотемпературной теплоемкости $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ показало наличие фазового перехода, температура которого у разных авторов несколько различается [3, 10, 11]. Если наличие этого германата подтверждено разными авторами, то в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ соединение $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в ряде работ не получено, а $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ является метастабильным [12]. В то же время подобные соединения $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$), активированные Mn^{4+} , получены и исследованы [13]. Для уточнения фазовых равновесий в таких системах методами термодина-

мического моделирования необходимы надежные сведения о термодинамических свойствах сосуществующих фаз. Имеющиеся данные по термодинамическим свойствам фаз систем $\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-\text{GeO}_2$ относятся, как правило, к расплавам и очень высоким температурам (см., например, [14]).

Цель настоящей работы – синтез $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, уточнение его кристаллической структуры, а также измерение высокотемпературной теплоемкости (320–1050 К) и расчет по этим данным термодинамических функций полученного германата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ получен твердофазным синтезом из стехиометрических смесей исходных предварительно высушенных реагентов: Li_2CO_3 “х.ч.”, Na_2CO_3 “х.ч.” и GeO_2 “ос.ч.”. Обжиг спрессованных в форме таблеток исходных смесей без связующего проводили в тиглях с крышкой на воздухе при температурах 773 К (5 ч), 873, 973 и 1073 К (по 10 ч). Нагревание до заданной температуры проводили со скоростью 3 К/мин, а охлаждение осуществляли в режиме выключенной печи. После каждого обжига таблетки измельчали и снова прессовали. Контроль фазового состава образцов, полученных на разных стадиях обжига, проводили с использованием дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (пр. гр. $Pcca$, $Z = 4$)

Источник	Настоящая работа	[1]	[5]
$a, \text{Å}$	9.3220(8)	9.31	9.3140(8)
$b, \text{Å}$	4.68007(3)	4.68	4.6762(3)
$c, \text{Å}$	15.900(2)	15.88	15.8951(1)
$V, \text{Å}^3$	694.113		692.31

VANNEC, CuK_α -излучение, шаг сканирования 0.016° , время экспозиции на каждом шаге 2 с). Для однофазных образцов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ уточнение Ритвельда реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [15]. В табл. 1 приведены полученные нами результаты в сравнении с данными других авторов. Можно видеть, что они удовлетворительно согласуются между собой.

Высокотемпературную теплоемкость германата $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 C Jupiter, NETZSCH, Германия). Методика экспериментов аналогична описанной ранее [16, 17]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на этом же приборе, но с другим держателем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ показано на рис. 1. Видно, что с ростом температуры значения C_p увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ отсутствуют экстремумы. Последнее свидетельствует о том, что у $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ в этом интервале температур нет полиморфных превращений. Полученные экспериментальные результаты по молярной теплоемкости этого ок-

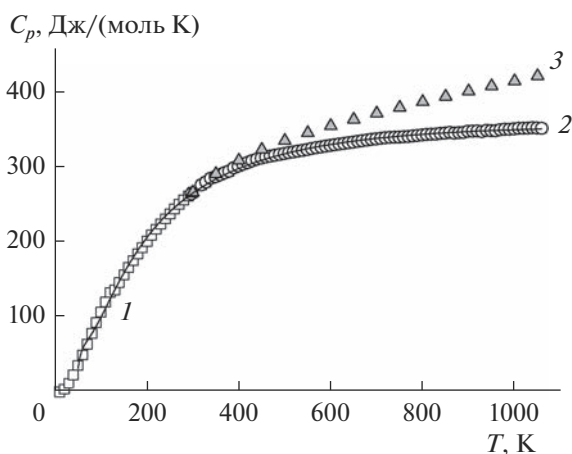


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости тетрагерманата лития-натрия: 1 — [10], 2 — наши данные, 3 — расчет по методу Кубашевского.

сидного соединения хорошо описываются классическим уравнением Майера–Келли [18]

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

которое для исследованного соединения имеет следующий вид:

$$C_p = (335.70 \pm 0.75) + (24.57 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (67.13 \pm 0.72) \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{Дж}/(\text{моль К})). \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9995, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой — 0.7%.

Сравнить полученные нами результаты по теплоемкости $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Поэтому проведен расчет температурной зависимости теплоемкости Li,Na -германата по методу, предложенному Кубашевским [19]. В этом случае коэффициенты уравнения (1) рассчитывают по следующим соотношениям:

$$c = 4.19 \times 10^5 m, \quad (3)$$

$$b = \frac{25.64m + 4.19 \times 10^5 m T_{\text{пл}}^{-2} - C_{p,298}}{T_{\text{пл}} - 298}, \quad (4)$$

$$a = C_{p,298} - 298b + 4.71m, \quad (5)$$

где m — число атомов в оксидном соединении, $T_{\text{пл}}$ — температура его плавления. Последняя величина для $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ неизвестна. Ее мы определили экспериментально с использованием данных ДТА однофазных образцов. По данным ДТА, значение $T_{\text{пл}} = 1283 \text{ К}$. Полученные результаты расчета теплоемкости с использованием соотношений (3)–(5) приведены на рис. 1. Видно, что рассчитанные значения C_p совпадают с экспериментальными величинами в области 298–350 К. Затем с ростом температуры наблюдается их различие (чем выше температура, тем оно больше).

На рис. 1 приведены также данные [10] по температурной зависимости теплоемкости $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ в низкотемпературной области (13–300 К). На рис. 1 видно, что результаты [10] и полученные нами данные по высокотемпературной теплоемкости хорошо согласуются между собой. В области 50–1050 К они могут быть описаны уравнением [20]

$$C_p = k_0 + k \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}, \quad (6)$$

Таблица 2. Рассчитанные значения $C_{p,298}$ $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (в скобках – отклонение, %)

$C_{p,298}$, Дж/(моль К)					
[10]	НК	ИМК	К	РА	ГД
267.29	269.2 (0.7)	289.8 (8.4)	291.2 (8.9)	268.2 (0.3)	228.8 (–14.5)

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(298 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$-\Delta G$, Дж/(моль К)
298	267.5	–	–	–
350	289.5	14.53	44.88	3.38
400	303.6	29.37	84.52	11.08
450	313.6	44.82	120.9	21.29
500	321.2	60.70	154.3	32.94
550	327.1	76.91	185.2	45.40
600	331.8	93.38	213.9	58.26
650	335.8	110.1	240.6	71.28
700	339.2	127.0	265.6	84.28
750	342.2	144.0	289.1	97.16
800	344.9	161.2	311.3	109.9
850	347.3	178.5	332.3	122.3
900	349.5	195.9	352.2	134.5
950	351.6	213.4	371.2	146.5
1000	353.6	231.1	389.3	158.2
1050	357.2	266.6	423.5	180.9

Примечание. $\Delta G/T^* = [H^\circ(T) - H^\circ(298 \text{ К})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(298 \text{ К})]$.

которое для анализируемого соединения имеет следующий вид:

$$C_p = (821.67 \pm 27.46) - (56.26 \pm 3.70) \ln T - (85.56 \pm 2.48) \times 10^5 T^{-1} + (5.023 \pm 0.20) \times 10^6 T^{-2} - (108.50 \pm 5.69) \times 10^6 T^{-3}. \quad (7)$$

Установлено, что уравнение (6) лучше, чем уравнение Майера–Келли (1) и другие соотношения, предложенные для описания температурной зависимости теплоемкости [21], описывает экспериментальные результаты в указанной области температур.

Теплоемкость $C_{p,298}$ $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ рассчитывали аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [22, 23]

$$C_{p,298} = n_k C_{p,k} + n_a C_{p,a}. \quad (8)$$

Инкременты катионов $C_{p,k}$ и анионов $C_{p,a}$ приведены в виде таблиц, поэтому расчет $C_{p,298}$ проводили по уравнению (8) с учетом стехиометрических коэффициентов n_k и n_a .

Кроме того, были сделаны расчеты инкрементными методами Кумока (ИМК) [24] и Кел-

лога (К) [19, 25], регрессионного анализа (РА) [26] и Глассера–Дженкинса (ГД) [27, 28] по полуэмпирическим уравнениям

$$C_{p,298} \approx kV_m + c, \quad (9)$$

$$C_{p,298} \approx k_1 \left(\frac{M}{d} \right) + c, \quad (10)$$

где V_m – мольный объем (нм^3), рассчитанный на формульную единицу оксидного соединения, M – молярная масса, d – плотность (г/см^3); k , k_1 , c – параметры уравнений (9) и (10). Было найдено, что для многих ионных соединений $k = 1322 \text{ Дж}/(\text{моль К нм}^3)$, а $c = -0.8 \text{ Дж}/(\text{моль К})$.

Проведенные расчеты теплоемкости $C_{p,298}$ Li,Na-германата указанными методами приведены в табл. 2. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дают методы РА и НК.

С использованием уравнения (2) и данных [10] для $C_{p,298}$ по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические функции $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Эти результаты представлены в табл. 3, согласно которым полученные значения теплоемкости не превышают классический предел Дюлонга–Пти $3Rm$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многokратным обжигом при 773 К (5 ч), 873, 973 и 1073 К (по 10 ч) стехиометрических смесей диоксида германия с карбонатами лития и натрия синтезирован германат $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. В интервале температур 320–1000 К измерена высокотемпературная теплоемкость Li,Na -германата и установлено, что зависимость $C_p = f(T)$ хорошо описывается классическим уравнением Майера–Келли. Показано, что лучшее согласие с экспериментом дают расчеты значений $C_{p,298}$ методами НК и РА.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” для Сибирского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iyushin G.D., Dem'yanets L.N.* Crystal Chemistry of Germanates: Characteristic Structural Features of Li,Ge -germanates // *Crystallogr. Rep.* 2000. V. 45. P. 626–632.
2. *Matveeva R.G., Iyukhin V.V.I., Belov N.V.* Crystalline Structure of Mixed Alkali Tetragermanate // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1973. V. 213. № 3. P. 584–587.
3. *Волнянский М.Д., Кудзин А.Ю.* Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ // *Физика твердого тела.* 1990. Т. 32. № 10. С. 3160–3163.
4. *Волнянский М.Д., Трубицын М.П., Бибикова О.А.* Влияние нестехиометрии состава на проводимость кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 6. С. 1060–1063.
5. *Bibikova O.A., Volnianskii M.D., Trubitsyn M.P.* Electric Conductivity of $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Cu}$ Crystals // *Вісник ХНУ. Сер. Фізика.* 2015. Вип. 23. С. 117–119.
6. *Омельченко К.С., Хмеленко О.В., Панченко Т.В., Волнянский М.Д.* Фотoluminesценция кристаллов $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, активированных марганцем // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56. № 4. С. 722–726.
7. *Li P., Tan L., Wang L., Zheng J. et al.* Synthesis, Structure, and Performance of Efficient Red Phosphor $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ and Its Application in Warm WLEDs // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 2029–2034. <https://doi.org/10.1111/jacc.14168>
8. *Morad I., Liu X., Qiu J.* Crystallization-Induced Valence State Change of $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ in $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ Glass-Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 3051–3059. <https://doi.org/10.1111/jacc.17006>
9. *Jasik A., Berkowski M., Kaczmarek S.M. et al.* Growth, Optical and EPR Properties of $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ Single Crystals Pure and Slightly Doped with Cr^{3+} // *Cent. Eur. J. Phys.* 2012. V. 10. № 2. P. 506–513. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0114-4>
10. *Morikawa K., Atake T., Wada M., Yamaguchi T.* Phase Transitions and the Heat Capacity Anomalies in Ferroelectric $\text{K}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ and $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1998. V. 67. № 6. P. 1994–1998.
11. *Cach R., Cebula I., Volnyanskii M.D.* Specific Heat Anomalies in Ferroelectrics $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_{1.1}\text{Na}_{0.9}\text{Ge}_4\text{O}_9$ // *Phys. Status Solidi, A.* 2004. V. 241. № 5. P. 998–1004. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301983>
12. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985. 284 с.*
13. *Baur F., Jüstel T.* Dependence of the Optical Properties of Mn^{4+} Activated $\text{A}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{K, Rb}$) on Temperature and Chemical Environment // *J. Lumin.* 2016. V. 177. P. 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.046>
14. *Shornicov S.I.* Thermodynamic Properties of the $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ Melts // *Experim. Geochem.* 2014. V. 2. № 1. P. 51–53.
15. *Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. – User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe. Germany. 2008.*
16. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С.* Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
17. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
18. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
19. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* *Металлургическая термодинамика.* М.: Металлургия, 1982. 392 с.
20. *Richet P., Fiquet G.* High-Temperature Heat Capacity and Premelting of Minerals in the System $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *J. Geophys. Res.* 1991. V. 96. № B1. P. 445–456.
21. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
22. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46.
23. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann-Kopp Rule for Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
24. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики.* Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.

25. *Spencer P.J.* Estimation of Thermodynamic Data for Metallurgical Applications // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 314. P. 1–21.
26. *Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н. и др.* Расчет энтальпии образования, стандартной энтропии и стандартной теплоемкости щелочных и щелочноземельных германатов // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 11. С. 1470–1475.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17110071>
27. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* Ambient Isobaric Heat Capacities, $C_{p,m}$, for Ionic Solids and Liquids: an Application of Volume-Based Thermodynamics (VBT) // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8565–8569.
<https://doi.org/10.1021/ic201093p>
28. *Glasser L., Jenkins H.D.B.* Single-Ion Heat Capacities, $C_{p(298)_{ion}}$, of Solids: with a Novel Route to Heat-Capacity Estimation of Complex Anions // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 6369–6366.
<https://doi.org/10.1021/ic300591fi>