

## Синтез, структура и теплофизические свойства оксидов системы $YVO_4$ – $BiVO_4$

© Л.Т. Денисова, Е.О. Голубева, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2019 г.

Принята к публикации 18 декабря 2019 г.

Твердофазным синтезом из исходных оксидов  $Y_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  и  $V_2O_5$  обжигом на воздухе при температуре 1173 К в течение 200 h получены твердые растворы  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  (при  $x_{Bi} = 0.95, 0.90$  и  $0.80$  образцы двухфазны). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена их высокотемпературная теплоемкость в области 350–1000 К. По этим данным рассчитаны термодинамические свойства твердых растворов.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, твердые растворы, структура, ванадаты иттрия и висмута, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

DOI: 10.21883/FTT.2020.04.49133.654

### 1. Введение

Уже длительное время исследователей и практиков привлекают внимание оксидные материалы на основе  $Bi_2O_3$ . Обусловлено это удачным сочетанием их физико-химических свойств, позволяющих использовать их в различных областях техники и медицины [1–4]. К подобным материалам относятся и соединения, образующиеся в системе  $Bi_2O_3$ – $V_2O_5$  [3–6]. Особый интерес вызывают ванадаты висмута типа  $M_xBi_{1-x}VO_4$  [4,7–9]. Так, например, замещение  $Bi$  на  $Ce$  позволяет изменять диэлектрические свойства керамики (лучшие диэлектрические свойства получены для образцов состава  $Bi_{0.75}Ce_{0.25}VO_4$  [4]). Изменение оптоэлектрических характеристик наблюдается при замещении  $Bi$  на  $Nd$  [9]. Тем не менее, свойства твердых растворов  $M_{1-x}Bi_xVO_4$  исследованы мало. В первую очередь это касается их теплофизических свойств. Данные по теплоемкости имеются только для системы  $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$  [10].

Целью настоящей работы является исследование структуры и термодинамических свойств оксидов системы  $Y_xBi_{1-x}VO_4$ .

### 2. Эксперимент

Ортованадаты  $Y_xBi_{1-x}VO_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 1.0$ ) готовили твердофазным методом из  $YVO_4$  и  $BiVO_4$ , которые получены подобно [11] и [12] соответственно. Для этого  $YVO_4$  и  $BiVO_4$ , взятые в определенных соотношениях, гомогенизировали в агатовой ступке. Затем прессовали таблетки, которые обжигали на воздухе в течение 200 h при температуре 1173 К. Для достижения полноты протекания твердофазной реакции

таблетки через каждые 20 h перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава полученных образцов осуществляли с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды,  $CuK_\alpha$ -излучение).

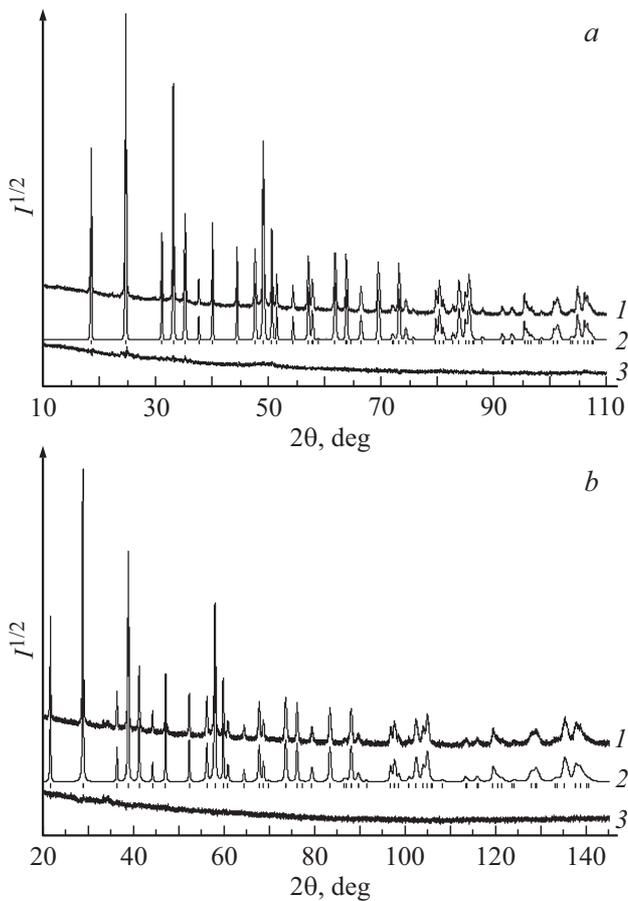
Измерения теплоемкости проводили на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов описана ранее [13,14]. Погрешность измерений теплоемкости не превышала 2%.

### 3. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы полученных однофазных твердых растворов  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  показаны на рис. 1. Параметры решеток полученных твердых растворов определены подобно в [10,11]. Полученные значения приведены в табл. 1. Сопоставить эти результаты с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Образцы со значением  $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$  были двухфазные. Полученные

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$

Параметры	$Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$	$Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$
Простр. группа	$I4_1/amd$	$I4_1/amd$
$a, \text{Å}$	7.2262(1)	7.1892(2)
$c, \text{Å}$	6.3898(1)	6.3543(2)
$V, \text{Å}^3$	333.66(1)	328.42(2)
$Z$	4	4
$d, \text{g/cm}^3$	5.29	4.91



**Рис. 1.** Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  (a) и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  (b) после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

нами данные о структуре этих фаз при комнатной температуре приведены в табл. 2.

На основании полученных результатов, по-видимому, можно полагать, что растворимость  $YVO_4$  в  $BiVO_4$  менее 5 mol.%.

На рис. 2 показано влияние состава системы  $YVO_4-BiVO_4$  на параметры элементарной ячейки. При этом принимали во внимание, что если ячейки не кубические, то в законе Вегарда фигурируют межатомные расстояния [15]. Кроме наших результатов здесь же для системы  $YVO_4-BiVO_4$  приведены и данные авторов [16] (отметим, что для твердых растворов  $Y_{0.5}Bi_{0.5}VO_4$  в [17] получены близкие значения параметров элементарной ячейки).

При построении графиков, приведенных на рис. 2, учитывали, что  $BiVO_4$  может иметь в зависимости от условий получения различные структуры с пространственными группами  $Pnca$ ,  $I112/b$ ,  $I4_1/amd$  и  $I4_1/a$  [18,19]. Поскольку  $YVO_4$  и твердые растворы  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  имели пространственную группу  $I4_1/amd$ , то для  $BiVO_4$  на рис. 2 приведены данные [18] для

этой же пространственной группы. Из рис. 2 видно, что значения  $a$ ,  $c$ ,  $V$  и  $d$  в зависимости от состава  $x$  изменяются линейно. Полученные данные могут быть описаны линейными уравнениями

$$a(\text{Å}) = (7.1136 \pm 0.0031) + (0.0019 \pm 0.0006)x, \quad (1)$$

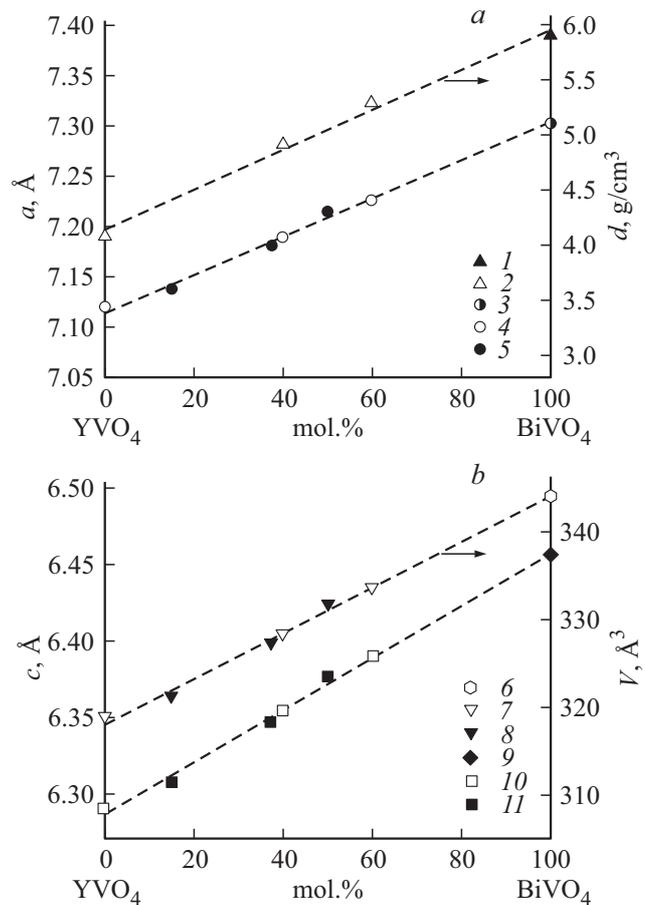
$$c(\text{Å}) = (6.2861 \pm 0.0025) + (0.0017 \pm 0.0001)x, \quad (2)$$

$$V(\text{Å}^3) = (318.15 \pm 0.39) + (0.25 \pm 0.008)x, \quad (3)$$

$$d(\text{g/cm}^3) = (4.141 \pm 0.064) + (0.0181 \pm 0.001)x. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4)  $x$  — mol.%  $BiVO_4$ . Коэффициенты корреляции для этих уравнений равны соответственно 0.9975, 0.9982, 0.9979 и 0.9967.

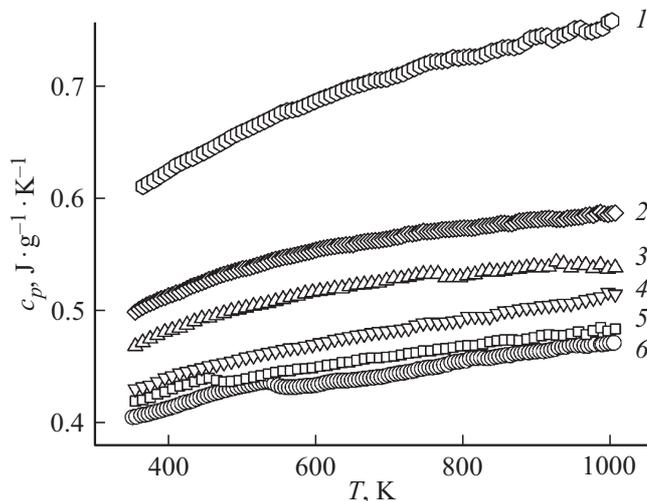
В то же время синтезированный нами  $BiVO_4$  имел моноклинную структуру (пр. гр.  $I2/b$ ,  $a = 5.1970(1)$  Å,  $b = 5.0925(1)$  Å,  $c = 11.7032(2)$  Å,  $\gamma = 90.392(1)^\circ$ ,  $V = 309.73(1)$  Å<sup>3</sup>), что хорошо согласуется с данными [6,19–22]. На зависимости  $c_p = f(T)$  отмечено наличие экстремума с максимумом при  $T_{\max} = 532$  К [14]. По имеющимся данным [18–20,23], в этой области происходит фазовый переход низкотемпературной моноклинной модификации  $BiVO_4$



**Рис. 2.** Связь состава оксидов системы  $YVO_4-BiVO_4$  с параметрами элементарной ячейки: 1, 3, 6, 9 — данные [18], 2, 4, 7, 10 — наши данные, 5, 8, 11 — данные [16].

**Таблица 2.** Параметры структуры оксидов системы  $Y_xBi_{1-x}VO_4$  с низкими значениями  $x$ 

Исходный состав	Фазы (mol.%)
$Y_{0.05}Bi_{0.95}VO_4$	96 $BiVO_4$ ( $a = 5.1791(1) \text{ \AA}$ , $b = 5.0946(1) \text{ \AA}$ , $c = 11.6714(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90.296(2)^\circ$ , $V = 307.95(1) \text{ \AA}^3$ , пр. гр. $I2/b$ , $Z = 4$ ) 4 $Y_xBi_{1-x}VO_4$ ( $a = b = 7.2618(3) \text{ \AA}$ , $c = 6.4205(2) \text{ \AA}$ , $V = 338.58(3) \text{ \AA}^3$ , пр. гр. $I4_1/amd$ , $Z = 4$ )
$Y_{0.1}Bi_{0.9}VO_4$	68 $BiVO_4$ ( $a = 5.1792(2) \text{ \AA}$ , $b = 5.0947(1) \text{ \AA}$ , $c = 11.6718(2) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90.296(3)^\circ$ , $V = 307.98(1) \text{ \AA}^3$ , пр. гр. $I2/b$ , $Z = 4$ ) 32 $Y_xBi_{1-x}VO_4$ ( $a = b = 7.2613(1) \text{ \AA}$ , $c = 6.4208(1) \text{ \AA}$ , $V = 338.55(3) \text{ \AA}^3$ , пр. гр. $I4_1/amd$ , $Z = 4$ )
$Y_{0.2}Bi_{0.8}VO_4$	14 $BiVO_4$ ( $a = 5.1781(1) \text{ \AA}$ , $b = 5.0954(1) \text{ \AA}$ , $c = 11.6710(6) \text{ \AA}$ , $\gamma = 90.282(8)^\circ$ , $V = 307.92(2) \text{ \AA}^3$ , пр. гр. $I2/b$ , $Z = 4$ ) 86 $Y_xBi_{1-x}VO_4$ ( $a = b = 7.2609(3) \text{ \AA}$ , $c = 6.4204(1) \text{ \AA}$ , $V = 338.49(2) \text{ \AA}^3$ , пр. гр. $I4_1/amd$ , $Z = 4$ )

**Рис. 3.** Влияние температуры на удельную теплоемкость оксидов  $Y_xBi_{1-x}VO_4$ . ( $x = 1$  (1), 0.60 (2), 0.40 (3), 0.20 (4), 0.10 (5), 0 (6)).

в структуру типа шеелита, кристаллизующуюся в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4_1/a$ ).

На рис. 3 показано влияние температуры на удельную теплоемкость оксидов  $Y_xBi_{1-x}VO_4$ . Поскольку для  $Y_{0.05}Bi_{0.95}VO_4$  и  $Y_{0.1}Bi_{0.9}VO_4$  получены одинаковые значения  $c_p$ , то приведены данные только для  $Y_{0.1}Bi_{0.9}VO_4$ . Видно, что как и для  $BiVO_4$  для него на зависимости  $c_p = f(T)$  так же имеется экстремум, который смещен в сторону более низких температур. Подобное явление наблюдали ранее для купрата лантана  $La_2CuO_4$  при замещении части La на Sr [24,25].

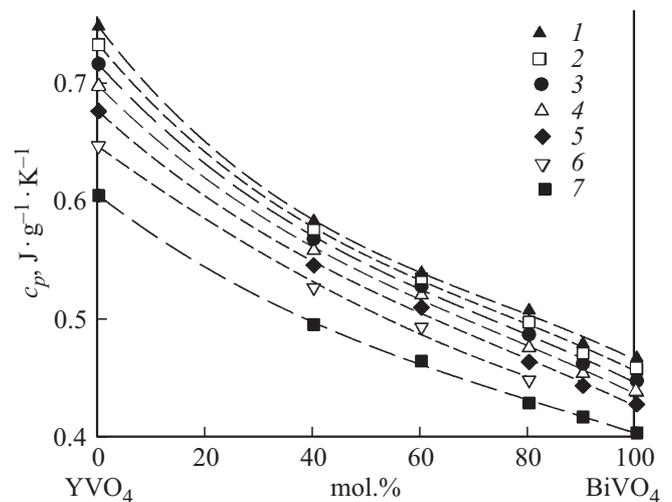
Из рис. 3 следует, что теплоемкость соединений  $Y_xBi_{1-x}VO_4$  ( $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$ ) несмотря на то что они двухфазны, закономерно увеличивается с ростом температуры, и зависимости  $c_p = f(T)$  имеют такой

же вид, как и для однофазных твердых растворов  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$ ,  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  и соединения  $BiVO_4$ .

Теплоемкость гетерогенных систем описывают уравнением [26]

$$c_p = \sum m_i c_p^i + T \left( \sum m_i \left( \frac{dx_i}{dT} \right)^2 \right), \quad (5)$$

где  $m_i$ ,  $c_p^i$  — масса и теплоемкость  $i$ -фазы смеси, производная  $dx_i/dT$  показывает зависимость граничного состава  $i$ -фазы от температуры, второе слагаемое уравнения (5) описывает скачок теплоемкости  $\Delta c_p$  на границе раздела фаз. Из рис. 4 видно, что изменение структуры и состава твердых растворов не сопровождается резким изменением теплоемкости ( $\Delta c_p \approx 0$ ). По мнению [27], это свидетельствует о слабой зависимости состава граничных твердых растворов от температуры.

**Рис. 4.** Влияние состава оксидов системы  $YVO_4-BiVO_4$  на значения удельной теплоемкости при  $T = 950$  (1), 850 (2), 750 (3), 650 (4), 550 (5), 450 (6), 350 (7) К.

**Таблица 3.** Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические свойства  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$ 

$T$ , К	$C_p$ , J/(mol·K)	$H^\circ(T)-H^\circ(350\text{ K})$ , kJ/mol	$S^\circ(T)-S^\circ(350\text{ K})$ , J/(mol·K)	$\Phi^\circ(T)$ , kJ/mol
$Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$				
350	146.9	—	—	—
400	147.3	7.35	19.64	1.25
450	147.6	14.73	37.01	4.28
500	148.0	22.12	52.58	8.35
550	148.4	29.53	66.71	13.02
600	148.7	36.96	79.63	18.04
650	149.1	44.40	91.55	23.24
700	149.5	51.87	102.62	28.52
750	149.8	59.35	112.9	33.81
800	150.2	66.85	122.6	39.06
850	150.6	74.37	131.7	44.25
900	150.9	81.91	140.4	49.35
950	151.3	89.46	148.5	54.35
1000	151.7	97.04	156.3	59.26
$Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$				
350	124.4	—	—	—
400	129.2	6.35	16.94	1.07
450	132.6	12.89	32.36	3.71
500	135.2	19.59	46.48	7.29
550	137.4	26.41	59.47	11.45
600	139.1	33.32	71.50	15.96
650	140.6	40.32	82.69	20.67
700	141.9	47.38	93.16	25.48
750	143.0	54.50	103.0	30.32
800	144.1	61.68	112.2	35.15
850	145.0	68.91	121.0	39.95
900	145.9	76.18	129.3	44.68
950	146.8	83.50	137.2	49.35
1000	147.6	90.86	144.8	53.94

Зависимости молярной теплоемкости твердых растворов  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$ ,  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  от температуры в области 350–1000 К хорошо описываются уравнением Майера–Келли, соответственно (J/(mol·K))

$$C_p = (144.4 \pm 0.8) + (7.330 \pm 0.008) \cdot 10^{-3}T - (23.40 \pm 0.88) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (6)$$

$$C_p = (138.2 \pm 0.3) + (11.64 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}T - (21.81 \pm 0.29) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (6) и (7) равны 0.9960 и 0.9993 соответственно.

С использованием уравнений (6) и (7) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические свойства твердых растворов  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$ . Эти результаты представлены в табл. 3.

## 4. Заключение

Твердофазным методом получены оксидные соединения системы  $YVO_4-BiVO_4$ . Установлено, что образуются ограниченные твердые растворы (составы  $Y_xBi_{1-x}VO_4$  со значением  $x = 0.05, 0.10$  и  $0.20$  двухфазны). Исследовано влияние температуры на теплоемкость  $Y_xBi_{1-x}VO_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60$  и  $1.0$ ). Найдено, что для двухфазных и однофазных твердых растворов вид зависимости  $c_p = f(T)$  в области температур 350–1000 К подобен. На зависимостях  $c_p = f(T)$  для  $BiVO_4$ ,  $Y_{0.05}Bi_{0.95}$  и  $Y_{0.1}Bi_{0.9}VO_4$  имеются экстремумы, связанные с изменением структуры. Для твердых растворов  $Y_{0.4}Bi_{0.6}VO_4$  и  $Y_{0.6}Bi_{0.4}VO_4$  рассчитаны термодинамические свойства.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ю.Ф. Каргин, В.И. Бурков, А.А. Марьин, А.В. Егорышева. Кристаллы  $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. ИОНХ, М. (2004). 316 с.
- [2] Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. Химия висмутовых соединений и материалов. СО РАН, Новосибирск (2001). 360 с.
- [3] C.K. Lee, C.S. Ong. *Solid State Ionics* **117**, 301 (1999).
- [4] D. Zhou, L.-X. Pang, J. Guo, Z.-M. Qi, T. Shao, Q.-P. Wang, H.-D. Xie, X. Yao, C.A. Randall. *Inorg. Chem.* **53**, 1048 (2014).
- [5] N. Touboul, C. Vachon. *Thermochim. Acta* **133**, 61 (1988).
- [6] S. Beg, S. Haneef, N.A.S. Al-Areqi. *Phase Transition* **83**, 12, 1114 (2010).
- [7] Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов. Ортованадаты редкоземельных металлов. СФУ, Красноярск (2016). 128 с.
- [8] A. Watanabe. *J. Solid State Chem.* **153**, 174 (2000).
- [9] M. Dragomir, I. Arçon, S. Gardonio, M. Valant. *Acta Mater.* **61**, 1126 (2013).
- [10] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. *ФТТ* **58**, 9, 1867 (2016).
- [11] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов. *ФТТ* **56**, 12, 2305 (2014).
- [12] Л.Т. Денисова, А.Д. Изотов, Л.Г. Чумилина, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов. *ДАН* **467**, 1, 58 (2016).
- [13] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [14] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, Ю.Ф. Каргин, Л.Г. Чумилина, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, Н.А. Галияхметова. Неорганические материалы **53**, 3, 289 (2017).
- [15] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М. (1973). 655 с.
- [16] H. Liu, J. Yuan, Z. Jiang, W. Shangguan, H. Einaga, Y. Teraoka. *J. Mater. Chem.* **21**, 16535 (2011).
- [17] H. Liu, J. Yuan, Z. Jiang, W. Shangguan, H. Einaga, Y. Teraoka. *J. Solid State Chem.* **186**, 70 (2012).
- [18] А.А. Фотиев, Б.Д. Слободин, М.Я. Ходос. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. Наука, М. (1988). 272 с.

- [19] T. Dordecić, Lj. Karanović. *J. Solid State Chem.* **220**, 259 (2014).
- [20] W.I.F. David, A.M. Glazer, A.W. Hewat. *Phase Transition* **1**, 155 (1979).
- [21] A.W. Sleight, H.-Y. Chen, A. Ferretti, D.E. Cox. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1571 (1979).
- [22] T.H. Yeom, S.H. Chon. *J. Korean Phys. Soc.* **33**, 5, L529 (1998).
- [23] A.K. Bhattacharya, K.K. Mallick, A. Hartridge. *Mater. Lett.* **30**, 7 (1997).
- [24] Л.А. Мурадян, Р.А. Тамазян, А.М. Кеворков, Х.С. Багдасаров, В.И. Симонов. *Кристаллография* **35**, 4, 861 (1990).
- [25] K. Sun, J.H. Cho, F.C. Chou, W.C. Lee, L.L. Miller, D.C. Johnston. *Phys. Rev. B* **43**, 1, 439 (1991).
- [26] В.К. Филиппов. *Вестн. ЛГУ* **22**, 64 (1980).
- [27] А.Л. Емелина, М.А. Быков, М.А. Ковба, К.С. Гавричев. *Неорган. материалы* **46**, 9, 1140 (2010).

*Редактор Ю.Э. Китаев*