

Исследование теплоемкости $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ в области 298–1000 К

© В.М. Денисов¹, Л.А. Иртюго¹, Л.Т. Денисова¹, С.Д. Кирик^{1,2}, Е.А. Казаченко¹

¹ Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2011 г.)

Измерена температурная зависимость теплоемкости $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$. Величины термодинамических функций (изменения энтальпии и энтропии) рассчитаны по сглаженным значениям теплоемкости.

1. Введение

Соединения на основе Bi_2O_3 обладают целым набором полезных свойств, что делает их достаточно перспективными для практического применения. Наиболее изученными из них к настоящему времени являются оксидные соединения со структурой типа силленита [1–3]. Другие соединения на основе оксида висмута менее изучены, это относится и к системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$. Она характеризуется образованием трех соединений: $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$, BiAlO_3 и $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [4]. Сведения о свойствах $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ практически отсутствуют (см., например, [5]).

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости C_p оксидного соединения $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$.

2. Эксперимент

Для измерения теплоемкости использовали керамические образцы $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$. Принимая во внимание, что это соединение плавится incongruently при 1343 К [4], получали его твердофазным синтезом. После перемешивания стехиометрической смеси и последующего прессования таблетки отжигали на воздухе при 1008 К в течение девяти часов с двумя промежуточными помолами и прессованием. Контроль полученных образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа. На дифрактограммах, полученных на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды), присутствовали только рефлексы, отвечающие соединению $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (рис. 1).

Измерения теплоемкости проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии СДСК описана нами ранее [6,7].

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные нами калориметрические измерения (рис. 2) свидетельствуют о том, что в интервале температур 298–1000 К значения C_p закономерно воз-

растают, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Исследованный интервал температур выбран экспериментально на основе ДСК, а также с учетом диаграммы состояния $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [4]. Полученные значения $C_p = f(T)$ могут быть представлены в виде уравнения (в единицах $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2} \\ = 296.21 + 82.6 \cdot 10^{-3}T - 14.16 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Используя эти данные, по известным термодинамическим уравнениям мы рассчитали изменения энтальпии $H_T^0 - H_{298}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{298}^0$. Результаты расчета приведены в таблице.

При температурах выше 960 К теплоемкость C_p превышает классический предел Дюлонга-Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ ($s = 15$). Известно, что при сравнении экспериментальных величин C_p со значением $3Rs$ необходимо использовать теплоемкость при постоянном объеме C_V , а не при постоянном

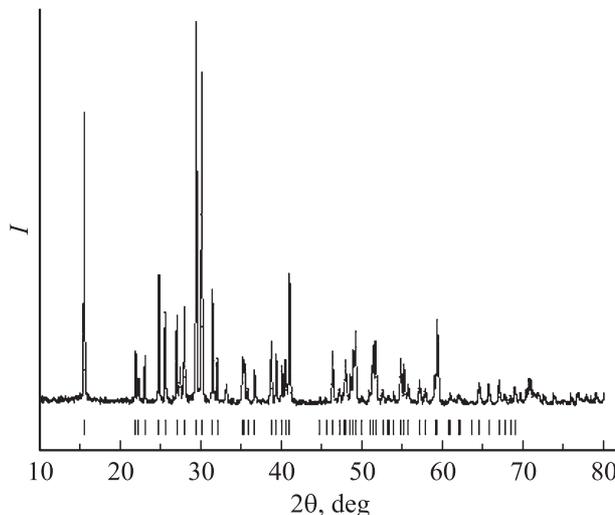


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ при комнатной температуре.

Сглаженные значения молярной теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические функции

T, K	$C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$H_T^0 - H_{298}^0, kJ \cdot mol^{-1}$	$S_T^0 - S_{298}^0, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
300	305.26	0.7635	2.04
350	313.56	17.50	49.74
400	320.40	34.37	92.07
450	326.39	51.33	130.2
500	331.85	64.41	164.8
550	336.96	85.65	196.7
600	341.84	103.0	226.2
650	346.55	120.6	253.8
700	351.14	138.4	279.6
750	355.64	156.3	304.0
800	360.08	174.4	327.1
850	364.46	192.8	349.1
900	368.80	211.3	370.0
950	373.11	230.0	390.1
1000	377.39	248.9	409.3

давлении C_p . Для определения C_V на основании опытных величин C_p требуются дополнительные сведения о температурной зависимости постоянной Грюнайзена γ_G и температурному коэффициенту линейного расширения α . Такие данные для $Bi_2Al_4O_9$ в литературе отсутствуют.

Оценку C_V по опытным величинам C_p можно выполнить по приближенному уравнению [8]

$$C_p \approx C_V(1 + 10^{-4}T). \quad (2)$$

Найдено, что в этом случае значения C_V при росте температуры до 1000 К увеличиваются до предела Дюлонга-Пти, не превышая его при этом.

Сравнить полученные значения C_p для $Bi_2Al_4O_9$ с другими данными не представлялось возможным, поскольку в литературе таких сведений нет. Тем не менее, учитывая, что между составом оксидов и их удельной теплоемкостью C_p^0 имеется корреляция [9], можно отме-

тить, что для системы $Bi_2O_3-Al_2O_3$ значения C_p^0 закономерно увеличиваются в ряду Bi_2O_3 ($0.244 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)– $Bi_2Al_4O_9$ ($0.455 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)– Al_2O_3 ($0.775 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$). Значения C_p^0 для Bi_2O_3 и Al_2O_3 взяты из справочника [10]. Такое изменение C_p^0 в системе $Bi_2O_3-Al_2O_3$ находится в согласии с эффектом атомных масс: фоновые частоты должны лежать ниже для оксидов с высоким содержанием Bi_2O_3 . Это приводит к уменьшению температуры Дебая и соответственно теплоемкости оксидов с более высоким содержанием тяжелых атомов. Температура Дебая для Al_2O_3 равна 590 К [10], а для Bi_2O_3 и $Bi_2Al_4O_9$ таких данных нами не найдено. В случае Bi_2O_3 она может быть рассчитана по соотношению [11]

$$\Theta_D = 137T_m^{1/2}/(A^{1/2}V^{1/3}), \quad (3)$$

где T_m — температура плавления, A — средняя атомная масса, V — средний атомный объем. Данные [10] (Al_2O_3) и расчет по уравнению (3) (Bi_2O_3) показывают, что Θ_D уменьшается от Al_2O_3 к Bi_2O_3 .

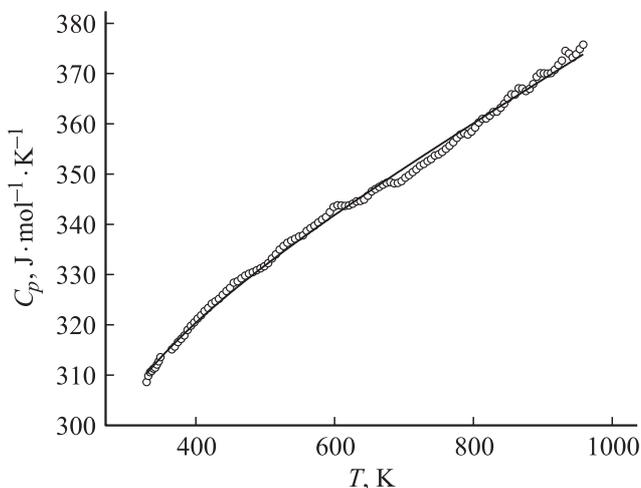


Рис. 2. Влияние температуры на теплоемкость $Bi_2Al_4O_9$.

4. Заключение

Исследована температурная зависимость теплоемкости (298–1000 К) оксидного соединения $Bi_2Al_4O_9$. Отмечено, что имеется корреляция между составом оксидов $Bi_2O_3-Al_2O_3$ и их удельной теплоемкостью.

Список литературы

- [1] В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Г. Бахвалов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. УрО РАН, Екатеринбург (2000). 526 с.
- [2] 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.

- [3] Г.В. Авдеев, Т.И. Миленов, А.В. Егорышева, К.П. Петров, В.М. Скориков, Р.Х. Титоренкова, П.М. Рафаилов. ЖНХ **56**, 6, 969 (2011).
- [4] Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Г.М. Сафронов, Е.Н. Гайдуков. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **6**, 7, 1364 (1970).
- [5] P. Eckerlin, J. Liebertz. Naturwissenschaften **52**, 15, 450 (1965).
- [6] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [7] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.М. Денисов, В.С. Биронт. Журн. СФУ. Техника и технологии **3**, 2, 214 (2010).
- [8] Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. Физические свойства металлов и сплавов. Металлургия, М. (1980). 320 с.
- [9] В.М. Денисов, Л.А. Иртюго, Л.Т. Денисова. ФТТ **53**, 4, 642 (2011).
- [10] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1978). 472 с.
- [11] И.Н. Боднар, В.Ф. Гременик. Неорган. материалы **44**, 4, 391 (2008).