

## Высокотемпературная теплоемкость $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ и $\text{SmBiGeO}_5$

© Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, Н.А. Галиахметова, В.М. Денисов, В.П. Жереб

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2017 г.)

Твердофазным синтезом из  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$  последовательным обжигом при 1003, 1073, 1123, 1143, 1173 и 1223 К получен  $\text{SmBiGeO}_5$ . Метастабильное соединение  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  получено из расплава. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерены температурные зависимости теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (350–1000 К) и  $\text{SmBiGeO}_5$  (370–1000 К). На основании экспериментальных зависимостей  $C_p = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции оксидных соединений.

DOI: 10.21883/FIT.2017.08.44773.41

### 1. Введение

В работах [1,2] получены оксидные соединения с общей формулой  $R_x\text{Bi}_{2-x}\text{GeO}_5$  ( $R$  — редкоземельные элементы;  $0 \leq x \leq 2$ ). При  $x = 2$  образуются германаты редкоземельных элементов, а при  $x = 0$  — германат висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ . Следует отметить, что данных о фазовых равновесиях системы  $R_2\text{GeO}_5$ – $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в литературе нет. Кроме того, соединение  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  является метастабильным и на равновесной диаграмме состояния  $\text{GeO}_2$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$  отсутствует [3]. Известно, что получить  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  твердофазным синтезом невозможно [4]. Только при значительном перегреве расплава с последующим медленным его охлаждением удается стабилизировать фазу  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  [4–7].

Для соединений  $R_x\text{Bi}_{2-x}\text{GeO}_5$  имеются сведения об оптических свойствах [2], структуре [1,4,8], имеются также данные о магнитной восприимчивости  $\text{YbBiGeO}_5$  [1] и высокотемпературной теплоемкости  $\text{YbBiGeO}_5$  и  $\text{GdBiGeO}_5$  [9]. Для оптимизации условий синтеза, уточнения фазовых равновесий методами термодинамики требуются сведения о термодинамических свойствах подобных соединений, которых в литературе нет.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{SmBiGeO}_5$  и определение их термодинамических свойств.

### 2. Эксперимент

Соединение  $\text{SmBiGeO}_5$  получено твердофазным синтезом из  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  — 99.99%,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч) и  $\text{GeO}_2$  — 99.999%. Стехиометрическую смесь предварительно прокаленных  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (873 К),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$  (1173 К) тщательно перемешивали в агатовой ступке и прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе при 1003, 1073 и 1123 К (по 20 h), 1143 К (10 h), 1173 и 1223 К (по 50 h). Для достижения полноты протекания твердофазного взаимодействия таблетки перетирали через каждые 10 h и снова прессовали. Выбор температуры 1003 К связан с тем, что при ней происходит превращение

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [10]. При подобных превращениях скорость твердофазного взаимодействия увеличивается (эффект Хэввала) [11].

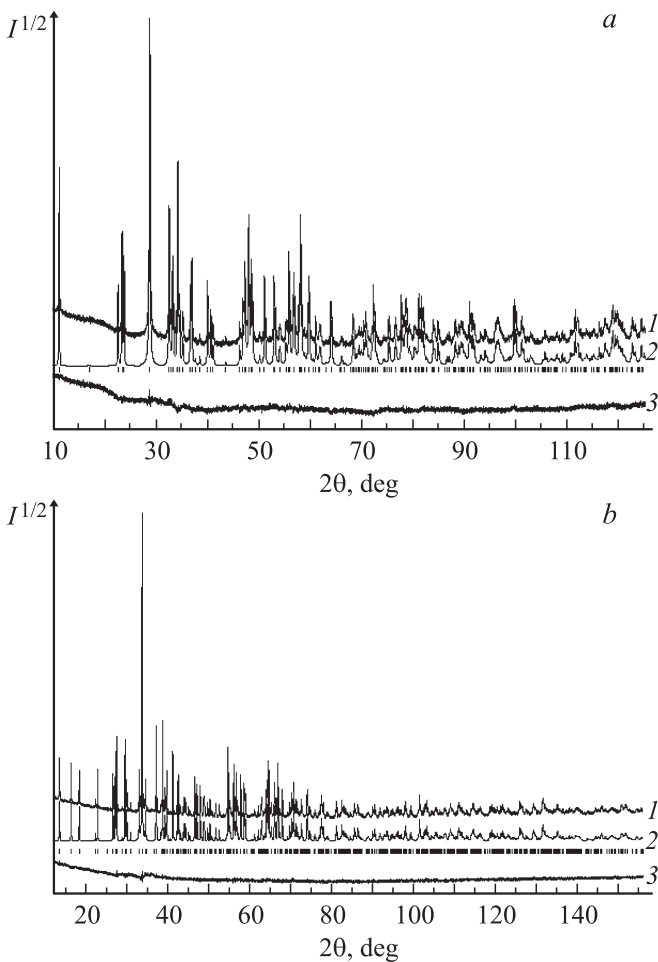
Соединение  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  получено следующим образом. Стехиометрическую смесь в платиновом тигле нагревали на воздухе до 1433 К (зона С диаграммы  $\text{GeO}_2$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [5]). Выдерживали при этой температуре 1 h и перемешивали 30 min. Затем охлаждали до 1373 К (зона В диаграммы  $\text{GeO}_2$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [5]). Выдерживали 1 h. После этого охлаждали на воздухе до комнатной температуры.

Контроль состава полученных образцов осуществлялся с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, PANalytical, Нидерланды) на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) и  $\text{CoK}\alpha$  ( $\text{SmBiGeO}_5$ ). Регистрация выполнялась с помощью высокоскоростного детектора PIXcel. Полученные результаты показаны на рис. 1. Параметры решеток синтезированных соединений определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [12].

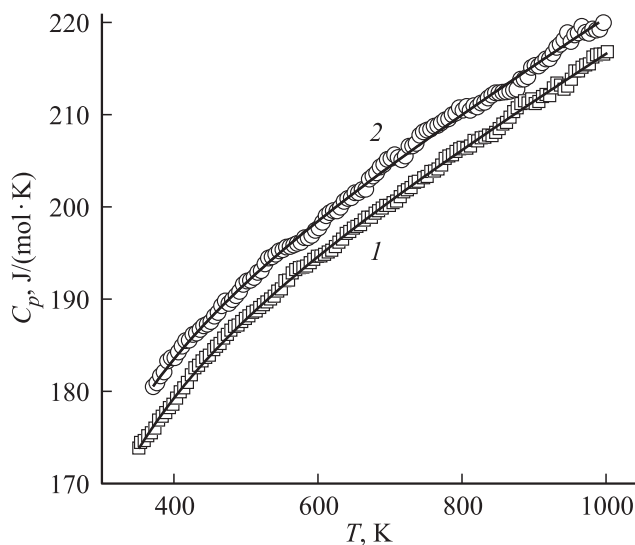
Измерение теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{SmBiGeO}_5$  проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в [13,14]. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sistas Sigma Plot 12.

### 3. Результаты и их обсуждение

Параметры решеток синтезированных образцов приведены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 следует, что для  $\text{SmBiGeO}_5$  полученные нами результаты хорошо согласуются с данными [2]. Подобные результаты получены и для  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (табл. 2). В то же время для этого соединения приведены два типа пространственных групп:  $Cc$  [17] и  $Cmc2_1$  [6,17] (последняя получена и нами), которые являются полярными. Авторы работы [17] полагают, что имеется противоречие между пространственной группой  $Cmc2_1$  и наличием пьезоэлектрического эффекта вдоль оси  $a$  [19], запрещенного этой пространственной группой. Согласно [17], структура кристалла  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  при



**Рис. 1.** Дифрактограммы  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (a) и  $\text{SmBiGeO}_5$  (b) при комнатной температуре. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.



**Рис. 2.** Температурная зависимость молярной теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (1) и  $\text{SmBiGeO}_5$  (2).

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек  $\text{Sm}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{SmBiGeO}_5$

Параметр	$\text{Sm}_2\text{GeO}_5$		$\text{SmBiGeO}_5$	
	$a$ , Å	9.4	9.398(2)	5.4125(8)
$b$ , Å	7.2	7.208(1)	15.283(2)	15.2961(3)
$c$ , Å	6.9	6.870(1)	11.275(2)	11.2814(1)
$\beta$ , deg.	108	105.3(2)		
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pbca$	$Pbca$
$V$ , Å <sup>3</sup>		446.5	932.7(3)	934.60(2)
Литература	[15]	[16]	[2]	Наши данные

**Таблица 2.** Параметры структуры  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$

Параметр	$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$			
	$a$ , Å	15.6861(8)	15.69(7)	15.667(1)
$b$ , Å	5.491(1)	5.492(8)	5.493(3)	5.4969(1)
$c$ , Å	5.376(2)	5.383(6)	5.376(4)	5.3848(1)
$\beta$ , deg.	90.01(3)			
Пр. гр.	$Cc$	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
$V$ , Å <sup>3</sup>				464.66(2)
Литература	[17]	[6]	[18]	Наши данные

определенных условиях может быть описана центросимметричной пр. гр.  $Cmcm$ .

Заметим, что образование  $\text{SmBiGeO}_5$  из стабильного оксида  $\text{Sm}_2\text{GeO}_5$  и метастабильного соединения  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  сопровождается изменением структуры (табл. 1 и 2).

На рис. 2 показаны зависимости теплоемкости  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{SmBiGeO}_5$  от температуры. В интервале температур 370–1000 К полученные значения  $C_p$  для  $\text{SmBiGeO}_5$  хорошо описываются уравнением Майера–Келли [20]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} = (173.64 \pm 0.68) + (48.38 \pm 0.70) \cdot 10^{-3}T - (15.25 \pm 0.78) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции уравнения (1) равен 0.9989.

Сравнить полученные значения  $C_p$  для  $\text{SmBiGeO}_5$  с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Тем не менее отметим, что они достаточно близки к таковым для  $\text{YBiGeO}_5$  и  $\text{GdBiGeO}_5$  [9].

Температурная зависимость молярной теплоемкости (350–1000 К) для  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  может быть описана следующим уравнением

$$C_p = (169.97 \pm 0.34) + (48.37 \pm 0.40) \cdot 10^{-3}T - (16.12 \pm 0.39) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции уравнения (2) равен 0.9994. Верхний предел температуры измерения  $C_p$  выбран с учетом данных о термической стабильности

Таблица 3. Термодинамические свойства  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ 

$T$ , К	$C_p$ , J/(mol · K)	$H^0(T) - H^0(350 \text{ K})$ kJ/mol	$S^0(T) - S^0(350 \text{ K})$ , J/(mol · K)	$\Phi^0(T)$ , J/(mol · K)
350	173.8	—	—	—
400	179.3	8.83	23.57	1.50
450	183.8	17.91	44.96	5.16
500	187.7	27.20	64.53	10.13
550	191.3	36.68	82.59	15.91
600	194.5	46.32	99.38	22.17
650	197.6	56.13	115.1	28.72
700	200.6	66.08	129.8	35.42
750	203.4	76.18	143.8	42.18
800	206.2	86.42	157.0	48.95
850	208.9	96.80	170.0	55.68
900	211.5	107.3	181.6	62.34
950	214.2	117.9	193.1	68.92
1000	261.8	128.7	204.1	75.40

Таблица 4. Термодинамические свойства  $\text{SmBiGeO}_5$ 

$T$ , К	$C_p$ , J/(mol · K)	$H^0(T) - H^0(370 \text{ K})$ kJ/mol	$S^0(T) - S^0(370 \text{ K})$ , J/(mol · K)	$\Phi^0(T)$ , J/(mol · K)
370	180.4	—	—	—
400	183.5	5.46	14.19	0.54
450	187.9	14.75	36.06	3.29
500	191.7	24.24	56.06	7.58
550	195.2	33.91	74.50	12.83
600	198.4	43.76	91.62	18.70
650	201.5	53.76	107.6	24.92
700	204.4	63.90	122.7	31.38
750	207.2	74.20	136.9	37.94
800	210.0	84.63	150.3	44.55
850	212.7	95.19	163.1	51.15
900	215.3	105.9	175.4	57.71
950	217.9	116.7	187.1	64.22
1000	220.5	127.7	198.3	70.64

$\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  [3,5]. Согласно [5], при скорости нагрева более 15 K/min, плавление метастабильной фазы происходит в соответствии с диаграммой метастабильного состояния. При этом переход к стабильному равновесию происходит в расплаве. Температура плавления метастабильного  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  равна 1198 K [3]. Поэтому выбранный интервал температуры измерения  $C_p$  позволяет в данном случае избежать образования побочных фаз.

С использованием соотношений (1) и (2) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны термодинамические функции  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{SmBiGeO}_5$ . Эти результаты представлены в табл. 3 и 4.

Следует отметить, что сравнение молярной теплоемкости метастабильных соединений  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  [21] показывает, что значения теплоемкости во всем исследованном интервале температур примерно на 40 J/(mol · K) выше для силиката висмута.

В [22] установлено, что имеется корреляция между значениями удельной теплоемкости и составом оксидов

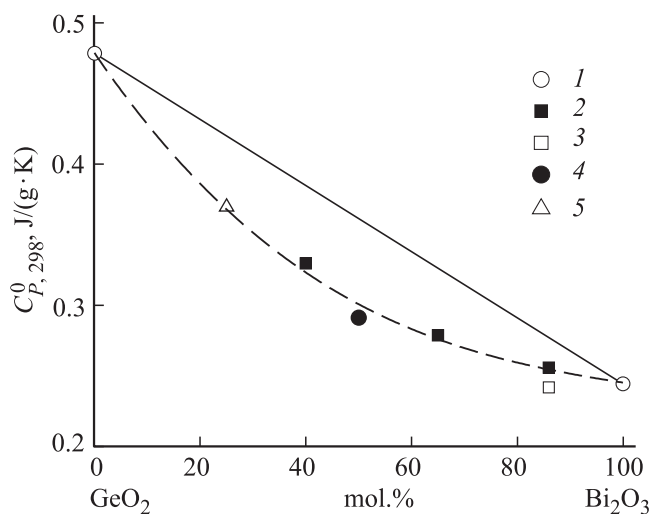


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости от состава системы  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . 1 — [20], 2 — [21], 3 — [10], 4 — наши данные для  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , 5 — оценочные значения для  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ .

GeO<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти данные с учетом наших результатов по теплоемкости Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> показаны на рис. 3. Видно, что и в этом случае установленная зависимость  $C_p^0$  от состава оксидов этой системы соблюдается. Это позволяет оценить значения  $C_p^0$  для бенитоита Bi<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, имеющегося на равновесной диаграмме состояния системы GeO<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10,23]. Значения  $C_p^0$  для этого соединения равно 0.37 J/(g · K). Расчет аддитивной прямой рассчитан по уравнению Неймана–Коппа [20]

$$C_{p298}^0(j) = \sum_i m_i C_{p298}^0(i), \quad (3)$$

где  $C_{p298}^0(j)$  — удельная теплоемкость сложного оксидного соединения,  $C_{p298}^0(i)$  — удельная теплоемкость  $i$ -го простого оксида,  $m_i$  — мольная доля соответствующего простого оксида. Для того, чтобы не учитывать различие молярных масс теплоемкость приведена в J/(g · K).

## 4. Заключение

Исследована высокотемпературная теплоемкость Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> и SmBiGeO<sub>5</sub>. Установлено, что зависимости  $C_p = f(T)$  хорошо описываются уравнением Майера–Келли. Рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

## Список литературы

- [1] C.A. Cascales, J.A. Campa, E.G. Puebla, M.A. Monge, C.R. Valero, I. Rasines. *J. Mater. Chem.* **12**, 3626 (2002).
- [2] C. Cascales, C. Zaldo. *Chem. Mater.* **18**, 3742 (2006).
- [3] G. Corsmit, M.A. Van Driel, R.J. Elsenaar, W. Van de Guchte, A.M. Hoogenboom, J.C. Sens. *J. Cryst. Growth.* **75**, 551 (1986).
- [4] Е.П. Харитоновна, В.И. Воронкова. *Неорган. материалы* **43**, 1, 60 (2007).
- [5] В.П. Жереб. *Метаустойчивые состояния в оксидных висмутсодержащих системах*. МАКС Пресс, М. (2003). 163 с.
- [6] B. Aurivillius, C.-I. Lindblom, P. Stenson. *Acta Chem. Scand.* **18**, 6, 1555 (1964).
- [7] A.B. Kaplun, A.B. Meshalkin. *J. Cryst. Growth.* **167**, 171 (1999).
- [8] C. Cascales, C. Zaldo. *J. Solid State Chem.* **171**, 262 (2003).
- [9] Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, Н.А. Галиахметова, В.М. Денисов. *ФТТ* **59**, 5, 1019 (2017).
- [10] Ю.Ф. Каргин, В.И. Бурков, А.А. Марьин, А.В. Егорышева. Кристаллы Bi<sub>12</sub>M<sub>x</sub>O<sub>20±δ</sub> со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. ИОНХ, М. (2004). 316 с.
- [11] Ю.Д. Третьяков. *Твердофазные реакции*. Химия, М. (1978). 360 с.
- [12] L.A. Solovyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [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, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. *Неорган. материалы* **53**, 1, 71 (2017).
- [15] К.И. Портной, Н.И. Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов*. Металлургия, М. (1986). 480 с.
- [16] L. Brixner, J. Calabrese, Y. Chen. *J. Less-Common. Metals* **110**, 397 (1985).
- [17] А.Ю. Шашков, В.А. Ефремов, А.А. Буш, Н.В. Раннев, Ю.Н. Веневцев, В.К. Трунов. *ЖНХ* **31**, 6, 1391 (1986).
- [18] C. Pirovano, M.S. Islam, R.-N. Vannir, G. Nowogrocki, G. Mairesse. *Solid State Ionics* **140**, 115 (2001).
- [19] А.В. Фирсов, Н.Е. Скороходов, А.В. Астафьев, А.А. Буш, С.Ю. Стефанович, Ю.Н. Веневцев. *Кристаллография* **29**, 3, 509 (1984).
- [20] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejc, P. Abraham. *Thermochim. Acta* **395**, 27 (2003).
- [21] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова. *ФТТ* **53**, 10, 2069 (2011).
- [22] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.М. Денисов, В.С. Биронт. *Журнал СВУ. Техн. и технология* **2**, 3, 214 (2009).
- [23] B.C. Grabmaier, S. Haussuhl, P. Klufers. *Z. Kristallogr.* **149**, 261 (1979).