

19  
**Высокотемпературная теплоемкость метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$**

© В.М. Денисов<sup>1</sup>, Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Л.А. Иртыго<sup>1</sup>, Н.В. Волков<sup>2,3</sup>, Г.С. Патрин<sup>2,3</sup>, Л.Г. Чумилина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2012 г.)

Получены данные по теплоемкости метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в широком интервале температур. Установлена корреляция между составом системы  $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_3$  и удельной теплоемкостью оксидных соединений.

**1. Введение**

Интерес к изучению свойств метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  и материалов на его основе не ослабевает после обнаружения их низкотемпературного магнетизма [1–6]. Сведения о равновесной диаграмме состояния системы  $\text{V}_2\text{O}_3-\text{CuO}$  приведены в работе [7]. Она характеризуется наличием двух конгруэнтно плавящихся соединений  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$ . Более подробные сведения об их свойствах получены для метабората меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ : изучены магнитные свойства [1–3], электромеханические свойства и анизотропия распространения акустических волн [4], кристаллическая структура [8].

В то же время о таких свойствах кристалла  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  как теплоемкость и термодинамические потенциалы сведений практически нет. Имеются лишь данные по теплоемкости  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  при температурах 2–40 К [3]. Целью настоящей работы является измерение высокотемпературной теплоемкости и расчета по этим данным термодинамических свойств  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ .

**2. Эксперимент**

Монокристаллы метабората меди выращивали из раствора–расплава, содержащего  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (25, 60 и 15 mol% соответственно). Все использованные реактивы были квалификации ОСЧ. Методика выращивания монокристаллов подобна описанной в работах [2,3]. Кристаллы  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  отделяли от растворителя кипячением в 20%-ном водном растворе азотной кислоты. Они были яркого сине-фиолетового цвета с максимальными размерами  $1 \times 1 \times 0,5$  см.

Измерение теплоемкости  $C_p$  проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) аналогично [9,10].

**3. Результаты и их обсуждение**

Температурная зависимость теплоемкости кристаллов  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  показана на рис. 1. Из рисунка видно, что в изу-

ченном интервале температур значения  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p(T)$  отсутствуют различного рода особенности. Полученные значения  $C_p$  в зависимости от температуры могут быть описаны следующим соотношением (в единицах  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ):

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5T^{-2} \\ = 103.97 + 79.80 \cdot 10^{-3}T - 30.64 \cdot 10^5T^{-2}. \quad (1)$$

На основании соотношения (1) рассчитаны термодинамические функции (изменение энтальпии  $H_T^0 - H_{298}^0$  и энтропии  $S_T^0 - S_{298}^0$ ). Для этого использованы известные уравнения, связывающие теплоемкость  $C_p$  с функциями энтальпии и энтропии

$$H_T - H_0 = \int C_p(T) dT, \quad (2)$$

$$S_T - S_0 = \int \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (3)$$

Полученные результаты приведены в таблице.

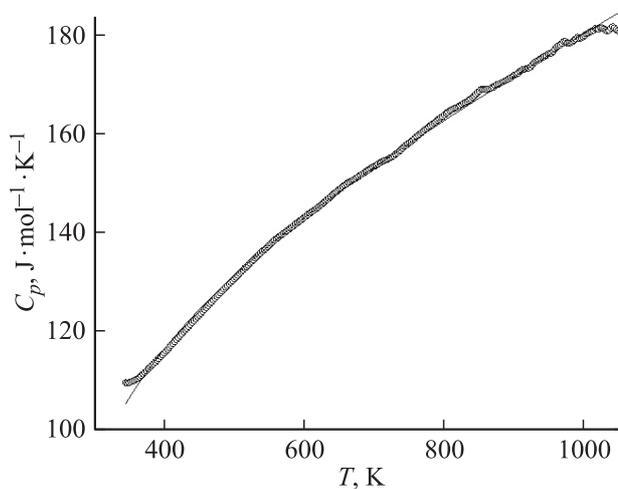


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ .

Сглаженные значения молярной теплоемкости и термодинамические функции  $\text{CuB}_2\text{O}_4$

$T$ , К	$C_p$ , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H_T^0 - H_{298}^0$ , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_T^0 - S_{298}^0$ , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
298	93.25		
300	93.87	0.424	0.626
340	104.60	6.706	13.06
380	113.07	12.96	25.17
420	120.12	19.17	36.85
460	126.20	25.36	48.05
500	131.61	31.59	58.81
540	136.55	37.86	69.12
580	141.15	44.20	79.04
620	145.48	50.61	88.60
660	149.60	57.11	97.82
700	153.58	63.71	106.7
740	157.43	70.40	115.3
780	161.18	77.20	123.8
820	164.85	84.10	131.9
860	168.46	91.12	139.9
900	172.01	98.24	147.6
940	175.51	105.5	155.1
980	178.98	112.8	162.5
1020	182.42	120.3	169.8
1050	184.98	126.0	175.1

Можно отметить, что при температурах выше 930 К теплоемкость  $C_p$  превышает классический предел Дюлонга—Пти  $3Rs$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  ( $s = 7$ ).

Ранее была установлена корреляция между составом оксидов, образующихся в системах на основе оксидов свинца и висмута, и их стандартной теплоемкостью:  $\text{GeO}_2\text{—PbO}$  [11],  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$  [12],  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  [13],  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  [14]. Мож-

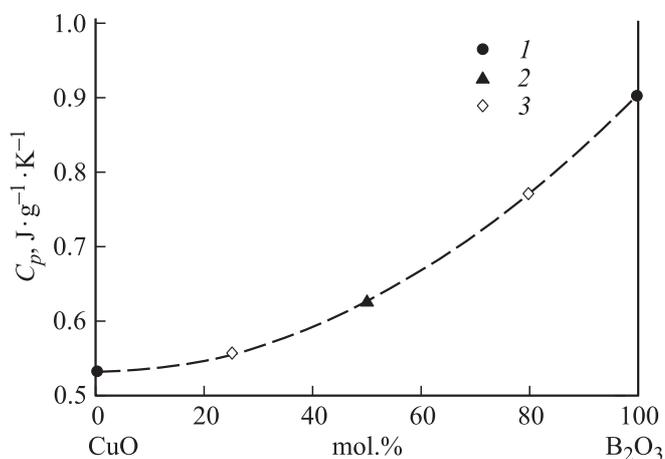


Рис. 2. Зависимость стандартной теплоемкости от состава системы  $\text{CuO—B}_2\text{O}_4$ : 1 — [15], 2 — наши данные, 3 — оценочные значения.

но допустить, что подобная корреляция наблюдается и для системы  $\text{CuO—B}_2\text{O}_3$  (рис. 2). Это позволяет, несмотря на малое количество экспериментальных точек, оценить неизвестные данные по теплоемкости других оксидных соединений системы  $\text{CuO—B}_2\text{O}_3$  с меньшей погрешностью, чем аддитивным методом Неймана—Копа [16]. Например, в последнем случае для  $\text{CuB}_2\text{O}_4$   $C_p = 0.717 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , тогда как эксперимент дает  $0.626 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Из рис. 2 следует, что оценочные значения для  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{B}_3\text{O}_{13}$  равны 0.56 и  $0.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  соответственно.

Сравнить полученные значения  $C_p$  для  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  с другими данными не представлялось возможным, поскольку таких сведений в литературе нет (как указано выше, есть данные только при очень низких температурах [3]). В то же время величина нормализованной молярной теплоемкости, рассчитанная по соотношению  $C_p^* = C_p/s$ , для  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  равна  $13.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , что заметно ниже, чем для других оксидных соединений ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ): 17.6 ( $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ), 17.9 ( $\text{NaLiGe}_4\text{O}_9$ ), 21.0 ( $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ ) [17]; 24.70 ( $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ ), 21.33 ( $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ), 21.29 ( $\text{PbGeO}_3$ ) и 18.80 ( $\text{PbGe}_3\text{O}_7$ ) [11]. Не исключено, что это связано с эффектом атомных масс [17].

#### 4. Заключение

Исследована температурная зависимость теплоемкости (298–1050 К) оксидного соединения  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Показано, что для системы  $\text{CuO—B}_2\text{O}_3$  между составом оксидов и их удельной теплоемкостью имеется корреляция.

#### Список литературы

- [1] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, Н.В. Волков, А.Ф. Бовина. ФТТ **41**, 7, 1267 (1999).
- [2] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, Н.В. Волков, А.Ф. Бовина. Кристаллография **45**, 5, 926 (2000).
- [3] Л.В. Удод, К.А. Саблина, А.И. Панкрац, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, Г.А. Петраковский, А.Ф. Бовина. Неорган. материалы **39**, 11, 1356 (2003).
- [4] К.С. Александров, Б.П. Сорокин, Д.А. Глушков, Л.Н. Безматерных, С.И. Бурков, С.В. Белущенко. ФТТ **45**, 1, 42 (2003).
- [5] S. Pan, J.P. Smit, M.R. Marvel, C.L. Stern, B. Watkins, K.R. Poeppelmeier. Mater. Res. Bull. **41**, 916 (2006).
- [6] N. Anantharamulu, B.V. Kumar, V.R. Devi, T. Sarojini, Ch. Anjaneyulu, M. Vithal. Bull. Mater. Sci. **32**, 4, 421 (2009).
- [7] Н.С. Шустер, Х.Л.К. Зейналова, М.И. Заргарова. ЖНХ **34**, 1, 266 (1990).
- [8] M. Martienez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco. Acta Crystallogr. **27**, 677 (1991).
- [9] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).

- [10] В.М. Денисов, Л.А. Иртюго, Л.Т. Денисова, В.В. Иванов. ТВТ **48**, 5, 790 (2010).
- [11] В.М. Денисов, Л.А. Иртюго, Л.Т. Денисова. ФТТ **53**, 4, 642 (2011).
- [12] Л.А. Иртюго, В.М. Денисов, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова. Журн. СФУ. Химия **4**, 4, 344 (2011).
- [13] В.М. Денисов, Л.А. Иртюго, Л.Т. Денисова. ФТТ **53**, 10, 2069 (2011).
- [14] В.М. Денисов, Н.В. Волков, Л.А. Иртюго, Г.С. Патрин, Л.Т. Денисова. ФТТ **54**, 6, 1234 (2012).
- [15] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1978) 472 с.
- [16] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург (1977) 228 с.
- [17] А.А. Буш, Е.А. Попова. ФТТ **46**, 5, 875 (2004).