Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2011 4) 344-349
~ ~ ~

УДК 536.63

Высокотемпературная теплоемкость стекол боратов висмута

Л.А. Иртюго,
В. М. Денисов*, В.П. Жереб,
Л.Т. Денисова, Н.А. Бабицкий
Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный,79 [1]

Received 2.12.2011, received in revised form 9.12.2011, accepted 16.12.2011

Измерена теплоемкость стекол боратов висмута, содержащих 50; 51,5; 60; 62,5 и 65 мол. % B_2O_3 в широком интервале температур. Для соединений $Bi_3B_5O_{12}$ и $BiBO_3$ определены термодинамические свойства.

Ключевые слова: теплоемкость, стекла, бораты висмута.

Введение

В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают бораты висмута [1-16]. Объясняется это тем, что у BiB_3O_6 были обнаружены нелинейно-оптические свойства [3]. Это дает возможность использовать такие материалы в нелинейной оптике для создания твердотельных ультрафиолетовых лазеров [13]. Кроме того, стекла на основе Bi_2O_3 обладают высокими значениями показателя преломления, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, вследствие чего они весьма перспективны для практического применения [17]. Считают [13], что бораты висмута могут использоваться в качестве преобразователя частоты лазерного излучения на основе вынужденного комбинационного рассеяния.

Равновесная система Bi_2O_3-B_2O_3 характеризуется наличием пяти соединений: $Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_4B_2O_9$, $Bi_3B_5O_{12}$, BiB_3O_6 и $Bi_2B_8O_{15}$ [18]. В метастабильном состоянии образуются два соединения: $5Bi_2O_3$:$3B_2O_3$ и $1Bi_2O_3$:$1B_2O_3$ [5]. Имеется достаточно большое количество работ, посвященных получению и исследованию свойств этих соединений, но данных по их термодинамическим свойствам явно недостаточно. Есть лишь отрывочные сведения [8, 12, 16].

Целью настоящей работы является определение теплоемкости стекол боратов висмута при высоких температурах и расчет по этим данным их термодинамических свойств.

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

Результаты экспериментов и их обсуждение

Теплоемкость стекол боратов висмута измеряли на приборе STA 449 C Jupiter (NETZCSH). Методика экспериментов описана ранее [19, 20].

Стекла боратов висмута готовили следующим образом. Оксид бора получали из борной кислоты прокаливанием при температуре 1273 К в течение 6 ч. Для получения стекол заданного состава к оксиду бора добавляли в необходимом соотношении Bi_2O_3. Расплав выливали в форму диаметром 6 мм. Полученные образцы отжигали 4 ч при температуре, близкой к кривой солидуса.

На рисунке 1 приведены данные по влиянию температуры на теплоемкость боратов висмута. Видно, что начиная с некоторой температуры значения C_p резко увеличиваются. Аномальный рост C_p стекол на кривой $C_p = f(T)$ может быть связан с размягчением стекла, сопровождающимся эндотермическим эффектом [21, 22].

Для соединений $Bi_3B_5O_{12}$ и $BiBO_3$ значения C_p до температуры размягчения могут быть аппроксимированы следующими уравнениями соответственно:

$$C_p = 369{,}26 + 156{,}1\cdot10^{-3}T - 115{,}49\cdot10^{5}T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p = 80{,}39 + 65{,}5\cdot10^{-3}T - 4{,}52\cdot10^{5}T^{-2}. \quad (2)$$

Это позволяет по известным термодинамическим уравнениям определить изменение энтальпии ($H^o_T - H^o_{298}$) и энтропии ($S^o_T - S^o_{298}$) для данных соединений. Эти данные приведены в табл. 1 и 2.

В [23] установлена связь между составом системы GeO_2-PbO и стандартной теплоемкостью C^o_p. Для анализируемой системы Bi_2O_3-B_2O_3 подобные данные приведены на рис. 2. Видно, что и в этом случае есть определенная корреляция между составом оксидов системы Bi_2O_3-B_2O_3 и стандартной теплоемкостью. Кроме того, имеется и корреляция наших результатов с данными других авторов для этой системы.

Из рисунка 2 следует, что значения C^o_p убывают по мере роста содержания Bi_2O_3. Это явление согласуется с эффектом атомных масс: фононные частоты должны лежать ниже для

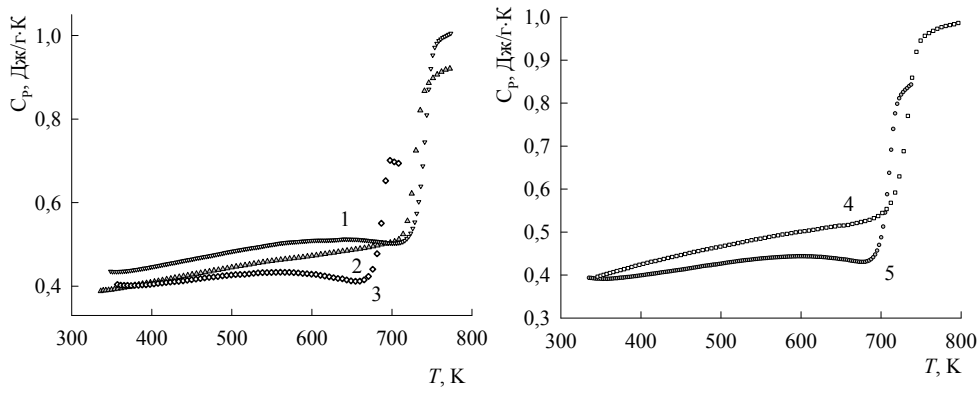

Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости боратных стекол: 1 – 35 мол.% Bi_2O_3 – 65 мол.% B_2O_3; 2 – 40 мол.% Bi_2O_3 – 60 мол.% B_2O_3; 3 – 48,5мол.% Bi_2O_3 – 51,5 мол.% B_2O_3;4 – $Bi_3B_5O_{12}$; 5 – $BiBO_3$

Таблица 1. Термодинамические свойства $Bi_3B_5O_{12}$

T, K	C_p, Дж/(моль·К)	$H^o_T - H^o_{298}$, Дж/моль	$S^o_T - S^o_{298}$, Дж/(моль·К)
298	285,73	-	-
300	287,77	1,09	1,92
320	306,43	11,85	21,10
340	322,43	22,39	40,17
360	336,35	32,75	58,99
380	348,60	42,98	77,51
400	359,52	53,10	95,68
420	369,35	63,14	113,5
440	378,28	73,12	130,8
460	386,48	83,05	147,8
480	394,05	92,95	164,5
500	401,10	102,8	180,7
520	407,71	112,7	196,5
540	413,93	122,6	212,0
560	419,83	132,4	227,0

Таблица 2. Термодинамические свойства $BiBO_3$

T, K	C_p, Дж/(моль·К)	$H^o_T - H^o_{298}$, Дж/моль	$S^o_T - S^o_{298}$, Дж/(моль·К)
298	99,91	-	-
300	100,04	0,199	0,668
320	101,35	2,21	7,166
340	102,66	4,25	13,35
360	103,97	6,32	19,25
380	105,28	8,41	24,90
400	106,59	10,53	30,34
420	107,90	12,68	35,57
440	109,21	14,85	40,62
460	110,52	17,04	45,51
480	111,83	19,27	50,24
500	113,14	21,52	54,83
520	114,45	23,79	59,29
540	115,76	26,09	63,64
560	117,07	28,42	67,87
580	118,38	30,78	72,00
600	119,69	33,16	76,03

оксидов с высоким содержанием Bi_2O_3, что ведет к уменьшению температуры Дебая и, соответственно, теплоемкости оксидов с более высоким содержанием тяжелых атомов. Авторы [9] выделяют характерные спектральные области наблюдения полос, обусловленные колебаниями по Bi-O- и B-O-связям: колебания в диапазоне 0-150 см$^{-1}$в КР-спектре α-Bi_2O_3 – ко внешним колебаниям атома Bi; $150 < \nu < 500$ см$^{-1}$ – ко внутренним колебаниям по связям Bi-O; $[BO_4]^{5-}$-тетраэдру четыре нормальных колебания с частотами $\nu_s \sim 740$-890, $\delta \sim 400$-600, $\nu_{as} \sim 1000$-1150 и $\delta \sim 600$ см$^{-1}$, а $[BO_3]^{3-}$-группе $\nu_s \sim 850$-960, $\gamma \sim 1100$-1450 и $\delta \sim 500$-600 см$^{-1}$. Исследование колебательных спектров кристаллов боратов висмута, проведенное в [9], показало, что при содержании ≤50 мол. % B_2O_3 ($Bi_{24}B_2O_{39}$, $Bi_4B_2O_9$ и $BiBO_3$, в структуре которых бор находится в

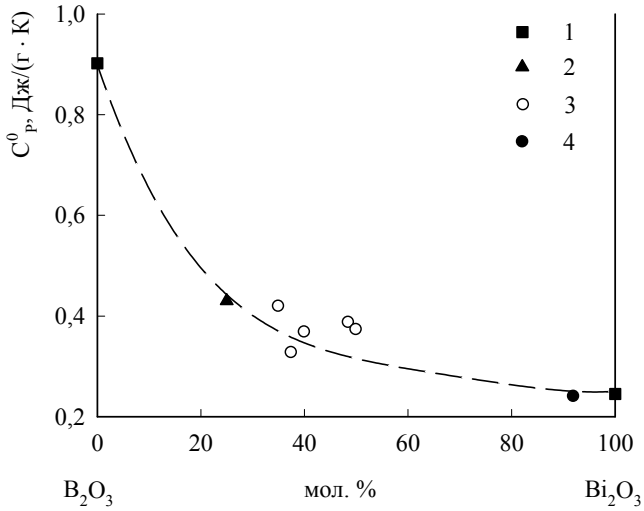

Рис. 2. Зависимость стандартной теплоемкости боратов висмута от состава: 1 – [24], 2 – [12], 3 – наши данные, 4 – [8]

изолированных $[BO_3]^{3-}$-треугольниках) влияние висмута на характер бор-кислородных связей приводит к смещению в низкочастотную область спектра ряда полос, отвечающих фундаментальным колебаниям $[BO_3]^{3-}$-группы. При содержании > 50 мол. % B_2O_3 установлено усложнение B-O-каркаса кристаллической решетки.

Можно предположить, что и структура стекол системы Bi_2O_3-B_2O_3 меняется подобным образом.

Список литературы

1. Becker P, Liebertz J., Bohaty L. Top-seeded growth of bismuth triborate BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 1999, V. 203. № 1-2. P. 149-155.

2. Каргин Ю.Ф, Егорышева А.В. Синтез и особенности строения $Bi_{24}B_2O_{39}$ со структурой силленита // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 859-863.

3. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. № 1. P 240-244.

4. Егорышева А.В., Бурков В.И., Горелик В.С., Каргин Ю.Ф., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. Комбинационное рассеяние света в монокристалле $Bi_3B_5O_{12}$ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 9. С. 1590-1593.

5. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы Bi_2O_3-B_2O_3 // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 6. С. 992-998.

6. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system Bi_2O_3 – B_2O_3 // Gryst. Res. Technol. 2003. V. 38. № 1. P. 74-82.

7. Becker P., Fröhlich R. Crystal growth and structure of the metastable bismuth orthoborate $BiBO_3$ // Z. Naturforsch. 2004. V. 59. P. 256-258.

8. Skorikov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Gospodinov M. Growth of sillenite-structure single crystals // Inorganic Materials. 2005. V. 41. Suppl. 1. P. 524-546.

9. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф., Плотниченко В.Г., Колташев В.В. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 135-144.

10. Fujino S., Hwang C., Morinaga K. Surface tension of $PbO-B_2O_3$ and $Bi_2O_3-B_2O_3$ glass melts // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2207-2212.

11. Ehrt D. The effect of ZnO, La_2O_3, PbO and Bi_2O_3 on the properties of binary borate glasses and melts // Phys. Chem. Glasses. 2006. V. 47. № 6. P. 669-674.

12. Teng B., Wang J., Wang Z., Hu X., Jiang H., Liu H., Cheng X., Dong S., Liu Y., Shao Z. Crystal growth, thermal and optical performance of BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 2001. V. 233. № 1-2. P. 282-286.

13. Филатов С.К., Шепелев Ю.Ф., Александрова Ю.В., Бубнова Р.С. Исследование структуры оксобората висмута $Bi_4B_2O_9$ при температурах 20, 200 и 450 ^oC // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 26-33.

14. Зайцев А.И., Васильев А.Д. Фазообразование в процессе кристаллизации стекол состава BiB_3O_6 // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2007. № 2. С. 1-4.

15. Rada S., Culea E., Rus V. Spectroscopic and quantum chemical investigation of the $4Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ glass structure // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 6094-6098.

16. Egorysheva A.V., Skorikov V.M. Efficient nonlinear optical material BiB_3O_6 (BIBO) // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 13. P. 1461-1476.

17. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе Bi_2O_3-B_2O_3-BaO // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397-1401.

18. Levin E.M., McDaniel C.L. The system $Bi_2O_3-B_2O_3$ // J. Am. Cer. Soc. 1962. V. 45. № 8. P. 355-360.

19. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С. Теплофизические свойства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277.

20. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Денисов В.М., Биронт В.С. Теплоемкость, теплопроводность и термическое расширение монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2010. № 2. С. 214-219.

21. Аппен А.А. Химия стекла. М.: Химия, 1970. 352 с.

22. Халимовская-Чуркина С.А., Привень А.И. Рост теплоемкости оксидных стекол в интервале температур от 100 К до нижней границы стеклования // Физ. хим. стекла. 2000. Т. 26. № 6. С. 768-782.

23. Денисов В.М., Иртюго Л.А., Денисова Л.Т. Высокотемпературная теплоемкость оксидов системы GeO_2-PbO // ФТТ. 2011. Т. 53. № 4. С. 642-646.

24. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.

High-temperature Heat Capacity of Bismuth Borate Glasses

Liliya A. Irtyugo,
Viktor M. Denisov, Vladimir P. Zhereb,
Liubov T. Denisova, Nikolay A. Babitscky
Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk 660041 Russia

The heat capacity of bismuth borate glasses containing 50; 51,5; 60; 62,5 and 65 mol.% of B_2O_3 was measured over a wide range of temperatures. Thermodynamic properties of $Bi_3B_5O_{12}$ and $BiBO_3$ were determined.

Keywords: heat capacity, bismuth borate glasses.