

УДК 536.63

## A Study of $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ Heat Capacity in the Range 396–633 K

**Liubov T. Denisova<sup>\*a</sup>, Viktor M. Denisov<sup>a</sup>,  
Klara A. Sablina<sup>b</sup>, Gennadiy S. Patrin<sup>a,b</sup>,  
Liubov G. Chumilina<sup>a</sup> and Sergey D. Kirik<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Siberian Federal University*

*79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

<sup>b</sup>*Kirensky Institute of Physics SB RAS*

*50-38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 04.05.2014, received in revised form 21.06.2014, accepted 07.07.2014

*This paper reports data obtained on the heat capacity of  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$  within the 396–633 K temperature range. The thermodynamic functions of the oxocuprate calculated using the experimental data.*

*Keywords: heat capacity, enthalpy, entropy, oxocuprate.*

## Исследование теплоемкости $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$ в области 396–633 К

**Л.Т. Денисова<sup>a</sup>, В.М. Денисов<sup>a</sup>, К.А. Саблина<sup>b</sup>,  
Г.С. Патрин<sup>a, b</sup>, Л.Г. Чумилина<sup>a</sup>, С.Д. Кирик<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Сибирский федеральный университет*

*Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

<sup>b</sup>*Институт физики им. Киренского СО РАН*

*Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-38*

*Получены данные по теплоемкости  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$  в температурном диапазоне 396–633 К. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции оксокупрата.*

*Ключевые слова: теплоемкость, энтальпия, энтропия, оксокупрат.*

## Введение

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) началось интенсивное изучение оксокупратов, которое продолжается до сих пор. При этом оксокупраты, даже не обладающие сверхпроводимостью, имеют родственные с ВТСП фрагменты кристаллической структуры, определяющие их физические свойства [1]. При изучении тройной системы  $\text{CuO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  было найдено два оксидных соединения –  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , кристаллизующихся в ромбической сингонии [2]. Авторами работы [1] впервые получено новое соединение  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$ . Кристалл этого соединения обладает триклинной симметрией с пространственной группой  $\text{P}\bar{1}$ . Его структурные, магнитные и резонансные свойства изучены в [1, 3]. Тем не менее данные о термодинамических свойствах соединения  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$  в литературе отсутствуют. Имеются лишь сведения о теплоемкости при высоких температурах  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  [4] и  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  [5]. Следует учитывать, что термодинамическое изучение возможностей синтеза сложных оксидных соединений возможно только при наличии баз термодинамических данных, которые довольно часто отсутствуют.

Цель данной работы – экспериментальное определение высокотемпературной теплоемкости  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$  и расчет по этим данным термодинамических функций твердого соединения.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Для измерения теплоемкости  $C_p$  использовали монокристаллы, выращенные методом спонтанной кристаллизации из раствора смеси  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (50, 22 и 28 мол. % соответственно). Состав расплава и методика выращивания кристаллов подобны описанным в работе [1]. Контроль полученных образцов проводили на дифрактометре X'Pert Pro (Panalytical, Нидерланды) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ . Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале углов  $2\theta = 3 - 80^\circ$  с шагом  $0,026^\circ$  и накоплением в точке в течение 20 с. Отметим, что на дифрактограммах присутствовали только рефлексы, отвечающие соединению  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$  (рис. 1).

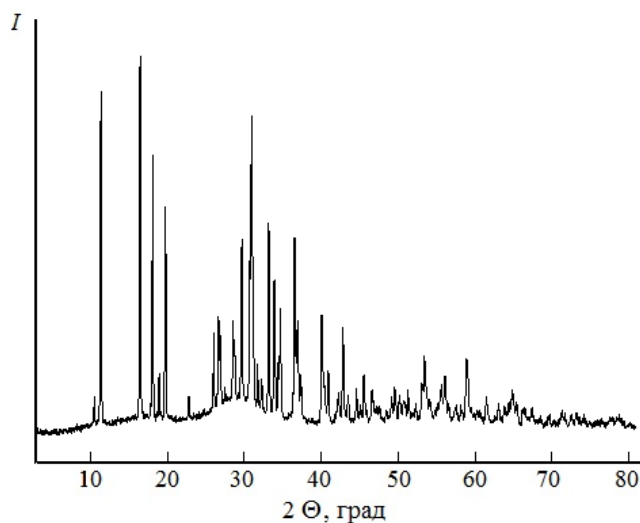


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{14}$  при комнатной температуре

Параметры решетки уточнены методом подгонки профиля без ссылки на структуру (метод Ле Бейла) и составляют:  $a = 10,1497(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,3986(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,4652(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105,442(2)^\circ$ ,  $\beta = 97,439(2)^\circ$ ,  $\gamma = 107,776(2)^\circ$ . Эти значения довольно близки к таковым, приведенным в [1]:  $a = 10,132 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,385 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,458 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105,443^\circ$ ,  $\beta = 97,405^\circ$ ,  $\gamma = 107,784^\circ$ . В то же время можно отметить, что эти небольшие расхождения могут быть связаны со следующим явлением. Установлено, что даже выращенные в одном тигле монокристаллы Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> могут отличаться содержанием меди в пределах 4,89–5,0. Для экспериментов нами отбирались кристаллы с содержанием меди, близким к стехиометрии.

Измерения теплоемкости проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика измерений описана нами ранее [6]. Исследованный интервал температур (396–633 K) выбран экспериментально с учетом проведенного дифференциального термического анализа.

Температурная зависимость  $C_p$  показана на рис. 2. Видно, что значения  $C_p$  по мере роста температуры закономерно увеличиваются.

Полученные значения  $C_p = f(T)$  могут быть представлены в виде уравнения (Дж/(моль·К))

$$C_p = 448,72 + 129,9 \cdot 10^{-3} T - 31,7 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Используя уравнение (1), по известным термодинамическим соотношениям определили изменения энтальпии  $H_T^0 - H_{396}^0$  и энтропии  $S_T^0 - S_{396}^0$ . Полученные данные приведены в таблице. Из этих данных следует, что  $C_p$  для Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> в изученном интервале температур не превышает классический предел Дюлонга – Пти  $3Rs$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $s$  – число атомов в формульной единице соединения ( $s = 25$ ). Установлено, что модель теплоемкости Дебая не описывает экспериментальные значения  $C_p$  Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> в области исследованных температур. Не исключено, что это связано с тем, что теория теплоемкости Дебая для сложных оксидных соединений имеет приближенный характер [7].

Сравнить полученные величины  $C_p$  для Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> с другими данными не представлялось возможным из-за их отсутствия. При расчете термодинамических свойств различных оксидных соединений часто исходят из аддитивного вклада его составляющих (например, метод

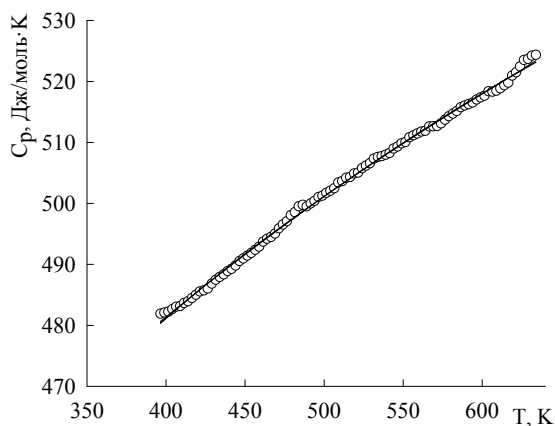


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

Таблица. Термодинамические свойства Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

T, K	C <sub>p</sub> , Дж/(моль·К)	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> – H <sub>396</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	S <sub>T</sub> <sup>0</sup> – S <sub>396</sub> <sup>0</sup> , Дж/(моль·К)
396	480,2	–	–
400	481,1	1,923	4,831
450	491,7	26,25	62,13
500	501,2	51,08	114,4
550	509,8	76,35	162,6
600	518,0	102,1	207,3
630	522,7	117,7	232,7

Неймана – Коппа [8]). В этом случае для образования соединения Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> из исходных компонентов можно записать



При записи уравнения (2) учитывали образующиеся соединения в системе Cu – Bi – B – O: Bi – Cu – O (Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>) [9], Cu – B – O (CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) [10]. Тогда для теплоемкости имеем:

$$C_{p,298}(\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}) = C_{p,298}(\text{Bi}_2\text{CuO}_4) + C_{p,298}(\text{CuB}_2\text{O}_4) + C_{p,298}(\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6). \quad (3)$$

С использованием значений C<sub>p,298</sub>(Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>) = 160,37 Дж/(моль·К) [4], C<sub>p,298</sub>(CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = 93,25 Дж/(моль·К) [5], а также найденного нами экспериментально C<sub>p,298</sub>(Cu<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) = 182,86 Дж/(моль·К) получим для C<sub>p,298</sub>(Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub>) = 436,48 Дж/(моль·К), что всего на 3,5 % меньше рассчитанного значения по уравнению (1).

Величина нормализованной молярной теплоемкости C<sub>p</sub><sup>\*</sup>, определяемой по соотношению C<sub>p</sub><sup>\*</sup> = C<sub>p</sub> / s, где s – число атомов в формульной единице Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (s = 25), для этого соединения при комнатной температуре равна C<sub>p</sub><sup>\*</sup> = 18,09 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Это значение близко к таковому для других сложных оксидных соединений Li<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>15</sub> (C<sub>p</sub><sup>\*</sup> = 17,61 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), NaLiGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (C<sub>p</sub><sup>\*</sup> = 17,91 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) [11]. На основании этого можно заключить, что полученные нами величины C<sub>p</sub> для Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> являются достоверными.

### Список литературы

1. Петраковский Г.А., Саблина К.А., Панкрац А.И. и др. Синтез нового оксокупрата Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> и исследование его структурных, магнитных и резонансных свойств // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 7. С. 1280–1284. [Petrakovskii G.A., Sablina K.A., Pankrats A. I. et al. Synthesis of the new oxocuprate Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub> and investigation of its structural, magnetic, and resonant properties // Fizika Tverdogo Tela. 2002. V. 44. № 7. P. 1280–1284. (In Russ.)]
2. Заргарова М.И., Мустафаев Н.М., Шустер Н.С. Система CuO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 74–79. [Zargarova M.I., Mustafaev N.M., Shuster N.S. CuO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // Neorganicheskie Materialy. 1996. V. 32, № 1. P. 74–79. (In Russ.)]
3. Petrakovskii G.A., Vorotynov A.M., Sablina K.A. et al. The magnetic structure of Cu<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>14</sub>. Neutron scattering // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 263. P. 245–248.
4. Денисов В.М., Иртыго Л.А., Денисова Л.Т. и др. Высокотемпературная теплоемкость Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 9. С. 1821–1822. [Denisov V.M., Irtyugo L.A.,

- Denisova L.T. et al. High-temperature heat capacity of Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> // Fizika Tverdogo Tela. 2012. V. 54. № 9. P. 1821–1822. (In Russ.)]
5. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость метабората меди CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 10. С. 2012 – 2014. [Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A. et al. High-temperature heat capacity of copper metaborate CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Fizika Tverdogo Tela. 2012. V. 54. № 10. P. 2012 – 2014. (In Russ.)]
  6. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277. [Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A. et al. Thermal physical properties of Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystals // Fizika Tverdogo Tela. 2012. V. 52. № 7. P. 1274–1277. (In Russ.)]
  7. Антюхов А.М., Пашинкин А.С., Моисеев Н.В. Теплоемкость гранатовых кристаллов в интервале 4,3 – 300 К // Третья Всесоюзн. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». М.: АН СССР, 1986. Т. III. С. 162 – 163. [Antuhov A.M., Pashinkin A.S., Moiseev, N.V. Heat capacity of garnet chip in the range 4,3 – 300 K // Tret'ya Vsesoyuznaya konferentsiya «Termodinamika i materialovedenie poluprovodnikov». 1986. V. III. P.162 – 163. (In Russ.)]
  8. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А. и др. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с. [Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A. et al. Temperaturnye zavisimosti privedennoj ehnergii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshhestv (Al'ternativnyj bank dannykh ASTRA.OWN). Ekaterinburg: UrO RAN. 1997. 230 p. (In Russ.)]
  9. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы Bi<sub>12</sub>M<sub>x</sub>O<sub>20±δ</sub> со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с. [Kargin Y.F., Burkov V.I., Maryin A.A. et al. Kristally Bi<sub>12</sub>M<sub>x</sub>O<sub>20±δ</sub> so strukturoj sillenita. Sintez, stroenie, svojstva. Moscow, IONKh. 2004. 316 p. (In Russ.)]
  10. Шустер Н.С., Зейналова Х.Л.К., Заргарова М.И. Система Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CuO // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 34. № 1. С. 266 – 268. [Shuster N.S., Zeynalova H.L.K., Zargarova M.I. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CuO system // Zhurnal neorganicheskoi khimii. 1990. V. 34, № 1. P. 266 – 268. (In Russ.)]
  11. Буш А.А., Попова Е.А. Теплоемкость сегнетоэлектрических кристаллов системы Pb<sub>5</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>11</sub> // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 875–880. [Bush A.A., Popova E.A. Heat capacity of the Pb<sub>5</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>11</sub> ferroelectric system // Fizika Tverdogo Tela. 2004. V. 46. № 5. P. 875–880. (In Russ.)]