

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ БОРАТА ВИСМУТА

Казаченко Е.А.,

научный руководитель профессор, д.х.н. Денисов В.М.

Сибирский федеральный университет

Повышенный интерес к боратам висмута у исследователей и техников связан с сочетанием уникальных оптических свойств, а именно: достаточно высокие нелинейно-оптический коэффициент, высокие пороги оптического пробоя и большая область прозрачности, которая простирается от жесткого ультрафиолета до ближнего ИК-диапазона. На данный момент существует уже достаточно большое количество работ, посвящённых получению и исследованию свойств боратов висмута, но процессы, протекающие при образовании этого соединения, ещё слабо изучены.

Данная работа посвящена определению термодинамических свойств стекол боратов висмута составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0,35; 0,375; 0,40; 0,484; 0,50$., а именно измерению температурных зависимостей теплоемкости стекол. Данные о температурных зависимостях теплоемкости важны для анализа свойств и особенностей их измерений с температурой, что необходимо для выяснения природы наблюдаемых в них структурных изменений. Измерение теплоемкости, как правило, выполняют для низких температур, тогда как измерение в областях высоких температур сопряжено с определенными трудностями.

Образцы стекол составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, $x = 0,35; 0,375; 0,40; 0,484; 0,50$ были предоставлены исследователями кафедры металловедения и термической обработки металлов и подтверждены результатами рентгеноструктурного анализа.

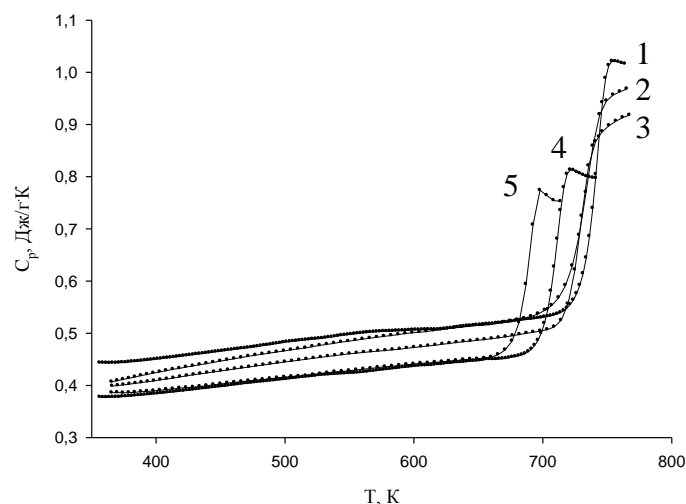
Измерение удельной теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449C Jupiter. Эксперименты проводили при скорости нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 25 мл/мин. В качестве вещества сравнения использовали сапфир Al_2O_3 .

На рисунке 1 представлены экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры для стекол состава $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 0,35; 0,375; 0,40; 0,484; 0,50$. Видно, что на зависимостях $C_p = f(T)$ при определенных температурах имеются резкие увеличения теплоемкости. Такое поведение теплоемкости при высоких температурах соответствует размягчению стекла.

В таблице 1 представлены температуры размягчения стекол боратов висмута и соответствующие им величины возрастания теплоемкости, значения стандартной теплоемкости и её коэффициенты, применимые в представленном температурном интервале.

Экспериментальные значения стандартной теплоемкости, представленные в таблице 1, заметно убывают с увеличением доли оксида висмута, это связано с уменьшением вклада низкочастотных релаксационных процессов при увеличении доли оксида висмута в соединении.

Учитывая, что теплоемкость является структурночувствительным параметром, поведение этой точки можно связать с изменением координационного числа бора в этой структуре.



1 – $0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$; 2 – $0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$; 3 – $0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$; 4 – $0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$; 5 – $0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$

Рисунок 1 – Экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры

Таблица 1 – Температуры размягчения стекол боратов висмута и соответствующие им величины возрастания теплоемкости

Стекла	ΔC_p , Дж/г·К	$T_{\text{разм.}}$, К	C_p , Дж/г·К			C_p^0 , Дж/г·К	Температур- ный интервал, К
			a	b, 10^{-3}	-c		
$0,35\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0,65\text{B}_2\text{O}_3$	0,478	753	0,348	0,261	$0,591 \cdot 10^{-6}$	0,42	363 - 706
$0,375\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0,625\text{B}_2\text{O}_3$	0,457	801	369	156	$115 \cdot 10^5$	0,327	328 - 675
$0,40\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0,60\text{B}_2\text{O}_3$	0,411	767	0,331	0,25	$0,03 \cdot 10^5$	0,37	366 - 703
$0,484\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0,516\text{B}_2\text{O}_3$	0,320	697	0,287 6	0,3	$0,113 \cdot 10^{-6}$	0,377	393 - 605
$0,50\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $0,50\text{B}_2\text{O}_3$	0,354	721	76,07	67,77	$68,17 \cdot 10^{-6}$	0,36	366 - 686

Структура стеклообразного борного ангидрида выполнена из треугольников BO_3 , соединенных вершинами. Основными элементами структуры стеклообразного борного ангидрида являются молекулярные группировки из шести треугольников бора (так называемые бороксольные кольца).

Влияние координационного числа бора на отношение $m:n$ в системе $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$ изучено в работе Кузмичева Г.М. и Мельникова Т.И., эти результаты представлены на рисунке 2.

Так же, нельзя не отметить, что координационное число бора влияет и на другие соединения, исследуемые в данной работе просто в меньшей степени.

Таким образом, на рисунке 1 кривые, соответствующие соединениям $0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$, $0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$, $0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$, расположены выше остальных и лежат отдельно, тем самым можно предположить, что данные

соединения имеют более близкое координационное число бора, чем остальные соединения $0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$; $0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$.

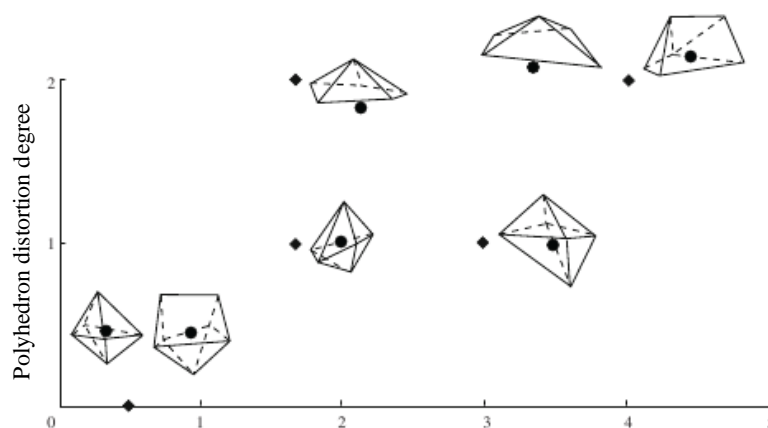


Рисунок 13 – Связь между степенью изменения координации висмута в многограннике и структурой боратных групп

Рассчитаны термодинамические функции для исследуемых стекол. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические функции, рассчитанные на основе экспериментальных данных для стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

Стекла	ΔS^0 (Дж/моль·К)	ΔH^0 (кДж/моль)	ΔG (кДж/моль)	Температурный интервал, К
$0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$	279	137	54	328 - 675
$0,5\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,5\text{B}_2\text{O}_3$	69	35	15	366 - 686

Методом ДСК измерено значение теплоемкости стекол $0,35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,65\text{B}_2\text{O}_3$, $0,375\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,625\text{B}_2\text{O}_3$, $0,40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,60\text{B}_2\text{O}_3$, $0,50\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,50\text{B}_2\text{O}_3$; $0,484\text{Bi}_2\text{O}_3 - 0,516\text{B}_2\text{O}_3$ определены коэффициенты в уравнении теплоемкостей и рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса для исследуемых стекол.