

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ © 2020 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Ю. Ф. Каргин², Л. Г. Чумилина¹, Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹¹Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.

После доработки 19.01.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2020 г.

Титанаты висмута $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Vi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ получены методом твердофазных реакций при многоступенчатом обжиге на воздухе при температурах 1003–1273 К ($\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$ – до 1123 К) соответствующих стехиометрических смесей исходных оксидов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено измерение теплоемкости поликристаллических образцов синтезированных соединений в интервале температур 330–1050 К. Для $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Vi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ на зависимостях $C_p = f(T)$ установлено наличие экстремумов при температурах 943 и 509 К соответственно, обусловленных сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса полученных титанатов висмута.

Ключевые слова: титанаты висмута, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоемкость, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0002337X20060044

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с публикации о фазовых равновесиях в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [1] интерес к ней исследователей не прекращается [2–11]. В первую очередь это связано с разнообразием физико-химических свойств образующихся в этой системе оксидных соединений [5, 8, 11–15]. Имеющиеся в литературе данные о количестве и составе образующихся титанатов висмута противоречивы. Подробно это обстоятельство проанализировано в работе [5]. В системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ образуются четыре соединения: $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Vi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. Если существование титанатов висмута $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Vi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ подтверждено всеми авторами, изучавшими систему $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, то для соединений $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, как отмечено в [8], не все так однозначно. В области Vi_2O_3 состав фазы со структурой типа силленита записан как $\text{Vi}_8\text{TiO}_{14}$ (4 : 1) [1, 16, 17], а состав данной фазы при исследовании в области концентраций 2–22 в мол. % TiO_2 отвечает $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (6 : 1) [18]. Изучению свойств этого соединения посвящен ряд работ [2, 19–22]. Кроме того, проведенные исследования фазовых соотношений в богатой Vi_2O_3 области бинарной системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ с использованием ДТА и РФА показали, что

образуются только $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (соединение состава $\text{Vi}_8\text{TiO}_{14}$ не обнаружено) [7].

Согласно [5], $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора разлагается в твердом состоянии при $T > 923$ К с образованием $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Vi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. Образование титаната висмута со структурой пирохлора в работах [1, 18] не подтверждено, хотя в [5, 14, 23–27] приведены сведения о получении и исследовании свойств $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Причинами термической неустойчивости стехиометрической фазы $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ являются особенности ее кристаллического строения [3, 15, 24–26]. Рядом авторов для термической стабилизации титаната висмута со структурой пирохлора проводят замещение висмута катионами других элементов с меньшими ионными радиусами [28–35]. Если возможность синтеза $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (который может быть получен в виде дисперсного порошка методами “мокрой химии” [8]) со структурой пирохлора твердофазным методом ставится под сомнение [9, 15], то для получения замещенного титаната висмута твердофазный синтез часто используется (см., например, [15]).

Для термодинамического моделирования фазовой диаграммы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ необходимы данные о термодинамических свойствах фаз, образующихся при взаимодействии Vi_2O_3 с TiO_2 . Такие сведения

весьма ограничены. В работе [7] прогнозирование фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ проведено с использованием модифицированной квазихимической модели жидкой фазы, предложенной А.Д. Пелтоном и М. Бландером [36]. При этом использовали только данные по теплоемкости Bi_2O_3 и TiO_2 , полагая, что для четырех промежуточных фаз термодинамических данных нет.

Экспериментальные данные по теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ получены Г.С. Сулейменовой и В.М. Скориковым в работах [37] и [38] соответственно. Измерения выполнены на монокристаллах, выращенных из раствора-расплава на основе Bi_2O_3 (все четыре соединения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ имеют инконгруэнтный характер плавления [8]). По данным [11], выращенные этим методом монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{19.8}$ (которые использованы для измерения теплоемкости [37]) содержат включения $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и Pt. Можно ожидать, что выращенные таким же методом монокристаллы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ также содержат примесные фазы, поскольку основным недостатком метода получения монокристаллов из раствора-расплава является возможность захвата растворителя в кристалл [39]. Данные по теплоемкости $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ имеются только для низких температур (до 100 К) [13], а для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ таких сведений в литературе нет.

Известно, что компьютерное моделирование позволяет существенно снизить материальные затраты на проведение эксперимента, но при этом нужно учитывать, что для такого расчета должны быть достоверные исходные величины, которые могут быть получены только в результате прецизионных измерений термодинамических свойств, в частности теплоемкости.

В настоящей работе измерены температурные зависимости теплоемкости образующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ оксидных соединений и выполнен анализ имеющихся в литературе данных и полученных новых результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титанаты висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ получены твердофазным синтезом с использованием в качестве исходных компонентов оксидов Bi_2O_3 и TiO_2 квалификации “ос. ч.”. Стехиометрические смеси предварительно прокаленных оксидов (Bi_2O_3 – 973 К, TiO_2 – 1173 К) перемешивали в агатовой ступке, прессовали в таблетки, которые обжигали при 1003–1273 К. Полноту взаимодействия компонентов при синтезе соединений контролировали рентгенофазовым анализом. Съемку дифрактограмм полученных образцов проводили при помощи дифрактометра

X'Pert Pro MPD PANalytical (Нидерланды) в CuK_α -излучении. Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в угловом интервале $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом 0.013° . Расчетные профили рентгенограмм и параметры кристаллических решеток полученных титанатов висмута определяли путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [40]. Выбор первоначальной температуры обжига 1003 К (в течение 20 ч) обусловлен тем, что при этой температуре происходит полиморфное превращение $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [2], при котором скорость твердофазного взаимодействия увеличивается (эффект Хэдвала [41]). Установлено, что в этих условиях образцы являются неоднородными и содержат (мас. %): $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ – 47.5 Bi_2O_3 , 51.0 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 1.5 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – 51.5 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 44.5 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 4 TiO_2 ; $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ – 13.0 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 48 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 13.5 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, 25.5 TiO_2 . С учетом этого последовательно увеличивали температуру и время твердофазного синтеза: 1023, 1073, 1123, 1173, 1223 по 20 ч и 1273 – 40 ч (для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ максимальная температура синтеза составляла 1123 К). Для достижения полноты протекания твердофазных реакций через каждые 20 ч проводили измельчение спеченных образцов и прессование в таблетки.

Получение $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ твердофазным способом не привело к успеху. Синтез при температуре 873 К (учитывая его разложение при $T > 923$ К [1, 8]) в течение 20 ч показал, что в полученном образце содержится (мас. %) 29.5 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 57.0 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 6.0 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, 7.5 TiO_2 . Дальнейший обжиг (по 20 ч) при температурах 1003 и 1023 К показал, что содержание $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ увеличивается, но в полученных спексах $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не обнаруживается. Учитывая его термическую нестабильность [5], а также сложности получения этого соединения методом твердофазного синтеза [9, 15], дальнейшие попытки получения этим методом были прекращены. Отметим, что на ДТА-кривой образца, отвечающего составу $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, при температуре 950 К наблюдается четкий экстремум. Это подтверждает его термическую нестойкость.

Измерение теплоемкости C_p титанатов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ выполняли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале температур 330–1050 К, методика подробно изложена в [42, 43]. Ошибка измерений не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы синтезированных поликристаллических образцов титанатов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$,

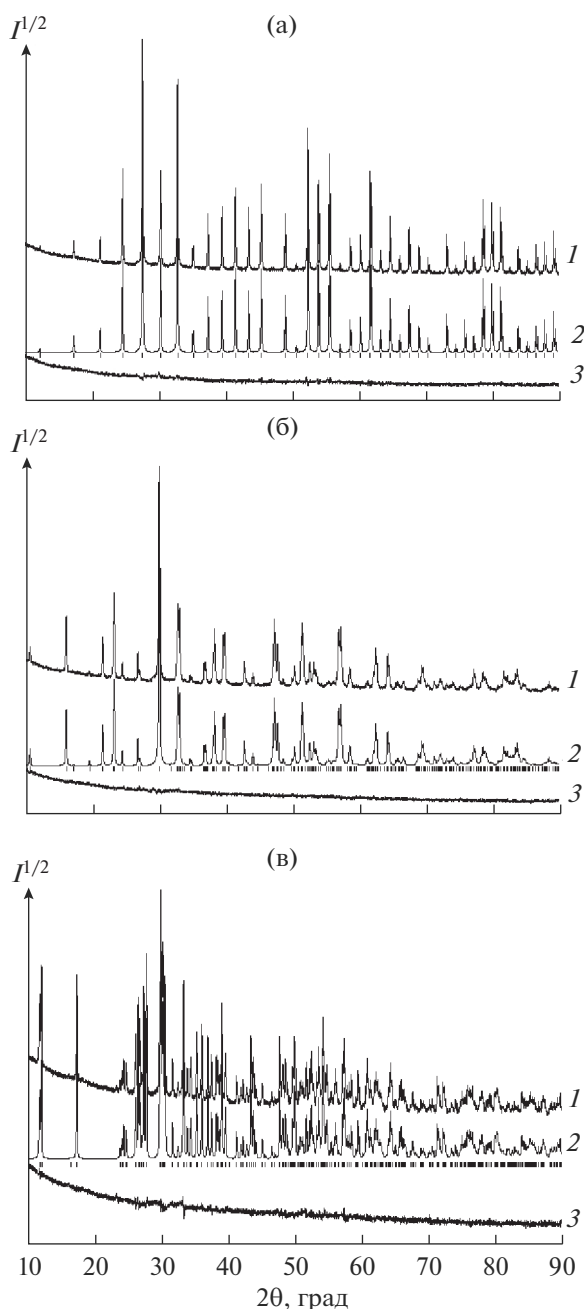


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ (а), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (б) и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (в) (штрихи указывают расчетные положения рефлексов).

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ приведены на рис. 1. Параметры кубической элементарной ячейки $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ равны: пр. гр. $I23$, $a = 10.1718(1) \text{ \AA}$, $V = 1052.13(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Эти данные достаточно близки к имеющимся в литературе: 10.174 \AA [2], 10.169 \AA [8], $10.170\text{--}10.176 \text{ \AA}$ [11], $10.186(3) \text{ \AA}$ [37].

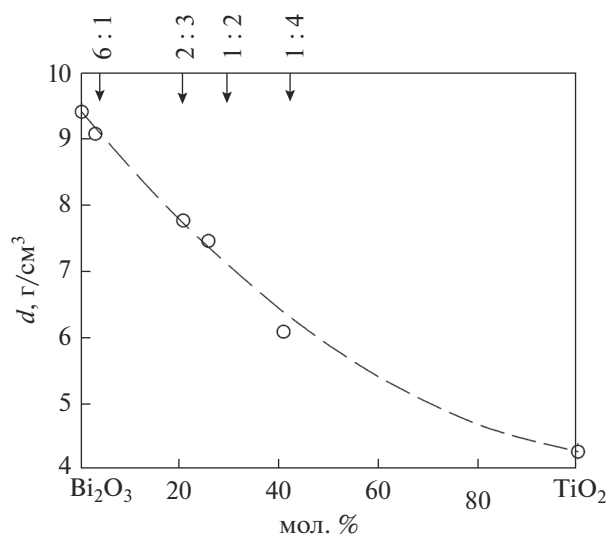


Рис. 2. Зависимость плотности титанатов висмута системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ от состава.

Полученные нами рентгенометрические характеристики для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Видно, что наблюдается достаточно хорошее совпадение параметров решетки полученных нами образцов с литературными значениями (данные [46] получены для нанодисперсного порошка $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Представленные в табл. 2 рентгенометрические характеристики фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ показывают, что и в этом случае полученные нами экспериментальные величины согласуются с результатами, представленными в литературе [47–50].

На рис. 2 показано изменение плотности образующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ оксидных соединений от состава. Видно, что с увеличением концентрации TiO_2 рассчитанные значения d закономерно уменьшаются. Полученные данные могут быть описаны эмпирическим уравнением

$$d = x_1 d_1 + x_2 d_2 - x_1 x_2 k, \quad (1)$$

где x_i – массовая доля, d_i – плотность соответствующего оксида, $k = 5.78$. Значения плотности Bi_2O_3 взяты из работы [2], TiO_2 – из [51]. Наши значения плотности $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ совпадают с данными [2], а $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – с [46]. Для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ величины d заимствованы из [25].

Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ показано на рис. 3. Видно, что для $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ наши результаты несколько отличаются от данных [37]. По-видимому, это может быть связано с различием отклонения от стехиометрического состава полученных нами поликристаллических образцов и используемых в [37]

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (пр. гр. $B2cb$, $Z = 4$)

Источник	Настоящая работа	[13]	[44]	[45]	[46]
$a, \text{Å}$	5.4473(3)	5.44826(16)	5.448	5.4444(1)	5.42
$b, \text{Å}$	5.4082(3)	5.40949(13)	5.4101	5.4086(1)	5.41
$c, \text{Å}$	32.818(2)	32.81958(21)	32.818	32.8425(6)	32.71
$V, \text{Å}^3$	966.82(8)	967.27(4)		967.10(3)	
$d, \text{г/см}^3$	8.05				8.1

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$)

Источник	Настоящая работа	[47]	[48]	[49]	[50]
$a, \text{Å}$	14.6055(4)	14.5979(6)	14.606	14.6389	14.6
$b, \text{Å}$	3.8012(2)	3.8064(3)	3.806	3.8036	4.0
$c, \text{Å}$	14.9471(6)	14.9383(2)	14.945	14.9404	14.9
β , град	93.161(4)	93.129	93.24	93.24	93
$V, \text{Å}^3$	829.89(7)	828.910(1)	830.80	830.55	
$d, \text{г/см}^3$	6.28			6.128	

монокристаллов, а также с содержанием примесных фаз (об этом сказано выше).

На зависимости $C_p = f(T)$ для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода при 943 К [8, 9] наблюдается четкий экстремум (рис. 36). Сравнение наших результатов по теплоемкости $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с данными [38] показывает, что они хорошо согласуются между собой (рис. 36). На полученной нами ДТА-кривой нагревания образцов также наблюдается экстремум – начало при 941 К, $T_{\text{max}} = 948$ К. Величины энтропии ($\Delta S_{\text{ФП}}$) и энтальпии ($\Delta H_{\text{ФП}}$) фазового перехода равны соответственно 9.95 Дж/(моль К) и 9.43 кДж/моль, что достаточно близко к данным [38] (11.66 Дж/(моль К) и 10.90 кДж/моль).

Если данные по теплоемкости титанатов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ имеются в литературе, то для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ их нет. Поэтому рассмотрим полученные нами результаты более подробно. Для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ на кривой $C_p = f(T)$ так же, как и для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, наблюдается экстремум (максимум при 509 К, на ДТА-кривой – 503 К). Он соответствует фазовому переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик: $\alpha\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (пр. гр. $C2/c$) \rightarrow $\beta\text{-Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (пр. гр. $C2/m$) [47, 50]. Непрерывное изменение теплоемкости $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в области перехода говорит о переходе второго рода [52–54]. Достаточно выраженная λ -форма пика свидетельствует о влиянии термодинамических флуктуаций на теплоемкость

этого титаната висмута в области фазового перехода. Величина скачка C_p в этой области составляет $\Delta C_p(T_{\text{max}}) \sim 38$ Дж/(моль К), а ширина перехода ~ 194 К. Наблюдаемое значение ΔT достаточно велико и также свидетельствует о переходе второго рода (для переходов первого рода пик узкий и его ширина, как правило, менее 10 К [54]). Согласно [54], большая ширина пика может быть связана с заторможенной кинетикой перехода. В то же время было предположено, что размытость пика отражает изменение ближнего порядка, которое происходит вблизи температуры фазового перехода. Для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ $\Delta H_{\text{ФП}} = 1.98$ кДж/моль, а $\Delta S_{\text{ФП}} = 3.88$ Дж/(моль К). Последняя величина меньше значения $R \ln 2 = 5.76$ Дж/(моль К), предсказываемого для перехода порядок–беспорядок [55], что, по-видимому, указывает на механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ типа смещения или смешанной природы между типом смещения и типом порядок–беспорядок. Можно отметить, что для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $\Delta S_{\text{ФП}}$ больше значения $R \ln 2$.

Полученные данные по теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ могут быть описаны уравнением Майера–Келли [56]

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (2)$$

параметры которого приведены в табл. 3. Расчет теплоемкости по уравнению (2) для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ про-

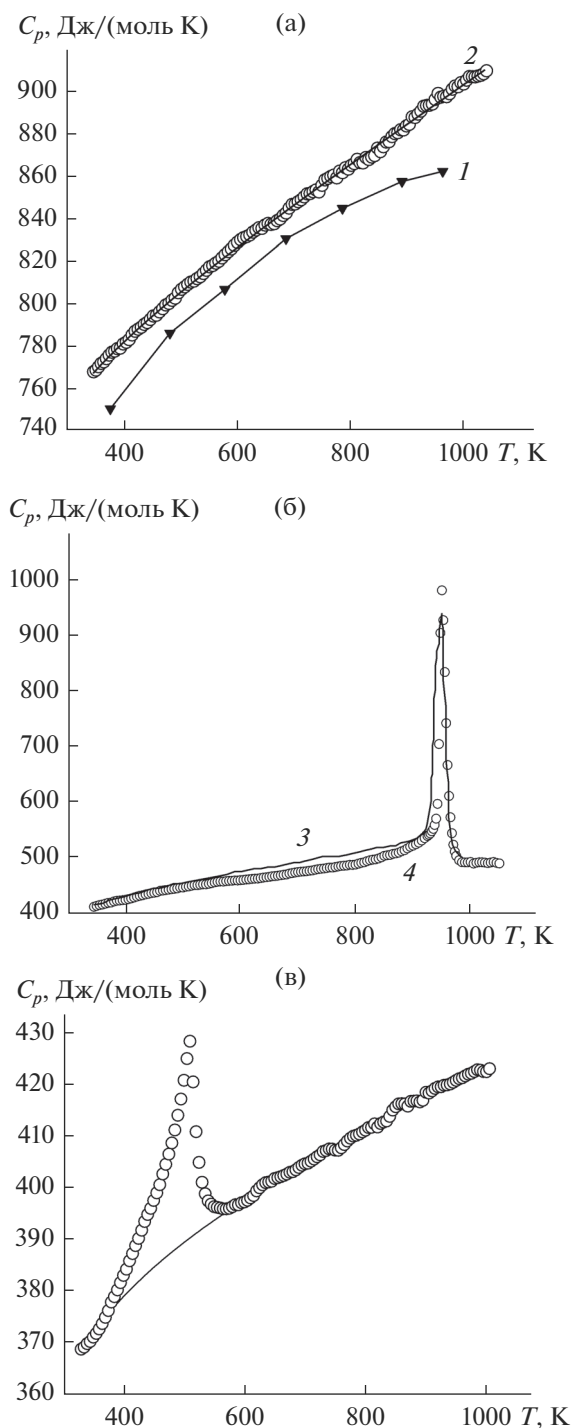


Рис. 3. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ (а), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (б) и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (в): 1 – [37], 3 – [38], 2 и 4 – наши данные.

водился по базисной линии, которая определялась экстраполяцией теплоемкости из области, лежащей выше фазового перехода (563–1000 К), в низкотемпературную область, лежащую ниже перехода (333–369 К) подобно [57, 58].

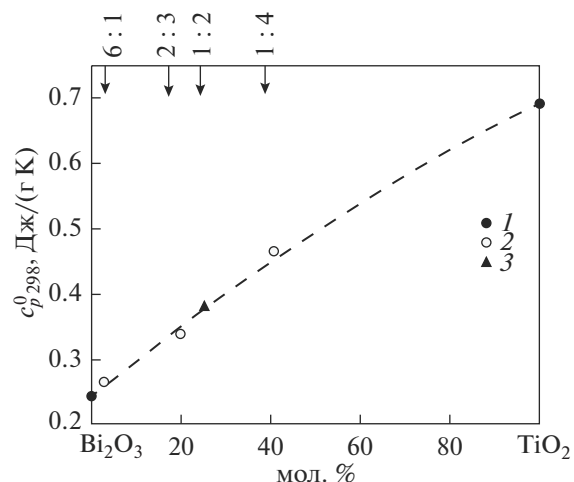


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ от состава: 1 – [60], 2 – эксперимент, 3 – оценка.

С использованием полученных зависимостей $C_p = f(T)$ для титанатов висмута по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса). Эти результаты приведены в табл. 4.

Ранее была установлена корреляция между величиной теплоемкости и составом соединений в системе $\text{CdO--V}_2\text{O}_5$ [59]. Для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ на рис. 4 приведена аналогичная зависимость, которая характеризуется незначительным положительным отклонением от значений, соответствующих аддитивной прямой. Это позволяет оценить значение C_p^0 при $T = 298$ К для $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, которое оказалось равным 0.32 Дж/(г К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом в интервале температур 1003–1273 К получены поликристаллические образцы титанатов висмута $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. Методом ДСК выполнены измерения теплоемкости синтезированных образцов в области температур 330–1050 К. Установлено, что на зависимостях $C_p = f(T)$ при температурах 943 и 509 К имеются экстремумы, обусловленные сегнетоэлектрическими фазовыми переходами в $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ соответственно. Для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ величины энтропии ($\Delta S_{\text{ФП}}$) и энтальпии ($\Delta H_{\text{ФП}}$) фазового перехода при температуре 943 К равны соответственно 9.95 Дж/(моль К) и 9.43 кДж/моль, для фазового перехода в $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ при 509 К – $\Delta H_{\text{ФП}} = 1.98$ кДж/моль, а $\Delta S_{\text{ФП}} = 3.88$ Дж/(моль К). По экспериментальным данным рассчитаны основные термодинамические функции (измене-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (2) для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

Соединение	T , К	a	b	c	r
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	350–1050	723.7 ± 1.42	181.9 ± 1.40	23.70 ± 1.57	0.9994
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	343–800	409.9 ± 1.77	105.0 ± 2.10	39.20 ± 1.53	0.9983
$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	333–1000	370.9 ± 0.63	55.10 ± 0.07	21.87 ± 0.75	0.9988

Таблица 4. Термодинамические свойства $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(350 \text{ К})$, Дж/(моль К)
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$				
350	768.1	—	—	—
400	781.7	38.75	103.5	6.59
450	805.2	118.1	280.5	44.24
500	815.9	158.6	357.7	69.28
550	826.3	199.7	429.2	96.33
600	836.3	241.3	495.7	124.5
650	846.2	283.3	558.1	153.3
700	855.9	325.9	616.8	182.3
750	865.5	368.9	672.3	211.1
800	875.0	412.4	725.1	239.8
850	884.5	456.4	775.3	268.2
900	893.9	500.9	823.4	296.2
950	903.2	545.8	869.5	323.7
1000	912.5	591.2	913.8	350.6
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$				
350	414.7	—	—	—
400	427.4	21.06	56.23	3.57
450	446.7	64.82	153.8	24.15
500	454.7	87.36	196.7	37.92
550	462.0	110.3	236.6	52.84
600	468.9	133.5	273.9	68.42
650	475.4	157.2	308.9	84.36
700	481.7	181.1	341.9	100.4
750	487.8	205.3	373.2	116.5
800	493.7	229.9	402.9	132.5
850	499.6	254.7	431.3	148.3
900	505.3	279.8	458.5	163.9
950	511.0	305.2	484.5	179.3
1000	516.6	330.9	509.6	194.4
$\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$				
350	372.3	—	—	—
550	397.9	96.66	207.8	46.69
600	401.5	116.6	239.8	60.32
650	405.0	136.8	269.7	74.22
700	408.3	157.1	297.7	88.20
750	411.5	177.6	324.2	102.1
800	414.7	198.3	349.2	115.9
850	417.8	219.1	373.0	129.6
900	420.8	240.1	395.7	143.0
950	423.8	261.2	417.3	156.1
1000	426.7	282.4	438.1	169.1

ния энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) полученных титанатов висмута. Показано, что увеличение удельной теплоемкости образцов коррелирует с увеличением отношения компонентов $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ в ряду титанатов висмута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сперанская Е.И., Рез И.С., Козлова Л.В. и др.* Система окись висмута–двуокись титана // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 2. С. 232–235.
2. *Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В.* Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20 \pm \delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: Азбука, 2004. 316 с.
3. *Hector A.L., Wiggin S.B.* Synthesis and Structural Study of Stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 139–145. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00378-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00378-5)
4. *Harjuja J., Väyrynen S., Putkonen M. et al.* Crystallization of Bismuth Titanate and Bismuth Silicate Grown as Thin Films by Atomic Layer Deposition // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. P. 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.020>
5. *Roberto Esquivel-Elizondo J., Hinojosa B.B., Nino J.C.* $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: it is not what you Have Read // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 22. P. 4965–4974. <https://doi.org/10.1021/cm202154c>
6. *Kahlenberg V., Böhm H.* Investigation of the α - β Transition in $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 6221–6228.
7. *Lopez-Martinez J., Romero-Serrano A., Hernandez-Ramirez A. et al.* Thermal Analysis and Prediction of Phase Equilibria in the TiO_2 - Bi_2O_3 System // Thermochim. Acta. 2011. V. 516. P. 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.008>
8. *Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Волков В.В.* Фазовые взаимоотношения в системе Bi_2O_3 - TiO_2 // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 691–697. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050086>
9. *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Ашмарин А.А.* Синтез титанатов висмута различного состава и упорядоченных Bi-Ti-O нанокмозитов на основе опаловых матриц // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1439–1451. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15110082>
10. *Mijazawa S., Tabata T.* Bi_2O_3 - TiO_2 Binary Phase Diagram Study for TSSG Pulling of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 1998. V. 191. P. 512–516.
11. *Skorikov V.M., Katgin Yu.F., Egorysheva A.V. et al.* Growth of Sillénite-Structure Single Crystals // Inorg. Mater. 2005. V. 41. Suppl. 1. P. S24–S46.
12. *Shulman H.S., Testorf M., Damjanovic D., Setter N.* Microstructure, Electrical Conductivity, and Piezoelectric Properties of Bismuth Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 12. P. 3124–3128.
13. *Long C., Chang Q., Fan H.* Differences in Nature of Electrical Conductions among $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based Ferroelectric Polycrystalline Ceramics // Sci. Rep. 2017. P. 1–15. www.nature.com/scientificreports. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03266-y>
14. *Turner C.G., Esquivel-Elizondo J.R., Nino J.C.* Dielectric Properties and Relaxation of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 6. P. 1763–1768. <https://doi.org/10.1111/jace.12803>
15. *Краснов А.Г., Шеин И.Р., Пийр И.В.* Экспериментальное исследование и ab initio расчет свойств Sc-, In-допированных титанатов висмута со структурой пирохлора // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 3. С. 483–490. <https://doi.org/0.21883/FIT.2017.03.44158.256>
16. *Hua Z.-Z., Kimura T., Yamaguchi T.* Formation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from Bi_2O_3 - TiO_2 Mixtures // J. Ceram. Soc. Jpn. 1983. V. 91. № 9. P. 420–423.
17. *Тарабанов Г.А.* Синтез керамического TiO_2 с добавкой Bi_2O_3 // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1792–1795.
18. *Brutton T.M.* Study of the Liquidus in the System Bi_2O_3 - TiO_2 // J. Solid State Chem. 1974. V. 9. № 2. P. 173–175.
19. *Miyazawa S.* P-Doping Growth of Photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Crystals // Opt. Mater. 1995. V. 4. P. 192–196.
20. *Efendiev Sh.M.* Raman Spectra in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Single Crystals // Phys. Status Solidi. 1984. V. 123. P. K105–K108.
21. *Леонов Е.И., Семенов А.Е., Щербаков А.Г.* Совместный анализ колебательных спектров кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 5. С. 1590–1593.
22. *Скориков В.М., Захаров И.С., Волков В.В., Спиринов Е.А.* Спектральные характеристики пропускания и поглощения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 226–232.
23. *Melot B.C., Tackett R., O'Brien J. et al.* Large Low-Temperature Specific Heat in Pyrochlore $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 224111-1–224111-5. [https://doi.org/098-0121/2009/79\(22\)/224111\(5\)](https://doi.org/098-0121/2009/79(22)/224111(5))
24. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao G.V.S.* Oxide Pyrochlores – a Review // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55–143.
25. *Radosavljevic I., Evans J.S.O., Sleight A.W.* Synthesis and Structure of Pyrochlore-Type Bismuth Titanate // J. Solid State Chem. 1998. V. 136. P. 63–66.
26. *Hinojosa B.B., Nino J.C., Asthagiri A.* First-Principles Study of Cubic Bi Pyrochlores // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 104123-1–104123-14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104123>
27. *Merka O., Bahnemann D.W., Wark M.* Photocatalytic Hydrogen Production with non-Stoichiometric Pyrochlore Bismuth Titanate // Catal. Today. 2014. V. 225. P. 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.009>
28. *Пийр И.В., Королева М.С., Секушин Н.А. и др.* Синтез, структура и импеданс-спектры железосодержащих титанатов висмута // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 8. С. 909–914. <https://doi.org/10.7868/S0424857017080114>
29. *Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Yu.I. et al.* Bismuth Iron Titanate Pyrochlores: Thermostability, Structure, Properties // J. Solid State Chem. 2013. V. 204. P. 245–

250.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.031>
30. Королева М.С., Пиур И.В., Рябков Ю.И. и др. Синтез и свойства хромосодержащих титанатов висмута со структурой типа пирохлора // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 2. С. 410–413.
31. Kunej Š., Škapin S.D., Suvorov D. Phase Relations in the Pyrochlore-Rich Part of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ System // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 10. P. 2373–2377.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03207.x>
32. Kunej Š., Suvorov D. Dielectric Properties of the $\text{Bi}_{(1.6-0.8x)}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_{(6.4-0.3x)}$ ($0.03 < x < 2$) Pyrochlore Solid Solution // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 959–961.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02995.x>
33. Li F., Liu X., Zhao J. et al. Red-orange Photoluminescence and Dielectric Relation of Eu^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Structure Thin Films // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 801–806.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.006>
34. Mayfield C.L., Huda M.N. Free Energy Landscape Approach to Aid Pure Phase Synthesis of Transition Metal ($X = \text{Cr}, \text{Mn}$ and Fe) Doped Bismuth Titanate ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) // J. Cryst. Growth. 2016. V. 444. P. 46–54.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.038>
35. Lelievre J., Marchet P. Structure and Properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Type Phase Stabilized by Lithium // J. Alloys Compd. 2018. V. 732. P. 178–186.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.128>
36. Pelton A.D., Blander M. Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid Solutions by a Modified Quasichemical Approach—Application to Silicate Slags // Metall. Trans. B. 1986. V. 17. P. 805–815.
37. Suleimenova G.S., Skorikov V.M. Thermochemical Study of Gamma Bismuth Oxide Based Single Crystals // Thermochoim. Acta. 1992. V. 196. P. 203–211.
38. Suleimenova G.S., Skorikov V.M. Thermochemical Studies of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. № 5. P. 1251–1256.
39. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. школа, 1984. 376 с.
40. Solouyou L.A. Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743–749.
<https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
41. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
42. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 193–196.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
43. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
44. Pineda-Flores J.L., Chavira E., Reyes-Gasca J. et al. Synthesis and Dielectric Characteristics of the Layered Structure $\text{Bi}_{4-x}\text{R}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R}_x = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$) // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 839–850.
45. Hervoches C.H., Lightfoot P. A Variable-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3359–3364.
46. Ломанова Н.А., Томкович М.В., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Формирование и термические свойства нанокристаллического $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 6. С. 673–679.
47. Акимов А.И., Савчук Г.К. Синтез соединения $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ и спекание керамических материалов на его основе // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 7. С. 820–825.
48. Kidchob T., Malfatti L., Marongiu D. et al. Sol-Gel Processing of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ Films with Photocatalytic Activity // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 9. P. 2897–2902.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03796.x>
49. Zhang Y., Zhang Y., Fu B. et al. Permittivity of Citrate Sol-Gel Derived $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ Dielectric Ceramics // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 10243–10249.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.137>
50. Kahlenberg V., Böhm H. Investigations of the $\alpha\text{--}\beta$ Transition in $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 6221–6228.
51. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Е.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
52. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
53. Потапинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
54. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
55. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Физматлит, 1995. 305 с.
56. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246.
57. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 12. С. 2229–2231.
58. Буш А.А., Попова Е.А. Теплоемкость сегнетоэлектрических кристаллов системы $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 875–880.
59. Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Белоусова Н.В. и др. Высокотемпературная теплоемкость оксидов системы $\text{CdO--V}_2\text{O}_5$ // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 12. С. 2490–2494.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.12.45253.145>
60. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochem. Acta. 2003. V. 395. P. 27–46.