

Курсовая работа по физической химии на тему «Синтез  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  и определение его термодинамических характеристик по данным зависимости ЭДС электрохимической ячейки от температуры.

## 1. Введение.

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году голландским физиком Камерлинг-Оннесом при исследовании зависимости электросопротивления ртути от температуры. Но длительное время преобладали неутешительные прогнозы, что температура перехода в сверхпроводящее состояние никогда не поднимется выше нескольких десятков кельвинов, несмотря на все усилия ученых, и что сверхпроводимость никогда не найдет практического применения. Однако в 80-х годах ситуация изменилась коренным образом. В 1987 году исследователи из Техасского университета под руководством профессора К. Чу из оксидов бария, иттрия и меди синтезировали  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y123), с критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние (СП) состоянием равной 93 К, далее были получены редкоземельные аналоги купрата  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  с температурой перехода 85÷95 К. Аналогичное соединение с неодимом имеет  $T_c$  94 К, но в ней наблюдается существенное увеличение плотности критического тока в сильных магнитных полях.

Химия высокотемпературных сверхпроводников продолжает стремительно развиваться. Значительный интерес представляет поиск новых сверхпроводящих материалов путем подбора А-катиона из семейства лантанидов. Наиболее оптимальным в этом случае является сочетание расчетных и экспериментальных способов химической термодинамики. Реализация такого подхода предполагает поэтапное изучение подсистем, составляющих данную систему. Поэтому целью настоящей работы является определение термодинамических свойств  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  – одного из соединений, кристаллизующихся в системе Ba-Dy-O.

## 2. Литературный обзор.

### 2.1. Фазовая диаграмма системы Ba-Dy-O.

Фазовая диаграмма системы BaO-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведена в книге [1]. Она была изучена методами ДТА, РФА и микроскопического анализа в интервале температур 1200-2400 °С. Образцы для исследования синтезированы спеканием смесей BaCO<sub>3</sub> (марка х. ч.) и Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9%) с последующей закалкой. Установлено образование четырех соединений, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Фазы в системе Ba-Dy-O.

Соединение	Сингония	А	В	С	Т.пл.(*) или разл(**)
BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ромбическая	10.415	12.146	3.474	1400**
Ba <sub>3</sub> Dy <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Гексагональная	6.132		25.288	2050*
Ba <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Тетрагональная	4.373		28.79	–
Ba <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Тетрагональная	6.1307		25.263	–
Ba <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> O <sub>7.5</sub>	Тетрагональная	4.3879		11.939	950**

BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при нагревании до 1400 °С разлагается на Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ba<sub>3</sub>Dy<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, который плавится конгруэнтно при 2050 °С. Ba<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>O<sub>7.5</sub> неустойчив уже выше 950 °С. Данные о термической устойчивости других соединений в этой системе не приводятся. Общий вид диаграммы состояния представлен на рисунке 1.

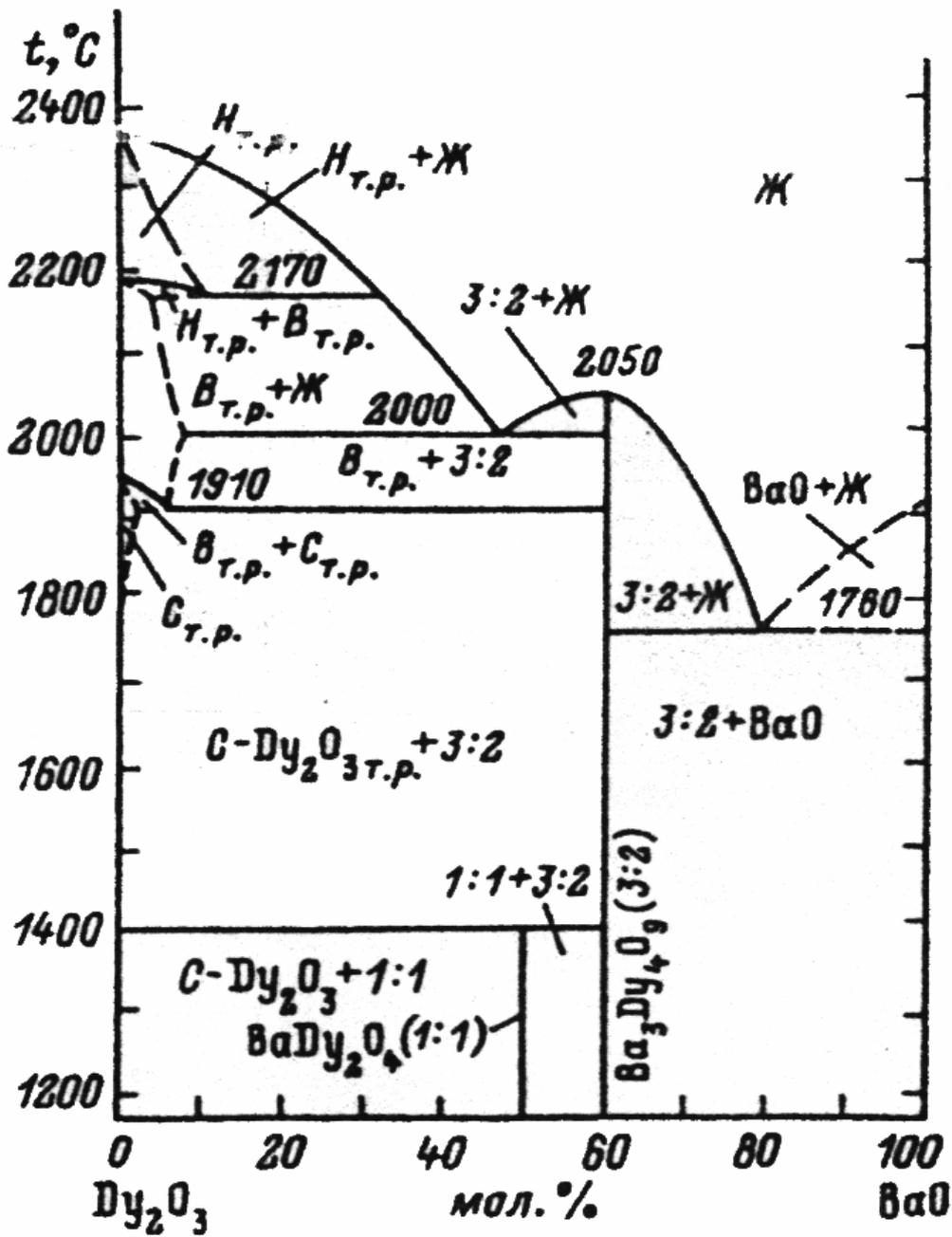


Рис.1. Диаграмма состояния системы BaO-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рентгенограмма  $BaDy_2O_4$  имеется в международной базе порошковых рентгенографических стандартов ICDD PDF2 [2] и представлена в таблице 2.

Таблица 2. Рентгенограмма  $BaDy_2O_4$ .

№	D, Å	I/I <sub>0</sub> , %	H	K	L
1	3.0376	66	0	4	0
2	3.0156	100	3	2	0
3	2.8952	79	1 2	2 0	1 1
4	2.5564	18	1	3	1
5	2.4084	10	3	1	1
6	2.0935	30	2	4	1
7	2.0843	24	4	0	1
8	2.0546	10	5 4	1 1	0 1
9	1.8884	12	2	6	0
10	1.7494	15	3	6	0
11	1.7368	26	6 0	0 0	0 2
12	1.7252	15	1	6	1
13	1.7192	26	5 4	4 4	0 1
14	1.7147	21	5	2	1
15	1.5081	29	6 0	4 4	0 2
16	1.5054	34	6	2	1
17	1.2281	11	6 5	7 8	0 0

## 2.2. Термодинамика электрохимической ячейки с твердым электролитом типа



Этот вопрос подробно разработан в статье [3]. Имеющиеся данные о взаимодействии кислорода и оксидов щелочноземельных металлов со фторидами кальция и бария свидетельствуют о незначительной растворимости MO в  $MF_2$  и позволяет предположить, что аналогичная картина имеет место в местах контактов электродов  $\gamma'$  и  $\gamma''$  с  $MF_2$ . В таком случае электрохимическую ячейку, состоящую из двух оксидных электродов  $\langle M_1O \rangle$  и  $\langle M_2O \rangle$ , двух различных по своей природе металлических потенциалотводов  $\alpha'$  и  $\alpha''$  и электролита  $MF_2$  можно изобразить в виде схемы, представленной на рисунке 2.

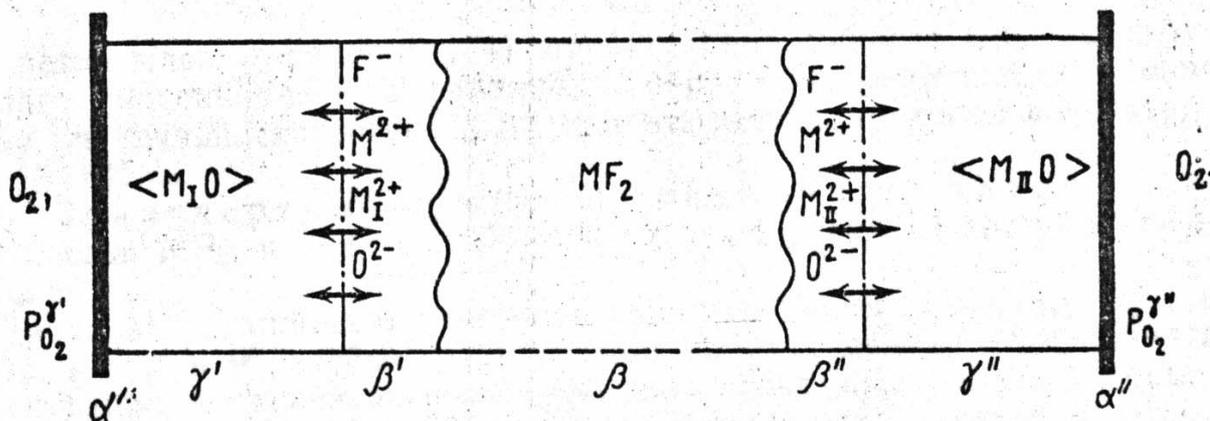


Рис.2. Схематическое изображение ячейки с электролитом  $MF_2$ , компоненты электродов которой ограниченно растворимы в электролите и наоборот.

На этой схеме электроды представляют собой твердые растворы или равновесные смеси оксидов, обозначенные как  $\langle M_1O \rangle$  и  $\langle M_2O \rangle$ . Химические потенциалы этих оксидов равны  $\mu_{\langle M_1O \rangle}$  и  $\mu_{\langle M_2O \rangle}$ . Фазы  $\beta'$  и  $\beta''$  представляют собой ограниченные твердые растворы оксидов в  $MF_2$ , находящиеся в равновесии с соответствующими фазами электродов  $\gamma'$  и  $\gamma''$  в местах контактов электрод/электролит. Так как растворимость кислорода и оксидов щелочноземельных металлов в  $MF_2$  весьма мала, то это дает возможность считать, что растворение оксидов в местах контактов с электролитом практически не меняет активности  $MF_2$  в фазах  $\beta'$  и  $\beta''$ . И

наоборот, растворение  $MF_2$  в оксидах не меняет их активности в электродах  $\gamma'$  и  $\gamma''$ . Измеряемая разность потенциалов  $E$  такой электрохимической цепи будет равна сумме скачков потенциалов на границах  $\alpha' / \gamma'$ ,  $\gamma' / \beta'$ ,  $\beta' / \beta$ ,  $\beta / \beta''$ ,  $\beta'' / \gamma''$ ,  $\gamma'' / \alpha''$ . То есть  $E = (\varphi(\alpha'') - \varphi(\gamma'')) + (\varphi(\gamma') - \varphi(\alpha')) + (\varphi(\beta'') - \varphi(\beta')) + (\varphi(\beta') - \varphi(\beta)) + (\varphi(\beta) - \varphi(\gamma'))$  {1.2}

Два первых члена выражения могут быть определены из условия электрохимического равновесия, когда электрохимический потенциал двух фаз на границах  $\alpha' / \gamma'$  и  $\gamma'' / \alpha''$  одинаков:

$$\mu(\alpha'')_e - F\varphi(\alpha'') = \mu(\gamma'')_e - F\varphi(\gamma'')$$

$$\mu(\alpha')_e - F\varphi(\alpha') = \mu(\gamma')_e - F\varphi(\gamma')$$

Полагая  $\alpha'' = \alpha' = Pt$ , получим  $(\varphi(\alpha'') - \varphi(\gamma'')) + (\varphi(\gamma') - \varphi(\alpha')) = (\mu(\gamma')_e - \mu(\gamma'')_e) / F$  {2.2}

Имеющиеся в настоящее время данные по электрохимическим свойствам  $CaF_2$  и  $BaF_2$  свидетельствуют о преимущественно **F-ионной проводимости** этих электролитов в широком интервале температур и давлений кислорода. На основании этого автор [3] предлагает следующую формулу для разности потенциалов  $\varphi(\beta'') - \varphi(\beta')$ :  $\varphi(\beta'') - \varphi(\beta') = (\mu(\beta'')F - \mu(\beta')) / F$  {3.2}.

Образование фаз  $\beta'$  и  $\beta''$ , находящихся в равновесии с электродами  $\gamma'$  и  $\gamma''$  предполагает наличие обмена ионов между оксидами и электролитом на границах раздела фаз  $\gamma' / \beta'$  и  $\beta'' / \gamma''$ . При рассмотрении равновесия относительно ионов  $O^{2-}$ , получается следующее выражение:

$$(\varphi(\gamma'') - \varphi(\beta'')) + (\varphi(\beta') - \varphi(\gamma')) = (\mu(\gamma'')O^{2-} - \mu(\gamma')O^{2-}) - (\mu(\beta'')O^{2-} - \mu(\beta')O^{2-}) / 2F$$
 {4.2}

После подстановки {2.2}, {3.2} и {4.2} в {1.2} и соответствующих преобразований получается выражение

$$E = (\mu(\gamma'')O - \mu(\gamma')O) - (\mu(\beta'')_{<фторид M2>} - \mu(\beta')_{<фторид M1>}) - (\mu(\beta')_{<M1O>} - \mu(\beta'')_{<M2O>}) / 2F$$
 {5.2}

Отсюда следует, что в случае обратимости относительно ионов кислорода потенциал определяется тремя членами:

- Разностью химических потенциалов кислорода в электродах;
- Разностью химических потенциалов фторидов металлов в  $\beta'$  и  $\beta''$ ;
- Разностью химических потенциалов оксидов в  $\beta'$  и  $\beta''$ ;

Выражение {5.2} не позволяет непосредственно вычислить термодинамическое значение  $E$  ячейки, так как  $\mu(\beta'')_{<фторид M2>}$  и  $\mu(\beta')_{<фторид M1>}$ , а также  $\mu(\beta')_{<M1O>}$  и  $\mu(\beta'')_{<M2O>}$  не известны и не равны друг другу, а химические потенциалы атомов кислорода в электродах ячейки не фиксированы.

Согласно принятой модели мы предполагаем, что на границах раздела фаз  $\gamma' / \beta'$  и

$\beta' / \gamma'$  имеет место ограниченная взаимная растворимость компонентов оксидных электродов и фторидов металлов. При условии такого равновесия имеем:

$$\mu(\gamma')_{<фторид M1>} = \mu(\beta')_{<фторид M1>}$$

$$\mu(\gamma'')_{<фторид M2>} = \mu(\beta'')_{<фторид M2>}$$

$$\mu(\gamma')_{<M1O>} = \mu(\beta')_{<M1O>}$$

$$\mu(\gamma'')_{<M2O>} = \mu(\beta'')_{<M2O>}$$

В электродах значения химических потенциалов фторидов могут быть зафиксированы равными стандартным потенциалам добавлением заведомо избыточного количества соответствующих фторидов.

Тогда

$$\mu(\gamma')_{<фторид M1>} = \mu(\beta')_{<фторид M1>} = \mu^{\circ}_{<фторид M1>}$$

$$\mu(\gamma'')_{<фторид M2>} = \mu(\beta'')_{<фторид M2>} = \mu^{\circ}_{<фторид M2>}$$

Кроме того,  $\mu O = \mu^{\circ} O + RT \ln(p(O_2)) / 2$

Тогда уравнение принимает следующий вид:

$$E = \frac{(\mu^{\circ}_{<фторид M2>} - \mu^{\circ}_{<фторид M1>}) + (\mu(\gamma')_{<M1O>} - \mu(\gamma'')_{<M2O>}) + (RT/2) \{ \ln(p(O_2) \gamma'') - \ln(p(O_2) \gamma') \}}{2F}$$

При равенстве парциальных давлений кислорода над электродами выражение принимает вид:

$$E = \frac{(\mu^{\circ}_{<фторид M2>} - \mu^{\circ}_{<фторид M1>}) + (\mu(\gamma')_{<M1O>} - \mu(\gamma'')_{<M2O>})}{2F}$$

Таким образом, можно однозначно связать измеряемый потенциал ячейки с разностью химических потенциалов оксидов на левом и правом электроде.

Если активность оксида  $M_1O$  на левом электроде равна единице и  $M_1 = M_2$ , имеем

$$E = \frac{(\mu^{\circ}_{M1O} - \mu(\gamma'')_{<M1O>})}{2F}$$

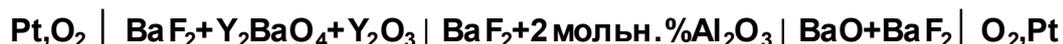
В термодинамическом эксперименте гальванические ячейки такого типа будут работать обратимо, если

1. В электроды добавлены фториды соответствующих металлов;
2. В процессе эксперимента активности фторидов на границе электрод-электролит не изменяются за счет взаимодействия последних с потенциалообразующими оксидными фазами, кислородом и примесями.
3. Давление кислорода над электродами одинаково. Для выполнения последнего условия опыты проводят в приборе с общим газовым пространством.

### 2.3 Определение термодинамических характеристик $BaLn_2O_4$ .

Данные о термодинамических свойствах  $BaY_2O_4$  в литературе отсутствуют.

В статье [4] объектом исследования была фаза  $BaY_2O_4$ . Ее синтез проводили взаимодействием  $Y_2O_3$  и  $BaO_2$  в два этапа- сначала при 1000 °С 24 часа, а затем при 1100 °С 72 часа. Чистоту синтезированного соединения контролировали при помощи данных рентгеновской дифракции. Для определения термодинамических свойств измеряли температурную зависимость ЭДС ячейки



Измерения проводили в интервале 850-1250 К при помощи Pt-Rh термопары. Электрод сравнения представлял собой смесь оксида и фторида в соотношении 1:0.3, а индикаторный электрод-смесь оксидов бария, иттрия и фторида бария в соотношении 1:1:0.3.

Тогда электродные реакции можно представить следующим образом:



После линейной аппроксимации методом МНК для реакции



$$\Delta G^\circ = -nFE = -128.31 + 0.0052T (\pm 0.58 \text{ кДж/моль}).$$

В статье [5] определение термодинамических характеристик  $Y_2BaO_4$  проводили на основании измерения зависимости от температуры ЭДС ячейки



Соответственно, электродные процессы  $0.5O_2 + BaF_2 + ZrO_2 + 2e = BaZrO_3 + 2F^-$  и  $0.5O_2 + BaF_2 + Y_2O_3 + 2e = Y_2BaO_4 + 2F^-$



Интервал температур 974-1222 К. Синтез  $Y_2BaO_4$  проводили при 1100 °С взаимодействием  $Y_2O_3$  и  $BaCO_3$ . Мольные соотношения  $Y_2O_3:Y_2BaO_4:BaF_2$  и  $BaF_2:BaZrO_3:ZrO_2$  равнялись по 2:1:4 соответственно.

С использованием термодинамических данных, полученных Левицким в работе [3] для образования  $BaZrO_3$  из соответствующих оксидов, и линейной аппроксимации авторы рассчитали  $\Delta G^\circ$  для реакции

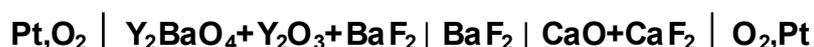


$$\Delta G^\circ = -nFE = -120.1 + 0.0041T (\pm 0.4 \text{ кДж/моль}).$$

Видно, что данные статей [4] и [5] хорошо согласуются между собой, отмечается также

чрезвычайно малый вклад энтропийного члена, по порядку величины сопоставимый с энтропией смешения соответствующих оксидов.

Однако, данные [6] совершенно не согласуются с данными статей [4] и [5]. В этом случае для определения термодинамических характеристик  $Y_2BaO_4$  использовали зависимость от температуры в интервале 900-1100°C ЭДС ячейки



Электродные процессы  $0.5O_2 + BaF_2 + Y_2O_3 + 2e = Y_2BaO_4 + 2F^-$  и  $0.5O_2 + CaF_2 + 2e = CaO + 2F^-$



Синтез смеси  $Y_2BaO_4 + Y_2O_3$  проводили из карбоната бария и оксида иттрия при 1000°C, чистоту продуктов контролировали методом РФА. Измерения ЭДС осуществляли в потоке очищенного аргона, после окончания эксперимента контролировали фазовый состав образца. Совпадение параметров элементарной ячейки  $Y_2BaO_4$  до и после опыта дало возможность утверждать об отсутствии кислородной нестехиометрии в этом соединении. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью и комбинировались с установленной этими же авторами в [7] зависимостью от температуры ЭДС ячейки



В результате для реакции



получено следующее выражение

$$\Delta G^\circ = -35.6 + 0.0012T \ (\pm 0.9 \text{ кДж/моль}).$$

Возможными причинами несовпадения результатов могут быть:

- В статье [4] в состав электрода сравнения входит BaO, который отличается высокой гигроскопичностью и агрессивностью по отношению к платиновым контактам при высоких температурах;
- В статье [5] использовался электрод сравнения на основе цирконата бария, в котором равновесие при температурах, далеких от температуры плавления, устанавливается крайне медленно.

Авторы статьи [8] определяли термодинамические характеристики  $Ln_2BaO_4$  (где  $Ln = Nd, Sm, Eu$  и  $Gd$ ) аналогично тому, как это делалось в работе [4] за исключением того, что температурный интервал составлял 1050-1150 К. Полученные данные приводятся в виде таблицы для температуры 1100 К.

Таблица 2. Термодинамические характеристики  $Ln_2BaO_4$ .

Ln	$-\Delta G^\circ$ , кДж/моль
Nd	93
Sm	110
Eu	98
Gd	97

В работе [9] для  $Nd_2BaO_4$  получены совершенно иные результаты. В этом случае для определения термодинамических характеристик  $Nd_2BaO_4$  использовали зависимость от температуры в интервале 1040-1170К ЭДС ячейки



Электродные процессы  $0.5O_2 + BaF_2 + Nd_2O_3 + 2e = Nd_2BaO_4 + 2F^-$  и  $0.5O_2 + CaF_2 + 2e = CaO + 2F^-$ .



Синтез смеси  $Nd_2BaO_4 + Y_2O_3$  проводили из карбоната бария и оксида неодима сначала при 1150°C, затем при 1400°C, чистоту продуктов контролировали методом РФА. Измерения ЭДС осуществляли как в потоке очищенного аргона, так и в токе кислорода, после окончания эксперимента контролировали фазовый состав образца. Совпадение параметров элементарной ячейки  $Nd_2BaO_4$  до и после опыта дало возможность утверждать об отсутствии кислородной нестехиометрии в этом соединении и обрабатывать результаты двух опытов совместно. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью и комбинировались с установленной этими же авторами в [7] зависимостью от температуры ЭДС ячейки



В результате для реакции  $Y_2O_3 + BaO = Y_2BaO_4$  получено следующее выражение

$$\Delta G^\circ = -30.4 + 0.0012T (\pm 0.9 \text{ кДж/моль}).$$

Видно, что при  $T=1100 \text{ K}$   $\Delta G^\circ = -29.08 \text{ кДж/моль}$ . Попытка воспроизвести выполненные в [8] измерения дали плохо воспроизводимые значения, отличавшиеся в несколько раз от описанных в [8]. Кроме того, большое отрицательное значение  $\Delta G^\circ(Nd_2BaO_4)$  плохо согласуется со слабой устойчивостью этой фазы во влажной атмосфере. Возможной причиной некорректности полученных в [8] данных является слишком низкая температура, в результате чего не удалось достигнуть равновесия в электроде сравнения и соотнести измеряемые значения ЭДС с реальными процессами, протекающими в гальваническом элементе.

### 3. Экспериментальная часть.

#### 3.1. Синтез образцов.

Синтез равновесной смеси  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  осуществляли твердофазным способом. Исходные вещества- $\text{BaCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.9%). Реактивы предварительно прокаливали-карбонат бария при  $400^\circ\text{C}$ , а оксид диспрозия при  $900^\circ\text{C}$ . Для прокаливания и отжига использовали печь Naberthem с программируемым температурным режимом. Взвешивание проводили на весах Sartorius с точностью до 0.0001 г. Смесь  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  в соотношении 1:2 гомогенизировали в кварцевой ступке под ацетоном до полного его испарения и прессовали в таблетки при помощи пресса Carver. Отжиг проводили в три этапа(48 часов при  $950^\circ\text{C}$ , 144 часа при  $1150^\circ\text{C}$  и 72 часа при  $1400^\circ\text{C}$ )с промежуточным перетиранием образца на каждом этапе. Рентгенофазовый анализ показал наличие в смеси  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2. Исследование термодинамических свойств методом ЭДС.

Принципиальная схема электрохимической ячейки, используемой в настоящей работе, имеет следующий вид:



Использование равновесной смеси  $\text{CaO-CaF}_2$  в качестве электрода сравнения вместо смеси  $\text{BaO-BaF}_2$  (что упростило бы расчет термодинамических функций) обусловлено высокой гигроскопичностью оксида бария и его агрессивностью по отношению к платиновым контактам при высоких температурах, а также возможностью образования твердого раствора  $\text{BaO}_{1-x}$  при проведении опытов в атмосфере кислорода. Все электроды предварительно прокаливали в вакууме ( $10^{-5}$  Па) при  $900^\circ\text{C}$  в течение суток. В качестве твердого электролита использовали шлифованные монокристаллы фторида бария толщиной 3-4 мм. Измерения температуры проводили в потоке ( $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) кислорода, поступавшего из баллона и осушенного пропусканием через колонку с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , при помощи термодпары, изготовленной из сплава Pt-Rh. Значения ЭДС считывались с цифрового табло универсального вольтметра В7-21, действие которого основано на сведении к нулю тока в цепи.

Общая схема установки представлена на рисунке 3.

*Рис.3. Схема установки для измерения зависимости ЭДС от температуры.*

Электрохимическая ячейка собирается в специальном кварцевом зажиме, состоящем из внешней кварцевой пробирки 1 с плоским дном, с окошком 2 в нижней части для сборки ячейки и расширением в верхней части и внутреннего штока 3 с расширением в верхней части. Электрохимическая ячейка 6, состоящая из таблеток исследуемого электрода, электролита и электрода сравнения, собирается на платиновой пластинке-токосъемнике, соединенной с платиновой проволокой 4, служащей потенциалоотводом, и прижимается штоком, имеющим такой же потенциалоотвод 5. Стальная пружина 7, шайба 8 и скоба 9, вставляемая в отверстие в верхней части внешней пробирки, обеспечивают такое крепление штока, при котором ячейка находится под небольшим давлением, что создает надежный контакт между таблетками ячейки и потенциалоотводом. Собранный ячейка подвешивается к головке 10 реактора, при этом потенциалоотводы присоединяются к молибденовым 11,12, впаянным в головку термопары. Длина термопары 13 подгоняется так, чтобы ее спай упирался в дно штока. При помощи кварц-молибденовых переходов 15,16 реактор соединяется с системой подачи газа. Реактор нагревается в печи 18. Между реактором и спиралью нагревателя помещается заземленный экран из жаропрочной стали 19, предохраняющий ячейку от возникновения случайных наведенных потенциалов. Равновесные значения ЭДС устанавливались приблизительно через 10 часов после запуска кислорода в начале опыта и через 3-4 часа после изменения температуры в ходе опыта. Время работы ячейки составляет не более 4 суток, после чего наблюдается необратимое падение ЭДС, вызванное, вероятно, изменением электрофизических свойств электролита за счет образования ВаО. В рамках данной работы время выдержки составляло от двух до десяти часов с момента установления равновесия. Полученные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4. Зависимость ЭДС от температуры для ячейки



№ опыта	T, K	E, мВ	Выдержка, часов
1	1101	162.6	10
2	1123	164.8	2
3	1112	166.7	10
4	1089	166.0	3
5	1064	163.6	5
6	1040	159.7	8
7	1058	163.0	2
8	1079	165.3	8
9	1103	166.3	2
10	1129	167.6	5
11	1149	169.2	4
12	1172	170.3	2
13	1161	169.4	5
14	1140	167.6	3

Обработав полученные данные методом наименьших квадратов, получили следующую аналитическую зависимость E(мВ) от T(K)

$$E(\pm 3.5) = (91.5 \pm 10.17) + (67.1 \pm 9.17) 10^{-3} T$$

### 3.3. Рентгенофазовый анализ.

Фазовый состав образцов исследовали при помощи метода дифракции рентгеновских лучей. Съёмку рентгенограмм проводили в лаборатории неорганической кристаллохимии в камере Гинье. В качестве рентгеновского излучения использовалось  $SiK_{\alpha}$ -излучение, в качестве монохроматора-монокристалл кварца, внутренним стандартом служил металлический германий. Регистрация дифракционных лучей производилась при помощи фотопластинки. Промер рентгенограммы выполнен на компараторе ИЗА-2, индцирование и уточнение параметров элементарной ячейки проведено в программе Powder2 с помощью методички [10]. Для сравнения экспериментальных данных с имеющимися в литературе использовались материалы

международной базы порошковых рентгенографических стандартов ICDD PDF2. Анализ показал, что фазовый состав электродной смеси ( $Dy_2BaO_4+Dy_2O_3$ ) после измерения ЭДС полностью совпадает с исходным. Результаты РФА представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты РФА смеси  $Dy_2BaO_4+Dy_2O_3$  после эксперимента.

$Dy_2BaO_4$ , # 42-1495

$Dy_2O_3$ , # 22-0612

№	D, Å	h	k	l	h	k	l
1	4.350				2	1	1
2	3.081				2	2	2
3	3.039	0	4	0			
4	3.016	3	2	0			
5	2.896	1	2	1			
6	2.669				4	0	0
7	2.552	1	3	1			
8	2.090	2 4	4 0	1 1			
9	1.885				4	4	0
10	1.731	6	0	0			
11	1.715	5 4 5	4 4 2	0 1 1			
12	1.603				6	2	2
13	1.507	6 0 6	4 4 2	0 2 1			

Параметры элементарных ячеек  $Dy_2BaO_4$  и  $Dy_2O_3$  после измерения зависимости ЭДС ячейки от температуры приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6. Параметры элементарной ячейки  $Dy_2BaO_4$ ,  
пространственная группа  $Pn\bar{a}m$

Параметр	После эксперимента	Из ICDD PDF2	Из [1]
A	10.414(3)	10.42	10.415
B	12.154(5)	12.15	12.146
C	3.472(2)	3.473	3.474

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки  $Dy_2O_3$ , пространственная группа  $Ia\bar{3}$

	После эксперимента	Из ICDD PDF2
A	10.669(4)	10.66

### 3.4. Расчет термодинамических характеристик $Dy_2BaO_4$ .

Совпадение экспериментальных параметров элементарных ячеек после измерения ЭДС и литературных данных указывает на отсутствие кислородной нестехиометрии в соединении и позволяет записать электродные процессы и суммарную потенциалообразующую реакцию следующим образом:



Энергия Гиббса потенциалообразующей реакции связана с измеряемыми значениями ЭДС формулой:

$$\Delta G^0 = -2FE, \text{ где } F - \text{ число Фарадея (96487 Кл/г-экв)}$$

$$\Delta G^0 \pm 0.7 \text{ (кДж/моль)} = -(17.6 \pm 2.0) - (12.9 \pm 1.8) 10^{-3} T$$

Для расчета температурной зависимости энергии Гиббса образования фазы  $BaDy_2O_4$  необходимо знать также  $\Delta G^0$  обменной реакции:

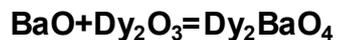


Для уменьшения систематической ошибки мы использовали не справочные данные для реакции {4.3}, а результаты расчета энергии Гиббса этой реакции по результатам измерений ЭДС ячейки:



$$\Delta G^0 \pm 0.8 (\text{кДж/моль}) = -(66.7 \pm 2.6) + (7.0 \pm 2.7) 10^{-3} T$$

Комбинируя реакции {3.3} и {4.3}, получаем реакцию образования  $\text{Dy}_2\text{BaO}_4$  из оксидов:



$$\text{Соответственно, } \Delta G^0 \pm 1.1 (\text{кДж/моль}) = -(49.1 \pm 3.3) + (19.9 \pm 3.2) 10^{-3} T$$

#### 4. Обсуждение результатов.

Таблица 8. Сопоставление  $\Delta G^0$  при 1100 К для реакции  $BaO + Ln_2O_3 = Ln_2BaO_4$ .

Ln	$-\Delta G^0$ , кДж/моль	Ссылка
Y	120	[5]
Nd	93	[8]
Sm	110	[8]
Eu	98	[8]
Gd	97	[8]
Y	22	[6]
Nd	19	[9]
Dy	27	Наст. работа

Таким образом, данные, полученные в рамках настоящей работы, хорошо согласуются с результатами более ранних исследований соответствующих соединений иттрия и неодима, выполненных в лаборатории химической термодинамики М. Л. Ковбой и Ю. Я. Сколисом с сотрудниками. В то же время эти результаты в несколько раз меньше тех, что были получены в работах [5] и [8]. Возможные причины этого уже обсуждались в статьях [6] и [9]. Поэтому наиболее целесообразно сопоставлять результаты настоящей работы с данными [6] и [9].

Таблица 9. Сопоставление выражений для  $\Delta G^0$  реакции  $BaO + Ln_2O_3 = Ln_2BaO_4$ , полученных в лаборатории химической термодинамики.

Ln	$\Delta G^0$ , кДж/моль.
Y	$-35.6 + 0.0012T$
Nd	$-30.4 + 0.0012T$
Dy	$-49.1 + 0.0020T$

Для интерпретации полученных результатов наиболее целесообразно сопоставить данные ионных кристаллохимических радиусов, взятые из [11].

Таблица 10. Кристаллохимические ионные радиусы Ln.

Ln	R, Å
Y	0.92
Nd	1.04
Dy	0.92

Таким образом, при переходе от Nd к Dy, сопровождающемся уменьшением кристаллохимического ионного радиуса из-за лантанидного сжатия, уменьшается энтальпийная и увеличивается энтропийная составляющая изменения стандартной энергии Гиббса для реакции образования  $\text{Ln}_2\text{BaO}_4$  из оксидов. То, что данные по иттрию не совсем укладываются в эту зависимость, возможно, связано с тем, что последний, в отличие от неодима и диспрозия, d-элемент, поэтому прямое сопоставление его с f-элементами даже в случае значительного кристаллохимического сходства может оказаться не совсем корректным.

## 5. Выводы.

1. При помощи твердофазной реакции  $\text{BaCO}_3$  с  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  синтезирована фаза  $\text{Dy}_2\text{BaO}_4$ .
2. Исследована зависимость ЭДС от температуры для ячейки



3. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью и использовались для расчета изменения стандартной энергии Гиббса образования  $\text{Dy}_2\text{BaO}_4$ .
4. Проведено сопоставление найденной величины с литературными данными для других лантанидов и иттрия.

## 6.Список литературы.

1. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Под ред. Р. Г. Гребенщикова, т.6, с. 336. С-П., Наука:1997.
2. ICDD PDF2, карточки #42-1495 и #22-0612.
3. В. А. Левицкий. Некоторые перспективы применения метода ЭДС со фтор-ионным электролитом для термодинамического исследования тугоплавких двойных оксидных соединений. Вестн. моск. ун-та. Сер. химия, 1978, т. 19, № 2, стр. 107-126.
4. G. M. Kale and K. T. Jacob. Phase relations and thermodynamic properties of compounds in the pseudobinary system BaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Solid State Ionics, 1989, v. 34, p. 247-252.
5. A. M. Azad and O. M. Sreedharan. Thermodynamic stability of Y<sub>2</sub>BaO<sub>4</sub> by CaF<sub>2</sub>-based e. m. f. measurements. Journal of Materials Science Letters, 1989, v. 8, p. 67-68.
6. Ю. А. Сколис и С. Ф. Пашин. Термодинамические свойства BaY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Журнал физической химии, 2001, № 11(в печати).
7. Ю. А. Сколис, С. Ф. Пашин, М. Л. Ковба. Сверхпроводимость: физ., хим., техника. 1990, т. 3, №12, с. 2792.
8. R. Subasri and O. M. Sreedharan. Thermodynamic stabilities of Ln<sub>2</sub>BaO<sub>4</sub> (Ln=Nd, Sm, Eu or Gd) by CaF<sub>2</sub>-based Emf measurements. Journal of Alloys and Compounds, 1998, v. 274, p. 153-156.
9. Ваховская З. С., Ковба М. Л., Успенская И. А. Термодинамические свойства BaNd<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Журнал физической химии, 2001, №11(в печати).
10. Р. В. Шпанченко и М. Г. Розова. Рентгенофазовый анализ. С. 2-7, М., 1998.
11. R. D. Shannon and C. T. Prewitt. Effective ionic radii in oxides and fluorides.

## 7.Содержание.

<b>1. Введение</b>	<b>2</b>
<b>2. Литературный обзор</b>	<b>3</b>
<u>2.1. Фазовая диаграмма системы Ba-Dy-O</u>	<b>3</b>
<u>2.2. Термодинамика электрохимической ячейки с твердым электролитом типа MF<sub>2</sub></u>	<b>6</b>
<u>2.3. Определение термодинамических характеристик BaLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	<b>9</b>
<b>3.Экспериментальная часть</b>	<b>11</b>
<u>3.1.Синтез образцов</u>	<b>11</b>
<u>3.2.Исследование термодинамических свойств методом ЭДС</u>	<b>12</b>
<u>3.3.Рентгенофазовый анализ</u>	<b>15</b>
<u>3.4.Расчет термодинамических характеристик Dy<sub>2</sub>BaO<sub>4</sub></u>	<b>17</b>
<b>4.Обсуждение результатов</b>	<b>19</b>
<b>5.Выводы</b>	<b>21</b>
<b>6.Список литературы</b>	<b>22</b>
<b>7.Содержание</b>	<b>23</b>