

Курсовая работа по неорганической химии «Синтез BaNd_2O_4 и определение его термодинамических свойств по данным зависимости ЭДС от температуры).

В 1987 году исследователи из Техасского университета под руководством профессора К. Чу [1,2] 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) состояние 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. Применение СП материалов связывали с их способностью сохранять проводимость в магнитном поле. Но первые образцы высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) разрушались т.к. имели очень низкую критическую плотность тока, увеличение связывают с наличием центров торможения магнитных вихрей т.н. центров пиннинга. Это могут быть дефекты кристаллической структуры либо фазы, добавленные или образующиеся в процессе синтеза.

Аналог сверхпроводника Y123 фаза — $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Nd123) в настоящее время является одной из наиболее перспективных сверхпроводящих фаз вследствие обнаружения в ней так называемого пик-эффекта (значительного возрастания величины критического тока при увеличении напряженности магнитного поля, за счет образования дополнительных центров пиннинга) [3].

Опыт исследования аналогичной иттриевой системы показал, что наиболее оптимальным при изучении подобного рода объектов

является сочетание экспериментальных и расчетных методов химической термодинамики. При таком подходе удастся не только сократить объем трудоемких исследований, но и получать такие результаты, которых невозможно добиться при традиционном подходе, например, оценить возможность реализации метастабильных состояний фаз в изучаемых системах. Чтобы предсказать условия существования фаз и рассчитать фазовые равновесия в системе Nd-Ba-Cu-O необходимо знание термодинамических свойств всех соединений в этой системе для широких интервалов температур и парциальных давлений кислорода. Такие данные в настоящее время весьма немногочисленны и зачастую недостаточно надежны.

В системе Ba-Nd-Cu-O можно выделить три оксидных подсистемы — это Ba-Cu-O, Nd-Cu-O и Nd-Ba-O. Подсистема Ba-Cu-O детально исследована и описана во многих научных статьях. Подсистемы Nd-Cu-O и Ba-Nd-O исследованы гораздо хуже. Согласно фазовой диаграмме BaNd₂O₄ - единственное соединение, образующееся в системе BaO-Nd₂O₃. Целью моей работы было исследование термодинамических свойств этой фазы методом электродвижущих сил (ЭДС).

Фазовая диаграмма системы $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3$.

Фазовая диаграмма системы исследована в работах [5, 6] и представлена на рис.1, из которого видно что в системе $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3$ существует одно соединение состава BaNd_2O_4 , которое конгруэнтно плавится при температуре 1950°C . Кристаллическая структура – орторомбическая, пространственная группа – Pnma , параметры ячейки – $a= 10.585$, $b=12.45$, $c=3.6039$ [7]. Набор межплоскостных расстояний и hkl даны в таблице 1.

Рис.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ [6].

Исследование термодинамических свойств методом электродвижущих сил (ЭДС).

К настоящему времени опубликована только одна работа по определению термодинамических свойств BaNd_2O_4 [8] в интервале температур 900-1175 К, в которой использовался метод ЭДС с фтор-ионным электролитом. Электродом сравнения служила рав

Таблица 1.

Рентгенограмма фазы BaNd_2O_4

d(A)	I/I ₀	h	k	l	d(A)	I/I ₀	h	K	l
3.4667	9	0	1	1	1.7871	19	3	6	1
3.2939	7	1	1	1	1.7725	17	1	6	1
3.1145	48	0	4	0	1.7725	17	3	5	1
3.0711	100	3	2	0	1.7641	18	6	0	0
2.9926	78	1	2	1	1.7595	29	4	4	1
2.8955	9	2	1	1	1.7595	29	1	1	2
2.6364	23	1	3	1	1.7516	18	5	2	1
2.4714	10	3	1	1	1.7516	18	5	4	1
2.1511	40	2	4	1	1.5589	15	0	4	2
2.1322	23	4	0	1	1.5542	34	3	2	2

1.9309	9	2	6	0	1.5352	15	6	2	1
1.8016	20	0	0	2	1.5352	15	6	4	0

новесная смесь $\text{BaZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ с добавкой BaF_2 , а электролитом служил монокристалл CaF_2 . Использование в качестве электрода сравнения смеси CaO-CaF_2 авторы [8] считают нежелательным в связи с недостаточной точностью имеющихся в справочной литературе термодинамических данных для BaO и CaO . Для гальванического элемента



была получена следующая температурная зависимость ЭДС:

$E(\text{мВ}) = -47.57 + 0.1755 \cdot T(\text{К})$, соответственно энергия Гиббса суммарной потенциалообразующей реакции

$$\Delta_r G(\text{кДж/моль}) = -7.52 - 0.0211 \cdot T.$$

При комбинировании термодинамических функций потенциалообразующего процесса $\text{ZrO}_2 + \text{BaNd}_2\text{O}_4 = \text{BaZrO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ и реакции образования цирконата бария $\text{ZrO}_2 + \text{BaO} = \text{BaZrO}_3$

$$\Delta_f G(\text{кДж/моль}) = -119.66 - 0.0019 \cdot T,$$

была получена стандартная энергия Гиббса образования BaNd_2O_4

$$\Delta_f G^{\text{ox}} = -112.14 + 19.2 \cdot T \text{ (кДж/моль)}$$

Экспериментальная часть.

Синтез образцов проводили двумя методами карбонатным и нитратным.

а) Карбонатный метод синтеза.

Синтез фазы BaNd_2O_4 и равновесной электродной смеси $\text{BaNd}_2\text{O}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ осуществляли твердофазным способом исходя из BaCO_3 (ч. д. а.) и Nd_2O_3 (99.99%). Реактивы предварительно прокаливали — BaCO_3 при 400°C , а Nd_2O_3 при 900°C , с последующим хранением в эксикаторе. На электронных весах, с точностью до 0,01 мг взвешивали BaCO_3 (1,973 г и 0,987 г) и Nd_2O_3 (3,365 г). Для фазы компоненты брали в молярном соотношении 1:1, а для электродной смеси — 1:2. Обе смеси перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки с последующим прокаливании на воздухе. Первоначально прокаливание проводили при 950°C в течение 48 часов. После отжига был проведен рентгенофазовый (РФА) анализ полученных образцов, который показал, что синтез не прошел до конца, т. к. в смеси остались исходные вещества. Далее образцы перетирали и прессовали в таблетки, которые подвергли дальнейшему отжигу при температуре 1150°C в течение 144 часов с промежуточным перетиранием. После отжига был проведен РФА, который показал, что синтез опять не прошел до конца, образцы снова перетерли и спрессовали в таблетки, которые отжигали до-

полнительно в течение 72 часов, увеличив температуру до 1400° С, после этого был проведен РФА, который показал, что исходные компоненты в образце отсутствуют, следовательно синтез прошел до конца.

б) нитратный метод синтеза.

В качестве исходных веществ при синтезе фазы и электродной смеси использовали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.) и Nd_2O_3 (99.99%). Реактивы предварительно прокалили в вакууме — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 500°С, а Nd_2O_3 при 900°С в течение суток. На электронных весах взвешивали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0.523 г и 0,261 г) и Nd_2O_3 (0.673 г). Обе смеси перетирали в агатовой ступке и прокаливали в вакууме, с последующим продуванием осушенного кислорода при 950°С в течение 24 часов. После первого отжига был проведен РФА образцов, который показал, что синтез не прошел до конца. Поэтому образцы подвергли повторному перетиранию и отжигу в течение 24 часов. После 48 часов прокаливания, согласно результатам РФА, образец стал однофазным.

При изучении термодинамических свойств соединения BaNd_2O_4 в качестве электрода сравнения использовали смесь оксида кальция, который получали термическим разложением CaCO_3 в вакууме, и CaF_2 . Добавляемые в электроды фториды бария

(ч.д.а.) и кальция предварительно прокаливали в вакууме (10^{-7} атм.) при температуре 900°C . Перед электрохимическими опытами таблетки электродов (диаметром 6 мм и толщиной 2-3 мм) выдерживали при 900°C в течение суток в потоке аргона, для очищения от следов влаги и CO_2 . В качестве твердого электролита использовали шлифованные монокристаллы CaF_2 толщиной 3-4 мм.

Рентгенофазовый анализ образцов (РФА).

Фазовый состав электродов на всех стадиях приготовления, а также после электрохимических измерений контролировали рентгенографически с помощью STOE Powder Diffraction System. Диффрактограмма образца после электрохимического опыта приведена на рис.2, кружками отмечены линии BaNd_2O_4 . Набор межплоскостных расстояний и hkl даны в таблице 2. Расчет параметров элементарных ячеек проводили на ЭВМ с помощью программы mpk.exe. Рассчитанные значения параметров в пределах погрешностей совпадают с опубликованными в литературе ($a=10.59$, $b=12.46$, $c=3.61$).

Таблица 2.

Экспериментальная рентгенограмма BaNd_2O_4

d(Å)	I/I ₀	h	k	L
3.482	9.87	0	1	1
3.163	10.24	1	1	1

3.081	49.0	0	4	0
2.848	10.89	2	1	1
2.698	11.31	1	3	1
2.640	15.54	3	1	1
2.499	12.08	2	4	1

Исследование термодинамических свойств методом электродвижущих сил (ЭДС).

Для исследования термодинамических свойств BaNd_2O_4 использовали метод ЭДС с F^- ионным электролитом. Этот метод является в настоящее время одним из наиболее надежных методов исследования термодинамических свойств. Несмотря на то, что опыты длительны и трудоемки из-за необходимости тщательной подготовки и создания чистой инертной атмосферы, метод ЭДС по точности измерения изменения химического потенциала и изменения энергии Гиббса не уступает ни одному из известных методов, т.к. непосредственно определяется величина ЭДС, пропорциональная изменению химического потенциала одного из компонентов или $\Delta_r G$. Конструкция использованного прибора описана в работе [9]

Для нахождения термодинамических свойств BaNd_2O_4 в данной работе была измерена температурная зависимость ЭДС электрохимической ячейки:



Согласно результатам предварительного рентгенографического исследования BaNd_2O_4 при температуре 900-1100°C равновесно сосуществует с BaF_2 и Nd_2O_3 . Использование равновесной смеси CaO-CaF_2 в качестве электрода сравнения вместо смеси 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 BaO_{1-x} при проведении опытов в атмосфере кислорода. Измерение температурной зависимости ЭДС ячейки (I) осуществляли в токе тщательно очищенного от следов влаги и CO_2 кислорода или аргона (остаточное давление кислорода в аргоне 10^{-7} Па).

При использовании кислорода равновесные значения ЭДС устанавливались достаточно быстро, спустя приблизительно 10 часов после запуска кислорода в начале опыта, и через 3-4 часа после изменения температуры в ходе опыта. При этом время работы ячейки составляло четверо суток, после чего наблюдалось необратимое падение ЭДС, вызванное, по-видимому, изменением элек-

трофизических характеристик электролита BaF_2 за счет образования BaO .

При использовании аргона равновесные значения ЭДС устанавливались медленнее, спустя 24 часа после запуска аргона и через 6-8 часов после изменения температуры. Однако время работы ячейки увеличилось до двух недель.

При каждой температуре проводилось несколько измерений ЭДС, считали, что равновесие достигнуто, если значения E оставались постоянными в течение нескольких часов, и воспроизводились в последующих опытах. Измеренные пары значений «температура-ЭДС» приведены в таблице 2 и на рис.4. Как видно из рис.4., при измерении ЭДС гальванического элемента (I) в кислороде и аргоне получаются совпадающие в пределах погрешностей результаты, поэтому они были обработаны совместно методом наименьших квадратов (МНК):

$$E \text{ (мВ)} = (176.04 \pm) + (0.0275 \pm) T(\text{K})$$

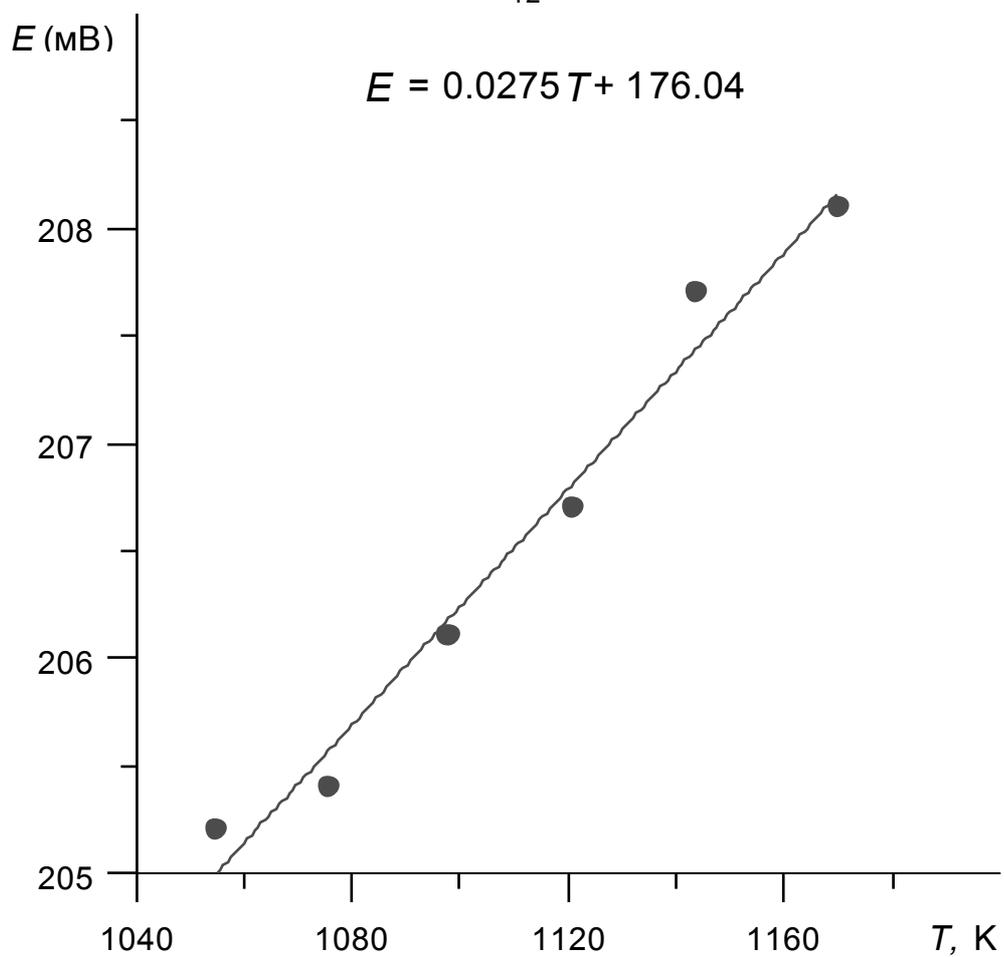


Рис. 3. Температурная зависимость ЭДС электрохимической ячейки (I)

Таблица 2.

T, K	E, mV
1049	206,4
1062	209,1
1086	209,2
1110	207,2

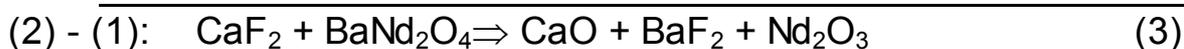
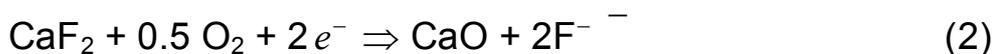
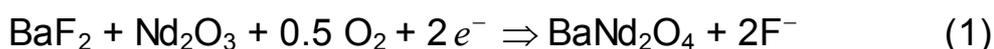
Результаты измерений ЭДС ячейки типа (I): (а) - в кислороде,

(б) - в аргоне

T, K	E, мВ
1042	205.6
1055	205.2
1076	205.4
1098	206.1
1121	206.7
1144	207.7
1170	208.1

Проведенные нами рентгенографические исследования показали, что параметры элементарной ячейки BaNd_2O_4 и других фаз, входящих в состав исследуемого электрода ячейки (I) остаются после опыта неизменными (прил. 1), что позволяет записать электродные

процессы и суммарную потенциалобразующую реакцию следующим образом:



Энергия Гиббса потенциалобразующей реакции (3) связана с измеряемыми значениями ЭДС формулой:

$$\Delta_r G_{(3)} \text{ (Дж)} = - 2FE_1 \text{ (В)}, \text{ где } F \text{ – число Фарадея (96487 Кл/г-экв)}$$

$$\Delta_r G_{(3)} = -(34.00 \pm 3.9) - (5.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж}$$

Для расчета температурной зависимости энергии Гиббса образования фазы BaNd_2O_4 необходимо знать также $\Delta_r G_{(4)}$ обменной реакции:

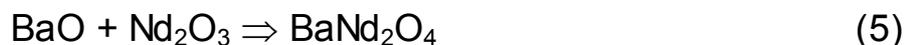


Для уменьшения систематической ошибки мы использовали не справочные данные для реакции (4), а результаты расчета энергии Гиббса этой реакции по результатам измерений ЭДС ячейки (II):



$$\Delta_r G_{(4)} = (-66.7 \pm 4.0) + (7.0 \pm 2.8) \cdot 10^{-3} T, \text{ кДж}$$

Комбинируя реакции (3) и (4) ((4)-(3)), получаем реакцию образования BaNd_2O_4 из оксидов:



Соответственно, $\Delta_r G^{\text{ox}} = -(32.73 \pm 5.6) + (12.31 \pm 3.1) \cdot 10^{-3}$, кДж/моль.

В литературе отсутствуют данные об отклонении от стехиометрического состава для фазы $\text{BaNd}_2\text{O}_{4+\delta}$. Тем не менее для проверки такой возможности были проведены измерения ЭДС ячейки типа (I) при различных парциальных давлениях кислорода. Результаты эксперимента изображены на рис.5. Как видно из рисунка, измеряемые значения ЭДС в пределах погрешностей практически не зависят от парциального давления кислорода в газовой фазе. Обработка опытных данных методом наименьших квадратов дала уравнение:

$$E \text{ (мВ)} = (208.13 \pm 0.90) - (0.227 \pm 0.091) \lg P(\text{O}_2)$$

Следовательно, величина δ составляет не более 0.004 при погрешности 0.01.

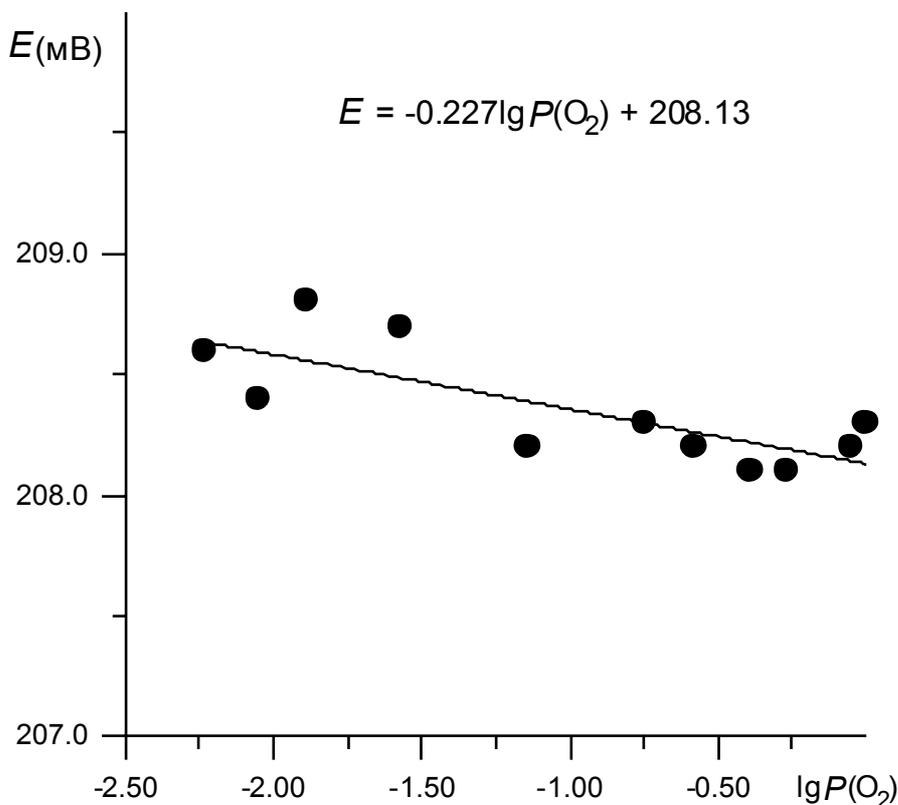


Рис.5. Зависимость ЭДС электрохимического элемента (I) от давления кислорода ($T = 1087 \text{ K}$)

Обсуждение результатов.

В результате выполненной работы нами была синтезирована фаза BaNd_2O_4 и экспериментально определены ее термодинамические свойства. Проведенные рентгенографические исследования показали, что параметры элементарной ячейки BaNd_2O_4 в пределах погрешностей определения остаются постоянными в ходе опытов и согласуются с литературными данными для этого соединения.

Отсутствие у BaNd_2O_4 заметных отклонений от стехиометрии по кислороду было подтверждено результатами измерений изотермической зависимости ($T=1087$ К) ЭДС от парциального давления кислорода. Если бы это соединение было нестехиометричным и имело бы формулу вида $\text{BaNd}_2\text{O}_{4+\delta}$ (где δ может быть как больше так и меньше нуля), то в уравнение потенциалобразующей реакции (3) входило бы $\delta/2$ моля O_2 . В таком случае величина ЭДС ячейки (I) должна была бы зависеть от парциального давления кислорода над электродами:

$$E = E^\circ - (\delta RT/4F) \ln P_{\text{O}_2}$$

Найденное из углового коэффициента зависимости $E = f(\lg P(\text{O}_2))$

$$E = 208.13 - 0.227 \lg P(\text{O}_2)$$

значение $\delta = 0.004 \pm 0.01$ свидетельствует об отсутствии (в пределах точности эксперимента) отклонений от стехиометрии по кислороду у данной фазы (BaNd_2O_4).

Полученные нами термодинамические функции образования BaNd_2O_4 существенно отличаются от результатов работы [8], так, при 1100 К энергии Гиббса образования равны -19.2 и -93 кДж/моль соответственно. Столь большое различие не может быть объяснено ни использованием в расчетах вспомогательных данных для BaO , BaF_2 и BaZrO_3 ни арифметическими ошибками, допущенными в [8] при пересчете уравнения $E = f(T)$ к уравнению $\Delta G^\circ = f(T)$ для потенциалобразующей реакции. По-видимому, основной при-

чиной расхождения является ошибочность записи потенциалобразующей реакции в [8], т.е. возможность протекания каких-либо дополнительных реакций, не учтенных при записи потенциалобразующего процесса. Т.к. для остальных смешанных оксидов бария и РЗЭ характерны энергии Гиббса образования из оксидов порядка 20-40 кДж/моль, такая гипотеза вполне правомерна.

ВЫВОДЫ:

1. Синтезирована фаза BaNd_2O_4
2. Показано, что в интервале температур 1040-1180 К и давлений кислорода 10^{-3} - 1 атм фаза BaNd_2O_4 не имеет области нестехиометрии по кислороду.
3. В интервале температур 1040-1180 К определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса образования BaNd_2O_4 из оксидов.

Литература.

1. Bednorz J. G., Muller K. A. *Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system* // *Z. Phys. B.* 1986. V. 64. P. 189-193.
2. Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J., Hor P. H., Meng R.L., Gao L., Huang Z. J., Wang Y. Q., Chu C. W., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compounds System at ambient pressure* // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 9. P. 908-910.
3. Yoo S.I., Sakai N., Takaichi H. *Melt processing for obtainig $NdBa_2 Cu_3 O_y$ superconductors with hith T_c and large I_c* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. N 5. P. 633-635.
4. Ю.Д. Третьяков , Ю.Г. Метлин *Химические сверхпроводники - десять лет после открытия* // *Материаловедение*
5. Майстер И.М., Лопато Л.М. *Некоторые физико-химические свойства соединений, образованных окислами РЗЭ и бария.* // *Координационная химия*, 1973, т.9 с.64-67.
6. Wong-Ng W. *Crystal Chemistry and Phase Equilibrium Studies of the $BaO(BaCO_3)-1/2R_2O_3-CuO_x$ System in Air.* *J.Amer.Ceram.Soc.* 1994. V.77, №9.P.2351
7. *JSPDS – International Centre for Diffraction Data.* V.2.01. № 42-1499

8. Subasri R. Streedharan O.M. *Thermodynamic stabilities of Ln_2BaO_4 (Ln=Nd, Sm, Eu, or Gd) by CaF_2 -based Emf measurements // J. Alloy&Comp. 1998. V.274. P.153*
9. Livitskii V.A. *Thermodynamics of double Oxides. I. Some Aspects of the Use of CaF_2 -Type Electrolyte for thermodynamic Study of Compounds Based on Oxides of Alkaline Earth Metals // J. Solid State Chem. 1978. V.25. №1. P.9.*

Приложение 1

Рентгенограмма образца после опыта

D	I (rel)	Фаза
3.585	59.18	BaF ₂
3.482	9.87	BaNd ₂ O ₄
3.319	43.53	Nd ₂ O ₃
3.163	10.24	BaNd ₂ O ₄
3.107	35.45	BaF ₂
3.081	49.00	BaNd ₂ O ₄
3.000	72.26	Nd ₂ O ₃
2.907	100.00	Nd ₂ O ₃
2.848	10.89	BaNd ₂ O ₄
2.698	11.31	BaNd ₂ O ₄
2.640	15.54	BaNd ₂ O ₄
2.499	12.08	BaNd ₂ O ₄