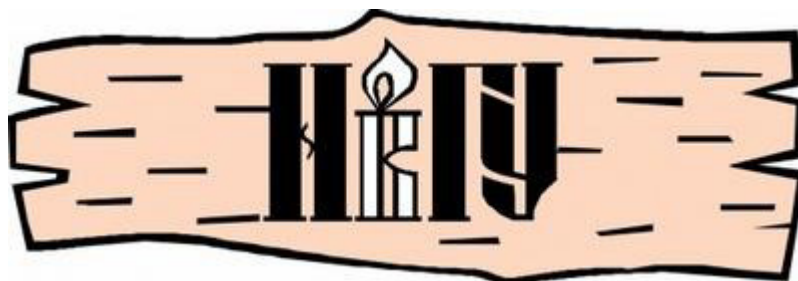


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Новгородский государственный университет
имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет

**Пятая Международная научная конференция
“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”
г. Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г.**

СБОРНИК ДОКЛАДОВ



Великий Новгород
2015

Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» проводится при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №15-03-20247

Международный Организационный комитет конференции

Сопредседатели: проректор НовГУ, доктор технических наук, профессор **Бондаренко Е.А.**,
доктор физико-математических наук,
профессор **Захаров А.Ю.**

Члены оргкомитета:

д.х.н., проф. **Высоцкий Ю.Б.** (Украина);
д.ф.-м.н., проф. **Гененко Ю.А.** (Германия);
д.х.н., проф. **Михальчук В.М.** (Украина);
д.х.н., проф. **Опейда И.А.** (Украина);
д.х.н., д.б.н., проф. **Зайцев С.Ю.** (Российская Федерация)

Локальный оргкомитет конференции

д.т.н., проф. **Б.И. Селезнев**
д.т.н., проф. **В.В. Гаврушко**
д.т.н., проф. **В.И. Гель**
секретарь к.х.н. **Е.А. Беляева**
секретарь к.ф.-м.н. **А.А. Шнайдер**



Первый ректор (президент) НовГУ
д-р физ.-мат. наук, профессор
Владимир Васильевич Сорока
(30.06.1940—06.02.1998)

Пятая Международная научная конференция **“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА”** посвящена 75-летию со дня рождения основателя Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого, первого ректора (президента) — Владимира Васильевича Сороки.

Р-Т-Х ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА В $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

*Приседский В.В., Удодов И.А.**

Донецкий государственный технический университет,

*НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Известны необычно высокое для сверхпроводниковых купратов $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ содержание кислорода в $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и необычный характер зависимости сверхпроводящих свойств от содержания кислорода. Полагают, что причиной наблюдаемых закономерностей является разупорядочение в подрешетках более крупных ионов Ва-La-Ва.

Методами гравиметрии, химического анализа и РФА проведены исследования фазового состава и кислородной стехиометрии $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в диапазоне температур 200 - 1000 °С и парциальных давлений кислорода $3,1 \cdot 10^3 - 1,0 \cdot 10^5$ Па. Абсолютное содержание кислорода в $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ определяли методом восстановления образцов в токе водорода. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3 на отфильтрованном $\text{Cu } K_\alpha$ - излучении.

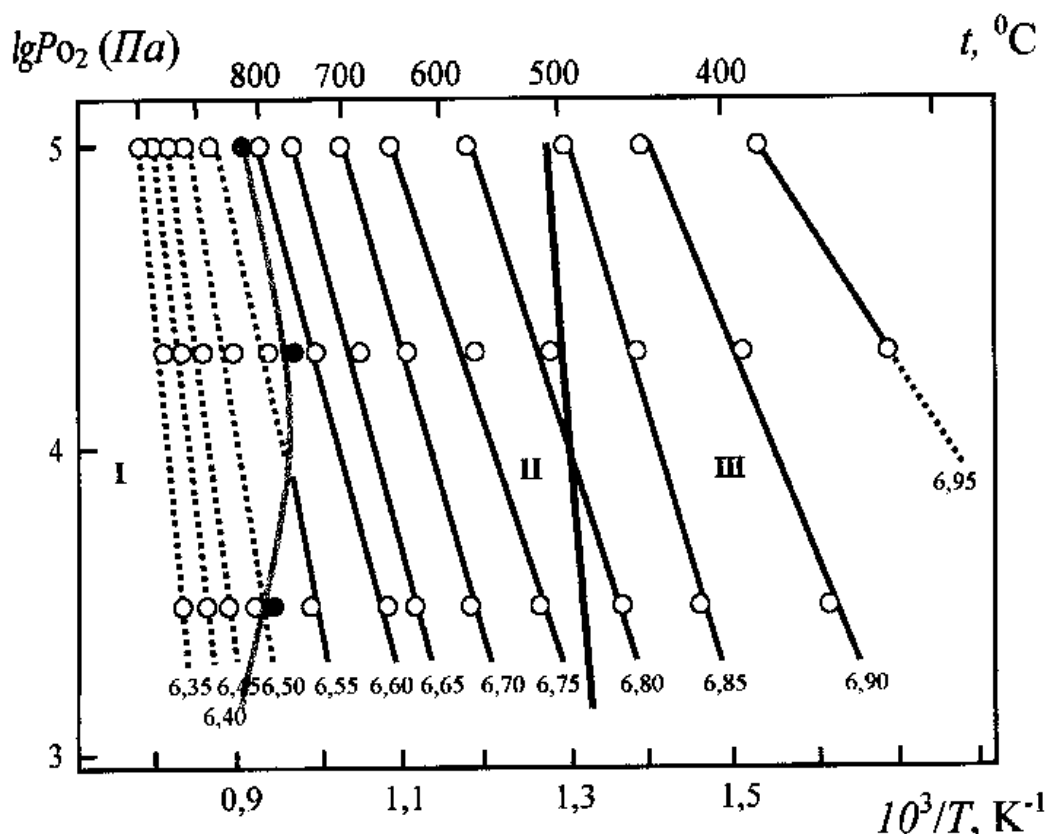


Рис. 1. Р-Т-Х фазовая диаграмма $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Показаны изоконцентраты кислорода при x от 6,35 до 6,95. Фазовые поля: I – расплав, II – тетрагональная, III – ромбическая фазы.

Результаты гравиметрических исследований показывают, что заметное изменение содержания кислорода в купрате бария-лантана $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ происходит x выше 200°C . Интенсивная потеря кислорода начинается происходить при увеличении температуры выше $400\text{-}450^\circ\text{C}$. Как и в случае фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, понижение температуры приводит к насыщению кривых растворимости кислорода в диапазоне температур $200\text{-}400^\circ\text{C}$. Максимальное содержание кислорода в $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ соответствует значению $x_{\text{max}} = 6,980 \pm 5 \cdot 10^{-3}$. Полученный массив экспериментальных данных позволил построить фрагмент Р-Т-Х фазовой диаграммы $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $300 < t < 1000^\circ\text{C}$ и $10^3 < p(\text{O}_2) < 10^5$ Па (рис. 1). Построены изоконцентраты кислорода при x от 6,35 до 6,95. Диаграмма позволяет точно определять условия получения образцов с заданным содержанием кислорода.

Парциальные энтальпии кислорода определены из наклонов изоконцентрат $\Delta H_o = 1/2 R \partial(\ln p(\text{O}_2)) / \partial(1/T)$ и показаны на рис. 2. Найденные значения свидетельствуют о сравнительно слабой связи кислорода с

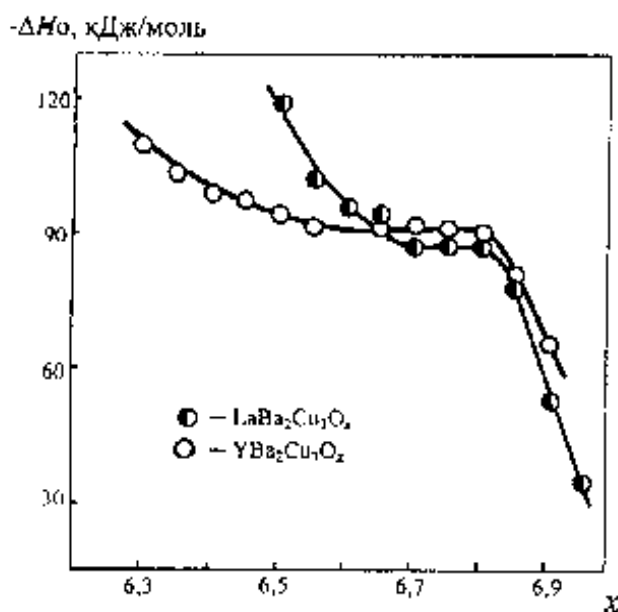


Рис. 2. Зависимость парциальной энтальпии от содержания кислорода.

лантан приводит к увеличению расстояния между атомами кислорода и, следовательно, к закономерному уменьшению величины $E_{a,b}$. В результате уменьшения энергии взаимодействия атомов кислорода в базисной плоскости происходит расширение области существования тетрагональной фазы и сдвиг тетрагонально-ромбического перехода в область более низких температур.

решеткой (для сравнения в CuO $\Delta H_o = 1500$ кДж/моль, а в Cu_2O $\Delta H_o = 230$ кДж/моль). Исходя из полученных данных, на основе статистико-термодинамической модели проведен расчёт энергии взаимодействия атомов кислорода в базисной плоскости структуры ($E_{a,b} \approx 17$ кДж/моль) для $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Величина $E_{a,b}$ для $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ находится в соответствии с данными, полученными в работах для иттрий-содержащей фазы 123 ($E_{a,b} \approx 25$ кДж/моль) [1]. Замещение в структуре 123 иттрия на

[1] Приседский В.В., Ройзенблат Е.М., Удодов И.А., Гусакова Л.Г., Климов В.В. $P(\text{O}_2)$ - Т фазовая диаграмма куприта бария-иттрия $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$. - Докл. АН УССР. Сер.Б. - 1988, № 3. - с.59-62.