

КИСЛОРОДНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ И СВОЙСТВА $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ *Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАНУ*

Методами гравиметрии, рентгенофазового и химического анализа проведены исследования кислородной стехиометрии $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ в области температур 350 – 900 °С и парциальных давлений кислорода $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^5$ Па. Изучены зависимости парциальных термодинамических свойств от содержания кислорода в $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$.

Ключевые слова: купрат бария-лантана $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$, кислородная стехиометрия, парциальные термодинамические свойства.

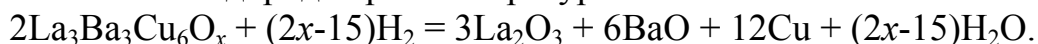
By means of gravimetry, X-ray diffraction and chemical analysis oxygen stoichiometry of $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ in the range of 350 – 900 °C and oxygen partial pressure $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^5$ Pa has been studied. The dependence of partial thermodynamic properties on oxygen content in $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ have been also studied.

Key words: barium-lanthanum cuprate $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$, oxygen stoichiometry, partial thermodynamic properties.

Кислородная стехиометрия в значительной степени предопределяет как физико-химические, так и электрофизические свойства лантансодержащих купратов состава $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$. В этой связи актуальной представляется задача исследования равновесной P_{O_2} – T фазовой диаграммы купрата $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. К настоящему времени детальному изучению равновесного содержания кислорода в $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ посвящена всего лишь одна работа [1]. Однако, данные работы [1] ($x_{\text{max}}=14,12$) по определению абсолютного содержания кислорода в предельно окисленных образцах заметно расходятся с данными более ранних исследований [2, 3] ($x_{\text{max}}=14,6$ и $x_{\text{max}}=14,22$ соответственно).

Синтез образцов $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ проводили по обычной керамической технологии при температуре 910 ± 5 °С на воздухе. В качестве основного метода исследования кислородной стехиометрии, наряду с методами РФА и химического анализа, применяли метод гравиметрии [4, 5].

Абсолютное содержание кислорода в образцах определяли методом восстановления в токе водорода при температуре 870 °С:



На основе гравиметрических исследований установлено, что общий характер зависимости содержания кислорода от температуры и парциального давления кислорода для $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ подобен таковому для $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и других фаз состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. На основе гравиметрических данных построена P_{O_2} – T фазовая диаграмма и определена зависимость парциальной энтальпии кислорода от содержания кислорода (рис.1) в купрате $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$.

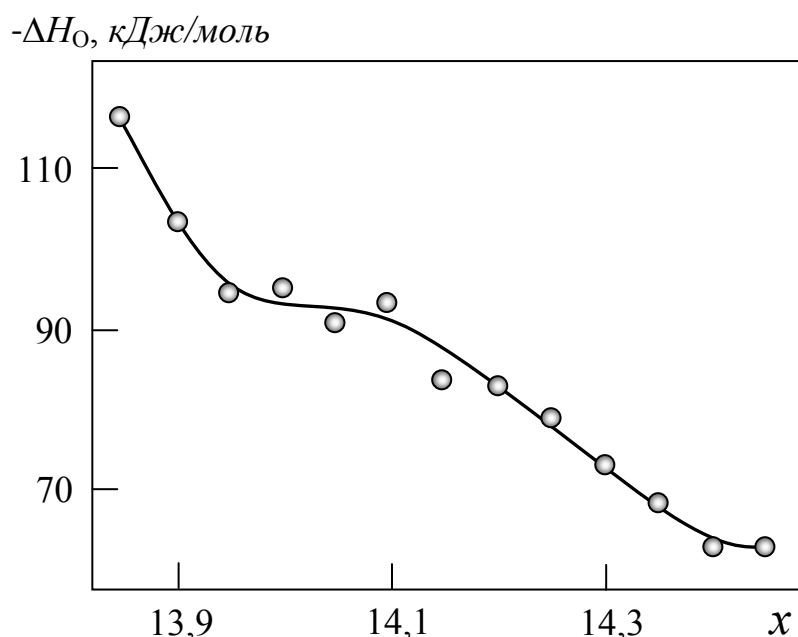


Рис. 1. Зависимость парциальной энтальпии кислорода ΔH_O от содержания кислорода в купрате $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$.

В результате проведенных исследований, таким образом была изучена кислородная стехиометрия $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ в области температур 350 – 900 °С и парциальных давлений кислорода $1 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^5$ Па. Установлено, что минимальное содержание кислорода в $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ соответствует значению $x_{\min}=13,84 \pm 0,01$, а максимальное – $x_{\max}=14,56 \pm 0,01$. Рассчитано значение парциальной энтальпии кислорода ($\Delta H_O = 0,5 \cdot \{\Delta \ln(P_{\text{O}_2})/\Delta(1/T)\}$), которая в пределах изученной области гомогенности $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_x$ изменяется от $-116,5 \pm 1,4$ кДж/моль при $x=13,85$ до $-65,5 \pm 5$ кДж/моль при $x=14,45$.

Литература

1. М.В. Патракеев, А.А. Лахтин, И.А. Леонидов, А.В. Николаев, В.Л. Кожевников Термодинамика окисления $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$ // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69, №3. – С.403–407.
2. С.С. Torardi, Е.М. McCarron, М.А. Subramanian, А.В. Sleight and D.E. Cox Structure of $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ // Materials Research Bulletin. – 1987. – V.22, № 11. – P. 1563–1571.
3. Kunio Suzuki, Masaki Ichihara, Shin Takeuchi, Hiroyuki Takeya and Humihiko Takei Microstructures in a Twinned Single Crystal of Tetragonal $\text{La}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.11}$ // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – V.27. – P. L814–L816.
4. В.В. Приседский, И.А. Удодов $p(\text{O}_2) - T$ фазовый разрез диаграммы купрата бария–лантана $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Украинский химический журнал. – 2002. – Т.68, №2. – С.98–101.
5. І.О. Удодов, В.В. Приседський, І.В. Мнуска, Д.І. Іваненко Синтез і киснева стехіометрія купратів $\text{Y}_{1-y}\text{La}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – Вип.12 (144). Донецьк: ДонНТУ. – 2009. – С.74-80.