

в умовах, описаних у статті [4]: мольне співвідношення  $\text{Ir}:\text{Sn}=1:30$ , температура  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{HCl})=2$  моль/л,  $C(\text{SnCl}_2)=0,5$  моль/л. Одержані сорбати мають жовто-оранжеве забарвлення з переходом у яскраво-оранжеве зі збільшенням вмісту металу у фазі сорбенту. СДВ відповідних сорбатів характеризуються широкою смугою поглинання при  $340\text{--}360$  нм (рис. 2, кр. 4), тоді як СДВ сорбатів хлорокомплексів  $\text{Ir}(\text{III,IV})$  являють собою пологі криві на межі видимої й ультрафіолетової області спектра без виражених максимумів і перегинів. Ймовірно, максимум при  $340\text{--}360$  нм у СДВ сорбатів оловохлоридного комплексу іридію на МТПСС зумовлений значним внеском аніонообмінного механізму сорбції за рахунок протонуваних поверхневих груп. Ступінь вилучення  $\text{Ir-Sn}$ -комплексу в діапазоні концентрації  $\text{HCl}$   $1\text{--}4$  моль/л зростає від 64 до 78 % зі збільшенням концентрації кислоти. Рівновага сорбції досягається за 10 хв при нагріванні на водяній бані ( $95\text{ }^\circ\text{C}$ ). Сорбційна ємність МТПСС відносно оловохлоридного комплексу іридію становить  $2,6 \cdot 10^{-2}$  ммоль/г.

**Висновки.** Досліджено процеси сорбції оловохлоридних комплексів платини, родію та іридію на поверхні силікагелю з хімічно зв'язаними  $\text{N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними}$  групами. Установлено, що сорбція оловохлоридних комплексів цих металів проходить як за комплексоутворювальним, так і за іонообмінним механізмом. Показано, що сорбція плати-

ни, родію та іридію у вигляді оловохлоридних комплексів на МТПСС має суттєву перевагу порівняно з їхньою сорбцією у вигляді хлоридних комплексів, що полягає у збільшенні ступеня сорбції відповідних металів і сорбційної ємності сорбенту, а також у зменшенні часу встановлення сорбційної рівноваги.

1. Бишиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. – М., 1969.
2. Венедиктов А.Б., Гомбоева Ц.Н., Беляев А.В. Реакционная способность различных комплексных форм родия(III) при взаимодействии с хлоридом олова(II) // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11. – С. 346-351.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. Аналитическая химия платиновых металлов. – М., 1972.
4. Калинин С.К. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования иридия с хлоридом олова(II) // Журн. аналит. хим. – 1987. – Т. XLII. – С. 1863-1869.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964.
6. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с  $\text{N-(2,6-диметил-4-метилтрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилиомочевинными}$  группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2005. – № 6. – С. 961-966.
7. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с  $\text{N-(2,6-диметил-4-метилтрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилиомочевинными}$  группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2003. – № 6. – С. 923-930.
8. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. Структурные особенности силікагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и  $n$ -гексана // Коллоид. журнал. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 88-94.
9. Stewart J.J.P. // J. of Computer-Aided Molecular Design. – 1990. – Vol. 4. – P. 1-119.

Надійшла до редколегії 29.01.07

УДК 546. 65' 56' 431

К. Левицька, студ.,  
Т. Войтенко, канд. хім. наук,  
С. Неділько, д-р хім. наук

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$ , ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ )

*Синтезовано низку зразків складу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  тверді розчини складу  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ ) методами спієосаження та керамічним. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$  від складу. Визначено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище  $77\text{ K}$  у системах  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  спостерігається для всіх зразків.*

*$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  and  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ ) systems were synthesized using co-precipitation and ceramic methods. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry of  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  from the displacement degree  $x$  was studied. At research of electric conductivity of samples  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8+\Delta}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ ) it is positioned, that all samples pass in a superconducting condition at temperatures above  $77\text{ K}$ .*

**Вступ.** ВТНП сполуки складу  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$  (Y123) з критичною температурою  $T_c \approx 92\text{ K}$  у вигляді плівок знайшли своє практичне застосування при виготовленні сквідів, балотометрів, надпровідної піни, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів у електроенергетиці [1; 6–7]. Проте на відміну від Y123 вона характеризується постійною стехіометрією, не має дефектів по кисневих позиціях, містить подвійний  $\text{Cu-O}$  зв'язок, є стійкішою до кисневого обміну із середовищем і, на відміну від Y123, вміст кисню в цій фазі практично не змінюється з часом. Тому в технологічному застосуванні сполука Y124, має більший потенціал, ніж Y123 [4; 7–8].

**Об'єкт і мета дослідження.** Метою даної роботи був вибір оптимального способу синтезу, синтезування фази  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Y124) і твердих розчинів складу  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ ), а також дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [5]. Як вихідні речовини для синтезу зразків  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  та  $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $0,05 \leq x \leq 0,2$ ), були взяті порошки  $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого трилонометричного титрування [2], вміст  $\text{Ba}^{2+}$  – ваговим методом [3]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 12 год при температурі  $900\text{ }^\circ\text{C}$

для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів металів контролювалася методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 24 год при температурі  $920\text{ }^\circ\text{C}$  з проміжним перетиранням та пресуванням у таблетки. Після цього зразки прожарювали протягом 24 год у потоці кисню при температурі  $920\text{ }^\circ\text{C}$ .

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області  $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ , пресуючи таблетки з  $\text{KBr}$ .

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М;  $\text{Cu}_{K\alpha}$  випромінювання з  $\text{Ni}$ -фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю  $1\text{ град./хв}$ .

Просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ) здійснювали на електронному мікроскопі Hitachi S2400.

Резистивні вимірювання проводили стандартним чотирьохконтактним зондовим методом в інтервалі температур  $300\text{--}78\text{ K}$  з використанням індій-галієвої евтектики.

**Результати та їх обговорення.** Властивості металоксидних надпровідних матеріалів у більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. З метою знаходження оптимальних умов проведення синтезу, було вивчено умови осадження як окремих компонентів, так і їхніх сумішей. Як вихідні речовини використовували  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ac})_2$  і  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ . Для синтезу ВТНП складу

Y124 методом співосадження як осаджувач брали оксалатну кислоту у водно-ацетоному середовищі. Оптимальним виявилось співвідношення ацетон : вода 1 : 1 (при цьому досягається найповніше осадження елементів). Повне осадження міді оксалатною кислотою з водного розчину відбувається при  $n = 1,25$  та  $pH = 1,00$ ; барію при  $n = 0,5$  та  $pH = 1,23$ ; ітрію при  $n = 1$  та  $pH = 1,00$ . Повне осадження міді оксалатною кислотою з водно-ацетонового розчину відбувається при  $n = 1$ ; барію при  $n = 0,5$ ; ітрію при  $n = 1$  (рис. 1).

Таким чином, у системі  $Y(NO_3)_3 - Ba(AC)_2 - Cu(AC)_2 - H_2C_2O_4 - CH_3COCH_3 - H_2O$  практично повного осадження компонентів з водних розчинів можна досягти використовуючи водно-ацетоновий розчин і великий надлишок оксалатної кислоти.

Однак цим методом не завжди гарантовано можна досягти повного співосадження всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню шихти стехіометричного

складу. Тому нами для порівняння одночасно був застосований метод твердофазного синтезу.

Рентгенографічні дослідження для систем  $YBa_2Cu_3O_{8\pm\delta}$ ,  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$  показали, що всі одержані зразки мали шарувату перовскітоподібну орторомбічну структуру з просторовою групою симетрії  $Ammm$ .

Для уточнення меж гомогенності мікроструктуру зразків  $YBa_2Cu_3O_{8\pm\delta}$ ,  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$  досліджували методом просвічуальної електронної мікроскопії. Одержані результати показали, що структура зразка  $YBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$  є досить однорідною і для неї характерні достатньо чіткі зерна. Порівняння даних рентгенографічного аналізу і просвічуальної електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Y124. Зі збільшенням ступеня заміщення  $x$ , поряд із крупнішими зернами фази Y124 з'являються дрібні зерна, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Ці дані узгоджуються з результатами рентгенографічного аналізу.

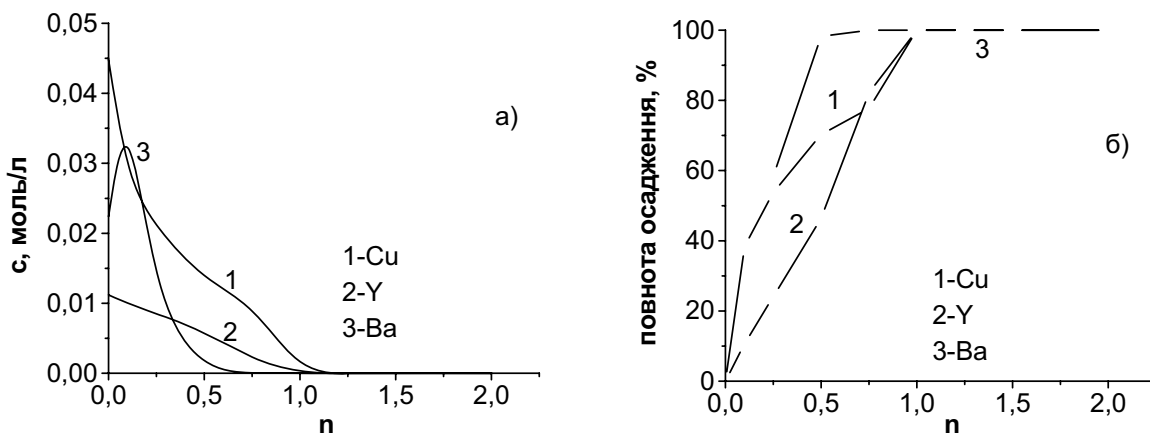


Рис. 1. Осадження ітрію, барію та міді в системі  $Y(NO_3)_3 - Ba(AC)_2 - Cu(AC)_2 - H_2C_2O_4 - CH_3COCH_3 - H_2O$ : залежно від: а – зміни концентрації іонів від  $n$ ; б – зміни повноти осадження від  $n$ ;

Показано (табл. 1), що для системи  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$  спостерігається несуттєве збільшення параметрів  $a$ ,  $b$ ,  $c$  зі збільшенням ступеня заміщення  $x$ , а також збільшення об'єму ( $V$ ) елементарної комірки, але ці зміни відбува-

ється в межах похибки вимірювання. Це пов'язано з невеликим ступенем заміщення. При цьому різниця в іонних радіусах барію та ітрію впливає несуттєво.

Таблиця 1. Параметри кристалічної ґратки та критична температура систем  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$

Склад	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>	T <sub>c</sub> , К
$YBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$	$0.383\pm 0.003$	$0.385\pm 0.004$	$2.744\pm 0.02$	$0.405\pm 0.009$	96
$Y_{0.05}YBa_{1.95}Cu_4O_{8\pm\delta}$	$0.382\pm 0.003$	$0.389\pm 0.005$	$2.742\pm 0.02$	$0.408\pm 0.009$	112
$Y_{0.1}YBa_{1.9}Cu_4O_{8\pm\delta}$	$0.383\pm 0.001$	$0.387\pm 0.001$	$2.784\pm 0.02$	$0.413\pm 0.005$	107
$Y_{0.15}YBa_{1.85}Cu_4O_{8\pm\delta}$	$0.383\pm 0.001$	$0.387\pm 0.001$	$2.774\pm 0.01$	$0.412\pm 0.003$	99
$Y_{0.2}YBa_{1.8}Cu_4O_{8\pm\delta}$	$0.385\pm 0.002$	$0.386\pm 0.002$	$2.785\pm 0.02$	$0.414\pm 0.007$	98

Резистивні вимірювання зразків у системі  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$  в інтервалі температур 300–78 К показали (табл. 1), що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для зразків з  $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$ .

**Висновки.** Синтезовано ряд зразків складу  $YBa_2Cu_3O_{8\pm\delta}$ , тверді розчини складу  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) методами співосадження та керамічним. Відпрацьовано й уточнено оптимальні умови синтезу ВТНП матеріалів складу  $YBa_2Cu_3O_{8\pm\delta}$ . Показано, що використання методу СОК не дозволяє досягти повного осадження одночасно всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню гомогенної шихти стехіометричного складу. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$  від складу та електропровідність синтезованих зразків. Показано, що

надпровідний перехід при температурі вище 77 К у системах  $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$  спостерігається для всіх зразків.

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи хим. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1-34. 2. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М., 1965. 3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М., 1970. 4. Kagawa N., Ishida T., Okuda K. et al. Superconducting anisotropy in double-chain  $YBa_2Cu_3O_8$  single crystals // Physica C. – 2001. – Vol. 357–360. – P. 302–304. 5. Matsui H., Zheng H.G., Tanaka S. et al. Fabrication and characterization of Y124 wires // Physica C. – 1997. – Vol. 282–287. – P. 2565–2566. 6. Sudhakar Reddy E., Schmitz G.J. Superconducting foams // Supercond. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 15. – P. L21–24. 7. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian J. of Inorgan. Chem. – 2001. – Vol. 46, № 3. – P. S203–S234. 8. Qiu X.G., Moshchalkov V.V., Bruyseraeder Y. et al. Vortex melting and decoupling transitions in  $YBa_2Cu_3O_8$  single crystals // Physica C. – 2000. – Vol. 341–348. – P. 1057–1058.

Надійшла до редколегії 12.02.07