

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ СКЛАДУ $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ТА $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Проведено синтез зразків у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Серії зразків синтезовано за керамічною технологією. У кожній системі проведено рентгенографічні дослідження синтезованих сполук, визначено вміст кисню (y) і залежність його вмісту від ступеня заміщення РЗЕ. Вивчено електропровідність зразків і знайдено залежність надпровідних властивостей від типу заміщених атомів.

The samples $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) were synthesized by ceramic technique. The structural parameters, electrophysical properties and oxygen content depend on their composition were study. The electrophysical properties depend on the type of atom REE was investigate.

Вступ. Купрати на основі рідкісноземельних елементів Ln124 є високотемпературними надпровідними матеріалами, можливості практичного використання яких є перспективними для мікроелектроніки, медицини, створення ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії [7].

У більшості повідомлень наводяться дані про вивчення сполук на основі ітрію. Значно менше існує даних для ВТНП типу 123 і 124, отриманих на основі інших рідкісноземельних елементів, хоча європейці ВТНП є досить перспективними для напильовання плівок надпровідних сполук, оскільки мають широку область гомогенності надпровідних сполук [2].

Заміщення окремих позицій іонів у їхній структурі може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної решітки. А це, у свою чергу, може впливати на характеристики НП-переходу [5]. Надпровідні властивості отриманого продукту безпосередньо залежать від його полікристалічної структури, яка в свою чергу, визначається як складом, так і умовами перебігу процесу, а саме температурою, характером фазових перетворень, що супроводжують процес синтезу, а також режимом охолодження після його завершення [1; 4]. Під час синтезу сполук шляхом спікання оксидів R_2O_3 , BaO, CuO завдяки їхній відносно великій хімічній стійкості частина вихідних реагентів не вступає в реакцію й залишається в кінцевому продукті як домішка, що значно погіршує його надпровідні властивості. Тому при керамічному синтезі як реагенти часто використовують менш стійкі хімічні сполуки, наприклад $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, BaCO_3 , $\text{R}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ тощо [6], що приводить до утворення більш однорідного за складом продукту.

Для вивчення можливостей стабілізації чи навіть поліпшення надпровідних властивостей було досліджено вплив заміщення Eu на Ln (Ln=Pr, Tb) у системах відповідно $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

Об'єкти й методи дослідження. Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів Eu124 з частковим заміщенням європію на Pr, Tb.

Зразки систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) виготовляли методом твердофазного синтезу з Eu_2O_3 ч., $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ч., $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ч., BaCO_3 ч.д.а., CuO ч.д.а. Вміст основного компоненту визначили методом трилонометричного титрування. Суміші відповідних оксидів, оксалатів та карбонату металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спікання зразків проводили при температурі 100–900 °C протягом 5 год. З поступовим підвищенням температури 100 °/30 хв. При максимальній температурі (900 °C) зразки витримували: 72 год (системи з Pr), 96 год (системи з Tb). Потім їх охолоджували. Одержану шихту ще раз перетирали, пресували таблетки. Відпалювали протягом 6 год у ат-

мосфері кисню з поступовим зниженням температури з 900 °C до 450 °C та охолоджували разом із піччю.

Рентгенографічні дослідження проводили на порошках і таблетках (ДРОН-3М; Cu_{Ka} випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300–78 K стандартним чотирирохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [5].

Результати та їх обговорення. Рентгенографічно встановлено, що всі синтезовані зразки в системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ізоструктурні 124-фазі $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$. Для кожної системи встановлені параметри кристалічних ґраток (a, b, c, V), визначено вміст кисню (y) та T_c .

Усі сполуки $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln=Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$) мають орторомбічну структуру перовскітного типу (як і $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$), періоди й об'єми елементарних комірок яких змінюються залежно до значення іонного радіуса Ln.

Вихідний зразок Eu124 є однофазним із звичайними параметрами решітки. Оскільки значення іонного радіуса Eu^{3+} є більшим порівняно з Y^{3+} , тому і значення параметрів решіток дещо змінюються порівняно з аналогічним Y124.

При заміщенні європію на Pr за певних значень ступеня заміщення зразки стають багатофазовими. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) зразки гомогенні до значення $x \leq 0,3$. Із збільшенням вмісту Pr зразки багатофазові. Оскільки значення іонного радіуса празеодиму перевищує значення іонного радіуса європію, тому очевидним є збільшення параметрів елементарних решіток у гомогенних зразках даної системи $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$). У цій системі не спостерігається поступового збільшення параметра a, параметр c поступово збільшується при зростанні елементарної комірки.

У системі із заміщенням європію на тербій спостерігається поступове зменшення об'єму елементарної комірки. Це пояснюється меншим значенням іонного радіуса тербію порівняно з Eu. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) у гомогенних зразках поступово зменшується параметр a. Закономірної зміни параметра c із зростанням вмісту тербію в даній системі не виявлено. Область гомогенності для $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) знаходиться в межах значення $0 \leq x \leq 0,3$. При більшому ступені заміщення європію на тербій зразки багатофазові.

Нами було визначено загальний вміст кисню для гомогенних зразків усіх синтезованих систем. У зв'язку з особливостями структури систем типу 124 вміст кисню в гомогенних зразках $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln=Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$) сталий. За деякими виключеннями значення $y=8$.

Параметри кристалічних ґраток фаз синтезованих систем та значення у наведено в табл. 1 і показано, що його вміст є практично сталим у межах похибки експерименту.

Таблиця 1. Параметри кристалічних ґраток, температури переходу в надпровідний стан і вміст кисню для гомогенних систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$)

Формула речовини	a, Å ±0,004	c, Å ±0,002	V, Å ±0,23	T _c , K	y
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,843	27,324	406,79	108–85	8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,438	409,44	110	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,844	27,452	409,90	102	8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,841	27,462	410,07		7,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,842	27,480	410,38		8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,318	406,39	114	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,839	27,322	406,15		8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,837	27,324	405,74		7,96
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,835	27,296	405,41		8,00

Проведені резистивні вимірювання показали, що заміщення Європію на празеодим і тербій приводить до зниження температури переходу в надпровідний стан. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) при заміщенні Європію на празеодим надпровідність зберігається до $x=0,1$ (табл. 1, рис. 1).

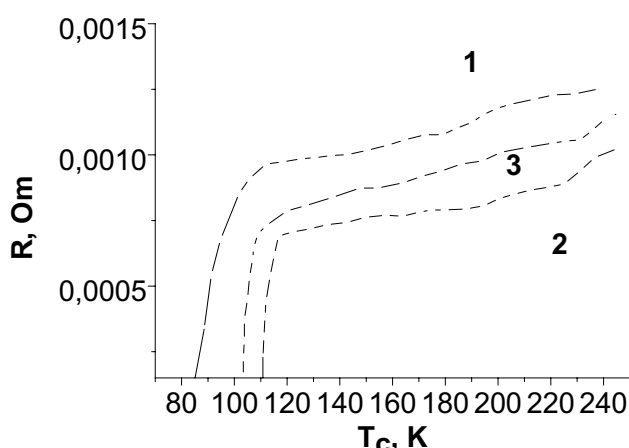


Рис. 1. Залежність електричного опору від температури для зразків: 1 – $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, 2 – $\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, 3 – $\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$

У випадку з тербієм надпровідність зберігається лише до $x=0,05$ (табл. 1).

При збільшенні ступеня заміщення Європію на празеодим і тербій в обох системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) відповідно, надпровідність при температурах вище 78 К зникає.

Висновки. У результаті експерименту було визначено залежності параметрів елементарної комірки, вміст кисню, вивчено електропровідність усіх гомогенних зразків у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) і знайдено залежність надпровідних властивостей від ступеня заміщення на відповідний елемент.

1. Байков Ю.М., Шорох С.Л., Чудновский Ф.А. и др. Сверхпроводящая 90К-фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y=6,67$ // СФХТ. – 1990. – Т. 3, № 9. – С. 2090–2094.
 2. Дитятеев А.А., Русняк Ю.Н., Соколовская Е.М. Взаимодействие в квазитройной системе $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$. – СФХТ. – 1989. – Т. 2, № 4. – С. 94–96.
 3. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 7. – С. 1391–1399.
 4. Кравченко А.В., Гудилин Е.А., Кецо В.А. и др. Особенности фазовых отношений в системе Pr-Ba-Cu-O // Доклады АН – 2002. – Т. 382, № 1. – С. 1–4.
 5. Стукан Р.А., Прусаков В.Е., Книжник А.Г., Кононов О.В., Макаров Е.Ф. Изучение методом гамма-резонансной спектроскопии ВТСП соединений $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ допированных железом // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 12. – С. 2368–2373.
 6. Aselage T., Keefer K. // J. Mater. Res. – 1988. – Vol. 3, № 6. – P. 1279–1285.
 7. Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – Vol. 46, № 3. – P. S203–S2034.

Надійшла до редколегії 10.01.07

УДК 541.183:546.92+546.97+546.93

І. Бойченко, асп.,
А. Трохимчук, д-р хім. наук

СОРЕЦІЯ ОЛОВОХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЛАТИНИ, РОДІЮ ТА ІРИДІЮ НА СИЛІКАГЕЛІ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ N-(5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТІОДІАЗОЛ-2-ІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено взаємодію оловохлоридних комплексів платини, родію та іридію з N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами, ковалентно закріпленими на поверхні силікагелю. Показано, що при використанні оловохлоридних комплексів ступінь вилучення платинових металів і сорбційна ємність сорбенту зростають, а час установалення сорбційної рівноваги зменшується.

The interaction of platinum, rhodium and iridium tin-chloride complexes with N-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N'-propylurea groups covalently fixed on the silica gel surface has been researched. It is shown, that using of the tin-chloride complexes results in increasing of the platinum metals' sorption degree and the sorbent's sorption capacity and decreasing of the time of sorption equilibrium establishment.

Вступ. Комплекси платинових металів з хлоридом олова (II) широко використовуються в аналітичній практиці, зокрема для їхнього фотометричного визначення, лабілізації кінетично інертних галогенідних комплексів відповідних металів у реакціях комплексоутворення з органічними лігандами та як каталізatori в процесах гідратування ненасичених вуглеводнів. У роботах [6; 7] оловохлоридні комплекси паладію, платини, родію та іридію були використані для дослідження механізмів сорбції цих металів на силікагелі, модифікованому N-(2,6-диметил-4-метилентрифенілфосфонійхлорид)феніл-N'-

пропілтіосечовинними групами, що містять одночасно комплексоутворювальний та аніонообмінний центри.

У даній роботі досліджено особливості сорбційного вилучення силікагелем з хімічно зв'язаними N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами (МТПСС) оловохлоридних комплексів платинових металів, що характеризуються інтенсивним забарвленням і вираженими максимумами в електронних спектрах поглинання у видимій області.

Об'єкт і методи досліджень. МТПСС не має власного забарвлення, що є досить зручним при дослідженні процесів взаємодії іонів металів, що вилучаються, із

© Бойченко І., Трохимчук А., 2007