

Таблиця

Результати визначення добавок глюкози в дистильованій воді – 1, у яблучному соку "Sandora" – 2, у чорному шоколаді "Корона" – 3. n = 3, P = 0,95

№ проби	Глюкоза, 10 ⁻⁴ моль/дм ³		
	Введено	Знайдено	S _r
1	5,0	5,2±0,1	0,01
2	0	2,0±0,1	0,02
2	1,0	3,1±0,1	0,02
2	2,0	3,8±0,2	0,02
3	0	2,7±0,2	0,04
3	1,0	3,9±0,8	0,08
3	2,0	4,7±0,2	0,02

Висновки. У роботі оптимізовано умови визначення перексиду водню за реакцією окиснення барвника кла-

УДК 546.312.62.

су триоксифлуоронів бромпірогаллолового червоного перексидом водню за участю каталази. Показана перспективність застосування розробленої реакції як індикаторної при ферментативному визначенні глюкози в харчових об'єктах.

1. Бабко А.К., П'ятницький І. В. Кількісний аналіз. – К., 1974.
2. Биохимия: Практикум / Под ред. А.Н. Васильев, Ю.Д. Бабенко, Н.Е. Кучеренко и др. – К.: Высшая школа. Изд-во при Киев. Ун-те, 1988. – 128 с. 3. Клінічна біохімія в лабораторній діагностиці: Довід. посібн. / Горячковский М.О. – Вид. 3е, вип. і доп. – Еколог., 2005. – 616 с. 4. ГОСТ 5903-89 – Издательство стандартов, 1990. 5. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. – М.: Мир, 1990. 6. Наджафова О.Ю., Дроздова М.В., Симоненко Ю.М. Ферментативное определение фенолов в воде с использованием каталазы и растительной вытяжки оксидаз // Химия и технология воды. – 2005. – Т.27, №5. – С. 444–452. 7. Практикум по биохимии: Учеб. пособие / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 509 с. 8. Чиркин А.А. Практикум по биохимии. – Минск, ООО "Новое знание", 2002. 9. Д.К. Шапиро. Практикум по биологической химии. – Минск: Высшая школа, 1976. 10. Guo Z.-X., Li L., Shen H.-X. // Analytica Chim. Acta. – 1999. – Vol.379. – P. 63–68.

Надійшла до редколегії 1.09.09

О. Зенькович, канд. хім. наук

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ВІ-ВМІСНИХ ВТНП СПОЛУК

Проведено порівняльний аналіз літературних даних по синтезу оксидних надпровідних матеріалів, зокрема Ві-вмісних надпровідних купратів. Показано, що в залежності від конкретного продукту ВТНП і галузей його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні методи одержання.

Comparative analysis of literature data of synthesis of oxide superconducting materials, particularly Bi-containing cuprates, have been made. It was shown that depending of HTSC product and field of its using different ways of synthesis can be appropriate.

Вступ. Одержання матеріалів із заданими характеристиками – найбільш актуальна проблема сучасної хімії, зокрема це відноситься до класу оксидних високотемпературних надпровідних матеріалів. Більшість оксидних ВТНП є фазами з доволі складним хімічним складом. Фізико-хімічні властивості цих сполук дуже чутливі до умов синтезу та режиму термообробки, тому вивчення процесів, що відбуваються при різних методах одержання, дозволили вирішити ряд проблем при встановленні взаємозв'язку склад – властивості.

Найчастіше полікристалічні матеріали, що володіють надпровідними властивостями, одержують за керамічною технологією, яка для досягнення повної твердофазної взаємодії реагентів полягає у ретельному механічному перемішуванні вихідних речовин (оксидів, карбонатів, нітратів) і відпалюванні з багаторазовим перетиранням та пресуванням [2, 5, 10, 32].

Застосовується і метод саморозповсюджуваного високотемпературного синтезу (СВС). Так YBaCu₃O_{7-z} одержують із суміші купруму, ітрій оксиду та барій пероксиду, яку підпалюють, після чого вона розігрівається за рахунок окиснення купруму. Ця реакція проходить за 3 сек. з виходом Y123-фази близько 100% [1, 2, 4, 5].

Досить розповсюджені так звані хімічні методи, що дозволяють підвищити гомогенність матеріалів за рахунок практично молекулярного змішування в розчині [22]. За цими методами вихідні сольові компоненти розчиняють у воді чи в іншому розчиннику, а необхідний продукт виділяють із розчину тим чи іншим шляхом. Досить поширеним методом хімічної гомогенізації є золь-гель метод [2, 5, 9, 13, 17, 18]. Сутність його полягає в тому, що істинні розчини керамікоутворюючих катіонів переводять в золі чи гелі, видалають розчинник і піддають суху масу термічній обробці. Як вихідні речовини використовують нітрати, ацетати, форміати, алкоксиди, цитрати та ін. Золь-гель метод забезпечує висо-

ку гомогенність матеріалу на ранніх етапах синтезу при відносно низьких температурах і нетривалих проміжках часу термообробки. Головним недоліком цього методу є застосування вуглецевмісних сполук, при термічному розкладі яких утворюються термостабільні карбонати лужноземельних металів. Одним із методів синтезу керамічних матеріалів є упарювання розчинника [2, 5]. Наприклад, для одержання ітрій-барій купрату суміш гексагідратів нітратів ітрію і купруму з барій карбонатом оброблюється розчином натрій гідроксиду і відмивається водою. До суміші додається еквівалентна кількість мурашиної кислоти. Одержана маса висушується при 85 °C на повітрі і нагрівається у потоці кисню зі швидкістю 20 °C/хв до 920 °C з годинною витримкою при цій температурі і наступним повільним охолодженням до кімнатної температури. За даними рентгенофазового аналізу одержаний матеріал являв собою YBaCu₃O_{7-z} з домішками незначної кількості барій оксиду. Методи сумісного осадження [3, 5, 6, 8, 12, 20, 29] базуються на взаємодії розчину, що містить компоненти майбутнього керамічного матеріалу, з розчином осаджувача. Як вихідні солі для синтезу використовують нітрати чи хлориди, а як осаджувач – оксалатну кислоту чи калій оксалат, калій чи натрій гідроксиди, діамонійетилосалат (NH₂C₂H₄)₂C₂O₄ чи ди(триетиламоній) оксалат (Et₃NH)₂C₂O₄, амоній карбонат чи суміш амоніаку і амоній карбонату. Так, в роботі [8] автори наводять спосіб одержання купрату бісмуту шляхом осадження із суміші розчинів бісмут і купрум нітратів водним розчином натрій гідроксиду і вказують на суттєву залежність даного процесу від рН. Головним недоліком цього методу є можливість неповного осадження одного з компонентів, що може призвести до зміни хімічного складу, а помітна різниця в добутках розчинності може призвести до одержання неоднорідних матеріалів з невідтворюваними властивостями. Слід також відмітити, що сольові продукти, одержані методами суміс-

ного осадження, можуть містити сторонні іони (наприклад, натрію, калію), видалити які не завжди вдається, що значно знижує якість синтезованого матеріалу.

Досить поширеним для одержання ВТНП порошоків є розпилювальна сушка та піроліз аерозолів [2, 5, 33, 34]. Наряду з керамічним та хімічними методами продовжується пошук і розробка криохімічних методів. Суть криохімічних методів [2, 5] зводиться до одержання високодисперсного і високомогомогенного сольового (а потім оксидного) прекурсора шляхом швидкого заморожування тонкорозпиленого розчину солей (одержання криогрануляту) і наступного сублімаційного видалення води. Недоліками даного методу є те, що експеримент необхідно проводити в умовах, що виключають протікання фізико-хімічних процесів, які призводять до порушення хімічної і гранулометричної однорідності продукту. Такими процесами можуть бути розшарування розпилюваних мікрокрапель на області збагачені і збіднені розчинником через недостатньо високу швидкість охолодження; підплавлення криогрануляту і відповідно сегрегація компонентів в процесі сублімаційної сушки чи при термічній обробці продукту сублімаційної сушки та ряд інших. Тому, щоб одержати максимально гомогенний продукт, розчин часто розпилюють на масивну охолоджену до температури рідкого азоту металічну пластинку, намагаються замінити, де можливо, розчини нітратів на ацетатні чи нітрат-нітритні, проводять сушку в тонкому шарі при повільному нагріванні до 125 °С у тоці аргону, а висушений сольовий продукт розкладають, вносячи в нагріту до потрібної температури піч. Використання високодисперсних (десять нанометрів) і високомогомогенних прекурсорів, одержаних з використанням засобів криохімічної технології, дозволяє одержати ВТНП-фази, проте даний спосіб є досить складним і трудоемким, а також потребує подальшого вивчення та розробки.

Таким чином, на сьогоднішній день запропонована значна кількість різних методів синтезу ВТНП-матеріалів, кожен з яких характеризується певною сукупністю переваг і недоліків, для усунення яких необхідна подальша теоретична та експериментальна розробка та уточнення. Проте, в залежності від конкретного продукту ВТНП і областей його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні методи одержання.

Об'єкти і методи дослідження. Серед різноманітних типів оксидних ВТНП особливе місце займають бісмутвмісні фази. В 1988 р. була отримана серія сполук складу $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$, серед яких фаза з $n = 3$ мала $T_c = 108 \text{ K}$ [30]. При подальшому вивченні виявилось, що ці сполуки мають цілу низку переваг над іншими ВТНП сполуками: достатньо висока температура переходу у надпровідний стан, відсутність РЗЕ, значно менша деградація. До того ж Ві – вмісні ВТНП матеріали вже знайшли своє застосування. Так перший експериментальний томограф з ВТНП (Ві-2223) котушками побудували Oxford Instruments (Англія) спільно з Siemens (Німеччина) у 1998 р. Ще у 90-х роках були розроблені конструкції першого покоління (G1) ВТНП-дротів і почато їх дослідно-промисловий випуск в США, Японії, країнах Європи і Росії. Дроти виробляються головним чином методом "порошок у трубі". В процесі термохімічної обробки заготівку з срібної трубки або трубки з легованого срібла, заповнюють порошокоподібним ВТНП – надпровідником, формується стрічка з характерним перетином $4 \times 0,3 \text{ мм}^2$ і довжиною до 1000 м. Стрічкові дроти виготовляються на основі сполуки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, в срібній оболонці (Ві 2212/Ag). Не дивлячись на відносно низьку критичну температуру цієї сполуки (близько 90 К), його технологічні властивості і

досяжність високої щільності критичного струму в сильних магнітних полях при температурах 20–30 К перевищують можливості всіх освоєних НТНП-матеріалів при 4.2 К. Цей матеріал має реальну перспективу для застосування в надпровідних пристроях з сильними магнітними полями при робочих температурах поблизу температури рідкого водню або неону. Виробляються також стрічкові дроти на основі сполуки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ в срібній оболонці (Ві 2223/Ag). В даний час цей матеріал активно використовується в розробках електротехнічного устаткування. Він має критичну температуру 107 К, критичну щільність струму близько $10^8 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ при температурі 77.3 К і полях 1 Тл і менш, а з пониженням робочої температури його характеристики істотно поліпшуються.

Однак дослідження цих сполук виявляють суттєві труднощі в одержанні матеріалів з відтворюваними властивостями. Синтез Ві-вмісних сполук відрізняється певними особливостями через значну складність одержання однофазного продукту. Встановлено, що [14, 31] в однакових вихідних сумішах в залежності від умов синтезу утворюється суміш фаз-гомологів. Тому перед фахівцями постала задача одержання однофазних матеріалів з відтворюваними фізико-хімічними властивостями. Відомо, що Ві-вмісні ВТНП сполуки є складними шаруватими мідьвмісними оксидами структура яких складається з перовскітових блоків, що розміщені між шарами SrO та Bi_2O_3 , які забезпечують перовскітовим шарам оточення типу NaCl. Шари чергуються вздовж осі c у послідовності $(\text{SrO})(\text{OBi})(\text{BiO})(\text{OSr})(\text{O}_2\text{Cu})(\text{Ca-CuO}_2)_{n-1}$. За даними раніш досліджень, елементарна комірka такої структури є тетрагональною з параметрами $a=b=5,4 \text{ \AA}$ і відмінними c (24 \AA для фази 2201 з критичною температурою $T_c < 80 \text{ K}$, 30 \AA для фази 2212 з низькою $T_c = 85-90 \text{ K}$ та 37 \AA для фази 2223 з високою $T_c = 110 \text{ K}$). Особливістю структури бісмутвмісних ВТНП на відміну від надпровідних сполук в La-(Ba,Sr)-Cu-O та Y-Ba-Cu-O системах є відсутність Cu-O ланцюгів, які відповідають за надпровідність, але загальним структурним мотивом є CuO_2 площини. Тобто в структурі надпровідних купратів є нерівноцінні зв'язки Cu-O: сильні зв'язки в площині кожного Cu-O шару та значно слабші – в перпендикулярному цим шарам напрямку. Як наслідок, такі надпровідники мають шарувату структуру на відміну від перовскітів з всіма рівноцінними зв'язками Cu-O. Для виконання умови електронейтральності необхідна наявність інших (компенсуючих заряд) шарів або наявність між шарами CuO_2 діелектричних прошарків. Так у більшості відомих надпровідників чергуються шари CuO_2 та BaO, SrO, BiO^- , Ca^{2+} , Y^{3+} та ін. При змінненні числа шарів CuO_2 виникають гомологічні ряди сполук, що мають споріднену будову. Такі кристалічні структури будуть стійкими, якщо кожен шар в них буде співрозмірний з шарами, що знаходяться вище та нижче цього шара.

Експериментально встановлено, що для виникнення надпровідності необхідно, щоб формальна ступінь окиснення міді в CuO_2 шарах трохи відрізнялась від +2 і знаходилась в межах від +2,05 до +2,25 (для діркових надпровідників – 123, Ві-, Тl-родин). За даними авторів [31] для всіх трьох Ві-ВТНП фаз 2201, 2212 та 2223 середня ступінь окиснення міді однакова і має значення $+2,15 \pm 0,03$. Але проблему кисневої нестехіометрії слід розглядати виходячи з кристалографічних уявлень, враховуючи вплив катіонного розподілення на дану структуру та властивості твердих розчинів. Якщо надлишковий кисень входить у вакансії в кальцієвих шарах, координаційне число Ca повинно змінюватись від 8 до 12, а атоми міді в CuO_2 шарах набудуть октаедричної

конфігурації, при цьому ступінь їх окиснення підвищується. Якщо фазу 2212 розглядати як вакантну по кисню, в якій навіть при повному окисненні бісмуту до +5, а міді до +3 зайняті не всі кисневі позиції, тоді киснева нестехіометрія пов'язана зі зміненням вмісту кисню в Bi_2O_2 -шарах. Але цей варіант не дозволяє описати структури вищих гомологів ряду. Киснева нестехіометрія може змінюватись за рахунок утворення катіонних вакансій в шарах SrO , а також внаслідок різних катіонних заміщень [11]. Модуляції решітки, що виникають при цьому, дуже специфічні для різних фаз, але мають і загальні риси. Виникає горизонтальне розширення Bi -оточення в напрямленні b -осі і в Bi_2O_2 -шарах утворюються Bi -"концентровані" та Bi -"дефіцитні" смуги, які добре узгоджуються з вертикальним збільшенням Bi - Bi відстані. Викривлення Bi_2O_2 -шарів впливає на розположення перовскітоподібних шарів. Модель структурних модуляцій для іонів всіх шарів надана в [15]. Авторами [21] введений опис геометрії хвильових структур фаз-гомологів з наступними параметрами: товщиною блоку (h), що дорівнює усередненій відстані між двома Bi_2O_2 -шарами, довжиною хвилі перовскітового шару (l) та взаємним зміщенням між верхнім та нижнім шаром (q). Згідно цього опису параметр a для всіх фаз-гомологів зберігається рівним $5,4 \text{ \AA}$, але фаза 2201 набуває моноклінної структури з $b = 26$, $c = 28$, $l = 26$, $h = 12 \text{ \AA}$, а значення q знаходиться між $1/4$ та $1/5$, що складає $5,2$ – $6,5 \text{ \AA}$; фаза 2212 – ромбічну структуру з параметрами $b = 26$, $c = 30$, $l = 26$, $h = 15 \text{ \AA}$, $q = 1/2 = 13 \text{ \AA}$; фаза 2223 – також ромбічну структуру з параметрами $b = 26$, $c = 37$, $l = 26$, $h = 18$, $q = 1/2 = 13 \text{ \AA}$. Цікавим є той факт, що при введенні свинцю параметри ромбічної структури зберігаються, але подовжується період l до 50 \AA та відбувається ліквідація взаємного зміщення шарів ($q = 0$), тобто тип модуляції міняється. Напевно, характер модуляцій, який визначається зміщенням катіонів, впливає на хімічні та фізичні властивості надпровідників.

Мета даної роботи – узагальнення літературних результатів по синтезу Bi -вмісних надпровідних купратів. На початку досліджень частіше за все оксидні матеріали отримували за допомогою традиційного керамічного методу синтезу – ретельне механічне змішування оксидів (карбонатів), багатократне перетирання та прожарювання одержаної шихти. Цей метод має суттєві недоліки, головні з яких – неоднорідність змішування реагентів, тривалість термічної обробки, легкість одного з компонентів (Bi_2O_3). Оптимізації умов синтезу Bi -вмісних ВТНП по температурі і часу присвячено багато робіт, найбільш систематизовані результати приведені в роботах [7, 24]. Синтез з оксидно-карбонатної шихти (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO) проводять в дві стадії: попередній відпал при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин прекурсору, що не містить бісмуту, перетирання порошку з додаванням розрахованої кількості оксиду вісмуту, пресування і відпал таблеток при більш високих температурах. Активне утворення фаз відбувається при температурах 800 – $885 \text{ }^\circ\text{C}$. Всі спроби отримати чисту фазу 2212 виявилися марними. Процес відбувається у декілька стадій з поступовим утворенням фаз 2212 і 2223, а також домішок Ca_2CuO_3 , $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{BiO}_{3-x}$ [13, 16, 19], більшість яких зникають по мірі збільшення часу відпалу. Встановлено, що фаза 2223 утворюється при температурах 870 – $885 \text{ }^\circ\text{C}$ безпосередньо перед плавленням, коли в зразку з'являються сліди розплаву. Час утворення цієї сполуки дуже великий – 100 – 300 годин. Спроби скоротити його за допомогою різних способів обробки шихти виявились марними. Найбільш сприятлива температура для утворення фази 2212 становить 860 –

$870 \text{ }^\circ\text{C}$. При підвищенні температури починається плавлення зразків, після якого T_c не піднімається вище 60 K . Необхідність ретельного контролю складу сполук для одержання однофазних зразків фаз 2223 підкреслена авторами [11]. Показано, що фаза 2212 має тенденцію до утворення в разі підвищення концентрації Sr . При надлишку Bi легше утворюється фаза 2201, а нестача Bi або Sr сприяє утворенню суміші фаз 2223 та 2212. В результаті досліджень автори [11] запропонували найбільш ідеальний склад зразків $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,91}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{10}$ з високою T_c та майже однофазний. Введення в систему свинцю дозволило полегшити утворення фази 2223 і тому практично всі дослідження по вибору умов синтезу виконані на складах 2223 або 1112, що містять свинець [23, 26]. Автори [28] показали, що фаза загального складу $\text{Bi}_{4,48}\text{Sr}_{3,37}\text{Ca}_{3,71}\text{Cu}_6\text{O}_x$ на повітрі утворюється при температурі 880 K , в той час як заміщення 30% Bi на Pb сприяє зниженню температури утворення до 865 K . Результати по вивченню впливу середовища прожарювання на кінетику формування Bi -вмісних ВТНП фаз та їх надпровідних властивостей досить численні, але часто протиречиві [25]. Вибір дуже важливого у практичному відношенні режиму охолодження проводили за двома типами: охолодження зразків до температури загартування з наступним охолодженням поза піччю та охолодженням при постійному лінійному зниженні температури. Однак деякі дослідники вважають, що кращі результати досягаються при гартуванні зразків в рідкому азоті [16]. В інших джерелах [25] зазначаються, що високотемпературна фаза з $T_c = 110 \text{ K}$ не утворюються в випадку холодного загартування. Автори провели цікаве дослідження зразків, перевіряючи залежність надпровідних властивостей від часу відпалу та способу охолодження. Виявилось, що зразки одного складу, час відпалу яких менше 20 годин, є типовими напівпровідниками і при повільному охолодженні, і при охолодженні в рідкому азоті. Зі збільшенням часу відпалу матеріал переходить у надпровідний стан. Переохолоджені зразки показали дві критичні температури переходу в надпровідний стан при 80 K та при 105 – 120 K , в той час як загартовані зразки – велика увага дослідників приділяється шляхом оптимізації режиму синтезу високотемпературної фази 2223 для одержання зразків з тільки 80 K . Вплив середовища відпалу і швидкості охолодження самим тісним чином пов'язано з кисневою нестехіометрією. Цьому питанню низка робіт, але остаточних висновків у них не зроблено [23, 26]. Вважають, що проблему кисневої нестехіометрії слід, розглядаючи, виходячи з кристалографічних представлень з урахуванням впливу катіонного розподілу на реальну структуру і властивості твердих розчинів. Як вже вказувалося, структурний мотив надпровідних фаз системи Bi-Sr-Ca-Cu-O складається з чергування вздовж осі c перовскітоподібних фрагментів і блоків типу NaCl . Якщо надлишковий кисень може входити в вакансії в кальцієвих шарах, координаційне число Ca повинно змінюватись від 8 (куб) до 12 (кубооктаедр), а атоми міді в CuO_2 -шарах мають октаедричну координацію, при чому ступінь їх окиснення підвищується. Фази 2212 можна розглядати як вакантні по кисню, в яких навіть при повному окисненні бісмуту до +5 і міді до +3 зайняті не всі кисневі позиції. Така киснева нестехіометрія сполуки пов'язана з зміною вмісту кисню в Bi_2O_2 -шарах, формулу яких можна записати як $(\text{Bi}_2\text{O}_{4-x})$, де $0 < x < 2$. Реалізація цієї моделі та інших в теперішній час не підтверджена, що в більшій мірі пояснюється тяжкістю експериментального підтвердження такого роду гіпотез.

Оскільки Ві-кераміка в багатьох випадках є багатофазовою, то при синтезі Ві-2223 значна увага дослідників приділяється методам оптимізації такого режиму її синтезу, щоб вона містила мінімальну кількість домішок 2212 та 2201, які мають більш низькі критичні температури. Так авторами [28] при тривалому синтезі (200–300 годин) були одержані зразки з відносним об'ємом фази 2223, що перевищує 95% та значенням нульового опору при 107–109 К.

Якщо синтез монокристалів чистих фаз 2201 та 2212 із розтопленої суміші вихідних компонентів Ві-кераміки вже здійснений, то питання одержання монокристалів однофазної фази складу 2223 залишається поки ще відкритим. В останній час став розповсюджено процес одержання вісмутвої кераміки через склоподібний стан системи Ві-Sr-Ca-Cu-O (відпал при температурі 1150 °С з утворенням розплаву, якій після цього швидко охолоджується). Цей спосіб забезпечує одержання високоцілних ВТНП-матеріалів, а утворення надпровідних фаз краще контролювати у випадку гомогенного скла, ніж суміші кальцинованих оксидів.

Все більше значення набувають і методи хімічної гомогенізації. Сюди відноситься сумісне осадження оксалатів компонентів вісмутвої кераміки водним та водно-етанольним розчинами оксалатної кислоти. Співосадження проводять із розчинів нітратів або ацетатів при рН до 3,5, що утворюється за допомогою NaOH. Осад висушують та кальцинують при 900 °С протягом 20 хв, а потім 7 годин при 800 °С та охолоджують до кімнатної температури. Додавання спирту в осаджувану призводить до кращого випадання осаду, внаслідок висолуючої дії спирту [27]. Як осаджувач було запропоновано і оксихінолін. Осадження проводять із водних та водно-ацетонових розчинів при рН 5,0, який утворюється ацетатом амонію. Кераміка, одержана після тривалого відпалу на повітрі та в кисні, охолодження гартуванням, являла собою чисту фазу 2212 з параметрами тетрагональної кристалічної ґратки $a = b = 0,539$ нм, $c = 3,054$ нм. Автори відмічають перспективність методу завдяки мінімальному вмісту домішкових фаз в одержаному напівпровіднику [27].

Методи хімічної гомогенізації при одержанні бісмутвої кераміки ще не набули широкого розповсюдження, однак їх використання особливо перспективне в тонкоплівочній технології синтезу ВТНП матеріалів.

Висновки. Таким чином, особливість синтезу вісмутвих надпровідників в значній мірі визначається тим, що надпровідність в них сильно залежить від катіонної стехіометрії, яка в свою чергу визначає кристалографічні особливості структури, електронний стан, кисневу нестехіометрію. Синтез ускладнюється розшаруванням вихідних реагентів, їх леткістю, хімічною активністю, взаємодією з матеріалами тиглів, в яких проводять синтез. Однією з необхідних умов успішного проведення синтезу є одержання вихідної шихти з високим ступенем однорідності та дисперсності, з високою реакційною здатністю. Це полегшить утворення однофазної оксидної Ві-ВТНП кераміки з заданою структурою.

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ДАН СССР. – 1972. – Т. 204. – С. 366. 2. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П. Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // Журнал всеоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34, №4. – С. 504–508. 3. Недилько С.А., Голубева И.В., Зенькович Е.Г. и др. Влияние замещения в ВТСП фазах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ // Укр. хим. журн. – 2002. – Т.68, №8. – С. 82–85. 4. Пономарев В.И., Пересада А.Г., Нерсесян Н.Д. Оценка времени образования фазы Y-123 в процессе самора-

спространяющегося высокотемпературного синтеза // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т.3, №12. – С. 2813–2814. 5. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №1. – С. 1–34. 6. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Вертегел А.А. Гомогенные солевые и гидроксидные системы как прекурсоры для получения керамических сверхпроводников // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т.41, №3. – С. 934–940. 7. Третьяков Ю.Д., Оськина Т.Е., Путьяев В.Н. Проблемы синтеза и термообработки висмут-стронций-кальциевых сверхпроводящих купратов // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 7. – С. 1635–1643. 8. Юхин Ю.М., Афонина Л.И., Лимасова Т.И., Данилова Л.Е. Синтез купрата висмута // Неорг. материалы. – 1995. – Т. 31, №2. – С. 240–243. 9. Aoki A. Preparation of high-quality Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O oxide precursor by the citrate gel process // Japan. J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 29, №2. – P. L270–L272. 10. Drozd V.A., Baginski I.I., Nedilko S.A., Mel'nikov V.S. Sol-gel synthesis and structural features of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solutions // Rus. J. Inorg. Matter. – 2002. – Vol.47, №8. – P. 1110. 11. Endo U., Koyma S., Kawai T. Composition Dependence of the Superconducting Properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O // Jpn.J.Appl.Phys. – 1988. – Vol. 28. – P. L190–195. из статьи 15. 12. Grader G.S., Yossefov P., Reisner G.M., Sher G.E. Synthesis of Nd123 superconducting powder via oxalate coprecipitation // Physica C. – 1997. – Vol.290. – P. 70–88. 13. Halim S.A., Khawaldeh S.A., Mohamed S.B., Azhan H. Superconducting properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ system derived via sol-gel and solid state routes // Materials Chemistry and Physics. – 1999. – Vol.61, №3. – P. 251–259. 14. Hazen R.M., Prewitt C.T., Angel R.J. et al. Superconductivity in the high-Tc bismuth calcium strontium copper oxide system phase identification // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol.60, №12. – P. 1174–1177. 15. Horiuchi S., Maeda H., Tanaka Y. Structural Analysis of the $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$ Superconducting Crystal Based of the Computer Simulation of URTEM Jimages // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27. – P. L1172–1175. из статьи 23. 16. Jayaram B., Lanchester P.S., Weller M.T., et al. Stabilization of the 110 K phase in lead-substituted bismuth strontium calcium copper oxide // J.Phys.: Condens. Mater. – 1989. – Vol. 1, №2. – P. 477–484. 17. Kakihana M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides // J. Sol-Gel Science and Technology. – 1996. – Vol. 6. – P. 7–55. 18. Kakinaka M., Kato S., Petrykin V. et al A simple and reproducible way to synthesize $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ under 1 atm of oxygen by amorphous citrate method. // Physica C. – 1999. – Vol. 321. – P. 74–80. 19. Kim C.J., Rhee C.K., Lee H.G. et al. The formation of the high-Tc phase in the lead-doped bismuth strontium calcium copper oxide system // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – V.28. – № 1. – P. L45–L48. 20. Kini N.S., Umarji A.M. Influence of synthesis route of structural phase transition in $\text{YBa}_2\text{La}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 < x < 0,20$). // Physica C. – 2001. – Vol. 349. – P. 257–264. 21. Matsui Y., Horiuchi S. Geometrical Relations of Various Modulated Structure in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductors and Related Compounds // Jpn. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27. – P. L2306–2310. из статьи 5. 22. Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D. Chemical routes for preparation of temperature superconducting oxide high powders and precursors for superconducting ceramics, coatings and composites. // J. Matter. Chem. – 1994. – Vol. 4, №11. – P. 1659–1665. 23. Narumi S., Ohisu H., Iguchi I., Voshizaki R. Synthesis of 110 K bismuth (lead) strontium calcium copper oxide superconductors // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – Vol.28, № 1. – P. L27–L30. 24. Ono A. Crystallization of 107 K superconducting phase and partial melting in the bismuth-(lead)-strontium-calcium-copper-oxygen system // Jpn. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 27, № 12. – P. L2276–L2279. 25. Ono A. Compositional dependence of the superconducting transition temperatures of the low-Tc bismuth lead strontium calcium copper oxides // Jpn. Appl. Phys. – 1989. – Vol.28, №1. – P. L54–56. 26. Oota A., Kirihigashi A., Sasaki Y., Ohda K. The effect of lead addition on superconductivity in bismuth-strontium-calcium-copper oxide // Phys. Rev. – 1988. – Vol.27, №12. – P. L2289–L2292. 27. Paz-Pujalt G.R. Solid state reactions in the formation of Bi-Sr-Ca-Cu-oxide superconductor from metallo-organic precursors // Physica C. – 1990 – Vol. 166, № 1–2. – P. 177–184. 28. Ramesh R., Thomas G., Green S. et al. Microstructure of lead-modified bismuth calcium strontium copper oxide superconductor // Appl. Phys. Lett. – 1988. – Vol. 53, №18. – P. 1759–1761. 29. Shei C.Y., Liu R.S., Chang C.T. Coprecipitation process for the preparation of superconductive Bi-Sr-Ca-Cu oxides // Materials Letters. – 1990. – Vol. 9, №2, 3. – P. 105–108. 30. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Barbois P. et al. Preparation, structure and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n = 1, 2$ and 3 // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 2, № 13. – P. 8885–8895. 31. Tarascon J.M., Le Page Y., Barbois P. et al. Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr},\text{Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$ // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, №16. – P. 9382–9389. 32. Tretyakov 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–S234. 33. Tsetsekou A., Georgiopoulou E., Andreouli C. Development of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ powders by spray drying // Supercond. Sci. and Technol. – 2002. – Vol.15, №11. – P. 1610–1616. 34. Van Driessche I., Schoofs B., Bruneel E., Hoste S. The effect of processing conditions on the properties of spray dried $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ / Ag composite superconductors // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Vol. 24, №6. – P. 1823–1826.

Надійшла до редколегії 25.04.09