

hydrocarbons based on the acidinduced cloud-point extraction with sodium dodecylsulfate // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – Vol. 382. – P. 1413–1418. 13. *Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O.* The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // *Talanta.* – 2003. – Vol. 59, №4. – P. 767–773. 14. *Liu S., Tobias R, McClure S., et al.* Removal of Endotoxin from Recombinant Protein Preparations // *Clin.Biochem.* – 1997. Vol. 30, №6. – P. 455–463. 15. *Lopes A.S., Garcia J.S., Catharino R.R., Santos L.S., Eberlin M.N., Arruda M.A.Z.* Cloud point extraction applied to casein proteins of cow milk and their identification by mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. Vol. 590. – P. 166–172. 16. *Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M.* Cloud point preconcentration and high-performance liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with fluorescence detection // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66, №6. – P. 874–881. 17. *Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W.* Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant ant salt // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18, №4. – P. 1056–1064. 18. *Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H.* Phase separation in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants for protein separation

// *Trends in Analytical Chemistry.* – 1995. – Vol. 14, №5. – P. 213–217. 19. *Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Maniasso N., Zagatto E.A.G.* Anionic surfactants in acid media: a new cloud point extraction approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples // *Analytica Chimica Acta.* – 1999. – Vol. 392, №1. – P. 29–38. 20. *Silva O.M.A., Arruda M.A.Z.* An aqueous two-phase system as a strategy for serum albumin depletion // *Talanta.* – 2009. – Vol. 77, №3. – P. 985–990. 21. *Tagashira S., Murakami Y., Otake S., et al.* Stripping of cadmium (II) xanthato complex from the anionic surfactant phase of sodium dodecylsulfate gel to the aqueous phase // *Analytical sciences.* – 1998. – Vol. 13. – P. 857–858. 22. *Werner G.J.* A simple method for the approximate estimation of the isoelectric point of soluble proteins // *Journal of biological chemistry.* – 1943. – Vol. 148. – P. 185–186. 23. *Yang T.H., Yet M.G.* Separation of  $\gamma$ -globulins from porcine plasma by reversed micellar extraction // *Journal of Bioscience and Bioengineering.* – 2001. – Vol. 92, №3. – P. 214–220. 24. Коршунов В.М. Следы на месте происшествия. Обнаружение, фиксация, изъятие. – М.: Экзамен, 2001. – 288 с.

Надійшла до редколегії 12.09.08

УДК 546.65\*56+538.245

С. Неділько, д-р хім. наук, Ю. Шафорост, асп., О. Зенькович, канд. хім. наук

### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗУ ВТНП СПОЛУК СКЛАДУ LN123

*Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd}$ ). Показано, що нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається дві втрати маси: перша при температурі до  $390^\circ\text{C}$  – втрата конституційної води, друга в інтервалі  $510\text{--}650^\circ\text{C}$  – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії карбонату барія з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Ендоефекти, що спостерігаються на кривих ДТА, пов'язані з частковим плавленням проміжних продуктів ( $825^\circ\text{C}$ ) і перитетичним плавленням синтезованої фази  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $965\text{--}970^\circ\text{C}$ ). Зміна маси практично закінчується при  $930\text{--}940^\circ\text{C}$ .*

*Thermogravimetric investigations of mixture of  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd}$ ) were conducted. It was shown that there are two weight losses for all samples: first at  $390^\circ\text{C}$  – loss of constitutional water, second at interval  $510\text{--}650^\circ\text{C}$  – corresponds to carbon dioxide releasing as a result of barium carbonate reaction with lanthanide and copper oxides. Endoeffects seen on DTA curves are connected with partial melting of intermediates ( $825^\circ\text{C}$ ) and with peritectic melting of synthesized phase  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $965\text{--}970^\circ\text{C}$ ). Weight changing almost stops at  $930\text{--}940^\circ\text{C}$ .*

**Вступ.** Синтез високотемпературних надпровідних оксидних матеріалів традиційно проводять методами, які ґрунтуються на керамічній технології, що являє собою спікання оксидів металів і їх солей, так і на застоуванні "мокрих" хімічних процесів, в яких в якості вихідних матеріалів використовують розчини солей металів, наприклад нітрати. Серед цих процесів криохімічна і плазмохімічна технології, а також різноманітні методи співосадження є достатньо продуктивними і забезпечують високу однорідність продуктів синтезу [1].

Початкова багатоконпонентність надпровідних оксидних ВТНП систем, що складаються із чотирьох і більше складових, тому числі кисню, затрудняє досягнення стехіометричного складу і достатньої гомогенності вихідного продукту.

Вельми складною є і шарувата первокситноподібна структура  $\text{Ln}123$  фаз. Так сполука  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  при кімнатній температурі являє собою орторомбічну фазу, яка при нагріванні, починаючи з  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ , втрачає кисень і переходить в тетрагональну фазу, що не володіє надпровідними властивостями. Ці властивості можуть бути відновлені повільним охолодженням кераміки від температури  $900\text{--}930^\circ\text{C}$  до кімнатної температури в кисневому середовищі з ізотермічною витримкою при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  на протязі декількох годин.

Ще однією несприятливою властивістю сполуки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  є його підвищена хімічна активність по відношенню до тих сполук, що містяться в атмосфері – карбон (IV) оксид і пари вологи, що також призводить до деградації надпровідних властивостей через фазовий розклад [3].

Визначенню термодинамічних властивостей багатоконпонентної системи зазвичай передують синтез основних фаз, їх ідентифікація по кристалохімічним параметрам загартованих зразків, термографічні, термогравімет-

ричні і інші динамічні дослідження, які дають можливість одержати загальні уявлення о розташуванні фазових полів на діаграмі стану і дозволяють вибрати необхідні умови для подальшого вивчення рівноважних властивостей системи. В системі  $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$  такі попередні відомості в теперішній час одержані [2], хоча і опубліковано багато багатьох робіт, що не витримали повної перевірки. Основною причиною невдач є сильний вплив на склад і властивості кераміки навколишнього газового середовища, взаємодія її с парами води, вуглекислим газом, з матеріалом тиглів, підкладок. Часто невідтворюваність результатів є наслідком неповноти перетворення початкових речовин при синтезі або неоднорідності зразків через неправильний режим відпалу [5].

**Об'єкти та методи дослідження.** Одержання однофазного купрату складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Ho}$ ) з високими і відтворюваними надпровідними властивостями потребує достатньо складних умов синтезу. Для того, щоб синтезувати ВТНП сполуки із даною структурою і властивостями необхідно встановити фактори, що визначають реакційну здатність твердого тіла. Для дослідження кінетики утворення фаз складу  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, La, Sm, Gd}$ ) використовували як термогравіметричний. Цей метод аналізу, тобто метод термічного аналізу, засновано на реєстрації зміни маси зразка в залежності від температури. Експериментально одержувана крива залежності зміни маси від температури (так звана термогравіметрична крива або термограма) дозволяє судити про термостабільність і склад зразка на початковому стані, про термостабільність і склад речовин, що утворюються на проміжних стадіях процесу і про склад залишку, якщо такий є. Цей метод є ефективним в тому випадку, коли зразок виділяє летючі речовини в результаті різних хімічних і фізичних процесів.

Термогравіметричні дослідження шихти проводили на дериватографі MOM Q-1000 в інтервалі температур 20–970 °С при швидкості нагрівання 5 °С на хвилину, охолодження самочинне.

Рентгенографічні дослідження зразків Ln123 проведено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-8 в автоматичному дискретному режимі з шагом сканування 0,1°; Fe<sub>Kα</sub> випромінювання з Mn-фільтром. Дифрактограма оброблена програмою первинної обробки DIFWIN, яка виконала процедуру сгладжування спектра, відділення фону і обчислення параметрів максимумів.

Як вихідні речовини використовувались оксиди РЗЕ – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, барій карбонат BaCO<sub>3</sub> та купрум (II) оксид CuO. Вихідні речовини перевірялись перед використанням на вміст основного компоненту методами хімічного аналізу. Для аналізу оксидів рідкоземельних елементів застосовували метод трилонометричного титрування в уротропіновому буфері з індикатором ксиленим оранжевим. Вміст Ba<sup>2+</sup> аналізували ваговим методом [4]. Визначення міді проводилося методом йодометричного титрування [4]. Для дослідження процесу утворення фаз складу LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (Ln = Y, La, Sm, Gd) вихідні речовини змішували у стехіометричному співвідношенні, суміш ретельно перетирали в агатовій ступці. Підготовлені зразки піддавалися термогравіметричним дослідженням на дериватографі MOM Q-1000.

**Результати та обговорення.** Вивчення утворення фази YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (Y123) методом термічного аналізу на дериватографі MOM показало наявність на дериватограмі двох втрат маси. Перша втрата маси – викликана втратою групи OH, вона починається при температурі 270 °С і закінчується при 385 °С. Починаючи з 550 °С спостерігається друга втрата маси, що зв'язана з виділенням CO<sub>2</sub> в результаті розкладу барій карбонату при його взаємодії з іншими компонентами суміші. На кривій ДТА спостерігаються два ендоефекта, що пов'язані з частковим плавленням проміжних продуктів (825 °С) і перитектичним плавленням синтезованої фази YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (970 °С). Ці ефекти спостерігаються при нагріванні всіх досліджуваних реакційних сумішей. Зміна маси практично закінчується при 930 °С, що може служити достатньо гарним орієнтиром для вибору температурного інтервалу при синтезі зразків складу LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (фази Ln123).

У шихті для синтезу La123 втрата маси починається при 320 °С і закінчується вище 780 °С. Втрата маси в інтервалі 320 °С – 375 °С пов'язана з втратою гідроксильної групи, а втрата маси в інтервалі 515 °С – 650 °С зв'язана з виділенням CO<sub>2</sub>. Ендоефекти при 825 °С і 970 °С мають ту же природу, що і для зразку YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub>.

На рисунку наведена термограма шихти, що відповідає фазі SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub>. втрата конституційної води супроводжується зміною маси в інтервалі температур 280 °С – 390 °С. З підвищенням температури спостерігається поступова втрата маси продукту. Ендоефекти при 810 °С та 965 °С.

Термогравіметричне дослідження синтезу ВТНП шихти, що відповідає складу Gd123 показало, що незначна зміна маси відбувається вже при 140 °С, а більш видима в інтервалі 320 °С – 380 °С, що свідчить про більш вагому втрату H<sub>2</sub>O. Наступна зміна маси продукту на дериватограмі вже спостерігається при температурі 510 °С і закінчується при 550 °С. Можна зробити висновок, що саме в цей проміжок часу, в результаті розкладу барій карбонату відбулося виділення карбонат (IV) оксиду. На кривій ДТА спостерігається знову ж

два ендоефекта, що пов'язано з частковим плавленням проміжних продуктів (825 °С) і перитектичним плавленням синтезованої фази GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (965 °С). Зміна маси практично закінчується при 940 °С.

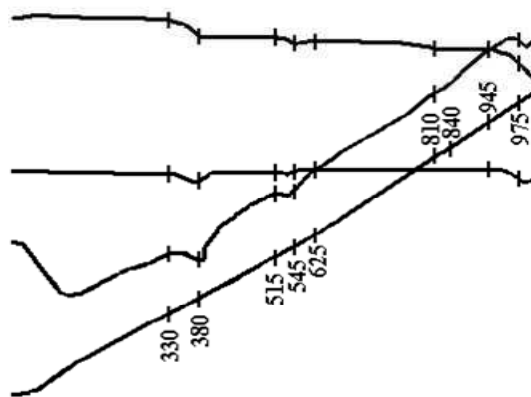


Рис. Термограма шихти, що відповідає складу фази SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub>

За допомогою рентгенофазового аналізу було встановлено, що при використанні твердофазного синтезу з карбонату барія та оксидів міді і рідкісноземельних елементів утворення фази LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (Ln = Y, La, Sm, Ho) на повітрі починається при температурі 900 °С. Проте для одержання матеріалів з потрібними для практичного застосування властивостями необхідні як правило тривала обробка для усунення небажаних домішок карбонатів, зникнення яких залежить від типу рідкісноземельного елемента, тобто на фазовий склад кінцевого продукту впливають температура, склад атмосфери і час термічної обробки. Рентгенографічний аналіз показав, що всі LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Y, La, Sm, Ho) однофазні, мають орторомбічну структуру, пр.гр. Pmmn та відповідають Y-123 фазі. Дифракційні піки, що відповідають оксидам або іншим фазам відсутні.

**Висновки.** Проведено термогравіметричне дослідження шихти, що відповідає складу сполук LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Y, La, Sm, Gd). Показано, що нагріванні шихти для всіх досліджуваних складів спостерігається дві втрати маси: перша при температурі до 390 °С – втрата конституційної води, друга в інтервалі 510 °С – 650 °С – відповідає за виділення вуглекислого газу внаслідок взаємодії карбонату барія з оксидами рідкісноземельних металів та міді. Ендоефекти, що спостерігаються на кривих ДТА, пов'язані з частковим плавленням проміжних продуктів (825 °С) і перитектичним плавленням синтезованої фази LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7±δ</sub> (965–970 °С). Зміна маси практично закінчується при 930–940 °С.

1. Грабова И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. Итоги науки и техники. – 1988. – Т. 6. – С. 3–142. 2. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства и устойчивость иттриевой сверхпроводящей керамики // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34, №4. – С. 466–472. 3. Никулин А.Д., Филькин В.Я., Шиков А.К. Сверхпроводящие композитные материалы // Журн. Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 519–527. 4. Шарло. Методы аналитической химии. – М.: Химия, 1965. 5. Rama Rao G. V., Sivaprasad P. V., Singh Raman R. K., Venkadesan S., Mannan S. L., Varadaraju U. V. Thermoanalytical investigation of the formation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub> // Thermochimica Acta. – 1993. – Vol. 230, №15. – P. 207–223.