

сравнению с порошком, что, по-видимому, обусловлено особенностями его структуры. Проведенные клинические испытания препарата "остеогель" (I фаза) подтверждают результаты экспериментальных исследований его специфической активности и безвредности.

Кроме того, нанокристаллический ГА нами был использован для получения компактного материала в виде плотной керамики и композитных эластичных пленок на основе полимерной матрицы из поливинилового спирта с порошком ГА, которые могут быть использованы в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и травматологии для замещения костных дефектов.

Автор выражает благодарность Жавнерко Г.К. и Парибок И.В. за помощь в исследовании частиц геля ГА методом послойной самоорганизации (ИХНМ НАН Беларуси).

Литература

1. Лесникович Л.А., Кулак А.И., Трофимова И.В. и др. Пат. РБ № 2302 Афіцыйны бюлетэнь. опубл. 30.09.1998. №3(18). С. 157.
2. Лесникович Л. А., Трофимова И. В., Ильющенко А. Ф. и др. Синтез и свойства основного ортофосфата кальция. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1999. – № 1. – С. 15-19.
3. Лесникович Л.А., Цубер В.К., Трофимова И.В., Кулак А.И. и др. Гидроксиапатит: биоматериалы и лекарственные препараты на его основе // Наука и инновации НАН Беларусі. – 2003. – № 5-6. – С. 75-82.
4. Цубер В.К., Лесникович Л.А., Трофимова И.В., Петров П.Т. и др. Влияние размера частиц на реакционную способность и биохимическую активность гидроксиапатита // Весці. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2004. – № 1. – С. 37-40.
5. Леонов А.Н., Сморгы О.Л., Шелег В.К. Высокопористая проницаемая керамика // Изд-во АНК ИТМО им. Лыкова А.В. Минск. – 1995. – С. 20.
6. Лесникович Л.А., Цубер В.К., Кулак А.И., Трофимова И.В. и др. Заявка РБ № 20040206 опубл. 15.03.2004.

УДК 54-165+542.87+541.133+546/71-74+621.78.011+541.128+546.814-31

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ ($Me = Mn, Co, Ni$): СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Е.А. Чицова

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, kato_@rambler.ru

In this work the results of investigations of the crystal structure and physicochemical as well as sensor and catalytic properties of the $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ ($Me = Mn, Co, Ni$) solid solutions are presented.

Изучение и разработка новых функциональных материалов с особыми свойствами (электрическими, магнитными, сенсорными, каталитическими и др.) на основе соединений семейства перовскита (ABO_3) является важной проблемой, обусловленной возрастающими потребностями химической и электронной промышленности. Значительный интерес к себе в последнее время привлекает феррокупрат

YBaCuFeO_5 , В [1–3] были обнаружены аномалии различных свойств этого соединения, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки нового класса функциональных материалов.

Целью настоящей работы было исследование влияния замещения ионов железа ионами других 3d-металлов (марганца, кобальта, никеля) на структуру и физико-химические свойства твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni).

Образцы фаз $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me – Mn, Co, Ni) (0.0 J x J 1.0) получали керамическим методом [3] из Y_2O_3 (ИтО-ЛЮМ7), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), CuO (ос.ч. 9–2) NiO (ос.ч. 10–2), Mn_2O_3 (ос.ч. 11–2), Co_3O_4 (чда) и BaCO_3 (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Синтез проводили на воздухе при температуре 1173 К в течение 40 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{Cu-K}\alpha$) при комнатной температуре.

Для исследования термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали таблетки и бруски по методике [4]. Плотность образцов после спекания составляла около 80% от рентгенографической. Для измерения электропроводности и термо-ЭДС на поверхности образцов формировали серебряные электроды [4]. Термическое расширение синтезированных образцов исследовали dilatометрическим методом [3] на воздухе в температурном интервале 293–1023 К в динамическом режиме со скоростью нагрева–охлаждения 4–5 К мин⁻¹. Электропроводность образцов исследовали на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293–1023 К четырехконтактным методом [5]. Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь исследовали на воздухе в интервале температур 293–1023 К на переменном токе (1 МГц) при помощи цифрового измерителя L, C, R E7-12. Методика измерения термо-ЭДС описана в [4, 5]. Магнитную восприимчивость образцов исследовали по методу Фарадея [2]. Сенсорные свойства $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ (Me = Mn, Co, Ni) изучали на толстых пленках, полученных методом трафаретной печати на диэлектрических поликристаллических подложках. Под чувствительностью пленки понимали отношение электросопротивления пленки в присутствии газа (пары этанола, 1,4-диоксана, ацетилаcetона) к ее сопротивлению на воздухе (R_p/R_a).

Однофазные образцы твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ были получены до значений $x = 0,3$ (Me – Ni), $x = 0,1$ (Me – Mn), $x = 1$ (Me – Co). Существование в системе $\text{YBaCuFeO}_5 - \text{YBaCuCoO}_5$ неограниченного ряда твердых растворов согласуется с данными работы [6]. Структура полученных образцов была тетрагональной и соответствовала структуре фазы YBaCuFeO_5 . Частичное замещение железа другим 3d-металлом не приводит к значительному изменению параметров кристаллической структуры твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$, что можно объяснить небольшими отличиями в величинах ионных радиусов марганца, железа, кобальта и никеля [7]. Вместе с тем необходимо отметить наличие ряда аномалий на концентрационных зависимостях параметров кристаллической структуры $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$. Наличие аномалий может быть связано с тем, что ионы-заместители могут находиться там в различных степенях окисления (например, Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} , Ni^{2+} и Ni^{3+} и т.д.) и различном спиновом состоянии [8].

На температурных зависимостях относительного удлинения для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур не обнаружено никаких аномалий, что указывает на отсутствие структурных переходов в этих фазах на воздухе в исследуемом интервале температур. Небольшой гистерезис, наблюдавшийся на этих зависимостях при нагреве-охлаждении некоторых твердых растворов, связан, вероятно, с относительно невысокой скоростью установления термического равновесия в образцах. Коэффициент линейного термического расширения твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ при замещении железа марганцем, кобальтом или никелем изменяется незначительно и составляет $(12,5-14,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Электропроводность твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ во всем исследованном интервале температур носит полупроводниковый характер. Замещение катионов в YBaCuFeO_5 не сказывается на виде температурной зависимости электропроводности, однако приводит к значительному изменению проводимости твердых растворов по сравнению с YBaCuFeO_5 . Проводимость $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$ увеличивается при замещении железа никелем и кобальтом (для $x = 0,1$ $\text{Me} = \text{Co}$ только при повышенных температурах) и уменьшается при замещении железа марганцем (рис. 1), что, очевидно, связано с различным электронным строением этих ионов ($\text{Mn}^{3+} - 3d^4$, $\text{Fe}^{3+} - 3d^5$, $\text{Co}^{3+} - 3d^6$, $\text{Ni}^{3+} - 3d^7$). При этом для твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_5$ и $\text{YBaCuFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_5$ на зависимостях $\sigma = f(T)$ при высоких температурах наблюдали плато, что, вероятно, связано с переходом от примесной к

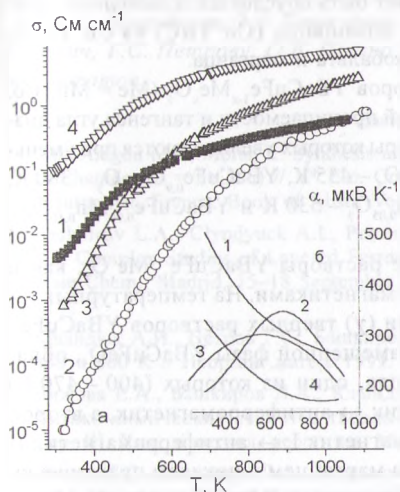


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и термо-ЭДС (б) твердых растворов $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$; $x = 0$ (1); $x = 0,05$, $\text{Me} = \text{Mn}$ (2), $x = 0,10$, $\text{Me} = \text{Co}$ (3), Ni (4)

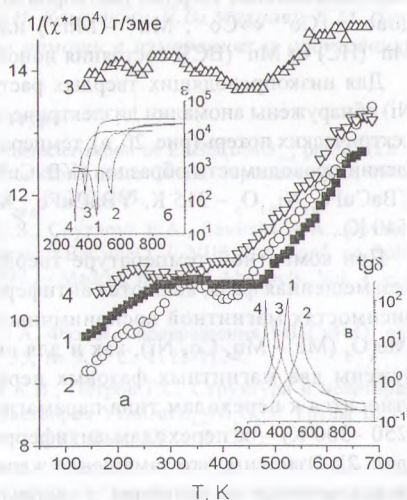


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости (а), диэлектрической проницаемости (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (в) $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_5$; $x = 0$ (1); $x = 0,1$, $\text{Me} = \text{Mn}$ (2), Co (3), Ni (4)

собственной проводимости (область “истощения” примесной проводимости) [9]. Увеличение содержания марганца в твердых растворах $YBaCuFe_{1-x}Mn_xO_5$ слабо сказывалось на величине их электропроводности, так, величины электропроводности фаз $YBaCuFe_{0.95}Mn_{0.05}O_5$ и $YBaCuFe_{0.9}Mn_{0.1}O_5$ во всем исследованном интервале температур были примерно одинаковыми. Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma_T) = (1/T)$, были рассчитаны значения энергии активации электропроводности (E_a). Для $YBaCuFeO_5$ изломов на зависимости $\ln(\sigma_T) = (1/T)$ не обнаружено, а величина энергии активации составила 0.24 эВ. Для твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me – Mn, Ni) на этих зависимостях наблюдали излом при температурах 460 – 490 К (Me – Mn) и 610 – 785 К (Me – Ni). Значения E_a для низкотемпературного участка составили 0.30 – 0.33 эВ (Me – Mn) и 0.19 – 0.30 эВ (Me – Ni), а для высокотемпературного 0.51 – 0.59 эВ (Me – Mn) и 0.08 – 0.23 эВ (Me – Ni).

Коэффициент термо-ЭДС фаз $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me = Mn, Co, Ni) во всем исследованном интервале температур был положительным (рис. 16). Это указывает на то, что основными носителями заряда в этих соединениях, как и в незамещенной фазе $YBaCuFeO_5$, являются “дырки”, т.е. эти твердые растворы также являются проводниками p-типа. Величина коэффициента термо-ЭДС никельзамещенных твердых растворов уменьшалась с ростом температуры и с увеличением степени замещения железа никелем. Термо-ЭДС $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me – Mn, Co) увеличивается при малых и уменьшается при повышенных температурах, проходя через максимум в районе 550 К ($YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O_5$), 650 К ($YBaCuFe_{0.95}Mn_{0.05}O_5$). Максимум на зависимости $\alpha = f(T)$ для марганец- и кобальтзамещенных твердых растворов может быть обусловлен изменением зарядового ($Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$, $Mn^{4+} - Mn^{3+}$) или спинового ($Co^{3+}(HC) \leftrightarrow Co^{3+}(BC)$, $Mn^{3+}(HC) \leftrightarrow Mn^{3+}(BC)$) состояния ионов кобальта и марганца.

Для низкопроводящих твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me = Mn, Co, Ni) обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 26, в), температуры которых увеличиваются при уменьшении проводимости образцов ($YBaCuFeO_5 - 455$ К, $YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O_5 - 380$ К, $YBaCuFe_{0.9}Ni_{0.1}O_5 - 315$ К, $YBaCuFe_{0.95}Mn_{0.05}O_5 - 530$ К и $YBaCuFe_{0.90}Mn_{0.10}O_5 - 540$ К).

При комнатной температуре твердые растворы $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$, как и незамещенная фаза, являются антиферромагнетиками. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости (χ) твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ (Me – Mn, Co, Ni), как и для незамещенной фазы $YBaCuFeO_5$, обнаружены два магнитных фазовых перехода, один из которых (400 – 470 К) относится к переходам типа парамагнетик \leftrightarrow антиферромагнетик, а второй (250 – 300 К) – к переходам антиферромагнетик I \leftrightarrow антиферромагнетик II (рис. 2). Отметим, что замещение железа марганцем и никелем практически не сказывается на величине χ твердых растворов $YBaCuFe_{0.9}Me_{0.1}O_5$ (Me – Mn, Co, Ni), тогда как замещение кобальтом приводит к значительному уменьшению магнитной восприимчивости $YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O_5$ по сравнению с незамещенной фазой $YBaCuFeO_5$. Немонотонное изменение магнитных свойств твердых растворов $YBaCuFe_{0.9}Me_{0.1}O_5$ в ряду Me = Mn \rightarrow Co \rightarrow Ni может

быть связано с различиями в степенях окисления и спиновом состоянии ионов 3d-металлов, входящих в состав фаз. В парамагнитной области температурная зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Me_xO_5$ ($Me - Co, Mn, Ni$) подчиняется уравнению Кюри – Вейсса $\chi = C/(T+\Theta)$. Для $YBaCuFeO_5$ значения C и Θ составляют $C \approx 0.009$ э.м.с./г и $\Theta \approx 440$ К.

Наибольшую каталитическую активность в реакции окисления смеси углеводородов кислородом воздуха (при объемной скорости движения смеси $36\ 000\ \text{ч}^{-1}$ и содержании углеводородов в ней 0.1 об. %; за меру каталитической активности принимали степень превращения углеводородов) среди твердых растворов $YBaCuFe_{0.9}Me_{0.1}O_5$ показал катализатор состава $YBaCuFe_{0.9}Ni_{0.1}O_5$. Полная конверсия углеводородов достигается при достаточно высоких температурах, при этом отсутствие в продуктах реакции CO указывает на то, что на катализаторах происходит полное окисление углеводородов.

Заметную чувствительность пленок к присутствию исследуемых газов наблюдали при $T > 500$ К с максимумом около 600-700 К. Чувствительность к наличию в атмосфере паров этанола максимальна для $YBaCuFeO_5$ – около 1.8 при 710 К, а к наличию в атмосфере паров диоксана максимальна для $YBaCuFe_{0.9}Mn_{0.1}O_5$ – около 2.1 при 630 К.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют рассматривать твердые растворы на основе феррокупрата $YBaCuFeO_5$ как перспективную основу для разработки новых функциональных материалов с особыми свойствами, например катализаторов и химических сенсоров.

Автор благодарен Л.А. Башкирову, А.И. Клындюку, Л.В. Махначу, Е.М. Некрашевич, Г.С. Петрову, О.В. Шваро, за помощь в измерениях и обсуждении результатов.

Литература

1. Ruiz-Aragon M.J., Moran E. Synthesis and characterization of $LnBaCuMO_{5+d}$ phases ($Ln =$ Lanthanide, $M = Fe, Co$) // Vth Eur. Conf. on Solid State Chem. September 4–7, 1995, Montpellier, France. Book of Abstr. Vol. 1. – P. 262–263.
2. Bashkirov L.A., Clyndyuck A.I., Petrov G.S., Chyzhova E.A., Savitsky A.A., Dymont V.P. Complex Studies of Layered Ferrocuprate $YBaCuFeO_5$ // VIIth Eur. Conf. on Solid State Chem., Madrid, 15–18 September 1999. – Madrid, Book of Abstracts. Vol. 1. – P. 119.
3. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Фазовые превращения $YBaCuFeO_5$ при 460 и 560 К // Неорганич. матер. 1999. Т. 35, № 9. – С. 1122–1124.
4. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Структура и некоторые физико-химические свойства твердых растворов $YBaCuFe_{1-x}Ni_xO_5$ // Труды БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорг. в-в. Минск, 2001. Вып. IX. – С. 3–7.
5. Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Чижова Е.А. Физико-химические свойства некоторых фаз со структурой $YBaCuFeO_5$ // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тезисы докладов междунауч. конф., Минск, 20–22 октября 1999 г. Минск, 1999. – С. 323–325.
6. Rentschler T. Substitution of Co into the system $YBaCuO_{5+d}$ // Journal of Alloys and Compounds 232 (1996) 43–52

7. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // *Acta Cryst.* 1969. V. B25, Pt. 5. – P. 946–960.
8. Антонов А.В., Балакирев В.Ф., Эстемирова С.Х. Влияние термообработки на фазовый состав и параметры кристаллических решеток твердых растворов LaMnO_3 – LaCrO_3 // *Оксиды. Физико-химические свойства: Труды V Всеросс. научн. конф., Екатеринбург, 2000.* – С. 31-33.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Мир, 1978. – С. – 792.