

Л. А. ТИХОНОВА, И. Ф. КОНОНЮК,
Л. В. МАХНАЧ, Г. К. ЖАВНЕРКОУСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КУПРИТА ЛАНТАНА

Электрические свойства La_2CuO_4 изучались в работах [1—5], однако полученные результаты не однозначны, так как электрические свойства керамических оксидных полупроводников существенно зависят от условий получения и наличия неконтролируемых примесей. Удельное сопротивление La_2CuO_4 при комнатной температуре, по данным разных авторов, составляет от $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·м; коэффициент термоэдс La_2CuO_4 , согласно [1], имеет положительный знак и увеличивается с повышением температуры, а по данным [2, 3, 5] его величина составляет 140—210 мВ/град и практически не зависит от температуры. Частичное замещение лантана в La_2CuO_4 на щелочно-земельные металлы приводит к увеличению проводимости на 1—2 порядка [4, 5]. Поскольку La_2CuO_4 по своим электрическим свойствам перспективен для использования в качестве основы термостабильных токопроводящих и резистивных материалов, представлялось полезным установить, как влияют условия спекания и чистота исходных реагентов на электрические свойства керамики La_2CuO_4 .

Порошки La_2CuO_4 синтезировали из растворов азотнокислых солей. При этом нитрат лантана получали путем растворения в азотной кислоте окиси лантана марки «LaO» с последующей перекристаллизацией конечного продукта. Нитрат меди использовался двух квалификаций «хч» и «ч». Добавки ионов щелочноземельных металлов вводились в виде соответствующих нитратов марок «чда» и «хч». Растворы нитратов, взятые в заданных соотношениях, упаривали досуха, затем нагревали до 800—900 °С и выдерживали в течение 4 ч. Полученные порошки перетерлись и дополнительно обжигались на воздухе при 1050—1100 °С в течение 2—4 ч. После такой термообработки порошки La_2CuO_4 стали однофазными, их дифрактограммы соответствовали данным работ [5, 6]. Керамические образцы $0,005 \times 0,005 \times 0,03$ м формовались методом полусухого прессования при давлении $\sim 3 \cdot 10^8$ Па и затем спекались при 1000—1200 °С в течение 2—16 ч на воздухе или в кислороде. Удельное сопротивление измерялось четырехзондовым методом по компенсационной схеме на постоянном токе [7]. Термоэдс определяли при разности температур на концах образцов 15—30 °С. Разброс значений сопротивлений и термоэдс в одной и той же партии образцов не превышал $\pm 10\%$, а в разных партиях одного и того же состава иногда достигал 20—25%. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-1. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Коэффициент температурного расширения находили с помощью кварцевого dilatометра.

Для выяснения влияния температуры и длительности спекания на электрические свойства куприта лантана были приготовлены прессовки из порошка La_2CuO_4 , полученного с применением нитрата меди марки «хч». Образцы спекались на воздухе при 1000, 1100 и 1200 °С от 2 до 16 ч. Как следует из рис. 1, с повышением температуры спекания от 1000 °С (кривая 1) до 1200 °С

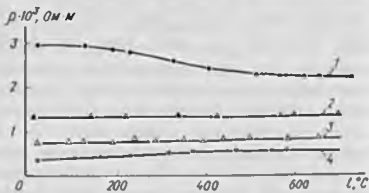


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления La_2CuO_4 после спекания на воздухе в течение 4 ч при 1000 (1), 1100 (2), 1200 °С (3, 4); 1—3 — La_2CuO_4 , синтезирован с применением нитрата меди марки «хч», 4 — марки «ч»

(кривая 3) удельное сопротивление керамики La_2CuO_4 изменялось от $2,8 \cdot 10^{-3}$ Ом·м до $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·м. Дополнительный обжиг таких образцов в течение 10—20 ч в кислороде при 800—900 °С также практически не влиял на их удельное сопротивление. Полученные результаты в определенной степени коррелируют с плотностями керамических образцов. С повышением температуры спекания от 1000 до 1100 и 1200 °С плотность образцов также возрастала от 80 до 93 и 95% от теоретической. Следует отметить, что температурный коэффициент сопротивления (ТКС) более плотных образцов в области температур от комнатной до 700 °С имел небольшое положительное значение $\sim (1-2) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$, тогда как ТКС менее плотных образцов, спекленных при 1000 °С, в области температур от комнатной до ~ 150 °С близко к нулевому, а при более высоких температурах (200—750 °С) — отрицательное ($-4 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$). Последнее, характеризует не состав вещества, а недостаточно плотную структуру керамики, в которой с повышением температуры может происходить увеличение площади контактов между зернами.

Для выяснения влияния неконтролируемых примесей в исходных веществах на электрические свойства La_2CuO_4 порошок его синтезирован описанным способом с применением нитрата меди марки «ч». Удельное сопротивление образцов после спекания при 1200 °С оказалось вдвое ниже, а ТКС — более положительным (см. рис. 1, кривая 4).

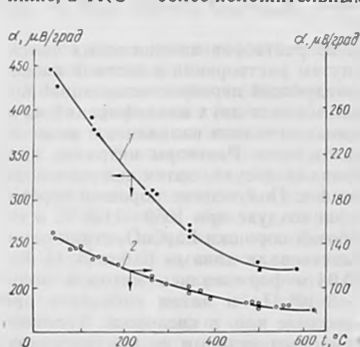


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоэдс La_2CuO_4 , синтезированного с применением нитрата меди марки «хч» (1) и «ч» (2)

Коэффициент термоэдс La_2CuO_4 , синтезированного с применением нитрата меди марки «хч», оказался неожиданно высоким ($+450 \mu\text{В/град}$ при комнатной температуре) (рис. 2, кривая 1) и практически не зависел от температуры спекания образцов. Однако коэффициент термоэдс куприта лантана, синтезированного с применением нитрата меди марки «ч», оказался в три раза ниже, что связано с влиянием неконтролируемых примесей, содержащихся в исходных препаратах.

Как известно, электрически весьма активными примесями в La_2CuO_4 являются ионы щелочноземельных металлов [4, 5]. При частичном замещении трехвалентных ионов лантана в La_2CuO_4 на двухвалентные ионы щелочноземельных металлов (Me^{2+}) компенсация электрического заряда достигается за счет образования ионов трехвалентной меди $[\text{La}_{2-x}\text{Me}_x^{2+}\text{Cu}_{1-x}^{2+}\text{Cu}_x^{3+}\text{O}_4^-]$ или анионных вакансий $\text{La}_{2-x}^{3+}\text{Me}_x^{2+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_{4-x/2}^{2-}$, или того и другого. Проведенные нами опыты показали, что при небольшой концентрации ионов щелочноземельных металлов компенсация заряда осуществляется преимущественно по первому способу. Замена иона Cu^{2+} на ион меньших размеров Cu^{3+} приводит к уменьшению длины связи $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль оси a тетрагональной решетки La_2CuO_4 , что увеличивает перекрытие орбиталей π -электронов в цепочках $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ и, следовательно, повышает проводимость [4, 5]. К тому же наличие ионов меди разной валентности в одних и тех же кристаллографических позициях может способствовать осуществлению дополнительно перескокового механизма переноса заряда: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$. В случае стронцийзамещенного куприта лантана после спекания на воздухе при 1100 °С наибольшая концентрация ионов трехвалентной меди характерна для состава $\text{La}_{1,67}\text{Sr}_{0,33}\text{Cu}_{0,76}^{2+}\text{Cu}_{0,24}^{3+}\text{O}_{3,95}$ [8].

Одновременно с уменьшением электросопротивления при замещении лантана в La_2CuO_4 на щелочноземельные металлы резко уменьшается и коэффициент термоэдс. Например, при замещении 10 ат. % La^{3+} на Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} коэффициент термоэдс при комнатной температуре снижался с +450 $\mu\text{В/град}$ до \sim +60, +10, +30 $\mu\text{В/град}$ соответственно. Последнее, видимо, указывает на увеличение электронной составляющей проводимости сложных оксидов.

Коэффициент температурного расширения (КТР) La_2CuO_4 найден равным $(8-9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в области температур от 20—200 °С и $(12-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в области более высоких температур (300—600 °С). Полученные значения КТР согласуются с вычисленными из температурной зависимости параметров решетку a и c в области температур от комнатной до 990 °С: КТР (a) = $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, КТР (c) = $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [6].

Таким образом, полученные результаты показывают, что плотная и механически прочная керамика La_2CuO_4 может быть получена путем спекания в течение нескольких часов на воздухе при 1200 °С. Удельное сопротивление такой керамики при комнатной температуре составляет $(8 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, коэффициент термоэдс + $(450 \pm 30) \mu\text{В/град}$, температурный коэффициент сопротивления около + $(1-2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Частичное замещение лантана в La_2CuO_4 на щелочноземельные металлы снижает удельное сопротивление и коэффициент термоэдс на 1—2 порядка.

Авторы выражают благодарность инженеру кафедры физической химии БГУ имени В. И. Ленина А. С. Собескому за снятие рентгенограмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Foëx M.—Bull. Sos. ch'm. Franc. 1961, № 1, p. 109.
2. Ganguly P., Rao C. N. R.—Mater. Res. Bull. 1973, v. 8, № 4, p. 405.
3. Kenjo T., Yajima S.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, № 5, p. 1329.
4. Kenjo T., Yajima S.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 11, p. 2847.
5. Шапльгин И. С., Кахан Б. Г., Лазарев В. Б.—ЖНХ, 1979, т. 24, № 6, с. 1478.
6. Longo J. M., Rassaiah P. M.—J. Solid State Chem. 1973, v. 6, № 4, p. 526.
7. Кононюк И. Ф., Тихонова Л. А., Махнач Л. В.—Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1981, т. 17, № 1, с. 161.
8. Nguyen N., Choisnel J., Hervien M.—J. Solid State Chem, 1981, v. 39, № 1, p. 120.

Поступила в редакцию
02.12.81.

НИИ ФХП

УДК 541.183.12

М. Л. ПАВЛОВИЧ, О. Р. СКОРОХОД, В. И. КОРЗУН

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЛИГАНДНАЯ СОРБЦИЯ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2×8 В МЕДНОЙ ФОРМЕ ИЗ СМЕШАННЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Дальнейшее развитие теории и практики сорбционных процессов требует детального изучения поглощения, связанного как с неспецифическим взаимодействием сорбата и сорбента (молекулярная сорбция), так и со специфическим взаимодействием за счет донорно-акцепторной связи (лигандная сорбция), из смешанных водно-органических растворителей, широко применяющихся в лабораторной и промышленной практике.

Практическое исследование процесса комплексообразования в фазе нонита необходимо и для развития теоретических представлений химии координационных соединений о строении и устойчивости комплексных соединений, а также метода лиганднообменной хроматографии, обладающего рядом преимуществ перед другими хроматографическими методами.

Настоящая работа посвящена изучению поглощения орто- и мета-изомеров аминобензойной кислоты сульфополистирольным нонитом