

ЗОЛ-ГЕЛ МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА СВРЪХПРОВОДИМИ МАТЕРИАЛИ ОТ СИСТЕМАТА Y-Ba-Cu-O.

Богдан Богданов, Росица Райкова, Янчо Христов, Петър Иванов
Университет "Проф. д-р Асен Златаров" ФТН
8010 гр. Бургас България
rossi_sat@abv.bg

SOL-GEL METHOD FOR PRODUCING SUPERCONDUCTING MATERIALS OF SYSTEM Y-Ba-Cu-O.

Bogdan Bogdanov, Rositsa Raykova, Yanchu Hristov, Petar Ivanov
University "Prof. d-r Assen Zlatarov" DTS
8010 Bourgas Bulgaria
rossi_sat@abv.bg

ABSTRACT

In this article is presented a sol-gel method for producing powders of high-temperature superconducting ceramic materials of the system Y-Ba-Cu-O with precursor citric acid. Starting materials were converted to nitrates by treatment with concentrated nitric acid. 25% solution of NH₃ was used to neutralize the resulting solutions and facilitate the complex formation. Highly homogeneous and viscous gel without any precipitation was obtained. The thermal decomposition of metal-organic precursor has been studied using IR and DTA. This process is highly reproducible and leads to formation of powders with excellent homogeneity and small particle size for easy sinterability of superconducting materials.

Key words: sol-gel process, Y-Ba-Cu-O.

Въведение

Изучаването на свръхпроводимостта е от особен интерес за учените през последните години. През 2011 г. се навършиха 100 години от откриването на свръхпроводимостта от холандския физик Хейке Камерлинг Онес. Изследвайки зависимостта на електрическото съпротивление на металите от температурата, той открива, че при температура около 4К съпротивлението на живака внезапно изчезва и не може да бъде измерено. Почти веднага след това се установява, че свръхпроводимост имат и редица други метали – олово, калай, индий, алуминий, ниобий и др. По-късно тя е открита и в много сплави и интерметални съединения, а през 1986 и в един нов клас материали – оксиди и свръхпроводници.

Един век по-късно това е все още една от най-активно разработваните области, която продължава да поднася нови изненади както в непрестанно разширяващата се област на приложенията, така и в развитието на плодотворни теоретични методи[1].

Методът за получаване на свръхпроводима керамика чрез реакции в твърда фаза е широко използван, но съществуват два главни проблема свързани с този метод: трудна хомогенизация и висока порьозност на синтезираните образци. Процесът на съутаяване под формата на хидрокарбонати и оксалати предлага някой предимства пред гореспоменатият метод, но и той има своите недостатъци: трудно се утаяват метални йони от изходен разтвор и загуба на материал в резултат от последващо промиване [2-6]. Процесът за получаване на свръхпроводими материали, чрез превръщане на изходните съединения в цитрати има много положителни страни в сравнение с останалите методи. Получават се чисти съединения с развита повърхност, с голям добив и висока хомогенност [7-11].

Тази статия е посветена на зол-гел метод за получаване на свръхпроводими прахове от системата Y-Ba-Cu-O чрез модифициран цитрат-гел процес.

Експеримент

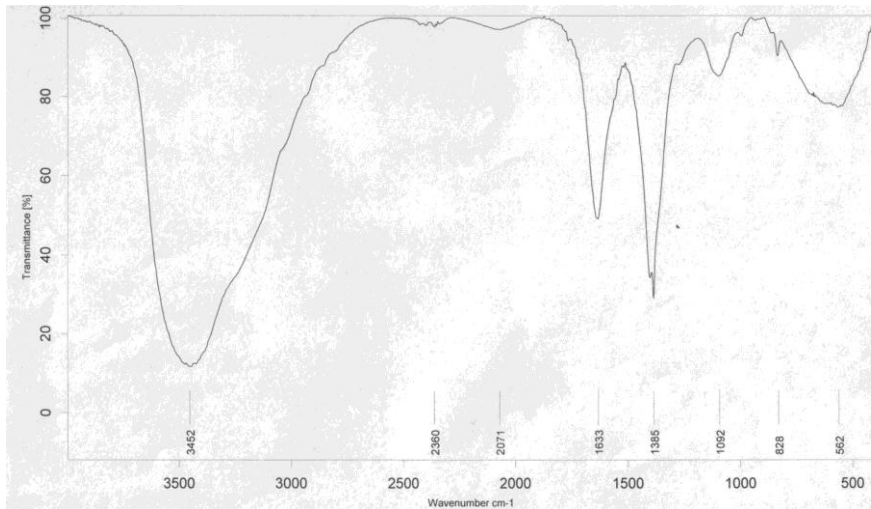
От известните досега свръхпроводими системи, най-добре изучена е системата Y-Ba-Cu-O (YBCO). Известни са следните типове системи Y123, Y211, Y124, Y247, Y358 [12].

Изборът на състав е така избран, че да бъде синтезирана кристална фаза Y211, показваща свръхпроводимост при 92K [13]. Използваните изходни материали Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO , продукти на фирма FLUKA (ч.з.а.), се смесват в молно съотношение 2:1:1. Стехиометрично изчислените количества на изходните материали за получаване на 10g продукт с посочената стехиометрия са превърнати в нитрати чрез разтварянето им в 65% азотна киселина при $t^\circ = 80^\circ C$. В целият процес на работа е използвана дейонизирана вода. По време на нагряването разтворите са интензивно разбърквани посредством магнитна бъркалка. За неутрализиране на разтвора до $pH=6$ е използван: NH_3 (25% p-p ч.з.а.) прибавен на капки. При достигане на желаното pH се добавя лимонена киселина в количество : един грам еквивалент лимонена киселина за един грам еквивалент от металите, предварително разтворена в малко количество вода. След смесване на трите компонента се получи бистър тъмносиво оцветен разтвор който е нагрят до $80^\circ C$ за получаване на вискозен тъмносив гел. След получаване на гела той е изсушен при различни температури $t^\circ = 80^\circ C$ за 1h; при $t^\circ = 100^\circ C$ за 4h и при $t^\circ = 130^\circ C$ за 5h. Термичното разлагане на метално-органичния прекурсор е изучен чрез IR и DTA.

Обсъждане на опитните резултати

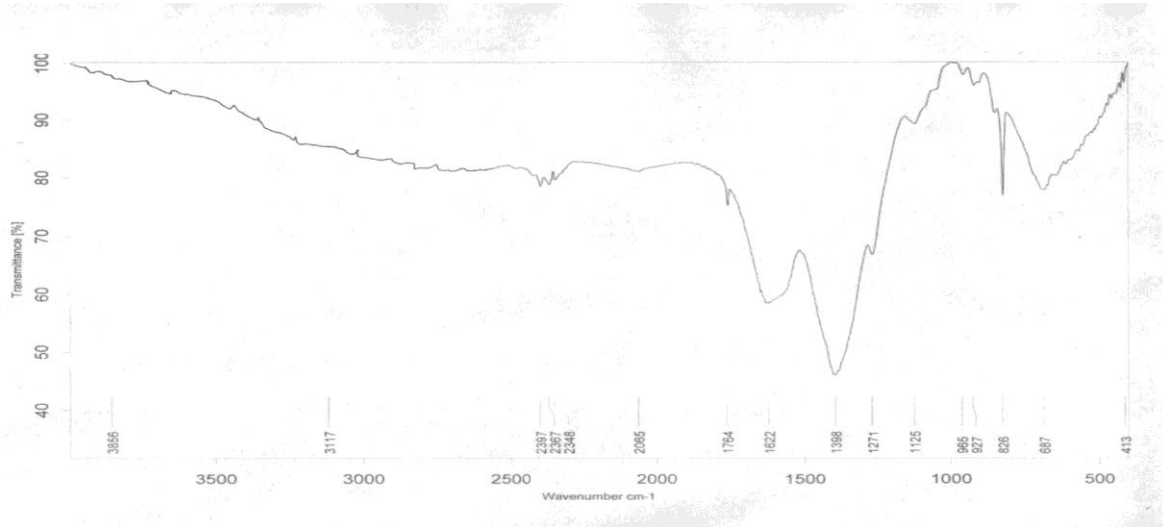
На така получените прахове бяха направени IR и DTA.

На фиг.1 е представен IR спектър на проба, сушена при $100^\circ C/4h$. Той показва пик на



3452 cm^{-1} който съответства на остатъчна вода. Наблюдава се пик на 1385 cm^{-1} , който е характерен за нитратната връзка N-O. Нитрати се наблюдават и при 828 cm^{-1} . Ясно изразен пик се наблюдава при 1633 cm^{-1} , който отговаря за наличието на карбоксилни групи.

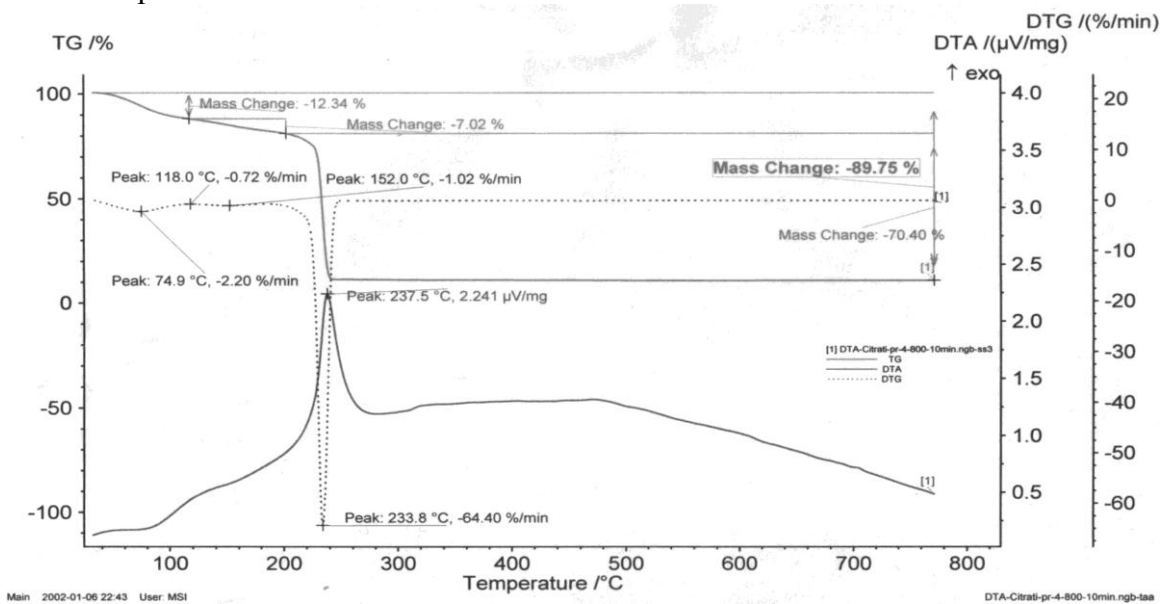
Фиг.1 IR спектър на Y-Ba-Cu-O изсушена при $100^\circ C/4h$



Фиг.2 IR спектър на Y-Ba-Cu-O - 130 °C / 5h

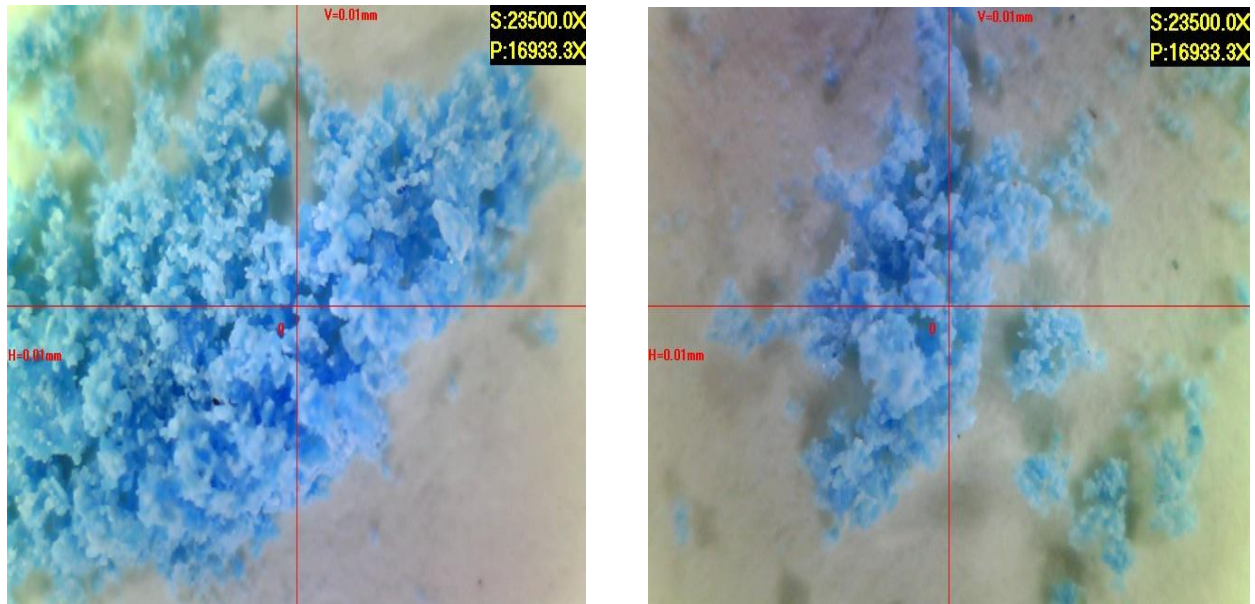
Спектърът на проба, термообработвана при 130 °C / 5h представен на фигура 2, показва пикове на следните групи C=O (1640 cm^{-1}), C-O (1580 cm^{-1}) и C-O за CO_3^{2-} (1410 и 850 cm^{-1}).

На фиг. 3 е представен DTA анализ на системата Y-Ba-Cu-O в среда $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, при скорост на нагряване 10 °C min^{-1} .



Фиг.3. DTA анализ на Y-Ba-Cu-O.

Установено беше постепенно разлагане на цитратния прекурсор. Фиг.3 илюстрира типичните DTA и DTG криви на прекурсора за Y-Ba-Cu-O. Загуба на маса от разпадане на остатъчната лимонена киселина до 140 °C не се отчита, което е указание за пълното реагиране на лимонената киселина с нитратите. Деструкцията на цитратния комплекс се наблюдава в температурния интервал 200-300 °C с ясно изразен пик при 237,5 °C. Последващата загуба на маса се отчита при температура 500-800 °C, дължаща се на частично разлагане на формиралите се карбонати



Фиг.4. Микрофотографии на цитратен прекурсор за Y-Ba-Cu-O (130 °C/5h)

На представените по-горе снимки (фиг.4.) се наблюдават верижни агломерати на получения цитратен прекурсор, термообработен при 130 °C/5h, със среден размер около 60 nm. При последваща термообработка, с осъществяване на прехода цитрат→карбонат→оксид, размера на агломератите ще намалее, вследствие на тяхната дезагломерация.

Заклучение

Ултрафинни и хомогенни прахове от системата Y-Ba-Cu-O, които могат да се използват като изходна шихта за свръхпроводими керамични материали, са получени чрез модифициран цитрат-гел процес.

Изучено е термичното разлагане на метално-органичния прекурсор и е установено, че цитратният комплекс се разлага при температура 237,5 °C до формиране на карбонати.

Синтезираният цитратен прекурсор е изграден от верижни агломерати, със среден размер около 60 nm, чийто размер с осъществяване на прехода цитрат→карбонат→оксид ще намалее, вследствие на тяхната дезагломерация.

Литература

1. Бушев М. – Сто години свръхпроводимост, 4/2011 Сп. Светът на Физиката.
2. Wang H.H., K.D. Clarson, U. Geiser, R.J. Thorn, H.-C.I. Kao, M.A. Beno, M.R. Monogham, T.J. Allen, R.B. Proksch, D.L. Stupka, J.M. Williams, B.K. Flandermeyer and R.B. Poeppel: *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1474.
3. Kini, A.M., U. Geiser, H.-C.I. Kao, K.D. Clarson, H.H. Wang, M.R. Monogham and J.M. Williams: *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1834.
4. Wang, X.Z., M. Henry, J. Livage and I. Roseman: *Solid. State. Commun.* 64 (1987) 881.
5. Manthiram, A. and J.B. Goodenough: *Nature* 39 (1987) 701.
6. Liu, R.S., C.T. Chang and P.T. Wu: *Inorg. Chem.* 28 (1989) 154.
7. Sale, F.R. and F. Mahloojchi: *Cheram. Inter.* 14 (1988) 229.
8. Zhang, H.M., Y. Teraoka and N. Yamazoe: *Chem. Lett. Jpn.* (1987) 665.
9. Chu, C.T. and B. Dunn: *J. Am. Ceram. Soc.* 701 (1987) C-375.
10. Sanjines, R., K.R. Thampi and J.Kiwi: *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) C-512.
11. Liu, R.S., W. N. Wang, C.T. Chang, P. T. Wu – *Synthesis and Characterization of High-T_c Superconducting Oxides by the Modified Citrate Gel Process.*

12. Tavana, A., M. Akhavan - How Tc can go above 100 K in the YBCO family.

13. Кискинова, С. – Определяне на кислородната стехиометрия на свръхпроводими медни оксиди от вида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$.