

УДК 546.56+54.057

А. Пилипенко, асп., pylypenko.anastasi@gmail.com,
І. Фесич, канд. хім. наук,
С. Неділько, д-р хім. наук,
О. Дзязько, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСУ В СИСТЕМІ $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1; x=2, n=3; x=3, n=2$)

Золь-гель технологією було одержано надпровідні сполуки ряду $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1; x=2, n=3; x=3, n=2$) із субмікронним розміром частинок. Процес синтезу охарактеризований за допомогою термічного, ІЧ-спектроскопічного аналізу та сканувальної електронної мікроскопії. Завдяки термічному аналізу шихти оптимізовано режими термообробки зразків. За даними ІЧ-спектроскопії контролювали процеси розкладу шихти й утворення надпровідних фаз. Описано алгоритм розрахунків для даного методу синтезу.

Ключові слова: золь-гель технологія, складно оксидні сполуки, субмікронний розмір.

Вступ. Відкриття нового високотемпературного надпровідника (ВТНП) на основі оксидів міді стимулювало інтенсивні наукові дослідження. Успішність досліджень в галузі керамічних надпровідників залежить від методів їхнього синтезу, це проявляється у відмінності хімічної однорідності, у складі фази, в її щільності, дефектності тощо. Особливо підсилює цей факт, що ці матеріали являють собою багатокомпонентні системи [1]. Вивчення властивостей і синтезу таких сполук є досить складною проблемою, адже вони досить чутливі до різних умов синтезу, термообробки та експлуатації. Варто зазначити, що дослідження принципів синтезу металооксидних надпровідників представляє інтерес не тільки окремих галузях хімії, а й для цієї науки в цілому. Адже вивчення процесів, що сприяють реалізації різних методів синтезу ВТНП-матеріалів, не тільки дозволяє вирішити важливу практичну задачу знаходження кореляцій типу склад-взаємодія-структура-властивість, але й сприяє розвитку загальних хімічних уявлень про природу складних оксидних систем: взаємодії їхніх компонентів, впливу взаємного заміщення РЗЕ, високотемпературних фазових співвідношень, природи перитектичних реакцій, структури та властивостей купратних розплавів, нестехіометрії твердих фаз за киснем та катіонами, структурних фазових переходів [2]. Аналіз літературних даних [3–5] і власний досвід [6] показали, що для синтезу складнооксидних систем Y-Ba-Cu-O найкраще підходить золь-гель метод. Він дозволяє гомогенізувати початкові компоненти на молекулярному рівні, забезпечуючи таким чином ефективне отримання багатокомпонентної кераміки при невисоких температурах з достатньою швидкістю реакції. Отримані оксидні порошки, як правило, характеризуються достатньо високою питомою поверхнею, тому вони активні у процесах твердофазної взаємодії та спікання. Однією із головних переваг хімічних методів одержання надпровідників золь-гель методом, зокрема, є низька температура синтезу і, як наслідок, утворення частинок субмікронного розміру, тоді як твердофазні методи сприяють швидкому росту кристалів унаслідок утворення рідких фаз при високій температурі [7, 8]. Проте методика підготовки реагентів і процес проведення даного методу для складнооксидних надпровідних купратів недостатньо описаний і представлений у літературі. Тому доречним було б ретельно описати цей метод синтезу. Отже, у пропонуваній роботі описано як може бути досягнута хімічна гомогенність на молекулярному рівні в багатокомпонентних системах $Y_{x-n}Ba_xCu_{2x-n}O_\delta$ ($x=1, n=1; x=2, n=3; x=3, n=2$) за допомогою золь-гель технології.

Матеріали і методи. Підготовка до синтезу. Для початку синтезу було проведено відповідну підготовку, тобто приготування та аналіз розчинів. Особливу увагу було звернено на концентрацію розчинів, адже об'єми реагентів, що вносяться до реакційної суміші, обернено

пропорційні їхнім концентраціям. Отже, приготування розчинів відбувається спираючись на те, що величини об'ємів не повинні бути досить великими, щоб уникнути значних похибок в експерименті (при перенесенні реагентів у реактор) і реакційну суміш можна було приготувати в лабораторних умовах, та не повинні бути замалими, що також може привести до помилок. Крім того, велике значення має чистота реагентів, кваліфікація яких повинна бути не нижче х.ч.

Для ряду синтезів сполук системи $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$: $YBa_2Cu_3O_7$ ($x=1, n=1$), $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ ($x=3, n=2$), $Y_2Ba_5Cu_7O_{15}$ ($x=2, n=3$), готували розчини нітратів ітрію, купруму та барію. Добра розчинність у воді нітратів ітрію (149 г/100 мл при 25 °С), і купруму (150 г/100 мл при 25 °С) дозволяє варіювати концентрацію їхніх розчинів відповідно до умов синтезу.

Зважаючи на стехіометрію сполук, у яких максимальна кількість припадає на купрум, розчин нітрату купруму може бути більш концентрований, ніж розчин нітрату ітрію.

У свою чергу, концентрація розчину нітрату барію обмежується його розчинністю у воді (10,5 г/100 мл при 25 °С). Підбираючи концентрацію даного реагенту, не варто брати граничну концентрацію, адже при невеликих стрибках температури повітря в робочій зоні в область більш низьких температур, нітрат барію може випасти в осад.

Точні концентрації розчинів установлювалися для нітратів ітрію та купруму прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленовим оранжевим та мурексидом відповідно [9, 10]. Для нітрату барію був проведений термогравіметричний аналіз. Такий вибір методів аналізу й установлення концентрації розчинів пояснюється тим, що для нітрату ітрію та купруму трилонометричне титрування показує яскравий перехід у точці еквівалентності та інтенсивну зміну кольору титрованих розчинів. Для нітрату барію при використанні зворотного трилонометричного титрування перехід у точку еквівалентності важко візуально помітити, що призводить до значних похибок в експерименті. Натомість гравіметрія – один із найбільш точних методів аналізу, межі визначення якого лімітуються лише розчинністю осаду та чутливістю аналітичних терезів. Точність визначення для нітрату барію становить 0,1–0,2%.

Розрахунки для синтезу. Розрахунки для синтезу проводили спираючись на стехіометричний склад сполук. Першим етапом було визначення теоретичної маси сполуки, яку синтезуємо. У нашій роботі проводилися розрахунки для отримання кінцевого продукту масою $m = 5$ г. Це оптимальна маса для успішного в лабораторних умовах синтезу та дослідження отриманих сполук.

Для зручного проведення синтезу й уникнення помилок усі розрахунки проводили у програмі для роботи з електронними таблицями з можливістю проводити статистичні розрахунки (Microsoft Excel).

Таблиця 1

Електронна таблиця розрахунків для золь-гель синтезу
(де F – позначення для ряду $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1; x=2, n=3; x=3, n=2$); K_{Ba}, K_{Cu}, K_{Ln} – стехіометричні коефіцієнти барію, купруму і лантановідів (лантану та ітрію) відповідно, у кінцевих сполуках)

Реагенти	Молярна концентрація C, моль/л	Кількість речовини n, моль	Об'єм V, л·1000 = V, мл
Ba(NO ₃) ₂	C(Ba ²⁺)	v(F)·K _{Ba}	(v(F)·K _{Ba}) / C(Ba ²⁺)
Cu(NO ₃) ₂	C(Cu ²⁺)	v(F)·K _{Cu}	(v(F)·K _{Cu}) / C(Cu ²⁺)
Y((NO ₃) ₃)	C(Y ³⁺)	v(F)·K _Y	(v(F)·K _Y) / C(Y ³⁺)
Σ v. моль	(v(F)·K _{Ba})+(v(F)·K _{Cu})+(v(F)·K _Y)		
Гелеутворювач	Кількість речовини n, моль	Маса m, г	
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	Σ n	M(C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O) Σ n	
Кінцева сполука	Маса m, г	Кількість речовини n, моль	
	5,0	n(F)	

Як гелеутворювач у зазначених системах використовували моногідрат лимонної кислоти (кваліфікація х.ч.). Кількість молей кислоти повинна дорівнювати сумі молей реагентів в системі. Для повного зв'язування металів в хелатні комплекси необхідно взяти невеликий надлишок кислоти.

Процес синтезу (див. рис. 1). Розраховані стехіометричні кількості вихідних розчинів нітратів металів (кваліфікації ч.д.а.) зливали в скляграфітову чашку. Сутність методу полягала в хімічній гомогенізації компонентів додаванням гелеутворювача – моногідрату лимонної кислоти. Розчини вихідних сполук переходять у гель, із якого видаляють розчинник, а суху масу піддають термічній обробці. Хімічна гомогенність одержаного гелю фактично і визначає гомогенність прекурсору і кінцевого продукту. Утворені частинки малого розміру краще контактують одна з одною, що сприяє отриманню матеріалів з оптимальними електрофізичними характеристиками. Значною перелоною для низькотемпературного синтезу керамічних матеріалів золь-гель методом є застосування вуглецевмісних сполук – гелеутворювачів, при термічному розкладі яких утворюється термостабільні карбонати лужноземельних металів.

У сильноокислому середовищі цитрат існує в розчині у вигляді H₂Cit⁻ або навіть H₃Cit і утворює вкрай нестабільні комплекси. У сильно лужному середовищі є небезпека випадання гідроксидів РЗЕ [11, 12]. Тому рН реакційної суміші контролюється додаванням розчину амоніаку з концентрацією 1,5 моль/л до установлення рН = 6 (кислотність середовища перевіряли індикаторним папером). Така суміш полімеризується з утворенням смолоподібного прекурсору з відносно рівномірним розподілом атомів металів.

Реакційну суміш повільно випаровували на водяній бані до утворення гелеподібної маси. Подальше нагрівання гелю приводило до утворення смолоподібної суміші чорного кольору. Смола поступово зневоднюється та починає повільно тліти, утворюючи темну порошокподібну масу (температура процесу нагріву не повинна перевищувати 150 °С, щоб не допустити інтенсивне самозаймання утвореної смоли). Охолоджену порошокподібну суміш перетирали в агатовій ступці до утворення рівномірно коричневої маси й переносили в тигель. Одержаний порошок містить значну кількість органічної складової, для того, щоб її позбутись, його прожарюють у муфелі при температурі 400 °С (нагрівання – 4 години; утримання – 6 годин). На цій стадії пробу шихти відбирали для термічного аналізу, завдяки якому встановлювали особливості процесу розкладу шихти та визначення оптимальних температурних умов для термообробки. Термічний аналіз здійснювали на синхронному термічному

аналізаторі STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Німеччина). Експерименти проводили в платинових тиглях в атмосфері повітря з постійною швидкістю нагріву 10 град./хв, маса наважок – 10 мг.

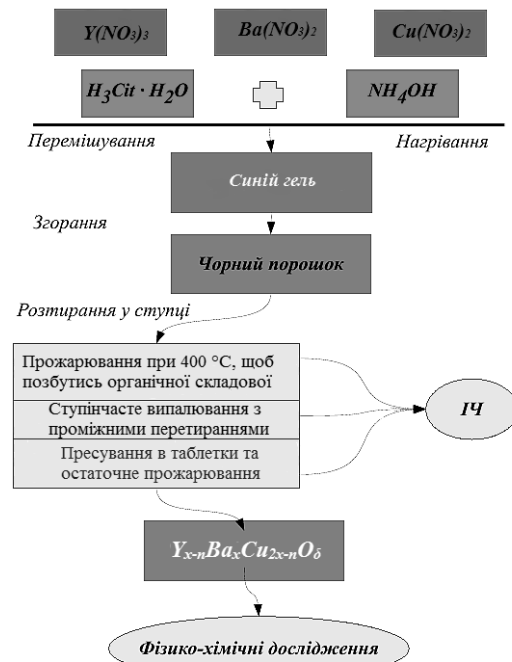


Рис. 1. Схема золь-гель синтезу

Після встановлення температур кристалізації надпровідних фаз шихту піддавали ступінчастому нагріванню зі швидкістю 100 К/год (крок = 50 °С) з проміжними перетираннями, щоб уникнути ініціювання ланцюгової реакції розкладу шихти. Кінцева температура відпалу визначалась термічним аналізом.

Твердий залишок перетирали в агатовій ступці, пресували в таблетки та витримували послідовно на повітрі (100 год) та в атмосфері кисню (24 год) при температурах кристалізації надпровідних фаз.

З метою контролювання перебігу процесу реакції зразки було досліджено методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалування в області 400–4000 см⁻¹ записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) у таблетках з KBr.

З метою дослідження розмірів мікрочастинок у синтезованих фазах та їхню морфологію були зроблені знімки на сканувальному електронному мікроскопі (SEM) марки JEOL JSM – 35С.

Результати та обговорення. З метою встановлення особливостей процесу розкладу шихти та визначення оптимальних умов для термообробки проводили термічний аналіз зразків.

На термограмах надпровідних купратів вдалося зафіксувати ендо- та екзоэффекти (див. табл. 2).

Таблиця 2

Характеристика термічного аналізу для сполук у системі
 $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$)

$Y_{x-n}Ba_xCu_{2x-n}O_\delta$	Область температур з ендоэффектом	Причина	Область температур з екзоэффектом	Причина
$YBa_2Cu_3O_7$ (Y123)	100 °C	Видалення адсорбованої води	825 °C	Підплавлення проміжних продуктів
	270–385 °C	Видалення ОН Кристалізаційної води	850 °C	Утворення надпровідної фази
			950 °C	Перетиктичне плавлення синтезованої фази
$Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (Y358)	50–250 °C	Видалення кристалізаційної води	870–890 °C	Кристалізація надпровідної фази
	600–870 °C	Розклад карбонату барію за рахунок хімічної взаємодії компонентів шихти		
	950–960 °C	Часткове відщеплення кисню		
$Y_2Ba_5Cu_7O_{15}$ (Y257)	70–350 °C	Видалення води	825 °C	Підплавлення проміжних продуктів
			900 °C	Кристалізація фази
			950–970 °C	Плавлення надпровідної фази

На кривій ТГ зразку $YBa_2Cu_3O_7$ зміна маси практично закінчується при 930°C, що служить орієнтиром для визначення кристалізації даної фази. Для $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ та $Y_2Ba_5Cu_7O_{15}$ зміна маси зупиняється при 890 °C та 900 °C, відповідно, що свідчить про утворення даних фаз.

Очевидно, що завдяки золь-гель технології, якою були приготовлені реакційні суміші, у процесі термічного аналізу не має екзоэффектів, що відповідають утворенню домішкових фаз.

Для контролю проведення процесів синтезу зразки досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 2).

На рис. 2 представлено типові ІЧ-спектри для синтезованих зразків. До процесу термообробки шихта містила деяку кількість карбонатів ($\nu=1430 \text{ см}^{-1}$) та води ($\nu=3400, 2400 \text{ см}^{-1}$ та $\delta=1640, 600 \text{ см}^{-1}$), смуги поглинання яких можна побачити на спектрі. При наступній ступінчастій термообробці спектри не демонструють домішкови смуги коливань.

Як відомо, твердофазні методи отримання надпровідних сполук, на відміну від хімічних, потребують відносно високих температур для проведення синтезу, що спричинює появу рідких фаз на певних етапах синтезу,

завдяки чому відбувається швидкий ріст мікрочастинок. Отже, отримання нанорозмірів зерен (чи навіть субмікронних розмірів) стає практично неможливим.

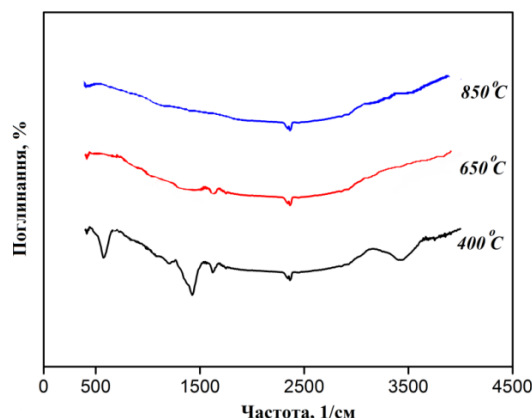


Рис. 2. Типові ІЧ-спектри для сполук системи $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$)

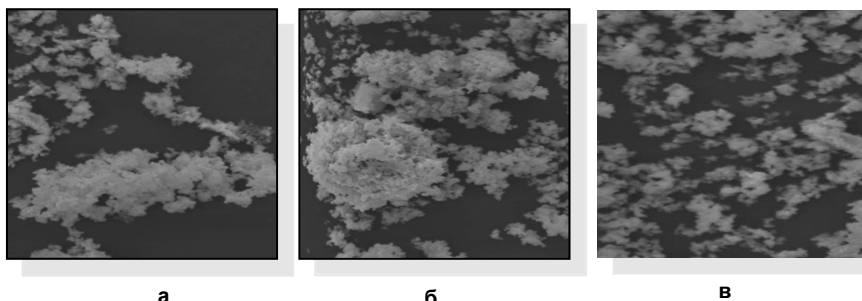


Рис. 3. Електронні мікрофотографії зразків, а – Y358; б – Y257, в – Y123
Збільшення до 10 мікронів

На рис. 3 показано розмір частинок сполук ряду $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$), отриманих золь-гель методом. Зерна в усіх зразках вільно упаковані та орієнтовані випадковим чином. Поверхня досліджуваних сполук неоднорідна й містить зерна неправильної форми, у деяких ділянках мікрофотографій спостерігається агрегація частинок. Морфологія сполук дрібнодисперсна

та навіть візуально пориста. Середній розмір зерен не перевищує 0,5 мкм, а отже, розміри зерен отриманих сполук належать до субмікронних. Спостерігаються деяка агрегація мікрочастинок, але розміри агрегатів не перевищують 3 мкм. Слід зауважити, що агрегація більшою мірою характерна для фаз А та Б, що можна пояснити більш високою температурою їхнього синтезу.

Висновки. Надпровідні сполуки ряду $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$) були отримані золь-гель технологією з використанням лимонної кислоти як гелеутворювача. Оксиди, які були отримані цим методом, дають кращу композиційну гомогенність і більш точне регулювання катіонної стехіометрії реагентів. Обґрунтовано вибір методів аналізу для вихідних сполук. Наведено алгоритм розрахунку для проведення даного синтезу. Експеримент контролювали за допомогою термічного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Дослідження показали, що, навіть на початку синтезу, шихта не містила домішкових сполук, що дає змогу стверджувати, що золь-гель синтез є одним із перспективних методів, який забезпечує високу гомогенність матеріалу на ранніх стадіях синтезу і дає змогу понизити температуру та час подальшої термообробки. Результати електронної мікроскопії показали, що завдяки відносно низьким температурам синтезу відбувається утворення частинок субмікронного розміру, тоді як твердофазні методи сприяють швидкому росту кристалів внаслідок утворення рідких фаз при високій температурі. Принципи та ідеї, описані у пропонуваній роботі, можуть бути адаптовані для більш складних оксидних систем.

Список використаних джерел

1. Baranauskas A., Jasaitis D., Kareiva A. *Vib. Spectrosc.*, 2002, 28, 263–275.
2. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. *Rus. Chem. Rev.*, 2000, 69(1), 1–34.
3. Wang D., Sun A., Shi P., Zhang M., Ma S. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2014, 27(10), 2365–2369.
4. Zarabini N., Daadmeh V., Shahbaz Tehran F., Abbasi M. *Procedia Mater. Sci.*, 2015, 11, 242–247.
5. Akyol M., Ayaş A. O., Akça G., Çetin S.K. *Ekicibil A. Bull. Mater. Sci.*, 2015, 38(5), 1231–1237.
6. Piliipenko A.O., Nedilko S.A., Dzjazko A.G., Fesich I.V. *Theor. Exp. Chem.*, 2016, 52(6), 342–348.
7. Kini N.S., Umarji A.M. *Physica C*, 2001, 349 (3–4), 257–264.
8. Grader G. S., Yossefov P., Reisner G. M., Shter G. E. *Physica C*, 1997, 290(1–2), 70–88.
9. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. *Медь. Аналитическая химия элементов*. М.: Наука, 1990, С. 78–83.
10. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. *Copper. Analytical chemistry of elements*. Moscow: Nauka, 1990. P. 78–83.
11. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. *Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия*. М.: Наука, 1966, С. 164–168.
12. Rjabchikov D.I., Rjabuhin V.A. *Analytical chemistry of rare-earth elements and yttrium*. Moscow: Nauka, 1966, P. 164–168.
13. Kakihana M. *J. Science and Technology*, 1996, 6, 7–55.
14. Suryanarayanan R., Nagarajan R., Selig H., Ben-Dor L. *Physica C*, 2001, 361(1), 40–44.

Надійшла до редколегії 09.08.17

A. Пилипенко, асп., pylypenko.anastasi@gmail.com,
 И. Фесич, канд. хим. наук,
 С. Недилько, д-р хим. наук,
 А. Дзязко, канд. хим. наук,
 Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА В СИСТЕМЕ $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$)

Золь-гель технологією були отримані надпровідні сполуки ряду $Y_{x-n}Ba_xCu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$) з субмікронним розміром частинок. Процес синтезу охарактеризовано за допомогою термічного, ІЧ-спектроскопічного аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Благодаря термічному аналізу шихти, були оптимізовані режими термообробки образців. По даними ІЧ-спектроскопії, контролювали процеси розкладання шихти та утворення надпровідних фаз. Описано алгоритм розрахунку для даного методу синтезу.

Ключевые слова: золь-гель технологія, складні оксидні сполуки, субмікронний розмір

A. Piliipenko, PhD-Student, pylypenko.anastasi@gmail.com,
 I. Fesych, PhD,
 S. Nedilko, Dr. Sci.,
 A. Dzyazko, PhD,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

CHARACTERIZATION OF THE SOL-GEL PROCESS IN THE SYSTEM $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x = 1, n=1, x=2, n=3, x=3, n=2$)

With the help of sol-gel technology was obtained superconducting compound number $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$) with sub-micron size particles. As a gel maker in these systems was used citric acid monohydrate. An extensive scheme fusion technology was shown. The process described synthesis using thermal, infrared spectroscopic analysis and scanning electron microscopy. There are some aggregations of microparticles mostly for the phases that are synthesized at higher temperatures. Due to Thermal Analysis of modes were optimized heat treatment samples. According to IR spectroscopy were controlled processes of decomposition of the charge and the formation of the superconducting phase. It was grounded the choice of analysis methods for the starting compounds and the present calculation algorithm for this synthesis. Studies have shown that even at the beginning of the synthesis batch contained no impurity compound allowing argued that the sol-gel synthesis is a promising method that provides high homogeneity of the material the early stages of the synthesis and enables lower temperature and a subsequent heat treatment. The results of electron microscopy showed that due to the relatively low temperature of synthesis occurs the formation of submicron sized particles, while solid-phase techniques facilitate rapid crystal growth due to the formation of liquid phases at high temperature. The principles and ideas described in this paper can be adapted to more complex oxide systems. Thus, in this paper describes how you can achieve chemical homogeneity at the molecular level in multicomponent systems $Y_xBa_{x+n}Cu_{2x+n}O_\delta$ ($x=1, n=1$; $x=2, n=3$; $x=3, n=2$) using sol-gel technology.

Keywords: sol-gel technology, complex oxide compounds, submicron size.