

УДК 538.945:544.3.032.2

## Модифицирование физико-химических свойств $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ методом механохимии

Г. А. КОЖИНА<sup>1</sup>, А. В. ФЕТИСОВ<sup>1</sup>, Л. Б. ВЕДМИДЬ<sup>1</sup>, С. Х. ЭСТЕМИРОВА<sup>1</sup>, А. А. БЕЛОЗЕРОВА<sup>1</sup>, В. Б. ФЕТИСОВ<sup>2</sup>, Э. А. ПАСТУХОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН,  
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 620016 (Россия)

E-mail: gakozhina@yandex.ru

<sup>2</sup>Уральская государственная сельскохозяйственная академия,  
ул. Карла Либкнехта, 42, Екатеринбург 620075 (Россия)

(Поступила 28.10.11; после доработки 01.02.12)

### Аннотация

Методами термогравиметрии, рентгенографии, йодометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано физико-химическое состояние порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , подвергнутого механохимической обработке. Показано, что указанная обработка приводит к расширению диапазона изменения кислородного параметра  $\delta$  и увеличению химической активности купрата иттрия/бария сверх того предела, который можно увязать с фактором уменьшения размера частиц. Обнаруженные особенности обусловлены повышенной неравновесностью активированного  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , в том числе нехарактерным сочетанием степеней окисления взаимодействующих между собой ионов меди и кислорода ( $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{O}^-$ ).

**Ключевые слова:** механохимическая активация, купрат иттрия-бария, термогравиметрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

### ВВЕДЕНИЕ

Механохимическая активация металлов и их оксидов – простейший способ повысить их реакционную способность, каталитическую активность и модифицировать магнитные, электрические, оптические и другие свойства материалов [1–4]. Вместе с тем, как показывает анализ литературы, возможность механоактивации сложного оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  в качестве способа регулирования его функциональных характеристик до сих пор не исследовалась. Данное соединение представляет собой высокотемпературный сверхпроводник со структурой слоистого перовскита, содержит дефектный по кислороду слой  $\text{CuO}$  в плоскости  $(ab0)$ , в пределах которого наблюдается интенсивная диффузия анионов [5].

Благодаря высоким диффузионным свойствам купрат иттрия-бария предложено использовать в качестве ионного проводника [6]. Механохимическое воздействие, в свою очередь, способно существенно усилить транспортные свойства оксидов [1–4], что в случае  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  представляет определенный научный и практический интерес и требует экспериментальной проверки. Следует также подчеркнуть, что последствия указанной обработки материалов при проведении новых исследований до сих пор практически непредсказуемы. Именно поэтому механоактивация все чаще используется как способ создания новых материалов с уникальными свойствами.

Цель настоящей работы – исследование нового физико-химического состояния оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , подвергнутого механохимической обработке.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования синтезирован путем ступенчатого прокаливания смеси азотнокислого бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  квалификации “х. ч.”, оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и меди углекислой основной  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  квалификации “ос. ч.” при  $525\text{--}725\text{--}925\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 120 ч. Полученный продукт, согласно данным рентгенографического анализа (дифрактометр Shimadzu, Япония), содержал 95 % основной фазы. Примесная фаза преимущественно представлена соединением  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . Синтезированный материал подвергали окислительному отжигу путем медленного (с печью) охлаждения от температуры синтеза до  $585\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержки при этой температуре на воздухе в течение 3 ч. Полученное значение параметра кислородной нестехиометрии  $\delta = 0.715 \pm 0.005$  определено по методике, разработанной авторами [7]: йодометрическим титрованием с использованием в качестве связующего  $\text{Cu}^{2+}$  реагента трилона В. Контрольное значение параметра  $\delta$  для приведенных выше условий окислительного отжига можно получить также согласно диаграмме  $p_{\text{O}_2} - t - \delta$ , приведенной в работе [8]:  $\delta|_{t=585\text{ }^\circ\text{C}; p_{\text{O}_2}=21\text{ кПа}} \approx 0.71$ .

Механоактивацию порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  проводили с помощью шаровой планетарной мельницы-активатора АГО-2 (материал гарнитур – железо), развивающей ускорение мелющих тел  $60g$ . Две партии исходного порошка мололи (активировали) в сухом виде в течение 0.5 и 10 мин.

Термогравиметрические исследования проводили с помощью термоанализатора STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия) либо методом последовательных закалок и взвешивания. Исследования электронной структуры выполняли с использованием электронного спектрометра Multi prob (Omicron, Германия) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп EVO 40 XVP производства Carl Zeiss, Германия), в результате механоактивации средняя

крупность частиц исследуемых порошков уменьшилась с 20 до  $\sim 0.3$  мкм, причем частицы образовали агломераты размером около 5 мкм. Количество примесных фаз в обеих партиях увеличилось также примерно одинаково и достигло  $(11 \pm 1)\%$ . Измерение параметра  $\delta$  методом йодометрии показало, что содержание кислорода в образцах осталось на прежнем уровне ( $0.70 \pm 0.01$ ). Следовательно, в результате механообработки (см. также [9]) не произошло ожидаемого в подобных случаях восстановления оксидов [1–4]. По-видимому, это обусловлено недостаточно высокой напряженностью помола в мельнице АГО-2.

Кривые термогравиметрического анализа (рис. 1) состоят из четырех характерных участков, соответствующих этапам термической обработки образцов (кривая 4). На первом участке (этап нагрева до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) механически обработанные образцы показывают резкое, значительное по величине уменьшение массы; при этом изменение массы исходного образца незначительно. Проведенный в отдельных экспериментах масс-спектрометрический анализ отходящих газов (с помощью приставки QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия) позволил заключить, что наблюдаемая убыль массы связана с выделением из образцов влаги. Кроме того, все кривые демонстрируют излом в области  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , который особенно четко проявляется на дифференциальной форме этих зависимостей (см. вставку на рис. 1). Данная особенность означает, что при  $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  происходит резкое изменение режима массообмена образцов с газовой фазой за счет активизации дополнительного процесса с приростом массы. На ТГ-кривой исходного образца, для которого не характерна интенсивная десорбция  $\text{H}_2\text{O}$  при нагреве, данный процесс представлен в явном виде: его кинетика, согласно формально-кинетическому анализу, носит диффузионно-контролируемый характер с насыщением при приросте массы, примерно равном 0.5 %. Известно [10, 11], что все указанные выше параметры отвечают процессу насыщения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  кислородом с предельным значением  $\delta|_{t=300\text{ }^\circ\text{C}; p_{\text{O}_2}=21\text{ кПа}} = 0.93$ .

Визуализация процесса окисления для механоактивированных порошков осуществлена с помощью их предварительного отжига по режиму:  $250, 300$  и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20, 20 и

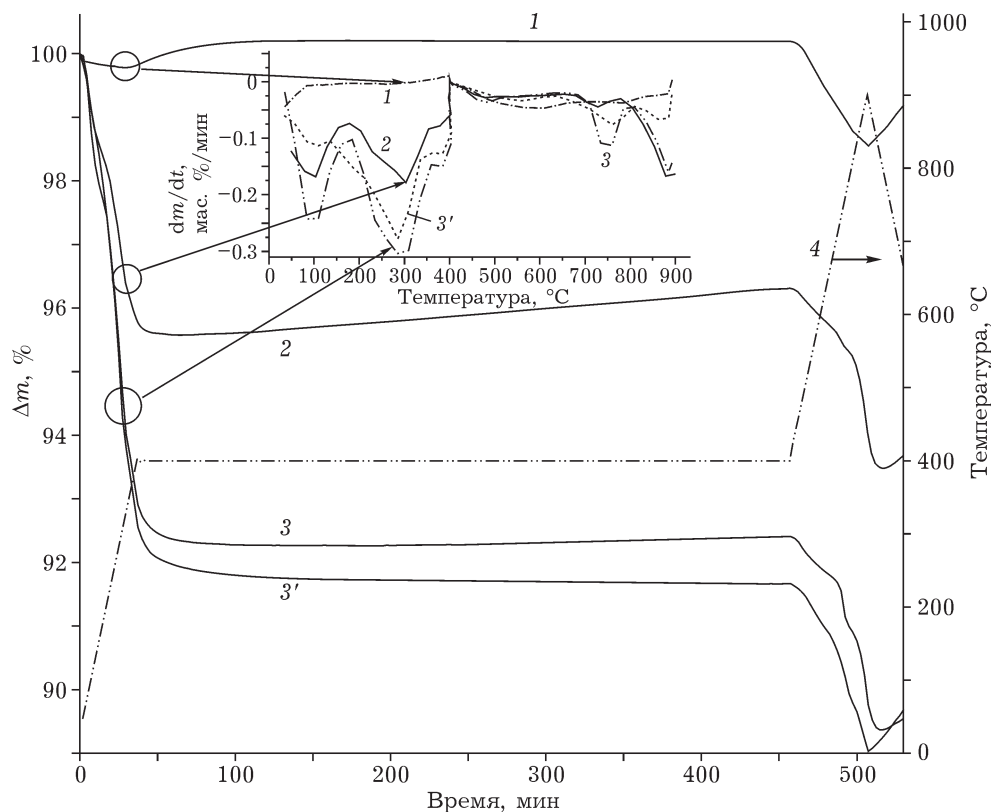


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа образцов  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , исследуемых в режиме нагрева со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  с выдержкой при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 7 ч: 1 – исходный; 2 – механоактивированный в течение 0.5 мин; 3, 3' – механоактивированный в течение 10 мин (3) и продутый синтетическим воздухом состава  $79\% \text{N}_2 + 21\% \text{O}_2$  (3'); 4 – кривая изменения температуры во времени.

10 мин соответственно. В ходе данной обработки из материала удалялась влага оптимальным по времени способом, приходя в равновесие с  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  на заключительном этапе продолжительностью в 10 мин. Кроме того, выбранный режим обеспечивал минимальное неконтролируемое окисление порошков, которое могло произойти только во время кратковременной выдержки при  $400^\circ\text{C}$ . После указанной обработки получали кинетические кривые взаимодействия образцов с атмосферой окружающего воздуха (рис. 2, 3). Начальный 10-минутный участок неконтролируемого ведения процесса получали экстраполяцией на него тренда от двух ближайших экспериментальных точек.

На рис. 2 приведены результаты кинетического исследования, полученные для одной партии порошка при различной массе навески. Видно, что лимитирующей стадией изучаемого взаимодействия при массе навески более

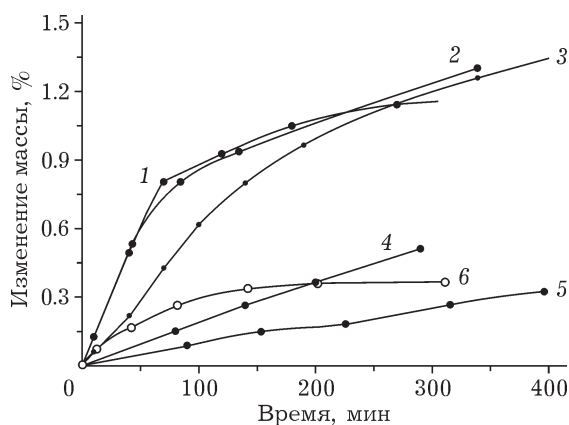


Рис. 2. Кинетические кривые процесса взаимодействия  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , механоактивированного в течение 10 мин, с компонентами окружающего воздуха при  $400^\circ\text{C}$ , полученные методом последовательных закалок и взвешивания. Масса образцов, мг: 16 (1), 37 (2), 57 (3), 275 (4), 507 (5), 30 (6) (исходный образец).

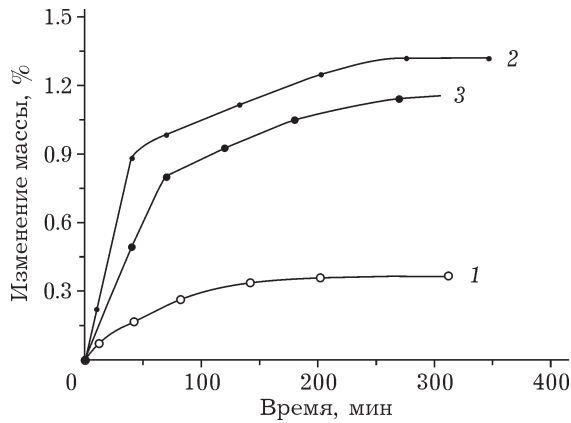


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  с компонентами окружающего воздуха при  $400^\circ\text{C}$ , полученные методом последовательных закалок и взвешивания: 1 – исходный образец; 2, 3 – образцы, механоактивированные в течение 0.5 и 10 мин соответственно.

30 мг является доступ газообразного реагента к частицам материала, а не транспорт его в твердом теле. В соответствии с полученными данными, аналогичные исследования других партий порошков  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  осуществляли при массе навесок  $(16 \pm 1)$  мг (см. рис. 3).

Сравнительный анализ кинетических кривых (см. рис. 3) показал, что механоактивация способствует значительному увеличению скорости взаимодействия оксида с компонентами воздушной атмосферы, причем это взаимодействие становится двухстадийным. По величине скорость медленной стадии близка к скорости увеличения массы на изотермическом участке кривых ТГА на рис. 1, что обусловлено одинаковыми условиями проведения термогравиметрических экспериментов.

Наряду с кислородом в атмосфере окружающего воздуха содержится  $\text{CO}_2$ , вступающий в реакцию с поверхностным слоем частиц  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  с образованием  $\text{BaCO}_3$  [12]. При измельчении материала и/или повышении температуры скорость такой реакции резко возрастает. По-видимому, начальный участок кинетических кривых на рис. 3 соответствует процессам карбонизации и окисления, протекающим одновременно (кривые 2, 3). В точке перегиба процесс окисления прекращается, и протяженный пологий участок кривых соответствует карбонизации купрата иттрия/бария. Для подтверждения этого нами проведен дополнительный ТГА-эксперимент с использованием механообработанного в тече-

ние 10 мин порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , который продували синтетическим воздухом состава 79 %  $\text{N}_2$  + 21 %  $\text{O}_2$ ; содержание  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  было на уровне 0.0001 % (см. рис. 1, кривая 3'). Сравнительный анализ кривых 3 и 3' на рис. 1 показывает, что протяженный, почти линейный участок увеличения массы во время изотермической обработки образца в атмосфере окружающего воздуха (кривая 3) связан именно с наличием в газовой фазе  $\text{CO}_2$ . Накопленная на этом участке углекислота выходит из образца при нагреве свыше  $800^\circ\text{C}$ , что проявляется в резком уменьшении массы оксида в этом диапазоне температур (см. вставку на рис. 1) и появлении компоненты с  $m/z = 44$  в ходе масс-спектрометрического анализа отходящих газов.

Результаты РФЭС-исследования исходного и механоактивированных порошков представлены на рис. 4. Видно, что спектральные линии кислорода, входящего в структурные позиции  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (линии I и III), после механоактивации оказались смещены в сторону высоких энергий связи. Для остальных линий, соответствующих карбонатным группиров-

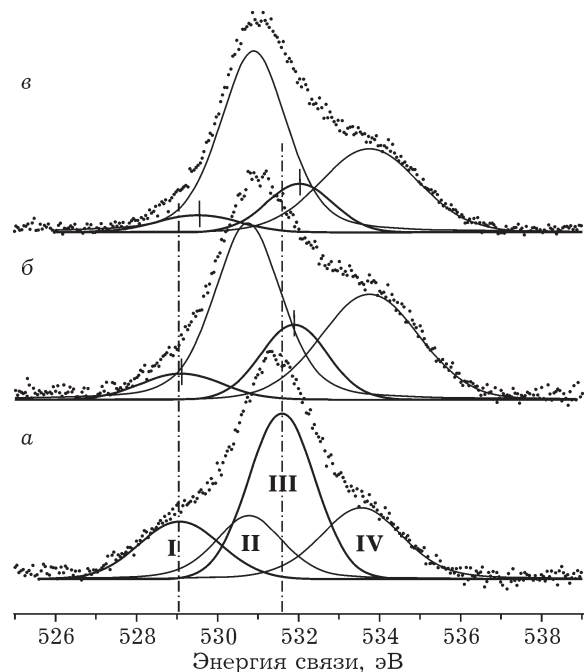


Рис. 4. Фотоэмиссионные спектры кислорода O 1s, полученные для исходного (а) и механоактивированных в течение 0.5 (б) и 10 мин (в) образцов. I–IV – пики.

кам (II) и органическим примесям (IV) [13–15], которые локализованы на поверхности частиц оксида, заметных смещений не наблюдается.

Рассмотрим подробно ТГА-зависимости (см. рис. 1) на участке, соответствующем нагреву образцов от 400 до 900 °С. Согласно данным [8, 10], в этом диапазоне температур из  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  должна удаляться значительная часть кислорода, входящего в состав базовой структурной плоскости  $(a,b,0)$  и обладающего в ее пределах большой подвижностью. В конечной точке нагрева должно достигаться равновесное значение  $\delta|_{t=900\text{ °C}; p_{\text{O}_2}=21\text{ кПа}} = 0.25$  [8]. Сравнивая изменения массы при нагревании образцов, обусловленные исключительно выделением кислорода, можно сделать вывод о том, что содержание кислорода в механоактивированных образцах перед нагревом было выше по сравнению с его содержанием в исходных образцах (см. рис. 1, кривые 1 и 3'). Аналогично, из данных рис. 3 следует, что параметр  $\delta$  для механоактивированных образцов во время отжига при 400 °С изменялся более существенно, нежели для исходного образца. Количественный анализ позволил уточнить, что для исходного образца после отжига  $\delta \approx 0.88$ , а для механоактивированных  $\delta \approx 1.03$  и 1.08 при продолжительности активации 10 и 0.5 мин соответственно. Если значение  $\delta$  для исходного образца соответствует равновесному параметру кислородной нестехиометрии для примененных в эксперименте значениях температуры и  $p_{\text{O}_2}$  [8], то в случае механоактивированных образцов оно выше.

По результатам окислительно-восстановительного эксперимента проведена оценка валентных состояний меди и кислорода, расположенных в узлах базовой плоскости  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Согласно данным [16–18], в исходном образце (“обычный” купрат иттрия-бария) медь и кислород базовой плоскости находятся в состояниях  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^-$ . При этом медь (в количестве 1 ат. ед.) образует одну валентную связь с атомом кислорода базовой плоскости и одну – с остальной решеткой. Этим определяется предельное количество кислорода  $\delta_{\text{max}}$ , которое может попасть в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  во время низкотемпературного окислительного отжига (300–400 °С):  $\delta_{\text{max}} = 1$ . В действительности максимальное значение

параметра  $\delta$  по ряду причин не превышает 0.93 и достигается при 300 °С в атмосфере чистого кислорода. Тогда повышенные максимальные значения параметра кислородной нестехиометрии у механоактивированных образцов объясняются увеличением числа валентных связей у 10–15 % атомов меди базовой плоскости  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Другими словами, указанная доля атомов меди базовой плоскости должна иметь степень окисления +3.

Авторами [19] доказано, что определенная доля дырочного заряда, сосредоточенного в базовой плоскости  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и локализованного на кислороде  $\text{O}^-$  или меди  $\text{Cu}^{3+}$ , попадает в соседнюю структурную плоскость ( $\text{CuO}_2$ ), образуя там зону проводимости, а при низких температурах – сверхпроводящие куперовские пары. Чем больше дырочного заряда находится в базовой плоскости, тем его больше и в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Тогда при увеличении концентрации  $\text{O}^-$  или/и  $\text{Cu}^{3+}$  в базовой структурной плоскости основная часть всего кислорода в оксиде  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , сосредоточенная вблизи плоскости  $\text{CuO}_2$ , оказывается под влиянием увеличивающегося положительного потенциала. Как следствие, в  $\text{O } 1s$ -спектре должен произойти сдвиг кислородных линий в сторону высоких энергий связи, что и наблюдается в случае механоактивированных образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (см. рис. 4).

Рассмотрим кинетические особенности взаимодействия механоактивированного купрата иттрия/бария с  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . В соответствии с рис. 2, определяющую роль в кинетике газообмена между навеской порошка и газовой средой при температуре 400 °С играет медленная диффузия газообразного реагента в межчастичном пространстве. Следовательно, размер пор, по которым происходит транспортировка газа, имеет огромное значение. С учетом иерархической структуры пористого пространства в механоактивированных порошках следует ожидать, что основной поток газового реагента проходит в пространстве между конгломератами частиц  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и лишь незначительный – внутри этих конгломератов. Действительно, судя по начальным участкам кривых на рис. 3, которые в основном отражают кинетику процесса окисления, интенсивность данного процесса для механоактивированных порошков

лишь в 4–5 раз больше его интенсивности для исходного образца. Это соотношение показывает, во сколько раз средний размер конгломератов меньше среднего размера частиц исходного материала (соответственно, во сколько раз различаются удельные площади поверхности этих структурных элементов). Иными словами, в случае механоактивированных оксидов реакционной является поверхность конгломератов, а не отдельных частиц. Диффузия же в объем конгломератов осуществляется по твердой фазе.

Степень и кинетика насыщения механоактивированных порошков газом  $\text{CO}_2$  также выше по сравнению с исходным образцом (см. рис. 1 и 3), однако это превышение более значительно, нежели в 4–5 раз, и поэтому не может быть объяснено одним лишь размерным фактором. По-видимому, механоактивированные образцы проявляют повышенное химическое сродство к углекислому газу, что может быть связано с особым электронным строением данного материала, выявленным в настоящей работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами показано, что механохимическая обработка не изменяет диффузионные характеристики купрата иттрия/бария, но расширяет диапазон изменения кислородного параметра  $\delta$  порошков  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и увеличивает их химическую активность сверх того предела, который можно увязать с фактором уменьшения размера частиц. Обнаруженные особенности могут лечь в основу дальнейших исследований нового состояния  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , вызванного механоактивацией, с целью создания материала с уникальными свойствами.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования “Урал-М” при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-03-00317 и 10-03-00536) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК 16.552.11.7017).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Суздаев И. П. // Усп. химии. 2009. Т. 78, № 3. С. 266–301.
- 2 Бухтияров В. И., Слинко М. Г. // Усп. химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167–181.
- 3 Соколов В. И., Ермаков А. Е., Уймин М. А., Мысик А. А., Выходец В. Б., Куренных Т. Е., Гавико В. С., Щеголева Н. Н., Груздев Н. Б. // Журн. exper. и теор. физики. 2007. Т. 132, № 1. С. 77–80.
- 4 Sahu D. R., Roul B. K., Pramanik P., Huang J.-L. // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-organic and Nano-metal Chemistry. 2008. Vol. 38. P. 329–334.
- 5 Байков Ю. М., Шалкова Е. К., Ушакова Т. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1993. Т. 6, № 3. С. 449–482.
- 6 Rakitin A., Kobayashi M., Litvinchuk A. P. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55, No. 1. P. 89–92.
- 7 Нечитайлов А. А., Нечитайлов А. П., Красинькова М. В., Гурин В. Н. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5, № 6. С. 1106–1108.
- 8 Specht E. D., Sparks C. J., Dhere A. G., Brynstad J., Cavin O. B., Kroeger D. M., Oye H. A. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, No. 13. P. 7426–7434.
- 9 Фетисов А. В., Кожина Г. А., Фетисов В. Б., Пастухов Э. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 5. С. 561–570.
- 10 Грабой И. Э., Кауль А. Р., Метлин Ю. Г. // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. Химия твердого тела. 1989. Т. 6. С. 3–142.
- 11 Andersen N. H., Lebech B., Poulsen H. F. // Physica C. 1990. Vol. 172, No. 1–2. P. 31–42.
- 12 Нефедов В. И., Соколов А. Н. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 11. С. 2723–2739.
- 13 Myhra S., Riviere J. C., Stewart A. M., Healy P. C. // Z. Phys. B. 1988. Vol. 72, No. 4. P. 413–421.
- 14 Mukhopadhyay S. M., Wei C. // Physica C. 1998. Vol. 295, No. 3–4. P. 263–270.
- 15 Vasquez R. P., Jung C. U., Kim J. Y., Park M.-S., Kim H.-J., Lee S.-I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. Vol. 13, No. 35. P. 7977–7985.
- 16 Verweij H. // Ann. Phys. Fr. 1988. Vol. 13, No. 5. P. 349–364.
- 17 Akase Z., Tomokiyo Y., Tanaka Y., Watanabe M. // Physica C. 2000. Vol. 338. P. 137–143.
- 18 Gao F. M., Li D. C., Zhang S. Y. // J. Rare Earths. 2003. Vol. 21, No. 1. P. 60–63.
- 19 Шильштейн С. Ш., Иванов А. С. // Физика тв. тела. 1995. Т. 37, № 11. С. 3268–3275.