

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЯ

Паньков В.В., Воложин В.И.

Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины, 4

Наиболее перспективной для получения частиц многокомпонентных оксидов с диаметром 10-30 нм, с нашей точки зрения, является технология синтеза с применением аэрозольного распыления растворов. [1] Преимущество этого метода заключается в том, что исходные компоненты, находящиеся первоначально в гомогенном жидком растворе, переходят при термообработке в твердое состояние в ограниченном объеме капли аэрозоля, которая имеет размер от 2 до 5 мкм. Твердая фаза образуется за счет испарения растворителя, при этом в зависимости от интенсивности термообработки можно сразу добиться также частичного или полного образования конечного продукта. Важной особенностью метода аэрозольного распыления является незначительное время испарения растворителя. Процесс его удаления составляет 1-2 секунды. Данное обстоятельство способствует сохранению в твердой фазе степени гомогенности распределения исходных компонентов, близкой к той, которая была в жидком растворе, где распределение имеет место на атомарном уровне. Высокая скорость испарения растворителя из жидкой аэрозольной капли, а также ее малый диаметр предотвращает в определенной степени последующую сегрегацию или пространственное разделение разных исходных компонентов в твердой фазе. Процессы реакционной диффузии в этом случае при последующей термообработке будут облегчены и синтез можно проводить при пониженных температурах, что будет крайне важным для получения мелкодисперсного порошка.

Средний диаметр капель аэрозоля является функцией подаваемой ультразвуковой частоты. Экспериментальные кривые распределения капель по размерам для частот 1-3 МГц показывают довольно узкий диапазон размеров капель. Например, при 1 МГц 90% капель, образующих аэрозоль, имеют средний размер 4-6 мкм, в то время как 3 МГц 80% капель имеют размер, который изменяется в пределах 1-3 мкм. В качестве переносчика образовавшегося аэрозоля использовался воздух. Отличие этого метода от классического CVD метода состоит в том, что исходный продукт распыляется в жидкой фазе, а не в газовой.

Метод ультразвукового распыления растворов с последующим пиролизом был применен нами и для получения мелкодисперсных порошков состава  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . В качестве исходных компонентов были взяты нитраты иттрия, бария и меди в отношении, соответствующем стехиометрическому составу  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Указанные компоненты растворялись в воде до образования 0.03 М раствора. Температура, при которой проводился пиролиз, составляла 950<sup>0</sup>С. Разработанная нами установка позволяет создавать мелкие капли аэрозоля со средним диаметром 0,5 мкм. Прекурсор, полученный таким образом, состоял, как показал рентгенофазовый анализ, из карбоната бария и аморфных частиц других компонентов, размер которых не превышал 10 нм. Для получения желаемой фазы сверхпроводящего соединения после пиролиза проводилась дополнительная термообработка в диапазоне температур 750-950<sup>0</sup>С в течение 3-5 часов.

Получение прекурсора состава  $Y_2O_3 \cdot 4BaO \cdot 6CuO$  в условиях пиролиза аэрозоля создает благоприятную ситуацию для обеспечения высокой степени гомогенности смешения исходных компонентов. Достаточно быстрое удаление воды из очень мелких капель данного

аэрозоля, размер которых обеспечивает схема, предложенной нами установки, фиксирует однородное распределение исходных компонентов при переходе в твердую фазу. Такая ситуация устраняет, в основном, необходимость диффузионного преодоления достаточно больших пространственных барьеров между реагирующими компонентами, которые имеют место при использовании смеси порошкообразных  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ . Поэтому при следующей за пиролизом термообработке без кинетических затруднений образуются термодинамически стабильные промежуточные соединения. Это дает возможность исключить метастабильные фазы и установить истинный состав промежуточных веществ, характерный для того или иного температурного диапазона синтеза сверхпроводящего соединения. В работе был проведен обжиг полученного при  $950^{\circ}C$  прекурсора при различных температурах, образовавшиеся в этом случае равновесные промежуточные фазы и продукты реакции, идентифицировались методом рентгенографического анализа (табл.).

Таблица

Изменение состава фаз при обжиге прекурсора начального состава  $Y_2O_3 \cdot 4BaO \cdot 6CuO$ , полученного пиролизом аэрозоля.

Температура обжига прекурсора	$750^{\circ}C$	$800^{\circ}C$	$825^{\circ}C$	$850^{\circ}C$	$950^{\circ}C$
Состав фаз	$YBa_2Cu_3O_x$	$YBa_2Cu_3O_x$	-	-	-
	$BaCO_3$	-	$YBa_4Cu_3O_x$	$YBa_4Cu_3O_x$	$YBa_4Cu_3O_x$
	-	-	$Y_2BaCuO_5$	$Y_2BaCuO_5$	$Y_2BaCuO_5$
	$Y_2O_3$	-	$Y_2O_3$	-	-

Оказалось, что сверхпроводящая фаза состава  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  в условиях созданной таким образом высокой дисперсности, существует устойчиво лишь до температуры  $820^{\circ}C$ . Термодинамически устойчивыми фазами выше этой температуры являются  $YBa_4Cu_3O_x$  и  $Y_2BaCuO_5$ . Причем основной является фаза  $YBa_4Cu_3O_x$ , которую достаточно трудно синтезировать методом смешения оксидов и карбонатов в обычных условиях. Размер частиц фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ , синтезированной методом пиролиза аэрозолей, находится на уровне 25 нм.

Таким образом, рассматриваемые условия синтеза фазы  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  приводят к новым сведениям о температурном диапазоне её образования и термодинамической устойчивости. Существенным является также тот факт, что этот диапазон ( $750-820^{\circ}C$ ) лежит ниже температур образования наиболее легкоплавкой эвтектики системы  $Y-Ba-Cu-O$  ( $\approx 900^{\circ}C$ ). Поэтому рассматриваемый процесс образования  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  является твердофазным в отличие от схемы общепринятого механизма синтеза этого соединения с участием жидкой фазы. [2]

#### Литература

1. Abrutis, A. Teiserskis, G. Garcia, V. Kubilius Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique // Journal of Membrane Science. 2004. №240. P. 113-122.
2. V.V. Pankov, M. Pernet, V.N. Shambalev, N.A. Kalanda Superconductors prepared by the diffusion couples technique // Mater. Res. Bull. 1993. Vol.28. P. 9-17.