

特约专栏

# 生物矿化法制备平片状 YBCO 粉末及导体

索红莉, 张子立

(北京工业大学 国家教育部功能材料重点实验室, 北京 100124)

**摘要:**介绍了一种全新的制备 YBCO 超导粉末的方法, 通过加入右旋糖酐采用生物矿化的方法, 可以使制备的 YBCO 粉末晶粒均呈现出平片状, 其典型尺寸为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , TEM 显示这些平片状晶粒本身亦呈现层片状结构。同时在一定的区域内, 这些平片状 YBCO 晶粒会自发聚集形成具有相似生长方向的晶粒簇。在这些晶粒簇内部首次在 YBCO 内部发现存在有自发超导连接现象。超导连接区域平均包含 3~5 个平片状晶粒。由于这种 YBCO 粉末具有特殊的微观结构, 所以具有很好的超导性能, 其  $J_c$  值在 77 K 自场下达到了  $0.1\ \text{MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比同等条件下的商业 YBCO 粉末高出 10 倍以上。用这种具有特殊结构的 YBCO 粉末可以制备出可以实际承载超导传输电流的 YBCO 导体, 结果表明此方法有望成为一条全新且廉价又高效的制备 YBCO 导体的新路线。

**关键词:** YBCO 粉末; 生物矿化; 平片晶粒; 超导

**中图分类号:** R318.08      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2013)09-0533-08

## Synthesize YBCO Powder and Conductor by a Biomineral Method

SUO Hongli, ZHANG Zili

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** a novel technique-biomimetal method to synthesize strong anisotropic platelike crystallites of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  (YBCO) superconductor powders is presented. The typical size of obtained YBCO powder is  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ . All these grains self assemble to region with local orientation, it allows the intergranular supercurrent pass along average 3~5 grains. TEM shows that every platelike grain expresses hierarchical structure. Due to this particular structure, the intra-granular critical current density reaches  $0.1\ \text{MA} \cdot \text{cm}^{-2}$  at 77 K and self field, which is 10 times higher than that of the commercial YBCO powder. A YBCO conductor fabricated by platelike YBCO powders can really allow supercurrent flow. The present work provides an important and new route for fabricating YBCO conductors which has the potential applications to solve the limitation existed in that traditional thin film approaches.

**Key words:** YBCO powder; biomimetal method; platelike grain; superconductor

## 1 前言

第二代涂层超导体由于其高的临界转变温度以及高

的不可逆场, 在医学、军事、发电以及输电等领域有着广泛的应用。由于 YBCO 需要严格的双轴织构才能承载大的传输电流, 所以在制备 YBCO 带材的过程中, 普遍采取在韧性金属基带上沉积过渡层并外延生长出 YBCO 超导层。现阶段最成熟的第二代涂层超导带材的制备路线分别是 RABiTS<sup>[1]</sup> 和 IBAD<sup>[2]</sup>, 近些年上述两种路线的研究都得到了长足的发展<sup>[3]</sup>。然而如 YBCO 薄膜的临界电流密度随着膜厚的增加急剧下降等一些基础问题依然没有得到解决<sup>[4]</sup>。与此同时, 不论是 RABiTS 技术还是 IBAD 技术, 其制备涂层超导带材的成本都相当高, 而且制备工艺非常繁复<sup>[5-6]</sup>, 在大规模工业化制备的过程中, 其成本与原始预期还有相当的距

收稿日期: 2013-05-01

**基金项目:** 国家自然科学基金(51171002); 北京市自然科学基金(2132011); 高等学校博士学科点专项科研基金资助(20121103110012); 2013 年度北京市自然科学基金重点项目 B 类(KZ201310005003); 北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划项目(IDHT20130510); 中央财政支持地方高校建设专项资金; 211 计划专项资金

**第一作者及通信作者:** 索红莉, 女, 1968 年生, 工学博士, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.09.03

离<sup>[7]</sup>。以上问题严重地制约着 YBCO 带材的实际应用。如果可以直接制备出类似 Bi 系带材<sup>[8]</sup>那样的平片状具有自发织构的 YBCO 粉末,就可通过比较简单的工艺直接获得 YBCO 导体从而降低其成本。早在 1987 年已经有人提出与此路线相似的思路,但是如何制备类似 Bi 系超导体那样的平片状自发织构的 YBCO 粉末则一直是无法攻克的难题<sup>[9]</sup>。

通过我们的研究发现,可以通过生物矿化法来解决这一问题。生物矿化是指在生物体内形成矿物质(生物矿物)的过程,是生物在特定部位和一定物理化学条件下,在生物体有机物质的控制或影响下,将溶液中的离子转变成为固相矿物,具有特殊的多级结构和特殊的组装方式,引导着无机矿物定向结晶并使复合物变得坚韧的过程。根据受生命物质的制约程度,生物矿化的作用类型可分为生物诱导矿化作用和生物控制矿化作用两种<sup>[10]</sup>。在生物矿化法研究方面,国外一些学者近年的成果引人注目,他们是这一领域的重要开拓者<sup>[11-12]</sup>。在用生物矿化法制备 YBCO 超导材料的过程中,通过研究发现:可以通过使用不同的高分子有机物以及改变热处理过程来改变 YBCO 的微观结构,制备诸如纳米线<sup>[13]</sup>、纳米点<sup>[14]</sup>、海绵状<sup>[15]</sup>等不同微观结构的 YBCO 超导粉末。同时英国的研究小组还尝试用一种深海鱼的骨骼作为框架直接制备出网格状的 YBCO 材料<sup>[16]</sup>,这一尝试表明了生物矿化法有潜力直接制备出具有复杂结构的超导材料。通过本小组最近的研究发现<sup>[17-18]</sup>,在生物矿化法制备 YBCO 的过程中加入一定量的 NaCl,可以使 YBCO 粉末的晶粒部分转变为平片状,使其微观结构与 Bi 系超导材料类似。这就为我们揭示了一条全新的制备 YBCO 超导导体的路线,其工艺流程分为以下 3 步:①用生物矿化法制备 YBCO 粉末,要求粉末以 Y123 相为主相,且内部所有 YBCO 晶粒均呈现平片状;②将每个平片状晶粒完整的单独分离开来,并将这些平片状晶粒均匀的平铺在选取的基带模板(不要求取向)之上;③通过退火使这些平片状晶粒再次连接起来,从而在不同的晶粒间构成超导电流通路,其如示意图 1 所示。

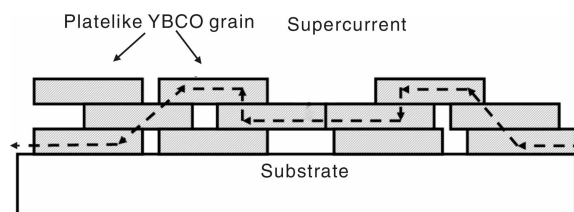


图 1 用生物矿化法制备的 YBCO 粉末制造导体设想的示意图  
Fig. 1 Sketch map of the model of the YBCO film fabricated by the biomineral YBCO powders

用生物矿化法制备平片状 YBCO 粉末从而制备 YBCO 导体的工艺流程与传统的 YBCO 薄膜制备方法完全不同。无论是物理法如 PLD 和磁控溅射还是化学法如 MOD、MOCVD、凝胶溶胶等,所有传统的制备 YBCO 薄膜的方法均是在基带上生长出具有面内和面外取向的 YBCO 薄膜。本研究课题的设想是首先直接合成具有 c 轴取向的 YBCO 粉末,再将这些 YBCO 粉末分散并重新放置于基带上。相比于传统的薄膜制备工艺,用生物矿化法制备的平片状 YBCO 粉末制备 YBCO 导体的方法有以下显著的好处。

第一,本方法对过渡层要求极低,可以有效地降低成本。无论是 RABiTS 技术还是 IBAD 技术,用做沉积 YBCO 的基带上均需要至少二层过渡层(甚至更多),这些过渡层的主要目的是阻止元素扩散和外延生长织构。为了能够更好的外延生长出具有双轴织构的 YBCO 薄膜,特别需要过渡层具备较好的织构以及很好的表面光洁度。这就需要投入大量的精力在过渡层的研究上。而采用上述设计的思路(用生物矿化法制备的粉末制备 YBCO 薄膜导体),由于 YBCO 粉末均呈现平片状,其本身已经具备了 c 取向,仅仅是将每一个具有 c 取向的平片状晶粒平铺在基带之上,所以不需要过渡层具备织构。同时,由于每个平片状晶粒的最小尺寸也在  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ,所以对过渡层表面粗糙度也没有过多的要求。因此在用生物矿化法制备的粉末制备 YBCO 薄膜导体的过程中,过渡层仅仅起到阻隔元素扩散的作用,而不需要传统的多层结构过渡层,只需要可以足够阻挡元素扩散的过渡层即可。

第二,采用上述设计的思路可以简单的制备厚膜。YBCO 可以承载的超导传输电流是与膜厚成正比的,但是由于传统的制备 YBCO 薄膜的工艺都是采取外延生长,所以在制备厚膜的过程中会发生织构减弱的问题,从而降低 YBCO 薄膜的实际传输性能。而在用生物矿化法制备的粉末制备 YBCO 薄膜导体的过程中,由于薄膜的制备仅仅是简单的将一个个 c 取向的平片状晶粒平铺于基带之上,所以不存在随着膜厚的增加而出现织构减弱或者开裂的现象,可以制备具有相当厚度的 YBCO 薄膜。

在本文中我们详细介绍了用生物矿化法制备平片状 YBCO 粉末的性能,生物矿化法的反应机理以及用这种平片状粉末制备 YBCO 导体的尝试。

## 2 实验方法

本试验中采用生物矿化的方法制备 YBCO 粉末,首先选取  $1.915\text{ g}$  的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $2.613\text{ g}$  的 Ba

(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 以及 3.489 g 的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2.5H<sub>2</sub>O 溶解到 100 ml 去离子水中,充分搅拌后获得阳离子浓度为 0.3 mol/L 的前驱溶液,随后选取中分子右旋糖酐(分子量约为 70 000)作为生物矿化中的有机物框架。取 2.5 ml 前驱溶液与 7.5 g 右旋糖酐在坩埚内进行充分混合后会得到天蓝色的粘稠状混合物。将混合物于室温中静置 24 h,混合物会逐渐变硬。在静置结束之后,向变硬的混合物表面均匀的撒上 0.025 g 的 NaCl 粉末,随后将盛有混合物的坩埚放入箱式炉中进行烧结退火,并得到黑色的粉末。烧结退火温度为 920 °C,保温时间为 2 h,升温速率为 10 °C/min,降温速率为 2 °C/min。随后再将粉末进行补氧退火,以获得良好的超导性能。补氧退火工艺参数为:以 10 °C/min 的速率升温到 950 °C,保温 24 h,之后随炉冷却到 500 °C 再保温 72 h,最后随炉冷却到室温。

用 JEOL JSM-5800 型扫描电子显微镜对 YBCO 粉末的微观形貌进行研究。采用 Cryogenic 公司的 VSM 对 YBCO 粉末的超导转变和磁滞回线进行测量,磁滞回线的磁场范围为 0 T 到 5 T。采用 Bean 模型对样品的  $J_c$  值进行测量。在计算  $J_c$  值时,我们选取了如下的公式<sup>[19]</sup>:

$$J_c = 3 \times \frac{20\Delta M}{w(1 - \frac{w}{3l})}$$

式中  $\Delta M$  的单位为 A · m<sup>-1</sup>;  $w$  和  $l$  是样品的尺寸,单位为 m。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 生物矿化法制备的 YBCO 粉末性质分析

图 2 是用生物矿化方法制备的 YBCO 粉末的 X 射线衍射图。从图 2 中可以看出,补氧退火前后粉末中均以多晶态的 Y123 相为主相,所有峰位均与标准的 PDF 卡片相对应。这表明生物矿化方法可以有效地制备高纯度的 YBCO 粉末。

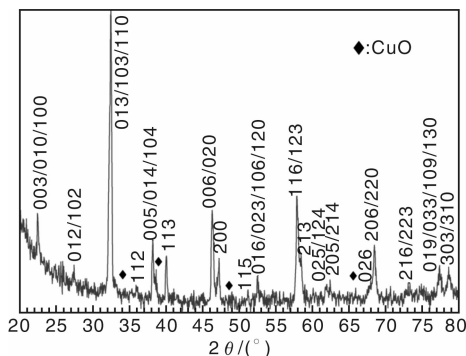


图 2 用生物矿化方法制备的 YBCO 粉末 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD pattern of YBCO powder synthesized by biomimetic method

图 3 是用生物矿化方法制备的 YBCO 粉末的扫描电镜形貌图。从图 3 中可以看出,与常见的商业 YBCO 粉末的微观形貌完全不同的是,生物矿化方法制备的 YBCO 粉末中所有晶粒都呈现出平片状,且这些平片状 YBCO 晶粒在局部区域中会构成晶粒簇,这些晶粒簇内部的晶粒均具有相似的生长结构并且彼此紧密地结合在一起,如图 3a 所示。每个平片晶粒的典型尺寸大约为 5 μm × 5 μm × 1 μm,如图 3b 所示。图 3c 是平片状 YBCO 晶粒横截面的透射电镜照片。从图中可以看出,沿着垂直厚度的方向,平片状 YBCO 晶粒明显的有分层现象,而在每一层内我们可以发现很多长条状的纳米级颗粒,我们认为这些颗粒有可能是 YBCO 的晶胞。

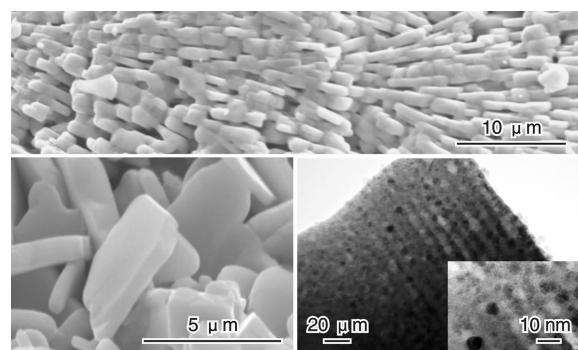


图 3 用生物矿化方法制备的 YBCO 粉末的微观结构

Fig. 3 Microstructures of YBCO powders synthesized by biomimetic method

图 4a 是用生物矿化方法制备的 YBCO 粉末的转变温度与交流磁化率的曲线。从图中可以看出生物矿化法制备的 YBCO 粉末有很好的超导转变,  $T_{c \text{ onset}}$  值为 90 K。图 4b 是用生物矿化方法制备的 YBCO 粉末的临界电流密度与外加磁场的关系曲线。从图中可以看出,生物矿化法制备的样品在 77 K, 1 T 下其  $J_c$  值是同等条件下商业粉末 (Aldrich) 的 70 倍,且高于用熔融织构法制备的 YBCO 块材。

在计算生物矿化法制备的 YBCO 粉末的临界电流密度值的时,我们选取了  $J_c = 20\Delta M/d$  作为临界电流密度的计算公式,其中  $d$  值是我们选取的平片状 YBCO 晶粒的平均厚度,但这一选取是基于超导电流环仅存在于平片状 YBCO 晶粒内部,而晶粒间不存在超导连接这一假设之上的。但是如果平片状 YBCO 晶粒间存在超导连接,其真实的  $d$  值应该是存在超导连接的几个晶粒厚度之和, $d$  值选取的不同会导致计算得到的  $J_c$  值有很大差异。为了判断采用生物矿化法制备的 YBCO 粉末中是否存在超导连接性,我们对 YBCO 粉末进行了一定程度的研磨使得平片状晶粒完全分离开,测量研磨前后粉末的磁滞回线,并都选取平片状 YBCO 晶粒的平均厚度作为

$d$  值进行计算。如果通过计算得到研磨后样品的  $J_c$  值发生了下降, 则代表样品内部存在超导连接, 而且研磨前后  $J_c$  值的比值代表了超导连接区域平均包含的晶粒数量, 且研磨后的  $J_c$  值为粉末的真实值。

如图 4b 所示, 研磨后粉末的临界电流密度值发生了明显的下降, 这表明了生物矿化法制备的 YBCO 粉末内部具有自发的超导连接, 这是在国际上首次报道所制备的 YBCO 粉末具有自发超导连接。粉末的真实  $J_c$  值依然高于熔融织构法制备的 YBCO 块材, 并且是商业 YBCO 粉末的 20 倍。根据上述计算, 超导连接区域平均包含有 3~5 个平片状晶粒。

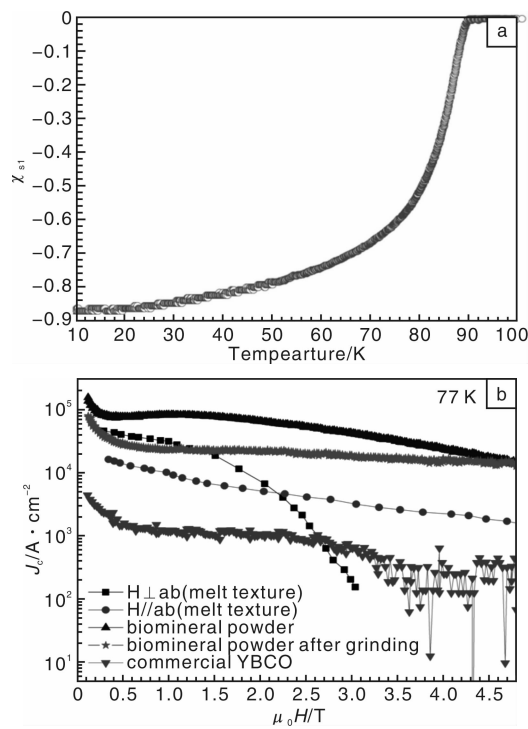


图 4 用生物矿化方法制备 YBCO 粉末的超导性能: (a) 温度与交流磁化率的曲线, (b) 临界电流密度与外加磁场的曲线

Fig. 4 Superconducting properties of YBCO powders synthesized by biomineral method: (a) the temperature dependence of dc susceptibility and (b) field dependence of  $J_c$ .

3.2 生物矿化法制备的 YBCO 粉末的反应机理

通过研究掺杂物和有机物框架的用量以及结构对生物矿化法制备 YBCO 粉末微观结构的影响, 我们得知, 作为掺杂物的 NaCl 是产生大量平片状 YBCO 晶粒的关键因素, 而作为有机物框架的右旋糖酐是使平片状 YBCO 晶粒构成具有相似的生长方向的晶粒簇的关键因素。为了进一步确定 NaCl 在生物矿化法中导致平片状 YBCO 结构的机理, 我们对 NaCl 和 YBCO 以及前驱粉末的反应进行了热分析。图 5 是不同粉末在空气中的 DSC

曲线, 升温速率为 10 °C/min。其中 4 条曲线分别为: 前驱粉末( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$  和  $Cu(NO)_2 \cdot 2.5H_2O$ )与 NaCl 的混合物、前驱粉末、商业 YBCO 粉末与 NaCl 的混合物以及 NaCl 粉末, 表 1 是不同粉末的差热分析曲线中各个吸收峰的内容列表。

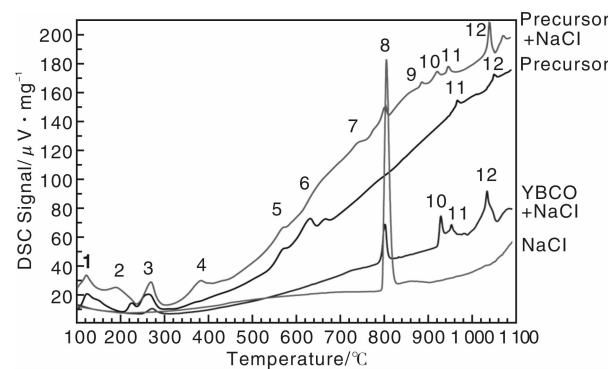


图 5 不同粉末的差示扫描量热曲线  
Fig. 5 The DSC curves of different powders

表 1 不同粉末差热分析曲线中吸收峰的内容

Table 1 The content of the peak in the DTA curves of different powders

Peak	Temperature/°C	Content
1	129	Water evaporation and decomposition of $Cu(NO_3)_2$
2	193	Decomposition of $Cu(NO_3)_2$ and $Y(NO_3)_3$
3	268	Decomposition of $Cu(NO_3)_2$ and $Y(NO_3)_3$
4	380	Decomposition of $Y(NO_3)_3$
5	567	Decomposition of $Ba(NO_3)_2$
6	630	Decomposition of $Ba(NO_3)_2$
7	732	Decomposition of $Ba(NO_3)_2$
8	802	Melt of NaCl
9	882	Precursor particles dissolved into NaCl
10	928	YBCO dissolved into NaCl
11	951	Melt of YBCO
12	1 040	Decomposition of YBCO

从图 5 中可以看出, 前驱粉末与 NaCl 的混合物以及前驱粉末这两条曲线上在 800 °C 之前有许多的吸热峰, 即 1 到 7 号峰, 对比  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$  和  $Cu(NO)_2 \cdot 2.5H_2O$  各自的 DSC 曲线, 我们认定这些峰是前驱粉末分解所对应的吸热峰, 具体峰位信息如表 1 所示。在 800 °C 时, 所有含 NaCl 的曲线中均有一个明显的吸热峰, 即 8 号峰, 这是 NaCl 的熔融峰。当温度上升到 880 °C 时, 在前驱粉末与 NaCl 的混合物的曲线中出现了吸热峰即 9 号峰, 而前驱粉末以及商业 YBCO 与 NaCl 混合物的曲线在同样位置均没有出现类

似的峰。这表明在 880 °C 的这个反应仅仅发生于前驱粉末与 NaCl 之间,而 YBCO 并没有参与这个反应。根据前面的分析我们得知,在 800 °C 时  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$  和  $Cu(NO)_2 \cdot 2.5H_2O$  已经完全分解为  $Y_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $CuO$  以及  $Ba_2Cu_2O_5$  等,而我们认为在 880 °C 时这些分解后的前驱粉末溶解在了熔融状态的 NaCl 当中。在温度达到 930 °C 左右时,在前驱粉末与 NaCl 的混合物以及商业 YBCO 与 NaCl 混合物这两条曲线中分别出现了一个吸热峰即 10 号峰,这表明这一反应发生在 YBCO 与 NaCl 之间。我们认为 YBCO 在 930 °C 时也溶解在了熔融 NaCl 当中。随着温度进一步升高到 950 °C 和 1 050 °C 时,在除了 NaCl 以外的曲线中均出现了吸热峰即 11 和 12 号峰,这两个峰分别是 YBCO 的熔融峰和分解峰。从图中可以看出,想比于纯前驱粉末曲线中的 YBCO 熔融峰和分解峰,在有 NaCl 存在的两条曲线中对应的峰位均向低温度发生了偏移。这表明 NaCl 的存在可以降低 YBCO 的熔点和分解温度,这也与文献的报道相符合。根据以上的分析我们可以判断,在 880 °C 时分解后的前驱粉末溶解在了熔融状态的 NaCl 当中是产生平片状 YBCO 晶粒的关键所在,溶解在 NaCl 当中的前驱粉末可以从液相中缓慢的析出成长。

根据以上结论,我们对 YBCO 平片状晶粒产生的反应机理进行了研究,图 6 是生物矿化法制备 YBCO 粉末一种可能的反应模型在无掺杂的通过生物矿化法制备 YBCO 粉末的过程中,首先是将由  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$  和  $Cu(NO)_2 \cdot 2.5H_2O$  溶解而成的前驱溶液与右旋糖酐按一定比例互相混合,如图 6 的步骤 A 所示。在混合的过程中,前驱溶液会慢慢被锁在由右旋糖酐分子链构成的分子笼当中,形成 the ‘egg-box’ model<sup>[20]</sup>,如图 6 的步骤 B1 所示。在随后的静置过程中,一方面前驱溶液会全部的被锁在分子笼中,从而使混合物失去流动性,所以混合物会逐渐变硬。另一方面,在静置的过程中,我们推测发生了生物矿化的现象,也就是前驱溶液中的阳离子如  $Y^{3+}$ 、 $Ba^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  会以右旋糖酐的分子链为基础发生自发的沉积和结晶。我们认为在这个过程中,在分子笼中生成了非常细小的纳米级别的平片状 YBCO 种子,如图 6 的步骤 C1 所示。在随后的烧结退火过程中,当温度上升到 400 °C 以上,混合物中的右旋糖酐完全分解,分子笼的结构也就完全解体了。而此时前驱溶液中的水分完全蒸发变成一个很小的前驱粉末颗粒,虽然分子笼结构解体了,但是这些颗粒依然保持着分子笼存在时的位置,如图 6 的步骤 D1 所示。在升温过程中,前驱溶液中的  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$  和  $Cu(NO)_2 \cdot 2.5H_2O$  不断发生分解,而到

800 °C 时,所有分解已经完成了。随着温度升高到 920 °C 保温并冷却的过程中,前驱粉末颗粒发生反应生成了 Y123 相。随后,依然处在每个分子笼位置上的 YBCO 颗粒与相邻的颗粒发生了连接,如图 6 步骤中的 E1 所示。

由于 YBCO 颗粒的生成是发生在每个分子笼内部的,而每个分子笼内部都有一些在静置过程中产生的非常细小的纳米级别的平片状 YBCO 种子,所以分析认为这种 Y123 相的生成是以这些非常细小的平片状晶粒为种子的,所以这些 YBCO 颗粒也在一定程度上呈现平片状,但是由于每个分子笼很小,内部包含的前驱粉末量很小,所以每个平片状 YBCO 晶粒都很小。而在连接的过程中,由于这种连接仅仅发生相邻的在依然处在每个分子笼位置上的 YBCO 颗粒之间,所以所有颗粒连接后依然保持着右旋糖酐分子笼的形状,也就构成了多孔状结构。由于以上两个原因,所以在无掺杂的通过生物矿化法制备的 YBCO 粉末中,YBCO 主要呈现多孔状结构,而在多孔状结构的孔壁上有大量非常小的平片状 YBCO 晶粒存在,如图 6 中的 SEM (A) 所示。

而在 NaCl 掺杂的通过生物矿化法制备 YBCO 粉末的过程中,开始的步骤与未掺杂的过程一致。前驱溶液与右旋糖酐混合并静置后,前驱溶液被锁在右旋糖酐的分子笼当中,并发生了生物矿化反应,生成了部分非常细小的平片状 YBCO 种子。由于 NaCl 的添加是在混合物变硬之后,所以 NaCl 粉末不会进入到分子笼当中,而是存在于分子笼外,如图 6 的步骤 B2 所示。在随后的烧结退火中,当温度达到 400 °C 以上后,右旋糖酐完全分解,此时 NaCl 颗粒开始与前驱粉末有了直接的接触,如图 6 的步骤 C2 所示。当温度上升到 800 °C 以后,作为掺杂物的 NaCl 发生融化,如图 6 的步骤 D2 和图 5 中 8 号峰所示。当温度升到 880 °C 的时候,完全分解后的前驱粉末即  $Y_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $CuO$  以及  $Ba_2Cu_2O_5$  溶解在了熔融状态的 NaCl 当中。但是根据前面的分析我们可以得知,YBCO 溶解在 NaCl 当中的温度是 930 °C,所以在这一温度下虽然前驱粉末溶解在了 NaCl 中,但是在静置过程中产生的细小的平片状 YBCO 种子并没有发生溶解,如图 6 的步骤 E2 所示。在随后升温到 920 °C 保温并冷却的过程中,溶解在 NaCl 中的前驱粉末会逐渐反应形成 Y123 相。由于系统中存在大量的平片状 YBCO 种子,所以新生成的 YBCO 会以这些平片状的种子为基础结晶长大。由于长时间的保温和缓慢的冷却,所以平片状 YBCO 晶粒有足够的时间长大,而且在一个区域内平片状晶粒会有着相似的生长方向并紧密的结合起来形成晶粒簇,如图 6 的步骤 F2 和 SEM (B) 所示。

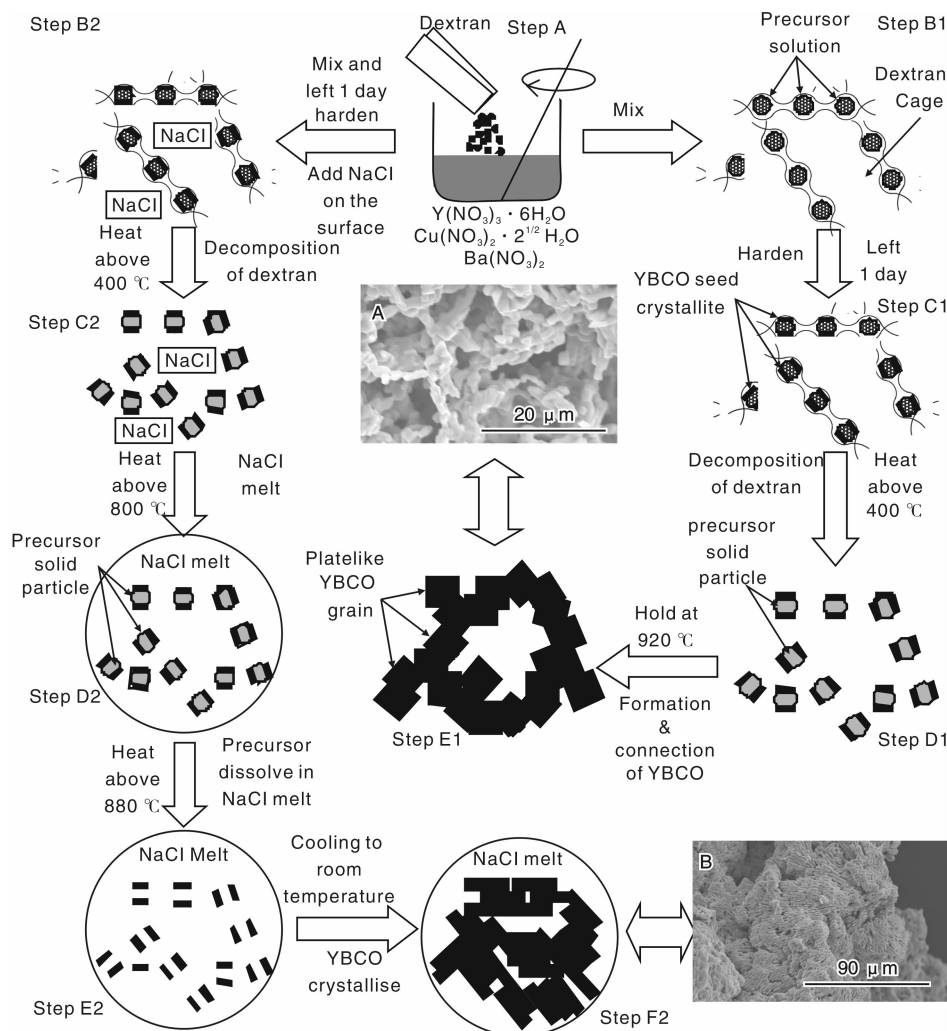


图 6 生物矿化法制备 YBCO 粉的末反应模型示意图

Fig. 6 Sketch map of the model of synthesize YBCO powder using biomineral method

当烧结温度达到 930 °C 以上的时候,在这一温度下 YBCO 也会溶解在 NaCl 中。所以如果在生物矿化制备 YBCO 粉末的过程中,烧结温度升高到这一温度再进行冷却,平片状 YBCO 种子也会溶解在 NaCl 中,虽然 YBCO 从熔融状态中析出也会形成平片状,但是由于失去了 YBCO 种子的诱导,平片状 YBCO 晶粒不会形成具有相似生长方向的晶粒簇。

综上,在 NaCl 掺杂的通过生物矿化法制备 YBCO 粉末的过程中,右旋糖酐和 NaCl 是生成大量具有相似生长结构的平片状 YBCO 晶粒的两个关键因素。右旋糖酐在开始生物矿化过程中促使生成了非常细小的平片状 YBCO 种子,这些平片状种子在后来 YBCO 形成结晶过程中起到了晶核的作用,使 YBCO 的结晶生长方向得以确定,最终导致一个区域内的平片状 YBCO 晶粒具有相似的生长结构。而在生物矿化法制备 YBCO 的过程中,其 NaCl 的作用主要是溶解了解析后的前驱粉末,为平

片状 YBCO 晶粒的结晶和缓慢长大提供了液相环境。

### 3.3 用生物矿化法获得的 YBCO 粉末制备 YBCO 导体的尝试

根据以上设想,我们用生物矿化法制备的平片状 YBCO 粉末进行了制备 YBCO 导体的尝试。选取之前所述工艺制备一定量的具有平片状晶粒结构的 YBCO 粉末,将得到的 YBCO 粉末放在玛瑙研钵中,用适当的力度进行研磨,从而将粉末内平片状晶粒分散开。随后将分散好的粉末均匀的撒在 STO 单晶基板表面,并且选择性的加入 Ag 粉帮助连接。最后将 STO 基板放入管式炉中并在氧气气氛下进行退火从而得到 YBCO 导体。

图 7a 是通过上述路线制备的 YBCO 导体的表面形貌图,其中大部分区域已经紧密地结合在了一起,同时还有一些空隙存在。而进一步放大观察导体表面紧密连接在一起的部分可以发现,这些部分确实是由一个个平片状晶粒连接而成,这代表我们的最初设想确实得到了

体现。图 7b 是所制备的 YBCO 导体的截面微观结构,从图中看我们可以看出导体的厚度为  $300\ \mu\text{m}$  左右,这个厚度较比 PLD 等工艺制备的薄膜厚度要大的多,这也证实了前述中实验的一设想可以较简单制备出有一定厚度导体的优点。

图 8 是用四引线法测量的 YBCO 导体的超导性能。从图 8a 中可以看出,我们制备的 YBCO 导体有较好超

导转变,其  $T_{c\text{ onset}}$  值为  $92\ \text{K}$ ,而零电阻时为  $87\ \text{K}$ 。而图 8b 是在  $77\ \text{K}$  和  $65\ \text{K}$  下,用四引线法测得的该导体中实际承载的超导传输电流。在  $65\ \text{K}$  下,超导传输电流值 ( $I_c$ ) 为  $20\ \text{mA}$ ,而  $77\ \text{K}$  下为  $1.7\ \text{mA}$ 。这一结果表明,我们确实可以通过生物矿化方法制备出具有平片状 YBCO 晶粒的粉末,再通过分散再连接的手段制备出可以承载传输电流的 YBCO 导体。

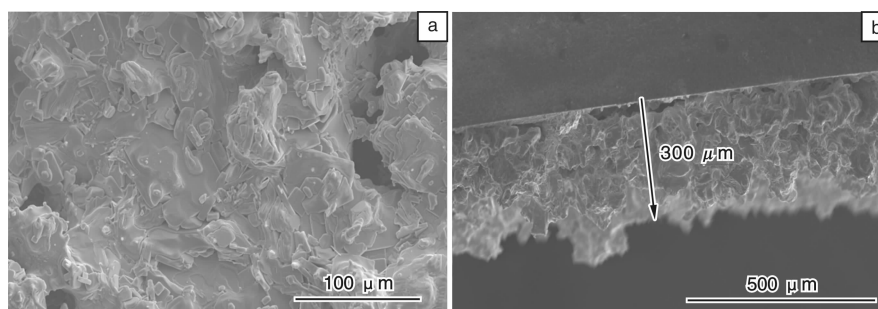


图 7 YBCO 导体的扫描电镜照片: (a) 表面形貌, (b) 断口形貌

Fig. 7 SEM images of YBCO conductor: (a) surface and (b) cross section

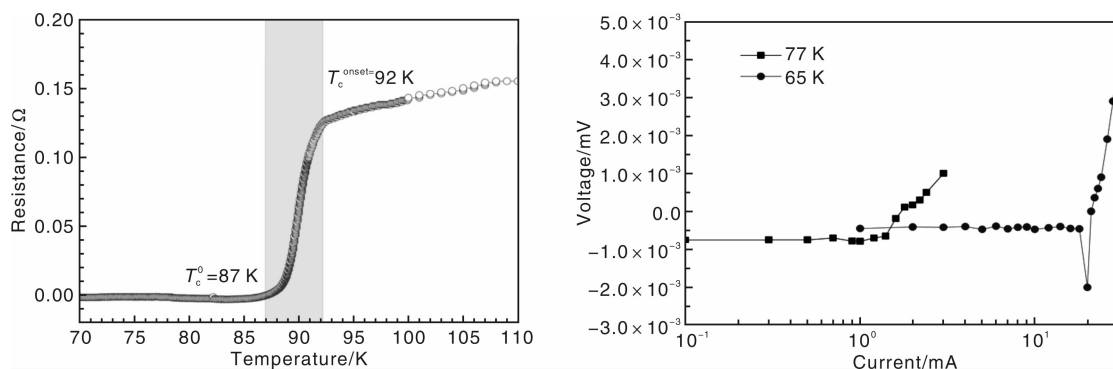


图 8 YBCO 导体的超导性能: (a) 导体的转变温度与电阻的曲线, (b) 不同温度下的 YBCO 导体的  $I$ - $V$  曲线

Fig. 8 Superconducting properties of YBCO conductor: (a) the temperature dependence of resistance of YBCO conductor and (b)  $I$ - $V$  curve of YBCO conductor at different temperatures

## 4 结 论

(1) 采用生物矿化法这一全新的路线合成了具有高的相纯度且所有晶粒都呈现平片状的 YBCO 超导粉末,通过 TEM 照片可以发现,这些平片状晶粒本身亦呈现出片层状结构。这些平片状晶粒会在局部区域内聚集成有相似生长方向的晶粒簇,且这些晶粒簇内部存在自发的超导连接。

(2) 这种 YBCO 粉末具有特殊的微观结构,所以具有很好的超导性能,其  $J_c$  值在  $77\ \text{K}$  自场下达到了  $0.1\ \text{MA} \cdot \text{cm}^2$ ,比同等条件下的商业 YBCO 粉末高出 10 倍以上,而且随着磁场的增加这种粉末的  $J_c$  值下降的非常缓慢,在  $1.5\ \text{T}$  以上其  $J_c$  值就超过了用熔融织构法制备的 YBCO 块材。

(3) 通过研究发现作为掺杂物的 NaCl 是产生大量平片状 YBCO 晶粒的主要因素,而作为有机物框架的右旋糖酐是使平片状 YBCO 晶粒构成具有相似的生长方向的晶粒簇的关键因素。

(4) 采用所获得的平片状 YBCO 粉末制备了厚度为  $300\ \mu\text{m}$  可以实际承载超导传输电流的 YBCO 导体,从而揭示了一条全新且廉价而高效的制备 YBCO 导体的新路线。

## 参考文献 References

- [1] Yamada Y, Watanabe T, Muroga T, *et al.* Rapid Production of Buffered Substrates and Long Length Coated Conductor Development Using IBAD, PLD Methods and “Self-Epitaxial” Ceria Buffer[J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2005, 15(2): 2 600 – 2 604.

- [2] Norton D P, Goyal A, Budai J D, *et al.* Epitaxial YBCO on Bi-axially Textured Nickel (001): An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density [J]. *Science*, 1996, 274: 755–757.
- [3] Obradors X, Puig T, Pomar A, *et al.* Progress towards All-Chemical Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Coated Conductors [J]. *Super Sci Technol*, 2006, 19: S13.
- [4] Wimbush S C, Li M, Vickers M E, *et al.* Interfacial Strain-Induced Oxygen Disorder as the Cause of Enhanced Critical Current Density in Superconducting Thin Films [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 835–841.
- [5] Izumi T, Shiohara Y. R&D of Coated Conductors for Applications in Japan [J]. *Physica C*, 2010, 470(20): 967–970.
- [6] Rupich M W, Li X, Sathyamurthy S, *et al.* Advanced Development of TFA-MOD Coated Conductors [J]. *Physica C*, 2011, 471(21–22): 919–923.
- [7] Lehner T, *Development of 2G HTS Wire for Demanding Electric Power Applications* [R]. Enernat-New Materials for Energy, 2011.
- [8] Pastor J Y, Poza P, Lorca J. Mechanical Properties of Textured  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  High-Temperature Superconductors [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(11): 3 139.
- [9] Yan M F. *Ceramic Superconductors II* [M]. Westerville; American Ceramic Society, 1988: 169–176.
- [10] Mann S. *Biomimetalization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry* [M]. New York: Oxford University Press, 2001.
- [11] Mann S. *Biomimetic Material Chemistr* [M]. Weinheim: VCH Publishers, 1996.
- [12] Mann S, Heywood B R, Rajam S. Controlled Crystallization of  $\text{CaCo}_3$  Under Stearic Acid Monolayers [J]. *Nature*, 1988, 322: 692–697.
- [13] Hall S R. Biomimetic Synthesis of High- $T_c$ , Type-II Superconductor Nanowires [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 487–490.
- [14] Schnepf Z A C, Wimbush S C, Mann S, *et al.* Structural Evolution of Superconductor Nanowires in Biopolymer Gels [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 1 782–1 786.
- [15] Walsh D, Wimbush S C, Hall S R. Use of the Polysaccharide Dextran as a Morphological Directing Agent in the Synthesis of High- $T_c$  Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$  Sponges with Improved Critical Current Densities [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 647–649.
- [16] Culverwell E, Wimbush S C, Hall S R. Biotemplated Synthesis of an Ordered Macroporous Superconductor with High Critical Current Density Using a Cuttlebone Template [J]. *Chem Commun*, 2008, 9: 1 055–1 057.
- [17] Zhang Z, Wimbush S C, Kursumovic A, *et al.* Biopolymer Mediated Synthesis of Plate-Like YBCO With Enhanced Intragranular Critical Current and Grain Connectivity for Next Generation Superconducting Coated Conductors [J]. *Crytengcomm*, 2012, 14: 5 765–5 770.
- [18] Zhang Z, Wimbush S C, Kursumovic A, *et al.* Detailed Study of the Process of Biomimetic Formation of YBCO Platelets from Nitrate Salts in the Presence of the Bio-Polymer Dextran and a Molten NaCl Flux [J]. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 5 635–5 642.
- [19] Peterson R L. Magnetization of Anisotropic Superconducting Grains [J]. *J Appl Phys*, 1990, 67: 6 930–6 933.
- [20] Grant G T, Morris E R, Rees D A, *et al.* Biological Interactions between Polysaccharides and Divalent Cations: the Egg-Box Model [J]. *FEBS Lett*, 1973, 32(1): 195–198.

## 中科院福建物质结构研究所光致形变晶体材料研究取得进展

能量输入诱导做功是一个广泛研究的重要科学问题。面对日益严重的环境污染,如何有效利用可再生能源来实现能量到功的转化激发了科学家对新兴能量转换材料研究的兴趣。光诱导形变材料由于具有远程、快速以及空间可探测的特点,能有效地将光能转化为机械能,从而在光做功领域具有重要的潜在应用。目前为止,虽有为数不多的具有这类形变的晶体材料被报道,但是它们的形变尺寸还都停留在纳米以及微米级别,这样小的晶体尺寸极大地限制了其实际应用。

中科院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室张杰研究员领导的课题组在国家自然科学基金项目的支持下,巧妙借助 cation-PI 相互作用,实现了对晶态吡啶鎓盐衍生物结构堆积的有效控制。通过引入具有光活性的烯烃双键基团,利用其[2+2]环加成作用实现了晶体在光照下显著的可控形变,同时这一过程伴随着从无到有的可视荧光转变。值得注意的是,这是目前报道的尺寸最大的具有光机械效应的单晶,其尺寸已经达到厘米级。该研究成果被德国《应用化学》(Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 6 653–6 657)接受发表,这一重要发现为今后设计开发具有实际应用价值的宏观光机械效应晶体材料奠定了坚实基础。

最近该课题组围绕具有光电化学活性的吡啶鎓基多功能分子组装体的设计合成及性能开展了系统的研究工作,实现了多类功能分子组装体的构筑及其性能的调控,相关结果发表在 Chem Commun, 2013, 49: 1 624; J Mater Chem C, 2013, 1: 744; Chem Commun, 2012, 48: 10 422; Chem Eur J, 2012, 18: 1 924; J Mater Chem, 2012, 22: 12 212 上,进一步研究正在开展中。

(来源:中国科学院)