

# องค์ประกอบทางเคมีและขนาดอนุภาคของผงตัวนำยิ่งยวด $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) และ $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Sm123) จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

## Composition and Particle Size of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) and $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Sm123) Powders from Solid State Reaction

น.ส.อัญพัชร จันทร์สุริยา

อ.ดร.อรทัย จงประทีป

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 0-2549-3429, 0-2549-3420 โทรสาร 0-2549-3422 Email: [fengotj@ku.ac.th](mailto:fengotj@ku.ac.th)

### บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและขนาดอนุภาคของผงตัวนำยิ่งยวด โดยศึกษาผงตัวนำยิ่งยวด  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  และ  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) แล้วนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) วิเคราะห์ปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่างๆด้วยเครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (DTA) และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM)

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีพบว่าผงตัวนำยิ่งยวดทั้งสองมีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสม คือ มี  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y123)  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Sm123)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) และ  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$  (Sm211) เป็นองค์ประกอบ แต่ยังมีสารเจือปนซึ่งได้แก่  $\text{BaCO}_3$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  และ  $\text{BaCuO}_2$  อยู่ในองค์ประกอบด้วย เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของผงตัวนำยิ่งยวดที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้งหลังการสังเคราะห์ พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน ผลของการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ถูกยืนยันโดยผลจากการวิเคราะห์เชิงความร้อน พบว่าสารประกอบ  $\text{BaCO}_3$  เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส ( $^{\circ}\text{C}$ ) จึงยังคงพบ  $\text{BaCO}_3$  เจือปนต่างๆอยู่ในองค์ประกอบ แม้ว่าผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900  $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมงแล้วก็ตาม และเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของผงตัวนำยิ่งยวด ที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้ง พบว่าอนุภาคมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ และเกาะกันเป็นกลุ่ม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ใกล้เคียงกัน โดยผงตัวนำยิ่งยวด  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ที่ผ่านการเผา 1 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 4.28  $\mu\text{m}$  เมื่อผ่านการเผา 2 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 4.67  $\mu\text{m}$  ส่วนผงตัวนำยิ่งยวด  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ที่ผ่านการเผา 1

ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2.37  $\mu\text{m}$  เมื่อผ่านการเผา 2 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3.54  $\mu\text{m}$  และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่กว้าง

### Abstract

This project aims to study composition and particle size of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y123) and  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Sm123) powders synthesized by solid state reaction technique. The chemical composition of the powders were characterized by X-ray Diffractometer (XRD), while the thermal reactions were examined by Differential Thermal Analysis (DTA). Scanning Electron Microscope (SEM) was employed in analysis of particle sizes.

The compositional analysis results of powders subjected to calcination showed the desired chemical compositions, which consisted of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y123)  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211)  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Sm123) and  $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$  (Sm211). However, impurities such as  $\text{BaCO}_3$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{BaCuO}_2$  remained. It was found that powders subjected to 1 and 2 calcinations had similar chemical composition. The XRD result agreed with DTA, which indicated that decomposition of  $\text{BaCO}_3$  occurred at temperature higher than 900 degree celcius. Results from SEM revealed that particles had irregular shape and clustered into agglomerates. Particle sizes of the powders subjected to 1 and 2 calcinations were nearly the same, average particle sizes of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  powders, subjected to 1 and 2 calcinations range from 4.28  $\mu\text{m}$  and 4.67  $\mu\text{m}$  respectively, while average particle sizes of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  powders subjected to 1 and 2 calcinations range from 2.37  $\mu\text{m}$  and 3.54  $\mu\text{m}$ , respectively with distribution of particle size was observed.

## 1. บทนำ

การศึกษาอิทธิพลของการเผาต่อองค์ประกอบทางเคมี และขนาดอนุภาคของผงตัวนำยิ่งยวดนั้น ทำให้สามารถผลิตผงตัวนำยิ่งยวดที่มีองค์ประกอบทางเคมี และขนาดอนุภาคเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

กระบวนการสังเคราะห์ผงตัวนำยิ่งยวดมีหลายวิธีแต่กระบวนการปฏิกิริยาของแข็งเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อน และเสียค่าใช้จ่ายน้อย โดยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้เป็นกระบวนการสังเคราะห์ในสถานะของแข็ง โดยนำสารตั้งต้นที่อยู่สถานะของแข็งมาผสมกัน ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้เป็นธาตุหายากซึ่งได้แก่ อิทเทรียม (Y) และซามาเรียม (Sm) จากนั้นนำไปให้ความร้อนจนเกิดการแพร่ระหว่างไอออนของสารตั้งต้น (Diffusion of Cations)

## 2. การตรวจเอกสาร

จากการศึกษาเปรียบเทียบตัวนำยิ่งยวด YBCO ที่สังเคราะห์จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และการตกตะกอนร่วม พบว่าตัวนำยิ่งยวดที่ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และการตกตะกอนร่วมมีองค์ประกอบทางเคมี คือ  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  และ  $BaCO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  เจือปนอยู่ในองค์ประกอบด้วย อย่างไรก็ตามสารเจือปนที่พบในองค์ประกอบของตัวนำยิ่งยวดจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นมีมากกว่าตัวนำยิ่งยวดที่สังเคราะห์จากกระบวนการตกตะกอนร่วม [2]

และการศึกษาเปรียบเทียบตัวนำยิ่งยวด YBCO ที่สังเคราะห์จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และการตกตะกอนร่วม พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของตัวนำยิ่งยวดที่ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง มีความเข้มของ XRD Peak ของ (0 0 2), (0 0 3)(0 1 0), (0 0 5)(0 1 4) และ (0 0 6) (0 2 0) ที่สูงกว่าความเข้มของ XRD Peak ในตัวนำยิ่งยวดจากกระบวนการตกตะกอนร่วม นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของผงตัวนำยิ่งยวดจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และกระบวนการตกตะกอนร่วม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.4 และ 2–5 mm ตามลำดับ [6]

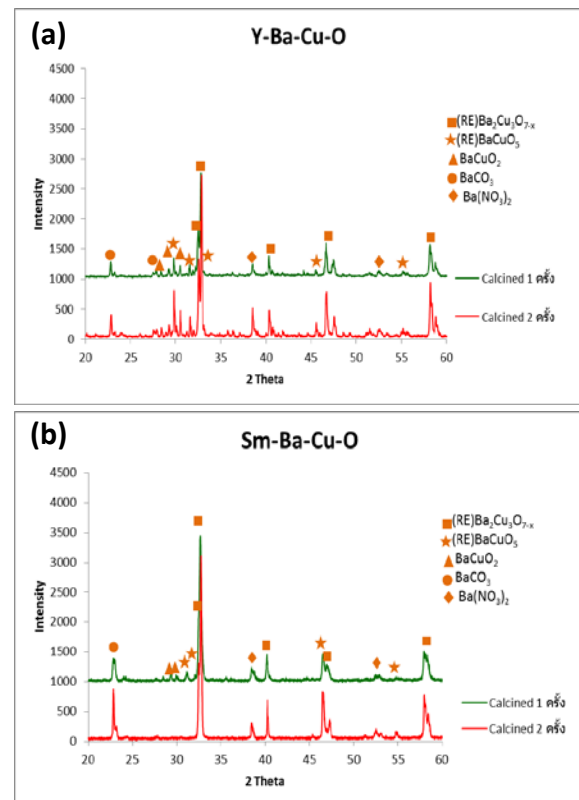
## 3. วิธีการดำเนินงาน

สังเคราะห์  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  หรือ  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$  และ  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จนได้ผงตัวนำยิ่งยวด  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  และ  $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$  บด

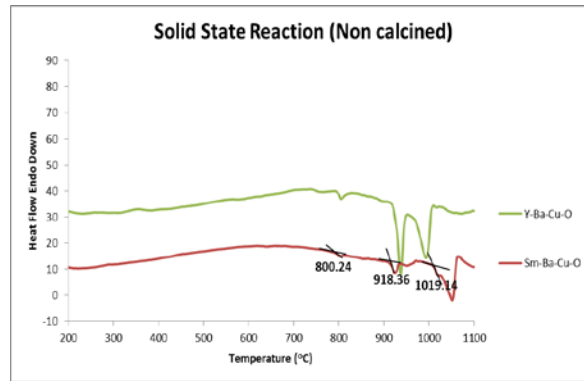
ผงตัวนำยิ่งยวดให้ละเอียด จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำผงตัวนำยิ่งยวดที่ได้มาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRD วิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง DTA และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยกล้อง SEM

## 4. ผลและการวิเคราะห์ผล

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของผงตัวนำยิ่งยวด  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  และ  $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$  มีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมต่อการใช้งานคือ ประกอบด้วย  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Y123)  $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Sm123)  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) และ  $Sm_2BaCuO_5$  (Sm211) นอกจากนี้ยังพบสิ่งเจือปนซึ่งได้แก่  $BaCO_3$ ,  $Ba(NO_3)_2$  และ  $BaCuO_2$  อยู่ในองค์ประกอบด้วย เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบทางเคมีของผงตัวนำยิ่งยวด ดังรูปที่ 1a Y-Ba-Cu-O และ 1b Sm-Ba-Cu-O ที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้ง พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของผงตัวนำยิ่งยวดที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้ง ไม่มีความแตกต่างกัน



รูปที่ 1 องค์ประกอบของผงตัวนำยิ่งยวด (a) Y-Ba-Cu-O (b) Sm-Ba-Cu-O เปรียบเทียบการเผา 1 และ 2 ครั้ง



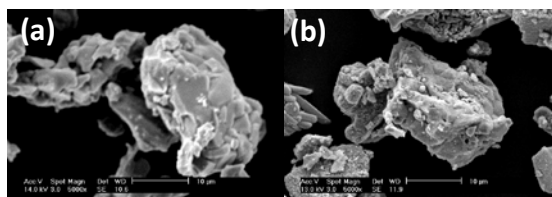
รูปที่ 2 ผลการวิเคราะห์เชิงความร้อนของผงตัวนำยิ่งยวด Y-Ba-Cu-O และ Sm-Ba-Cu-O

ตารางที่ 1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบผงตัวนำยิ่งยวดจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

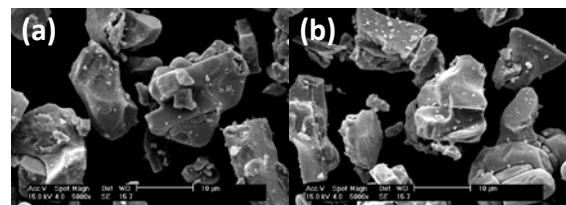
ตัวนำยิ่งยวด	อุณหภูมิ (°C)	ปฏิกิริยา
YBCO	799.03	Decomposition of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [3]
	910.12	Decomposition of $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ [4]
	963.42	Peritectic Decomposition: $\text{Y123} \rightarrow \text{Y211} + \text{BaCuO}_2$ [3]
SmBCO	800.24	Decomposition of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [3]
	918.36	Decomposition of $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ [4]
	1019.14	Peritectic Decomposition: $\text{Sm123} \rightarrow \text{Sm211} + \text{BaCuO}_2$ [3]

จากผลการวิเคราะห์เชิงความร้อน พบว่าแม้จะเผาผงตัวนำยิ่งยวดจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิ 900 °C ยังสามารถพบสิ่งเจือปนซึ่งได้แก่  $\text{BaCO}_3$  อยู่ในองค์ประกอบเนื่องจากสารประกอบนี้ จะเกิดปฏิกิริยาหลายที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 °C ดังรูปที่ 2

และเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคพบว่าผงตัวนำยิ่งยวด  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  และ  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ อนุภาคเกาะกันเป็นกลุ่ม ดังรูปที่ 3-4



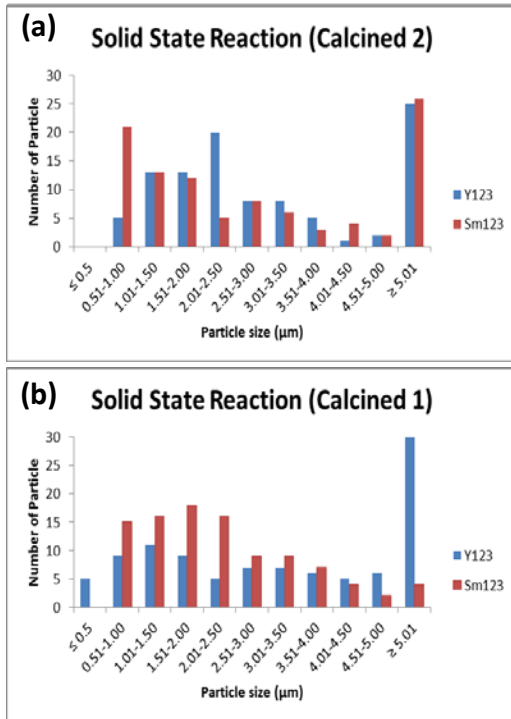
รูปที่ 3 ภาพจากการวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง SEM ของ Y-Ba-Cu-O ผ่านการเผา (a) 1 และ (b) 2 ครั้ง ตามลำดับ



รูปที่ 4 ภาพจากการวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง SEM ของ Sm-Ba-Cu-O ผ่านการเผา (a) 1 และ (b) 2 ครั้ง ตามลำดับ

และขนาดอนุภาคของผงตัวนำยิ่งยวดที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้ง ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยผงตัวนำยิ่งยวด  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ที่ผ่านการเผา 1 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $4.28 \pm 4.15 \mu\text{m}$  เมื่อผ่านการเผา 2 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $4.67 \pm 5.54 \mu\text{m}$  ส่วนผงตัวนำยิ่งยวด

SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ที่ผ่านการเผา 1 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2.37±1.77 μm เมื่อผ่านการเผา 2 ครั้ง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3.54 ±3.15 μm และยังคงพบผงตัวนำยิ่งยวดทั้งสองมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ขนาดอนุภาคของผงตัวนำยิ่งยวด Y-Ba-Cu-O และ Sm-Ba-Cu-O ผ่านการเผา (a) 1 ครั้ง (b) 2 ครั้ง

## 5. สรุปผลการดำเนินงาน

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีพบว่าผงตัวนำยิ่งยวดทั้งสอง ที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้ง มีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสมต่อการใช้งาน คือ ประกอบด้วย YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> และ Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> โดยยังคงพบสิ่งเจือปนซึ่งได้แก่ BaCO<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> และ BaCuO<sub>2</sub> ในองค์ประกอบด้วย เนื่องจากสิ่งเจือปน เช่น BaCO<sub>3</sub> จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเผา (900 °C) ดังนั้นหากต้องการให้สิ่งเจือปนต่างๆหมดไป ควรเผาผงตัวนำยิ่งยวดที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 °C และใช้เวลาในการเผาที่นานขึ้น หรืออาจอบผงตัวนำยิ่งยวดให้ละเอียดขึ้น เพื่อให้อุณหภูมิการเผาได้ดียิ่งขึ้นในระหว่างการเผา

นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคและรูปร่าง ของผงตัวนำยิ่งยวด YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> และ SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ที่ผ่านการเผา 1 และ 2 ครั้ง ไม่แตกต่างกัน

## 6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่สนับสนุนทุนให้แก่โครงการนี้ ขอขอบพระคุณ อ.ดร.อรรถัย จงประทีป ที่ให้ความรู้คำแนะนำ และความช่วยเหลือในทุกๆด้าน และขอขอบพระคุณ ดร.ศันสนีย์ บุญสวัสดิ์ และเจ้าหน้าที่ธุรการภาควิชาวิศวกรรมวัสดุทุกท่านที่ให้ความช่วยดำเนินการใช้อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ และการอำนวยความสะดวกในการทำโครงการเป็นอย่างดี

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ศศ.ดร.สุภาสินี ลิ้มปานานภาพ. การแพร่. [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: <http://www.physics.kku.ac.th/315205/sites/default/files/chapter04.pdf>. (วันที่ค้นข้อมูล: 1 มีนาคม 2555)
- [2] Bolzan A. A., Millar G. J., et al. (1996). "A spectroscopic comparison of YBCO superconductors synthesised by solid-state and co-precipitation methods." *Materials Letters* 28(1-3): 27-32.
- [3] Interdiffusion. [ออนไลน์]. เข้าถึงจาก: <http://conocimientosdiffusioninsolids.blogspot.com/>. (วันที่ค้นข้อมูล: 22 มีนาคม 2555).
- [4] Licci, F. G., Wang L., et al. (1997). "Influence of the Oxide Precursors on the Reaction Sequencing and Kinetics in the Yttrium-Barium-Copper-Oxygen System." *Journal of the American Ceramic Society* 80(7): 1821-1830.
- [5] Mahtali M., Chamekh S., et al. (2006). "Effects of Zn doping on YBaCuO superconductor." *physica status solidi (c)* 3(9): 3040.
- [6] Ochsenkühn-Petropoulou, M., R. Argyropoulou, et al. (2002). "Comparison of the oxalate co-precipitation and the solid state reaction methods for the production of high temperature superconducting powders and coatings." *Journal of Materials Processing Technology* 127(1): 122-128.



