



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92103617.5

[51] Int.Cl⁵

H01B 12/00

[43] 公开日 1993年11月24日

[22] 申请日 92.5.9
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 130022 吉林省长春市斯大林大街 109 号
 [72] 发明人 任玉芳 孟 建

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
 代理人 曹桂珍 宋天平

H01L 39/24 H01L 39/12
 C04B 35/00

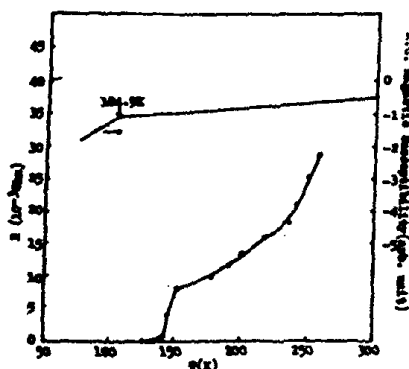
说明书页数: 3 附图页数: 1

[54] 发明名称 银-铈-钒-氧高温超导材料

[57] 摘要

本发明属于一种新体系的高温超导材料。

本发明以 SrVO_{3-y} 为基体, 以银作为第四组分, 并控制银的含量在 0.05~0.30mol 时, 经过加温灼烧, 在氩气下还原, 加压成片后再次加温还原烧结, 随炉冷却到室温可得到最高 $T_c = 125\text{K}$ 的高温超导材料。



<43>

权 利 要 求 书

1、一种高温超导材料，其特征在于：该材料是以银作为第四组分，组成分子式为： Ag_xSrVO_{3-y} ，（其中 $x=0.05\sim 0.30\text{ mol}$ ， $0<y<0.1$ ）的银—锶—钒—氧高温超导材料，其 T_c 为125K。

2、一种高温超导材料的制备工艺分以下几步进行：

- 1) 称取原料；
- 2) 混合研磨；
- 3) 加温在 $800\sim 950^\circ\text{C}$ ；
- 4) 灼烧20~40小时；
- 5) 于氢气和氩气下还原2~8小时；
- 6) 压成圆片；
- 7) 在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 在氢气下烧结2~8小时；
- 8) 冷却后即得到高温超导材料，

本发明的特征在于配方选择为：

$SrCO_3$: 0.95~1.10 mol;

$AgNO_3$: 0.05~0.30 mol;

V_2O_5 : 0.475~0.55 mol.

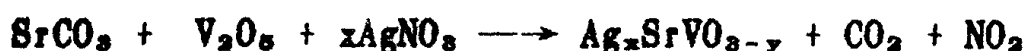
银—铋—钒—氧高温超导材料

本发明属于一种新体系的高温超导材料及制备工艺。

自1986年J. G. Bednorz and K. A. Muller发现La—Ba—Cu—O体系具有30K的超导迹象之后 (Z. Phys., B64, 189, 1986), 全世界的许多研究团体在高温超导材料的研究方面作了大量的工作, 相继发现了92K的钇—钡—铜—氧高温超导体 (赵忠贤等, Chin. Sci. Bullin., 32, 661, 1987), 110K 的铋—铋—钙—铜—氧系高温超导体 (J.M. Tarasc on et al, Phys. Rev., B38, 8885, 1988) 和126K 的铋—钡—钙—铜—氧系高温超导体 (H. Ihara et al, Nature, 334, 511, 1988)。这使得众多的研究机构在探索新的高温超导材料的工作上作了许多的研究, 也发现了一些新的高温超导的迹象。Shin-Pei Matsuda 发现铋—铋—钒—氧体系在130K出现零电阻 (Nikkei Superconductor, Sept. 20, 1990), 中国科学院物理所也对铋—铋—钒—氧体系进行了研究, 也观察到弱的超导迹象 (科学通报, 36 (7), 504, 1991)。他们都采用 NH_4VO_3 与 SrO 混合后再加入 Tl_2O_3 于 H_2 和氩气的混合气氛下 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 烧 $5\sim 8$ 小时来制备样品。但铋化合物有剧毒性, 使其生产和应用受到限制。

本发明从造成晶格的畸变而影响其电学性质出发，对银—锶—钒—氧体系进行了研究，在立方钙钛矿型的 SrVO_{3-y} 中控制银含量在 $0.05 \sim 0.30\text{mol}$ 之间进行掺杂，可以得到最高零电阻为 125K 的高温超导材料。

本发明的制备工艺采用固相氢还原烧结法，按下式反应：



其中： $x=0.05 \sim 0.30 \text{ mol}$ ； $0 < y < 0.1$

以 $\text{SrCO}_3:\text{V}_2\text{O}_5:\text{AgNO}_3 = 0.95 \sim 1.1\text{mol}:0.475 \sim 0.55\text{mol}:0.05 \sim 0.30\text{mol}$ 精确称重，混合研磨均匀，在茂福炉中 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 灼烧 $20 \sim 40$ 小时，再研磨均匀，在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 在氢气下于管状炉中还原 $2 \sim 8$ 小时，再研磨均匀后，于 $20 \sim 40 \text{ MPa}$ 压力下压成 $\varnothing 13 \text{ mm}$ 的圆片，在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 在氢气下于管状炉中烧结 $2 \sim 8$ 小时，随炉冷却后即得到高温超导材料。

本发明所得到的超导材料用中国科学院物理所制作的高 T_c 超导测试杆测量样品的电阻和交流磁化率，电压表的分辨率 10^{-7}V 。最高的 T_c 为 125K ，高于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (90K) 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (110K)，本发明制备的材料是一个无铜的新体系，所用原料无毒性，有利于生产和应用。

本发明附图的图面说明：图1是实施例1 $\text{Ag}_{0.05}\text{SrVO}_{3-y}$ 样品的电阻与温度测量曲线和交流磁化率与温度的测量曲线。

本发明的实施例叙述如下:

实施例1: $\text{Ag}_{0.05}\text{SrVO}_{3-y}$ 超导材料的制备。

准确称量 SrCO_3 0.95 mol, AgNO_3 0.05 mol, V_2O_5 0.55 mol, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 在茂福炉中 800°C 灼烧20小时, 再研磨均匀, 在 850°C 在氢气下于管状炉中还原2小时, 再研磨均匀后, 于20 MPa 压力下压成 $\varnothing 13$ mm的圆片, 在 850°C 在氢气下于管状炉中烧结2小时, 随炉冷却到室温后即得到 $T_c=125\text{K}$ 高温超导材料。

实施例2: $\text{Ag}_{0.15}\text{SrVO}_{3-y}$ 超导材料的制备。

准确称量 SrCO_3 1.10 mol, AgNO_3 0.15 mol, V_2O_5 0.50 mol, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 在茂福炉中 900°C 灼烧28小时, 再研磨均匀, 在 900°C 在氢气下于管状炉中还原4小时, 再研磨均匀后, 于30 MPa 压力下压成 $\varnothing 13$ mm的圆片, 在 900°C 在氢气下于管状炉中烧结4小时, 随炉冷却到室温后即得到 $T_c=112\text{K}$ 的高温超导材料。

实施例3: $\text{Ag}_{0.25}\text{SrVO}_{3-y}$ 超导材料的制备。

准确称量 SrCO_3 1.0 mol, AgNO_3 0.30 mol, V_2O_5 0.475 mol, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 在茂福炉中 1000°C 灼烧40小时, 再研磨均匀, 在 1000°C 在氢气下于管状炉中还原8小时, 再研磨均匀后, 于40 MPa 压力下压成 $\varnothing 13$ mm的圆片, 在 1000°C 在氢气下于管状炉中烧结 8小时, 随炉冷却到室温后即得到 $T_c=115\text{K}$ 的高温超导材料。

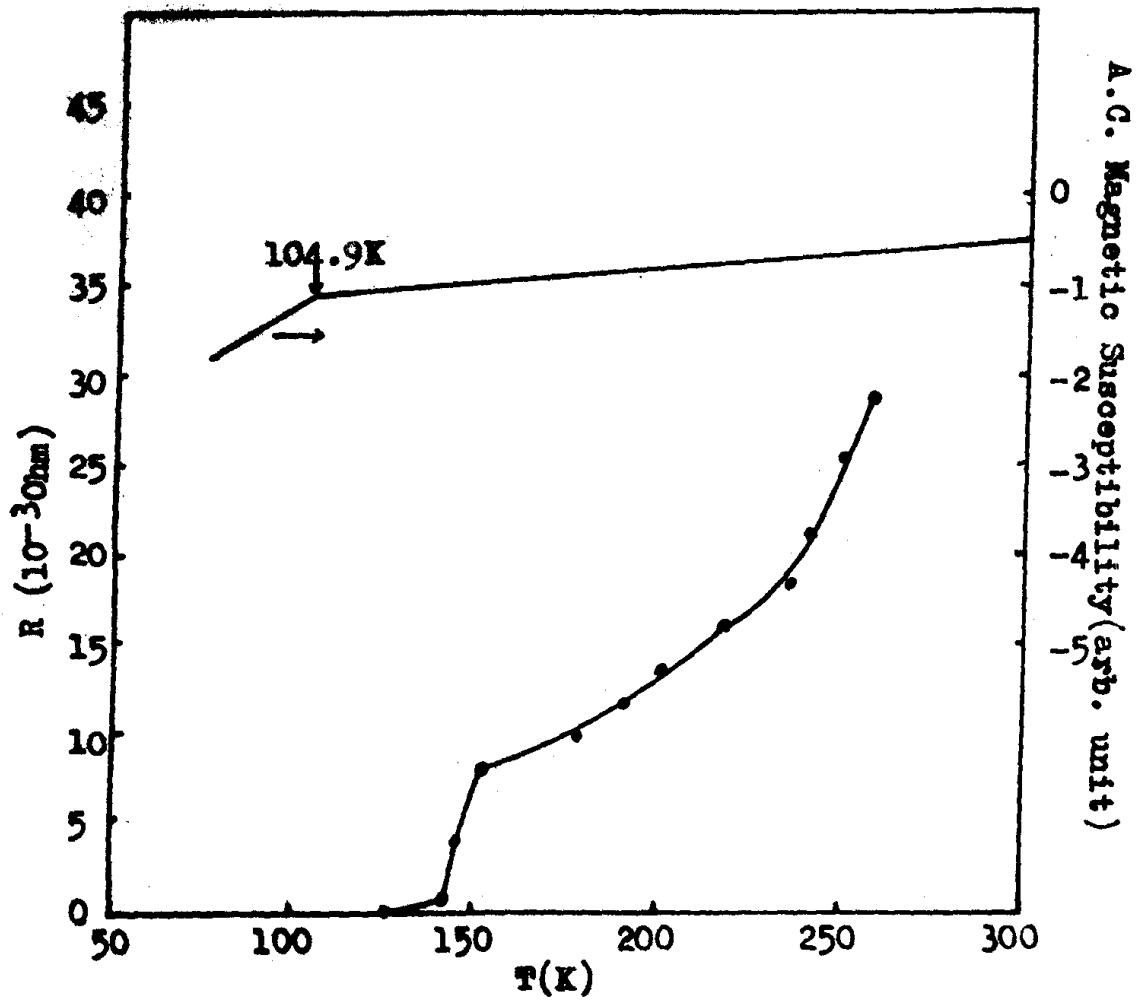


图1