

# 苯胺或邻苯二胺/YBCO 杂化材料的性能

Properties of aniline or O-phenylenediamine/  
YBCO hybrid materials

林 珊<sup>1</sup>,袁红梅<sup>1</sup>,汪 东<sup>1</sup>,陈淑卿<sup>2</sup>,章文贡<sup>3</sup>,陈礼辉<sup>1</sup>

(1 福建农林大学 材料工程学院,福州 350108;2 中国石油  
四川石化有限责任公司,四川 彭州 611930;3 福建师范大学  
化学与材料学院,福州 350007)

LIN Shan<sup>1</sup>,YUAN Hong-mei<sup>1</sup>,WANG Dong<sup>1</sup>,CHEN Shu-qing<sup>2</sup>,  
ZHANG Wen-gong<sup>3</sup>,CHEN Li-hui<sup>1</sup>

(1 College of Materials Engineering,Fujian Agriculture and Forestry  
University,Fuzhou 350108,China;2 Petro China Sichuan Petrochemical  
Co. Ltd.,Pengzhou 611930,Sichuan,China;3 College of Chemistry and  
Materials Science,Fujian Normal University,Fuzhou 350007,China)

**摘要:**采用高温固相法制备钇钡铜氧(YBCO),研磨后超声分散在无水乙醇中得纳米 YBCO/乙醇溶胶,再分别掺入苯胺和邻苯二胺,浓缩后真空干燥得有机物/YBCO 杂化材料。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和振动样品磁强计(VSM)研究了有机物对 YBCO 化学组成、物相、元素价态和磁性性能的影响。结果表明,掺入 0.05%~5%(质量分数,下同)范围内的苯胺、邻苯二胺不影响 YBCO 的红外吸收,但显著提高了其 XRD 衍射峰的强度。两种杂化材料中 N-Y 之间的相互作用比 N-Ba 或 N-Cu 强烈,N 元素含量对杂化材料中 YBCO 的超导转变温度  $T_c$  和磁化强度  $M$  有显著影响,N 元素含量超过 1%, $T_c$  明显降低, $M_{\min}$  则相应提高。

**关键词:**苯胺;邻苯二胺;YBCO;杂化

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000902

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)04-0167-06

**Abstract:** YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (YBCO) bulk material prepared by high temperature solid state reaction was milled and dispersed through ultrasonic process in ethanol to prepare nanoscale YBCO/ethanol sol. Then it was mixed with aniline or O-phenylenediamine and the organic/YBCO hybrid materials were obtained after concentration and being dried in vacuum. The influence of the organic on YBCO's chemical composition, phase, elemental valence and magnetic properties was studied by Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), X-ray diffraction(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and vibrating sample magnetometer(VSM). The results show that the infrared absorption of YBCO is not affected by the aniline or O-phenylenediamine within 0.05%-5%(mass fraction, the same below), however the intensity of the XRD peaks is significantly increased. The interaction between the N atom in aniline or O-phenylenediamine and the Y atom in YBCO is stronger compared with N-Ba or N-Cu. The superconducting transition temperature  $T_c$  and magnetization  $M$  of YBCO are significantly affected by the content of N element in the hybrid materials. When the content of N element exceeds 1%,  $T_c$  is significantly decreased and  $M_{\min}$  is increased accordingly.

**Key words:** aniline;O-phenylenediamine;YBCO;hybrid

超导 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> (YBCO)因其高转变温度及在电流密度、磁场和化学稳定性等方面的突出特性而备受重视<sup>[1-2]</sup>。YBCO 是目前研究中最有应用前景的铜

酸盐<sup>[2-4]</sup>,其组分无毒、无挥发性,各向异性较小,制备成本相对较低,且能够形成单相,已应用在电力传输<sup>[5-7]</sup>、变压器、电动机和发电机等<sup>[8-10]</sup>。在过去的十

年中,纳米尺度的超导体作为重要的功能材料引起了研究者们极大的关注<sup>[11-16]</sup>,已有大量研究采用各种方法如静电纺丝<sup>[17]</sup>、溶胶-凝胶/模板法<sup>[18]</sup>、脉冲激光蒸发法<sup>[19]</sup>和球磨法<sup>[20]</sup>等来制备不同形态的纳米 YBCO。YBCO 纳米化后,其超导特性会表现出与传统块材和薄膜不一样的性状,对超导理论和实验研究具有重要意义<sup>[8-9, 21-22]</sup>。超声波的空化气泡在瞬间能产生局部强热( $\approx 5000\text{ K}$ )、高压( $\approx 50\text{ MPa}$ )、高速急流( $\approx 400\text{ km/h}$ )及强烈的局部剪切等极端环境,利用其能量特性和频率特性,在颗粒与周围流体之间的界面上施加剪切力将物质粉碎分散,可制备粒度分布更窄、高比面积的纳米材料<sup>[23-25]</sup>。

通过化学掺杂引入第二相<sup>[20]</sup>来改变 YBCO 的超导微结构、提高其超导性能一直是研究热点。液体掺杂剂比固体<sup>[5-6]</sup>可更均匀地分散在超导矩阵中,且能防止样品在制备过程中的团聚,因此获得越来越多的关注。良好的液体掺杂剂应不损害 YBCO 颗粒间的连接且应难挥发、黏度低,可均匀地分布在前体粉末中。苯胺( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ )及其衍生物类液体能满足上述要求,Wang 等<sup>[6]</sup>发现苯胺掺杂和高能球磨可大大提高二硼化镁( $\text{MgB}_2$ )超导体的电磁性能,但有机物对 YBCO 特别是纳米 YBCO 结构和性能的影响,至今尚未见报道。

本研究中先采用高温固相法制备 YBCO,再将其研磨后在无水乙醇中超声分散,获得纳米 YBCO/乙醇溶胶。在该溶胶中掺入苯胺或邻苯二胺,真空干燥得到有机物/YBCO 杂化材料,并对其化学组成、结晶结构和磁性性质等相关性能进行了研究。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂

碳酸钡(CP):松江泗联化工厂;氧化铜(AR):广东西陇化工厂;氧化钇(AR):福建师范大学化学系;邻苯二胺(CP):国药集团化学试剂有限公司;苯胺(AR):天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇(AR):上海振兴化工一厂,经二次蒸馏。

### 1.2 苯胺和邻苯二胺掺杂 YBCO 材料的制备

#### 1.2.1 YBCO 的制备

所有原料均在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $24\text{ h}$ 。将  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  按  $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$  化学摩尔比精确称量,充分研磨均匀,压片后置于管式炉内,空气中  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结  $12\text{ h}$ ,之后随炉冷却至室温。按照传统高温固相法将 YBCO 片状样品二次研磨压片、烧结后得 YBCO 片材(编号:样品 a)<sup>[15]</sup>。

#### 1.2.2 苯胺或邻苯二胺/YBCO 杂化材料的制备

充分研磨样品 a,于无水乙醇中采用超声波细胞粉碎机进行超声分散,得稳定的 YBCO/乙醇溶胶 b,将苯胺、邻苯二胺分别掺入上述溶胶中。苯胺和邻苯二胺的掺入量分别为  $5\%$ (质量分数,下同), $3\%$ , $1\%$ , $0.5\%$ , $0.3\%$ , $0.1\%$ , $0.05\%$ ,干燥后分别得到苯胺/YBCO 杂化材料样品 c-0, c-1, c-2, c-3, c-4, c-5, c-6 和邻苯二胺/YBCO 杂化材料样品 d-0, d-1, d-2, d-3, d-4, d-5, d-6。

### 1.3 测试与表征

傅里叶红外光谱(FT-IR)分析:采用 AVATAT360 型傅里叶红外光谱仪。分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 64,样品与 KBr 质量比  $=1:100$ ;X 射线衍射(XRD)分析:采用 X'Pert-MPD 型 XRD 测试,测试参数为  $\text{K}\alpha$  射线, Cu 靶,  $\lambda$  为  $0.15418\text{ nm}$ ,  $40\text{ kV}$ ,  $40\text{ mA}$ ,角度范围为  $20^\circ\sim 60^\circ$ 。X 射线光电子能谱(XPS)分析:采用 250 型 X 射线光电子能谱仪(AI 靶,  $\text{K}\alpha=1486.6\text{ eV}$ )测试。磁性测试:采用 VSM-Versalab 型振动样品磁强计(VSM)测定样品的磁化强度-温度( $M-T$ )曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 FT-IR 光谱分析

图 1 是样品 a, b, c-0 和 d-0 的 FT-IR 图。样品 a, b, c-0 和 d-0 均在  $1398, 3440\text{ cm}^{-1}$  和  $1621\text{ cm}^{-1}$  有明显吸收峰,分别归属于吸附水 O—H 的伸缩振动、弯曲振动和  $\text{CO}_3^{2-}$  的非对称伸缩振动,可能是空气中少量水分和  $\text{CO}_2$  侵蚀到 YBCO 表面导致的吸收峰<sup>[26]</sup>。样品 a 中 Y—O, Ba—O, Cu—O 的共同振动吸收峰在  $576.55\text{ cm}^{-1}$  处,而样品 b 中该吸收峰出现宽化,且蓝移至  $584.35\text{ cm}^{-1}$  处。据本课题组的前期研究结果认为,经超声波空化作用后 YBCO/乙醇溶胶中的 YBCO 为纳米级<sup>[15]</sup>,因而纳米材料的尺寸分布效应和界面效应导致了样品 b 中无机基团(Y—O, Ba—O, Cu—O)伸缩振动吸收峰的宽化和蓝移<sup>[16]</sup>。样品 c-0, d-0 中均未发现有机物官能团的明显特征吸收峰。可能原因是苯胺和邻苯二胺中的 C—N 伸缩振动( $1340\text{ cm}^{-1}$  左右)、N—H 弯曲振动( $1650\text{ cm}^{-1}$  左右)和伸缩振动( $3400\text{ cm}^{-1}$  左右)及苯环中 C—C 骨架振动( $1600\text{ cm}^{-1}$  左右)的特征吸收峰<sup>[27-28]</sup>,分别与样品中吸附水和  $\text{CO}_2$  的特征吸收峰相互叠加。此外也可能是有机物掺入量少,且红外测试中样品与 KBr 质量比为  $1:100$ ,导致有机物官能团的红外吸收不明显。

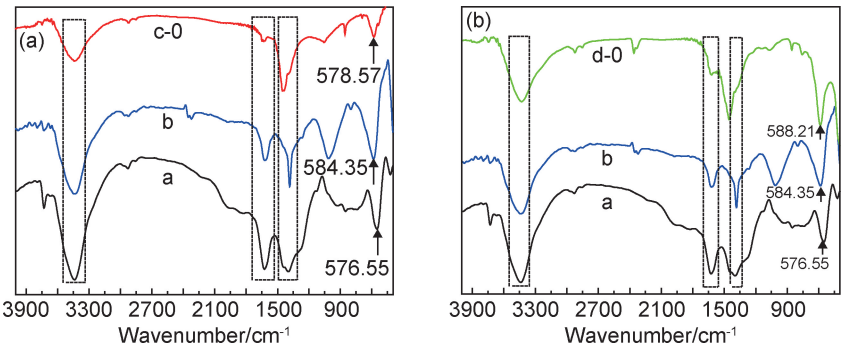


图 1 样品的 FT-IR 谱图 (a)样品 a, b 和 c-0; (b)样品 a, b 和 d-0

Fig. 1 FT-IR spectra of the samples (a) sample a, b and c-0; (b) sample a, b and d-0

2.2 XRD 分析

样品 a, b, c-0 和 d-0 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图可见, 高温固相反应法得到的 YBCO 样品 a, 其衍射峰均为 YBCO 超导相的特征衍射, 对应晶面分别为 (003), (013), (103), (005), (113), (006), (200), (116) 和 (213)<sup>[29]</sup>。样品 b 较样品 a 的 XRD 图衍射峰

强度有所提高, 可能是超声促进了样品 a 与空气中氧气的结合, 提高了 YBCO 的结晶强度<sup>[15]</sup>。对比 a, b, c-0 和 d-0 的 XRD 衍射图, 发现 YBCO/有机物杂化材料无新的特征衍射峰, 表明该掺入只是物理掺入, 但衍射峰的强度显著提高, 可见有机物有利于诱导其结晶。

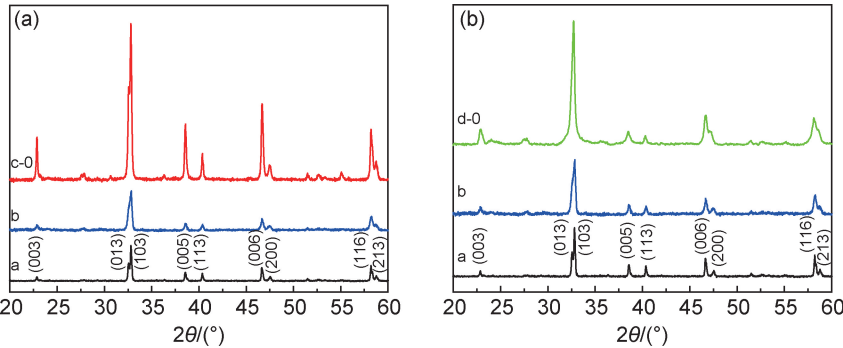


图 2 样品的 XRD 谱图 (a)样品 a, b 和 c-0; (b)样品 a, b 和 d-0

Fig. 2 XRD patterns of the samples (a) samples a, b and c-0; (b) samples a, b and d-0

2.3 XPS 测试

对样品进行 XPS 测试, 结果示于图 3。样品 a, b, c-0, d-0 中 Y3d, Ba3d, Cu2p, O1s 和 N1s 的精细谱分别对应图 3(a), (b), (c), (d) 和 (e)。谱图中样品 b 比 a 的 XPS 芯能级结合能更高, 因为超声后得到的纳米 YBCO 平均颗粒尺寸较小, 其表面原子所占比例大, 因此表面能高且化学性质活泼<sup>[16]</sup>。也可归结为原子外弛豫效应的差异, 在光电离时, 与 Koopman 理论假设<sup>[30-31]</sup>不同, 原子内外的电荷分布都会出现重排。纳米氧化物的粒径小, 可贡献于极化作用的邻近原子很少, 原子外的弛豫能更小。俄歇跃迁的终态有两个空穴, 其引发的电子外弛豫比光电子发射引发的更强, 所以动能位移更大。

对比 b, c-0, d-0 的 Y3d, Ba3d, Cu2p, O1s 和 N1s 的精细谱, 可见 Y3d, Ba3d, Cu2p, O1s 的结合能均有

改变。原子周围环境的改变影响电子云的屏蔽效应, 从而改变结合能。由图 3 中可见 O1s 向低结合能方向分别移动了 0.85 eV 和 0.51 eV。与 Y3d 相比, Ba3d, Cu2p 的谱峰变化不明显。Y3d 的谱峰不规则且变宽减弱, 同时向低结合能移动, 表明 Y-N 间的相互作用强于 Ba-N 或 Cu-N 间的相互作用, N 原子上的孤对电子更多地转移至 Y<sup>3+</sup> 的外层空轨道上, 故其外层电荷密度增加, 而内层电子结合能下降。可见 c-0, d-0 样品中 Y, Ba, Cu 和 O 原子的周围环境不同于纯 YBCO, 证实了 Y-N 间的相互作用。

2.4 磁性测试

图 4 是外加磁场为  $39.8 \times 10^4$  A/m 下样品 a, b, c-0~c-6 的磁化强度随温度变化曲线图。由图中可见样品 a 在 91.59 K 处有一抗磁-顺磁转变, 对应超导转变, 与文献<sup>[32-34]</sup>结果一致。更低温度区间内磁化强

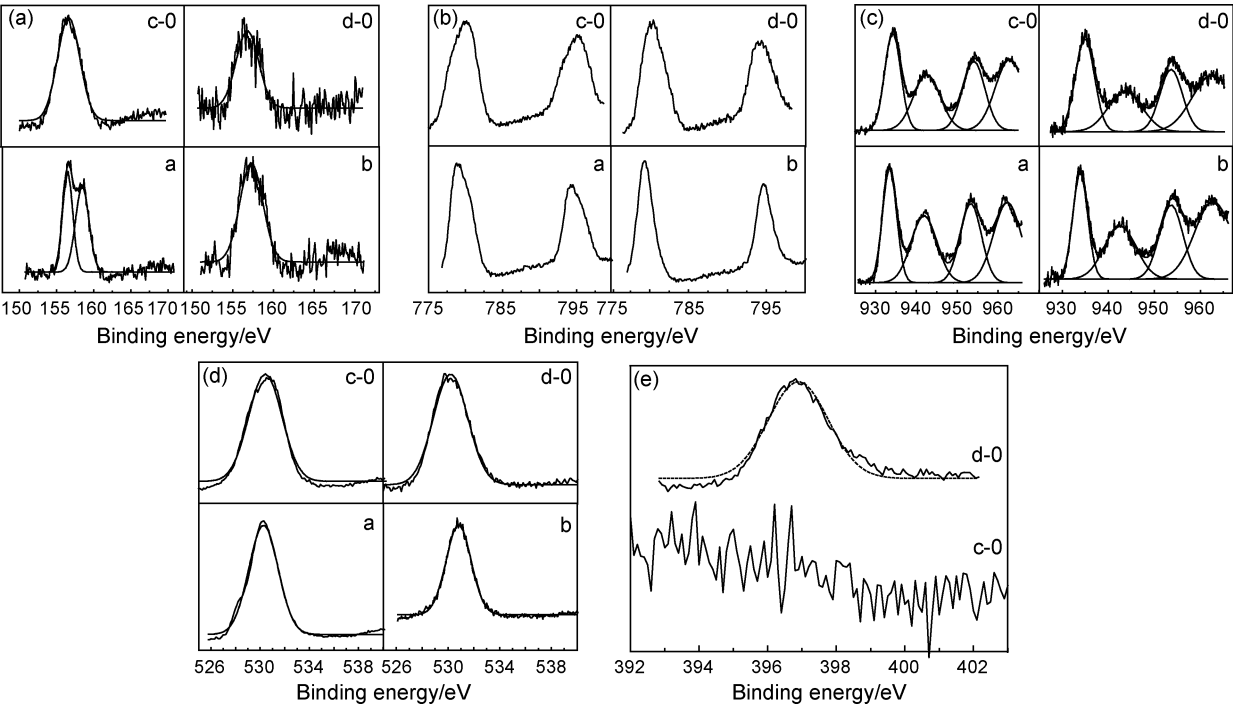


图3 样品 a,b,c-0 和 d-0 的 XPS 谱图

(a) Y3d 谱;(b) Ba3d 谱;(c) Cu2p 谱;(d) O1s 谱;(e) c-0,d-0 的 N1s 谱

Fig. 3 XPS spectra of samples a,b,c-0 and d-0

(a) Y3d spectrum;(b) Ba3d spectrum;(c) Cu2p spectrum;(d) O1s spectrum;(e) N1s spectra of c-0,d-0

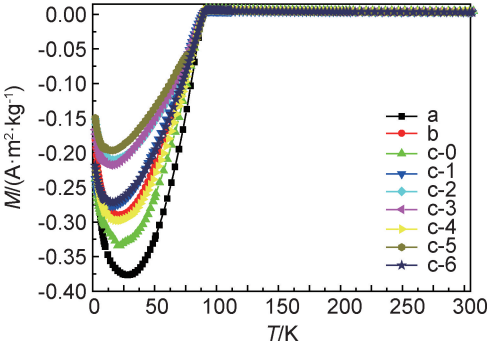


图4 样品 a,b,c-0,c-1,c-2,c-3,c-4,c-5 和 c-6 的  
磁化强度随温度变化曲线

Fig. 4 Magnetization-temperature curves of samples a, b, c-0, c-1, c-2, c-3, c-4, c-5 and c-6

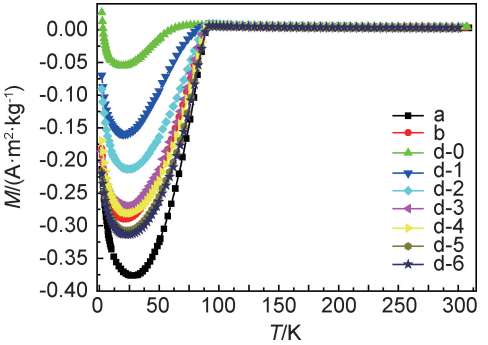


图5 样品 a,b,d-0,d-1,d-2,d-3,d-4,d-5 和 d-6 的  
磁化强度随温度变化曲线

Fig. 5 Magnetization-temperature curves of samples a, b, d-0, d-1, d-2, d-3, d-4, d-5 and d-6

度随温度的增加而降低,可能是磁性杂质或自旋-玻璃引起的<sup>[35-36]</sup>。经过超声后的 YBCO 样品 b,超导转变温度  $T_c$  低于样品 a。表 1 列出了样品 a,b,c-0~c-6 的  $T_c$ (K)及最小磁化强度  $M_{\min}$ ( $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ )数据。图 5 是外加磁场为  $39.8 \times 10^4 A/m$  下样品 a,b,d-0~d-6 的磁化强度随温度变化曲线图。表 2 是以上样品相应的  $T_c$ (K)及  $M_{\min}$ ( $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ )数据。结合图表可见,掺入不同量的苯胺并未显著影响 YBCO 的  $T_c$  和  $M$ 。掺入邻苯二胺时,当掺入量低于 3%时,对  $T_c$  和  $M$  的影响不明显,当掺入量达 5%(样品 d-0)时, $T_c$

显著降低,降为 60.33 K,对应  $M_{\min}$  为  $-0.0552(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$ 。结合 XPS 分析可知,苯胺、邻苯二胺 N 上的孤对电子转移到  $Y^{3+}$  的外层空轨道上,增加了其外层电荷密度而影响 YBCO 的  $T_c$  和磁化强度  $M$ 。虽然有机物的掺入量相同,但各有机物中 N 元素在样品中的含量仍较小,除样品 d-0 外,其他样品中 N 元素含量均不超过 1%,故对 YBCO 的  $T_c$  和  $M$  的影响不明显。当 N 元素含量超过 1%,样品的  $T_c$  明显降低, $M_{\min}$  则相应提高,可见有机物掺入后样品中 N 元素含量对 YBCO 的  $T_c$  和  $M$  有显著影响。



表 1 a, b, c-0, c-1, c-2, c-3, c-4, c-5 和 c-6 样品  $T_c$  及  $M_{min}$

Table 1  $T_c$  and  $M_{min}$  of samples a, b, c-0, c-1, c-2, c-3, c-4, c-5 and c-6

Sample	$T_c$ /K	$M_{min}/(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$
a	91.59	-0.3764
b	88.66	-0.2897
c-0	91.68	-0.3343
c-1	89.36	-0.2766
c-2	89.19	-0.2105
c-3	89.15	-0.2177
c-4	89.05	-0.2976
c-5	90.21	-0.1940
c-6	90.15	-0.2721

表 2 a, b, d-0, d-1, d-2, d-3, d-4, d-5 和 d-6 样品  $T_c$  及  $M_{min}$

Table 2  $T_c$  and  $M_{min}$  of samples a, b, d-0, d-1, d-2, d-3, d-4, d-5 and d-6

Sample	$T_c$ /K	$M_{min}/(A \cdot m^2 \cdot kg^{-1})$
a	91.59	-0.3764
b	88.66	-0.2897
d-0	60.33	-0.0552
d-1	82.82	-0.1597
d-2	88.83	-0.2132
d-3	88.80	-0.2700
d-4	88.84	-0.2810
d-5	91.77	-0.3075
d-6	91.76	-0.3138

3 结论

(1)掺入 0.05%~5% 的苯胺或邻苯二胺不影响 YBCO 的红外吸收,但有利于诱导其结晶,显著提高了 XRD 衍射峰的强度。

(2)苯胺或邻苯二胺中 N 与 YBCO 中 Y 之间的相互作用比 N-Ba 或 N-Cu 强烈,N 上的孤对电子更多地转移到  $Y^{3+}$  的外层空轨道上。有机物掺入后样品中 N 元素含量对 YBCO 的超导转变温度  $T_c$  和磁化强度  $M$  有显著影响,N 含量超过 1%, $T_c$  明显降低, $M_{min}$  则相应提高。

参考文献

[1] ZHANG H D, DING F Z, GU H W, et al. Fabrication of high- $J_c$  BaTiO<sub>3</sub>-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> thin films by the low-fluorine TFA-MOD approach[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 5-10.

[2] OPPERDEN L, SIEGER M, PAHLKE P, et al. Large pinning forces and matching effects in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films with Ba<sub>2</sub>Y (Nb/Ta)O<sub>6</sub> nano-precipitates[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 1-10.

[3] LI G Z, DONG L, DENG X Y. Significant improvement of superconducting properties in nano-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-doped Y-Ba-Cu-O sin-

gle-grain superconductor[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(2): 388-391.

[4] BEN SALEM M K, ALMESSIERE M A, AL-OTAIBI A L, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> nano-particles and nano-wires on microstructure and pinning properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657: 286-295.

[5] HWANG S M, SUNG K, CHOI J H, et al. O-free polyacrylonitrile doping to improve the  $J_c$  (B) and  $H_{c2}$  of MgB<sub>2</sub> wires[J]. Physica: C, 2010, 470(20): 1430-1434.

[6] WANG C D, WANG D L, ZHANG X P, et al. Aniline doping and high energy milling to greatly enhance electromagnetic properties of magnesium diboride superconductors[J]. Physica: C, 2013, 489: 36-39.

[7] NAKAGAWA K, HONMA T, TAKEDA K, et al. Intrinsic surface resistance of YBCO thin films under DC magnetic field[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2011, 21(3): 587-590.

[8] ARPAIA R, NAWAZ S, LOMBARDI F, et al. Improved nanopatterning for YBCO nanowires approaching the depairing current [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2013, 23 (3): 1101505.

[9] CURTZ N, KOLLER E, ZBINDEN H, et al. Patterning of ultrathin YBCO nanowires using a new focused-ion-beam process [J]. Superconductor Science and Technology, 2010, 23(4): 24-37.

[10] NEMES N M, VISANI C, LEON C, et al. Magnetic memory based on La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> ferromagnet/superconductor hybrid structures[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(3): 032501.

[11] UMEDA M, KATO M. Transition temperature enhancement of nano-structured superconductors: shape dependence and effects of Cooper pair distribution[J]. Physica: C, 2019, 560: 45-66.

[12] LI G Z, WANG M, YANG W M. Enhanced superconducting properties in infiltration processed Y-Ba-Cu-O single-grain superconductor with nano-sized pinning centers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 559-563.

[13] SHARMA S, AMALADASS E P, SHARMA N, et al. Enhanced superconductivity and superconductor to insulator transition in nano-crystalline molybdenum thin films[J]. Physica: B, 2017, 514: 89-95.

[14] KASHIWAGI M, KATO M. Spatial dependence of odd-frequency spin-triplet superconducting order parameter in nano-sized s-wave superconductors under a magnetic field[J]. Physics Procedia, 2015, 65: 33-36.

[15] 林珊,陈淑卿,章文贡,等. 超声法制备金掺杂的纳米 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>材料研究[J]. 华中师范大学学报, 2011, 45(1): 79-83.

LIN S, CHEN S Q, ZHANG W G, et al. Preparation of YBCO with nano-Au-doping by ultrasonic process[J]. Journal of Huazhong Normal University, 2011, 45(1): 79-83.

[16] 陈淑卿. 超声波法制备有机修饰纳米钇铜氧杂化材料研究 [D]. 福州:福建师范大学, 2009.

CHEN S Q. Study on organic-modified nano Y-Ba-Cu-O hybrid materials obtained through ultrasonic process[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2009.

- [17] JASIM S E, JUSOH M A, HAFIZ M, et al. Fabrication of superconducting YBCO nanoparticles by electrospinning[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 148: 243-248.
- [18] DADRAS S, AAWANI E. Fabrication of YBCO nanowires with anodic aluminum oxide (AAO) template[J]. *Physica: B*, 2015, 475: 27-31.
- [19] YANG S L, ZHANG J. Deposition of YBCO nanoparticles on graphene nanosheets by using matrix-assisted pulsed laser evaporation[J]. *Optics and Laser Technology*, 2019, 109: 465-469.
- [20] COLIE M, MIHAIESCU D, SURDU A, et al. High temperature superconducting materials based on graphene/YBCO nanocomposite[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3(8): 2628-2634.
- [21] ALIKHANZADEH-ARANI S, SALAVATI-NIASARI M, AL-MASI-KASHI M. Influence of the utilized precursors on the morphology and properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  superconducting nanostructures[J]. *Physica: C*, 2013, 488: 30-34.
- [22] SHEN Z, HU Y, FEI L, et al. Photocatalytically active  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  nanoparticles synthesized *via* a soft chemical route[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1: 1-5.
- [23] GUO Y Q, YAHG X G, LI G, et al. Effect of ultrasonic intensification on synthesis of nano-sized particles with an impinging jet reactor[J]. *Powder Technology*, 2019, 354: 218-230.
- [24] MODARRES-GHEISARI S M M, GAVAGSAZ-GHOACHANI R, MALAKI M, et al. Ultrasonic nano-emulsification-a review[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 52: 88-105.
- [25] SRIVASTAVA N, CHAUDHARI G P. Microstructural evolution and mechanical behavior of ultrasonically synthesized Al6061-nano alumina composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 724: 199-207.
- [26] FETISOV A V, KOZHINA G A, ESTEMIROVAL S K, et al. XPS study of mechanically activated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2013: 1-13.
- [27] 李美超, 胡佳琦, 刘艳娜, 等. 红外光谱法研究苯胺和环氧丙烷的共聚机理及共聚物的表征[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(8): 1544-1548.
- LI M C, HU J Q, LIU Y N, et al. Studies on the mechanism of copolymerization of aniline and propylene oxide and characterization of copolymer *via* FTIR technique[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(8): 1544-1548.
- [28] 包建军, 成煦, 何其佳, 等. 热处理过程中聚苯胺的结构变化[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(5): 121-124.
- BAO J J, CHENG X, HE Q J, et al. A study of polyaniline structure change undergoing heat treatment[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2004, 20(5): 121-124.
- [29] BRANESCU M, VAILIONIS A, GARTNER M, et al. Spectroscopic and X-ray diffraction study of high  $T_c$  epitaxial YBCO thin films obtained by pulsed laser deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(1): 400-404.
- [30] 王雪, 江智渊, 蒋亚琪, 等. 高表面能晶面裸露的金属氧化物微纳米晶体的可控合成[J]. *中国科学: 化学*, 2013, 12(43): 1630-1639.
- WANG X, JIANG Z Y, JIANG Y Q, et al. Shape-controlled synthesis of metal oxides micro/nanocrystals enclosed by crystal facets of high surface energy[J]. *Scientia Sinica: Chimica*, 2013, 12(43): 1630-1639.
- [31] 赵志娟, 刘芬, 邱丽美, 等. 纳米粒子尺寸效应引起的内层电子结合能位移[J]. *物理化学学报*, 2008, 9(24): 1685-1688.
- ZHAO Z J, LIU F, QIU L M, et al. Core level binding energy shifts caused by size effect of nanoparticles[J]. *Acta Physicochimica Sinica*, 2008, 9(24): 1685-1688.
- [32] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J]. *科学通报*, 1987, 6: 412-414.
- ZHAO Z X, CHEN L Q, YANG Q S, et al. The superconductivity of Ba-Y-Cu oxide in the liquid nitrogen temperature zone[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1987, 6: 412-414.
- [33] VOLOCHOVÁ D, PIOVARČI S, RADUŠOVSKÁ M, et al. YBCO bulk superconductors doped with gadolinium and samarium[J]. *Physica: C*, 2013, 494: 36-40.
- [34] STEIGER B, MARKOVISCH W, LANG W, et al. Systematic modification of electrical and superconducting properties of YBCO and nano-patterning of high- $T_c$  superconducting thin films by light-ion irradiation[J]. *Physics Procedia*, 2012, 36: 508-513.
- [35] 储海峰, 李洁, 李绍, 等.  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  薄膜中的自旋玻璃态的磁性研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(9): 6585-6592.
- CHU H F, LI J, LI S, et al. Glassy magnetic behaviors in oxygen-deficient  $\text{Sr}_2\text{CoO}_{4-\delta}$  films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(9): 6585-6592.
- [36] 朱中华. YBCO 及其复合体系的超导和磁性研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2013.
- ZHU Z H. The investigation of superconducting and magnetic properties for YBCO and its composites[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2013.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31971612); 省自然科学基金青年创新(2019 J05044)

收稿日期: 2019-09-29; 修订日期: 2020-06-11

通讯作者: 林珊(1982-), 女, 高级实验师, 博士, 研究方向为植物资源与新材料, 联系地址: 福建省福州市闽侯县溪源宫路 63 号福建农林大学材料工程学院(350108), E-mail: ls99036@163.com

(本文责编: 宗希宽)