

## 발화합성법에 의한 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 분말 제조의 공정 조건

김영순, 김연수\*, 양석우, 박정식\*\*, 신형식

전북대학교 화학공학과, \*광양전문대학 석유화학과, \*\*한려산업대학교 석유화학공학과

### Processing parameters in the Preparation of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Powder by Pyrophoric Synthetic Method

Young-Soon Kim, Yoen-Su Kim\*, Suk-Woo Yang, Jeong-Shik Park\*\*, and Hyung-Shik Shin

Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University,

\*Department of Petrochemistry, Kwangyang College,

\*\*Department of Petrochemistry Engineering, Hanlyo Sanup University

### 서 론

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (이하 YBCO) 고온 산화물 초전도체가 발견된 이래 이 재료의 응용을 위한 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. YBCO는 전이온도( $T_c$ )가 92K 정도로서 액체질소(비등점 77K)를 사용할 수 있다는 점에서 초전도체의 실용화에 획기적인 전기를 마련하였다. 고온 초전도 산화물의 응용은 발전기, 전력저장 및 송전케이블 등의 전력시스템의 초전도화와 자기부상열차, 초고속연산컴퓨터, 입자가속기, 초전도선박 및 초감도 계측기 등의 산업 전반에 걸쳐 응용될 전망이다.

이러한 응용을 위해서는 bulk, 박막 또는 선재 등으로 다양하게 제조되어야 하며, 이에 따라 여러가지 제조방법이 연구되고 있다. 그중 발화합성법[1,2]과 고상반응법[3] 등으로 제조되는 bulk형 초전도체의 실용화를 위해서는 임계전류밀도( $J_c$ )를  $10^4 A/cm^2$  이상으로 향상시켜야 하며, 세라믹스가 갖는 열악한 기계적 성질을 보완해야 한다.  $J_c$ 를 향상시키기 위하여  $Y_2BaCuO_5$ , Ag 및 Pt 등을 첨가함으로써 중요한 성과를 거두고 있다.

고상반응법에 의한 YBCO 분말은 발화합성법에 비해 다른 물질의 첨가시 균일 혼합이 어렵고, 그 입자가 크기 때문에  $J_c$  향상을 위한 연구에 어려움이 있다.

본 연구에서는 보다 우수한 특성의 초전도성을 갖는 YBCO 초전도체를 제조하기 위해 발화합성법으로 submicron 이하의 미세하고 균일한 분말을 제조하는 연구를 수행하였고, 이 방법을 이용하여 pH, 소결온도 및 시간에 대한 공정 조건을 확립하였다.

### 실 험

본 실험은  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  및 CuO를 원료물질로 사용하여 발화합성법으로 제조하였으며 그 제조과정을 Fig.1에 나타내었다. 각각의 원료물질을 양론비에 따라 칭량하여 1 N의 질산용액에 녹인 후, 이 용액을 chelation시키기 위해 chelation 비로 구연산을 첨가하고, 암모니아수를 사용하여 pH 5.11에서 9.22까지 변화시켰다. 이 용액을 250°C 건조기에서 약 4시간 동안 가열하여, 매우 낮은 밀도의 미세한 흑갈색의 분말을 얻었다. 위와 같은 방법으로 얻은 시료를 400 MPa의 압력을 가하여 원판의 형태로 성형하였다. 이때 원판의 외경은 15.35 mm, 두께는 약 1 mm였다. 성형체를 850°C, 880°C 및 900°C에서 1에서 24시간 소결한 후, 서서

히 온도를 낮추어 500°C에서 24시간 산소 열처리한 다음 공기 중에서 서냉하였다.

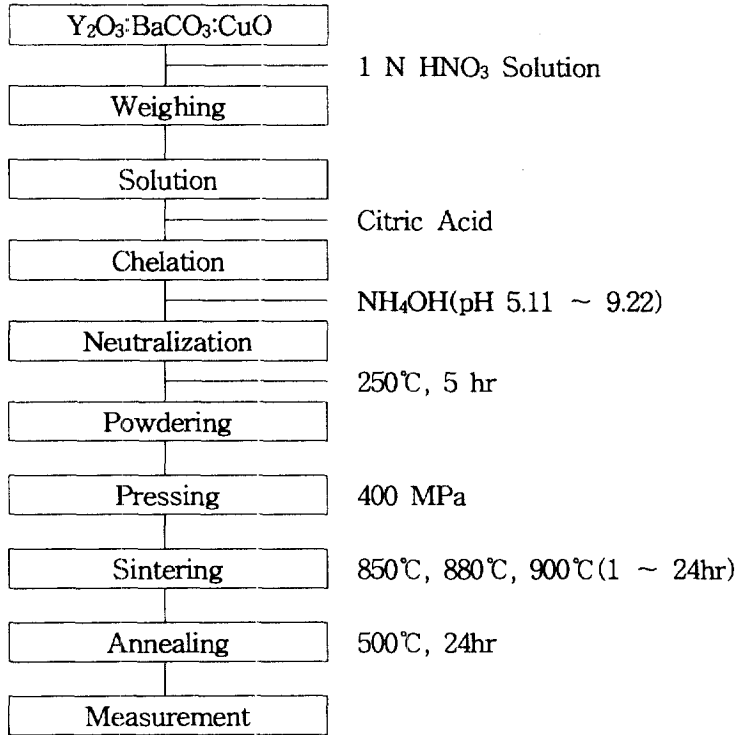
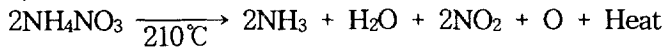


Fig.1. Experimental procedure of pyrophoric synthetic method.

Chelation 물질인 구연산은 -COOH기가 3개 존재한다. -COOH기에 존재하는 H<sup>+</sup>이온이 떨어져나가고 Y<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup> 이온과 결합한다. 이때 chelation 비는 금속 양이온의 산화상태에 따라 Y<sup>3+</sup>의 경우 구연산:이온의 비가 1:1, Ba<sup>2+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>의 경우 2:3이 된다.

원료물질을 녹이는 질산과 중화시에 사용한 NH<sub>4</sub>OH가 반응하여 질산암모늄을 형성하는데, 이 질산암모늄은 다음과 같은 반응식으로 분해된다.



위와 같이 분해시에 생성되는 발생기 산소와 반응열 때문에 발화반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

### 결과 및 고찰

pH 변화에 따른 YBCO 분말의 조성을 ICP를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. pH 5.11에서 9.22까지 변화함에 따라 250°C 건조기에서 약 4시간 동안 가열하여 생성된 분말의 조성은 원료물질의 조성인 Y:Ba:Cu=1:2:3을 거의 유지하고 있었으나, 낮은 pH에서는 상대적으로 Y계의 양론비인 1:2:3에 비교해서 Ba와 Cu 값이 증가하였다. 이것은 낮은 pH에서의 발화반응에 따른 영향으로 사료된다.

Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>을 YBCO에 첨가하여 생성된 초전도체에서는 자화율과 J<sub>c</sub>가 크게

향상되는데, 이때 YBCO 분말의 입자가 미세할수록 더욱 초전도 특성이 향상된다[4,5]. 본 실험에서 생성된 YBCO 분말을 입자분석기로 측정된 결과 매우 고른 분포상태를 갖고 있었으며, 그 크기는 약 300nm 이하였다. 이 방법으로 제조한 분말은 화학적인 액상 혼합을 하기 때문에 균일한 분포상태를 갖는 것으로 생각된다. pH 변화에 따라 입자 크기가 차이를 보였는데, pH 값이 7보다 작을 경우에는 pH가 작아질수록 점차적으로 입자 크기가 커졌으나, 7이상에서는 거의 일정한 크기를 갖었다. 이것은 pH 값이 낮을 경우 질산암모늄을 형성하고 남은 여분의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 발화반응 중 원료물질과 반응하기 때문이고, pH 값이 높을 경우에는 질산암모늄을 형성하고 남은 여분의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 250℃에서 4시간 건조 중에 즉 발화반응 전에 사라져서 발화반응에는 관여하지 않기 때문에 그 크기가 일정한 것으로 생각된다.

850℃에서 10시간 소결한 후 500℃에서 24시간 열처리한 시료의 pH에 따른 XRD 분석을 Fig.3에 나타내었다. 고상법에 비해 낮은 온도에서도 발화합성법에 의한 powder의 YBCO 결정성장이 더 쉽게 이루어짐을 알 수 있었으며, pH 6.75 이상에서는 상대적으로 불순물 peak인 BaCO<sub>3</sub> peak가 낮은 반면 낮은 pH에서는 BaCO<sub>3</sub> peak가 크게 나타났다. 이것은 pH변화에 따른 입자크기 변화와 마찬가지로 pH가 낮으면 초전도 결정성장이 잘 이루어지지 않으며, 중화영역과 그 이상의 pH에서 보다 좋은 특성의 초전도체가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

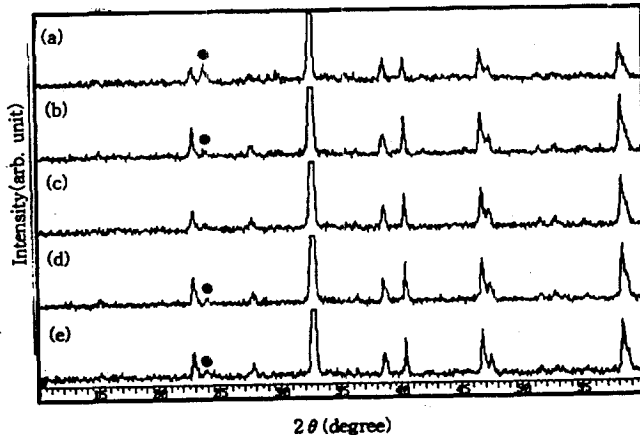


Fig.3. The X-ray diffraction patterns of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconductors(sintering : 900℃ 1hr, annealing : 500℃ 24hr) manufactured at (a) pH 5.11, (b) pH 6.75, (c) pH 7.23, (d) pH 7.71, and (e) pH 9.22.  
● : impurity peak.

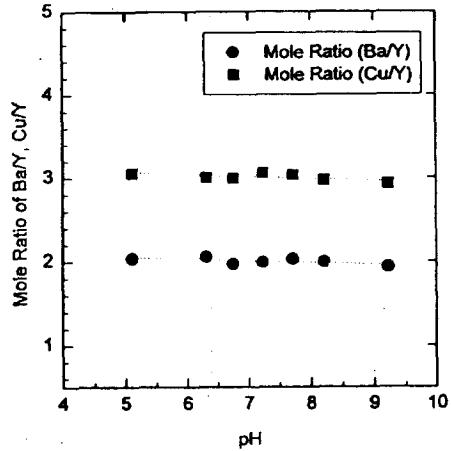


Fig.2. ICP analyses of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Powder showing reproducible stoichiometry, prepared by pyrophoric synthetic method with various pH.

Fig.4는 pH 7.23으로 제조한 분말을 850℃에서 1시간(a), 4시간(b) 및 10시간(c) 소결한 후 500℃에서 24시간 열처리한 시료의 XRD 분석 결과이다. 시간이 지나면서 불순물 peak가 사라지고, 2θ 값이 46° ~ 47° 부근에서는 뚜렷한 초전도 분리 peak가 나타나는 등, 결정성이 좋은 초전도체가 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 pH 7.23으로 제조한 분말을 4시간 동안 850℃(a), 880℃(b) 및 900℃(c)에서 소결한 후 500℃에서 24시간 열처리한 시료의 XRD 분석 결과를

Fig.6에 나타내었다. 900 °C에서 Fig.4와 마찬가지로 가장 좋은 초전도 peak가 형성되었다.

본 실험의 결과 발 화합성법으로 YBCO 초 전도체를 제조할 경우 pH 7 이상에서 분말을 제조하고, 900°C에서 4 시간 이상 소결할 경우 에 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

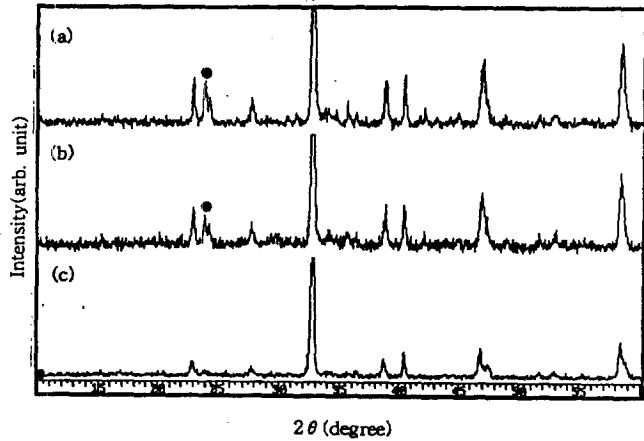


Fig.4. The X-ray diffraction patterns of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductors (pH 7.23, sintering : 850°C, and annealing : 500°C 24hr) sintered for (a) 1hr, (b) 4hr, and (c) 10hr.  
● : impurity peaks.

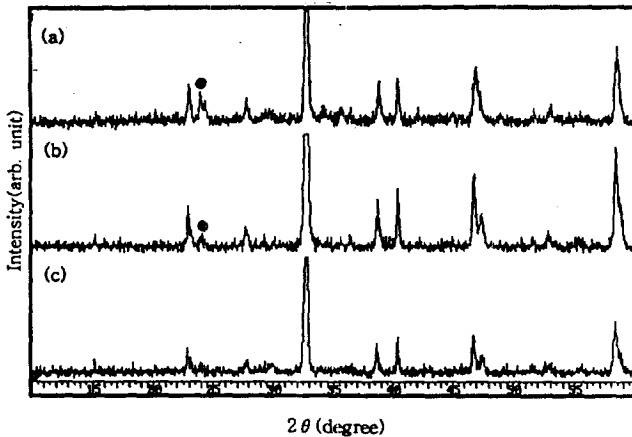


Fig.5. The X-ray diffraction patterns of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductors (pH 7.23, sintering : 4hr, and annealing : 500°C 24hr) sintered at (a) 850°C, (b) 880°C, and (c) 900°C.  
● : impurity peaks.

## 참고 문헌

- [1] D. Bhattacharya, L. C. Pathak, S. K. Mishra, D. Sen, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, 57(20), 2145(1990).
- [2] Y. S. Kim, MS Thesis, Chonbuk National University (1993).
- [3] G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du, and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, B35(16), 8782(1987).
- [4] C. Varanaci and P. J. McGinn, *Mater. Letters* 17, 205(1993).
- [5] M. L. Griffith, J. W. Halloran, and R. T. Huffman, *J. Mater. Res.* 9, 1633(1994).