

## 착체중합법에 의한 YBCO 분말합성

### Synthesis of YBCO powder using Polymeric Complex Method

안재원, 한영희, 한상철, 정년호, 이준성, 박병삼, 오광석, 성태현

(Jae-Weon Ahn, Young-Hee Han, Sang-Chul Han,, Nyeon-Ho Jeong, Joon-sung Lee, Byung-Sam Park, Kwang-Suok Oh, Tea-Hyun Sung)

#### Abstract

We synthesized  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x(Y123+Y211+1wt\% CeO_2)$  powders using Polymeric Complex method and used raw materials;  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  and  $CeO_2$ . It was formed by calcination at  $850^\circ C$  for 24h in air. In comparison of solid-state method, sol-gel method etc., synthesis temperature decreased up to  $100^\circ C$ .

**Key words** : Polymeric Complex Method, YBCO, Y123, Y211

#### 1. 서 론

90K에서 초전도 현상을 나타내는 YBCO 고온 초전도체는 액체 질소를 냉매로 사용하기 때문에 실용화를 이루기 위해 많은 연구를 하고 있다.

YBCO 고온 초전도체는 산화물로 이루어져 있으며, 많은 연구에서 이를 균일한 조성을 가진 분말로 제조하기 위해 노력하여 왔다. 연구 방법으로는 고상법[1-3]과 sol-gel[4], spray-drying [5], co-precipitation[6] 등의 액상법으로 사용하였다. 하지만 Y123의 분말은 고온에서 합성되거나  $BaCO_3$ 의 잔존으로 인하여 반복적인 열처리[3]를 요구하였다. 또한, YBCO 초전도 단결정 제조 시에 Y123와 일정한 Y211을 혼합하여 사용하는데, 위의 방법에서는 Y123와 Y211을 각각 제조한 후 이를 혼합하여 사용하므로 시간적, 경제적 낭비를 억제하지 못했다.

본 연구에서는 Y, Ba, Cu, Ce의 원소로 구성된  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x(Y123+0.4Y211+1wt\% CeO_2)$ 의 균일한 조성을 가진 분말을 합성하기 위해 착체중합법을 이용하였고, 간단한 공정과 낮은 온도에서 합성함으로써 분말 제조의 경제성을 향상시키고자 한다. 착체중합법(Polymeric complex method)은 일명

Pechini라는 이름으로 알려진 분말 합성법이다. Citric Acid에 있는 카르복실기는 복수의 세라믹스 구성원자를 착체시켜 준다. 3개의 카르복실기는 희토류 원소나 금속원자들을 착체 시켜주는 역할을 하는 것뿐만 아니라 착체가 된 것은 3차원적인 네트워크로 연결되어 있다. 그리고 조성의 불균일성을 일으킬 수 있는 졸 상태를 거치지 않고, 바로 겔 상태로 이루고 되므로 착체가 된 네트워크는 그대로 유지되기 때문에 균일한 조성을 가진 분말을 얻을 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. Fig. 1은 도쿄공업대학 응용세라믹스 연구의 垣花眞人 교수에 의해 제기

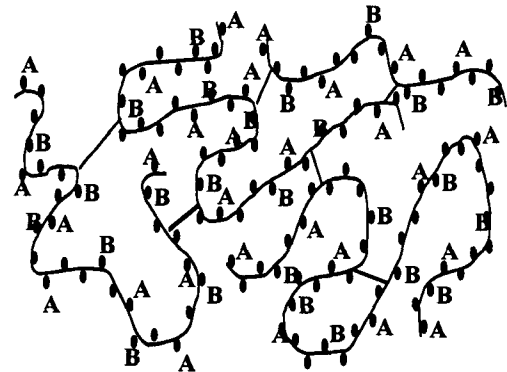


그림 1 착체중합법의 개념

Fig. 1 concept of Polymeric Complex Method.

한전 전력연구원  
(대전광역시 유성구 문지동)  
E-mail : dkswodnjs@orgio.net

된 착체중합법의 메카니즘이다. 600°C 전후의 온도로 열처리를 하면 유기물은 제거가 되고, 균일하게 혼합되어 있는 조성을 얻을 수 있는 분말합성법이다.

## 2. 실험 방법

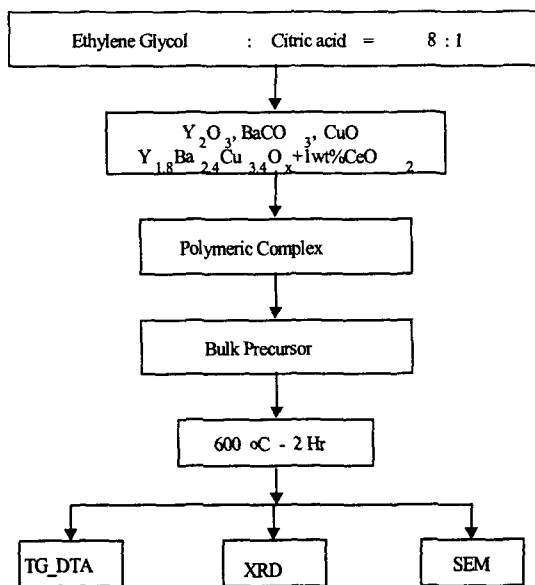


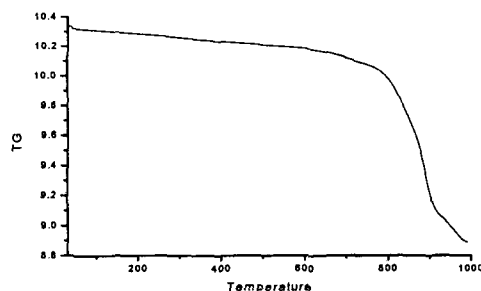
그림 2. 착체중합법을 이용한 YBCO 분말 제조 공정

Fig. 2. Synthesis of YBCO powder using Polymeric Complex method

Fig 2은 착체중합법에 의한 YBCO 분말을 제조하는 공정이다. 착체중합법으로 분말을 제조하기 위해서 Ethylene Glycol을 용매제로 사용하였고, 금속 이온과 쉽게 착체가 될 수 있도록 하기 위해 Citric Acid를 이용하였다. Ethylene Glycol과 Citric Acid의 몰비를 8:1로서 혼합하였고, Citric Acid를 용해시키기 위해 120°C의 일정한 온도로 가열하면서 magnetic bar로 교반시켰다. Ethylene Glycol속의 Citric Acid가 완전히 용해되어지면 투명하게 되어진다.  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ 의 조성에 맞게  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말을 순서대로 첨가하였다. 140°C의 일정한 온도로 가열과 교반을 하면 검은색으로 변색이 되며, 최종적으로 덩어리 전구체로 되어진다. 이것을 마노유발로 분쇄를 하고 600°C에서 2시간동안 열처리를 하면 균일한 전구체가 되어진다. 이런 전구체를 다시 마노유발로 분쇄하였다. 제조된 전구체를

TG-DTA를 이용하여 열처리 조건을 고찰하였고, 조건에 맞게 열처리를 하여 XRD로 결정상을 관찰하였다. 그리고 합성된 YBCO의 분말을 SEM을 이용하여 YBCO 분말의 입자를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰



(A)

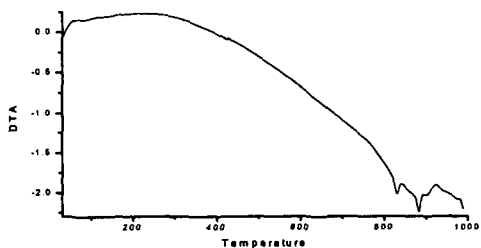


그림 3 대기중에서 착체중합법을 이용한 전구체에 대한 TG-DTA(A)와 DTA(B)

Fig. 3. TGA(A) and DTA(B) for the precursor using Polymeric Complex Method in an air atmosphere.

Fig 3.는 착체중합법에 의해 제조한 전구체를 600°C에서 2시간동안 열처리를 한 후 TG-DTA를 측정된 것이다. Fig 3의 TGA 데이터에서는 810°C 부근에서 급격한 중량감소가 일어나고 있다는 것을 보이고 있다. 하지만 880°C 부근에서 중량감소 속도가 다르게 나타났다. 810°C에서 880°C까지의 중량감소는 약 9%이며,  $BaCO_3$ 의 분해때문이라고 생각된다. 그리고 880°C에서 1000°C까지의 중량감소는 약 2.81%이며,  $Y_{1.23}$ 의 산소함량 변화[7]로 인한 것이라고 생각된다.

따라서 전체 중량감소비는 약 11.81%로 나타났다. Fig 3의 DTA 데이터에서는 두 개의 흡열반응이 있는 것을 관찰할 수 있는데, 첫 번째 흡열 peak는 832°C에서 일어났으며, 두 번째 흡열 peak는 880°C이다. 흡열 peak의 원인을 분석하기 위해서 XRD를 측정하였다.

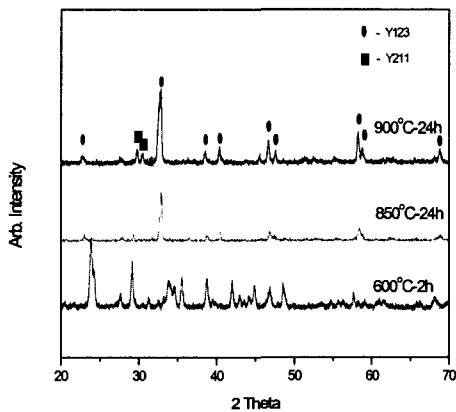


그림 4. 600, 650, 900°C에서 열처리한 YBCO 분말의 XRD 패턴

Fig. 4. XRD pattern of YBCO powders heat-treated at 600, 850 and 900°C.

Fig 4는 Fig. 3의 데이터를 이용하여 열처리를 한 XRD 패턴을 분석한 것이다. YBCO 전구체를 600°C에서 2시간동안 열처리를 한 것과 850°C, 900°C에서 24시간 열처리 한 것을 XRD 측정하였다. 600°C에서는 출발 재료인  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 들이 관찰되었다. 850°C에서 열처리를 한 결과에서는 Y123와 Y211의 결정상이 관찰되었는데, Y123의 main peak가  $2\theta = 32.844^\circ$ 이었고, JCPDS card(38-1433)와 비교하여 보면 결정면은 (031)이며 Orthorombic 결정구조를 가지고 있었다. 그리고 850°C의 XRD 패턴에서는 출발 재료와 중간상을 관찰할 수 없었고, 전구체의 불균일성에 의해 생성되는  $BaCeO_3$ [8]는 관찰되지 않았다. 900°C에서의 XRD 패턴들도 Y123의 XRD 패턴인 JCPDS card(38-1433)와 일치하였다. 따라서 착체중합법을 이용한  $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_x$ (Y123 + 0.4Y211) 분말은 850°C에서 24시간 열처리함으로써 합성할 수 있었다. 이것은 고상법으로 합성할 경우에는 940°C[3] 그리고

sol-gel[4]과 co-precipitation[6]의 경우에는 900°C에서 각각 합성할 때보다 약 50~100°C 낮게 합성할 수 있었다.

Fig. 5는 착체중합법을 이용하여 850°C에서 24시간 열처리 한 YBCO 분말의 SEM 사진이다. 사진에서는 큰 입자는 3 $\mu m$ , 작은 입자는 1 $\mu m$ 이내의 입자크기

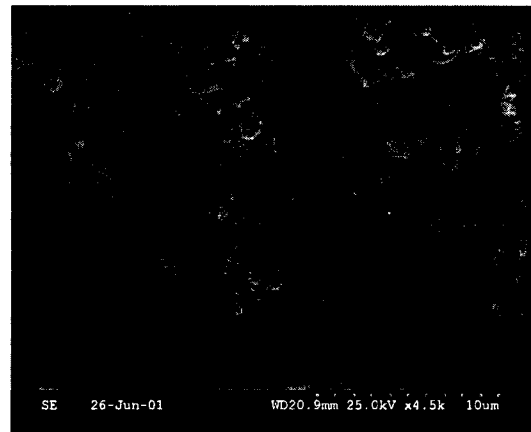


그림 5 착체중합법을 이용한 YBCO 분말의 SEM 사진

Fig. 5. SEM of YBCO powders using polymeric complex method.

차이가 존재하는 것을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 다음과 같은 결론을 가질 수 있었다.

첫 번째,  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ ,  $CeO_2$ 의 출발 재료를 이용하여 착체중합법으로 분말을 합성할 수 있다.

두 번째, 합성된 분말은 850°C에서 24시간 열처리를 하여 합성할 수 있다.

#### 참고 문헌

- [1]. Chan-Joong Kim, Hai-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong. *supercond. Sci.* 8 (1995). 652-659.
- [2]. Adrian A. Bolzan, Graeme J. Millar, Atit Bhargava, Ian D.R. Mackinnon, Peter. and m M. Frericks. *Materials Letters.* 28 (1996). 27-32
- [3] Z.G Khim, S.C Lee, J.H Lee, B.J Suh, Y.W

- [4] J. Macho, R. W . Schaeffer, G. H. Myer, R. E. Salomom and J. E. Crow, J. Mater. Res. 7(1992) 1046
- [5] Y. Takao, M. Awano and H. Takagi, J. Mater. Res 2942
- [6] P. Kumar, V.Pillai and D.O. Shah, J.Mater. Sci. Lett. 16(1993) 68
- [7]. Kazimierz Conder. Materials Science and Engineering, R32 (2001), 41-102
- [8] Chan-Joong Kim, Ki-Baik Kim, Sang-Chul Kwon, In-Soon Chang, Dong-Yeon Won, Materials Science Letter 11 (1992) 346-348