

# 분무 열분해에 의한 미세 BSCCO 전구체 분말의 합성

김성환, 유재무, 고재웅, 김영국, 박성창  
한국 기계연구원 세라믹재료그룹

## Synthesis of fine BSCCO precursor powder by spray pyrolysis

S. H. Kim, J. M. Yoo, J. Y. Ko, Y. K. Kim, S. C. Park  
Ceramics group, Korea Institute of Machinery & Materials

jimsung@daum.net

**Abstract** - Many researches on synthesis process for BSCCO precursor powders have been developed for high J<sub>c</sub> BSCCO-2223/Ag tape. Spray pyrolysis method for fabrication of precursor powder has many advantages, such as high purity, fine particle size of BSCCO precursor powder. Fine, spherical powders were prepared by ultrasonic spray pyrolysis from the aqueous solution of metal nitrates. BSCCO precursor powders were synthesized with 0.1 M concentration and heat treatment conditions. Average particle size for spray pyrolysis powders was 1.5 ~ 3 μm. BSCCO - 2223/Ag tape was prepared by PIT method and followed by various sintering conditions. The critical current density of BSCCO-2223/Ag tape sintered in low oxygen partial pressure was ~ 23 kAcm<sup>-2</sup>.

자를 제조할 수 있는 방법이라 보고 되고 있다 [10]. 최종 분말 입도와 상형성은 분무 용액의 농도와 온도 등에 따라 달라지며, 분무 액적의 크기 제어, 분무 액적의 밀도 그리고 열분해 온도, 시간에 의해 결정되어진다. 또한, 액적 크기(droplet size)에 따라서 최종 분말 입도에 영향을 미친다. 분무 열분해의 단점으로 다성분계 화합물의 경우 짧은 시간에 적정의 분말 상분율을 조절하기 어려운 점이 있기 때문에 하소과정이 요구되는 경우도 있다.

본 실험에서는 높은 반응성을 가지는 미세한 입도분포 및 균질성을 가지는 분말의 제조를 위하여 초음파 분무 열분해법을 통하여 전구분말을 합성하고자 하였으며, 하소 및 분쇄과정을 실시하여 적정 분말의 제조하고자 하였다. 선재는 열처리 시간 및 온도를 제어하여 2223상의 생성을 극대화 하고자 하였다.

## 1. 서 론

BSCCO 고온 초전도체는 전기적 응용을 위하여 분말 충전법(Powder-In-Tube Method)으로 많이 제조되어진다[1-3]. BSCCO 초전체는 ~110 K의 비교적 높은 임계 온도(T<sub>c</sub>)임에도 불구하고 낮은 임계전류 밀도(J<sub>c</sub>)를 가진다. 임계 전류 밀도의 향상 및 균일한 특성의 장선재를 얻기 위하여 다양하게 연구되어지고 있다.[1-3] 균일한 특성의 특성의 장선재를 얻기 위해서는 적절한 기계가공이 이루어져야 하며, 2223상의 분율 극대화하고 비초전도상의 제어가 필요하다. BSCCO 2223 전구체 분말은 적정의 상분율과 미세하고 균일한 입도분포, 그리고 잔류탄소 함량의 극소화 등이 요구되어진다[1-10]. 따라서, 전구체 분말의 합성과 적정 상태의 분말을 위하여 하소와 분쇄과정이 중요한 요소로 작용된다. BSCCO 전구체 분말을 얻기 위하여 고상합성법, 분무 건조법, 분무 열분해법, 졸-겔(sol-gel)법, 액상 동결법 그리고 공침법과 같은 다양한 방법으로 합성되어지고 있다[1-8]. 초음파 분무 열분해법은 짧은 시간 동안에 전구체의 산화환원 반응을 이용하여 상전이가 완료된 균일한 화학량론적 조성비를 갖는 구형의 다성분계 초미립

## 2. 본 론

### 2.1 실험 방법

질산염 원료물질을 증류수와 질산으로 용해하여 (BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2.2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>의 조성비를 갖는 용액으로 제조하였다. 초음파 분무 열분해 장치를 자체 제작하여 실험을 행하였다. Fig.1에서 장치의 간략도를 나타내었다. 용액의 농도는 0.1 M로 조절하였으며, 열분해 온도는 600 ~ 900 °C에서 초음파 분무열분해 실시하였다. 2223상의 전구상인 2212상을 얻기 위하여 800 °C 부근에서 하소하였으며, 생성상을 XRD, SEM을 통해 분석하였다. 하소 및 분쇄 과정을 거쳐 BSCCO-2223/Ag 선재의 PIT 전분말로 제조하였다. 이에 대해 입도 분포 및 탄소함량과 상형성 정도를 관찰하였다. 다심선재로 제조후 2223상 생성온도 범위에서 다양한 방법으로 열처리를 실시하였다. 열처리온도는 830 ~ 840 °C 부근에서 반복압연 및 열처리를 실시하였다. 제조완료된 BSCCO-2223/Ag 선재는 2223상형성정도 및 비초전도 이차상을 XRD, SEM, EDS 등을 통해 관찰하였고, 표준 4 단자법(standard four - probe method, 1 μV/cm)을 이용하여 임계

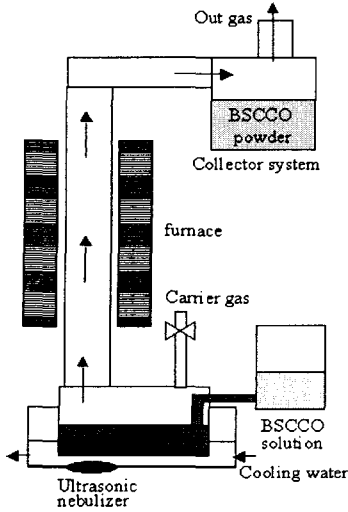


Fig. 1. Ultrasonic spray pyrolysis system.

전류밀도( $J_c$ )를 측정하였다.

## 2.2 실험결과 및 고찰

일반적으로 다성분계 물질의 초음파 분무 열분해시 용액 제조 및 열분해 온도가 중요한 요소로 작용한다. 본 실험에서는 용액의 농도를 조절하여 서로 다른 온도에서 열분해를 실시하였다. 용액의 농도를 달리하여 생성된 입자의 경우 농도가 짙을수록 입자가 커지는 양상을 관찰할 수 있었다. 초음파 분무시 농도 변화에 따른 분말 생성기구의 변화가 없다면 최종 분말 크기는 용액 농도의 약 1/3 승에 비례한다[12]고 보고 되어 지고 있는데 본 실험의 결과와 비슷한 양상을 보임을 알 수 있었다. 열분해 온도를 600 ~ 900°C에서 조절하였으나 짧은 열분해 시간과 BSCCO와 같은 다성분계 화합물에서 적정의 상을 얻기는 어려웠다. 열분해 온도에 따른 상 조성을 XRD 회절 분석하였는데, 700°C 이하의 온도에서는 액적의 축합 반응이 제대로 이루어지지 않은 분말이 다소 관찰되었으며, 이로 인해 입도 분포가 양호하지 못하였고, 비교적 800°C 이상의 온도에서 입자의 생성이 용이하였다. Fig. 2에서 분무 열분해된 입자의 형상을 관찰하였는데, 700°C 이하에서는 분무된 액적이 열분해가 제대로 일어나지 않았서 거대 입자가 다량 존재하였고, 치밀성이

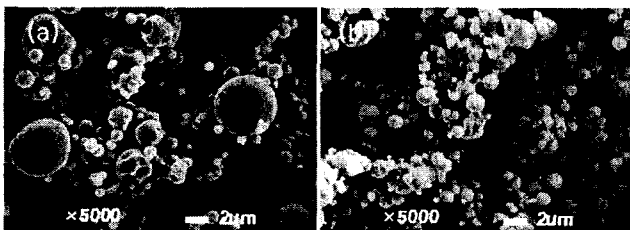


Fig. 2. SEM photographs of BSCCO powder after spray pyrolysis with different temperature (a)  $\approx$  700°C and (b)  $\approx$  800°C.

떨어지는 중공구조를 가진 입자를 관찰할 수 있었다. 800°C 이상의 온도에서는 미세하고 비교적 균일한 입도를 가진 구형의 입자를 얻을 수 있었다. 생성된 분말에 상분석을 해 본 결과 800°C 이상의 온도에서 열분해된 분말의 경우 비초전도상인  $Ca_{1-x}CuO_2(1/1)$ ,  $Bi_2CuO_4$ ,  $Bi_4Sr_3O_9$  등과 같은 산화물과 질산염 화합물로 구성되어 있었다. 700°C 이하의 온도에서는 비초전도 이차상의 생성이 뚜렷이 나타나지 않았고, 탄산염 화합물이 공존 했다. 800°C 이상의 온도에서 생성된 분말의 평균 입도는 약 1.5 ~ 3  $\mu m$  였었다.

초음파 분무 열분해 의해 합성된 분말은 BSCCO-2223 전구 분말의 적정 상형태 및 조성이 [5,12] 아니므로 초음파 분무 열분해된 구형의 미세 분말을 하소과정을 거쳐 재결정화시켰다. 약 ~ 800°C에서 열처리를 실시하여 형성된 상을 분석하였다. 전구 분말은 2212상이 주상으로 나타났으며, (Ca,Sr)CuO, 3221상을 최소화하였고  $Ca_2PbO_4$  와 AEC상이 공존해 있었다.  $Ca_2PbO_4$ 와 AEC상의 존재는 2223상의 생성시 액상으로 존재하여 보다 낮은 온도에서 2223상의 생성을 용이하게 해준다고 보고하고 있다[11]. 분무 열분해된 입자가 하소 과정을 겪은 후 약한 결합으로 연결되어 있어 입계의 분리 및 과 성장된 비초전도 이차상의 크기를 줄이고, 조성의 균일도를 높이기 위하여 낮은 물리적 에너지로 분쇄하였다. 하소 및 분쇄 과정을 완료한 PIT 전 분말에 입도 분포 및 미세구조를 Fig. 3에서 나타내었다. 평균 입도는 ~1.6  $\mu m$  였으며, 비교적 좁은 입도분포를 가졌다. 미세구조는 판상 형태의 2212상이 비교적 균일한 입도로 분포되어 있으며, 보다 미세한 크기의 비초전상들이 입자 주변으로 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 분말의 잔류 탄소량은 약 ~0.009 wt%로 측정되었다. 나타났다.

분말은 PIT 방법을 통해서 분말 충전, 인발(drawing), 압연(rolling) 작업을 거쳐 61심 선재

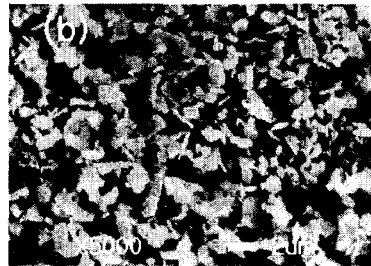
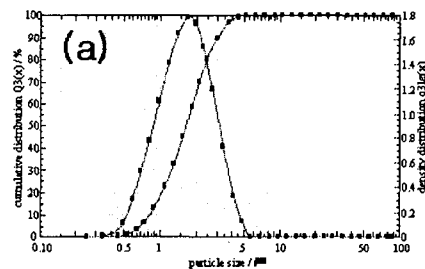


Fig. 3. (a) Particle size distribution and (b) SEM image for the BSCCO-2223 powder.

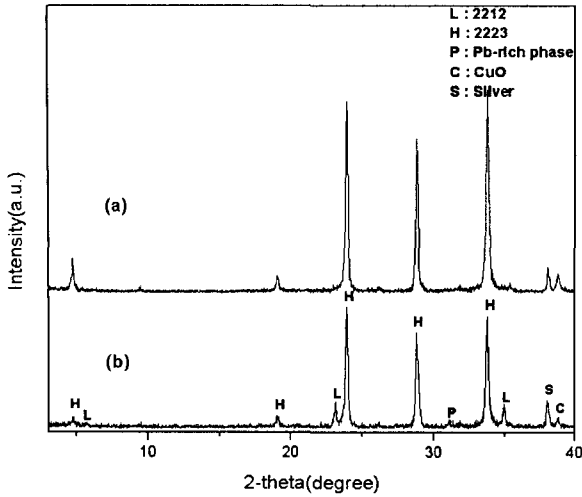


Fig. 4. XRD patterns of BSCCO-2223/Ag tape after heat treatment (a) in low oxygen partial pressure at 832°C and (b) in air at 840°C.

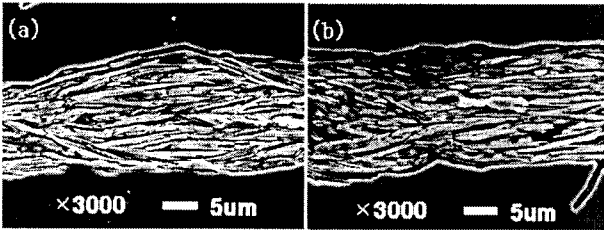


Fig. 5. SEM image of longitudinal cross-sections of BSCCO-2223/Ag tape after heat treatment a) in low oxygen partial pressure at 832°C and (b) in air at 840°C.

로 제작하였다. 선재 열처리는 산소 분압을 달리하여 830 ~ 840°C에서 반복하여 소결 열처리하였다. 낮은 산소분압에서의 열처리 시편에서 3221상이 적게 관찰되었으며, 적정 소결온도도 낮게 형성되었다. 열처리후 대부분 90% 이상의 2223상전이 일어났으며, 특히 7.5% 산소 분위기하에서 열처리된 시편에서 높은 2223상 분율을 나타내었다. 그리고 2223상의 연결성 및 적층성의 장애 요인인 비초전도 이차상의 생성율이 보다 낮았다. 이를 Fig. 4의 XRD 회절 분석을 통하여 나타내었다. 미세 구조상으로 또한 관찰 할수 있으며 공기중에서 열처리한 시편의 경우 2223상 이외에도 다른 이차상들을 많이 관찰할 수 있다. 이러한 요인으로 인하여 낮은 산소 분위기에서 실시한 시편의 경우 임계전류 밀도가 ~ 23 kAcm<sup>-2</sup>의 값을 얻었다. 이상의 결과로부터 선재의 열처리 공정에 있어서 열처리 분위기가 선재의 특성에 큰 효과를 작용함을 알 수 있었다. 또한 임계전류 밀도의 향상을 위하여 2223상 생성의 극대화 및 비초전도 이차상의 제어가 요구됨을 확인할 수 있었다.

### 3. 결 론

초음파 분무 열분해를 통해 구형의 미세한 BSCCO-2223 전구 분말을 합성하였다. 하소 및 분쇄 과정을 거쳐 주상인 2212와 미량의 Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, AEC, 3221상의 상조성을 가지고, 평균 입도가 ~1.6 µm 인 좁은 입도 분포를 가진 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 다심 선재로 가공하였고, 열처리 조건을 조절함으로써 2223상의 생성을 극대화하고 이차상을 조절함으로써 21~ 23 kAcm<sup>-2</sup>의 임계전류밀도(J<sub>c</sub>) 값을 얻었다.

더 나아가 BSCCO 2223/Ag 선재의 임계 전류 밀도의 증대를 위하여 전구 분말 제조와 적절한 선재 열처리가 보다 많이 연구되어야 하겠다.

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 차세대 초전도 응용기술 사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

### ( 참고 문헌 )

- [1] Lian Zhou, Chanbin Mao, Xiaozu Wu, and Xiangyun Sun, " Manufacture of ultrafine BiPbSrCaCuO powder by an *in situ* nanometre reaction praction process", Supercond. Sci.Technol. 10 47-51,1997
- [2] S Rath, L Woodall, C Deroche, B Seipel, F Schwaigerer and W W Schmanl. " Quantitative phase analysis of PPBSCCO 2223 precursor powder-an XRD/Riteveld refinement study ", Supercond. Sci.Technol. 15 543-554, 2002
- [3] A Sobha, R P Aloysius, P Guruswamy and U Syamaprasad, "Phase evlution, Microsturcture and transpct property of (Bi,Pb)-2223/Ag tapes prepared using powders of varying particle size distribution", Supercond. Sci.Technol. 14 417-424, 2001
- [4] V. Garnier, R. Caillard, G. Desgardin, "(Bi-Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+y</sub> ceramic synthesized using a Polymer matrix method", Journal of the European Ceamic Society 21 1139-1142, 2001
- [5] W G Wang, P A Bain, J Horvat, B Zeimetz, Y C Guo, H K Liu and S X Dou, "Preparation of Ag-Bi-2223 tape by controlling the phase evolution prior to sintering", Supercond. Sci.Technol. 9 881-887, 1996
- [6] V. Garnier, R. Caillard, A. Sotelo, G. Desgardin, "Relationship among synthesis, microstructure and properties in sinter-forged Bi-2212 ceramics", Physica C, 319 197-208, 1999
- [7] P Badica, G Aldica and S

Mandache, "One step synthesis of Bi(Pb)-2223 phase in Bi(Pb)-Sr(Ba)-Ca-Cu nitrate freeze dried powder", Supercond. Sci. Technol. 12 162-167, 1999

[8] Chuanbin Mao, Lian Zhou, Xiangyun Sun, Xiaozu Wu, "Coprecipitation-based micro-reactor process to synthesize soft-agglomerated ultrafine BiPbSrCaCuO powder with low carbon content", Physica C 281 35-44, 1997

[9] A. Jeremie, G. Grasso, R. Flukiger, "Effect of carbon impurities on Bi, Pb(2223) phase formation and critical current densities in silve-sheathed Bi, Pb(2223) tapes", physica C, 255 53-60, 1995

[10] J. Jiang, J.S. Abell, "Effects of precursor powder particle size on critical current density and microsturcture of Bi-2223/Ag tapes", Physica C 296 13-20, 1998

[11] Y.T. Huang., C.Y. Shei, W.N. Wang, C.K. Chiang and W.H. Lee, "Formation mechanism of 110 K high-Tc superconducting phase in the Ca- and Cu-rich Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Pysica C 169 76-80, 1990

[12] J. H. Lee, "Preparation of rutile-structure oxide powder by ultrasonic spray pyrolysis"., 1993