

YBCO 초전도 분말의 졸겔 제작법에 관한 조건 연구

조용준, 소대화, 전용우*, 박정철**
명지대학교, 성덕대학*, 경원전문대학**

Preparation conditions of YBCO Superconducting Sol-Gel Powder

Yong-Joon Cho, Dea-Wha Soh, Yong-Woo Jeon*, and Jeong-Cheul Park**
Myongji Univ., Sungduk College*, Kyungwong College.**

Abstract

In this paper, the variable producing conditions of YBCO superconducting powder by use of sol-gel method was investigated. YBCO superconducting powder which was prepared by sol-gel method was shown the characteristic gel formation, particle size and its properties under variable preparation conditions, such as pH, drying and processing time, and powder heat treatment, etc.

Key Words : YBCO, sol-gel, gel formation, pH, drying and processing time

1. 서론

1930년대에 들어 독일의 W. Geffcken에 의해 금속 유기산염의 가수분해 과정을 거쳐 겔화를 통한 얇은 산화막 형성이 가능함을 증명하였다[1]. 1980년대에 이르러 졸겔(sol-gel) 기술은 비약적인 발전을 이루었으며 유리질 및 산화물 도포, 기능성 도자기 원료 제작에 성공적으로 이용되었다. 또한 전통적인 방법으로는 제작이 어려운 복합 산화물 재료의 합성에 이용되었으며 높은 임계전류밀도를 갖는 산화물 초전도체 합성에도 적용이 되고 있다[2,3]. 고온 초전도체의 임계전류밀도는 막 형태 또는 벌크 형태에 따라 크게 차이가 나타난다. 벌크 형태의 초전도체는 동일한 분자식을 갖는 막 형태의 초전도체에 비하여 그 값이 상당히 작다. 그 이유는 벌크 형태의 초전도체는 막 형태에 비하여 임계전류밀도에 영향을 주는 결정들의 정렬(alignment) 상태와 기공도(porosity)가 훨씬 불규칙적이기 때문이다. 이는 벌크형 초전도체의 결정 정렬을 통해 초전도 특성이 크게 향상 시킬 수 있다는 것이다[4,5].

본 논문에서는 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도 분말의 제작 조건을 개선하고 고상반응법으로 제작한 초전도 벌크의 임계전류밀도에 영향을 주는 시편의 밀도

(density), 결정들의 정렬 상태, 기공도를 감소시키기 위하여 시료 분말의 제작 방법으로 졸겔법을 이용한 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말 합성법을 연구하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 $YBa_2Cu_3O_x$ 졸겔 분말을 제작하기 위하여 먼저 Y_2O_3 , $Ba(NO_3)_2$, CuO 를 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 의 몰비로 칭량한 후, 구연산 용액과 혼합하여 출발용액을 제작하였다. 수소이온농도(pH) 적정을 위해서 암모니아수(NH_4OH)를 스포이트를 이용하여 첨가하였다. 제작된 용액은 용제의 증발을 위하여 머플(muffle)형 로에서 $90 \sim 300^\circ C$ 의 온도 하에서 1차 열처리 과정인 건조과정을 수행하였다. 건조과정을 통하여 용액은 졸에서 겔의 상태로 변화되며, $600^\circ C$ 의 2차 열처리 과정을 통하여 반고체 상태의 물질로 변화되었다. 마지막으로 반고체 상태의 물질을 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도성을 갖는 분말로 제작하기 위한 단계로 $880^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 의 온도에서 각각 산소분위기 하에서와 공기 중에서 3시간 동안의 열처리를 수행하여 입도가 균일한 과립 형태의 분말을 얻었다. 산소흡착과정으로는 $400^\circ C$ 에서 $400 \sim 600$ cc/min의 양으로 10시간 동안 냉각 과정 중에 각각 수행하였다.

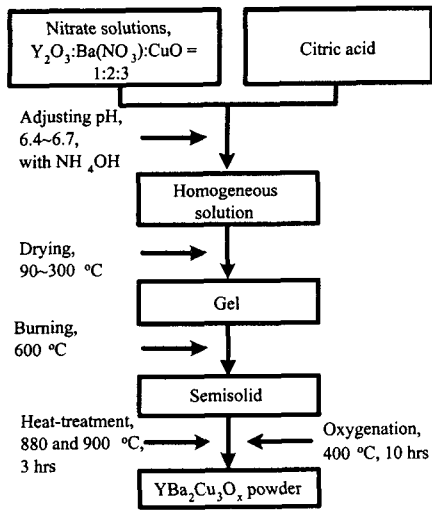


그림 1. 졸-겔법에 의한 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도 분말의 제작 흐름도.

3. 결과 및 고찰

1.1 졸겔 용액의 pH

질산염을 구연산에 희석시킬 때는 용해되지 않는 백색의 $Ba(NO_3)_2$ 결정이 나타났다. 이 용액에 NH_4OH 를 첨가하면 백색의 결정이 다시 용해되기 시작한다. pH값이 6보다 작을 때 용체가 휘발하면서 졸상태의 용액 하단부에는 백색의 침전물이 계속 관찰되었다. pH값이 6.5 정도로 증가시키면 투명한 청색의 졸을 얻을 수 있으며 백색의 침전물이 나타나지 않았다. 이는 pH값이 증가함에 따라 구연산 용액에서의 용해도를 증가시키기 때문이다. 구연산은 세 단계의 전이평형이 존재하기 때문에 pH값이 비교적 낮은 조건에서 용액중의 구연산은 주로 H_2Cit^- 의 형태로 존재하고, Ba^{2+} 이온과 H_2Cit^- 는 서로 결합하여 형성된 BaH_2Cit^+ 는 매우 불안정하므로 미세한 조건의 변화만으로 이 화합물 반응은 역방향으로 진행이 된다. 용체는 비교적 높은 온도에서 증발하기 때문에 Ba^{2+} 이온은 다시 안정된 상태의 질산염의 형태로 석출된다. 반면에 pH값이 증가하면 구연산의 이온화를 촉진시키기 때문에 Cit^{3-} 의 농도가 증가되므로 상대적으로 안정된 배위체 $BaCit^+$ 가 쉽게 형성이 되는 것이다. pH값이 6.5일 때는 증발을 통하여 용체를 제거하여도 백색의 석출물이 나타나지 않으며 투명하고 질은 남색의 겔화가 진행되었다. NH_4OH 은 $-OH$ 기

를 갖고 있는 구연산에 대하여 수용성 용액 역할을 하게 되며 과량의 NH_4OH 를 첨가하여도 겔의 형성에 영향을 미치지 않으며 가열과정에서 휘발하게 된다.

1.2 용체의 증발시간과 겔의 형성

상온, 상압에서 졸상태를 완전한 수분이 포함되지 않은 겔상태로 제작하는 데는 많은 시간이 소요되므로 제작시간을 단축하기 위하여 외부에서 관찰이 가능한 건조기를 이용하여 용체의 증발속도를 제어할 필요가 있다. 용체의 증발온도를 $100^\circ C$ 로 하였을 때 겔은 12시간부터 형성되었으며 하부에 백색의 침전물이 석출되는 것이 관찰되었으며, $200^\circ C$ 에서는 6~7시간 만에 겔이 형성되었으며 하부에 동일하게 백색 침전물이 석출되었다. $250^\circ C$ 로 가열하였을 경우 4~5시간 만에 질은 남색을 띤 투명한 겔이 형성되었다. 이 온도에서는 하부에 석출물이 생성되지 않았다. $300^\circ C$ 에서는 2~3시간 만에 겔이 형성되었으며 $250^\circ C$ 에서와 같은 특징을 나타냈다. 이상에서와 같이 온도가 낮을수록 용체가 증발하는데 걸린 시간이 길게 소요되었으며 백색의 $Ba(NO_3)_2$ 의 침전물이 관찰되었다. 이는 NH_4OH 가 증발이 증가되고 따라서 pH값이 낮아지기 때문이다. 이와 반대로 고온에서 증발을 시킨 경우 겔의 형성시간을 단축시킴으로써 $Ba(NO_3)_2$ 의 석출을 억제하기 때문이다. 건조과정중의 증발온도에 따른 겔의 자연적 연소과정으로 용체가 증발하여 용액의 부피가 점진적으로 수축하여 냉각과정 후 질은 남색의 겔을 형성할 때 약 1/4까지 감소되었다. 계속하여 가열을 하게 되면 겔의 색은 점차 짙어져 검은색을 띠게 되며 기포가 연속적으로 생성되면서 부피가 팽창되는 것을 관찰할 수 있었다. 기포를 모두 방출한 후 부피는 감소되었으며, 수분을 함유한 겔은 수분이 없는 겔로 변화였고, 일정시간의 경과 후 자연 연소되어 반고체 상태로 변하면서 다량의 기체를 방출하였다. 수분이 없는 겔의 자연 연소온도는 $200\sim 250^\circ C$ 이다. 전술한 바와 같이 가열온도에 따른 겔의 자연 연소과정은 매우 중요한 영향을 끼친다. $200^\circ C$ 와 $250^\circ C$ 온도에서 가열 증발에 필요한 시간은 비교적 장시간이 필요하므로 기포의 지속적인 방출이 관찰되었으며 용액을 담고 있는 용기의 내벽을 타고 오르는 현상이 관찰되었다. 자연 연소과정 후

에 최종적으로 얻어진 겔은 벌집 모양으로 흑색의 반고체 상태로 존재하였다. 용기 내벽에 붙은 겔의 자연 연소 생성물은 쉽게 분리되지 않는 특성을 나타냈으며 용기내의 반고체 형태의 최종산물은 경도가 비교적 낮은 물질로써 약한 힘에 의해서도 쉽게 판상의 형태의 구조를 나타냈다. 이 생성물은 짙은 갈색의 나뭇가지 형태를 띠었으며 매우 약한 구조로써 외부의 충격에 쉽게 분쇄가 되었다.

표 1. 온도에 따른 졸겔 형상의 변화

drying temperature	drying time(h)	sol-gel formation
100℃	12	white crystal deposition
200℃	6~7	white crystal deposition
250℃	4~5	blue gel transparent
300℃	2~3	blue gel transparent

이 나뭇가지 형태의 생성물은 전술한 바와 같이 겔의 고분자 결합구조를 갖는다는 것을 쉽게 알 수 있다. Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} 금속이온이 고분자 구조의 주격자를 이루고, 축합반응으로 형성된 결합물은 작은 알갱이 구조로써 상호 연결된 연속적인 망상구조를 나타내며 내부에 소수성 중합체를 포함하고 있다. 겔의 형성과정은 전체적으로 하나의 고체 망상구조를 형성하는 과정으로 볼 수 있다.

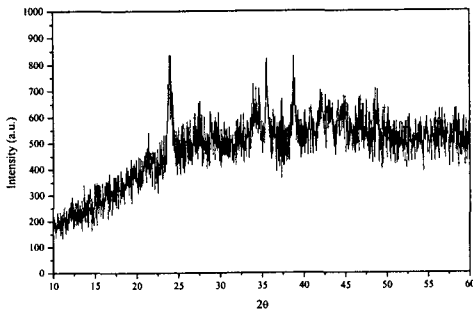


그림 2. 250℃에서 열처리한 $YBa_2Cu_3O_x$ 연소 생성물의 XRD 분석.

그림 2의 XRD로부터 이 분말은 소수의 결정이 존재하는 비정질의 혼합물이라는 것을 알 수 있다. 이로부터 겔의 자연 연소과정은 구연산염의 복합체 중에 용제만 증발시켰다고 판단할 수 있다. 연소과정에 의한 탄화수소(hydrocarbon) 성분의

분해 과정으로 격자 속에 포함된 부분이 완전 연소할 때 $NO_x \cdot CO_2$ 를 기체형태로 방출하고 이 때 방출한 부분에서 망상구조의 축합된 탄화산소 결합이 형성된다. 또한 생성물 중에 소량의 Y_2O_3 , CuO , $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$ 등이 나뭇가지 형태의 일부 구조를 형성한다.

1.3 졸겔 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도 분말의 물리, 화학적 특성

미세하게 분쇄과정을 거친 자연연소 생성물의 잔류 탄소성분 및 잔류 가스 성분을 제거하기 위하여 머플로에서 600℃의 온도조건으로 열처리를 수행하였다. 이 때 분말은 조금씩 팽창된 후 다시 수축하는 현상을 나타냈다. 일반적으로 소결시간은 길고 온도가 높을수록 결합반응이 더욱 안정되므로 제작된 생성물의 소결시간과 온도를 증가시키고 재차 소결처리를 수행하였다.

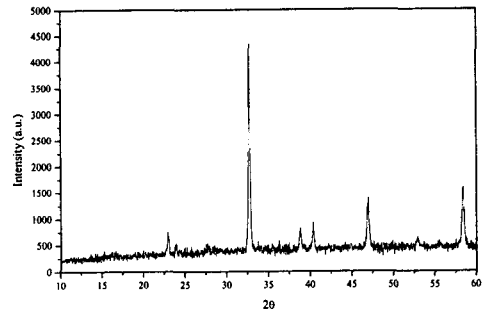


그림 3. 산소분위기하 880℃에서 소결 처리된 $YBa_2Cu_3O_x$ 졸겔 분말의 XRD 분석.

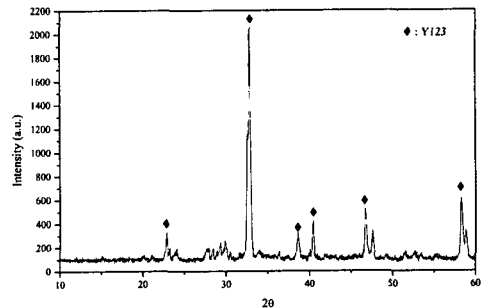


그림 4. 900℃의 공기중에서 소결 처리된 $YBa_2Cu_3O_x$ 졸겔 분말의 XRD 분석.

그림 3, 4는 880°C의 산소 분위기 하에서 열처리를 수행한 분말과 900°C의 공기 중에서 열처리를 수행한 분말의 X-ray 회절 스펙트럼 곡선으로 두 시편의 주요 성분은 모두 단상의 $YBa_2Cu_3O_x$ 로 나타났으며, Y_2BaCuO_5 이나 $BaCO_3$ 과 같은 비초전도상이 관찰되지 않았다. 이로부터 졸겔법을 이용하여 제작한 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말은 초전도상을 유지하고 있음을 알 수 있으며, 높은 순도의 분말을 고상합성법이나 다른 분말 제작법과 비교하여 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

졸겔법으로 제작된 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말의 입자 크기를 관찰하기 위하여 재 상태의 분말을 소결 및 산소흡착과정과 분쇄 과정을 마친 후 SEM을 이용하여 관찰하였다. 관찰 결과 그림 5에서와 같이 1 μm 이하의 입자 크기를 갖는 매우 미세한 분말을 관찰할 수 있으며 또한 덩어리 형태 또한 관찰되었다. 덩어리 형태가 관찰된 이유는 분말이 매우 미세하기 때문에 표면 활성작용에 의해 표면적을 감소시키기 위하여 미세 분말들이 응집현상을 나타냈기 때문이다. SEM에 의한 관찰 결과 전체적으로 0.2~1 μm 의 입자 분포를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 졸겔법을 이용하여 제작한 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말은 900°C 이하의 소결 온도만으로도 충분한 초전도상의 전이가 가능하므로 기존의 고상합성법과 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 동일한 특성을 갖는 분말의 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

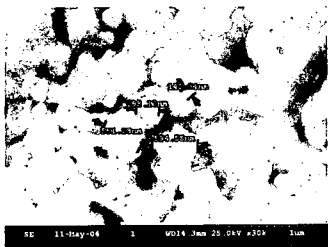


그림 5. 졸-겔법으로 제작한 YBCO 분말의 SEM 사진.

졸겔법으로 제작된 $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도 분말은 89~93 K의 비교적우수한 임계온도 특성을 나타냈으며, 이로부터 전통적인 소결법과 비교하여 우수한 특성을 갖는 분말의 제작에 졸겔법이 충분한 신뢰성을 갖는다고 판단할 수 있다. 또한 고체 상

태의 소결법과 비교했을 때 분말의 합성시간, 입자의 균일성 및 특성 면에서 충분한 우월성을 확보할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

시료 분말의 제작 방법으로 졸겔(sol-gel)법을 이용하여 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말을 합성하였고, 제작한 $YBa_2Cu_3O_x$ 분말은 기존의 고상합성법을 통한 제작법과 비교하여 낮은 합성온도인 880~900°C로 제작이 가능함을 확인하였다. 분말의 입자 분포는 1 μm 미만의 균일성을 갖는 초미세 분말의 제작이 가능했고, 소결 시편의 임계온도는 89~93 K의 분포를 갖는 높은 순도의 분말을 얻었다.

참고문헌

- [1] W. Geffcken and E. Berger, "Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens Optischer Glaser," Ger. Pat. No. 736411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, 1939.
- [2] F. H. Li, J. Wang, D. H. Soh, and Z. G. Fan, "YBaCuO Superconductor Powder Prepared with the Sol-Gel Method", J. Chinese Rare Earth Soc., 20(spec.), p. 501, 2002.
- [3] D. W. Soh and Z. G. Fan, "Fine YBaCuO Superconducting Powder Prepared by Sol-gel Method", 명지대학교 산업기술연구소논문집, 제22집, p. 370, 2003.
- [4] Y. C. Kim, J. R. Thompson, J. G. Ossandon, D. K. Christen, and M. Paranthaman, "Equilibrium superconducting properties of grain-aligned $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ ", Phys. Rev. B, 51(17), p. 11767, 1995.
- [5] W. Widder, L. Bauernfeind, H. F. Braun, H. Burkhardt, D. Rainer, M. Bauer, and H. Kinder, "ac susceptibility and transport critical-current density of polycrystalline c-axis-oriented $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films: Josephson tunneling and d-wave pairing", Phys. Rev. B, 55(2), p. 1254, 1997.