

## Citrate, Nitrate Process 에 의한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도 분말합성

박수련 · 김윤호

한국과학기술원 정밀요업재료연구소

(1989년 1월 4일 접수)

### Preparation of High Tc $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Powders by Citrate and Nitrate Processes

Soo Ryun Park and Yoon Ho Kim

Fine Ceramic Materials Lab., KAIST

(Received January 4, 1989)

#### 요 약

Citrate process와 nitrate process의 두 가지 방법을 이용하여  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 초전도 분말을 합성하였다. 두 방법에서 얻어진 precursor의 하소온도를 변화시키면서 초전도상의 생성 과정과 치밀화 과정을 살펴 보았다. Citrate process의 경우 900°C에서, nitrate process의 경우 950°C에서 각각 2.5 h 하소하였을때 거의 완전한 1-2-3 상을 얻을 수 있었다. 또한 citrate process로 합성한 분말에서 하소온도가 소결밀도에 미치는 영향을 조사한 결과, 800°C에서 하소하여 얻은 분말이 하소온도 900°C에서 하소한 경우보다 성형밀도는 낮았으나 소결밀도는 4% 이상 높았다. 이것은 800°C에서 하소된 입자 크기가 매우 작아 이로인한 소결성 증가에 의한 것으로 추측된다.

#### ABSTRACT

To investigate the development and densification  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (1-2-3) superconducting phase, the 1-2-3 phase powders have been prepared by citrate and nitrate processes with changing calcination temperature. Nearly pure 1-2-3 phase peaks have been obtained by calcining the precursor in air at 900°C for 2.5 h in citrate process but at 950°C for 2.5 h in nitrate process. The sintering density of citrate derived sample calcined at 800°C has been about 4% higher than that calcined at 900°C, although the compacting density has been lower at 800°C calcination. This can be explained that the 1-2-3 phase particles formed at 800°C have reactive sub-micron size which has good sinterability.

#### 1. 서 론

30 K의 La-Ba-Cu-O계<sup>1)</sup>와 90 K의 Y-Ba-Cu-O계<sup>2)</sup>에서 초전도성이 발견된 이래 많은 초전도성 산화물의 합성에 대한 폭 넓은 연구가 진행되고 있다. 합성된 산

화물은 대부분이 기존의 세라믹 제조공정인 고상반응법에 의해 제조되는데 원료분말의 입자크기 및 입도분포의 조절이 어렵고 또한 ball milling 시에 불순물 유입성등 여러 가지 문제점을 안고 있다. 특히, 출발물질로 사용되는  $BaCO_3$ 는 고온에서 장시간 가열, 분쇄등의 과정을 여러번

반복한 후에도 남아있어 초전도상(1-2-3)의 생성과 초전도체의 특성을 저하시키는 가장 큰 요인으로 지적되고 있다.<sup>3,4)</sup> 따라서 이러한 변수들을 조절하여 화학조성의 균일성 및 보다 낮은 온도에서 완전한 1-2-3 상의 초전도체를 얻기 위해서는 용액상태의 화학반응법<sup>5-8)</sup>을 이용한 순수하고 균일한 조성의 분말제조가 필수적이다.

본 실험에서는 화학반응을 이용한 분말제조 방법중 citrate process와 nitrate process의 두 가지 방법을 사용하여 Y-Ba-Cu-O계 분말을 합성하였다. 초전도상이 얻어지는 과정을 알아보기 위하여 두 방법에서 얻어진 precursor를 온도 변화시키면서 하소 시킨 후, 생성되는 분말의 입자크기와 모양 등을 관찰하였으며 합성방법에 따른 분말 특성의 차이가 초전도상의 형성에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 citrate process에서 얻어진 분말에서 하소온도와 소결시간의 변화가 소결밀도에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험방법

Citrate process에서는 출발물질로  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 사용하였다. 이 세 가지 질산염을 1 : 2 : 3의 조성이 되도록 무게를 달아 각각 증류수에 녹인 다음 혼합하였으며 이때 citric acid도 첨가하여 균일한 용액이 되도록 하였다. Citric acid는 세 가지 금속의 총 g당량에 해당하는 만큼의 양을 넣었으며 이것은 세 가지 금속을 결합시키는데 필요한 최소한의 양이 된다. Nitrate process에서는  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ 를 1 : 2 : 3의 비로 혼합한 분말에서  $BaCO_3$ 에서  $CO_2$ 가 발생하고  $CuO$ 가 완전히 녹을때까지 진한 질산을 충분히 첨가하여 푸른 빛의 slurry가 생성되도록 하였다. Citrate process에서는 일정성분이 완전히 녹아 있는 수용액에서 점성을 띤 용액이 될때까지, nitrate process에서는 질산용액 내의 푸른 빛의 slurry에서 약간 초록빛의 molten-mixture가 될때까지 hot plate에서 약 80°C 온도로 가열하여 용액을 계속 증발시킨 후, 100°C oven에서 24h 건조하여 각각의 precursor를 얻었다.

Citrate process에 의해 얻어진 precursor를 800°C 혹은 900°C에서 2.5h 하소하였다. 하소분말을 유발에서 가볍게 분쇄한 후 uniaxial press를 사용하여 직경 10mm의 disk로 성형하였다. 성형체는 20,000psi의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing)하였다. CIP를 거친 성형

체는 930°C에서 각각 2h, 5h, 12h 동안 소결한 후 60°C/h로 서냉하여 450°C에서 10h 열처리하였다. 하소시 분위기는 air였으며 소결시는 산소분위기였다.

두 방법에서 합성된 분말의 열분해 특성 및 상형성 과정을 관찰하기 위해 TG/DTA(승온속도 : 8°C/min, 분위기 : air) 및 X-선 회절분석을 행하였으며, 입자크기와 모양은 SEM으로 조사하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정되었으며 이때 사용한 액체는 kerosene이었다. 소결체의 SEM 관찰을 위해 시편을 반으로 잘라 그 표면을 연마한 다음 1N HCl 용액으로 etching 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분말 특성

#### 3.1.1 Citrate process에 의해 제조된 분말 특성

합성된 precursor의 TG/DTA 결과를 Fig.1에 나타내었다. Precursor의 무게감량은 500°C까지 승온하였을 때 이미 전체 무게감량의 90%에 달하는 급격한 변화를 보였으며 그 이후의 온도에서는 서서히 일어났다. 이와 같은

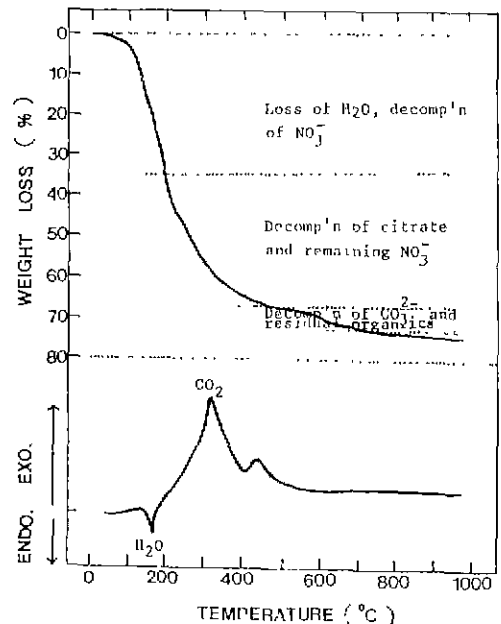


Fig.1. TG/DTA curves of the precursor prepared by citrate process(Heating rate : 8°C/min., Atmosphere : air).

무게감량의 변화는 Courty 등이 보고한 바와같이 citrate precursor의 전형적인 열분해 반응의 한 type인 one stage process로서 대부분이 citrate chain의 분해에 의한 것으로 생각된다. DTA 결과에서 180°C 전후에서의 흡열 peak는 건조된 precursor의 내부에 남아있던 흡착수 분 및 일부 nitrate ion의 분해에 따른 것이며 320°C에서의 강열한 발열 peak는 citrate ion의 산화로 인한  $CO_2$  gas의 발생에 기인되는 것으로 보인다. 이 단계에서 발생하는  $CO_2$  gas는 oxalic acid와 같은 유기산을 침전제로 사용한 분말합성법등에서도 관찰되는 것으로써 Schrey 등<sup>10)</sup>에 의하면  $CO_2$ 분해가 일어나는 300-380°C 범위에서 높은 발열반응을 나타낸다고 하였다. 또한 500°C 이후의 무게감량은 carbonate와 남아있는 유기물질의 분해에 의한 것으로서 실질적으로 precursor의 모든 citrate, nitrate ion은 150-700°C 범위에서 분해된다. 700°C 이후에서는 미미한 양의 추가적인 carbonate 분해와 반응 생성물인  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 로부터 oxygen 손실에 의해 무게감량이 서서히 일어난 것으로 보여진다.

Fig. 2에 하소온도에 따른 초전도상의 생성과정을 X-선 회절분석 결과를 통해 나타내었다. 건조 precursor 내에  $Ba(NO_3)_2$ 가 존재하고 있으며 500°C에서는 출발물질 각각의 탄화물과 산화물인  $BaCO_3$ ,  $CuO$ ,  $Y_2O_3$ 가 생성되었는데 이것은 TG/DTA 결과에서 분해반응의 대부분이 500°C에서 일어나는 것과 잘 일치하고 있다. 온도가 증가할수록  $BaCO_3$ 와 700°C에서 생성된 2 성분계 화합물인  $Cu_2Y_2O_5$  peak가 줄어들었고, 800°C에서 부터 1-2-3상이 주 peak로 나타나기 시작하였으며 900°C에서는 완전한 1-2-3상만이 생성되었음을 보여주고 있다.

건조 precursor의  $Ba(NO_3)_2$ 는  $Sr(NO_3)_2$  생성<sup>11,12)</sup>에서의 같이 반응용액인 citrate-nitrate solution이 농축되면서 생성된다. Pearce 등<sup>13)</sup>에 의하면  $Ba(NO_3)_2$ 는 산성 조건하에서 barium ion과 citrate ion과의 결합력이 약하기때문에 석출되는 것으로써, 그는 이런 현상을 barium citrate complex의 생성상수(formation constant)로 설명하였다. 즉, citric acid는 용액상에서  $H_2Cit^-$ ,  $HCit^{2-}$ ,  $Cit^{3-}$  ion ( $Cit^-$ : citrate anion)의 형태로 존재하는데 pH가 낮은 영역에서는  $H_2Cit^-$  ion이 주종을 이루고 있어 barium ion과 결합하여  $BaH_2Cit^+$  complex를 이루게 된다.  $BaH_2Cit^+$  complex의 생성상수 [ $\log K(BaH_2Cit^+)$ ]는 0.6이므로 이렇게 낮은 수치는 barium ion이 산성용액 내에서 citrate ion과 결합하지 못하고 free ion상태로

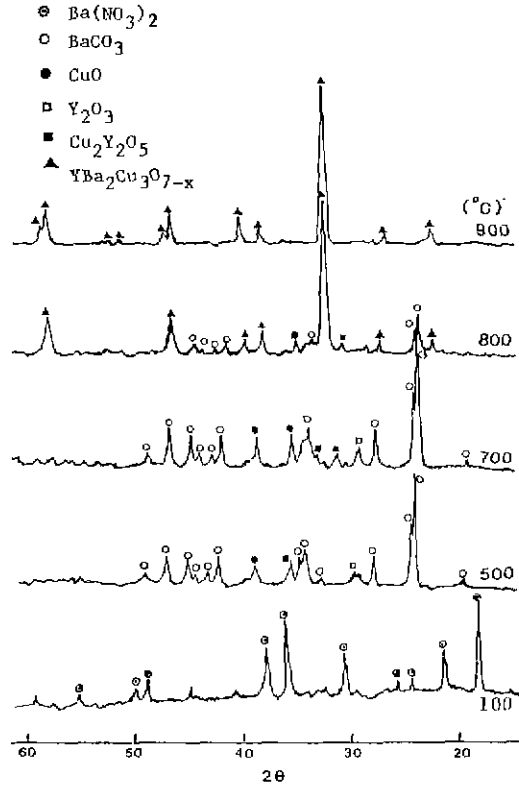


Fig. 2. XRD patterns of powders calcined at various temperatures for 2.5 h in air (by citrate process).

존재하여  $Ba(NO_3)_2$ 로 석출된다고 설명하였다

Fig. 3은 800°C, 900°C에서 각각 2.5 h 하소한 분말의 SEM 사진이다. 800°C에서 하소된 분말(A)은 작은 입자들이 응집되어있는 구조이며 개개의 입자의 평균크기는 대략  $0.2 \mu m$  이하였다. 한편, 900°C에서 하소한 분말(B)에서는 800°C에서 하소하였을 때 관찰되었던 작은 입자들이 응집된 덩어리가 대부분 평균  $0.6-0.8 \mu m$  크기의 단일입자로 바뀌었다. 그러나 입자의 모양은 아직 구형을 유지하고 있어 800°C에서 하소한 경우와 다르지 않았다. (A)에서 보인 덩어리가 agglomerates임을 고려하면 하소온도가 100°C 증가함에 따라 입자의 크기는 수 배 이상 커졌음을 알 수 있다.

### 3.1.2 Nitrate process에 의해 제조된 분말의 특성

Fig. 4는 nitrate process를 통해 합성된 molten-mixture precursor의 TG/DTA 결과이다. 무게감량은 700°C 이하에서 대부분 일어나며, 이 온도범위에서의 무

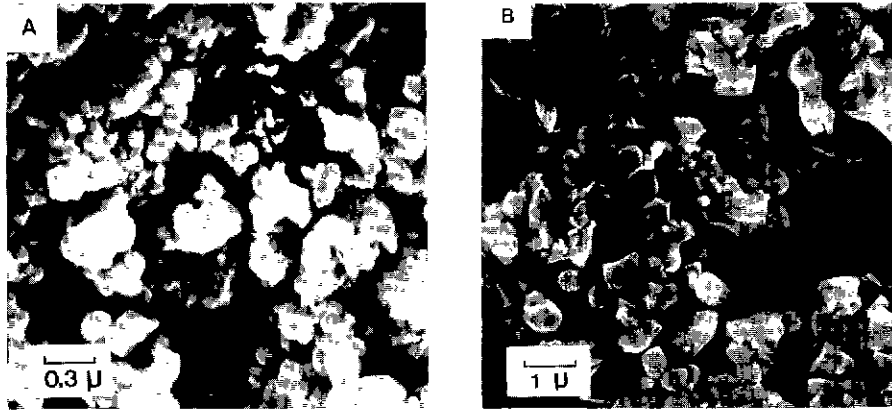


Fig. 3 SEM photographs of citrate derived powders calcined at (A) 800°C and (B) 900°C for 2.5 h.

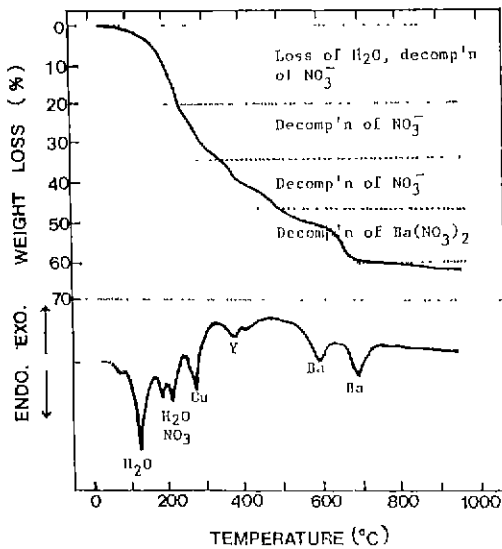


Fig. 4. TG/DTA curves of precursor prepared by nitrate process (Heating rate: 8°C/min., Atmosphere: air).

계감량은 precursor가 세 가지 출발물질 각각의 산화물로 분해됨에 의한 것이며, 800°C에서는 혼합과 건조과정중에 생성된 소량의 BaCO<sub>3</sub> 분해에 기인된 것으로 생각된다. DTA 결과에서 120-200°C 부근의 흡열 peak는 출발원료인 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O의 dehydration과 precursor에 의한 흡착되어 있는 nitrate ion의 분해에 의한 것이며 300°C와 600°C 이상의 온도에서는 CuO와 BaO 생성을 위한 NO<sub>3</sub> 분해에 의한 흡열 peak가 나타났다고 보여진다.

하소온도에 따른 1-2-3상의 생성과정을 Fig. 5의 X-선 회절분석 결과를 통하여 알아보았다. 건조 precursor에서는 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>상만이 존재하였는데 이것은

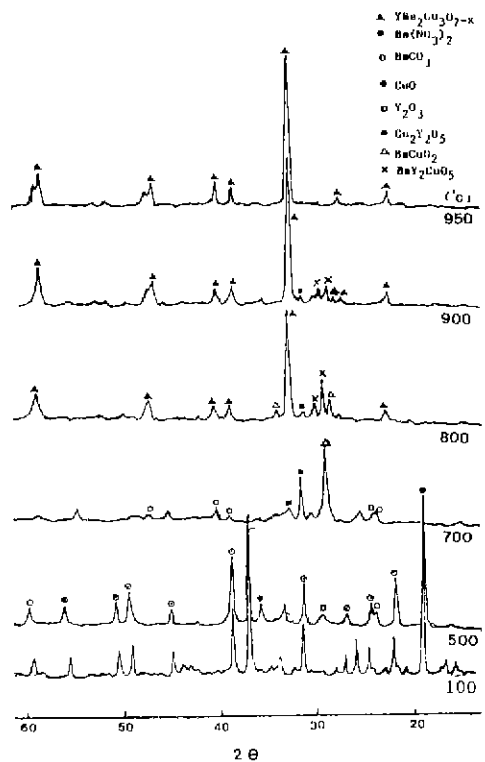


Fig. 5. XRD patterns of powders calcined at various temperatures for 2.5 h in air (by nitrate process).

출발원료인  $BaCO_3$ 가 질산과 반응하여  $Ba(NO_3)_2$ 가 생성되었기 때문이다. 다른 원료인  $CuO$ 와  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 는 질산에 완전히 녹아 nitrate molten mixture 내에 ion 상태로 존재하고 있다고 생각된다.  $500^\circ C$ 에서는  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ 와 소량의  $BaCO_3$ 가 생성되었는데 이  $BaCO_3$ 는 열분해 도중, 공기중의  $CO_2$  gas와의 결합에 의한 것으로 생각된다.  $700^\circ C$ 에서는 2 성분계 화합물인  $Cu_2Y_2O_5$ 와  $BaCuO_2$ 의 화합물이 생성되었으며 1-2-3 상은  $800^\circ C$ 에서 부터 나타나기 시작했다.  $900^\circ C$ 에서는 1-2-3 상의 peak는 커지고 있으나 아직까지는 impurity phase가 존재하였고  $950^\circ C$ 가 되어서야 비로서 1-2-3 상만이 존재하였다.

Fig.6 에  $900^\circ C$ 에서 2.5 h 하소하여 얻은 분말의 SEM

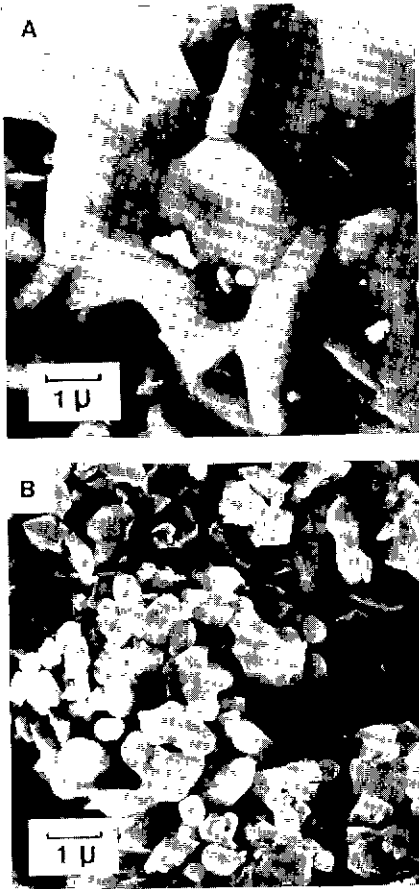


Fig. 6. SEM photographs of (A) nitrate derived and (B) citrate derived powders calcined at  $900^\circ C$  for 2.5 h.

사진들을 보였다 Nitrate process로 제조하여 하소한 분말은 앞서 설명한 citrate process를 거친 분말(Fig.3)과는 달리 입자크기가  $2-3 \mu m$  범위이며 그 모양들도 보통의 1-2-3 상 grain과 비슷하게 길쭉하게 늘어난 형태를 갖고 있다.

이와같이 citrate process를 거친 분말이 미세한 것은 다음으로 설명할 수 있다. Citrate process에서는 출발물질인 세 가지 금속의 질산염이 서로 완전히 용해된 상태에서 원자단위의 균일한 혼합이 가능했으며 또한 유기산인 citric acid가 1-2-3 상 생성을 촉진시켜 주는 구실을 했기 때문이라 생각된다.

즉, citric acid의 산화나 반응 중간 생성물인  $BaCO_3$ 의 분해시  $CO_2$  gas가 발생하여 열분해된 후의 precursor는 open structure를 갖게 되어 반응면적이 넓어진다. 따라서 반응생성물의 분해와 다음 단계로의 분해과정이 용이하게 되어서 전반적으로 1-2-3 상의 생성이 촉진되고 입자크기가 작아졌다고 생각된다. 반면에 nitrate process에서는 출발물질이  $Ba(NO_3)_2$ 가 존재하는 slurry 상태로 시작되므로써 원료조성의 혼합상태가 균일치 못할뿐 아니라 1-2-3 상 생성과정중 반응 precursor의 분해과정을 용이하게 해주는  $CO_2$  gas의 생성요인이 거의 없기 때문에 Fig.6에서 보는 것처럼 수  $\mu m$ 의 크기를 갖는 입자로 성장하였다고 추측된다.

### 3.2 소결체의 특성

앞의 Fig.3에서 하소온도가  $800^\circ C$ 에서  $900^\circ C$ 로 바뀔 때 분말입자가 3배 정도 커짐을 보였다. 이 결과를 바탕으로

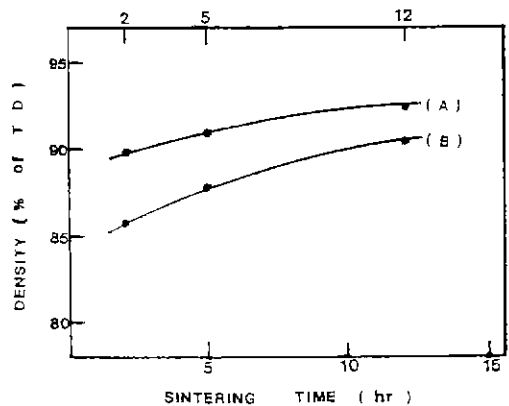


Fig.7. Density change of citrate derived powders calcined at (A)  $800^\circ C$  and (B)  $900^\circ C$  for 2.5h with sintering time at  $930^\circ C$ .

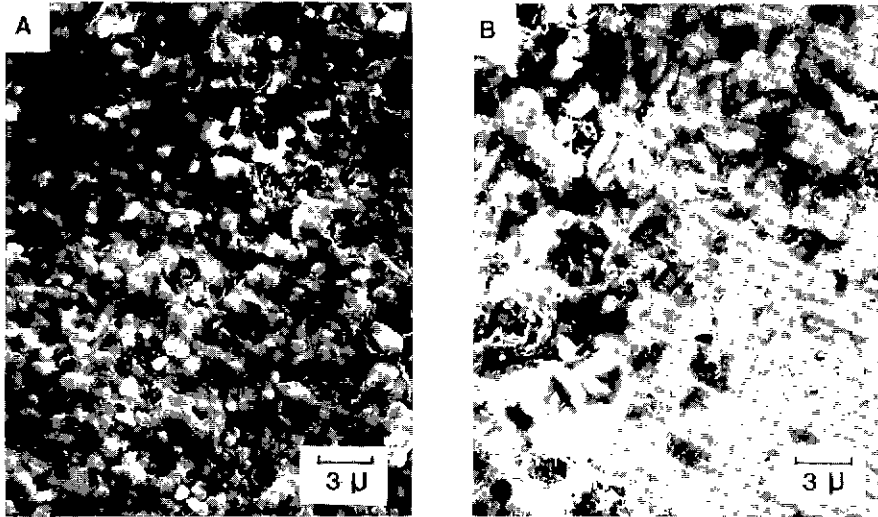


Fig. 8. SEM photographs of the specimens sintered at 930°C for 2 h after calcination at (A) 800°C and (B) 900 for 2.5 h.

citrate process 를 이용해 제조한 분말에서 하소온도 변화에 따른 입자크기 차이가 소결중 시편의 치밀화에 미치는 영향을 조사했다. 소결밀도와 비교하기 위해 먼저 시편의 성형밀도를 측정 한 결과, 분말의 하소온도가 800°C와 900°C일때 각각 이론밀도의 50%와 57%이었다. 이는 하소온도가 낮을때 생성한 1-2-3 상 분말에 citrate 염결정의 골격<sup>10)</sup>이 성형중에도 잘 파괴되지 않으므로 성형밀도를 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

모든 시편은 X-선 분석결과 하소온도에 관계없이 930°C에서 2h 소결 후 완전한 orthorhombic 구조의 1-2-3 상을 가졌다. Fig. 7에 Y-Ba-Cu-O 계의 일반적 하소온도인 900°C 보다 100°C 낮은 800°C에서 하소할 때 소결밀도가 4%정도 향상되어 이론밀도의 90% 이상까지 이틈을 보였다. 이는 800°C에서 하소한 분말을 이용했을 때 성형밀도가 훨씬 낮았던 것을 고려하면 치밀화가 아주 잘 일어났음을 의미한다. 그 원인은 800°C에서 하소하였을 때 1-2-3 상 외에 약간의 impurity phase 가 잔류했음(Fig. 2)에도 불구하고 주로 입자크기가 작아서 소결성이 증가되었기 때문으로 생각된다. 이는 impurity phase 양이 작기 때문에 930°C에서 소결할 때 추가로 1-2-3 상을 형성하면서 일어나는 reactive sintering 의 정도는 작을 것이기 때문이다. 하소온도 변화에 따른 이러한 밀도의 차이는 소결시간이 12h 로 증가하여도 거의 변하지 않았다 따라서 Fig. 7의 결과는 치밀한 소결체를 얻는데

소결시간의 증가보다 하소온도를 낮추는 것이 나음을 보여준다.

Fig. 8은 930°C에서 2h 소결한 소결체의 단면이다. 800°C에서 하소한 분말을 이용했을때 비교적 균일한 미세구조를 가졌고 입자들이 등축상이었다. 반면에 900°C에서 하소한 분말을 이용했을때 기공들이 불균일하게 분포되어 있고 입자들도 다소 크고 신장되어 있었다. 이는 하소단계에서 결정된 입자의 크기가 소결체의 입자에도 상당한 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

#### 4. 결 론

화학적 방법으로 1-2-3 상 초전도체를 제조할 때 citrate process 의 경우 nitrate process 보다 50°C 정도 낮은 하소온도에서 1-2-3 상을 생성하며 또 생성된 1-2-3 상 입자가 5배 정도 미세함을 보였다. 이는 citrate process 의 경우 사용된 citric acid 의 산화반응으로 precursor 가 open structure 를 갖게 되며 이로인해 생성된 분말의 반응성이 커지기 때문인 것으로 생각된다.

한편, citrate process 를 거쳐 얻어진 시편에서 하소온도가 소결밀도에 미치는 영향을 조사한 결과, 일반적으로 알려진 하소온도인 900°C보다 100°C 낮은 800°C에서 하소하였을때 성형밀도는 더 낮았음에도 불구하고 소결밀도는 4% 정도 더 높았다. 이는 800°C에서 하소한 분말의 경우

입자가 미세하여 소결성이 증가되었기 때문으로 생각된다. 나아가서 본 연구의 구체적인 결과는 치밀한 소결체를 얻는데 소결시간을 증가시키는 것 보다 하소온도를 낮추는 것이 나음을 보여준다.

## REFERENCES

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible High  $T_c$  Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", *Z. Phys.*, B 64, 189(1986).
2. C. W. Chu et al., "Superconductivity at 98 K in the Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 58, 911(1987).
3. M. K. Wu et al., "Superconductivity at 93 K in a New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *ibid.*, 58, 908(1987).
4. M. J. Cima and W. E. Rhine, "Powder Processing for Microstructural Control in Ceramic Superconductors", *Adv. Ceram. Mat.*, 2(3 B), 329(1987).
5. K. W. S. Kramer and G. Kordas, "Synthesis Study of Superconducting  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  Powders Metal Alkoxides", *High-Temperature Superconductors in Material Research Society Vol. 99*, pp.395-397, Ed. by M. B. Brodsky, R. C. Dynes, K. Kitorzawa, H. L. Tuller, (1987).
6. S. M. Johnson M. I. Gusman, D. J. Rowcliffe, T. H. Geballe and J. Z. Sun, "Preparation of Superconducting Powders by Freezing-Drying", *Adv. Ceram. Mat.*, 2(3 B), 337(1987).
7. E. C. Behrman et al., "Synthesis, Characterization and Fabrication of High Temperature Superconducting Oxides", *ibid.*, 58, 539(1987).
8. B. Dunn, C. T. Chu, L-W Zhou, J. R. Cooper and G. Gruner, "Properties of Superconducting Oxides Prepared by the Amorphous Citrate Processes", *Adv. Ceram. Mat.*, 2(3 B), 343(1987).
9. P. Courty, H. Ajoit, C. Marcilly and B. Delmon, "Oxydes Mixtes ou en Solution Solide sous Forme Très Divisée Obtenus par Décomposition Thermique de Précurseurs Amorphes", *Powder Technol.*, 7, 21(1973).
10. F. Schrey and P. K. Gallagher, "Thermal Decomposition of Some Substitute Barium Titanyl Oxalates and Its Effect on the Semiconducting Properties of the Doped Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 567(1963).
11. M. S. G. Baythoun and F. R. Sale, "Production of Strontium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite Powder by the Amorphous Citrate Processes", *J. Mat. Sci.*, 17, 2757(1982).
12. D. J. Anderton and F. R. Sale, "Production of Conducting Oxides Powders by Amorphous Citrate Process", *Powder Metall.*, 22(1), 14(1987).
13. N. Pearce, "Formation Constants for Magnesium and Calcium Citrate Complexes", 33, 1511(1980).
14. 久高克也, "高純度チタソ酸バリウム合成原料, エレクトロニクスセラミックス, 夏號, 57 (1982).