

## 발화합성용액의 pH가 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 초전도상 생성 속도에 미치는 영향

박정식\*·김영순·양석우·김춘영·신형식

\*한려산업대학교 석유화학공학과, 전북대학교 공과대학 화학공학부  
(1997년 7월 14일 접수, 1998년 2월 23일 채택)

### Effect of the pH of Pyrophoric Synthetic Solution on the Formation Kinetics of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Superconducting Phase

J. S. Park\*, Y. S. Kim, S. W. Yang, C. Y. Kim, and H. S. Shin

\*Dept. of Petrochem. Eng., Hanlyo Sanup University, Chonnam 545-800, Korea  
School of Chem. Eng., Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea  
(Received July 14, 1997, Accepted February 23, 1998)

요약 :  $Y_2O_3$ (99.9%)와  $BaCO_3$ (99.9%) 및  $CuO$ (99.9%)를 사용하여  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (123) 분말을 발화합성법에 의해 제조하였다. 발화전 용액을 여러 가지 pH로 변화시켜 제조하였으며, 이 분말을 성형하여 열처리 온도와 시간 변화에 따른 상형성과 반응특성을 조사하였다. 시료의 조성과 조직의 특성은 ICP와 SEM을 이용하여 측정하였고, Y-Ba-Cu-O계의 상형성과 전화율을 결정하기 위해 X선 회절분석을 하였다. 발화합성법을 이용하여 pH 7( $\pm 0.3$ )에서 제조된 123 분말이 순도와 균일성 및 반응특성에서 가장 좋은 결과를 보였다. pH 7( $\pm 0.3$ )에서 제조된 분말을 이용한 123 상생성에 따른 활성화에너지( $\Delta E_a$ )는 191 kJ/mol이므로 고상반응법의 230 kJ/mol에 약 13% 정도 더 낮았다.

**Abstract :** The  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (123) superconductor powders were prepared by pyrophoric synthesis method(PSM) using  $Y_2O_3$ (99.9%),  $BaCO_3$ (99.9%), and  $CuO$ (99.9%) powders. The phase formation and reaction kinetics of 123 superconductor manufactured with powders prepared in various pHs of pyrophoric synthetic solution have been studied through the experiments at various heat treatment temperatures and times. Inductively coupled plasma(ICP) spectroscopy and scanning electron microscopy(SEM) measurements were performed to examine the composition and morphology of the sample. X-ray diffraction(XRD) analysis was done to determine phase formation and conversion ratio of Y-Ba-Cu-O systems. The 123 powder prepared at pH 7( $\pm 0.3$ ) yields the best result in terms of purity, homogeneity, and reactivity. The activation energies( $\Delta E_a$ ) of 123 phase formation were found to be 191 kJ/mol and 230 kJ/mol in solid state reaction method and pyrophoric synthesis method, respectively.

#### 1. 서 론

1986년 IBM Zurich 연구소의 Bednorz와 Müller[1]가 La-Ba-Cu-O계에서 임계전이온도가 35 K인 산화물 초전도체를 발견하여 전세계에 많은 관심을 불러일으켰다. 그리하여 1987년 2월 미국 Houston 대학의 Chu[2, 3] 등이 액체질소의 끓는점(77 K)을 넘는 Y-Ba-Cu-O계를 발견하였으며, 임계전이온도가 100 K 이상의 초전도체로서 Maeda 등[4]에 의해 발견된 Bi-Sr-Ca-Cu-O계와 Sheng 등[5]에 의한 Tl-Ba-Ca-Cu-O계 및 Hg-Ba-Ca-Cu-O계[6] 등의 산화물 초전도체가 연이어 발견되어 현재까지 산화물 초전도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 임계전이온도의 상승에 대한 연구보다는 응용을 위한 전략으로 임계전류밀도 향상 및 기계적 특성의 향상을 위한 연구가 중점적으로 이루어지고 있는 실정이다.

일반적으로 고온초전도 산화물은 Y계, Bi계, Tl계 및 Hg계 등과 같이 다성분계 혼합물로 되어 있으며, 이의 제조방법은 여러 가지가 있으나 현재 가장 널리 사용되고 있는 것은 고상반응법(solid state reaction method)이다[7~9]. 이 방법은 혼합, 하소 및 소결 등의 반복공정으로 이루어지는데, 그 공정변수의 복잡성 때문에 재현성이 좋지 않으며, Y계 및 Bi계에서 소량의 Ag, Al, 또는 Fe 등

의 물질을 치환, 또는 첨가할 때 균일한 분포를 갖는 초전도체의 제조에 많은 어려움이 있다. 또한 하소 과정에서 얻은 시료는  $Al_2O_3$ 나  $ZrO_2$ 의 불을 사용하여 기계적인 분쇄를 하기 때문에  $1 \mu m$  이하의 미세한 분말 제조가 거의 불가능한 실정이다. 그러나 발화합성법(pyrophoric synthesis method, 이하 PSM)은 화학반응을 통한 액상 혼합이기 때문에, 금속을 치환 또는 첨가할 경우 균일한 분포를 갖는 초전도체를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 특히 발화반응으로 인하여  $1 \mu m$  이하의 미세한 분말을 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다[10~12].

한편 다성분 고온 초전도체의 제조방법중에서 발화합성법은 폭발적인 발열반응을 이용한 자연발화 방법으로서 반응특성을 개선할 수 있으며, 미세한 다성분 Cu계 산화물을  $0.3 \mu m$  이하의 균일한 분말로 제조할 수 있는 장점을 지니고 있다. 이 방법은  $M_1M_2M_3 \cdots M_nO_x$  형태의 여러 가지 성분의 초전도 물질을 제조하는 데 매우 유용한 방법중의 하나이다. Bulk 산화물 분말의 합성을 위한 여러 가지 기술 가운데 공침법은 미세하고 균일한 분말을 얻을 수 있지만, 이 방법은 침전을 위한 pH의 조절 및 양이온들의 선택적인 용해에 따른 원하는 양론비를 조절하기가 어렵다. 그러나 발화합성법은 화학적인 습식 혼합 및 자연발화 반응을 통하여 균일하고, submicron 크기의 미세한 분말을 얻을 수 있으며

분말제조 공정이 단순한 장점을 가지고 있다. 고상반응법으로 제조한 초전도체는 기계적인 혼합과 하소공정 때문에 균일하고 미세한 분말을 제조하는데 많은 시간과 공정이 필요하다. 그러나 발화합성법은 분말 제조 공정이 간단하며 매우 미세한 분말을 제조할 수 있고, 123 초전도체에 다른 원소를 치환 또는 첨가할 경우 화학적인 액상혼합이기 때문에 화학적 조성이 균일한 분말을 제조할 수 있으므로 Ag, Pb, Fe, Yb 등과 같은 물질의 치환, 첨가에 따른 균일한 혼합이 용이하고, 선재 또는 thick film의 제조를 위한 paste로서 이용이 가능하며, 간단하고 빠른 방법으로 초전도체의 제조를 위한 여러 성분의 초미립자의 제조가 용이하다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 123 초전도 분말합성 방법 중에 발화합성 과정에서 공정변수인 pH를 변화시켜 초전도 분말을 합성하였으며, 각각의 pH에서 합성된 분말을 여러 가지 열처리 온도와 시간에 따라 123 초전도체의 상생성 및 반응특성을 조사하였다.

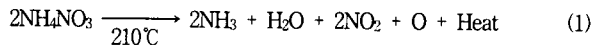
## 2. 실험 방법

### 2.1. pH 변화에 대한 시편의 제조

본 실험에서 사용한 시약은 순도가 모두 99.9%인 Aldrich Chemical Co. 제품의  $Y_2O_3$ , CuO 및 Showa Co. 제품의  $BaCO_3$ 를 원료물질로 사용하여 발화합성법으로 제조하였으며, 그 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 123 초전도상을 합성하기 위하여 몰비로  $Y:Ba:Cu = 1:2:3$ 의 조성이 되도록 각각의 원료물질을 칭량하여 1 N의 질산( $HNO_3$ ) 용액에 녹여 완전한 균일상의 푸른색 용액을 얻었다. 이 용액을 chelation시키기 위해 적정 양이온 비에 따라 Malic acid( $C_4H_6O_5$ )를 첨가한 후, 암모니아수( $NH_4OH$ )를 사용하여 pH를 조절하였다. 이 용액을 250°C의 온도에서 약 6시간 동안 가열하여, 매우 낮은 밀도의 미세한 흑갈색의 분말을 얻었다.

Chelation 물질인 Malic acid는  $-COOH$ 기가 2개 존재한다.  $-COOH$ 기에 존재하는 H<sup>+</sup>이온이 떨어져 나가고  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$  및  $Cu^{2+}$  이온과 결합하고, 이때 chelation 비는 금속 양이온의 산화상태에 따라  $Y^{3+}$ 의 경우 Malic acid와  $Y^{3+}$ 이온의 비가 2:3이고  $Ba^{2+}$  및  $Cu^{2+}$ 의 경우 1:1이 되게 하였다.

원료물질을 녹이는 질산 용액과 중화과정에 사용한 암모니아수가 반응하여 질산암모늄을 형성하는데, 이 질산암모늄은 다음과 같은 반응식에 따라 분해된다.



위와 같이 (1)식의 분해반응에서 생성되는 암모니아, 수증기 및 이산화질소는 기상으로 날아가며, 또한 킬레이트 물질로 사용한 Malic acid의 유기물질과 질산암모늄의 분해반응에서 생성되는 발생기 산소 및 반응열로 인하여 급격한 발화반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

본 실험에서는 중화용액으로 암모니아 수용액을 사용하는데 pH 변화에 따른 발화특성을 조사하기 위하여 암모니아 수용액으로 pH를 5.11, 6.31, 6.75, 7.23, 7.71, 8.21 및 9.22로 변화시켜 각각의 발화합성 분말을 제조하였다.

pH 변화에 따른 각각의 발화된 분말은 하소공정이 없이 1g의 123 분말을 칭량하여 250 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 원판의 형태로 성형하였다. 이때 원판의 직경은 15.35 mm, 두께는 약 1 mm였다. 본 실험에서는 pH 변화에 따른 123 초전도상의 생성 및 반응특성을 조사하기 위하여 각각 850, 880 및 900°C의 온도에서 열처리 시간을 20 min, 60 min, 240 min 및 600 min 동안 소결한 후, 서서히 온도를 낮추어 500°C에서 24시간 산소 열처리한 다음 공기 중에서

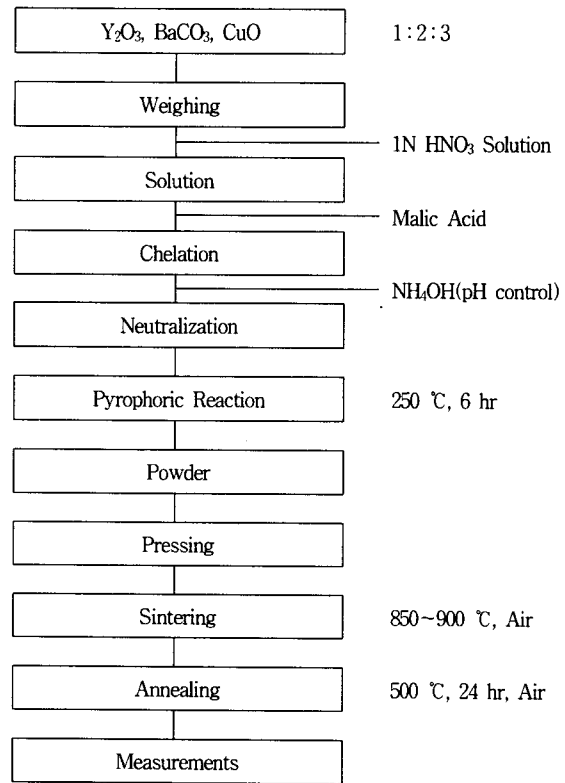


Fig. 1. Experimental procedure of PSM.

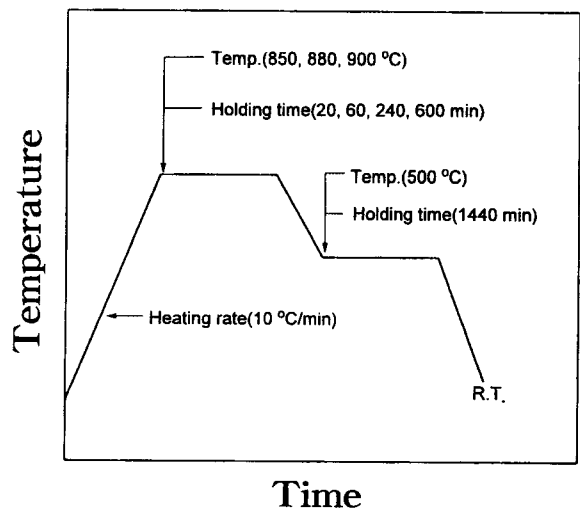


Fig. 2. The heat treatment schedule for 123 samples prepared at various pH.

서냉하여 시편을 제조하였는데, Fig. 2에 열처리 과정을 나타내었다. 제조한 시편의 일부를 막자사발에서 분쇄하여 X선 회절분석으로 123의 상생성을 확인하였다.

### 2.2. 시료의 성분분석

발화합성법을 이용하여 pH 변화에 따른 123 분말의 화학적 조성을 확인하기 위하여 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy; Labtam model 710)를 사용하여 123 분말의 양분비를 조사하였으며, 측정 시료는 여러 범위의 pH

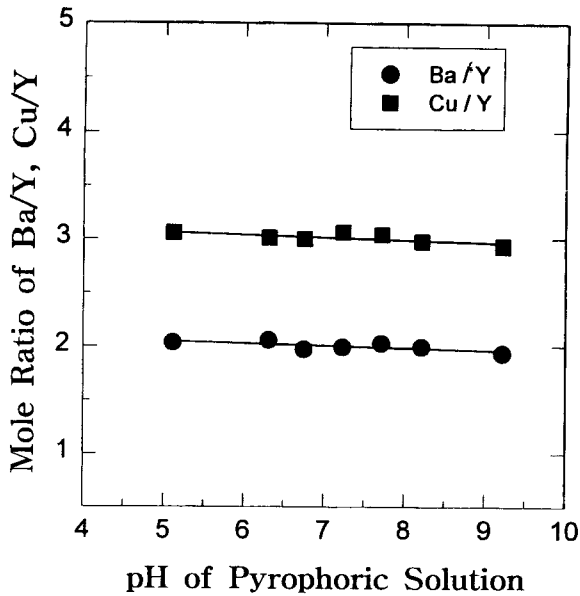


Fig. 3. Mole ratio of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  powders prepared by PSM at various pH of the pyrophoric solution.

에서 제조된 분말을 일정량 취하여 묽은 질산에 녹인 용액을 사용하여 Y, Ba 및 Cu의 화학적인 조성을 측정하였다.

### 2.3. 결정구조 분석

제조된 123 소결체의 결정구조 및 생성상을 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-ray Diffractometer : XRD ; Rigaku III/A type)을 하였으며, X선 회절분석은 30 kV, 20 mA에서  $CuK\alpha(\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$  target를 사용하였고, scan speed를 5°/min로 하여  $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ 의 구간에서 측정하였으며, X선 회절선으로부터 얻은 데이터는 computer 분석 program을 이용하여 각각의 회절각 및 회절선의 강도 등을 정량분석하였다.

일반적으로 회절에 의한 정량분석은 혼합물 중의 특정 상의 회절선의 강도가 그 상의 농도에 의존한다는 사실에 기초를 두고 있다. 그러나 상의 농도와 그 상의 회절선의 강도사이의 관계는 일반적으로 직선적으로 비례하지는 않는다. 왜냐하면 회절강도는 혼합물의 흡수계수에 크게 의존하며, 그 흡수계수 자체가 농도에 따라 달라지기 때문이다. X선 회절선으로부터 혼합상의 정량분석에는 외부표준법(external standard method), 직접비교법(direct comparison method) 및 내부표준법(internal standard method) 등의 3가지 방법이 있다. 내부표준법은 표준물질들을 시료에 직접 섞어서 얻는 방법이며, 직접비교법은 표준시료를 사용하지 않고 혼합물에서 나오는 다른 상의 특정한 회절선을 표준으로 삼는 방법이다. 본 실험에서는 외부표준법에 의해 측정된 X선 회절선을 분석하였으며, 이때 X선 회절분석 조건은 모든 시료에 대하여 동일 조건으로 실시하였다. 그리고 열처리한 123 시편의 morphology와 입자크기는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : Hitachi X-650형)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 발화용액의 pH 변화에 대한 분말특성

여러 가지 pH 영역에서 발화합성법에 의해 제조된 123 분말의 조성을 ICP-AES를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 중화단계에서 pH를 5.11에서 9.22까지 변화시키며 250°C 건조기에

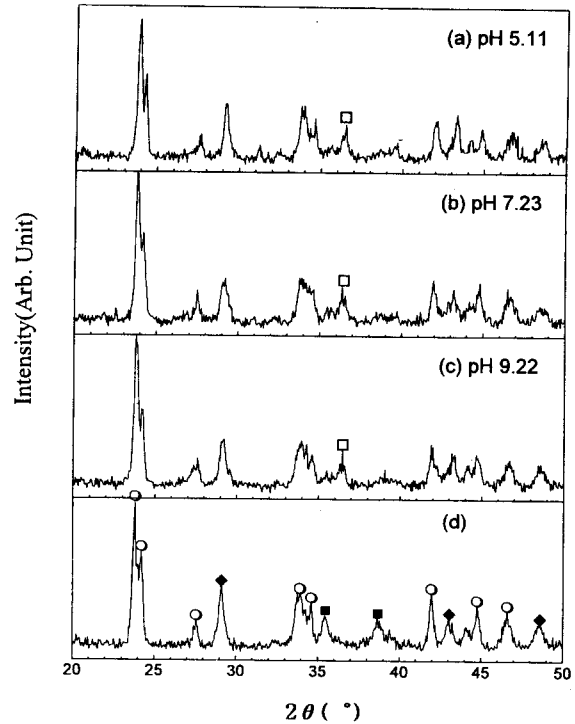


Fig. 4. The X-ray diffraction patterns of PSM powders. (○ :  $BaCO_3$ , ◆ :  $Y_2O_3$ , ■ :  $CuO$ , and □ :  $Cu_2O$ )

서 약 6시간 동안 발화하여 생성된 분말의 조성을 분석한 결과는 출발물질의 조성인 Y:Ba:Cu = 1:2:3의 몰비를 대부분 유지하고 있으나, 중화영역을 벗어날수록 123 초전도 분말의 양론비에 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다. Fig. 4-(a), (b), (c)는 여러 pH 범위에서 발화된 분말의 X선 회절선을 나타내고 있다. 출발 원료인  $Y_2O_3$ 와  $BaCO_3$ 의 회절선이 pH에 관계없이 모두 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 발화된 분말에서의  $CuO$  회절선은  $Cu_2O$ 의 회절선에 비하여 아주 낮은 강도를 보였는데, 이는 발화과정 과정에서 무산소 분위기에서  $CuO$ 의 생성보다는  $Cu_2O$ 의 생성이 지배적인 것으로 판단된다. 위의 발화분말을 300°C에서 3시간 열처리한 경우가 Fig. 4-(d)의 회절선으로  $Cu_2O$ 의 회절선이 사라지고  $CuO$  회절선이 확실하게 생성된 것을 확인할 수 있었다.

발화합성법에 의해 얻은 분말의 미세조직을 SEM으로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. (a)는 pH 5.11에서 발화반응 후의 분말과 (b)는 pH 7.23으로 발화시킨 분말의 미세조직을 나타내고 있다. (a)와 (b)는 분말이 응집되어 있는 상태이지만 응집의 상태가 서로 다른 것을 확인할 수 있었다. pH 5.11에서 제조된 분말의 입자크기는 약 400 nm이며, pH 7.23에서 제조된 분말의 입자크기는 pH 5.11보다 작고, 분말의 응집으로 인하여 뚜렷한 입자크기를 확인할 수 없으나 약 200~400 nm로 매우 미세한 분말임을 확인할 수 있었다.

### 3.2. pH 변화에 대한 회절특성

발화합성법의 중화과정에서 pH를 5.11에서 9.22까지 변화시켜 얻은 분말을 원판 형태로 성형하여 반응온도 및 반응시간에 따른 초전도 제조특성을 조사하고자 하였다. 각각의 pH에서의 반응온도는 850, 880 및 900°C의 범위에서 실시하였으며, 반응시간은 20, 60, 240 및 600 min에서 123 산화물 초전도체를 제조하였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 240 min 동안 열처리한 시편으로서 각각 열처리 온도가 850°C와 880°C에서 pH 변화에 따른 X선 회절곡선을 나타내었다. 각각의 회절선으로부터 반응에 따른 123상이 지배적이었

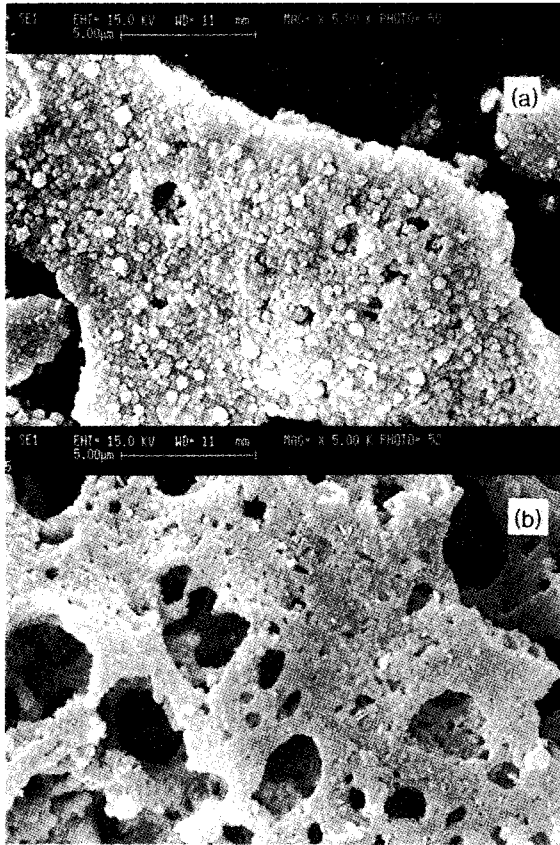


Fig. 5. Secondary electron images of 123 powders prepared by PSM. (a) pH 5.11 and (b) pH 7.23.

으나, pH 5.11에서 제조한 발화분말의 모든 열처리 조건에서의 불순물상의 정도가 다른 pH 영역에서보다 크게 나타났다. 즉 pH 7 ( $\pm 0.3$ )에서는 상대적으로 불순물인 BaCO<sub>3</sub> peak가 작은 반면, 낮은 pH에서는 BaCO<sub>3</sub> peak가 크게 나타났다. 이것은 발화공정에서 낮은 pH 영역에서의 완전한 발화반응이 이루어지지 않아 다른 pH 영역에서보다 반응성이 적은 것으로 판단된다. 또한 일정한 반응온도 및 시간에서 모든 원료 물질의 회절선은 pH 7에서 멀어질수록 불순물(원료물질)의 회절강도가 증가함을 알 수 있었다. 그러므로 pH 변화에 따른 입자크기 변화는 pH가 낮으면 초전도체의 결정성장이 잘 이루어지지 않았으나, 중화영역인 pH 7( $\pm 0.3$ )에서 보다 좋은 결정성장이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 pH 5.11에서 제조한 발화분말로서 850°C의 온도에서 60 min, 240 min 및 600 min 동안 열처리한 후 500°C에서 24시간 산소열처리한 시료의 X선 회절곡선으로서 반응시간이 증가함에 따라 불순물 peak가 줄어들고, 2θ 값이 46~47° 부근에서는 뚜렷한 초전도 분리 peak가 나타나는 등 결정이 형성되어가는 것을 보여주고 있다. 또한 Fig. 9도 pH 7.23에서 제조한 시편으로서 각각 900°C에서 60, 240 및 600 min 동안 열처리한 후, 500°C에서 24시간 산소열처리한 시료의 X선 회절곡선이다. pH 5.11에서와 마찬가지로 반응시간이 증가함에 따라 123상의 생성이 증가되어가는 것을 확인할 수 있었다.

900°C에서 10시간 소결한 시료의 미세조직을 Fig. 10에 나타내었다. 발화용액의 pH가 5.11인 경우에는 입자 사이의 기공이 많으며, pH 9.22의 경우에는 기공은 감소하였지만, 입자들의 성장이 감소하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 pH 7.23에서 제조된 분말 (b)

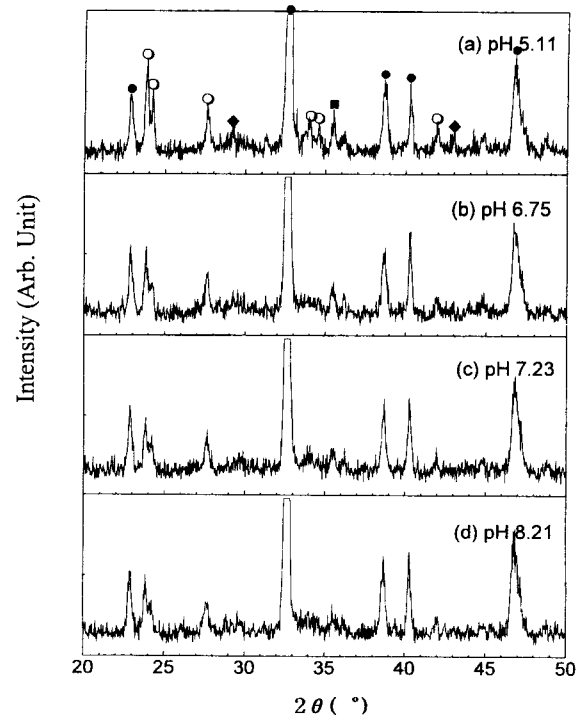


Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconductor (sintering : 850°C, 240min and annealing : 500°C, 24 hr) manufactured with the powders by PSM at various pH. (● : 123, ○ : BaCO<sub>3</sub>, ◆ : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ■ : CuO)

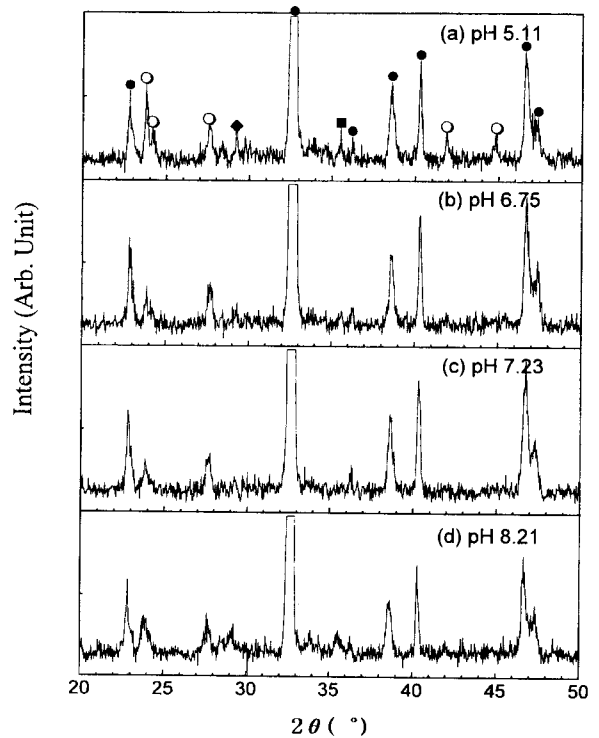


Fig. 7. The X-ray diffraction patterns of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconductor (sintering : 880°C, 240 min and annealing : 500°C, 24 hr) manufactured with the powders by PSM at various pH. (● : 123, ○ : BaCO<sub>3</sub>, ◆ : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ■ : CuO)

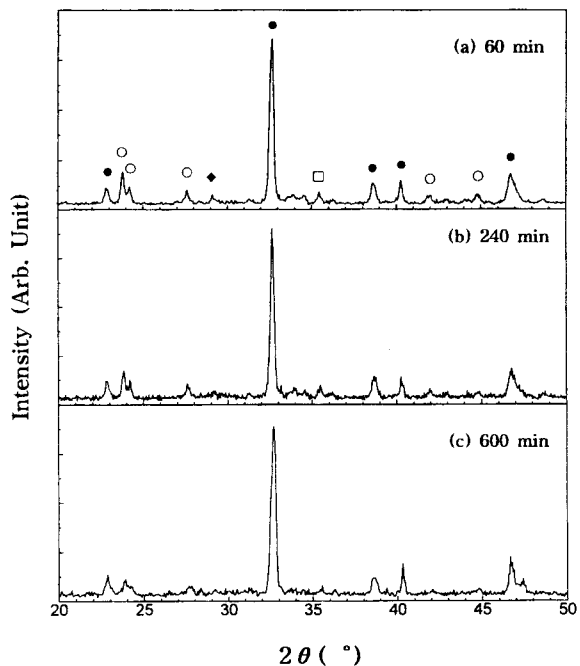


Fig. 8. The X-ray diffraction patterns of 123 superconductor (pH 5.11, sintering : 850°C and annealing : 500°C, 24 hr) as a function of sintering time. (○ : BaCO<sub>3</sub>, ● : 123).

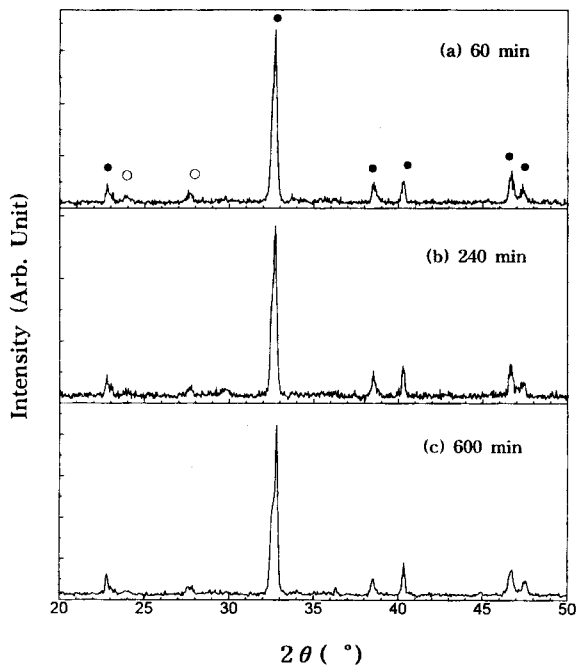


Fig. 9. The X-ray diffraction patterns of 123 superconductor (pH 7.23, sintering : 900°C and annealing : 500°C, 24 hr) as a function of sintering time.

경우에 123 초전도상의 생성율이 가장 우수한 것은 반응에 있어서 분말의 porosity와 입자 크기 사이에 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

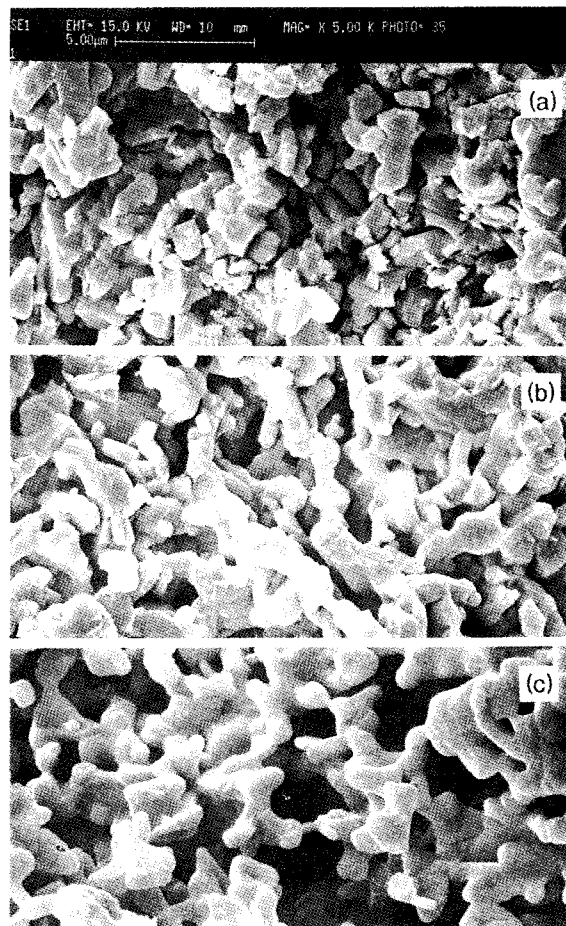


Fig. 10. Secondary electron images of 123 superconductor after sintered for 10 hr at 900°C fabricated with the powder prepared by PSM at (a) pH 5.11, (b) pH 7.23, and (c) pH 9.22.

### 3.3. pH 변화에 대한 반응특성

pH 변화에 따른 열처리 시간과 온도의 변화로부터 123 초전도상의 형성 및 불순물상( $Y_2O_3$ , CuO 및 BaCO<sub>3</sub> 등)의 X선 회절선의 정량분석을 통한 반응성을 조사하고자  $2\theta = 20 \sim 50^\circ$ 까지의 모든 회절선의 특성 peak를 분석하여 123 초전도체 및 제2상들의 회절선으로부터 123상의 전환율을 계산하였다. Nava[13]와 Weiss[14] 등은 각각  $V_{7.5}Si_{2.5}$ 와  $Cr_{7.5}Si_{2.5}$ 의 박막 합금에 대한 비결정상에서 결정상으로 상전이의 반응속도를 구하는 데 다음의 Avrami식을 이용하였다.

본 실험에서는 pH 변화에 따른 발화반응의 반응속도론적 고찰을 하기 위하여 X선 회절선으로부터 구한 상대적인 회절선의 강도를 비교하여 아래와 같이 반응특성 및 활성화에너지를 구하였다.

$$X_{123}(\%) = (123 \text{ intensity} / \text{Total intensity}) \times 100 \quad (2)$$

여기에서,  $X_{123}$ 는 X선 회절선의  $2\theta = 20 \sim 50^\circ$ 의 범위를 분석한 123 초전도상과 비초전도상의 상대적인 비교 값이다.

(2)식의 관계를 이용한 여러 범위의 pH, 열처리 시간 및 열처리 온도에 따른 전환율 값을 Table 1에 나타내었고, Fig. 11은 pH 7.23에서 열처리 온도와 열처리 시간에 따른 123 초전도상의 전환율을 나타내었다. 열처리 시간 및 온도가 증가함에 따라 pH에 관계없이

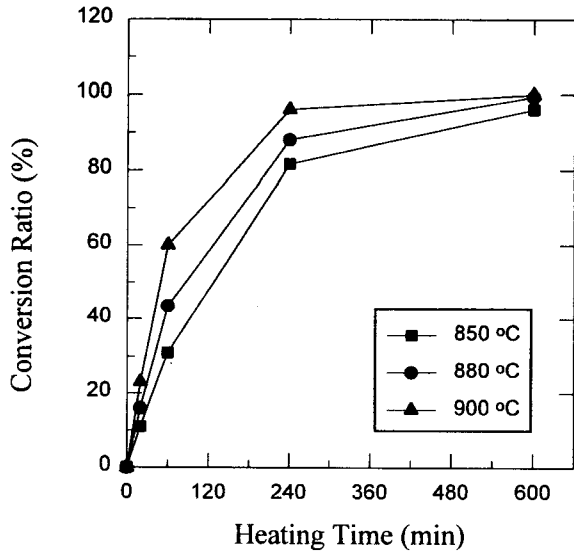


Fig. 11. Conversion ratio of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  superconductor fabricated with the powder prepared by PSM at pH 7.23 as a function of heat treatment temperature.

123상의 전화율은 증가하였다. 그러나 같은 온도 및 같은 시간에서 pH가 변함에 따라 전화율에 차이가 있음을 알 수 있었다. 특히 낮은 pH에서 상대적으로 낮은 전화율을 나타내었으며, 중화점 (pH 7) 부분에서의 123상의 전화율이 높게 나타났다. 그러므로, 반응시간이 증가함에 따라 123상의 생성률은 증가하였고, pH 7 영역에서 좋은 반응성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

123 상의 전화율에 대한 결정성장 속도에 관계되는 식은 Avrami 식에 따르며, 123상에 대하여 다시 쓰면 다음과 같다.

$$X_{123} = 1 - \exp(-kt^n) \tag{3}$$

여기서 k는 반응속도상수이고, n은 Avrami지수이다. (3)식을 자연대수를 취하여 식을 정리하면 (4)식과 같이 된다.

$$\ln[-\ln(1-X_{123})] = \ln k + n \ln t \tag{4}$$

즉  $\ln[-\ln(1-X_{123})]$ 과  $\ln t$ 를 plot하면 직선을 얻게 되며, 그 기울기는 n이고, 직선의 절편은  $\ln k$ 가 된다.

(4)식의 관계를 이용하여 얻은 각각의 전화율에 대하여  $\ln[-\ln(1-X_{123})]$ 를 Table 1에 나타내었고, Fig. 12는 pH 7.23의  $\ln t$ 와  $\ln[-\ln(1-X_{123})]$ 의 관계를 나타내었다. 온도에 관계없이 기울기 (n)는 거의 일정한 값을 나타내었고, 각각의 온도에 따른 절편  $\ln k$ 는 최소자승법으로 구하였다.

상전이 반응의 활성화에너지( $E_a$ )는 다음의 Arrhenius식으로부터 얻을 수 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \tag{5}$$

여기서, A는 빈도인자(frequency factor), R은 기체상수이며, T는 절대온도이다. (5)식의 양변에 자연대수를 취하면,

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \tag{6}$$

여기에서,  $\ln k$ 를  $1/T$ 에 대하여 그리면 직선이 되며, 그 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

위에서 얻은  $\ln k$ 를 온도(K)의 역수로 (6)식과 같이 도식화할 때 직선이 얻어지며, 그 기울기는  $-E_a/R$ 로서 결정화에 따른 활성화에

Table 1. Conversion Ratio and  $\ln[-\ln(1-X_{123})]$  Value of 123 Superconductors Fabricated with the Powder Prepared by PSM at Various pH as a Function of Time and Temperature

pH	Heating Time(min)	Conversion Ratio(%)			$\ln[-\ln(1-X_{123})]$		
		850°C	880°C	900°C	850°C	880°C	900°C
5.11	20	7.28	12.40	19.00	-2.582	-2.022	-1.557
	60	21.00	32.00	55.00	-1.445	-0.953	-0.225
	240	62.10	77.20	89.10	-0.030	0.391	0.796
	600	84.00	95.70	99.60	0.606	1.146	1.709
6.75	20	10.15	16.00	21.00	-2.235	-1.747	-1.445
	60	32.00	42.00	62.00	-0.953	-0.607	-0.033
	240	77.50	89.20	95.10	0.399	0.800	1.104
	600	95.00	98.70	99.80	1.097	1.468	1.827
7.23	20	11.00	16.00	23.00	-2.150	-1.747	-1.342
	60	31.00	43.50	60.00	-0.991	-0.560	-0.087
	240	81.60	88.00	96.10	0.526	0.752	1.177
	600	96.00	99.40	99.94	1.169	1.632	2.004
9.22	20	10.00	15.70	21.00	-2.250	-1.767	-1.445
	60	29.50	39.00	61.00	-1.051	-0.704	-0.060
	240	75.60	87.50	94.20	0.344	0.732	1.046
	600	94.10	99.10	99.71	1.040	1.550	1.765

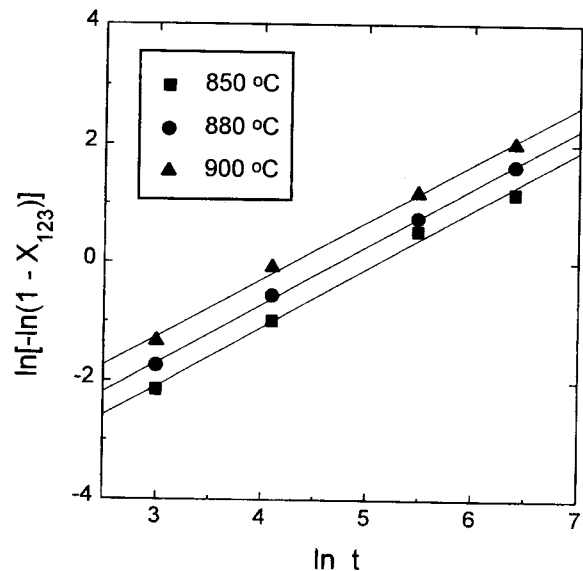


Fig. 12. Plot of  $\ln[-\ln(1-X_{123})]$  vs.  $\ln t$  for isotherms in Fig. 11.

너지를 구할 수 있다. Fig. 13은 각각의 pH에 대한  $\ln k$ 와  $1/T$ 의 관계를 나타내었다. 각각의 pH에서 얻은 기울기로부터 구한 활성화에너지( $E_a$ )를 Fig. 14에 나타내었다. pH 7( $\pm 0.3$ ) 영역에서 활성화 에너지 값이 약 191 kJ/mol로서 낮았고, pH 5.11에서는 246 kJ/mol로서 상대적으로 높게 나타났다. 또한 pH 9.22에서 제조한 발화 분말의 활성화에너지는 낮은 pH에서 보다 낮게 나타났지만 pH 7 영역에서의 특성 값보다는 높은 값을 보였다. 또한 고상반응법에 의해 제조한 123 분말의 상생성에 따른 활성화에너지는 230.0 kJ/mol로서 발화합성공정에서 보다 더 높게 나타났다[15]. 이 결과

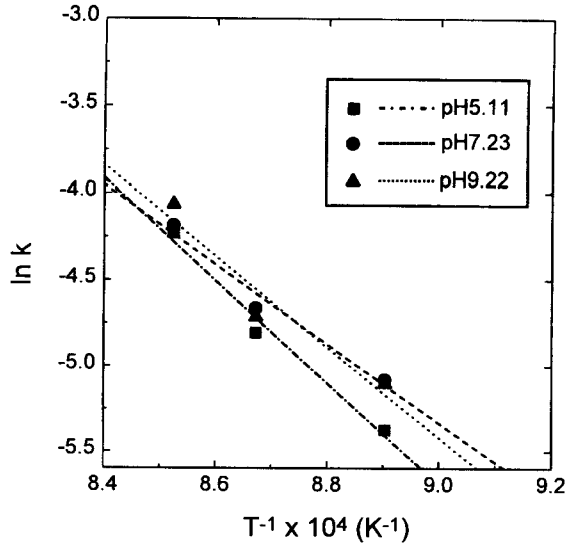


Fig. 13. Plot of  $\ln k$  vs.  $1/T$  for various pH of pyrophoric solution. The slope determines the apparent activation energy for crystallization.

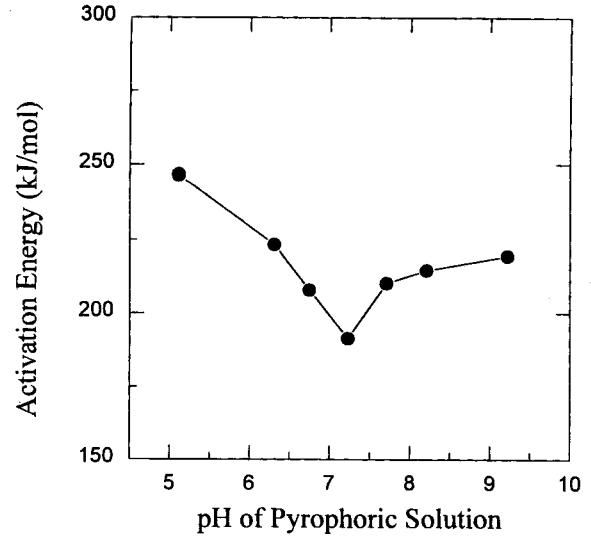


Fig. 14. Activation energies of the crystallization for the 123 samples fabricated with powders prepared from pyrophoric solution of various pH.

로부터 발화합성법에 의해 123 초전도 분말을 제조할 경우 일정한 열처리 시간 및 열처리 온도와 pH 7 영역에서 발화 분말을 제조하는 것이 123 초전도체의 생성에 적합한 조건일 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 발화합성법에 의한 123 초전도 분말을 제조하는데 있어서 발화공정 중의 pH 변화에 따른 발화 분말의 특성을 비교하기 위하여 pH 5.11에서 pH 9.22까지 변화시켜 얻은 분말의 특성을 조사하였다. 각각의 pH에서 제조된 분말을 소결온도 및 소결 시간 등의 제조공정 조건에 따른 상생성 및 반응속도에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다

발화합성법에 의한 123 분말 제조 과정에서 발화용액의 pH값이 분말의 특성을 결정하는 가장 중요한 인자임을 확인하였다. 이때의 분말은 화학적으로 매우 균일하고, 입자 직경은 200~400 nm로 미세하였다. 그리고 발화합성법으로 제조할 경우 소결온도 및 시간이 증가함에 따라  $BaCO_3$  등의 원료 peak가 사라지고 123 초전도상이 증가하였으며, 발화용액을 제조할 경우 pH 7( $\pm 0.3$ )에서 제조한 분말의 123 초전도상의 생성반응에 따른 활성화에너지는 191 kJ/mol로서 가장 낮았고, 반응성이 가장 높았다.

#### 감 사

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. G. Bednorz, and K. A. Müller, *Z. Phys.*, **B64**, 189(1986).

2. C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 405(1987).  
 3. P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn, and C. J. Jorng, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 911(1987).  
 4. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209(1988).  
 5. Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. E. Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, and R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 937(1988).  
 6. S. N. Putilin, et al., *Nature*, **362**, 226(1993).  
 7. G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du, and C. L. Chien, *Phys. Rev., B*, **35**, 8782(1987).  
 8. S. Noguchi, J. Inoue, K. Okuda, Y. Maeno, and T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 390(1988).  
 9. H. Obara, H. Oyanagi, K. Murata, H. Yamasaki, H. Ihara, M. Tokumoto, Y. Nishihara, and Y. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 603(1988).  
 10. Y. S. Kim, S. W. Yang, J. S. Park, and H. S. Shin, *J. of the Korean Ind. and Eng. Chemistry*, **7**, 639(1996).  
 11. M. Kosuge, B. Okai, K. Takahashi, and M. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1022(1988).  
 12. D. Bhattacharya, L. C. Pathak, S. K. Mishra, D. Sen, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2145(1990).  
 13. F. Nava, B. Z. Weiss, K. N. Tu, D. A. Smith, and P. A. Psaras, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2445(1986).  
 14. B. Z. Weiss, K. N. Tu, and D. A. Smith, *Acta Metall.*, **34**, 1491(1986).  
 15. J. S. Park, Ph.D. Thesis, Chonbuk National University (1997).