

Characterization of Vacuum Dried Y, Ba, and Cu Oxalate Precipitates

Bae-Yeon Kim,[†] Deuk Yong Lee,* Chul Min Kim, Chang Jae Lee, and Sung Sik Jung

Department Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

*Department Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

(Received July 24, 2007; Accepted August 21, 2007)

진공건조에 의한 Y, Ba, Cu 질산염의 Oxalate 침전물에 대한 연구

김배연[†] · 이득용* · 김철민 · 이창제 · 정성식

인천대학교 신소재공학과

*대림대학 재료공학과

(2007년 7월 24일 접수; 2007년 8월 21일 승인)

ABSTRACT

Y, Ba and Cu nitrates were precipitated by oxalic acid at pH 4. The Y, Ba and Cu oxalate powders were vacuum dried and characterized by XRD, DT/TGA and etc. Yttrium nitrate precipitated as $\text{NH}_4\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and converted to Y_2O_3 above 450°C . Ba precipitated with two phases, $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)$. The amount of each precipitates was 4:1. Cu precipitated non-hydrated form, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)$. The vacuum drying was successful to characterize precipitated powder, which had been generally known as amorphous gel.

Key words : Superconductor, Oxalate, Coprecipitation, Vacuum drying, XRD

1. 서 론

초전도성을 나타내는 세라믹스는 3성분계 또는 4성분계의 산화물 세라믹스이다. 이런 복잡한 구성 성분을 갖는 세라믹스를 합성하기 위한 방법으로는 고온에서 고체 분말의 반응을 통한 고상 합성법보다는 액상법이 원자 단위의 혼합을 기대할 수 있기 때문에 이에 대한 다양한 연구¹⁻¹²⁾가 이루어지고 있다.

이 중에서도 공침법의 경우에는 비교적 간단한 장비와 과정을 통하여 다량의 분말을 쉽게 얻을 수 있다. 그렇지만, 침전을 형성시키는 pH 조건에 따라서 침전물의 상태가 달라지거나, 다성분계에 있어서 원하는 원소들이 정확한 조성비로 침전이 되지 못하는 등^{4,5)}의 단점이 있다. 이를 극복하기 위하여 일부 연구에서는 이론적인 공침 pH 범위를 계산한다거나,^{4,6)} 아세트 등을 첨가하여 침전을 종결시키거나⁷⁾ 표면 장력이 낮은 액체를 사용하여 침전물의 조성을 조절하는 방법^{8,9)} 등 다양한 방법으로 stoichiometry를 조절하려고 하고 있다.

공침법으로 다성분계의 물질을 합성하고자 할 때 그 침전물이 원하는 다성분계와 동일한 원자 비를 유지하고 있

는 단일 화합물로 침전하는 것이 가장 바람직할 것이다. 그렇지만 대부분의 침전물은 수산화물이거나 수분의 양이 일정하지 못한 비정질 상태 또는 cluster 상태로 분석이 어렵거나 거의 분석이 이루어지지 않고 있다.^{6,10)} 따라서 침전이 일어나는 조건에 대한 pH 등이 정확하게 결정되어야 하는데 대부분 trial and error에 의해서 합성 과정이 진행되어 왔던 것이 사실이다. 다만 제한적으로 침전물의 분석이 이루어지고 있는 경우가 있지만,¹¹⁾ 대부분의 경우에는 공침물의 열처리 이후의 거동에 대해서 연구가 집중되고 있다.^{5,8,9,12)}

본 연구에서는 Y-Ba-Cu 계 화합물의 옥살레이트 공침물의 침전상과 열처리 거동에 대한 확인을 하고자 하였다. 이에 따라 Y, Ba, Cu 및 Y-Ba, Ba-Cu, Cu-Ba 및 123 system에 대한 침전물의 결정상을 진공 건조 방식을 통하여 Y, Ba, Cu 질산염을 옥살산에 의한 침전물의 결정상과 열처리 거동을 조사하였으며, 이를 토대로 123 고온 초전도체 공침물의 결정상 분석과 고온 초전도 분말의 공침합성에 도움이 되고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질

본 실험에 사용된 출발 물질로는 99.9% $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem.), 99% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Shinyo Pure Chem.),

[†]Corresponding author : Bae-Yeon Kim
E-mail : bykim@incheon.ac.kr
Tel : +82-32-770-8273 Fax : +82-32-763-4876

99% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri Pure Chem.) 및 99.5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri Pure Chem.), 30% NH_4OH (Duk-san Pharm.) 이었다. 또한 실험에 사용된 증류수는 전부 2차 증류수이다.

2.2. 침전형성방법

고온 초전도체를 구성하는 금속과 oxalic acid가 형성하는 침전에 대하여 알아보기 위하여 Y, Ba 및 Cu nitrate를 각각 0.01 mol 씩 취한 다음 이차 증류수 200 cc에 녹이고 뷰렛을 이용하여 0.1 mol의 oxalic acid를 이차 증류수 200 cc에 녹인 용액에 서서히 가하였다. 그 다음 약 0.2 N의 암모니아 수를 가하여 pH를 4로 조절하고 상온에서 24시간 방치하였다. 이후 Whatman filter paper 2로 침전과 용액을 분리하였다. 분리된 침전은 10 mmHg의 기압으로 감압한 진공 건조기를 이용하여 상온에서 건조시켰다.

또한, Y:Ba=1:2, Ba:Cu=2:3, Cu:Y=3:1의 비율로 각 금속의 질산염을 이차 증류수에 용해시킨 다음 위와 같은 방법으로 침전을 형성시키고 분리하여 건조하였다.

2.3. 열처리

얻어진 침전물은 mullite boat에 넣고 tube furnace에서 200°, 400°, 600° 및 800°C의 온도로 가열하여 온도에 따라서 각 침전물의 결정상이 어떻게 변하는지 관찰하였다. 이때의 열처리는 고온 초전도체에 있어서와 동일하게 하기 위하여 산소를 15-20 ml/min의 속도로 흘려주었다.

2.4. 분석

합성된 시료는 Rigaku 사제 D-Max III X-Ray Diffractometer를 이용하여 그 결정상을 분석하였다. 이때 사용된 파장은 Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ 로써 1.5405 Å이었다.

열분석은 각 침전 분말을 Rigaku 사제 열분석기로 산소 분위기에서 10°C/min의 속도로 승온하면서 열 분석 및 열 중량 변화를 관찰하였다. 침전으로 얻어진 분말은 picnometer를 사용하여 그 밀도를 측정하였다. 각 분말을 Micromeritics 사제 Surface Area Analyzer Model 220으로 하였으며, 입도 분포는 SK Laser Micron Sizer를 이용하였다. 합성된 분체의 입자 형태, 크기 및 결정상 등을 관찰하기 위하여 Hitachi 사제 S/TEM Model H-600을 사용하여 투과상과 주사상을 관찰하였으며, 특정 분말들에 대하여 electron diffraction을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고온 초전도체의 성분 금속인 Y, Ba, Cu를 pH 4의 조건에서 oxalic acid로 침전 형성시킨 분말의 입도 분포를 측정한 것의 결과이다. Y와 Ba의 침전물은 침전으로 얻어진 분말이라고 하기에는 상당히 큰, 평균 7.2 μm

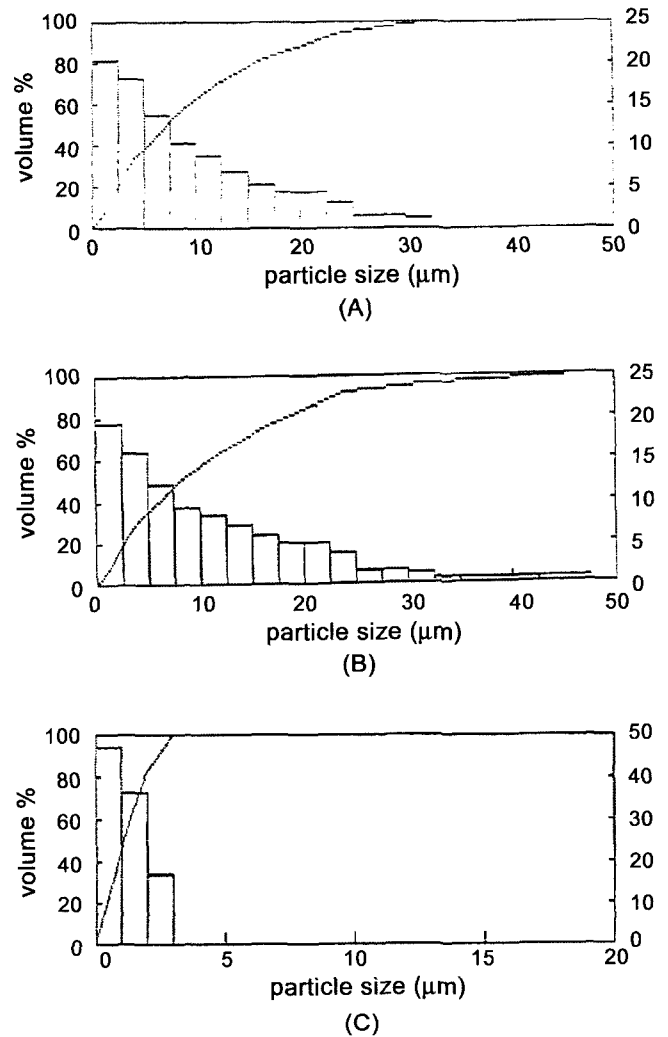


Fig. 1. Particle size distribution of precipitated powder, (A) Yttrium, (B) Barium, and (C) Copper oxalate system.

및 8.0 μm 의 입자들로 구성되어 있고, Cu의 침전물은 약 1.1 μm 의 평균값을 갖는 미세한 분말로 구성되어 있다.

이러한 현상은 입자들의 agglomeration에도 기인한다고 할 수 있겠지만 그것보다도 침전이 상온에서 24시간 동안 숙성되는 동안 결정의 성장이 일어나지 않았나 생각된다. 특히, 침전을 형성시키는 동안 침전이 일어나는 속도가 Cu의 경우에는 무척 빨랐으며, Y의 경우에는 상대적으로 약간 느렸고, Ba의 경우에는 oxalic acid를 가하여 수분이 지난 후에야 서서히 침전이 일어나는 현상을 관찰할 수 있었다. 즉, 빠른 침전 반응 속도를 갖고 있는 Cu의 경우는 침전 핵 생성이 결정 성장 보다 빠른 속도로 진행하기 때문에 미세한 분말이 얻어지지만, 반응 속도가 느린 Y 및 Ba의 경우에는 침전 핵의 생성 속도가 느리므로 인하여 결정 성장이 더 빨리 일어났기 때문으로 생각할 수 있다. 또한 Ba의 침전 분말은 침상 형태의 결정임을 눈으로 확인을 할 수 있을 정도이었다.

Table 1은 각 침전물의 밀도와 비표면적을 나타낸 것이

Table 1. Density and BET Surface Area of Precipitated Y, Ba, Cu Oxalate Compound

Atomic species	Apparent density (g/cm ³)	Surface area (m ² /g)
Y	2.075	28.4
Ba	2.652	46.0
Cu	2.723	23.6

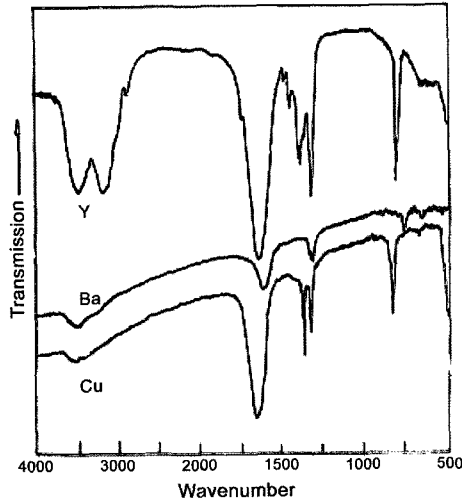


Fig. 2. IR spectra of precipitated powder.

다. 이 표에서 볼 때 Cu의 침전물은 비표면적이 작고 밀도가 큰 것을 알 수 있으며, Y와 Ba 침전물의 경우는 밀도가 약간 작고 비표면적이 큼을 알 수 있는데 이것은 침전 분말의 agglomeration에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 침전물의 IR pattern이다. Y 침전물의 경우, 3470 cm⁻¹에서의 oxalic acid에 의한 강한 흡수대와 3400 cm⁻¹에서의 NH₂의 stretching vibration에 의한 특성 peak 혹은 hydrated dicarboxylic acid로 생각되는 특성 peak¹³⁾가 관찰된다. 2950 cm⁻¹에서의 intermolecular hydrogen bond(-O...H)의 stretching vibration에 의한 peak가 관찰된다. 1350 cm⁻¹에서의 multiple peak는 -C...O group에 의한 symmetric stretching vibration에 기인하는 것으로 해석되어진다.

그리고, carbonyl (CO²⁻) group에 의한 asymmetric stretching vibration band (1650 cm⁻¹)가 보다 high frequency 쪽으로 shift 되고 있는 것이 관찰된다. 이것은 electron의 delocalization에 의한 영향으로 보여진다. 이 흡수 band는 electron affinity의 크기 순서인 Cu>Y>Ba의 순으로 high frequency 쪽으로 이동되고 있음이 관찰되며, 800 cm⁻¹ 부근에서의 날카로운 흡수 band도 같은 경향을 보이고 있다.

또한, Barium의 경우에는 hydrated dicarboxylic acid에 의한 특성 peak가 약간의 shoulder로 나타나고 있으며, Copper에 있어서는 거의 관찰되지 않는다. 이러한 결과로 보아서 Y와 Ba 침전물의 경우에는 oxalate hydrated가 존재하는 것을 예측할 수 있으며 Y 침전물의 경우에는 거

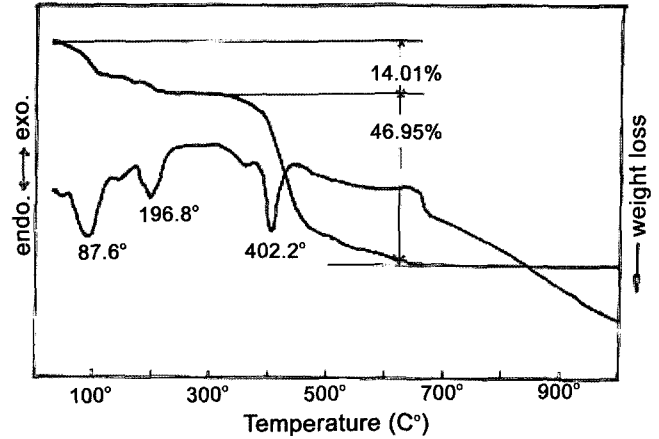
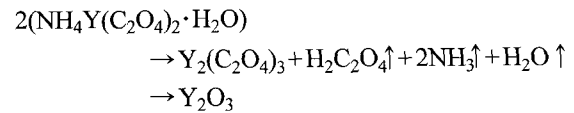


Fig. 3. Thermogravimetric and differential thermal analysis of precipitated powder of Yttrium oxalate system.

의 모든 oxalic acid가 심하게 hydration 되어 있는 것으로 생각된다.

고온 초전도체의 성분 금속인 Y의 질산염을 pH 4의 조건에서 oxalic acid로 침전 형성시킨 분말의 온도에 따른 변화를 관찰하기 위하여 산소 분위기에서 열분석한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다.

이때의 전체 중량 감소는 약 61% 인데 이 값과 IR 및 다음의 X-ray 분석 결과로부터 아래와 같은 분해 반응을 하리라고 생각되어진다.



그렇지만 이러한 Y에 의한 침전물의 열분석을 이론적으로 완벽하게 해석하기에는 약간 어려운 점이 있다. 왜냐하면 이 열분석 결과에 의한 전체 중량 감소는 약 61%이며 위의 화학식에 의한 이론적인 중량 감소는 62.5%이므로 어느 정도 잘 일치하는 것 같지만, 배위수가 없을 경우는 이론적인 중량 감소가 61%로 거의 완전하게 일치하므로 Yttrium oxalate hydrate의 배위수가 앞의 IR Spectra에서 그 존재 유무가 밝혀져 있다 하더라도 이러한 배위수의 존재가 거의 없는 것으로도 생각할 수 있다. 그리고 3개의 큰 흡열 곡선도 어떠한 단계적인 반응을 거쳐서 Yttrium oxalate로의 분해가 일어나는지에 대하여 정확하게 분석이 되지 않는다. 또한 oxalate의 분해에 있어서 나타나는 열 출입이 Ba과 Cu 침전물의 경우에서와는 달리 큰 흡열 반응을 하고 있는 것을 알 수 있는데, 이것은 Yttrium oxalate가 고온에서 산화되지 않고 decomposition하는 것으로 생각된다. 뿐만 아니라 650°C 부근에서의 broad한 발열 곡선도 나타나고 있다.

Fig. 4는 Ba의 침전물을 열분석한 것인데, 각 부분에서의 흡열 및 발열 peak가 2개씩 나타나고 있음을 알 수 있

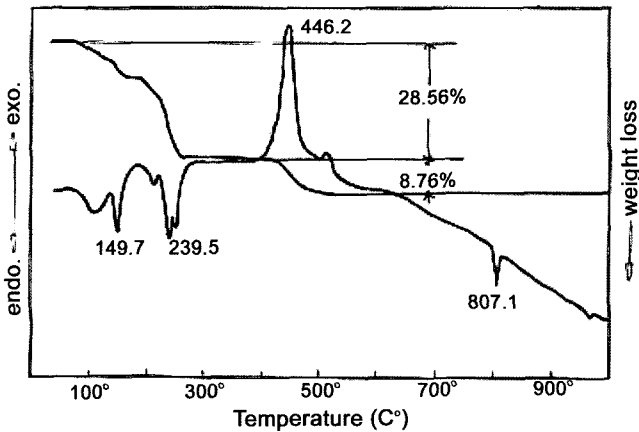
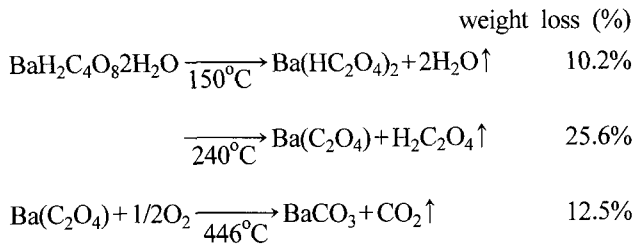


Fig. 4. Thermogravimetric and differential thermal analysis of precipitated powder of Barium oxalate system.

다. 이런 현상은 금속 양이온에 결합된 물질의 상태가 2 가지 상태인 것을 시사하는 것으로 볼 수 있으나 정확한 원인은 잘 알 수 없다. 그리고 이 경우는 다음의 X-ray pattern에서 부터 Barium oxalate-oxalic acid-dihydrate ($Ba(HC_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$)와 Barium oxalate ($Ba(C_2O_4)$)가 존재 하는 것을 알 수 있는데, 이 자료들로부터



의 상태로 분해 반응이 일어나고 있음을 추측할 수 있고, 실제의 경우에 있어서 거의 완전하게 일치하는 것을 알 수 있었다.

또한 이 자료에서부터 시료 중에 존재하는 Barium oxalate-oxalic acid-dihydrate와 Barium oxalate의 존재 비를 구할 수 있다. 왜냐하면 400°C 이하의 온도에서 일어나는 분해는 전부 Barium oxalate-oxalic acid-dihydrate의 분해에 의한 것이고, Barium oxalate는 400°C 이하의 온도에서 안정하기 때문이다. 이러한 관점에서 계산되어지는 Barium oxalate-oxalic acid-dihydrate와 Barium oxalate의 존재 비는 정확하게 80:20으로 Barium oxalate-oxalic acid-dihydrate가 4배 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 것은 나중의 X-ray 회절 pattern에서도 간접적으로 확인이 가능한데, Barium oxalate-oxalic acid-dihydrate의 peak가 Barium oxalate의 peak 보다 훨씬 더 큰 것을 관찰할 수 있었다.

그리고 807°C에서의 중량 변화를 수반하지 않는 작은 흡열 peak는 상온에서의 안정상인 γ - $BaCO_3$ 상이 고온 안정상인 β - $BaCO_3$ 상으로의 전이에 의한 흡열 peak로 보고

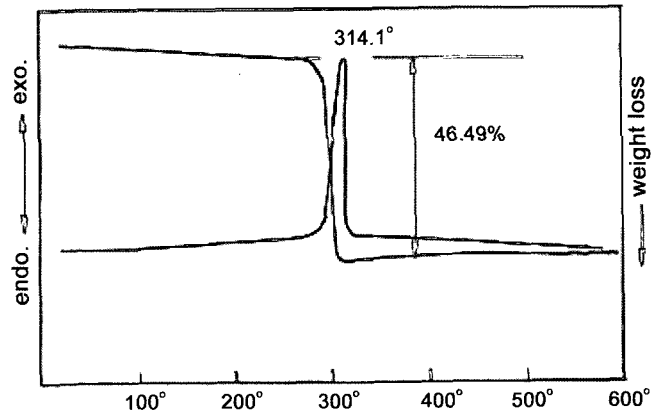
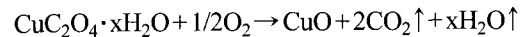


Fig. 5. Thermogravimetric and differential thermal analysis of precipitated powder of Copperoxalate system.

된 값인 806°C와 잘 일치한다. 이것은 Barium-oxalate compound의 분해에 의해서 생성된 물질이 $BaCO_3$ 임을 말해주는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 5는 Copper nitrate를 pH 4의 조건에서 oxalic acid로 침전시켜 얻은 분말의 열 분석 결과이다. 300°C에서의 큰 발열 peak 하나만이 나타나고 있음을 알 수 있는데 이것은 합성된 시료 물질이 완전히 순수한 물질로 구성되어 있음을 말하는 것이다. 이 경우는 나중의 X-ray 분석 결과에 의해서 Copper oxalate-hydrate ($CuC_2O_4 \cdot xH_2O$, JCPDS file 21-297)가 존재하는 것을 알 수 있었으므로 다음의 식에서의와 같이



의 형태로의 산화가 일어나는 것으로 판단되고, 이때 이 식으로부터 계산된 이론적인 중량 감소는 xH_2O 가 존재하지 않는 경우 47.5%인 것으로 나타났다. 그런데 실제의 경우에는 46.5%의 중량 감소가 일어났는데 이 값은 280°C 이상에서의 중량 감소를 읽은 것이므로 잘 일치하는 것으로 판단된다.

그렇지만 이러한 계산과 열분석 곡선에서 다른 어떠한 열 출입 곡선이 얻어지지 않는 점 및 앞의 IR spectra에 의한 결과로 볼 때 기존의 JCPDS file에 보고된 부착수 xH_2O 는 거의 무시할 수 있는 정도의 양을 갖고 있거나 아예 존재하지 않는 것으로 생각된다. 그리고 이 이상의 온도에서는 아무런 특성 peak가 관찰되지 않았다.

Y-oxalic acid system에서의 침전물 및 그 온도에 따르는 변화를 관찰하기 위하여 건조 분말 및 건조 분말을 각각의 온도에서 1시간씩 열처리한 분말들의 X-ray 분석 결과가 Fig. 6에 나타나 있다.

Fig. 6에 나와 있는 침전물은 $NH_4Y(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ (JCPDS file 22-1047)의 X-ray pattern을 나타내고 있다. 이 물질을 200°C까지 가열하였을 때도 그 결정상의 변화가 거의 일어나고 있지 않다. 이 결과를 앞의 열 분석 결과와 더불어 생각해 보면, 열 분석에서의 200°C까지에서의 열 흡수

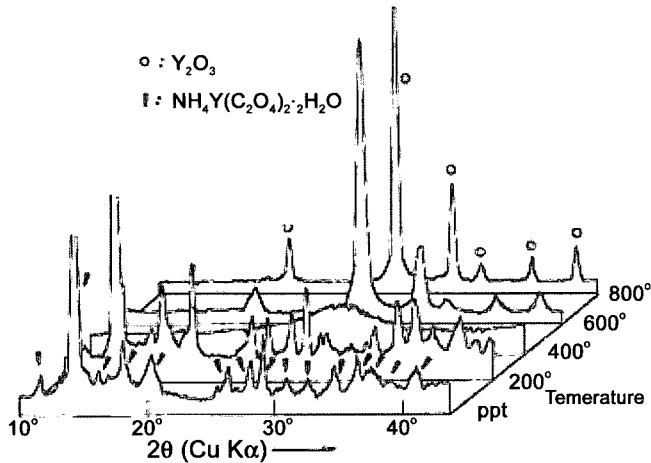


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of precipitated Yttrium oxalate system at each temperature.

및 그에 따른 중량 감소는 IR pattern에서도 관찰이 가능하였듯이 생성된 침전물이 상온에서 어느 정도의 결정수를 갖고 있기 때문에 일어나는 현상이 아닌가 생각된다. 그러므로 이 결과와 앞의 열 분석 결과로부터 판단해 보면 X-ray 분석으로 확인 되지 않는 제 2의 물질이 침전되어 존재하고 있다고 생각된다. 즉, 미지의 Yttrium 화합물의 존재로 말미암아 열 분석 곡선에서의 편차가 발생되었으리라 생각되며, 이 물질은 X-ray 회절 pattern에서 관찰된 $\text{NH}_4\text{Y}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 보다 작은 분자량을 갖고 있으며 200°C 이하의 온도에서 분해가 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

또한 400°C에서의 결정상은 아주 diffuse한 pattern을 나타내고 있는데 이것은 이 Yttrium amine oxalate hydrate로 생각되는 물질이 분해가 진행되는 온도인 402°C-440°C에서의 결정 구조이므로 이런 결과가 얻어진 것으로 보여진다.

이 후의 온도인 600°C 이상의 온도에서는 전부 Yttrium oxide의 결정 구조로 전이되고 있으며, 온도 증가에 따라서 Y_2O_3 피크의 높이가 높아지고, 모양이 날카로워지는 것으로 볼 때 그 결정성이 증가하고 있는 것으로 생각된다.

Barium의 경우는 Fig. 7에 나타나 있다. 이 침전물의 경우는 major phase로 Ba oxalate-oxalic acid-dihydrate ($\text{C}_4\text{H}_2\text{BaO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 21-1529)의 pattern과 이차상으로 Ba oxalate (C_2BaO_4 , JCPDS 18-203)의 pattern이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이 때 앞의 DTA/TG에 의한 열 분석 결과에서 계산되었듯이 존재량이 훨씬 많은 Ba oxalate-oxalic acid-dihydrate의 peak가 Ba oxalate의 peak보다 훨씬 더 큰 것을 알 수 있다.

그런데 200°C와 400°C의 경우에는 이러한 결정상이 사라지고 약간 diffuse한 pattern과 확인되지 않는 여러 peak들을 읽을 수 있는데, 이것도 역시 IR spectra와 열분석 결과에서 알 수 있듯이 200°C 부근의 Ba oxalate-oxalic

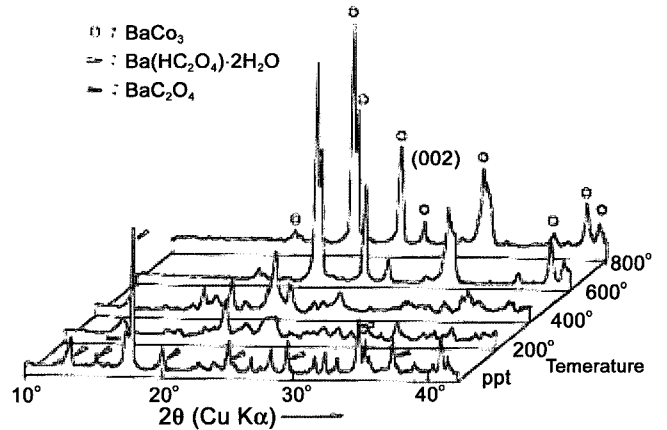


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of precipitated Barium oxalate system at each temperature.

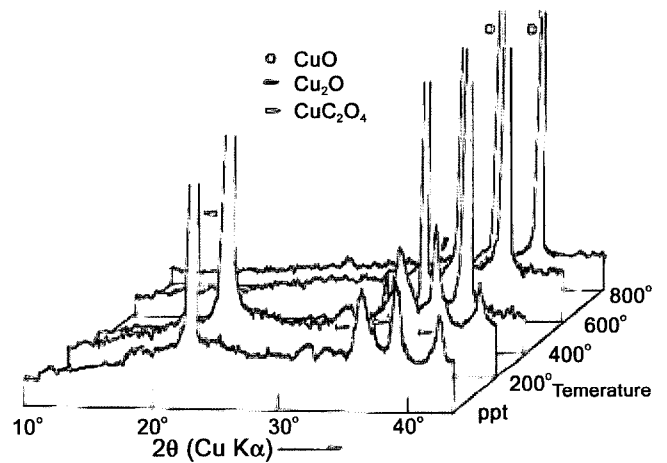


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of precipitated Barium oxalate system at each temperature.

acid-dihydrate의 분해에 의한 영향 및 400°C 부근의 oxalate의 분해에 의한 영향으로 이 물질이 분해가 진행되고 있는 과정이거나, 분해가 일어난 직후의 diffuse한 상태의 결정 구조를 갖고 있기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 400°C에서는 약간의 BaCO_3 에 의한 peak도 나타나고 있다.

600°C의 경우에는 거의 전부가 BaCO_3 의 형태를 갖고 있음을 알 수 있다. 특히 이 경우에 있어서 orthorhombic structure를 갖고 있는 BaCO_3 의 (002) 면의 반사가 합성 방법이 다르리라고 여겨지는 BaCO_3 시약에서 보다 훨씬 두드러지게 커진 것을 알 수 있는데 이것은 침전물의 morphology에서 알 수 있듯이 이 물질의 형태가 c-axis 방향으로 성장하였거나, orientation되었음을 의미한다. 즉, oxalate 공침법으로 합성한 Ba 침전물은 한쪽 축 방향으로 성장되었음을 알 수 있다. 이것은 육안으로도 확인이 가능할 정도로 침상 결정인 Ba oxalate-oxalic acid-dihydrate system에서부터 분해되어 생성된 BaCO_3 이기

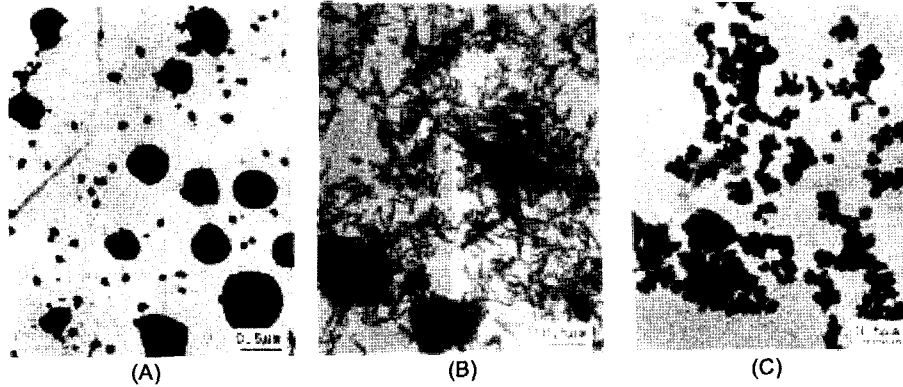


Fig. 9. TEM photographs of (A) Yttrium, (B) Barium and (C) Copper oxalate system precipitated powder (X20,000).

때문이라고 생각된다. 왜냐하면 침상 결정은 한 쪽 결정 축으로의 성장을 의미하는 것으로 해석할 수 있기 때문이다.

800°C의 경우는 이렇게 성장한 BaCO₃의 결정 pattern의 intensity가 약간 낮아지는 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 γ-BaCO₃가 고온 안정상인 β-BaCO₃로의 전이 과정에 있기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

Fig. 8에 나타나 있는 Copper oxalate의 경우는 DTA/ TG의 경우에서와 마찬가지로 단순한 경향을 보여 주고 있다. 이때의 침전물은 Cu oxalate-hydrate (C₂CuO₄·xH₂O, JCPDS 21-297)의 단일상으로 이것은 200°C까지의 가열에도 분해되지 않고, 안정한 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

400°C의 경우에는 약간의 Cu₂O peak를 포함한 CuO phase의 강한 반사를 얻을 수 있었는데, 이것은 Cu-oxalate의 격렬한 산화에 의하여 일어나는 현상이다. 즉, DTA/TG에 의한 열분석 결과에서 알 수 있듯이 격렬한 산화에 의해서 CuO로의 산화가 일어날 때 순간적으로 과량의 산소가 소비됨으로 인하여 로내의 산소 분압이 다량의 CO₂의 발생으로 인하여 낮은 상태에 이르게 되고 이렇게 됨으로써 Cu₂O가 나타난 것으로 생각된다.

이후의 온도에서는 이러한 현상이 관찰되지 않고, 전부 CuO의 peak만이 나타나고 있는 것은 앞의 해석을 뒷받침하는 결과라고 생각된다. 또한 이 경우의 강한 background는 시료 물질 내에 다량 존재하는 Cu에 의한 secondary X-ray beam에 의한 영향이다.

Fig. 9는 침전물의 입자형태를 관찰하기 위하여 관찰한 투과 전자 현미경 사진이다. Ba-oxalate system에서는 침상의 형태를 지니고 있는 것으로 나타나고 있고, Y 및 Cu 침전물의 경우에는 기존의 연구에서 흔히 관찰되는 구형의 입자 형태를 관찰할 수 있으며, 대부분의 침전 생성물이 많은 입자들로 agglomeration 되어 있는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

고온 초전도체인 YBa₂Cu₃O_{7-x}의 구성 성분인 Y, Ba, Cu

의 질산염을 pH 4의 조건에서 oxalic acid로 침전시키고, 일반적으로 침전물인 경우 비정질 또는 gel상의 물질로 알려져 있는 침전물을 진공 건조한 다음 XRD로 결정상을 분석할 수 있었으며, 이 분말을 분석하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Y는 pH 조절제로 가해진 암모니아와 더불어 NH₄Y(C₂O₄)₂·H₂O의 형태로 침전이 일어나며 450°C 부근에서 Y₂O₃로 전이된다.

2) Ba는 pH 4의 조건에서 Ba(HC₂O₄)₂·2H₂O 및 Ba(C₂O₄)의 형태로 침전이 생성된다. 이때의 생성비는 4:1이며, 450°C 부근에서 BaCO₃로 분해된다.

3) Cu는 Cu(C₂O₄)의 무수물 형태로 침전이 형성된다. 이 침전물은 300°C 부근에서 산화되어 CuO의 형태로 전이된다.

Acknowledgment

이 논문은 인천대학교 2006년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. T. Tachiwaki, J. Sugimoto, T. Ito, and A. Hiraki, "Characterization Of Freeze-dried Powders Prepared by Alkoxide Route for YBCO Superconductors," *App. Surface Sci.*, **100/101** 272-76 (1996).
2. Y.-W. Hsueh, S. C. Chang, R. S. Liu, L. Woodall, and M. Gerards, "A Comparison of the Properties of Bi-2223 Precursor Powders Synthesized by Various Methods," *Mater. Res. Bull.*, **36** 1653-58 (2001).
3. F. Md. Salleh, A. K. Yahya, H. Imad, and M. H. Jumali, "Synthesis and Formation of TlSr1212 Superconductors from Coprecipitated Oxalate Precursors," *Physica C*, **426-431** 319-24 (2005).
4. Z. M. Yu, C. P. Zhang, Y. Feng, W. M. Yang, X. D. Tang, J. R. Wang, L. Zhou, and X. Z. Wu, "New Method to Synthesize Precursor Powders for High-Tc superconductor,"

- Physica C*, **337** 157-59 (2000).
5. D. H. Chen, T. W. Liu, J. C. Huang, C. H. Cheng, C. T. Chang, S. R. Sheen, T. C. Wang, and M. K. Wu, "Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Superconductors Via Carbonate Coprecipitation," *Mater. Let.*, **21** [1] 15-20 (1994).
 6. Yu Zhang, Mamoun Muhammed, Lingna Wang, J. Nogues, and K. V. Rao, "Synthesis of Superconducting Pb/Sb Doped BiSrCaCuO Compounds Via Oxalate Coprecipitation," *Mater. Chem. and Phys.*, **30** [3] 153-59 (1992).
 7. S. A. Skirius, H. H. G. Mathias, Y. S. Hascicek, G. Shankle, and R. J. Iark, "Synthesis of High Temperature Superconducting Ceramics by Oxalate Coprecipitation from Non-aqueous Solvents," *App. Supercon.*, **2** [2] 127-33 (1994).
 8. Amita Pathak, D. K. Mukhopadhyay, and P. Pramanik, "A New Co-precipitation Technique for the Preparation of Mixed-oxides," *Mater. Res. Bull.*, **27** [2] 155-59 (1992).
 9. H. S. Koo, W. M. Hurng, J. S. Ho, C. T. Chang, W. H. Leea, and P. T. Wua, "Characterization and Preparation of $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Superconductor through Homogeneous Coprecipitation," *Physica C: Superconductivity*, **185-189** Part 1., 497-98 (1991).
 10. X. Z. Wang, M. Henry, J. Livage, and I. Rosenman, "The Oxalate Route to Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$," *Sol. State Comm.*, **64** [6] 881-83 (1987).
 11. E. Knaepen, M. K. Van Bael, I. Schildermans, R. Nouwen, J. D. Haen, M. D'Oieslaeger, C. Quaeysaegens, D. Franco, J. Yperman, J. Mullens, and L. C. Van Poucke, "Preparation and Characterization of Coprecipitates and Mechanical Mixtures of Calcium-strontium Oxalates using XRD, SEM-EDX and TG," *Thermochimica Acta*, **318** 143-53 (1999).
 12. M. Zaharescu, V. Fruth, M. Popa, G. Tanase, N. Dragon, and I. Teoreanu, "Influence of the Powder Characteristics on the Properties of the Bi-Based Superconductors," *J. European Ceram. Soc.*, **18** 1251-55 (1998).
 13. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chem. Co. Inc., **2** O-895 (1981).