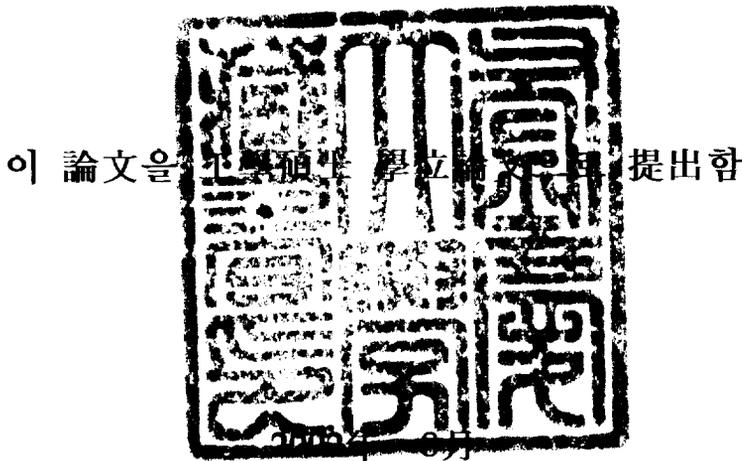


工學碩士 學位論文

Synthesis by the (Bi: Pb,V)-Sr-Ca-Cu-O using Polymeric Complex Method

指導教授 崔 僖 洛



釜慶大學校 大學院

材 料 工 學 科

權 升 鎬

權升鎬의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 6月 29日

主 審 工 學 博 士

朴 燦



委 員 工 學 博 士

鄭 海 用



委 員 工 學 博 士

崔 僖 洛



목차

1. 서론	1
2. 다성분계 세라믹스의 분말제조 기술	3
2-1. 고상법	3
2-2. 액상법	5
2-3. 착체중합법	8
3. 실험방법	10
4. 실험결과 및 고찰	13
4-1. Ethylene Glycol과 구연산의 몰비 변화	13
4-2. 출발원료의 변화	15
4-2-1. 탄산염을 주원료로 사용한 분말	15
4-2-2. 질산염을 주원료로 사용한 분말	18
4-3. Pb 및 V 첨가의 영향	22
4-3-1. Pb 첨가의 영향	22
4-3-2. V 첨가의 영향	25
5. 결론	29
6. 참고문헌	30

Synthesis by the (Bi: Pb,V)-Sr-Ca-Cu-O using Polymeric Complex Method

Seoung-Ho Kwon

*Department of Materials Engineering
Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

The Bi-Sr-Ca-Cu-O powders are using superconductor. It is very difficult to synthesize a uniform bulk with superconduction ceramics which consists of three or six kinds of elements. Sol-gel method or coprecipitation method as solution method has been investigated largely for improve these mixed form of elements. These kinds of solution method has a essential problem of that the system is heterogenized easily because starting solution is homogeneous state but it has different hydrolysis rate and solubility according to each metal element in the process of hydrolysis or precipitate process. Polymeric complex method of synthesis method has been developed to overcome this essential problem of these solution method. Polymeric complex method is the method to synthesize aimed composition of superconductor by synthesizing precursor from composite polymerized complex which has the same composition with the target superconductor and doing the heat treatment to this precursor.

It is the purpose to synthesis a high degree of purity and uniform sample in shorter time than traditional methods by applying this polymeric complex method which has above process to synthesizing superconduction ceramics which is multicomponent system.

The result is that the most adequate mole ratio of Ethylene Glycol and Citric Acid is 8:1 and the powder synthesized using carbonate rather than nitrate as a main material in starting material is minuter. In addition, by adding Pb the temperature of heat treatment decreases and the formation of Bi-2223 phase which is high-temperature phase increases.

1. 서론

1986년 Bednorz와 Muller에 의해 La-Ba-Cu-O의 산화물로부터 30K의 임계온도를 갖는 초전도체가 발견^[1]된 이후 관심을 갖게 된 초전도체는 보다 높은 임계온도를 갖는 초전도체를 개발하기 위하여 많은 연구가 이루어 졌으며^[2~9] 이듬해 Chu 교수에 의해 임계온도가 90K이상인 Y-Ba-Cu-O 고온초전도체가 발견^[2]되었으며 1988년 임계온도가 110K의 Bi-Sr-Ca-Cu-O 고온초전도체가 발견^[3, 4]되었고, 뒤이어 임계온도가 120K의 Tl-Ca-Ba-Cu-O 고온초전도체가 발견되었다^[5].

성분원소가 3에서 6종류에 이르는 초전도세라믹스를 균일한 벌크로 합성하는 것은 매우 어렵다. 이러한 성분원소의 혼합상태를 개선하기 위하여 sol-gel법^[10]이나 공침법^[11] 등의 용액법이 많이 연구되어지고 있다. 이러한 용액법은 출발 용액은 균일한 상태이나, 가수분해, 중화, 혹은 침전생성과정에서 각 금속원소에 따라 가수분해속도와 용해도 등이 다르기 때문에, 계가 불균일화 되기 쉬운 본질적인 문제를 가지고 있다. 지금까지 용액법에 의한 초전도체의 합성에 관한 연구는 다수 이루어졌으며 그 중 가장 미립자가 얻어진다고 생각되는 금속 alkoxide를 가수분해한 sol-gel법에서도 성질이 다른 다수의 금속-alkoxide를 균일성을 유지하면서 동시에 가수분해하는 것이 어려워, 균일한 초전도체를 얻기가 어렵다.

이러한 용액법의 본질적인 문제점을 개선할 수 있는 합성법으로 착체중합법이 개발되었다. 착체중합법은 조성의 균일성을 유지하기 위하여 목표로 하는 초전도체와 같은 조성을 가진 복합고분자착체를 전구체로 합성하여, 전구체를 열처리하여 원하는 조성을 가진 초전도체를 합성하는 방법이다. 이 방법은 용액법의 불균일화과정인 sol과정을 거치지 않고 직접 gel화 할 수가 있는 것이 특징이다. 금속이온 공존하에서 polyester화 반응을 시켜 복수의 금속이온과 구연산간의 안정한 chelate 착체를 형성시켜 최종적으로 3차원의 network구조를 가진 고분자 gel(polymerized complex)을 형성시킨다. 이 network구조는 alkoxide기로 되어 있기 때문에 낮은 온도에서 분해가 이루어져 미세하고 균

일한 particle의 powder를 얻을 수 있다. 이 network구조에서 금속이온의 이동도는 아주 작아져서, 이 후의 고온 열처리과정에서 금속원소의 편석을 줄일 수가 있어 결과적으로 설계한 조성을 가진 초전도체를 직접 얻을 수가 있다. 또한 Process가 간단하여 고가의 장치가 필요 없이 양질의 powder를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 단계를 가지는 착체중합법을 다성분계인 초전도세라믹스의 합성에 응용하여 종래의 방법보다 단시간에 고순도, 균일 시료를 합성하는 것이 목적이다^[12].

본 연구에서는 Bi계 산화물 초전도체를 착체중합법으로 합성할 때

- 1) Ethylene Glycol(EG)과 구연산(CA)의 몰비에 변화를 주어 각각 4:1, 8:1, 16:1로 하여 실험을 하였다.
- 2) 출발원료에 변화를 주어 탄산염을 주원료로 한 것과 질산염을 주원료로 한 것으로 구분하여 실험을 하였다.
- 3) Bi-Sr-Ca-Cu-O계 산화물에 Pb 및 V를 첨가하여 생성상의 변화를 관찰 하였다.

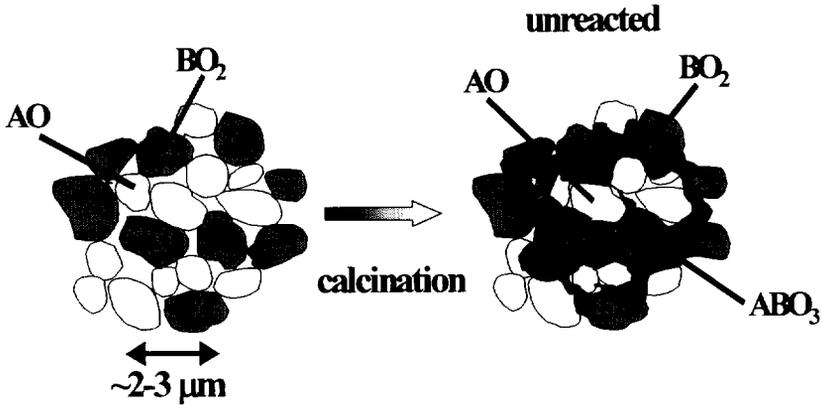
2. 다성분계 세라믹스 분말제조 기술

2-1. 고상법^[11, 13]

일반적으로 세라믹 분말은 구성금속의 산화물, 탄화물 등의 금속염을 분쇄와 소성을 반복하는 고상 반응 법으로 합성되어져 왔다. 이러한 방법에서는 Ball Mill 등으로 혼합 및 분쇄를 수행하여 금속성분은 균일 혼합 및 입자의 미세화를 촉진시킨 후 고온에서 열처리를 한다. 고체 중에서 금속의 확산 속도가 느리기 때문에 혼합상태나 입자의 크기가 대단히 중요한 factor가 된다.

Fig. 2-1에서 보듯이 고상 반응을 성분 AO나 BO₂의 접촉점에서 시작하여 금속이온이 생성상 ABO₃을 통과하여 내부확산을 통하여 연속적으로 진행한다. 최초의 반응은 확산거리가 짧아서 빠르지만 생성상이 성장함에 따라 확산거리가 길어져 반응속도가 느려진다. 때문에 A₂BO₄나 A₂BO₅ 등의 불순물이 생성되기 쉽다. 따라서 반응을 완료시키기 위해 분쇄, 소성을 반복해야 함으로 긴 제조 공정이 필요하다. 또한 완전히 균일한 확산은 현실적으로 어려움이 많고 또한 얻어진 분말은 크기와 모양이 불균일하여 소결성이 나쁘다. 또한 분쇄과정에서의 불순물 혼입 등의 문제점이 있다.

Solid-State Reaction Route



- 목적으로하는 주반응



- 바라지않는 부반응의 예



Fig 2-1. Schematic illustration of solid state reaction between AO and BO₂

2-2. 액상법

공침법은 2종류이상의 금속염의 혼합용액에 암모니아수 등의 침전제를 첨가하여 침전입자를 얻는 방법으로 이상적인 방법을 특정의 성분이 분리되지 않고 전체의 금속이온이 동시에 침전으로 생성되어 금속이온이 완전히 균일하게 혼합된 전구체가 형성되는 것이다. 그러나 다성분의 금속이온을 포함한 용액계에서는 각각의 금속이온의 침전생성 Kinetics가^[14] 침전상의 용해도차이에 의해 영향을 받아 반응시간에 따라 침전중의 화학 양론비에 변화가 생겨 금속이온이 원자 Level로 균일하게 분산된 침전을 얻는 것으로 굉장히 어렵다. Fig. 2-2의 (2)와 같이 불균일하게 혼합된 미립자가 입자간의 금속이온의 조성비가 틀릴 수가 있다. 이러한 문제는 복수의 침전제를 첨가하여 금속이온 전체를 모액에서 침전 시켜 어느 정도 해결이 가능하다. 또한 수산 등의 복수상이 금속이온을 배위할 수 있는 유기화합물 등을 사용하여서는 가능하다. Fig. 2-2의 (3)의 경우는 특수한 경우로 모액 중에서 일정의 화학 양론비를 갖는 이핵착제를 형성시켜 직접 침전시키는 방법으로 각각의 성분 분리를 최소한으로 하는 방법이 있다.

Fig. 2-3에 sol-gel법의 경우를 나타냈다. Fig. 2-3의 (1)의 경우^[15]는 금속의 alkoxide가 단독으로 반응하여 불균일 gel을 형성한다. (1)의 경우를 방지하기 위해 최종 생성물과 같은 화학 양론비를 갖는 복합 알코올사이드를 합성하는 것이 가능하다. 하지만 합성 가능한 복합 alkoxide에 여러 가지의 평형반응이 존재하여 용액 중에 여러 가지 금속이온비의 분자가 존재하고 있는 것이 현실적이라 생각되어진다. 이와 같은 용액에서 얻어지는 gel을 분자 Level에서 불균일하여 균일 조성의 복합산화물을 합성하는데 고온의 열처리가 필요해진다.

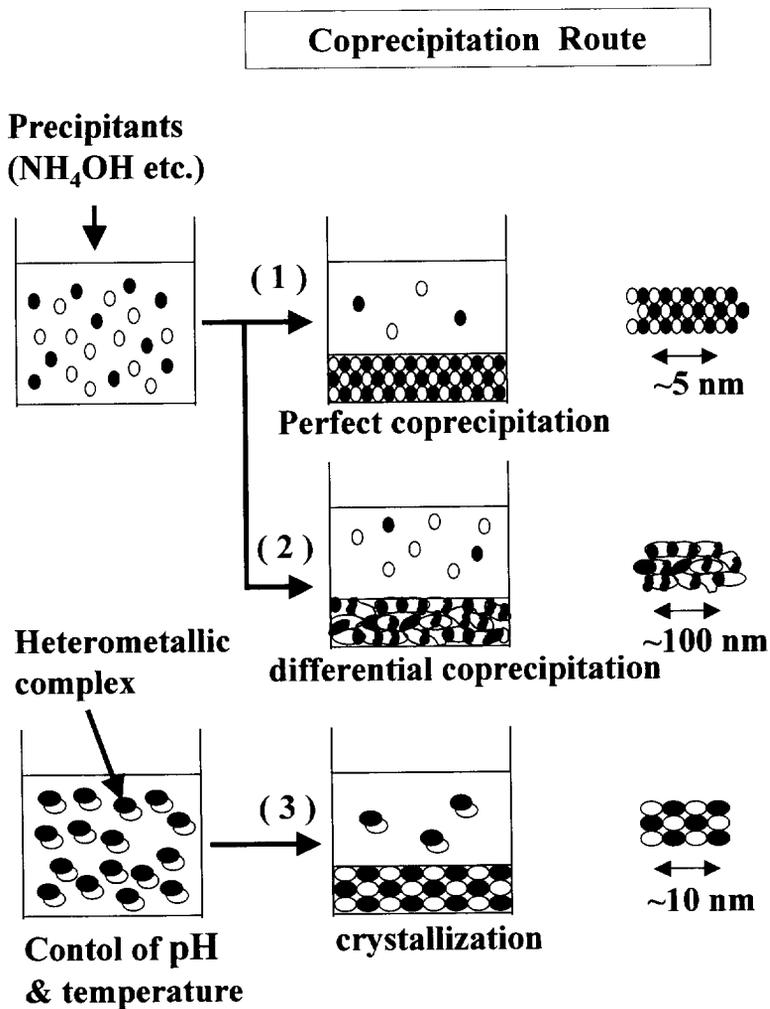


Fig 2-2. Schematic illustration of various types of precipitation.

- (1) An ideal case, (2) An ordinary case,
- (3) Crystallization of heterometallic complex with a desired stoichiometry from a solution precursor

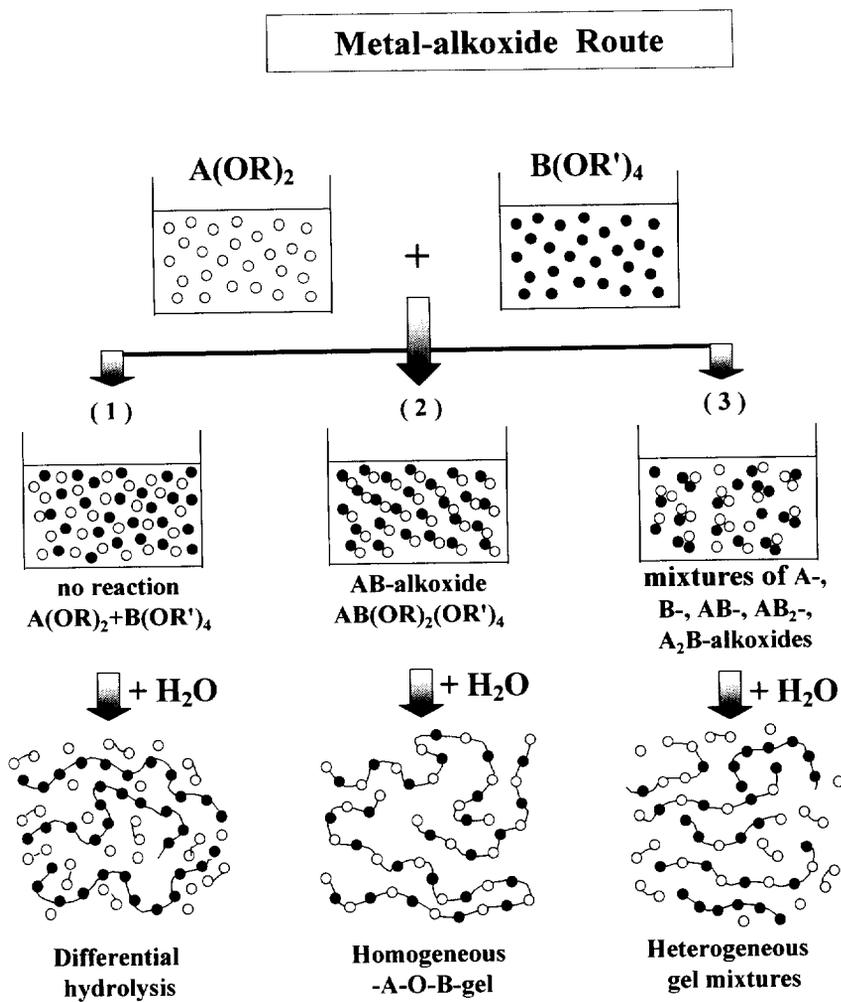


Fig 2-3. Effect of precursor characteristics on homogeneity of alkoxide-derived multi component gels.

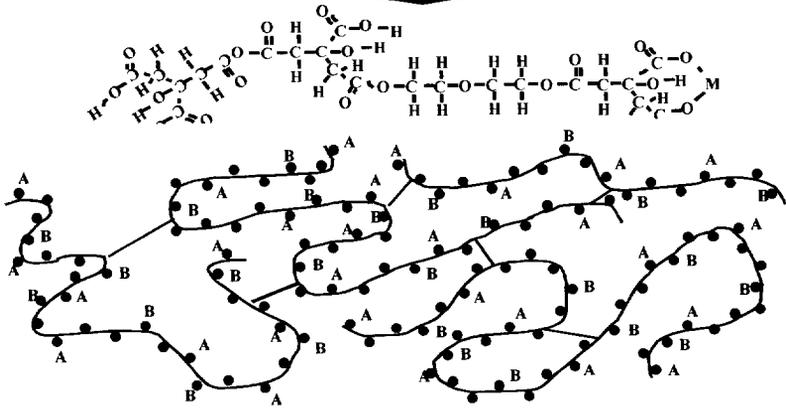
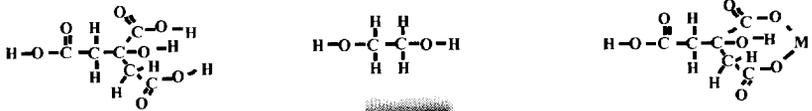
- (1) A case where no reaction between $A(OR)_4$ and $B(OR)$ occurs.
- (2) A case where a heterometallic alkoxide form.
- (3) A case where a variety of reaction occur.

2-3. 착체중합법

착체중합법은 기존의 이러한 문제점을 대폭 개선 할 수 있는 복합산화물합성 방법이다. 착체중합법의 개념도를 Fig. 2-4에 나타냈다. 금속 carbon산 착체를 Glycol 공존 하에서 중합반응을 시켜 목적으로 하는 세라믹스와 같은 조성의 복합고분자 착체를 합성하여 용매 중에 복수의 금속의 안정적인 착체를 형성하여 분산시킨 다음 용액을 가열하여 중합반응을 진행시켜 금속이온이 균일하게 분산된 고분자 gel을 합성한다. 그 후의 열처리에 의해 목적으로 하는 초전도체를 합성하는 방법이다. 이때 얻어진 고분자 gel을 이동도가 매우 낮아 이후의 열분해 과정에서 금속의 편석이 생기기 때문에 고순도의 복합 산화물을 저온에서 합성할 수가 있다. 이 공정에서 구연산(CA)과 Ethylene Glycol(EG)을 일반적으로 사용하고 있는데, 구연산은 알카리금속 이외의 대부분의 금속과 안정적인 착체를 형성하고, 2개의 OH기를 가진 Ethylene Glycol은 금속이온에 대하여 강한 착체친화성을 가지기 때문에 형성된 금속-CA착체는 EG안에서 안정화된다. CA는 1분자 중에 3개의 COOH기를 EG은 분자내 2개의 OH기를 가지기 때문에 CA와 EG간의 에스테르화 반응은 연속적으로 일어난다.

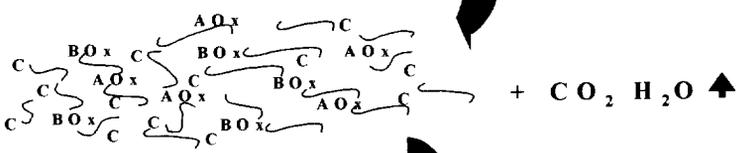
Concept of polymerized complex method

X Citric Acid + Y Ethylene Glycol + Z Chelated Citric Acid



: Polymer network
 : A or B complex

Breakdown of polymer



S : residual organics
AOx, BOx: oxides C: carbon

Stoichiometrically homogeneous reaction



Fig 2-4. Concept of polymerized complex method

3. 실험방법

Fig. 3-1는 착체중합법으로 (Bi:Pb, V)-Sr-Ca-Cu-O 분말을 제조하기 위한 Process이다. 실험에 사용된 각 분말은 탄산염을 주로한 Bi_2O_3 (Aldrich 99.9%), PbO (Kanto 99%), SrCO_3 (Aldrich 99.9%), CaCO_3 (Aldrich 99%), CuO (Aldrich 99%) 분말을 사용하여 위 순서대로 1.54 : 0.66 : 2 : 2 : 2 : 3.6의 몰비로 하였으며, 또한 질산염을 주로한 $\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3$ (Duksan 98%), $\text{Pb}(\text{AC})_2$ (Junsei 99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Junsei 97%), $\text{Ca}(\text{AC})_2$ (Duksan 98%), $\text{Cu}(\text{AC})_2$ (Junsei 98%) 분말을 사용하여 1.8 : 0.4 : 2 : 2 : 3의 몰비로 하여 합성하였다. Fig. 3-1에서 보듯이 Ethylene Glycol(EG)을 용매제로 사용하여 구연산(Citric Acid)을 용해시킨다. 이러한 유기용매(Ethylene Glycol과 구연산)는 금속이온을 상호간에 Networking 하여주는 것뿐만 아니라 gel 상태에서도 금속이온의 이탈을 억제하여 균일하게 혼합하여 주는 역할을 한다. Ethylene Glycol과 구연산의 몰비를 각각 4:1, 8:1, 16:1로 구분하여 혼합한 용액에 Hot-plate상에서 magnetic bar를 이용하여 계속 교반하면서 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO 순으로 용해 시켰다. 약 90°C에서 구연산을 완전히 용해시킨 후 Bi_2O_3 를 넣고 교반하여 어느 정도 용해되어진 다음 SrCO_3 및 CaCO_3 , CuO , PbO 도 각각 어느 정도의 시간간격을 두고 첨가하여 용해 시켰다. 이때 잘 녹지 않고 침전이 생기기 쉬운 Bi_2O_3 등은 교반 속도와 온도를 조절하여 침전이 생기지 않도록 해주었다. 이러한 분말을 순서대로 넣는 이유는 정량적인 분말을 동시에 첨가하였을 경우 비이커의 바닥면에 침전으로 인하여 금속이온을 만들지 못하고 초기의 분말상태로 존재한다. 이 precursor로 분말을 합성할 경우에는 열처리한 후에도 초기분말의 잔존으로 인하여 분말 합성온도를 증가시키며, 또한 입자의 조대화가 이루어진다. 따라서 초전도 성질을 저해하는 요인으로 작용하며 균일하고 미세한 분말을 제조하기가 어렵기 때문이다. 결과적으로 90°C에서 12시간 정도 용해 시켰더니 전체적으로 갈색의 현탁액이 형성되었으며 이 현탁액을 약 150°C에서 교반하면서 가열하여 점성체를 만들었다. 더 이상 교반이 어려울 정도까지 교반한 후 magnetic bar를 제거하고 수분을 제거하기

위해 약 20시간 정도 계속 가열하였다. 이 precursor를 마노유발을 사용하여 2시간 가량 미세분쇄한 후 열분석(TG-DTA)과 XRD 분석을 통해서 열처리 온도를 결정하였다. 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope)를 이용하여 분말의 모양과 크기를 측정하였다.

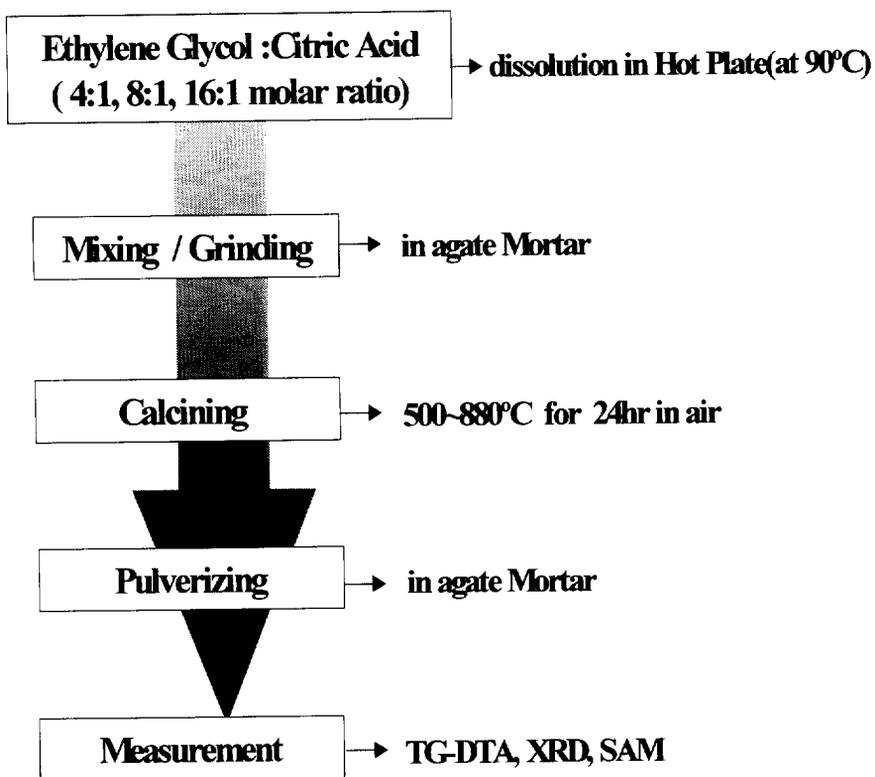
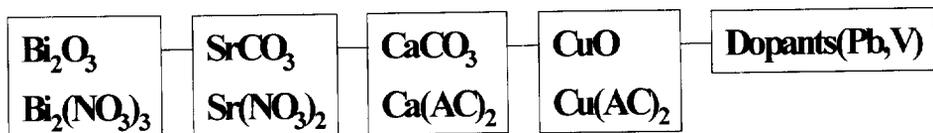


Fig 3-1. Synthesis of (Bi:Pb,V)-Sr-Ca-Cu-O powder using polymeric complex method.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. Ethylene Glycol과 구연산의 몰비 변화

Fig. 4-1은 착체중합법을 이용할 때 Ethylene Glycol과 구연산의 몰비를 각각 4:4, 8:1, 16:1로 변화를 주어 분말합성을 하였을 때의 XRD 결과이다. Fig. 4-1에서 보듯이 8:1의 몰비에서 미반응 잔여상의 peak가 적게 나타남을 알 수 있었으며, 또한 Bi-2212상과 Bi-2223상의 상대분율을 비교해 보았을 때 Bi-2223상의 분율이 4:1이나 16:1에 비해 상대적으로 증가하였음을 보여준다. 따라서 본 실험에서는 Ethylene Glycol과 구연산의 몰비는 8:1이 가장 적합하였다.

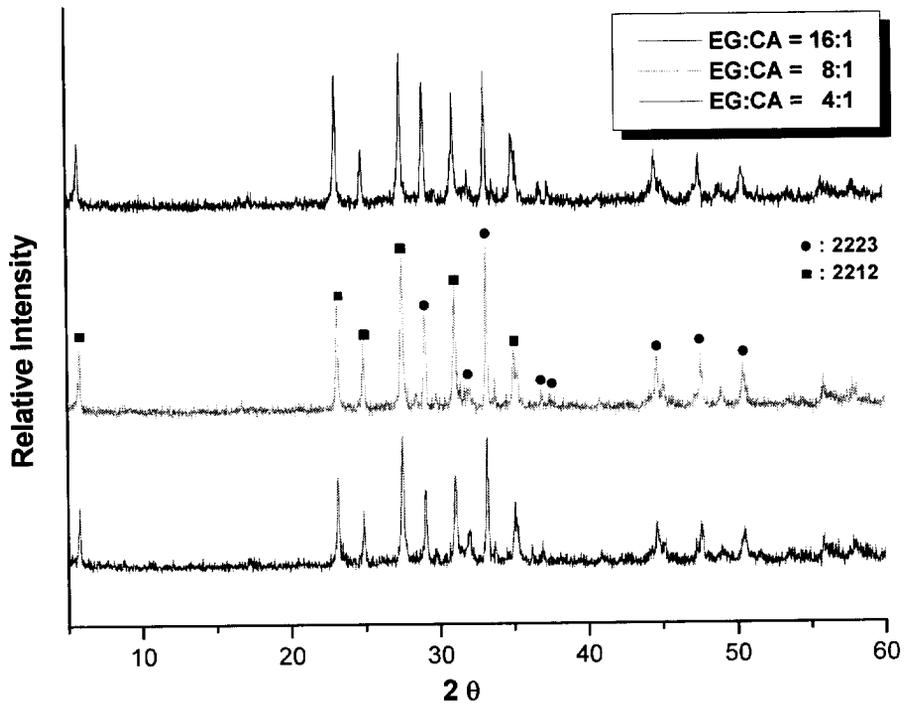


Fig 4-1. XRD patterns of the BSCCO samples heat treated at 870°C for 24h.

4-2. 출발원료의 변화

4-2-1. 탄산염을 주원료로 사용한 분말

Fig. 4-2와 Fig. 4-3은 각각 탄산염을 출발원료로 하여 제작한 분말의 열분석(TG-DTA) 결과와 XRD 분석결과이다. 열분석의 결과 precursor는 400°C 부근에서 발열 peak를 보이고 있으며, 715°C 부근과 880°C 부근에서 2개의 흡열 peak를 보이고 있다. 중량감소는 약 320°C~440°C에서 3% 정도이며, 약 640°C~730°C에서 7% 정도 그리고 730°C 이후부터 6% 정도의 변화를 보이고 있다. 첫 번째 보이는 발열 peak는 고분자의 연소에 의한 것으로 사료되며, 급격한 중량감소를 보이는 715°C 부근의 흡열 peak는 탄산염의 분해로 인한 것으로 사료되어 진다. 그리고 880°C 부근의 흡열 peak는 Bi₂O₃의 용융으로 인한 peak이다.

Fig. 4-3의 XRD 분석결과 아직 미동정상이 많이 있으나 Bi-2212상이 560°C에서 열처리한 분말에서 관찰되기 시작하여 고온에서는 대부분이 Bi-2212상을 차지하고 있다.

Fig. 4-6의 (a)와 (b)는 이러한 분말을 870°C에서 각각 48시간과 72시간 동안 열처리한 분말을 SEM을 통해 관찰한 결과를 보여주는 그림이다. 약 1 μ m 전후의 미세한 분말이 합성된 것을 관찰할 수가 있었다.

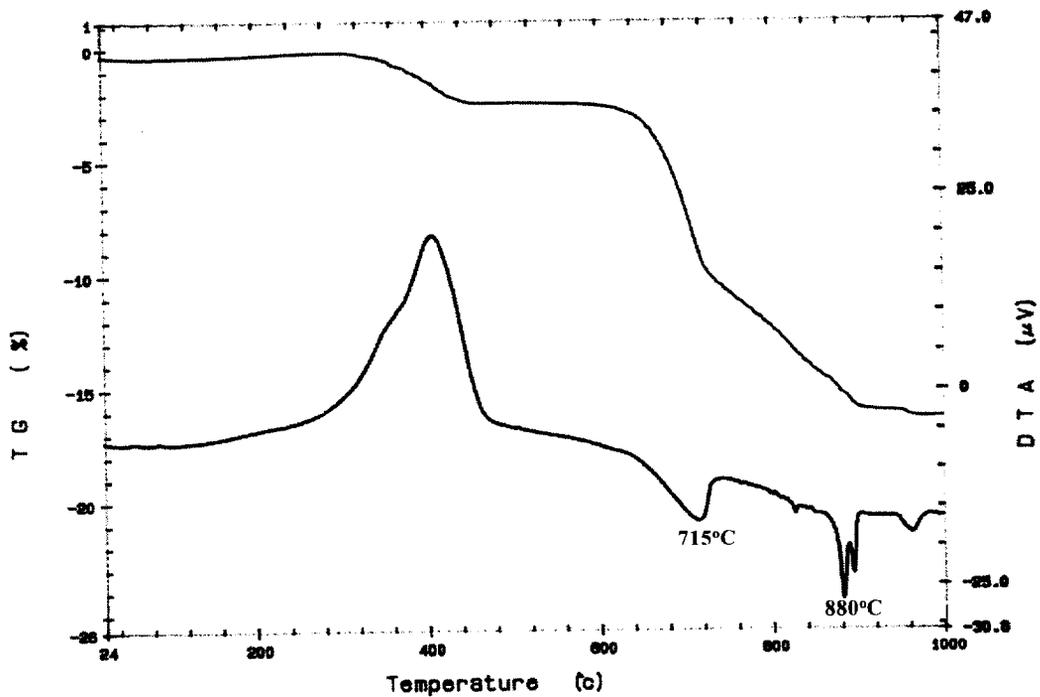


Fig 4-2. TG-DTA patterns of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system powder

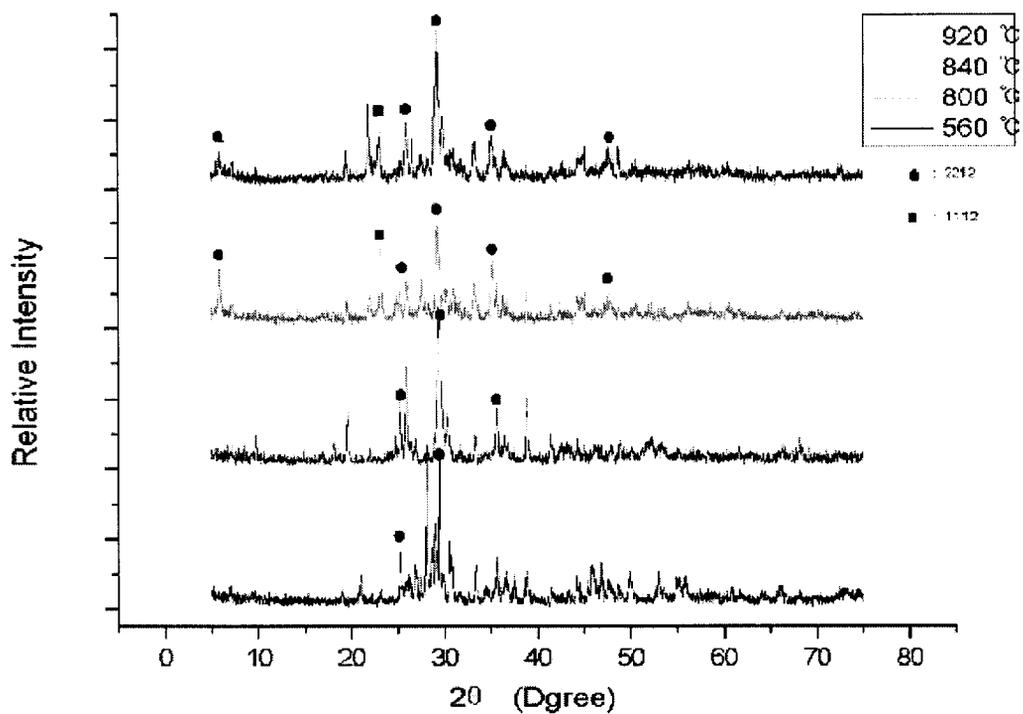


Fig 4-3. XRD patterns of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system powders heat treated at various temperature.

4-2-2. 질산염을 주원료로 사용한 분말

Fig. 4-4는 질산염을 출발원료로 하여 제작한 분말의 열분석(TG-DTA) 결과이다. Fig. 4-4에서 보듯이 865°C 부근에서 부분용융으로 인한 흡열 peak가 나타나며, 882°C에서 Bi_2O_3 의 완전한 용융으로 인한 강한 흡열 peak가 나타나고 있다. 또한 부분용융이 일어나기 전에 830°C 부근에서 약한 흡열 peak가 나타난다. 이러한 흡열반응 발생한 전후의 온도로 열처리를 실시한 XRD 분석결과를 Fig. 4-5에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 분말의 경우는 아직 Bi-2223상이나 Bi-2212상이 출현하지 않고 있으며 대부분 분해이후의 중간상으로 존재하고 있다. 820°C이상의 온도에서 열처리한 분말들은 Bi-2223상이 대부분을 차지하고 있으며 약간의 Bi-2212상이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 또한 Pb의 첨가로 인한 중간상인 Ca_2PbO_4 상이 관찰되었다.

Fig. 4-6의 (c)와 (d)는 이러한 분말을 820°C에서 24시간 열처리한 분말의 SEM 사진이다. 관찰 결과 Fig. 4-6의 탄산염을 출발원료로 한 (a)와 (b)에 비해 질산염을 출발원료로 한 분말이 좀더 미세한 1 μm 이하로 합성되었음을 알 수가 있다.

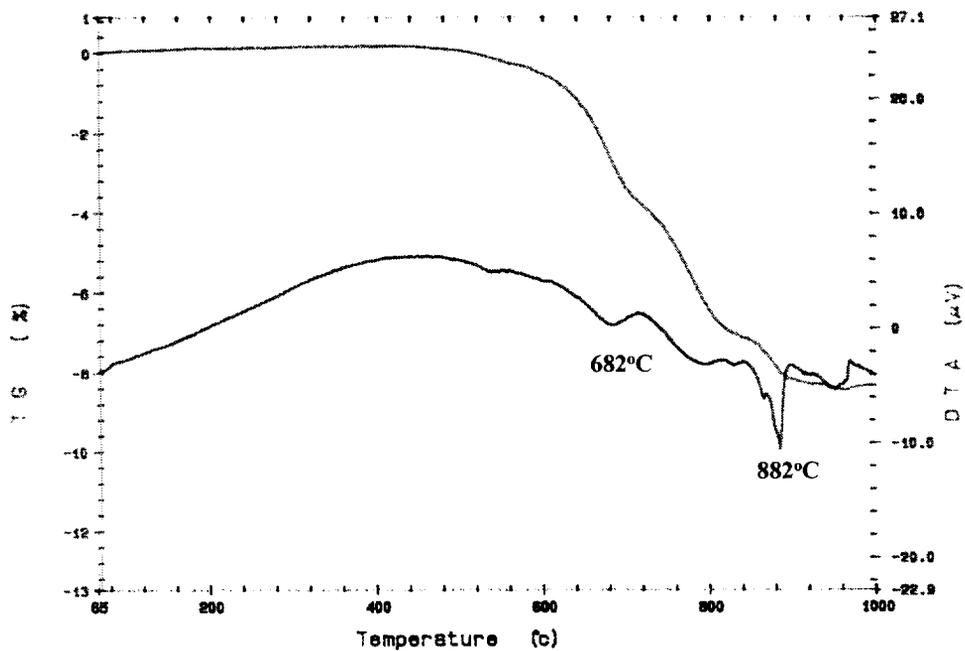


Fig 4-4. TG-DTA patterns of the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system powder from Bi-nitrate.

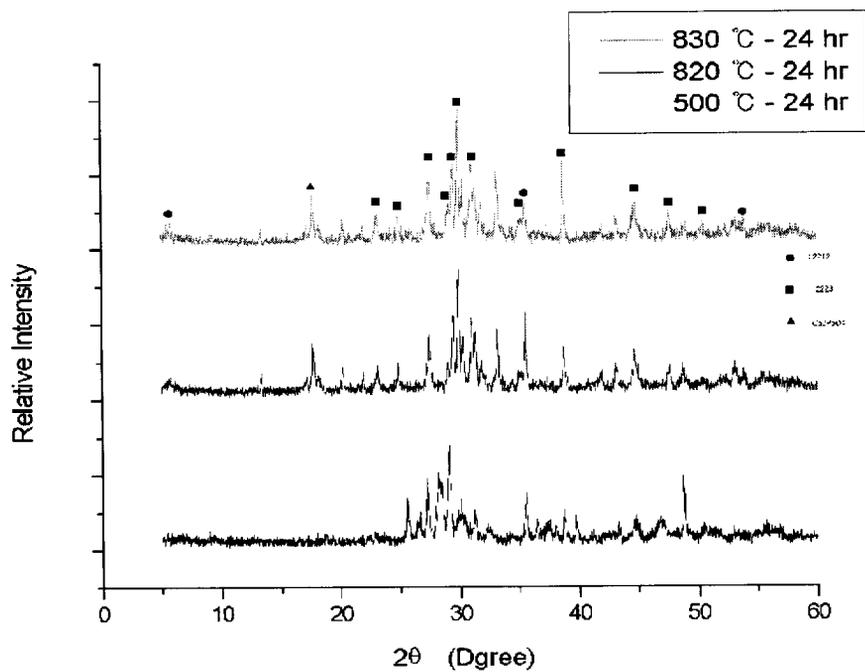


Fig 4-5. XRD patterns of the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system powders heat treated at various temperature.

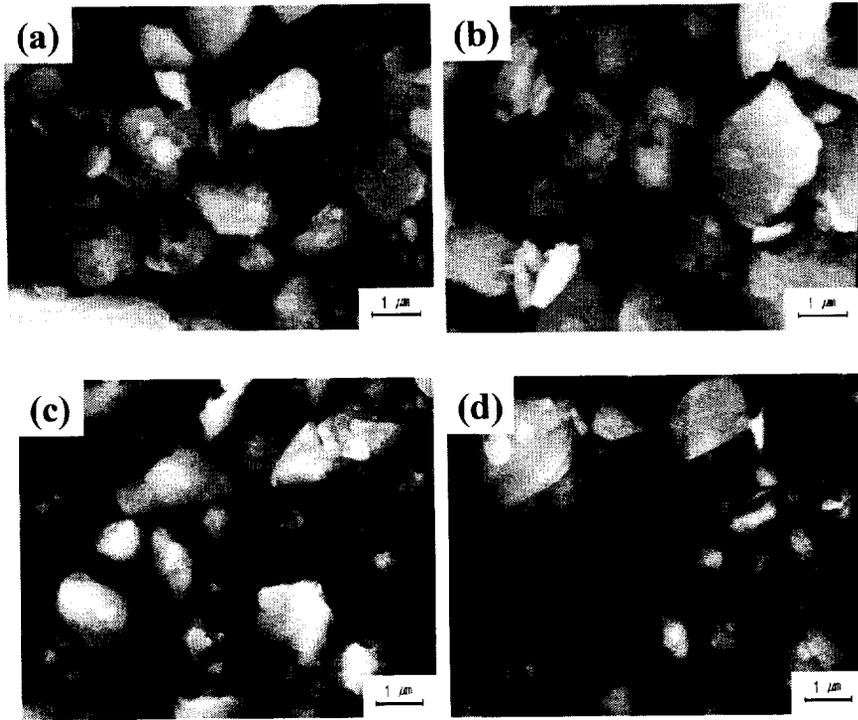


Fig 4-6. SEM of powders using carbonate[(a),(b)] and nitrate[(c),(d)]
(a) at 870 °C for 48h, (b) at 870 °C for 72h,
(c) at 820 °C for 24h, (d) at 820 °C for 24h.

4-3. Pb 및 V 첨가의 영향

4-3-1. Pb 첨가의 영향

Fig. 4-7은 Bi-Sr-Ca-Cu-O에 산화물 PbO를 첨가하여 합성한 precursor의 열 분석 결과이다. 720°C 부근에서 탄산염의 분해로 인한 흡열 peak가 관찰되었으며, 865°C 부근에서 Bi₂O₃의 용융으로 인한 흡열 peak가 관찰되었다. 또한 825°C 부근에서 부분용융으로 인한 약한 흡열 peak도 나타난다. 중량감소는 600°C ~ 730°C에서 약 8.2%로 나타났다.

Pb를 첨가하지 않은 Bi-Sr-Ca-Cu-O계에서 고온상 형성의 최적 열처리 온도를 Sumiyama, Kijima등이 870°C로 보고하고 있음을^[6, 9] 비교할 때 Pb의 첨가가 분말의 열처리 온도에 영향을 주고 있음을 확인 할 수 있다.

Fig. 4-8은 Fig. 4-7의 열분석 결과로 확인한 흡열반응 전후의 온도로 열처리한 분말의 XRD 분석 결과이다. 그림에서 제일 밑의 데이터는 열처리를 하지 않은 precursor의 XRD 결과이고, 700°C에서 24시간 열처리한 분말의 경우 Pb 첨가로 인한 중간상인 Ca₂PbO₄상 등의 아직 원시료가 반응하지 않은 상태의 peak가 존재하는 것을 알 수 있다. 800°C와 850°C에서 24시간 열처리한 분말에서는 Bi-2212상과 Bi-2223상이 주로 구성되어 있음을 확인할 수 있는데, 850°C에서는 Bi-2223상의 peak의 강도가 820°C에서 열처리한 분말에 비해 크게 증가되었음을 보여준다.

이러한 고온상인 Bi-2223상과 저온상인 Bi-2212상이 동시에 같이 존재하며 장시간 소결한다 하더라도 Bi-2223상과 함께 Bi-2212상도 함께 성장하기 때문에 고온상인 Bi-2223상의 분율을 증가시키는 것이 매우 어려운 과제이다.

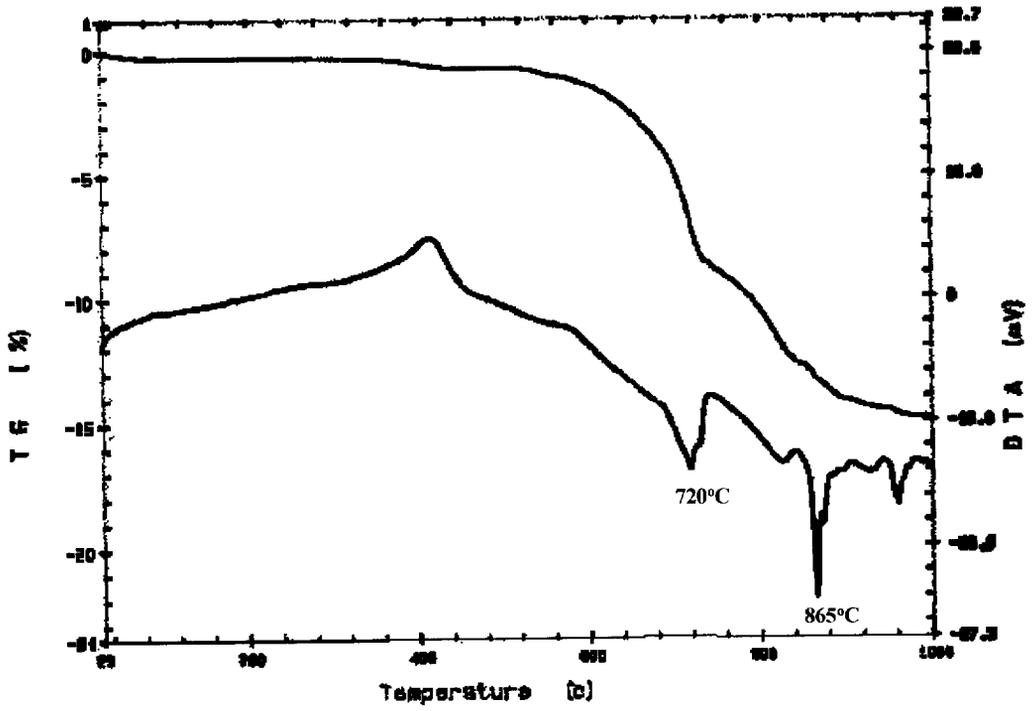


Fig 4-7. TG-DTA patterns of the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system powder.

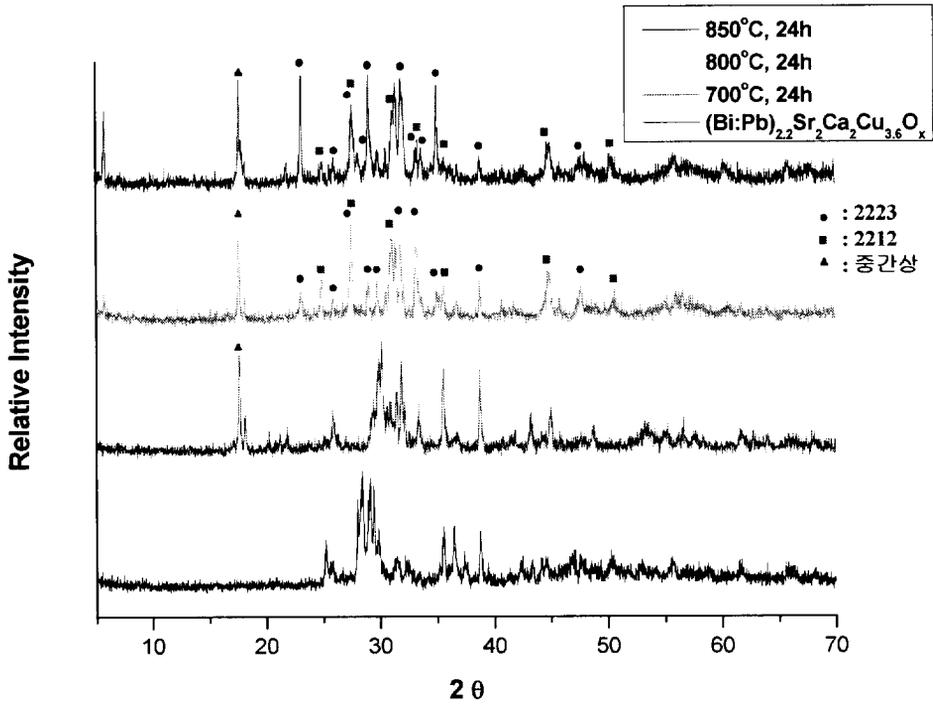


Fig 4-8. XRD patterns of the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system powders heat treated at various temperature.

4-3-2. V 첨가의 영향

Fig. 4-9는 Bi-Sr-Ca-Cu-O에 산화물 V_2O_3 를 첨가하여 합성한 precursor의 열 분석 결과이다. 726°C 부근에서 탄산염의 분해로 인한 흡열 peak가 관찰되었으며, 890°C 부근에서 Bi_2O_3 의 용융으로 인한 흡열 peak가 관찰되었다. 중량감소는 $680^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 에서 약 5%로 나타났다.

Fig. 4-10은 V_2O_3 첨가량의 변화에 따른 XRD 분석 결과이다. Bi와 V의 몰비를 각각 9:1, 5:5로 하여 600°C 와 880°C 에서 열처리한 결과로써 600°C 에서는 아직 미동정상들이 많이 존재하고 있으며 880°C 에서는 주로 Bi-2223상과 Bi-2212상으로 구성되어 있으나 Bi와 V의 몰비 변화에 따른 변화를 관찰하기 어려웠다.

Fig. 4-11은 V 첨가량의 변화에 따른 SEM 사진이다. 각각 800°C 와 880°C 에서 열처리를 하였다. 관찰결과 모든 시료에서 $3\mu\text{m}$ 전후의 분말이 합성되었으며, 앞의 Fig. 4-6에서의 보았던 분말보다 size가 더 크다는 것을 확인하였다.

따라서 앞의 Pb 첨가와와는 다른 V 첨가에 의해 열처리 온도의 감소라든지 Bi-2223상의 생성 증가는 확인할 수 없었다.

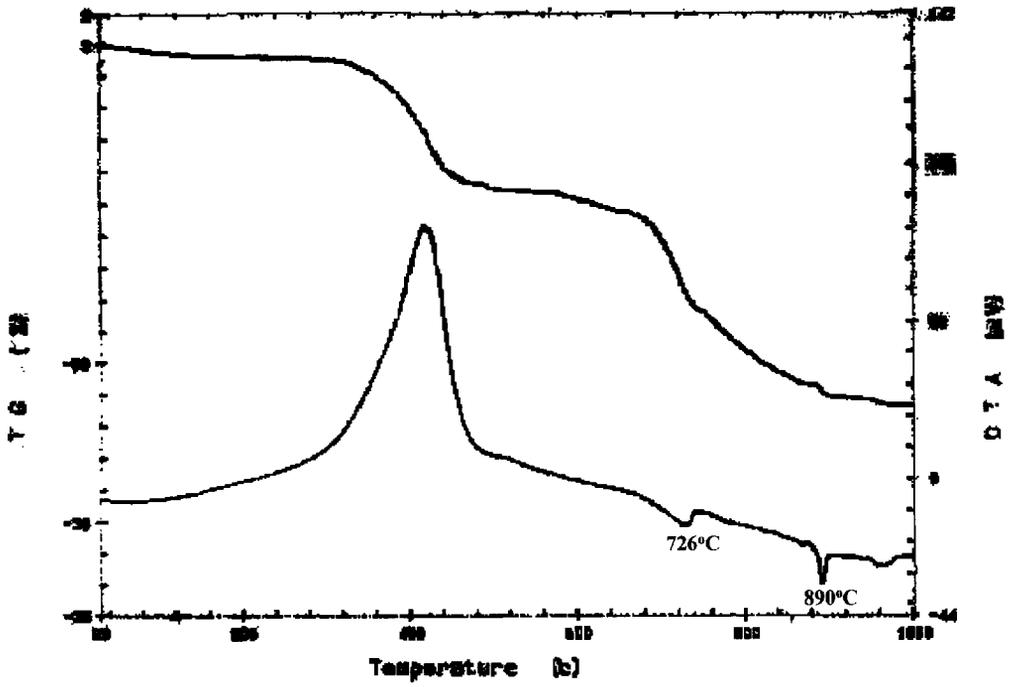


Fig 4-9. TG-DTA patterns of the (Bi,V)-Sr-Ca-Cu-O system powder.

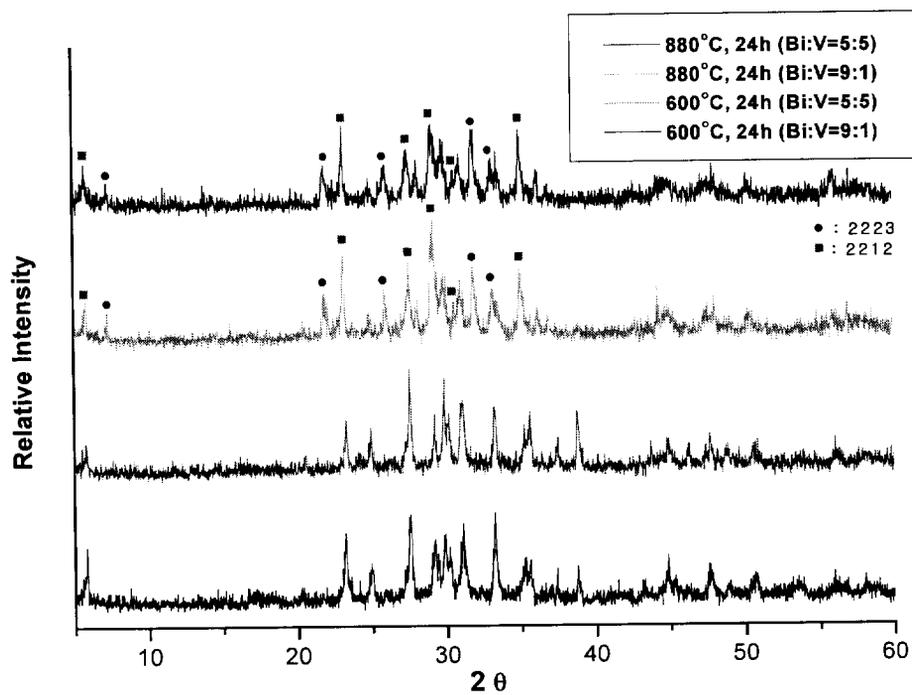


Fig 4-10. XRD patterns of the (Bi,V)-Sr-Ca-Cu-O system powders heat treated at various temperature.

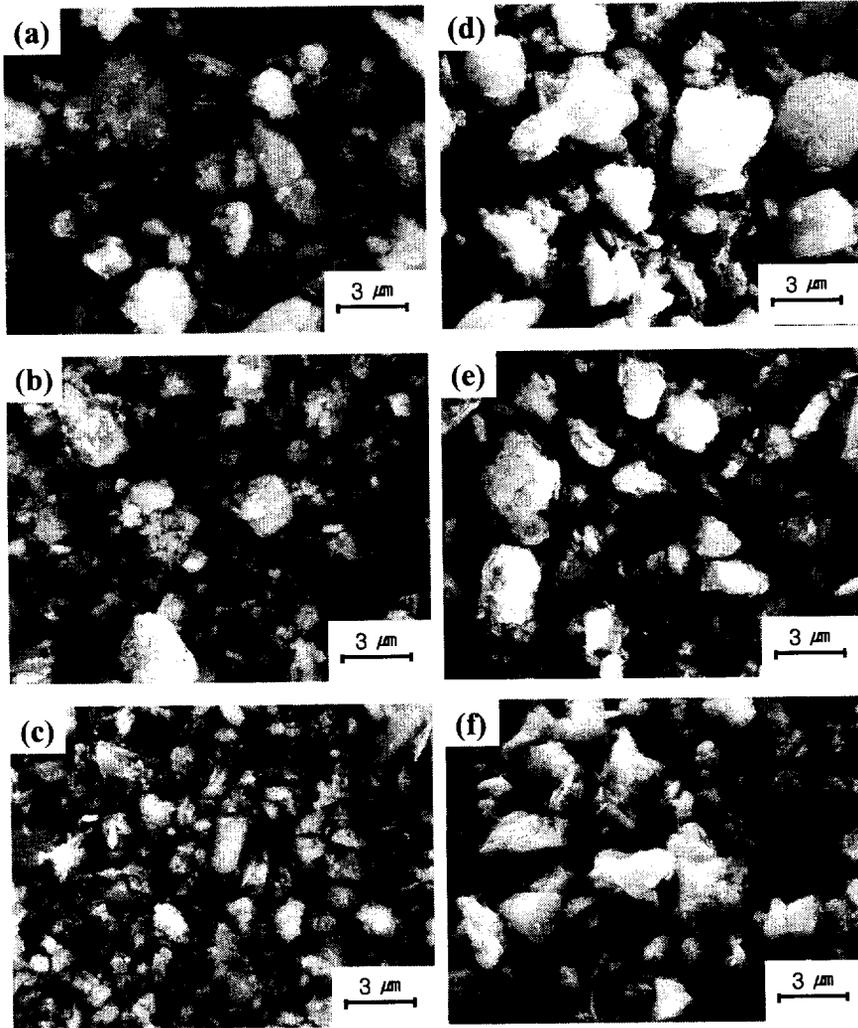


Fig 4-11. SEM of $(\text{Bi}_{1-x}\text{V}_x)\text{-Sr-Ca-Cu-O}$ powders calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ [(a),(b),(c)] and $880\text{ }^\circ\text{C}$ [(d),(e),(f)] for 24hr.

(a) V contents $x = 0.1$,

(d) V contents $x = 0.1$,

(b) V contents $x = 0.3$,

(e) V contents $x = 0.3$,

(c) V contents $x = 0.5$,

(f) V contents $x = 0.5$.

5. 결론

착체중합법으로 제조한 (Bi: Pb,V)-Sr-Ca-Cu-O 분말은 다음과 같은 특성을 가진다.

1. Ethylene Goycol과 구연산(Citric Acid)간의 몰비를 각각 4:1, 8:1, 16:1로 실험한 시료의 XRD결과 8:1의 몰비에서 미반응 잔여상의 peak가 적게 나타났으며, Bi-2212상에 대한 Bi-2223상의 상대분율도 증가하였다. 따라서 본 실험에서 Ethylene Goycol과 구연산간의 몰비는 8:1이 가장 적합하였다.
2. 출발원료를 탄산염을 주원료로 한 것과 질산염을 주원료로 한 것으로 구분하여 실험을 하였다. 그 결과 전자의 시료를 870℃에서 각각 48시간, 72시간 열처리한 경우 대부분이 Bi-2212상으로 구성되었으며 1 μ m 전후의 분말이 합성되었고, 후자의 시료를 820℃에서 24시간 열처리한 경우 Bi-2223상이 대부분을 차지하고 일부 Bi-2212상으로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 또한 약 1 μ m이하의 미세한 분말이 합성되었다. 따라서 출발원료를 탄산염을 주원료로 한 것보다 질산염을 주원료로 하여 합성한 분말이 더 미세한 것을 알 수 있었다.
3. Pb 첨가에 의해 열처리 온도가 감소되었으며 고온상인 Bi-2223상의 생성을 증가시키는 것을 알 수 있었다. 하지만 V 첨가시 열처리온도 및 Bi-2223상 생성의 차이는 관찰할 수 없었다.

6. 참고문헌

- [1] J.G.Bednorz and K.A.Muller, Z. Phys. B64, 189~193 (1986)
- [2] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.J.Meng, L.Gao, Z.J.Haang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, Phys. Rev. Lett. 58, ~908~910 (1987)
- [3] H.Maeda, T.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, Jpn. J. Appl. Phys. L.209~210 (1988)
- [4] M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1041 (1988)
- [5] Z.Z.Sheng and A.M.Hermann, Nature, 332, 138~139 (1988)
- [6] N.Kijima, H.Endo, J.Tsuchiya, A.Sumiyama, M.Mizuno and Y.Oguri, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L821 (1988)
- [7] S.Jin, T.H.Tiefel, R.C.Sherwoos, G.W.Kammloff and S.M.Zahurak, Appl. Phys. Lett. 51, 943~945 (1987)
- [8] 이준응 외, 신 전기전자재료, 동명사, 150~169 (1989)
- [9] A.Sumiyama, T.Yoshitomi, H.Endo, J.Tsuchiya, N.Kijima, M.Mizuno and Y.Oguri, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L542 (1988)
- [10] L.F.Adaiai, P.Grangé and B.Delmon, Solid State Ionics. 95, 155~162 (1997)
- [11] Adrian A. Bolzan, Graeme J. Millar, Atit Bhargava, Ian D. R. Mackinnon, Peter and M. Frericks, Materials Letters. 28, 27~32 (1996)
- [12] M. Pechini, U. S. Pat. 3, 330, 679 (1967)
- [13] Chan-Joong Kim, Ha-Woong Park, Ki-Baik Kim and Gye-Won Hong, Supercond. Sci. 8, 652~659 (1995)
- [14] P. K. Gallagher J, Am. Ceram. Soc. 46(8), 359, 65 (1963)
- [15] M. Kakihama, J. Sol-Gel Sci. Tech. 6, 7 (1996)