creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

工 學 碩 士 學 位 論 文

Ultrasonic spray pyrolysis 법에 의한 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 분말 합성

指導教授 崔 僖 洛

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2007년 2월

釜 慶 大 學 校 大 學 院

材 料 工 學 科

金 承 表

金承表의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2007년 2월 일

主 審 工學博士 鄭 海 用 (印)

委 員 工學博士 文 昌 權 (印)

委 員 工學博士 崔 僖 洛 (印)

목차

List of Figure and Table
Abstract

1. 서론

2. 이론적 배경
  2.1. 초전도 현상의 기초 이론
  2.2. 초전도의 일반적인 성질
  2.3. 고온초전도체 물질의 구조
  2.4. Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO 4성분계의 상평형
  2.5. 초음파 분무 열분해 방법이란
  2.6. 초음파 분무의 원리
  2.7. 초음파 분무 열분해법에 의한 분말의 제조

3. 연구 목적

4. 실험방법
  4.1. 출발 용액의 제조
  4.2. 초음파분무 열분해 장치
  4.3. 초음파 분무의 주요 공정 변수
  4.4. 분말의 특성 분석

5. 실험결과 및 고찰

6. 결론

7. 참고문헌

List of Figure and Table

Fig.1. Schematic diagram of relation superconductor texture and super current

Fig.2. Schematic diagram of lattice vibration(=phonon)

Fig.3. Perfect diamagnetism in superconductors.

Fig.4. Critical plane of superconductors showing Tc, Jc and Hc.

Fig.5. A phase diagram of Type I and Type II superconductor.

Fig.6. Show lattice-structure of perovoskite compound(ABO_2), each black and gray circle is small metal(B) and large metal(A), blank circle is oxygen.

Fig.7 Idealized unit cells of $Bi_2Sr_2Ca_{n+1}Cu_nO_{2n+4+x}$ with n=1,2 and 3

Fig.8. Section (SrO + CaO)/2-Bi_2O_3-CuO through the system Bi_2O_3-Sro-CaO at 850℃ in air

Fig.9. The mechanism of particle formation in spray pyrolysis

Fig.10. Schematic diagram of experimental procedure for Bi-2223 powders

Fig.11. Schematic diagram of Ultrasonic Spray Pyrolysis System

Fig.12. Show schematic diagram of heat-zone distribution

Fig.13. Schematic presentation of phase diagram within the range

between Bi-2201 and Bi-2223 phase

Fig.14. X-ray pattern obtained change of heat-zone distribution.

Fig.15. X-ray diffraction pattern obtained change of heat-zone I temperature at 0.01M

Fig.16. SEM micrographs particles obtained at 0.3M

Fig.17. SEM micrographs particles obtained at 0.1M

Fig.18. SEM micrographs particles obtained at 0.05M

Fig.19. SEM micrographs particles obtained at 0.01M

Fig.20. SEM micrographs particles obtained at 0.3M, 0.1M, 0.05M, 0.01M.

Fig.21. PSA micrographs obtained at 0.03M, 0.1M, 0.05M, 0.01M.

Fig.22. SEM photographs of Bi-2223 liquid added citric acid 0.01M, 0.02M, 0.04M

Fig.23. SEM photographs of Bi-2223 liquid added citric acid 0.06M, 0.08M, 0.1M

Fig.24. X-ray diffraction pattern obtained heat-treatment for 24h at 0.01M

Table 1. History of powder formation by ultrasonic spray pyrolysis

Table 2. Specification of starting solutions

Ultrasonic spray pyrolysis 법에 의한 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 분말의 합성

김승표

부경대학교 대학원 재료공학과

요약

분무열분해법은 입자의 크기와 모양이 일정하고 조성의 변화가 없다는 장점 등을 가지고 있다. 4개 부분으로된 열분해부로 구성된 장치로 Bi-2223 분말을 합성하였다. 출발 용액의 농도, 반응부의 온도분포, 용액의 점성을 변화시켜서 분말을 합성하였으며, 그 특성은 PSA, XRD, SEM을 이용하였다. 3개의 가열부에서는 Bi-2212와 $(Sr,Ca)CuO_2$, (Sr,Ca)O 석출물들이 존재하였으나 4개의 가열부로 합성 구간을 넓게 하였더니 Bi-2212상의 석출이 줄어들고 Bi-2223상 분말이 합성되기 시작하였다. 마지막 가열 부분의 온도에 따른 영향을 위해서 온도 분포를 다르게 실시하였으나 Bi-2223가 합성되기 시작 온도보다 많이 높아질수록 BSCCO계의 산화물이 생성되는 것이 아니라 결합력이 더 좋은 $(Sr,Ca)CuO_2$, (Sr,Ca)O계의 석출물들이 발견되었다. 앞의 2가지 실험으로 얻은 결과를 가지고 출발 용액의 농도에 따른 영향을 알아보기 위해서 0.3M에서 0.01M까지의 농도로 만들어 실험을 실시하였다. 그 결과 농도가 낮아질수록 분말 입자의 크기가 작아지고 점점 더 구상으로 변화하는 결과를 얻었다. 그 이유는 chamber에서 발생된 액적 내에 녹아 있는 이온들의 농도가 같이 낮아져서 반응부에서 석출이 일어 날 때 seed의 생성 후에 생성된 seed의 성장이 이루어 질 때 필요한 이온들이 부족하여 작은 입자를 합성하기 때문이다. 앞에서 실시한 2가지의 결과를 기초로 하여 출발 용액의 점도에 따른 영향을 알아보기 위해 Citric acid를 첨가하여 합성을 하였더니 출발 용액의 농도와 citric acid의 농도가 비슷하여 반응로에서 합성이 이루어질 때 오히려 응집을 일으켜 합성된 분말의 입자의 크기가 증가하는 결과를 초래 하였다.

1. 서론

고온 초전도 선재의 실용적인 가장 큰 장점은 일정온도 이하에서 일반적인 구리 금속 선재보다 같은 단면적에서 전기저항 없이 수백 배 이상의 큰 전류가 흐를 수 있는 높은 임계 전류 밀도를 가지고 있다는 점이다. 간단한 예로 1㎟의 단면적을 갖는 고온 초전도체로 된 도선을 이상적으로 제작 할 수 있다면 그것은 직류 전류에 대하여 전기 저항이 전혀 없이 약 10,000A를 흐를 수 있다. 이것을 이용하면 에너지 소모가 없는 전력 장치를 만들 수 있을 뿐만 아니라 작은 부피로 훨씬 큰 전력을 운용하는 전력기기를 만들 수 있다. 현재 상용되고 있는 구리선은 자체의 고유 전기저항에 의한 열 발생으로 인하여 흐를 수 있는 최대 전류가 제한을 받는다. 냉각수가 흐르는 튜브형으로 생긴 구리선을 사용할 경우 적정 전류는 1 ㎟의 단위 면적당 10A 미만에 불과하다. 이러한 이유로 과거에 구리전성을 사용하여서는 만들 수 없었던 여러 가지 전력 응용기기를 고온 초전도 선재를 이용하면 실용화 할 수 있다.

1987년 임계 온도가 90K대의 YBCO(Y-Ba-Cu-O)계, 1988년 임계온도 110K[1,2]이상인 BSCCO(Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O)계 산화물 초전도체들이 계속해서 발견된 이루 실용화의 측면에서 고온 초전도 선재 및 이를 이용한 전력 응용기기 개발에 미국, 일본, 유럽 등지에서는 막대한 연구 개발 노력을 하고 있다. 고온 초전도 선재 및 이를 이용한 전력 응용기술은 에너지 효율 극대화 할 수 있는 대규모 전력 응용기기의 기본 재료 및 기반 기술로 활용되어져 대용량 송전선(>3,000A), 산업체용 motor (>3,000hp), 변압기 (>30MVA), 발전기, 한류기, MRI용 자석 등에서 막대한 에너지 절감을 가져 올 것으로 기대된다. 이러한 전력 응용기기들이 용량 및 성능에서 경쟁력을 가지려면 높은 임계 전류 밀도 특성의 고온 초전도 선재가 우선적으로 개발 되어져야만 한다.

고온 초전도 선재의 임계 전류 밀도 향상은 본질적으로 미세조직 제어에 의해 초전도 집합 조직(texture)이 초 전류(super current)의 흐름과 일치하느냐와 얼마만큼 잘 발달되는 정도에 달려있다.(Fig.1 참조)

특히 고온 초전도체는 다성분계이기 때문에 초전도 단일상 형성 및 입자 성장을 통한 초전도 집합 조직의 발달이 초기 초전도 분말 특성제어 및 미세조직 제어 없이는 불가능하여 재현성 문제 최소화 및 임계전류 밀도 향상을 달성하기 어렵다. 따라서 초전도 입자 성장 극대화, 잔류 2상 최소와 및 미세화를 통한 초전도 집합 조직 향상을 위해서는 고특성 초전도 분말 제조 연구 개발에 많은 노력이 필요하다. 또한 대구모의 신규 수요를 창출하기 위해서는 고특성화와 더불어 고온 초전도 선재의 가격이 지금보다 훨씬 더 낮아져야 한다. 본 연구는 최근 초전도 전력 응용분야에서 도체로 사용되어 지고 있는 고온 초전도 BSCCO 선재의 기초가 되는 Bi-2223 분말 제조에 관한 내용을 언급하고자 한다.[3)]

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

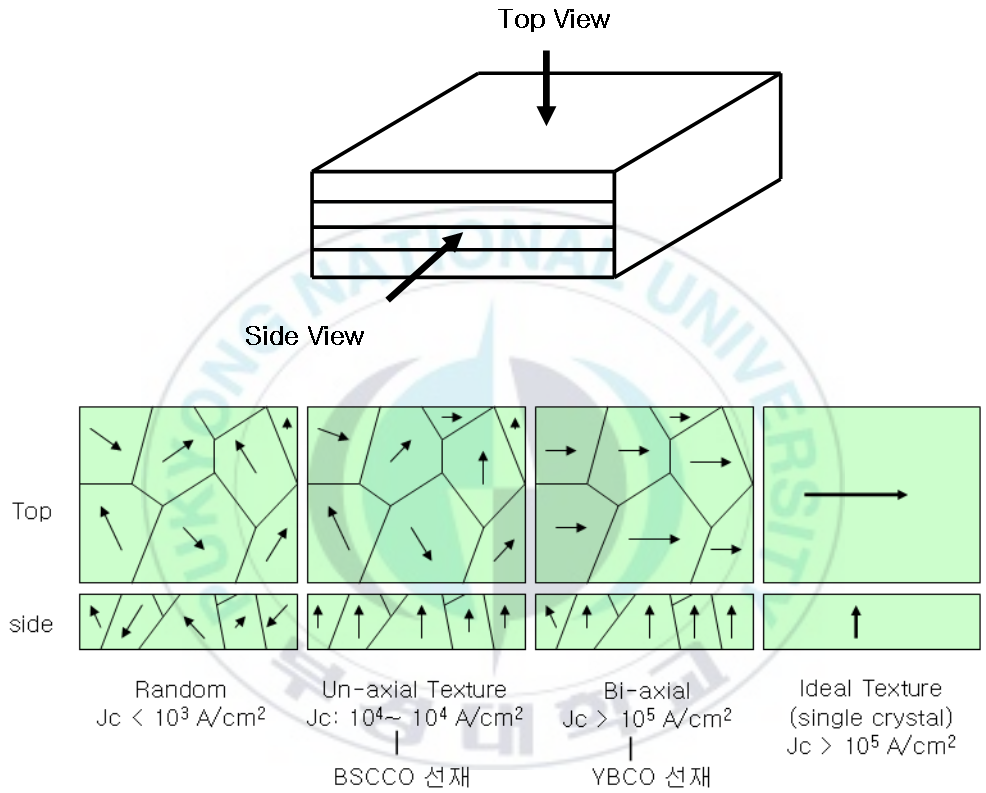


Fig.1. Schematic diagram of relation superconductor texture and super current

2. 이론적 배경

2. 1. 초전도 현상의 기초적 이론

초전도 현사에 대한 미시적 이해는 Bardeen, Cooper 및 Schrieffer의 양자역학적 다체 이론에 의하여 가능하게 되었다[4]. 이 이론의 골자는 다음과 같은 두 단계로 설명 할 수 있는데, 첫 번째 lattice vibration(=phonon)의 매개로 두 개의 전자 사이에 인력이 생기게 되고 둘째로 이러한 수많은 전자쌍들이 산란 현상으로 서로 연결되어 많은 전자들이 한 집단으로 동시에 움직이게 된다. 우선 첫 단계의 내용을 살피면 Fig.2에서와 같이 P_1이라는 운동량과 방향을 가리키는 spin(↑)을 갖는 전자가 주위의 원자들과 작용하여 산란 현상을 일으켜 운동량이 P_1으로 변한다(이 상호 작용에서 spin은 변하지 않는다.). $Q=(P_1-P_1')$만큼의 운동량은 원자들의 진동(lattice vibration)을 일으키는 데로 이전되며 이 현상을 전자기적으로 볼 때는 음전하인 전자 주위에 원자들의 진동에 의해 양전하가 유도된 결과가 된다. 이때에 $-P_1$이라는 운동량과 아래 방향을 가리키는 스핀(↓)을 갖는 전자가 이 지역으로 접근해 오면 유도되어 있는 양전하에 끌려 들어와서 산란 현상을 일으키게 되며 이때 Q 만큼의 운동량을 흡수하여 이 전자의 운동량은 $-P_1'$으로 변하고 원자들의 진동은 소멸하게 된다. 따라서 전체적으로 볼 때 P_1 및 $-P_1$의 운동량을 가진 전자쌍이 원자들의 진동을 매개로 산란 현상을 일으켜 P_1' 및 $-P_1'$의 운동량을 가진 전자쌍으로 바뀌고 두 전자 사이에 서로 끌어당긴 효과가 나타나게 되는 것이다. 두 번째 단계로 이러한 산란 현상은 한 번에 그치는 것이 아니고 $(P_1,-P_1)\rightarrow(P_1',-P_1')\rightarrow(P_1'',-P_1'')\rightarrow\cdots$으로 수없이 많이 계속되어 이러한 많은 전자쌍들이 서로 독립적으로 존재하는 것이 아니고 산란 현상에 의해 서로 연결되어 그 전체가 하나의 거대한 다체 파동함수가 된다. 이러한 파동함수는 산란 현상 때마다 인력에 의해 에너지가 낮아지므로 비록 한 번의 살란 현상의 횟수를 곱하게 되면, 전체적으로 엄청난 에너지 감소가 일어난다. 이러한 상태가 초전도 상태이며 따라서 초전도 상태와 정상상태 상이에는 커다란 energy gap이 존

재하게 되는 것이다. 일단 energy gap이 존재하면 이러한 다체 파동함수를 깨뜨리는 데는 큰 energy가 들기 때문에 London theory에서처럼 외부의 웬만한 섭동(perturbation)에 의해서는 다체 파동함수가 변화 없이 rigid한 성질을 띠게 되고 Meissner effect와 infinite conductivity 같은 현상이 나타나는 것이다.[5)]

지금까지 원래의 BCS 이론을 따라 lattice vibration을 매개로 한 초전도 현상에 대해서 알아보았다. 최근에 발견된 고온 초전도체 $YBa_2Ca_3O_7$은 isotope effect가 거의 없다는 것이 밝혀짐으로써[6,7)] lattice vibration이 아닌 다른 원인에 의해 전자간의 인력이 생긴다고 결론지을 수밖에 없다. 그렇다면 그 다른 원인이 무엇인가가 수많은 과학자들의 중요 관심사가 되겠는데 지금까지 Plasmon[8)], exiton[9)], spin fluctuation[10)], interband scattering[11)] 등 후보자들이 나왔지만 과연 어느 것이 lattice vibration을 대신하여 이 새로운 고온 초전도체에서 전자쌍을 형성하게 하는지는 아직 확실하지 않다.

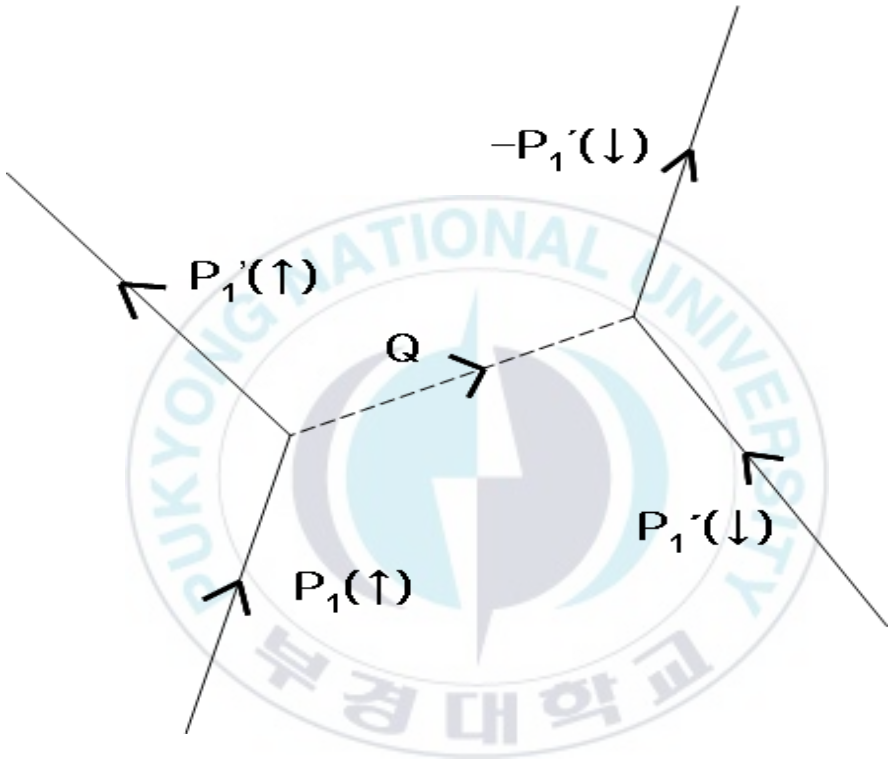


Fig.2 Schematic diagram of lattice vibration(=phonon)

2. 2. 초전도의 일반적인 성질

초전도의 성질은 크게 전기적인 성질과 자기적인 성질로 나눌 수 있는데 일반적으로 초전도 현상이라고 부르는 것은 전기적인 성질의 관점에서 말하는 것이다. 어떤 물질이 특정 온도(임계온도, critical temperature, Tc)이하에서 전기 저항이 0이 되는 현상을 말한다. 일반적으로 전류는 전압을 걸어주어야 흐르게 되는데, 그 크기와 지속 시간은 전류의 흐름을 방해하는 저항에 의해 제한을 받는다. 따라서 어떤 물질의 전기 저항이 없다는 것은 일단 전류가 흐르기 시작하면 전압이 없어도 전류가 흐를 수 있다는 것을 의미한다. 어떤 물질이 초전도 현상을 보이기 위해서는 몇 가지 조건이 필요한데, 그 가운데 가장 커다란 문제가 되어왔던 것이 온도이다. 초전도 물질도 어느 특정 온도 이하에서만 초전도 현상을 보이는데, 이때의 온도를 그 물질의 임계온도라고 부른다. 초전도 현상을 얻기 위해서는 온도 이외에도 다른 조건들이 필요하다. 임계 온도보다 낮은 온도에서도 전류밀도의 크기나 자기장의 강도가 어느 한계를 넘어서면 초전도 상태가 깨어지게 되는데, 이때의 전류 밀도와 자기장의 한계값을 각각 임계 전류밀도(critical current density, Jc)와 임계 자기장 (critical magnetic field)이라고 부른다. 이들 임계값들은 초전도 물질에 따라 다르며 서로 밀접한 상관관계를 가지고 변화 하는데, 예를 들면 Tc에 아주 가까운 온도에서는 Jc와 Hc가 작아져서 초전도 상태가 깨어지기 쉽고, 또한 같은 온도에서는 Tc가 높은 초전도체가 낮은 초전도체보다 Hc가 크다. 고온 초전도 물질의 등장으로 높은 Tc가 달성된 현 상황에서, 이 새로운 Type의 초전도체를 실용화하기 위해서 넘어야 될 가장 큰 장벽은 임계 전류 밀도(Jc)가 너무 낮다는 점이다. 보통 수 tesla의 자기장에서 105 ~ 106 amp/cm2 이상의 Jc를 가져야 실질적인 응용이 가능하다고 보는데, 현재 산화물 초전도체의 Jc는 이 값의 1/10정도에 불과하다.[12,13)]

어떤 물질이 초전도 상태를 보일 때에는 여러 가지 특성이 나타나는데, 그중 가장 중요한 것은 전기 저항이 완전히 0이 된다는 것이다. 따라서 초전도 물질을 이용하면 저항에 의한 전기의 손실이 없게 되어, 전기의 저장과 무손실 송전이 가능하게 된다. 또한 영구 자기장을 만

들 수 있어, 높은 세기의 자기장을 쉽게 얻을 수도 있으며, 이러한 특성을 이용하여 만들 수 있는 강력한 자석은 발전기나 CT-NMR 등 의료기기와 핵융합 발전설비를 비롯한 많은 분야에서 이용될 수 있다.

초전도 물질의 두 번째 특징으로는 자기적인 성질로 일반적으로 Meissner효과[14](Fig.3 참조)라고 불리 우는 완전 반자성을 들 수 있다. 이는 초전도체 주위에 자기장이 있을 때, 이에 대응하여 초전도체의 표면에 유도 전류가 흘러서 그 자기장을 상쇄 시키고 초전도체 내부에는 자기장이 들어오지 못하게 막는 성질을 의미한다. 다른 어떤 현상도 이러한 크기의 반자성을 나타 낼 수 없기 때문에, Meissner효과는 초전도성의 충분조건으로 인정되고 있다. 초전도 물질을 자석위에서 떠 있게 할 수 있는 것도 이 효과 때문이며, 이러한 성질을 이용하면, 전자기파를 막을 수 있는 microwave cavity나 접점이 없는 베어링 들을 만들 수 있다. 초전도 물질의 또 다른 특성으로 전자공학자들의 많은 관심을 끌고 있는 Josephson효과[15]는 2개의 초전도체 사이에 아주 얇은 절연체를 sandwich처럼 끼워 넣으면 절연체가 사이에 있음에도 불구하고 한쪽에서 다른 한쪽으로 전류가 흐르게 되는 현상이다. 이 성질을 이용하면 초고속 전자공학 소자를 만들 수 있어, supercomputer를 비롯한 고성능의 전자 제품을 만들 수 있게 된다.

이러한 초전도체의 특성은 임계온도 (Tc), 임계전류밀도(Jc) 및 임계자기장(Hc)으로 제한되어 지는데, Fig.4와 같이 Tc-Jc-Hc를 잇는 임계면 내부는 초전도 상태가 되고 외부는 상전도 상태가 된다.

Fig.5에서 나타나는 것처럼 Hc이상의 자장 하에서 초전도 특성을 읽어버리고 상전도 상태가 되는 물질은 Type Ⅰ 초전도체라 하며, lower critical field, Hc_1과 upper critical field인 Hc_2 사이의 중간 상태(mixed state)에서 불완전한 Meissner효과를 나타내면서도 초전도 상태를 유지하는 물질은 Type Ⅱ초전도체라 한다.[16,17] Type Ⅱ 초전도체의 경우 Hc1 미만의 자장에서는 Type Ⅰ 초전도체와 같은 Meissner효과를 보이지만 Hc_1보다 큰 자장이 가해지면 부분적으로 자장이 침투한 mixed state가 된다. Mixed state는 초전도 상태인 부분과 magnetic field가 침투하여 초전도 상태가 깨진 부분이 혼합되어 있는 것으로써 저항은 계속 0인 상태로 존재하는 것이다. 그러나 계속해서 자장이 증가하면

magnetic flux의 밀도가 계속 증가하게 되고 초전도 상태인 부분이 점점 적어지다 결국 초전도 상태가 깨지게 된다. 이때의 자장의 크기가 upper critical field인 Hc_2이다. 이것은 자기장을 완전히 배제 하는 것보다는 그 일부를 통과 시키는 것이 보다 에너지 적으로 안정하기 때문이다. 전류는 저항이 있는 상전도 부분을 피해서 초전도 상태인 곳을 따라 흐른다. 그러므로 실용적인 의미에서는 초전도 상태의 한계가 커졌다는 뜻이 된다. 본 연구에 다루고자 하는 Bi-2223를 포함하는 산화물 고온초전도체는 모두 Type Ⅱ 초전도체에 해당한다.

Mixed stat에 있는 Type Ⅱ 초전도체에 전류를 흘리면 초전도체 내분에 침투해 있던 flux들은 Lorentz force($F_L = J_X H$)를 받아 이동하게 된다. 이 flux의 핵은 상전도 상태이므로 이들이 움직인다는 것은 상전도의 전자가 움직인다는 뜻이 되고 이 결과 전기 저항이 발생하게 된다. 따라서 이들 flux의 이동을 억제 시킬 수 있는 pinning center를 도입하면 임계 전류밀도를 향상 시킬 수 있게 된다. 고온 초전도체의 경우 pinning center로써 석출물 입자, 입계면, 쌍정면, 전위, hole등 여러 가지가 고려되어 왔다.[18-21] 하지만 고온 초전도체의 경우 초전도 특성을 타나내는 명확한 기구와 미세구조상에서의 초전도 특성을 규명하지 못하고 있는 실정이다.

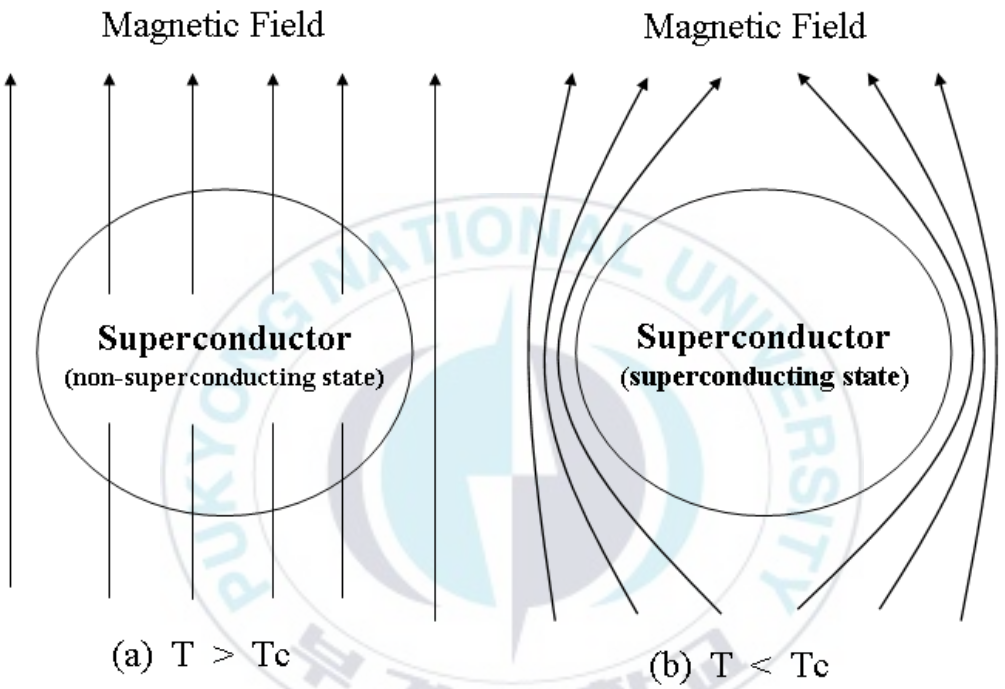


Fig.3. Perfect diamagnetism in superconductors.

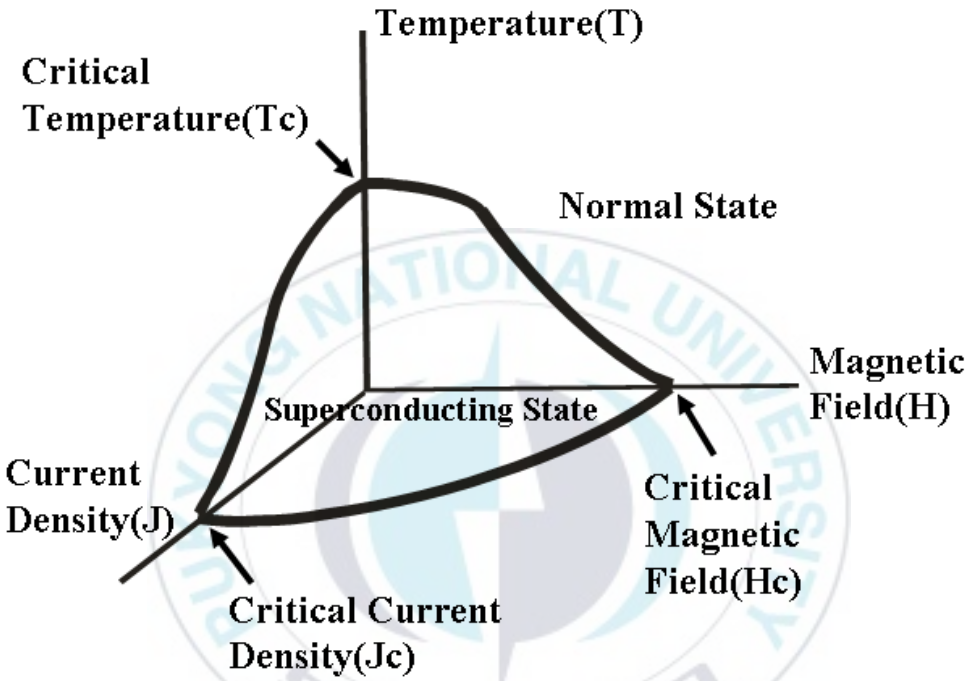


Fig.4. Critical plane of superconductors showing Tc, Jc and Hc.

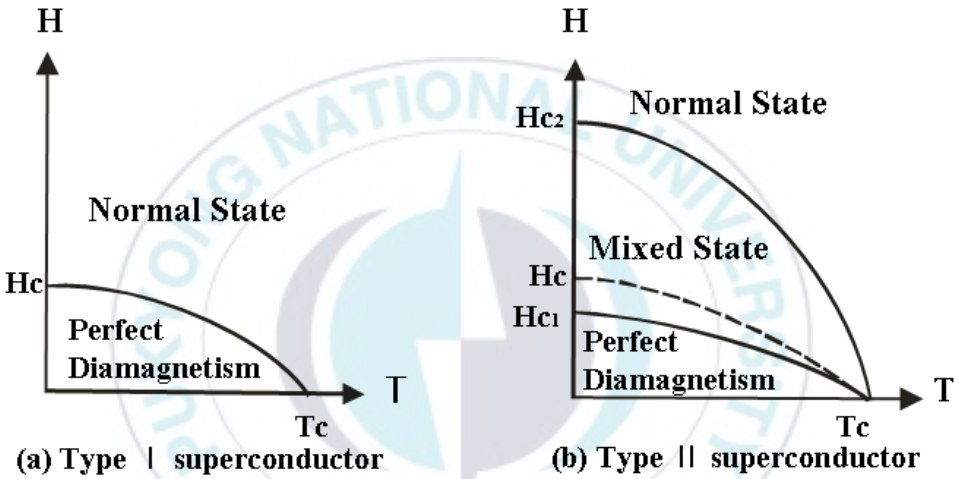


Fig.5. A phase diagram of Type Ⅰ and Type Ⅱ superconductor.

2. 3. 고온 초전도 물질의 구조

Onnes에 의해 수은의 초전도 현상이 최조로 발견된 이래 최근까지(1985년 이전) 많은 원소와 화합물들이 매우 낮은 온도에서 초전도성을 갖는 것으로 알려졌다. 그중 가장 높은 Tc(~23K)를 갖는 것으로 알려졌던 Nb_3Ge[22]도, 다루기 어렵고 값비싼 액체 He를 써야 초전도 현상을 볼 수 있었기 때문에 초전도체의 실용화에 커다란 제약을 받아왔다. 1986년부터 시작된 새로운 type의 고온 초전도체[23,24]가 세계의 이목을 집중시킬 수 있었던 것도 이러한 장벽을 뛰어 넘었기 때문인데, 이들은 대부분 perovskite(Fig.5 참조) 또는 글부터 변형된 결정 구조를 갖는다. 이러한 구조는 금속 산화물 뿐 아니라 halides나 chalcogenides에서도 발견되고 있다. 이들은 공통적으로, 크기가 작은 metal(B)을 포함하고 있는 산소의 octahedra가 꼭지점을 공유하면서(corner-sharing)형성하는 층과 이 층의 위와 아래에 존재하는 큰 metal(A)로 이루어져 있다. 전통적으로 perovskite 구조를 갖는 화합물들은 금속 산화물 또는 carbonates, nitrates, oxalates, citrates 등 적당한 precursor를 사용하여 높은 온도에서 반응시켜 얻을 수 있었는데[25], 고온 초전도체 연구의 초기 단계에서 많은 비전문가들이 참여 할 수 있었던 것도, 이와 같은 합성 방법이 비교적 쉽다는 데 있다. 초전도체의 연구에서 Tc가 각 원소의 성분비에 매우 민감하다 것이 오래전부터 알려져 왔는데, 산소를 가역적으로(reversibly) 흡수하거나 내어 놓을 수 있는 perovskite화합물[26]의 경우, annealing을 통하여 산소의 stoichiometry를 조절하는 것이, 초전도 물질을 얻기 위한 필수적인 과정이 되었다.

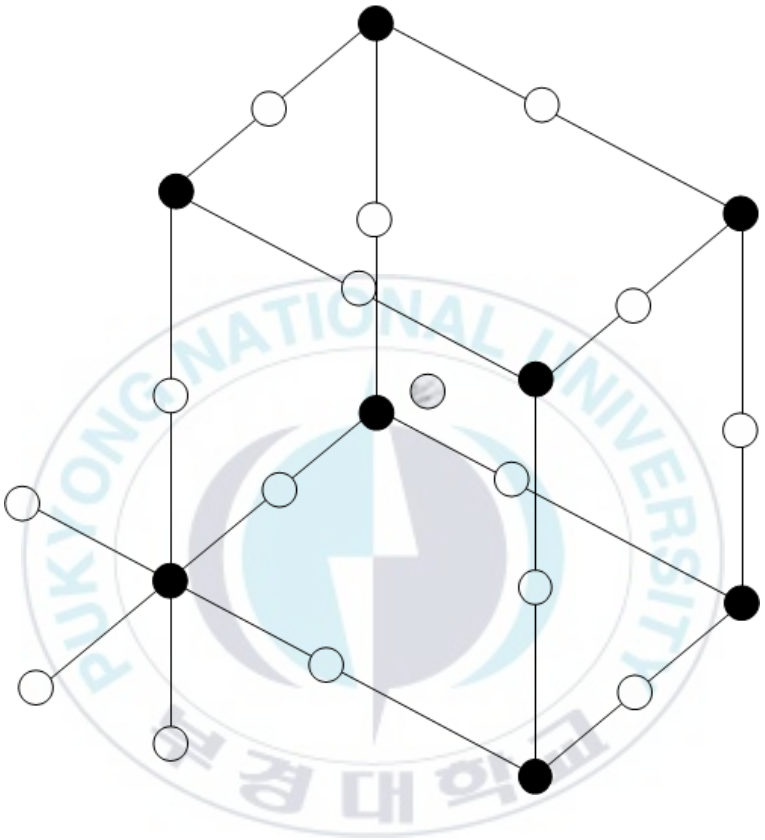


Fig.6. Show lattice-structure of perovoskite compound(ABO_2), each black and gray circle is small metal(B) and large metal(A), blank circle is oxygen.

2. 4. Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO 4성분계의 상평형

Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO계에는 2개의 4성분계 화합물 2212와 2223만이 보고되어 있고. 이들은 $Bi_2Sr_2Ca_{n+1}Cu_nO_{2n+4}$의 동족계 화합물(homologous series compoud)의 n=2과 n=3에 해당된다. Sr의 일부를 Ca가 치환한 초전도성 R-phase $Bi_{2.2}Sr_{1.9+x}Cu_{1-1/2x}O_y$(2201)도 4성분계화합물로 간주 할 수 있다. 초전도성이 아닌 2201상은 XRD회절 패턴에서 2Θ~25.75°에서 (113)결정면의 피크를 가지므로 쉽게 구별 할 수 있다. 2201은 monoclinic superconducture(공간군 $C_{2/m}$ 혹은 C_m, a=24.294, b=5.4223, c=21.959Å, β =105.40°)를 가지면 미세조직은 관찰하면 대개 판상의 형태로 발견 된다. 2201은 $(Sr,Ca)_{14}Su_{24}O_{41}$, $Sr_3Bi_2O_6$, $Sr_3Bi_2O_6$, $Sr_2Bi_2O_5$, 2212, R-phase, $Bi_4Sr_8Su_5O_{19}$등의 화합물 중에서 2개의 혹은 3개와 상평형을 이룬다.[27,28] 초천도체 합성 중 발견되는 2201의 실제 조성은 $Bi_{2.13}Sr_{2.02}Ca_{0.13}CuO_y$에 가까우며,[14] Roth et al.[29,30]은 2201과 함께 14×24상과 R-phase 같이 발견되는 경향이 많다고 하였다.(Fig.7 참조)

초전도성의 R-phase는 2001보다는 넓고 2212보다는 좁은 고용범위를 가지며 pseudo-tetragonal unit cell(a=5.3, c=26.6Å)[57], 혹은 monoclinic superstructure(a=26.856, b=5.830, c=26.908Å, β = 113.55°)[23]의 구조를 가진다. R-phase의 고용범위는 $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_2$의 식에서 Ikeda et al.[24]은 약 20%mol CuO의 조성을 따라 $0.1<x<0.6$라고 하였고 Roth et al.[23]은 $\sim 0.0<x<\sim 0.15$라고 보도하였다. 양이온의 stoichiometry가 출발물질과 열처리 조건에 따라 변화 할 수 있으므로 R-phase의 고용 범위는 Roth와 Ikedark이 보고한 전영역을 포함한다고 볼 수 있다. Bi:Sr:Cu = 2:2:1부근의 비교적 넓은 범위의 출발 조성에서 unit cell(주로 c-축)이 다른 r-phase로 합성 되고 또 이 조성의 액상을 냉각 시키면 준안정상으로서 거의 단일상에 가까운 R-phase가 형성된다. R-phase는 CuO농도가 일정하지 않은 비화학량론적 조성을 가지고 있고, Ca의 용해도도 2212상과 거의 같은 수준인 Ca:Sr=1.3:0.7 정도로 높다 Ca의 농도가 증가하면 R-phase는 공기분위기에서 830℃ 이상의 온도에서 용융이 시작된다. 이와 같은 R-phase에 대한 고용도를 종합하여 보면 $Bi_{2.1+x}(Sr_{1-y}Ca_y)_{1.8+x}Cu_{1+0.5}O_2$ ($0<X<0.5$, $0<y<0.35$)의

식으로 표시 할 수 있다.

2212상은 2201이나 R-phase에 [Ca-O]와 [Cu-O]원자층을 c축방향으로 삽입하면 형성되는 화학량론적인 2:2:1:2의 조성에서 벗어나 상당량의 알카리토족 원소의 결핍 및 상당한 량의 Sr-Ca치환이 가능하다. Sr의 양이 증가할수록 격자 상수가 증가하나 (Bi+Cu):(Sr+Ca)의 비율은 거의 일정하다. 2212상은 CuO, $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$, $(Sr,Ca)_2CuO_3$, R-phase, $Bi_8Sr_2Ca_5O_x$, $Bi_9Sr_{11}Ca_5O_y$의 7가지 상과 공존 할 수 있다고 알려져 있다.[27,31] Schulze et al.[32]은 (Ca-Bi)γ - phase, $Ca_7Bi_6O_{16}$, $Sr_6Bi_2O_9$, Sr-rich (Sr,Ca)O 상들이 2232상들과 공존 하지 않는다고 보고하였다.

2223상은 형성 온도 영역이 아주 좁으며 반응기구도 아직까지 확실하지 않다. 현재까지 제시된 반응 기구는 2212+$(Ca,Sr)_2CuO_3$ → 2223, Bi_2CuO_4+2($SrCaSuO_3$ intermediate compounds) →2223, R-phase +$(Sr,Ca)CuO_2$→2223 들 여러 가지가 있으나[6,58] 정확한 반응경로는 아직도 활발히 연구되고 있다. 또한 2223가 약 855℃이상의 온도에서 2212+Ca_2CuO_3 + 14×24 + Liq., 혹은 2201 +$(Sr,Ca)_2CuO_3$ + 14×24+Liq. 로 분해된다고 하나 이 또한 확실치 않다. 이는 출발 물질의 미세한 조성이나 순도의 차이, 원료물질 중의 carbon함량, 열처리시의 분위기, 온도제어의 정확성 등 상평형 정보를 얻기 위한 조건이 연구자마다 차이가 있고 또 calcining 조건에 따라 precursor powder의 상태가 변화하여 반응 경로가 차이가 나기 때문이다. Hong et al.[27]은 860℃에서 CuO, 2212, $(Sr,Ca)_2CuO_3$, 14×24등과 공존 할 수 있다고 하였으며, Majewski et al.[32,33,34]는 CuO, $Ca_{2-x}Sr_xCuO_3$(x = 0.2-0.3), 14×24, R-phase, 2212,2201조성의 액상 등과 공존한다고 보고하였다. 2223의 고용범위는 $[Bi(Pb)_xCu_{1-x}]_{5+y}[Sr_2Ca_{1-z}]_{4-y}O_8$의 식으로 2223을 표시할 때, $0.38<x<0.46$, $0<y<0.13$, $0.44<z<0.54$ 정도로서 2212보다는 영역이 좁으나 2212와 마찬가지로 화학량존적으로 2:2:2:3의 조성보다 Bi는 많고 (Sr+Ca)의 양은 적다는 공통점이 있다.(Fig.8 참조)

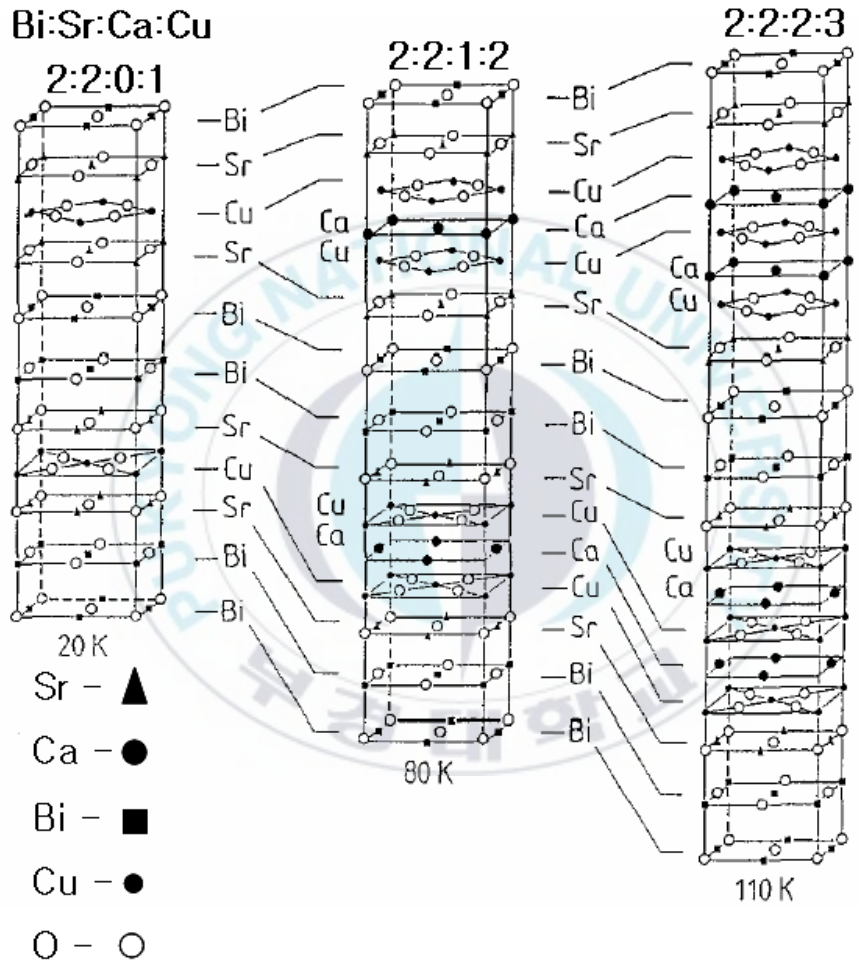


Fig.7 Idealized unit cells of $Bi_2Sr_2Ca_{n+1}Cu_nO_{2n+4+x}$ with n=1,2 and 3

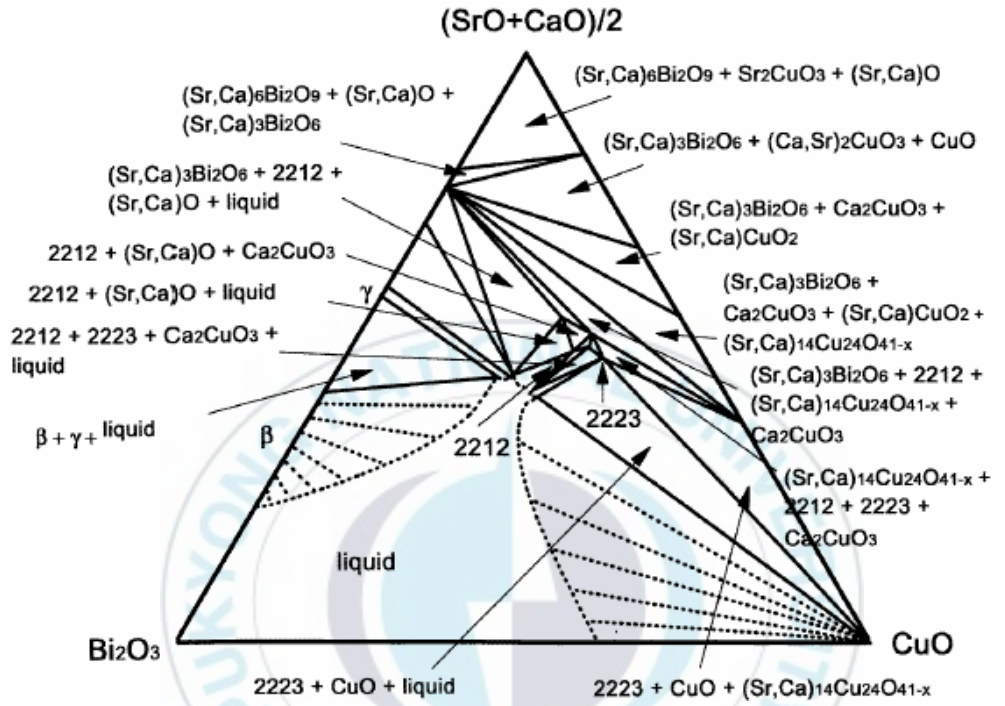


Fig.8. Section (SrO + CaO)/2-Bi_2O_3-CuO through the system Bi_2O_3-SrO-CaO at 850℃ in air

2. 5. 초음파 분무 열분해법이란

초음파 분무 열분해법이란, 금속염을 녹인 출발 용액을 초음파 발생 장치를 이용하여 안개상의 미세한 액적상태로 만든 후 고온의 반응로에서 열분해 및 산화시켜 금속 산화물 미분체를 만드는 방법으로써, 미세하고 입도 분포가 좁은 구형의 단분산 초미분체 제조에 적합하다 특히, 출발 용액을 분무하여 형성된 액적은 반응용기의 역할을 함으로써 생성되는 입자 성장을 2차 성장 이내로 국한 시킬 수 있으며, 따라서 균일한 입도의 입자를 얻을 수 있다. 또 출발 용액의 농도를 조절함으로써 입자의 크기와 입도 분포를 조절 할 수 있다.

초음파 분무 열분해법에 의한 초전도 분말의 합성은 금속염 용액의 미세한 액적을 고온 분위기로 유도하여 아주 짧은 시간에 용매를 증발시키고, 염의 분해 및 각 성분들의 산화 반응에 의해 원하는 세라믹스 원료 분체를 제조하는 방법이다.

초음파 분무 열분해법을 단계 공정별로 구분하면 출발 용액의 미립화(액적상태) 공정, 액적의 건조공정, 액적의 열분해 공정 및 열분해하여 생성된 분말의 포집 공정으로 구별 할 수 있으며, 합성 분체의 특성을 향상시키기 위해 각 공정별로 계속적인 개발이 이루어져 오고 있다.

미립화 공정은 제조하고자 하는 분말의 성분을 함유하고 있는 출발 용액을 초음파 발생 장치를 이용하여 아주 미세한 액적으로 형성한 뒤, 열분해 공정에서 용매가 빠져나가고 열분해 및 산화를 시켜서 생성물을 포집하여 초전도 분말을 만든다. 이 공정에서 액적의 크기, 출발 용액의 농도 등을 조절함으로써 입도 분포 및 평균 크기를 결정하는 1차적 단계가 된다.

초음파 분무 열분해법에 있어서 건조 및 분말의 합성이 이루어지는 단계로, 이때의 반응 온도 및 반응 시간이 합성되는 미분체의 결정성, 상전이 및 형상에 지대한 영향을 미치게 된다. 초음파 분무 열분해법은 짧은 시간에 반응이 종료되므로, 일반적으로 반응 온도는 원료염을 직접 열분석 할 때 보다 높게 설정한다. 액의 미립화 후에 반응로 내에서 반응 조건 중 특성이 우수한 세라믹 미분체를 제조하기 위해서는 첫째, 반응 입자의 핵생성과 입자 성장을 분리시켜 생성이 진행됨에

따라 초기 생성물의 크기 차이가 무시 될 수 있어야 하며, 둘째, 잔류 시간의 편차가 작아 모든 반응 액적들이 같은 시간동안 건조 및 열분해 되어야 하며, 셋째, 생성물이 열분해 되는 반응로 내에서 잔류할 동안 모든 조건이 동일한 상태를 유지하면서 최종 크기가 되어야 하고 마지막으로 생성되는 입자들끼리의 합체가 방지되어 크기 분포가 일정해야한다.[35)]

합성되는 분말을 효과적으로 포집하기 위해서는 공정설비에 맞게 여러 가지 회수방식을 고려해야 한다. 지금까지 시도되었던 분말 포집 방식을 보면, 자연낙하 회수식, 셀로로오스나 아세테이트, 섬유 등의 재질을 가지는 포집낭 회수식, 합성되는 분말을 수중으로 유도하여 수집하는 습식 포집식, 중력에 의한 싸이크론법, 고온 분위기의 필터를 이용한 건식 필터 포집법, 직류 고전압을 이용한 정전기 포집법 등이 있다.

2. 6. 초음파 분무의 원리

초음파 분무는 진동자에서 발생하는 고주파의 초음파가 기상과 액상의 계면에 집중되면서 액체의 표면에 geyser가 형성되며, geyser의 높이가 초음파의 강도에 따라 증가하면서 액체 표면에서의 진동과 계면에서의 cavitation에 의해 geyser가 액적으로 변하는 원리를 이용한 것이다.

액체에 초음파가 조사될 때 임계 초음파 강도(excitation power threshold) 이상에서 액적이 분무 되는데, 액체 표면에서의 모세관 파장(Capillary wave length, λ_c)과 분무되는 액적의 평균 반경(D) 간의 상호 관계는 다음 식 (1)과 같다:

$$D = a\lambda_c \qquad (1)$$

여기서, a는 상수이다. Kevin 식에 의하면 λ_c는

$$\lambda_c = (\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2})^{\frac{1}{3}} \qquad (2)$$

로 나타나며, γ는 용액의 표면장력 (dyne/com), ρ는 밀도 (g/cm^3), f는 진동수(여기서는 주파수, MHz)이다. 주파수가 증가하면 액적의 크기가 작아짐과 동시에 액적의 크기 분포가 매우 좁게 나타나며 액적의 수와 부피도 증가한다. 이와 같이 초음파 분무는 미세한 액적과 좁은 액적 크기 분포로 입자를 제조하는데 유리한 공정이다.

2. 7. 초음파 분무 열분해법에 의한 분말의 제조

초음파 분무 열분해법은 용액을 분무시킨 다음에 액적을 운반 기체에 의해 고온의 가열 부분으로 이동시킨다. 이러한 액적을 Fig.9에서와 같이 고온의 반응기 내에서 용매의 증발이 일어나면서 농도가 높아짐에 따라 용질의 석출이 일어난다. 건조된 용질은 열분해 된 후 입자들이 형성된다. 이런 입자들은 온도를 높임에 따라 소결이 일어나서 solid한 입자가 형성된다. 이러한 분부 열분해법은 aerosol decompostion, spray roasting, evaporative decomposition, spray calcination, Aman′s process 등의 이름으로 불리어 진다.

분부 열분해법은 기존의 분발 제조 공정과는 다른 장점들을 많이 가지고 있다. 기존의 액상 및 고상 반응에 의한 물질의 제조에 있어서는 밀링과정을 필요로 하므로, 불순물이 유입될 가능성이 높은 반면에 분무 열분해법은 사용된 용액의 순도에 따라서 제조되는 분말의 순도가 결정이 된다. 경우에 따라서는 용액에 불순물이 포함되었다고 할지라도 불순물이 고온에서 반응을 통해서 없어지기 때문에 보다 순순한 물질의 제조가 가능하다. 또한 분부 열분해법은 일반적으로 하나의 액적으로부터 하나의 입자들이 제조되므로 액적의 크기가 균일하면 균일한 크기와 균일한 조성의 입자들의 제조가 가능하다. 기존의 공침법 등과 같은 액상 반응과 기화된 전구체의 응축에 의해서 입자들이 제조되는 기상 반응에서는 용질들의 서로 다른 석출 속도와 응축 속도 때문에 균일한 조성의 입자의 제조가 어렵다. 또 다른 장점은 연속적으로 제조 과정이 이루어지고, 공정이 간단하여 scale 조정이 쉽다.

이러한 분무 열분해법은 금속, 금속 산화물, 비산화물 세라믹스, 초전도체 등의 다양한 입자를 제조하는데 널리 이용되고 있다.

지금까지 분무 열분해법에 의해 합성된 분말을 연구자, 원료 물질, 입자 형상, 분무 방식에 따라 분류하면 다음과 같다.(Table 1참조)

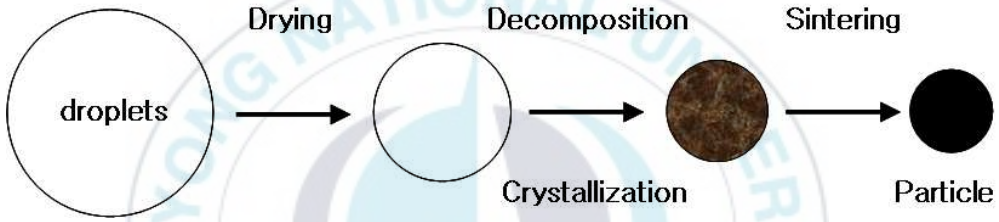


Fig.9. The mechanism of particle formation in spray pyrolysis

Table 1. History of powder formation by ultrasonic spray pyrolysis

System	Source Materials	Particle Morhpology	Atomizer	Author
ZnO	nitrate acetate	hollow spherical open crumbly	?	Sproson
	nitrate acetate	?	?	Seitz
	acetate	sperical fine	ultrasoinc	Liu
YSZ	oxychloride nitrate	solid spherical	ultrasoinc	Dubois
	Zr n-butoxide Y alkixide	spherical dense	ultrasoinc	Ishizawa
SrTiO3	Sr isopropoxide Ti isopropoxide	hollow spherical	ultrasoinc	Sakurai
SiO2	ethoxide	spherical fine	ultrasoinc	Nogami
TiO2	tetrachloride ethoxide	solid spherical	film generator	Visca
TiO_2-Al_2O_3	Ti ethoxide Al 2-buthoxide	spherical	nozzle	Dogan
	tetraethylate	solid spherical	film generator	Ingebrethsen
MgO	acetate nitrate	aggregated shell unaggregated shell	2-fluid atomizer	Gardner
NiO	acetate nitrate	smooth convoluted hollow spherical	?	Sproson
$MgAl_2O_4$	sulfate	hollow spherical	spray dryer	DeLau
	Mg acetate Al nitrate	hollow spherical	nozzle	Kanzaki
ZrO_2	chloride hydroxychloride nitrate acetate	solid spherical irregular shell	2-fluid atomizer	Zhang
	nitrate hydroxychloride	solid spherical	ultrasonic	Odier
$YBaCu_3O_7$	nitrate	fine	nebulizer	Kodas
	nitrate	hollow spherical	ultrasoinc	Odier
	nitrate	porous irregular	rotary	Martin

3. 연구 목적

고온 초전도체 선재는 초전도 응용기술의 실용화 측면에서 가장 중요한 핵심 소재로 전력 기기 분야, 과학 분야, 산업용 초전도 MAGNET 분야 등에 널리 사용되고 있다. 이러한 분야에 응용하기 위해서는 고성능이면서 가격이 저렴한 선재의 개발이 이루어 져야 하는데, Bi-2223는 지금까지 개발된 고온 초전도체 중에서 선재화에 가장 성공한 초전도체라고 할 수 있다. 이러한 의미에서 Bi-2223 분말의 제조가 더욱 중요한 화제로 떠오르고 있다.

본 연구에서는 Bi-2223 분말을 제조하기 위해서 분무 열분해법중의 하나인 초음파 분무 열분해법을 이용하였다. 이 방법은 값싼 금속염을 사용하여 수용액상태로 만들고, 초음파분무 장치를 이용하여 미세한 액적 상태로 만든 후 전기로에서 짧은 시간에 열분해 시켜서 화학조성이 균일하고 결정질이며, 좁은 입도 분포를 갖는 구형의 미립자 이면서 응집하지 않는 고순도의 이상적인 분말을 얻을 수 있는 방법이다.

따라서, 본 연구에서는 초전도 분말을 제작에 분무 열분해법을 적용하기 위한 최적의 조건을 찾고자 한다. 값싼 질산염 용액을 초음파 분무 열분해를 시켜 Bi-2223 분말을 제조하고 Bi-2223 제조 할 때 출발 용액의 농도, 열분해 온도 , Citric acid첨가 등에 따른 생성물의 특성을 조사하여 분말 제조의 최적 조건을 제시하였다.

4. 실험 방법

4. 1. 출발 용액의 제조

본 실험의 최종 목표인 Bi-2223를 제조하기 위해서는 Bi의 용해가 가장 중요하다. Bi는 순수한 물(실험에서는 3차 증류수)에 용해를 하면 다시 Bismuth oxides를 형성하여 완전한 용액을 만들기가 어려웠다. 하지만 Bi가 낮은 농도의 질산 용액에 녹는 다는 사실을 실험을 통하여 알게 되어 같은 계열로 (Bi, Sr, Ca, Cu)nitrates를 준비하여 출발 용액을 준비 하였다. 사용된 분말은 $Bi(NO_3)_3$ · $5H_2O$(JUNSEI. 98%) $Sr(NO_3)_2$ · $4H_2O$(JUNSEI. 97%), $Ca(NO_3)_2$ · $4H_2O$(JUNSEI. 98%), $Cu(NO_3)_2$ · $3H_2O$(JUNSEI. 88%)이며 이것을 중량비가 Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 가 되도록 혼합했다(Fig.10, Table 2. 참조). 이 혼합된 분말을 5%HNO_3 수용액(65%HNO_3 질산용액과 3차 증류수를 혼합)에 혼합하여 Stirring plate에서 3시간동안 혼합하여 각각 0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.3M 인 용액을 각각 준비하였다. 실험을 통하여 가장 작은 입자를 가진 농도의 용액에 출발용액의 점도변화에 따른 분말형성 거동을 관찰하기 위하여 citric acid powder(Sigma-aldrich, 95%)를 0.01M, 0.02M, 0.04M, 0.06M, 0.08M, 0.1M을 만들어 혼합하였다.

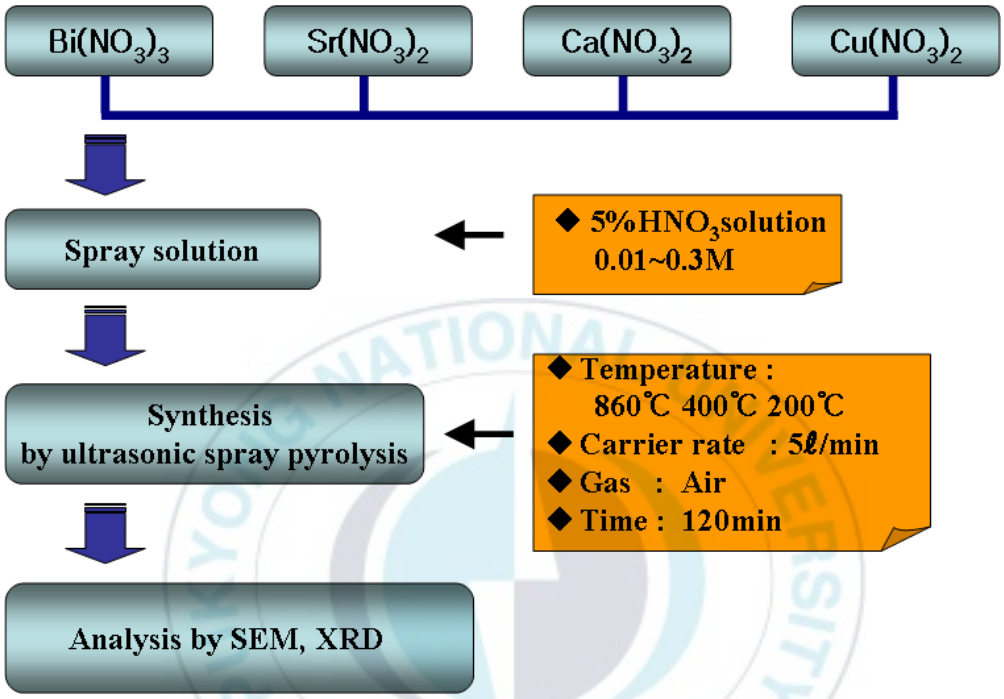


Fig.10. Schematic diagram of experimental procedure for Bi-2223 powders

Table 2. Specification of starting solutions

Reagent	Company	Grade
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Junsei Co JAPAN	98%
$Sr(NO3)_2 \cdot 4H_2O$	Junsei Co JAPAN	97%
$Ca(NO3)_2 \cdot 4H_2O$	Junsei Co JAPAN	98%
$Cu(NO3)_2 \cdot 3H_2O$	Junsei Co JAPAN	98%
$C_6H_8O_7 \cdot$	Aldrich Chemical Co USA	95%
H_2O	Manufacture in laboratory	3차

4. 2. 초음파 분무 열분해 장치

본 실험에 이용된 초음파 분무 열분해 장치를 Fig.10에 나타내었다. 실험 장치는 크게 초음파 분무 장치와 열반응로, 분말 포집 장치로 구성되어 있다.

초음파 분무 장치는 공진 주파수 1.67MHz(TDK NB-59S-09S, Japan)인 진동자 6개와 부속 회로로 이루어져 있다. 각각의 진동자는 전원 스위치를 각각 설치하여 분무량을 조절할 수 있도록 하였다.

분무 되는 액적의 양이 최대한 많이 발생시키기 위해서 용액의 높이는 실험을 통해서 10㎜(가장 분무가 많이 일어나는 높이)로 맞추었으며, 진동자의 진동으로 인한 수온 상승을 억제하기 위해서 여과필터를 통과한 물을 공급하여 순환 시켰다.

Chamber의 양방향에서 carrier gas를 유입 시켰다. carrier gas는 Air compressor(Keyang elec. KLD-2025)를 통해서 나온 공기를 수분과 불순물을 동시 제거하는 장치(SKP sal4000, Japan)를 통과한 carrier gas를 5ℓ/min주입하여 분무된 미세한 액적들이 열 반응로 내부로 흘러 들어가도록 하였다. 열 반응기는 전기로와 석영관으로 구성되어 있으며, 석영관은 40㎜(내경)×44㎜(외경)×1700㎜(전장){ 한성자외선, 최고순도(99.99%이상)의 재질(무수규산;SiO_2)로 제작됨 }을 준비하여 4개의 가열부(각각 폭 28㎝)를 지나가게 설치를 하였다.

열분해부의 온도는 석영관을 둘러싸고 있는 4개의 가열로 중에서 860℃, 400℃, 200℃ ±2℃ 이내로 자동 조절이 되도록 하여 세 부분만을 사용하였습니다. 분말은 ADVANTEC Filter Papers(no. 5C TOYO, Japan)로 포집하여 80℃오븐에 3시간 동안 건조하여 진공 데시케이터에 보관하였다.

분말 포집은 석영관 끝에 pylex tube를 설치하고 내부 정중앙에 paper filter를 수직으로 넣어 열반응기를 통해서 생성된 분말을 포집하였다. 시간이 지나 필터에 포집된 분말들에 의해서 필터 구멍이 막혀서 반응로를 지난 기체들이 필터를 통과 하지 못하여 역류하는 현상이 나타났다. 이 때문에 다량의 분말이 포집되지 않았다. 그래서 필터 뒤쪽으로 vacuum aspirator(EYELA A-1000S, Japan)를 설치하여 반응로를 지나온 기체들이 역류하는 것을 막고 다량의 분말을 포집할 수

있도록 하였다.

포집된 분말은 80℃오븐에 3시간 동안 건조하여 진공 데시게이터에 보관하였다가 분석을 위해서 필터에서 떼어내어 Nalgene PP Bottle에 담아 다시 데시게이터에 보관 하였다.

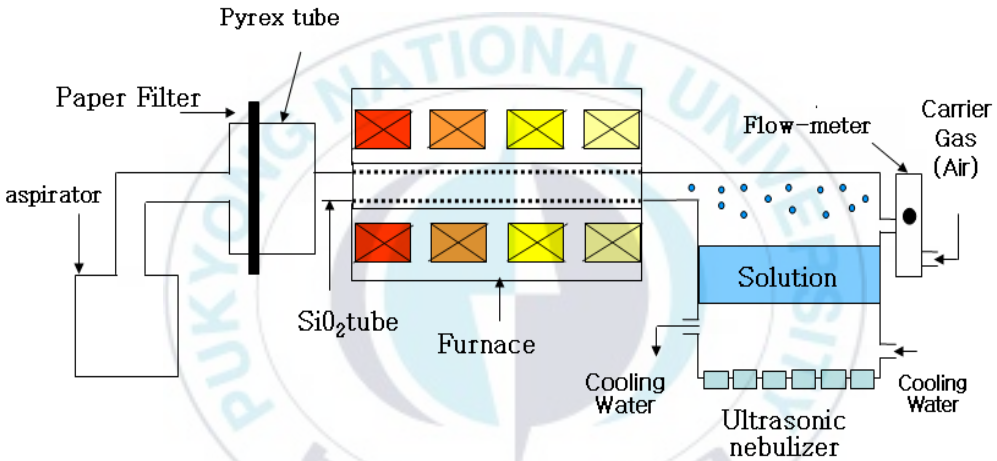


Fig.11. Schematic diagram of Ultrasonic Spray Pyrolysis System

4. 3. 초음파 분무의 주요 공정 변수

초음파 분무에 영향을 미치는 공정변수는 아주 많다. 그 중 크게 영향을 미치는 인자들은 초음파의 출력과 주파수, 용액의 농도, 용액의 표면 장력, carrier gas의 유속, 반응부의 온도, chamber속의 용액의 높이 등이 있다.

초음파 강도(ultrasonic power)가 임계치(threshold) 도달하면 이때부터 분무량은 진동자에 가해지는 강도에 따라 지속적으로 증가한다. 그러므로 초음파의 강도는 분무시 액적의 유속을 조절하는 주된 방법으로 사용되기도 한다.

용액의 농도에 따라 제조되는 분말의 크기 및 모양에 영향을 끼친다. 각 용액의 농도와 표면 장력에 따라 핵생성 속도와 핵 성장 속도의 상관관계에 영향을 준다는 것은 널리 알려져 있으며, 표면 장력의 크기에 따라서 제조 되는 분말의 형상에 가장 큰 영향을 끼친다고 알려져 있다.

액적의 크기는 진동 주파수 외에 용액의 표면장력, 밀도 등의 물성에도 의존하며, 생성되는 분무량은 초음파 강도와 용액의 물성에 의존한다. 초음파 강도와 수송가스의 유속 (flow rate)이 일정할 때 액적의 생성 속도(r) 즉 분무량은 다음과 같은 변수의 비에 따라 증가한다고 알려져 있다.

$$r = \frac{p_s}{r_\eta} \qquad (3)$$

여기서 p_s는 액체의 포화증기압이며, γ는 표면장력, η는 점도이다. 액체의 증기압, 표면장력, 점도를 알면 분무 속도를 이론적으로 예측 할 수 있다.

분무액적의 유속은 carrier gas의 양을 조절하여 변화 시킬 수 있다. 그러나 일반적으로 유속이 15 ℓ/min 을 초과하면 carrier gas에 의해 난류(turbulence)가 형성되어 액적의 크기 분포를 크게 하고 액적을 reactor tube 내벽에 부착시켜 전달되는 분무량을 감소시킨다.

분무 장치 내부 용액의 높이는 일정하게 유지 되도록 해야 한다. 진

동자로부터 용액의 높이는 최대 분무 속도와 일치하도록 조절해야 한다. 용액의 높이가 이보다 높으면 액체를 통한 초음파의 흡수 때문에 분무효율은 저하된다. 이 경우, 분무량은 초음파 강도에 의해 제어된다. 용액의 높이가 이보다 낮으면 용액의 표면을 지나가는 carrier gas가 분무 액적을 reactor tube로 전달하기에 충분하지 않게 된다. 즉, 용액의 높이가 낮을수록 전달되는 분무량이 줄어든다. 이 경우에는 분무속도는 carrier gas의 유속에 의해 제어 된다.

초음파 분무 열분해법에 의한 제조 공정에 있어서 초기 반응성 물질을 선택하는 것은 매우 중요하다, 또한 출발 원료가 갖추어야 할 조건으로는 정해진 온도에서 열분해 반응이 충분히 일어나야 하며 적당한 용매에 녹는 가용성의 물질이어야 한다는 점을 들 수가 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4. 4. 분말의 특성 분석

여러 가지 변수를 조건으로 하여 제조한 분말에 대해 다음의 분석을 실시하였다.

분말의 상분석은 XRD(X'Pert-MPD PHILIPS, Netheland)를 사용하였다. scanning speed는 4°/min, scannign step은 0.02°로 5~80°의 2θ 범위에서 측정하였다.

SEM(HITACHI S-2400, Japan)을 통하여 입자의 크기, 모양 및 미세조직을 관찰하였다.

PSA(Pparticle Size Analysis, Coulter Corporation LS230 & N4PLUS, America)를 이용하여 합성한 분말의 평균 입도를 분석 하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

5. 결과 및 고찰

Fig. 11는 반응로의 온도 분포이다. 반응로의 Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ만 사용했을 때와 Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ을 사용했을 때의 합성도 차이를 보였는데 1Set와 2Set로 2가지로 우선 실험을 하였다. 1Set 조건에서 840~900℃(Fig.12)구역에서 Bi-2223합성이 이루어지는데 이 구역을 통과 하는 시간이 너무 짧아 Bi-2223보다 Bi-2212가 더 많이 합성이 되었다. 그래서 2Set 조건으로 반응로의 가열부를 확대하고 다시 실험을 실시하였더니 Bi-2223상이 1Set보다 많이 생성됨을 Fig.14에서 알 수 있었다.

가열부를 확대하면서 생긴 의문점으로 Ⅰ 부분의 온도를 다르게 하면 어떤 결과가 나올지 궁금하여 실험을 실시하였다. Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ 부분은 변경하지 않고 Ⅰ 부분의 온도만 860℃, 800℃, 900℃, 920℃로 변경하여 실험을 실시하였다. 그 결과가 Fig. 14에 보여주고 있다. 조금 더 나은 결과가 나올 것이라고 생각하였지만 온도가 올라 갈수록 1Set에서 나왔던 결과처럼 다른 석출물들이 나타나는 결과를 얻을 수 있었다. 용액이 반응로 부분을 지나가면서 BSCCO를 합성 조건을 만족하지 못하고 더 반응하기 쉬운 (Sr,Ca)O, (Sr,Ca)CuO2로 석출한다는 것을 알 수 있었다.

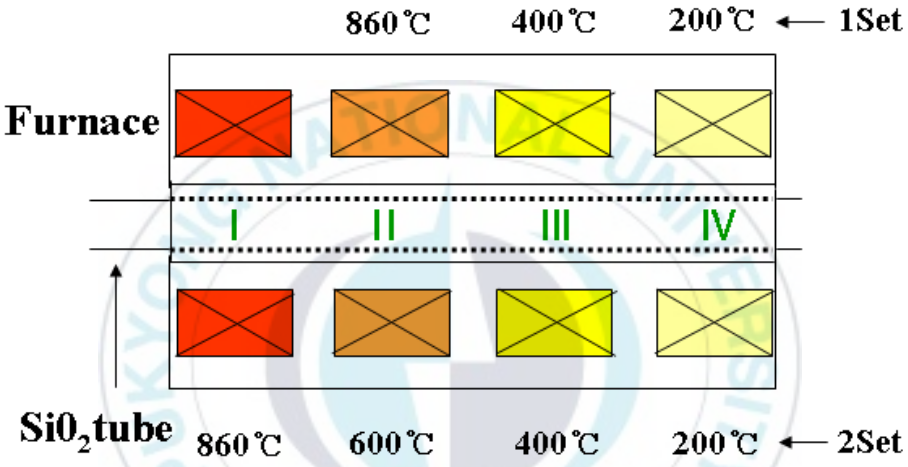


Fig.12. Show schematic diagram of heat-zone distribution

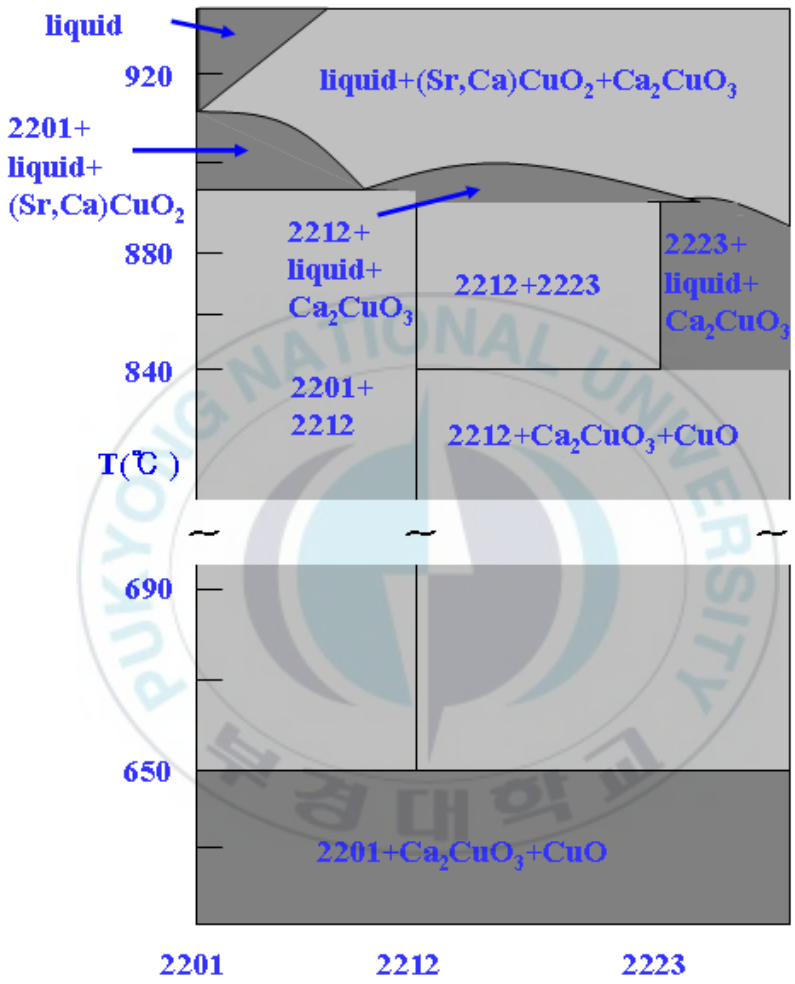


Fig.13. Schematic presentation of phase diagram within the range between Bi-2201 and Bi-2223 phase

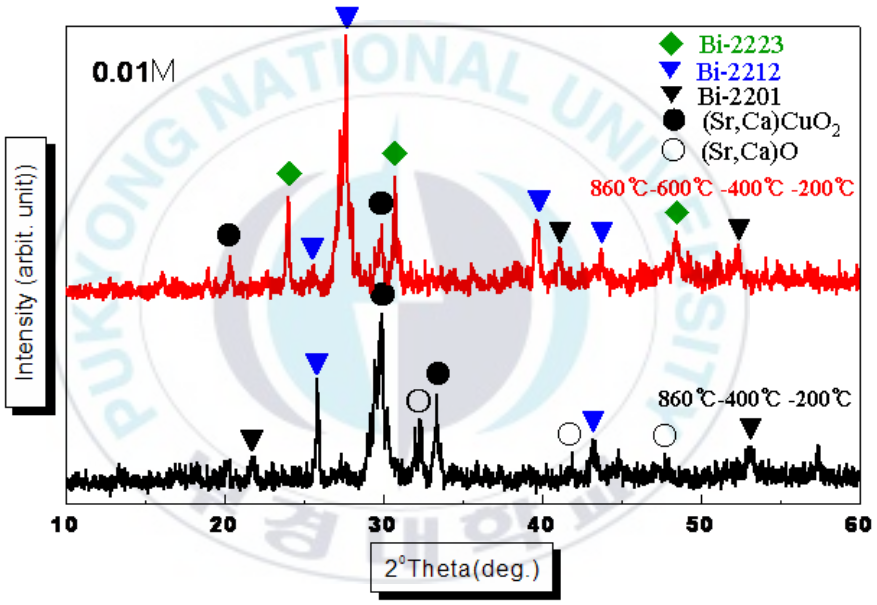


Fig.14. X-ray pattern obtained change of heat-zone distribution.

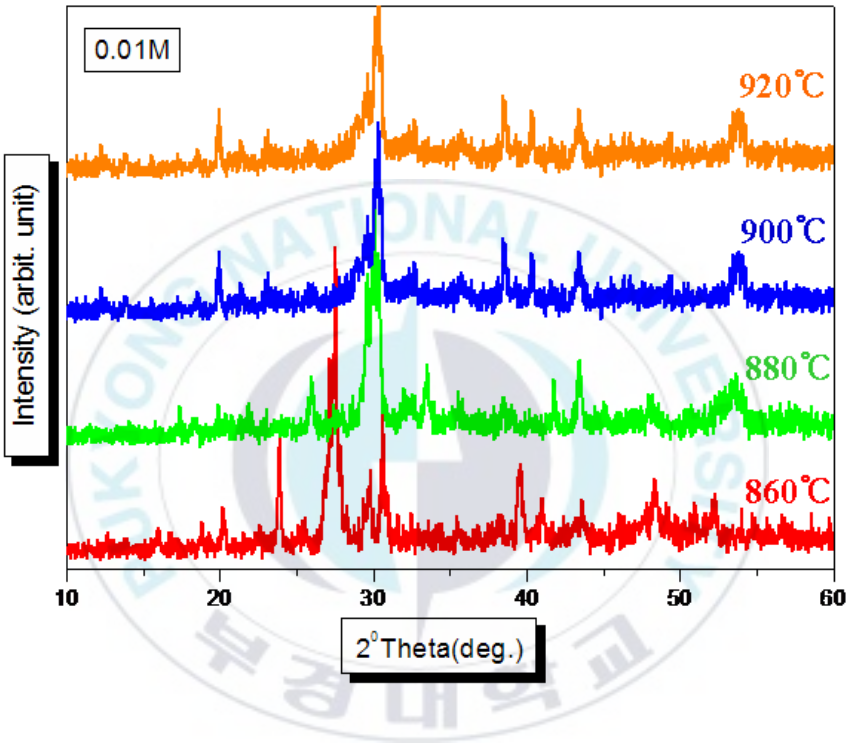


Fig.15. X-ray diffraction pattern obtained change of heat-zone Ⅰ temperature at 0.01M

Fig.16~Fig.19는 Fig.12의 2Set로 가열 부분을 조절한 다음, 0.3M, 0.1M, 0.05M, 0.01M 용액을 순서대로 합성을 하여서 얻은 SEM 사진들이다. 0.3M에서 0.01M로 갈수록 입자의 크기가 점점 작아지고 있음을 보여주고 있는데 이것은 seed의 생성과 seed의 성장의 관계로 설명할 수 있는데, 농도가 짙으면 용액 속에 용해되어 있는 이온이 다량 포함되어 있어 seed의 생성과 동시에 성장이 이루어 졌음을 알 수 짐작 할 수 있으며, 농도가 옅어 질수록 seed의 생성 후 주위에 미량의 이온들로 인해 seed가 성장 할 수 있는 충분한 조건이 되지 못하여 작은 입자들의 분말이 합성되었다고 말 할 수 있다.

Fig.20.은 각 농도별 XRD 사진들이다. 0.3M에서 0.01M로 갈수록 BSCCO들이 잘 합성되고 있다는 것을 볼 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

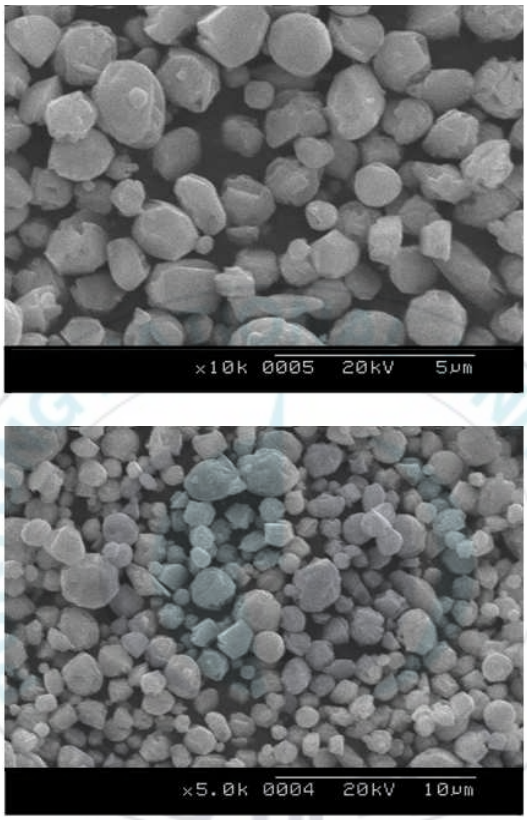


Fig.16. SEM micrographs particles obtained at 0.3M

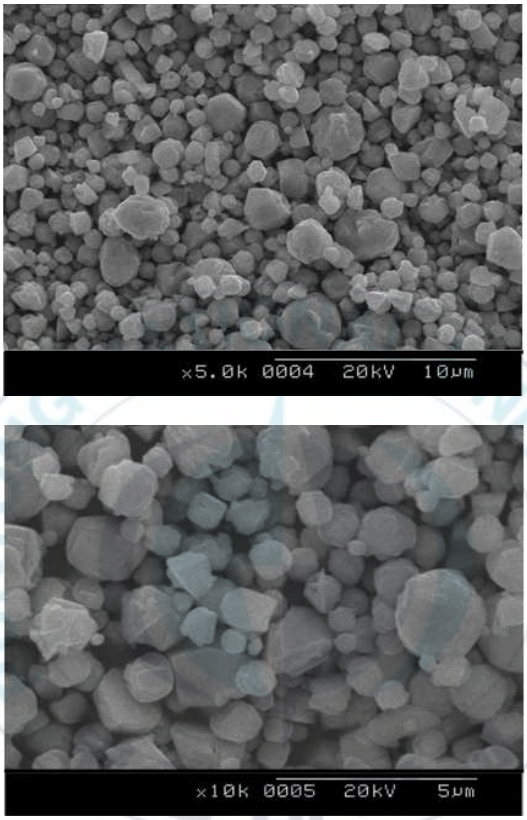


Fig.17. SEM micrographs particles obtained at 0.1M

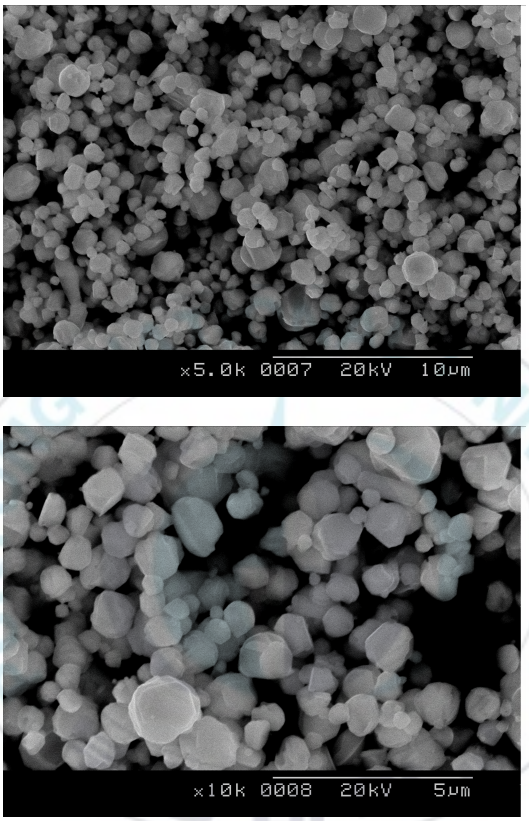


Fig.18. SEM micrographs particles obtained at 0.05M

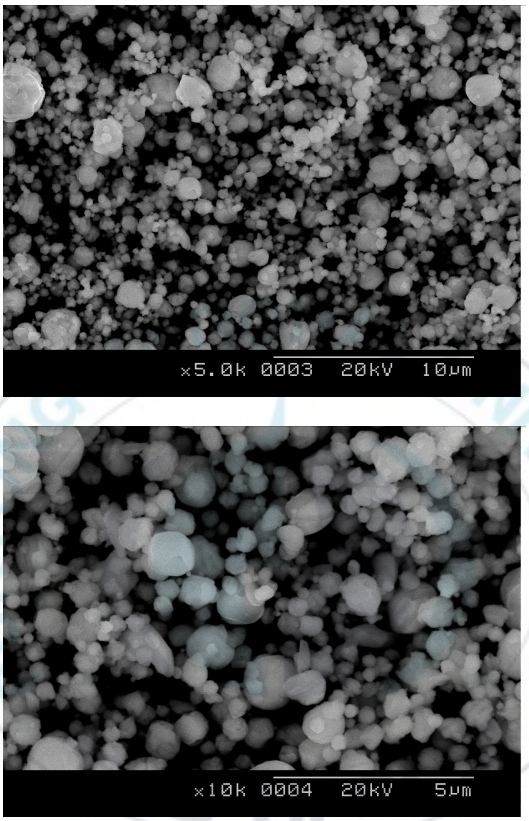


Fig.19. SEM micrographs particles obtained at 0.01M

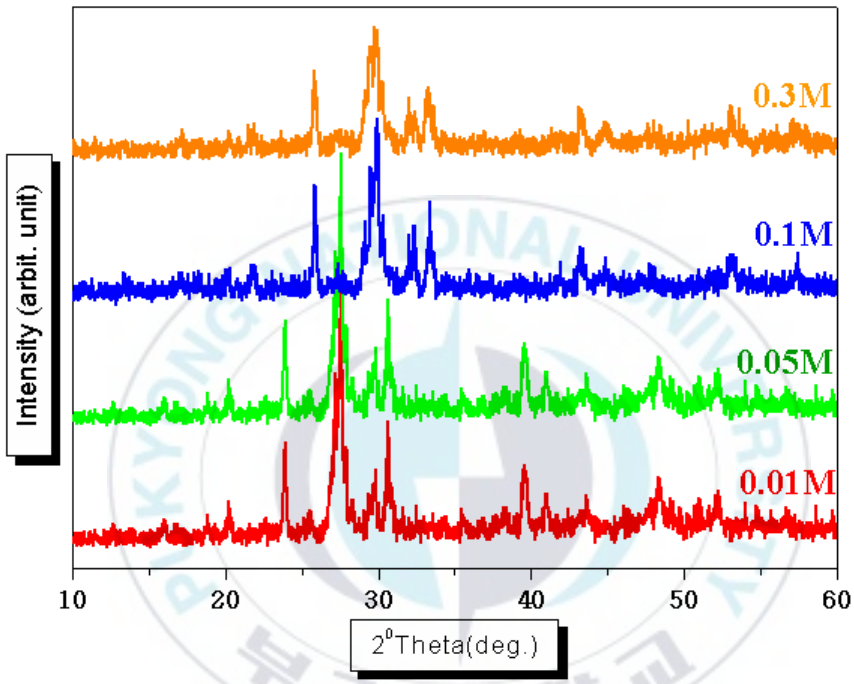


Fig.20. X-ray diffraction pattern obtained at 0.3M, 0.1M, 0.05M, 0.01M.

Fig.21은 각 농도별 PSA 결과이다. 농도가 낮아질수록 평균 입경이 작아지고 있음을 보여주고 있는데 0.3M만이 0.1M보다 더 평균 입경이 작게 나왔는데 이것은 충분한 분산이 이루어 지지 않아서 나타난 결과로 생각이 든다. 0.1M에서 0.01M로 갈수록 평균 입경이 작아지고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 짙은 농도에서는 seed 주위에 많은 이온들이 존재하여 seed의 생성과 동시에 성장이 이루어 졌지만 옅은 농도에서는 seed의 형성은 이루어 졌지만 성장을 하기에는 이온들이 부족하여 작은 크기의 액적으로 반응로를 통과 하였다고 추측이 되었다.

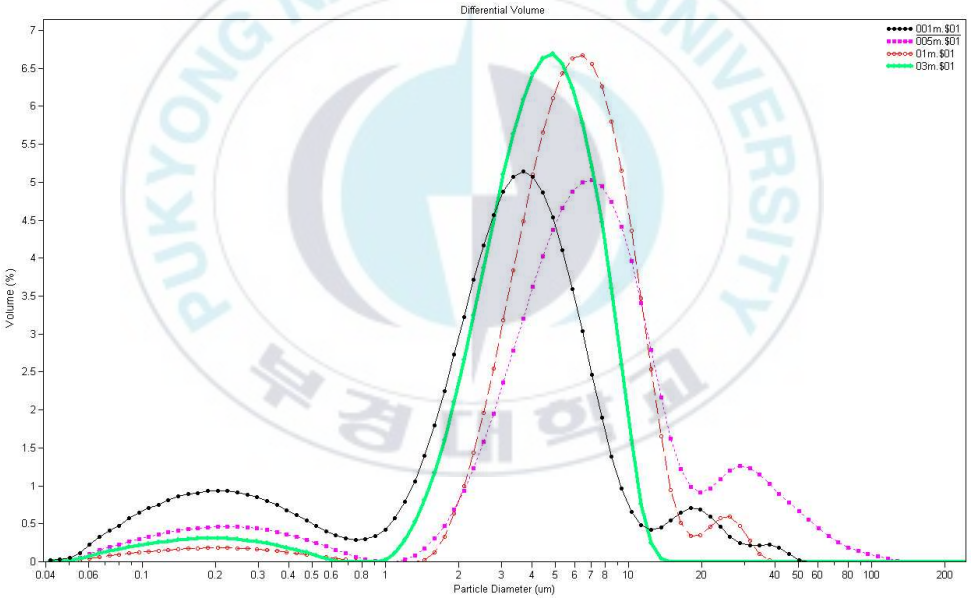


Fig.21. PSA micrographs obtained at 0.03M, 0.1M, 0.05M, 0.01M.

앞에서 실시한 2가지 실험을 통하여 4개의 가열부와 Ⅰ부분의 온도가 860℃인 조건에서 우리 목적에 맞는 결과에 근사하였다. 출발 용액의 점도에 따른 결과를 알아보기 위해서 Citric acid를 첨가하여 실험을 실시하였다.

그 결과를 Fig.22~Fig.23에서 보여 주고 있다. BSCCO 용액의 농도는 0.01M이었으며 여기에 Citric acid를 0.01M, 0.02M, 0.04M, 0.06M, 0.08M, 0.1M의 순서로 혼합을 하였다. Citric acid의 농도가 짙어질수록 표면장력의 증가로 인해 반응로에서 필터에 흡착한 후 2차 응집이 일어나 점점 더 입자가 커지는 것을 알 수 있었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

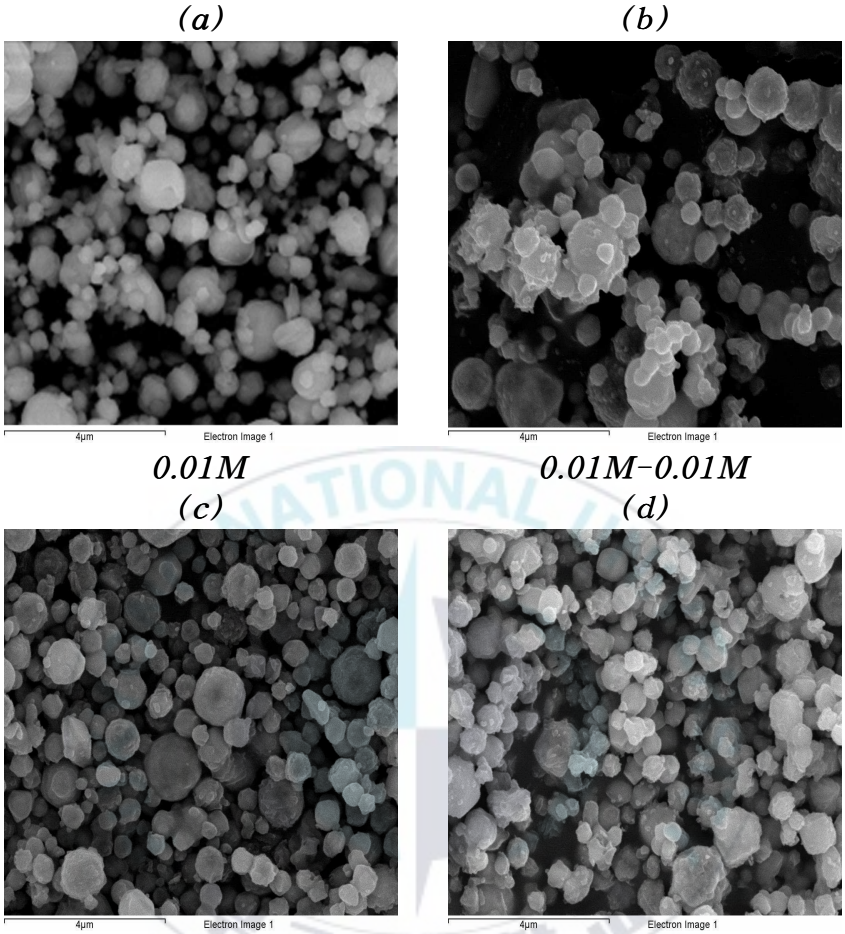
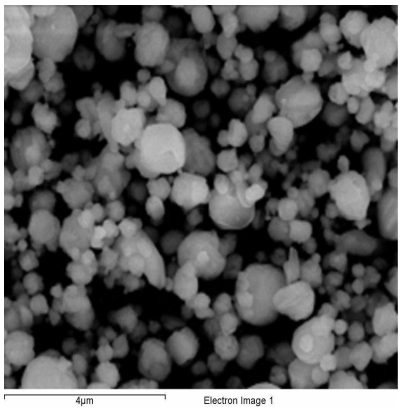


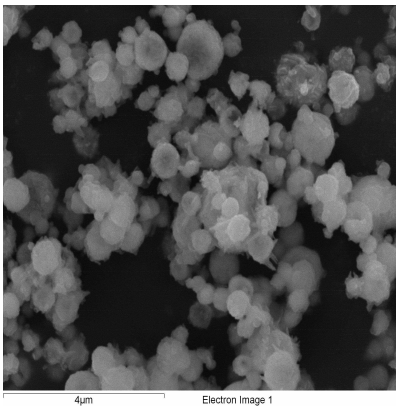
Fig.22. SEM photographs of Bi-2223 liquid added citric acid

(a)



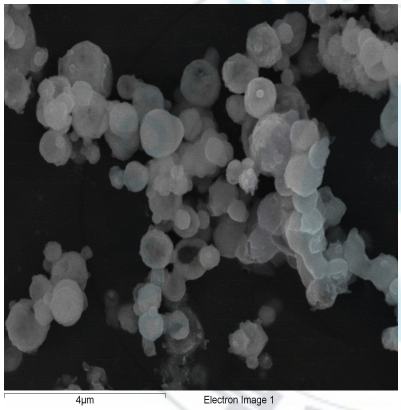
0.01M

(f)



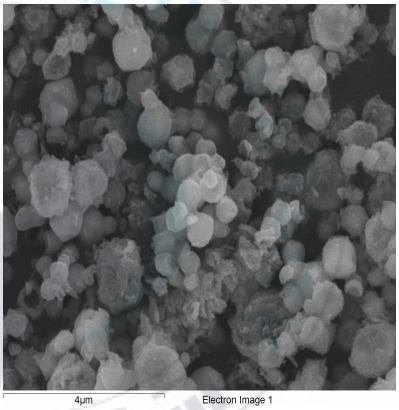
0.01M-0.06M

(g)



0.01M-0.08M

(h)



0.01M-0.1M

Fig.23. SEM photographs of Bi-2223 liquid added citric acid

fig.24는 위에서 얻을 결과물들은 Bi-2223 단상이 아니라 Bi-2212와 함께 섞인 혼합상이였다. 그래서 단일상으로 만들기 위해서 Box furnace에서 860℃에서 24h 동안 열처리를 실시하였더니 Bi-2223 단일상이 만들어졌다. 그 결과를 아래에 그림에서 보여주고 있다.

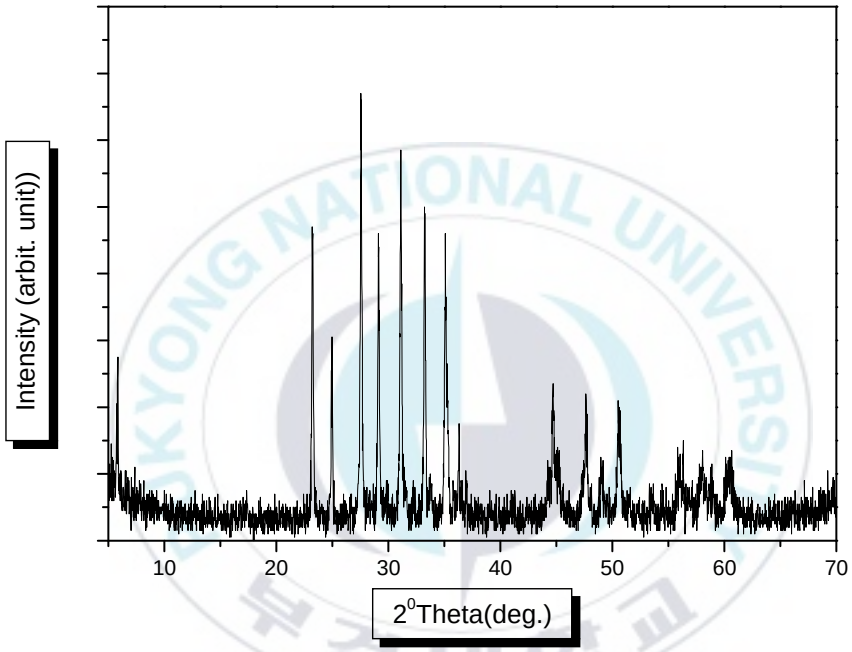


Fig.24. X-ray diffraction pattern obtained heat-treatment for 24h at 0.01M

6. 결론

초음파 분무 열분해법을 이용하여 고온 초전도체인 Bi-2223상의 분말 합성을 실시하였다.

1. 반응로의 가열 부분을 확대하여 충분히 합성 할 수 있는 시간을 제공 할수록 Bi-2223가 Bi-2212보다 더 많이 합성됨을 알 수 있었으며, 온도 분포를 다르게 하여 실시한 실험에서 합성이 시작되는 영역보다 20℃높은 860℃의 조건에서 가장 활발한 반응이 일어나 Bi-2223상을 얻을 수 있었다.

2. 출발 용액의 농도가 0.3M에서 0.01M로 갈수록 합성된 분말의 크기가 작으며 입자의 모양도 작아짐을 알 수 있었다. 그 이유는 출발 용액 내부에 녹아 있는 이온들의 양에 따라 초음파 진동에 의해 액적이 생성되어 반응로 내부의 가장 높은 온도 영역에서 seed가 생성될 때 입자의 생성만 일어나고 성장을 할 때 필요한 주위의 이온들이 부족하여 작은 입자가 합성된다는 것을 알 수 있었다.

3. 출발 용액의 점도에 따른 입자 형성을 알아보기 위해서 가장 좋은 효과를 얻은 0.01M의 용액에 citric acid를 첨가하여 실험을 하였다. citric acid의 농도가 0.01M을 기준으로 양이 증가 할수록 점도가 증가하여 반응로 내에서 분말의 석출 상태에서 응집이 함께 일어나 실제로 더 큰 입자를 얻어 내는 결과를 초래 한 것으로 보아 citric acid가 입자 크기에는 영향을 크게 미치지 못하고 구상화에만 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

4. 실험을 통해 얻은 최적의 조건으로 만든 분말은 Bi-2223와 Bi-2212상이 섞인 혼합상이다. 그래서 단일상으로 만들기 위해서 Box furnace에서 24h동안 열처리를 실시하였더니 단일상의 Bi-2223상이 제조되었다.

초음파 분무 열분해의 변수들 중에서 질산염이 아닌 다른 종류의 출발 염을 이용하여 출발 염의 종류에 따른 합성된 분말의 특성을 조사할 예정이며, 초음파 진동자의 영향에 따른 실험과 citric acid의 농도를 더 옅게 하여 용액의 점도에 따른 합성된 분말에 어떠한 영향을 끼치는지에 대한 실험을 추후에 계속 실시할 예정이다. 그리고 가열부의 온도 분포를 좀 더 다르게 하여 액적의 승온 속도에 따른 영향을 실험할 예정이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

7. 참고 문헌

[1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukotami and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988)

[2] J. M. Tarascon, Y. Le Page, L. H. Greene, B. G. Bagley, P. Barboux, D. M. Hwang, G. W. Hull, W. R. Mckinnon and M. Giround, Phys. Rev. B38, 2504 (1988)

[3] 유재무, 대한금속·재료학회 , 재료마당 14권 4호. p.3-8 (2001)

[4] H.K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden., Nos. 120b, 122b, 124c (1911)

[5] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957)

[6] B. Bathlogg et al., Phys. Rev. Lett. 58, 2333 (1987)

[7] L.C. Bourne et al., Phys. Rev. Lett. 58, 2337 (1987)

[8] V.Z. Kresin, Phys. Rev. B35, 8716 (1987)

[9] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, and C. Abrahams, Solid State Commun. 62, 681 (1987)

[10] P.W. Anderson, Science 235, 1196 (1987)

[11] D.H. Lee and J. Ihm, Solid State Commun. 62, 811 (1987)

[12] A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, " Introduction to Superconductivity", Oxford, Pergamon Press (1986)

[13] A.M. Thayer, Thayer & Eng. News, pp.9～24, Nov. 27(1989)

[14] W.Meissnger and R. Ochsenfeld, Naturwiss 21, 787 (1933)

[15] B.D. Josephson, Phys. Letters, 1, 251 (1962); Rev. Mod. Phys. 36, 216 (1964)

[16] K. Heine, J. Tenbrick and M. Thoner, Appl. Phys. Lett. 55, 2441 (1989)

[17] A. Goyal, D. P. Norton, H. D. Budai, M. Parathaman, C. D. Specht, D. M. kreger, D. K. Kriesten, Q. He, B. Saffin, F. A. List, D. F. lee, P. M. Martin, C. E. Klaubunde, E. Harfield and V. K. Sikka, Appl. Phys. Lett. 69, 12, 1795 (1996)

[18] R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, L. F. Schneemeyer, J. W. Mitchell, K. V. Rao, R. Puzniak and V. Waszczak, Nature 342, 55 (1989)

[19] S. H. Whang, Z. X. Li, D. X. Pang, M. Suenaga, D. O. Welch, S. Jin and T. H. Tiefel, Physica C 168, 185 (1990)

[20] S. T. Weir, W. J. Neils, M. J. Kramer, C. L. Seaman, E. A. Early and M. B. Maple, Appl. Phys. Lett. 56, 2042 (1990)

[21] W. Ruikun, R. Hongtao, X. Ling, H. Qing, W. Chaoqun and Y. Dingan, Supercond. Sci. Tech. 3, 344 (1990)

[22] J. R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973)

[23] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B: Condens Matter 64, 189 (1986)

[24] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)

[25] C. Michel and B. Raveau, Rev. Chin. Miner. 21, 407(1984).

[26] A. Reller, J. M. Thomas, F. R. S., D. A. Jefferson, and M. K. Uppal, Proc. R. Soc. Lond. A394, 223 (1984)

[27] B. Hong and T. Mason, "Solid-Solution Ranges of the n=2 and n=3 Superconducting Phases in $Bi_2(Sr_xCa_{1-x})_{n+1}Cu_nO_y$ and the Effect on Tc" J. Am. Ceram. Soc. 74(5), 1045 (1991)

[28] A Jeremie, K. Alami-Yadri, J-C. Grivel and R. Flukiger, "Bi,Pb(2212) and Bi(2223) formation in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system", Supercon. Sci. Tech. 6, 730 (1993)

[29] R. Guillermo, P. Conflant, J-C. Boivin and D. Thomas, Rev. Chim. Miner.(in Fr.) 15, 153 (1978)

[30] N. M. Hwang, R. S. Roth and C. J. Rawn, J. Am. Ceram. Soc. 73, 2531 (1990)

[31] B. -S. Hong, J. Hahn and T. O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. 73, 1965 (1990)

[32] K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich and G. Petzow, Z. Matallkd. 81(11), 836 (1990)

[33] P. Majewski, S. Kaesche and F. Aldinger, "Fundamental Material Aspects Underlying the Prepararion of High-Temperature superconducting (Bi,Pb)2+xSr2Ca2Cu3O10+d Ceramics",J. Am. Ceram. Soc. 80(5), (1197)

[34] P. Majewski, "BiSrCaCuO High-Tc Superconducts", Adv. Mater. 6, 460 (1994)

[35] Shim, I. S.; Lee, C. S. Bull. Korean Chem. Soc. 2003, 23(8), 1127-1134

[36] P. Majewski, "Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag", Supercon. Sci. Technol. 10, 453-467 (1997)