

초음파 분무열분해를 이용한 MgB₂ 분말 합성Synthesis of MgB₂ powders by ultrasonic spray pyrolysis박성찬¹, 임영진¹, 강성구¹, 정준기², 김찬중³, 김철진^{1*}S.C. Park¹, Y.J. Lim¹, S. G. Kang¹, J. -K. Chung², C.-J. Kim³, C.J. Kim^{1*}

Abstract: Spherical MgB₂ powders was synthesized with the ultrasonic spray pyrolysis (USP) process using aqueous solutions of boron and magnesium ion. The properties of synthesized MgB₂ powder were characterized by XRD, SEM and EDS. A small amount of MgO was detected as the secondary phase out of the synthesized powder and the ratios of MgB₂ to MgO increased with increasing furnace temperature. The particle size and morphology of MgB₂ powder were investigated with varying molar concentration of the boron and magnesium solution and furnace temperature between 600°C and 1000°C in Ar/H₂. The average particle size of MgB₂ showed narrow distribution ranging from 300nm to 400nm. The morphology of particles exhibited mostly spherical shapes and uniform distribution.

Key Words: MgB₂, Spray pyrolysis, MgO.

1. 서 론

2001년 Akimitsu에 의해 MgB₂가 39K의 임계온도에서 초전도성을 가진다는 것이 발표된 이후[1], Magnesium diboride(MgB₂)는 고온, 저온초전도체에 비해 많은 장점으로 주목 받게 되었다. 또한 여러 연구 그룹들은 다른 초전도체 물질에 비해 값이 싸고 합성하기가 쉬운 MgB₂를 응용할 수 있는 분야를 집중적으로 연구하기 시작 하였다. 고온 초전도체는 높은 임계전류를 가진다는 장점에도 불구하고 자장하에서의 통전 임계전류밀도는 여전히 한계를 보이고 있다(BSCCO초전도체). 그러나 MgB₂는 자장하에서의 통전 측정에서 고온 초전도체의 특성을 저하시키는 빠른 flux creep 특성[2] 또는 계면에서의 약한결합(weak link) 특성을 나타내지 않는 것으로 보고되고 있다[3]. 그리고 Kitaguchio et al은 MgB₂의 계면들이 pinning centers로 작용할 수 있다는 것을 발표 하였다[4].

일반적으로 고온초전도체의 계면은 weak link 역할을 하여 시료내의 자속 activation energy를 낮아지게 함으로서 자속 운동이 쉽게 일어나게 되어 임계전류값이 저하되는 문제점을 가지고 있었다. 그러나 MgB₂의 경우에는 이러한 문제점이 없으므로, 계면들은 MgB₂ 선재와 이를 활용한 장선재를 만드는데 장점이 될 수 있다.

MgB₂의 임계전류값을 증가시키기 위한 대표적인 방법으로는 두 가지가 있다. 첫 번째는 MgB₂내에 flux pinning center의 역할을 할 수 있는 dopants(carbon, SiC, Al etc)를 첨가하는 방법이다[5-8]. 두 번째는 grains의 크기를 줄임으로서 flux pinning center로 작용할 수 있는 계면의 수를 증가시키는 방법이다. PIT(Powder in tube)법 또는 기계적 합금화(mechanical alloying) 방법은 MgB₂를 합성하기 위한 일반적인 방법들이다. 이러한 합성방법들은 보론(B)과 마그네슘(Mg) 분말 사이의 높은 반응온도에 의해 반응이 진행된다. 합성온도는 650°C이상의 온도에서 진행되지만, 652°C에서 Mg가 용해되기 시작함으로써, B 계면을 가로질러 Mg의 증기가 확산됨으로서 MgB₂가 합성되는 것으로 보고되고 있다. 그러므로 출발물질인 B의 입자크기는 최종 생성물의 특성을 결정하게 된다. 즉, 출발물질의 B 분말의 크기를 줄임으로서 보다 작은 MgB₂ 분말을 합성할 수 있다[9-10]. 그러나 출발 물질로 사용되는 나노 크기의 boron분말은 하소 과정에서 분말의 크기가 성장하기 때문에 입자크기의 제어가 어렵다는 단점이 있다.

초음파분무 열분해(Ultrasonic spray pyrolysis)법은 다른 공정에 비해 상대적으로 저가의 공정이면서 입도분포가 좁고 균질한 구형의 분말을 합성하기가 쉽다. 반면 조성의 정밀제어가 어려운 단점이 있으며, 특히 전달매체로 사용되는 가스의 양에 따라 열처리 시간이 결정되는 등 여러 가지 변수가 존재한다. MgB₂내의 flux pinning center로 작용할 수 있는 계면의 수를 증가시키기 위한 나노 크기의 분말을 합성하기 위해서는 초음파 분무 열분해법이 가장 쉬운 방법 중에 하나로 알려져 있다. 사용되는 출발물질은 최종생성물의 성분을 포함한 수용액을 이용하는데, 용액은 초음파 진동자에 의해 미세한 액적(droplet)을 형성한 뒤 가수분해반응에 의해 분말을 합성한다. 합성된 분말의 크기는 초기 용액의 농도와 초음파 진동자의 주파수(frequency)에 의해 쉽게 제어 할 수 있다는 장점과 한 번의 공정으로 짧은 시간동안에 나노 크기의 분말을 합성할 수 있다는 장점이 있다[11].

¹학생회원 : 경상대 대학원 세라믹공학과 박사과정

²정 회 원 : 창원대학교 산업기술 연구원 연구교수

³정 회 원 : 한국원자력연구원 책임연구원

*교신저자 : cjk@gnu.ac.kr

원고접수 : 2008년 01월 10일

심사완료 : 2008년 03월 11일

2. 실험방법

2.1. 분무열분해의 원리

일반적으로 초음파 분무열분해(ultrasonic spray pyrolysis)공정에서 합성된 분말의 크기는 초음파진동자에 의해 생성된 미세한 액적(droplet)의 크기에 의해 결정된다. 진동자에 의해 분무되는 미세한 액적의 크기는 진동자의 주파수, 분무되는 액체의 표면장력 그리고 밀도에 의해 제어 된다. 그러나 가장 주된 변수는 진동자의 주파수이다. 초음파에 의해 분무되는 액적의 평균 크기는 주파수의 -2/3승에 비례하게 된다. 즉 초음파 진동자의 주파수가 높을수록 액적의 크기는 작아지게 된다. 초음파 진동자에 의해 생성된 액적의 크기는 식(1)의 Lang's equation에 의해 계산될 수 있다[12].

$$D_d = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \dots\dots\dots (1)$$

D_d : 액적의 지름.
 γ : 용액의 표면 장력
 ρ : 용액의 밀도
 f : 진동자의 주파수(2.56 MHz).

2.2. 분무열분해 장치의 도식

Fig. 1은 MgB_2 를 합성하기 위한 초음파 분무열분해 시스템을 나타낸 것이다. 이 시스템은 크게 세 부분으로 구성되어 있다. 아주 미세한 액적을 제조하기 위하여 초음파 진동자 부분(진동자 주파수: 2.56 MHz), 혼합 gas($Ar/4\%H_2$)와 함께 이동한 액적의 가수분해 반응을 유도하는 열처리부분 그리고 생성된 분말을 채집하는 집진부분으로 구성되어 있다.

2.3. 용액합성

MgB_2 분말을 합성하기 위하여 사용된 시약은 Boric Acid (H_3BO_3 , Aldrich) 와 Magnesium acetate tetrahydrate ($(C_2H_3O_2)_2 Mg \cdot 4H_2O$, Aldrich), 증류수, 에탄올 등을 사용하였다.

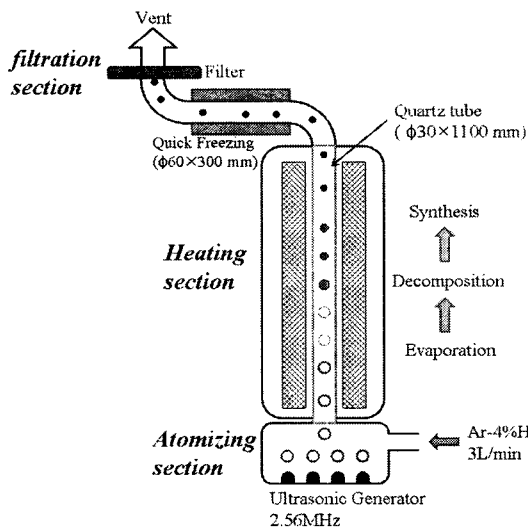


Fig. 1. Ultrasonic spray pyrolysis(USP) is composed of the main components of the equipment (furnace with three different thermal zones, carrier-gas (air flow) and filter system for produced powders).

MgB_2 을 합성하기 위하여 $B(OH)_3$ 과 $(C_2H_3O_2)_2Mg \cdot 4H_2O$ 의 몰 비를 변화시키면서 증류수와 에탄올을 용매로 사용하여 0.1 mol농도의 용액을 제조하였다. 초음파 진동자에 의해 발생된 액적의 가수분해 반응을 유도하기 위한 열처리온도는 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 범위에서 수행 하였으며, $900^\circ C$ 에서 합성된 비정질 분말을 $750^\circ C$ 에서 10시간동안 후열처리를 행하였다.

실험 과정에서 형성된 분말의 특성은 XRD와 SEM, 레이저 입도분석기를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 $900^\circ C$ 에서 초음파 분무열분해(ultrasonic spray pyrolysis)장치에 의해 합성된 $Mg_2B_2O_5$ 분말의 미세구조를 나타낸 그림이다. 분말의 모양은 구의 형태를 보이고 있으며 좁은 입도 분포를 보이고 있다. 분말의 크기는 작은 분말의 경우에 $0.5 \sim 1\mu m$ 정도의 크기를 보이고 있다. 그리고 큰 분말의 경우에는 작은 분말들이 응집된 큰 구가 가수분해 반응을 함으로서 합성된 것으로 사료 된다. 이러한 큰 분말은 초음파 진동자에 의해 생성된 미세한 액적이 전도가스(Ar/H_2 혼합가스)에 의해 운반되는 과정에서 서로 응집되어 생성된 것으로 추측 된다. Fig. 3은 $900^\circ C$ 에서 합성된 $Mg_2B_2O_5$ 분말의 입도분포를 나타낸 것이다. 작은 분말들이 서로 응집하여 조대한 분말이 없는 평균 입자크기(X_{50}) $2.14\mu m$ 정도의 입도분포를 보여주고 있다. 이러한 결과는 초음파 분무 열분해장치에 의해 합성된 분말은 고상법으로 합성된 분말의 특징인 응집현상이 나타나지 않는다는 것을 보여 주고 있다.

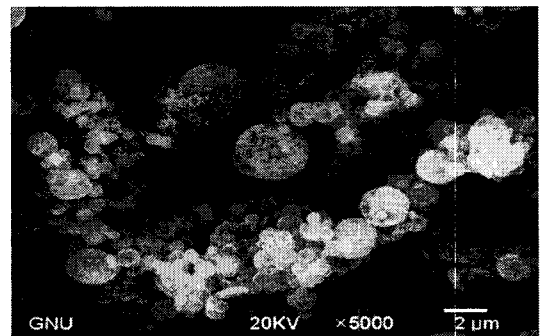


Fig. 2. SEM images for $Mg_2B_2O_5$ powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis at $900^\circ C$ ($Mg:B = 1:2$, 0.1mol/L, solvent: H_2O).

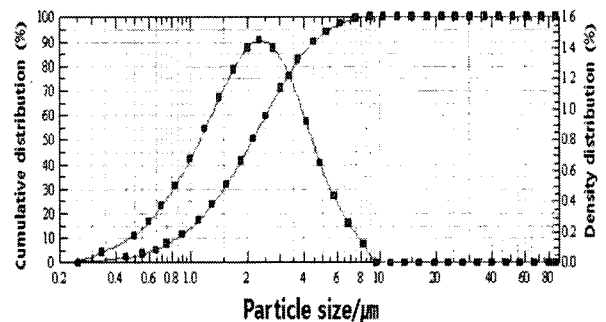


Fig. 3. Particle size distribution data for $Mg_2B_2O_5$ powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis at $900^\circ C$ ($Mg:B = 1:2$, 0.1mol/L).

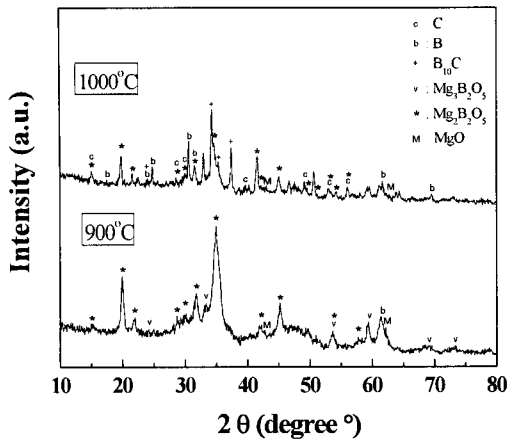


Fig. 4. XRD patterns for powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis at 900°C and 1000°C (Mg:B = 1:1, 0.1mol/L).

Fig. 4는 Mg와 B의 몰비를 1:1로 하여 0.1mol농도의 용액을 제조하여 900°C 와 1000°C에서 가수분해 반응에 의해 합성된 분말의 XRD분석 결과이다. 900°C에서 합성된 분말은 Mg₃B₂O₆와 Mg₂B₂O₅의 두가지 상을 나타내고 있다. 이러한 결과는 MgB₂분말을 합성하기 위한 용액의 준비과정에서 MgB₂상의 화학양론적인 몰비보다 많은 Mg를 첨가함으로써 새로운 상인 Mg₃B₂O₆상이 생성된 것으로 판단된다.

가수분해 온도가 증가한 1000°C에서는 보다 많은 새로운 상들이 합성되었는데, 즉, 산소를 포함하고 있지 않은 C, B 그리고 B₁₀C가 생성되는 것을 확인할 수 있다. B는 식 (2)와 같은 반응에 의해 생성되고, B₁₀C는 B가 출발물질에 포함된 acetate (C₂H₃O₂)의 탄소(carbon)와 반응하여 B₁₀C가 합성된 것으로 추측된다. B₁₀C는 낮은 산소압하에서 720K이하의 온도에서도 합성이 가능한 것으로 보고되고 있다[13].

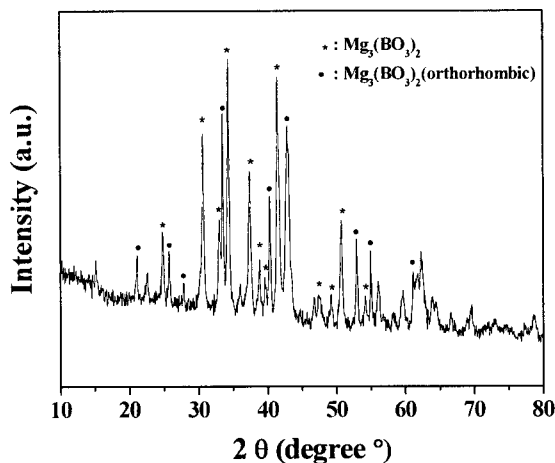
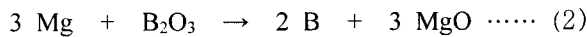


Fig. 5. XRD patterns for powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis at 900°C (Mg:B = 2:1, 0.1mol/L).

Fig. 5는 Mg와 B의 몰비를 2:1로 하여 0.1mol농도의 용액을 제조하여 900°C에서 가수분해 반응에 의해 합성된 분말의 XRD분석 결과이다. Mg가 2배로 들어간 분말은 결정구조가 서로 다른 Mg₃B₂O₆를 합성하였다. 이러한 결과는 출발물질을 제조하는 과정에서 과잉의 Mg를 첨가함으로써 합성된 산화물의 산소의 비가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉, MgB₂상의 화학양론적인 몰 비보다 많은 Mg를 첨가함으로써 산소에 의한 산화비를 감소시킬 수 있다는 것을 보여 주고 있다.

Fig. 6은 에탄올과 증류수를 용매로 사용하여 900°C에서 분무열분해를 한 경우로 평균 입자크기(X₅₀)는 1.16μm로 증류수를 용매로 사용한 경우에 비해 작은 분말을 얻었다. 특수 제작한 집진 필터를 사용하여 300~400nm정도의 분말을 집진하여 이 분말을 750°C에서 Ar/H₂(4%)분위기에서 10시간 후열처리를 행하였다. 열처리 후 입자크기가 1.04μm로 증가하였으며 MgO나 B₇O와 같은 불순물을 가진 MgB₂상을 형성함을 Fig. 7의 XRD와 Fig. 8의 SEM 결과에서 알수 있었다. 또한 MgB₂ 분말내에 존재하는 이차상을 제거하기 위한 방안으로 Ar/H₂분위기에서 수소의 함량을 증가시키는 실험을 진행중에 있다.

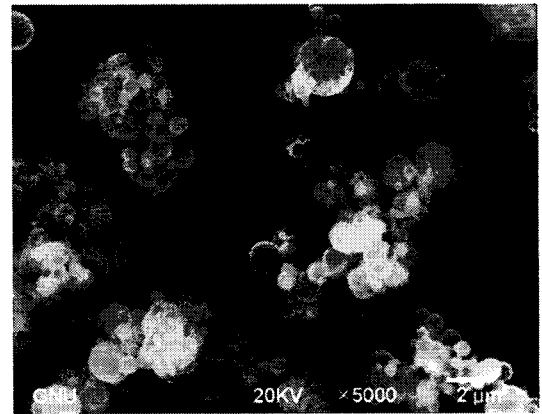


Fig. 6. SEM images for powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis at 900°C (Mg:B = 1:2, 0.1mol/L, solvent: ethanol+H₂O).

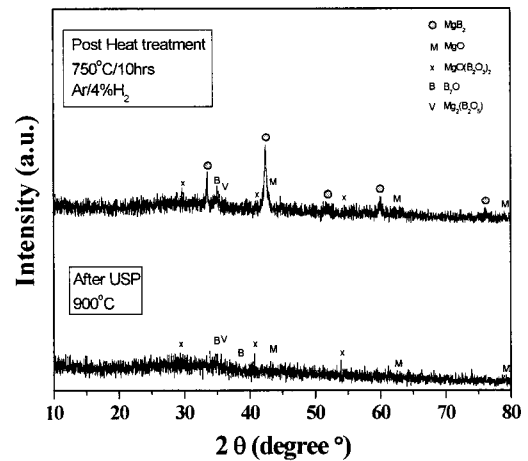


Fig. 7. XRD patterns for powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis at 900°C, and Post heat -treatment at 750°C/10hrs(Ar/4%H₂).

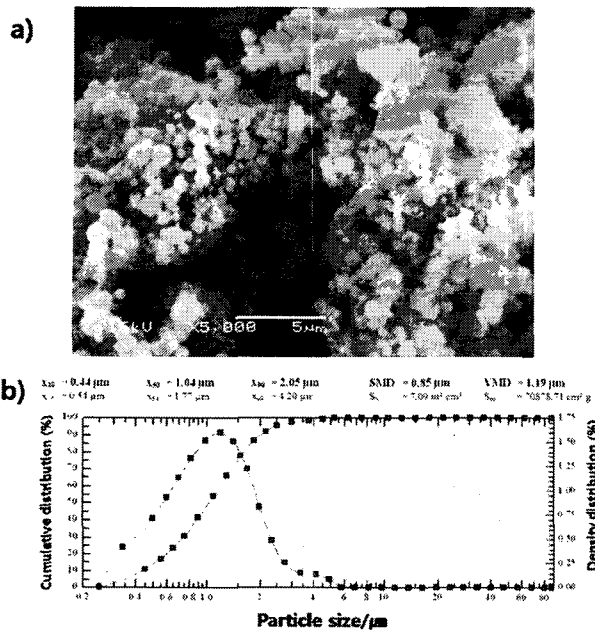


Fig. 8. SEM images for a) powders prepared by Post heat treatment (750°C/10hrs, Ar/4%H₂ condition), b) Particle size distribution data.

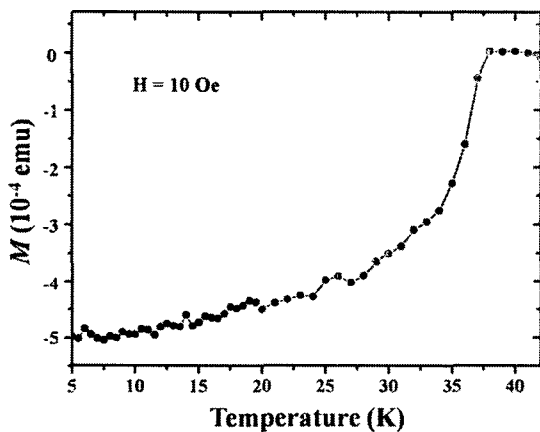


Fig. 9. Temperature dependence of the magnetization at 10 Oe of the post annealed MgB₂ powder.

형성된 MgB₂ 분말의 초전도성을 확인하기 위하여 Quantum Design사에서 만든 PPMS (physical property measurement system)를 이용하여 임계 온도를 측정 한 결과 그림 9에서와 같이 38K의 임계 온도를 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. Mg와 B의 몰비가 1:2 (MgB₂상의 화학양론적 molar ratio)가 되도록 증류수를 용매로 하여 제조한 용액의 경우, 가수분해 반응(900°C)을 통하여 Mg₂B₂O₅상이 합성되었다.
2. 초음파 분무열분해(Ultrasonic spray pyrolysis)

장치에 의해 합성된 Mg₂B₂O₅분말들은 서로 응집하여 생성된 조대한 분말이 없는 평균 분말크기 (X₅₀)가 2.14μm크기의 입도분포를 나타내었다. 또한 고상 반응법의 특징인 응집현상이 나타나지 않았다.

3. Mg와 B의 몰비를 1:1로 제조한 용액을 사용한 경우, 900°C에서 합성된 분말은 Mg₂B₂O₅와 Mg₃B₂O₆의 두가지 상이 합성되었으며, 몰비를 2:1로 변화시킨 경우 한종류의 Mg₃B₂O₆상이 생성되었다. 즉, MgB₂상의 화학양론적인 몰 비보다 많은 과잉의 Mg를 첨가함으로써 산화비를 감소시킬 수 있다는 것을 확인 할수 있었다. Mg와 B의 몰비를 1:1로 한 용액을 1000°C에서 가수분해한 경우, 보다 많은 새로운 상들이 합성되었다. 산소를 포함하고 있지 않은 C, B, 그리고 B₁₀C가 생성되는 것을 확인 할수 있었다.
4. Mg와 B의 몰비가 1:2가 되도록 증류수와 에탄올을 용매로 하여 제조한 용액을 900°C에서 분무열분해를 한 경우 평균입자크기(X₅₀)가 300~400nm정도인 MgB₂ 초기분말을 집진하여 750°C Ar/H₂(4%)분위기에서 10시간 후열처리를 행하여 MgO나 B₇O와 같은 불순물을 가진 1.04μm의 MgB₂상을 형성하였으며, 임계온도 38K인 MgB₂ 초전도 분말을 얻을수 있었다.

감사의 글

This research was supported by a grant (R-2006-1-248) from Electric Power Industry Technology Evaluation & Planning (ETEP), Republic of Korea and partly by the 2nd stage of BK21 program.

참 고 문 헌

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Y. Zenitani, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride" Nature,410, 63, 2001.
- [2] J.R. Thomson, M. Paranthaman, D.K. Christen, K.D. Sorge, H.J. Kim, J.G. Ossandon, "High temporal stability of supercurrents in MgB₂ materials" Supercond. Sci. Technol. 14, L16-L19, 2001.
- [3] D.C. Labalestier, M.O. Rikel, L.D. Cooley, A.A. Polyanskii, J.Y. Jiang, S. Patnaik, X.Y. Cai, D.M. Feldmann, A. Gurevich, A.A. Squitieri, M.T. Naous, C.B. Eom, E.E. Hellstrom, "Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB₂" Nature 410, 186-189, 2001.
- [4] H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Kumakura, T. Doi, H. Yamamoto, K. Saitoh, H. Sosiati, S. Hata, "MgB₂ films with very high critical current densities due to strong grain boundary pinning" Appl. Phys. Lett. 85 : 14, 2842-2844, 2004.

- [5] J Jiang, B J Senkowitz, D C Larbalestier and E Hellstrom, "Influence of boron powder purification on the connectivity of bulk MgB₂" Supercond. Sci. Technol. 19, L33 - L36, 2006.
- [6] B. J. Senkowitz, J. E. Giencke, S. Patnaik, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, and D. C. Larbalestier, "Improved Upper Critical Field in Bulk-Form Magnesium Diboride by Mechanical Alloying With Carbon" Appl. Phys. Lett. 86, 202502, 2005.
- [7] S. X. Dou, V. Braccini, S. Soltanian, R. Klie and Y. Zhu, S. Li, X. L. Wang and D. Larbalestier, "Nanoscale-SiC doping for enhancing J_c and H_{c2} in superconducting MgB₂" J. Appl. Phys, Vol. 96, No. 12, 7549-7555, 2004.
- [8] A J Zambano, A R Moodenbaugh and L D Cooley, "Effects of different reactions on composition homogeneity and superconducting properties of Al-doped MgB₂" Supercond. Sci. Technol. 18, 1411 - 1420, 2005.
- [9] Akiyasu Yamamoto, Jun-ichi Shimoyama, Shinya Ueda, Yukari Katsura, Shigeru Horii and Kohji Kishio, "Improved critical current properties observed in MgB₂ bulks synthesized by low-temperature solid-state reaction" Supercond. Sci. Technol. 18, 116 - 121, 2005.
- [10] W Habler¹, B Birajdar, W Gruner, M Herrmann, O Perner, C Rodig, M Schubert, B Holzapfel, O Eibl and L Schultz, "MgB₂ bulk and tapes prepared by mechanical alloying: influence of the boron precursor powder" Supercond. Sci. Technol. 19, 512 - 520, 2006.
- [11] Sebahattin Gurmen, Srecko Stopic, Bernd Friedrich, "Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis" Materials Research Bulletin 41, 1882 - 1890, 2006.
- [12] R.J. Lang, J. Acoust, "Ultrasonic Atomization of Liquids" Soc. Am. 43, 1962.
- [13] K. Froment, J. Fouletier, M. Fouletier, "Carbon activity measurement using a solid state potentiometric cell" J. Appl. Electrochem. 21, 175-180, 1991.



임영진(林永珍)

1986년 9월 2일생, 2005년 경상대학교 입학. 현재 경상대학교 학부 3학년 재학중



강성구(姜晟求)

1982년 11월 12일생, 2007년 경상대학교 공대 세라믹공학과 졸업, 현재 동대학원 세라믹공학과 석사과정.



정준기(鄭俊基)

1969년 11월 29일생, 1995년 경상대학교 무기재료공학과 졸업, 1997년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 2002년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사), 현재 창원대학교 산업기술연구원 연구교수



김찬중(金贊中)

1958년 10월 26일생, 1983년 성균관대학교 금속공학과 졸업, 1986년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학석사), 1990년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박사), 1992-1993년 미국 Notre Dame 대학 전기공학과 Post Doc. 현재 한국원자력연구소 책임연구원



김철진(金哲珍)

1955년 5월 20일생, 1979년 서울대 대학원 무기재료공과 졸업, 1981년 서울대 대학원 무기재료공과 졸업(공학석사), 1991년 Case Western Reserve University 졸업(공학박사), 현재 경상대 세라믹공학과 교수

저 자 소 개



박성찬(朴聖禛)

1970년 4월 12일생, 1996년 경상대학교 무기재료공학과 졸업, 1998년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사), 현재 동대학원 세라믹공학과 박사과정.