

초전도 나노 합성 기술

이상현, 김찬중*
 선문대학교 전자공학부, 원자력연구소*

Fabrication Technology of High Tc Superconductor

Sang Heon LEE, Chan Jung Kim*
 Department of Electronic Engineering Sun Moon University, KAERI*

Abstract - A high Tc superconducting with a nominal composition of YBCO was prepared by the citrate method. The solid precursor produced by the dehydration of the gel at 120°C for 12h is not in the amorphous state as expected but in a crystalline state. X-ray diffraction peaks of nearly the same angular position as the peaks of high Tc phase were observed in the precursor. After pyrolysis at 400°C and calcination at 840°C for 4h, the (001) peak of the high Tc phase was clearly observed. Experimental results suggest that the intermediate phase formed before the formation of the superconducting phase may be the most important factor in determining whether it is easy to form the high Tc phase or not, because the nucleation barriers of the two superconducting phase may be altered by the variation of the crystal structures of those intermediate phase.

학반응과정 도중의 반응을 나타낸 사진이다. 원료인 금속산화물 및 탄산염의 혼합물에 질산을 섞어 용해하여 질산염을 합성한다.(그림1 (a)).

1. 서 론

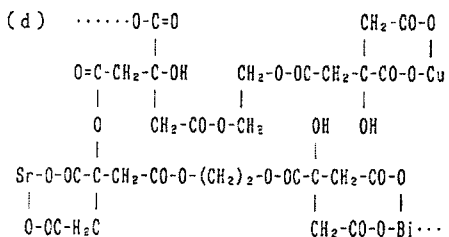
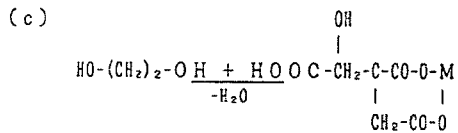
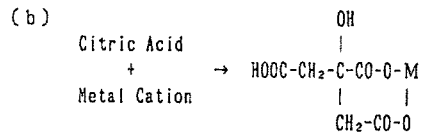
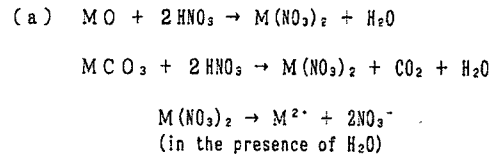
초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발에 사용되어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 재료로서, 인류의 에너지 문제해결에 크게 기여할 재료로 기대되고 있다[1-6]. 더욱이 1980년대 후반에 개발된 고온 초전도재료는 액체질소의 비등점인 77K 이상에서 초전도 현상을 나타내어 초전도 전력기기의 실용화에 대한 기대를 고조시켜 관련 연구를 더욱 활성화시키고 있다. 액체질소의 비등점(77K)보다 높은 온도에서 초전도성을 나타내는 YBaCuO 초전도체(Tc=90K)가 C.W.Chu 에 의해 발견된 이래, 그 보다 높은 온도에서 초전도성을 나타내는 BiPbSrCaCuO (Tc=105K), TlBaCaCuO (Tc=125K)가 발견되는 등 새로운 초전도체 개발 분야에서 놀라운 발전이 이루어졌다. 초전도체는 전기저항이 없는 것 이외에도 자기적으로 중요한 성질을 지니고 있으며, Bulk형 산화물 초전도체는 최근 응용에 대한 가시적인 여러 역학적인 특성을 보이고 있다. 벌크 및 분말합성 기술로는 간편한 분말 야금 합성공정이 널리 사용 되고 있다. 그러나 이러한 방법으로는 균일하고 미세한 분말을 얻기 힘든 단점이 있다. 한편, 화학적 합성방법은 분말 야금법과 비교하여도 균일하고 미세한 분말을 얻을 수 있는 특징은 있으나, 시료의 제작과정이 복잡하며, 원료용액이 고가인 단점이 있다. 본 연구의 목적은 유용한 화학적 합성공정 중에서도 값싸고 설비비등이 저렴하며 시료제작이 용이한 열분해법을 적용하여, 균일하고 미세한 초전도 전구체를 합성하고, 고온 초전도체의 원료로서 활용할 수 있는 가능성을 도출 하고자 한다.

2. 실험 방법

시료는 99.9% 순도의 Y₂O₃, BaCO₃ CuO 분말을 혼합과 하소의 공정을 포함하는 고상 반응법으로 제조하였다. 저울에서 정량 한 분말을 알루미늄 막자 사발에서 균일하게 혼합하였다. 혼합된 분말은 840°C에서 24시간 하소하였다. 분석 화합물을 및 탄산염의 혼합물을 진한 질산염으로 용해하여 질산염으로 한다. 질산염에 Ag를 첨가하여 금속이온을 생성하였다. 이 혼합 용액에 구연산과 에틸렌글리콜을 첨가하여 가열각반을 하였다. 가열각반을 계속하면 용액중의 수분이 증발하고 용액중의 재용해되어 이온상태가 된다. 즉 용질인 구연산염이 용매중에 균일하게 분산된 상태가 된다. 반응을 계속하면 생성된 gel화합물은 스펀지상으로 변화하여 반응이 종료된다. gel화합물을 열분해 하면 회색의 재형태의 전구체가 형성된다. 전구체 분말을 가열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

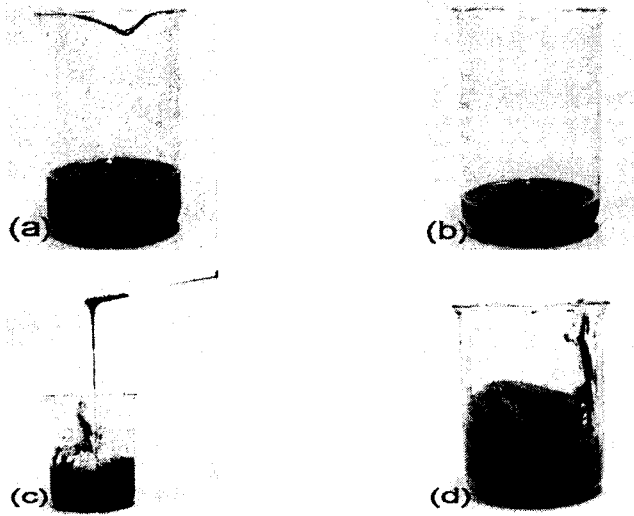
그림 1의 (a)~(d)는 초전도 시료의 열분해법에 의한 시트르산염의 생성 반응식을 나타내며, 그림2의 (a)~(d)에서는 각각의 화



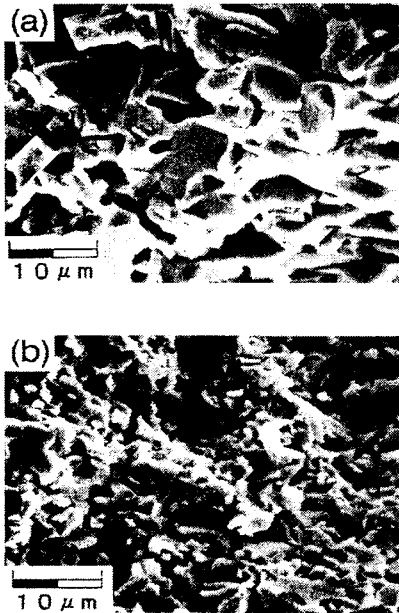
<그림 1> 초전도 합성 공정

각 이온의 용해도의 차이에 따라 침전물이 발생하게 되나, 전 합성 공정상에서 보면 큰 문제는 없다. 혼합용액에 시트르산과 에틸렌글리콜을 첨가하여, 가열 각반을 실험 하면, 그림2(a)와 같은 청색의 투명한 용액으로 된다. 이 반응은 그림 1(b)에서 제시 하는 것과 같이 금속이온 또는 질산염과 시트르산염의 COOH기가 이온 교환 반응을 일으켜, 시트르산염과 질산이 생성 되는것 으로 사려 된다. 가열각반을 하면, 용액중의 수분은 증발 하게 되고, 질산 농도가 높아지게 되며, 침전물은 질산염의 형태를 거쳐, 혼합 용액중에 재 용해되어 이온의 상태로 되며, 결론적으로는 시트르산염이 된다. 용액중의 금속이온은 전부 시트르산염으로 변화하므로 줄이 생성 된다. 즉 용질인 시트르산염이 용매중을 균일하게 분산된 상태로 된다(그림2(b)). 다음으로 시트르산의 잔여 COOH기가 에틸렌글리콜의 OH기와 탈수 중합 반응을 일으킨다(그림2(c)). 또한 줄에 존재하는 H₂O가 증발하여, 액량이 감소하면, NO가 발생하게 되나, 줄 상태로 부터 유기된 질산의 일부가 변화한 것으로 사려 된다. 그림2(d)에서 제시 하는 것과 같이 탈수 중합 반응이 진행 되면, 시트르산과 에틸

렌글리콜이 폴리머상으로 결합한 겔을 생성하며, 상온까지 냉각 시키면 고체가 된다. 이 겔은 재 가열하게 되면 점성이 저하되며, 가느다란 실타래의 물질이 생성 된다(그림2(c)). 탈수 중합 반응이 계속적으로 진행 되면, 겔은 스펀지형태로 팽창하여 반응이 종료 된다(그림2(d)). 겔을 열분해 하게 되면 재 모양의 전구체가 얻어진다. 이 전구체는 목적 조성과 같은 미세한 입자의 집합체이며, 부서지기 쉽고 분쇄가 용이하다. 전구체 분말을 가열처리 하게 되면 고온 초전도 시료가 얻어진다.



〈그림 2〉 초전도 합성 반응 (a) 질산에 용해된 합성물질 (b) homogeneous sol (c) gel 상태 (d) puffed up gel



〈그림 3〉 초전도 시료의 SEM 측정 결과
(a) 분말 야금법으로 제작한 초전도체
(b) 열분해법으로 합성한 초전도체

그림3는 본 연구에서 얻어진 초전도 전구체 분말을 SEM(Scanning Electronic Microscopy)으로 분석한 결과 이다. 그림3(a)에서는 기존의 고상반응법으로 합성한 BiSrCaCuO 초전도의 평균입경이 약 10 μ m 인 것에 비하여, 그림3(b)에 제시 되어 있는 것과 같이 열분해법으로 합성한 초전도시료에서는 결정입자가 미세화 되어, 평균 입자의 크기가 약 3-5 μ m으로 판측 되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학프로세스를 이용하여 경제성 있는 초전도 재료 합성기술로의 적용가능성을 조사하였다. 본 연구에서 추진하고자 하는 유기 금속염법은 기존의 물리적, 화학적 초전도 원료합성 제조기

법의 제반 문제점으로 지적되어 오고 있는 입도의 크기가 미세하며 균질성을 가지는 고 기능성 분말의 합성이 가능한 방법으로서 효율성은 매우 크며, 기존 여러 산업분야로의 그 응용성은 무한하다. 또한 분말 제작의 설비비가 높지 않을 뿐만 아니라 복잡한 제조과정을 획기적으로 줄일 수 있어서 장 선재화가 가능하여 저가의 경쟁력 있는 초전도 선재 제조의 기반기술로서의 적용이 가능하다.

감사의 글

This research was financially supported by a grant from ETEP.

[참 고 문 헌]

- [1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Hukutomi, "Bi-based High Tc Superconductors" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, p.209, 1988.
- [2] J. Yang, D. Shi, X. Wang, A. Liu, and G. Yuan, "Fabrication of YBCO coated conductors using magnetron sputtering", Physica C, Vol. 341, p.2499, 2000.