

유기 금속염법에 의한 고효율 전력전송용 BiSrCaCuO 초전도 전구체 합성

Synthesis of High Functional BiSrCaCuO Superconducting Precursor using Organic Metal Salts for Electrical Power Transmission

이상헌^{1,a}

(Sang Heon Lee^{1,a})

Abstract

High T_c superconducting with a BiSrCaCuO was prepared by the citrate method. The solid precursor produced by the dehydration of the gel at 120 °C for 12 h 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 T_c phase were observed in the precursor.

Key Words : BiSrCaCuO, Precursor, High T_c HTS, Transmission, Organic

1. 서론

고온 초전도체의 발견은 산업전반에 무한한 응용성 때문에, 학문적인 측면뿐만 아니라, 초전도 소자들의 실현을 위해 electronics, computer technology 및 반도체와 초전도 현상을 응용한 hybrid 소자 등 다양한 분야에서 전 세계적으로 연구되고 있다[1-3]. 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. 더욱이 1980년대 후반에 개발된 고온 초전도재료는 액체질소의 비등점인 77 K 이상에서 초전도 현상을 나타내어 초전도 전력기기의 실용화에 대한 기대를 고조시켜 관련 연구를 더욱 활성화시키고 있다. 초전도 선재는 초전도 전력기기 개발의 핵심소재로서 고온 초전도 재료의 개발 초기부터 많은 연구가 수

행되어 열적-기계적 PIT(Powder in tube) 가공법에 의한 Ag/Bi-2223 선재가 개발되어 현재 수km의 장선재가 시판되고 있으며, 이를 이용한 전력기기 개발이 진행 중이다. 전력용 초전도 선재의 원료가 되는 벌크 고온 초전도체의 합성에는 공침법, 유기산염 침전법, 화합물 침전법 등이 이용되고 있다. 그러나, 이들 기존의 방법으로는 원료 용액이 고가이며, 원료 용액의 pH 변화에 따른 조성변동이 발생하여 고온 초전도체와 같은 다 성분계의 합성에는 적합하지 않은 제조기법으로 판명되고 있다. 더욱이, 시료 합성에는 장시간을 요하며, 용매 중에는 여분의 금속이온이 부착되는 관계로, 이를 제거하기 위하여 다량의 세정수를 필요로 하는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 설비비가 저렴하며 전구체의 합성이 상대적으로 용이한 유기 금속염에 의한 초전도체 합성 공정을 제안 하고자 한다.

1. 선문대학교 전자공학부

(충남 아산시 탕정면 갈산리 100)

a. Corresponding Author : shlee@sunmoon.ac.kr

접수일자 : 2005. 8. 10

1차 심사 : 2005. 9. 5

심사완료 : 2005. 9. 8

2. 실험 방법

시료는 99.9 % 순도의 Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO 분말 과 Pb₃O₄ 분말을 소성하여 출발 조성이

$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$ 가 되도록 평량 한 후 질산에 용해하였다.

본 용액에 시트르산 및 에틸렌글리콜을 첨가 하였다. 첨가한 시트르산은 용액 중에 포함되어 있는 금속 이온의 총 원자 가수를 계산하여 필요량을 첨가 하였다. 에틸렌글리콜은 금속 시트르산염이 에틸렌글리콜과 탈수 중합 반응을 일으키므로 polymer상 화합물 생성의 최적 비를 계산하여 필요량을 첨가하였다. 본 원료 용액을 약 90 °C의 hot plate에서 2시간동안 가열 각반 하였다. 반응 종료 후 전기로에서 350 °C에서 2시간동안 가열하여 전구체를 얻었다. 전구체 분말을 press 성형하여 860 °C 로 20시간동안 열처리하면 최종적으로 고온 초전도체가 얻어진다. 합성 된 분말의 입도 분포는 레이저 회절 식 입도 분석 측정 장치를 이용하여 측정 하였다. 본 유기 금속염법에 의하여 합성된 BiSrCaCuO 초전도체의 결정구조를 알고자 Rigaku사의 x-ray diffraction을 사용하였다.

온도에 따른 저항의 변화를 측정하기 위하여 측정부분에 실리콘 다이오드 온도 센서를 설치하여 온도변화와 저항과의 관계를 AC 4단자 법을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 진류 및 전압 단자는 접촉저항을 줄이기 위하여 In을 전극 재료로 사용하였고, 리드 선은 약 0.08 mmφ의 구리선을 사용하였다. 초전도 교류 자화율을 측정장치를 이용하여 상호 유도 법에 의한 교류 복수 자화율을 측정하였으며, 주사 형 전자 현미경(SEM)에 의해 시료 조직을 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 얻어진 초전도 분말의 입도 분포를 회절 식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정 하였다.

그림 1(a)에 제시된 것과 같이 10 μm에 분포 중심을 갖는 입자 분포를 나타내었다. 그림 1(b)는 초전도 전구체 분말을 SEM으로 측정된 결과 이다.

그림에서 sub micron의 입자가 응집되고 있고 2차 응집에 의하여 수μm 크기의 입자가 형성되어 있음을 알 수 있다.

초전도 전구체 분말의 시차 열-열 중량 분석(DTA-TG)을 측정하였다. 이 결과로부터 438 °C 부근에서 Tc 중량 감소가 관측되며 DTA에서도 동시에 급격한 발열peak가 발생한다. 승온 라인도 438 °C 부근에서 열 변화에 따른 peak가 관측 되므로, 이 온도 부근에서 초전도 전구체 분말중의 잔여물이 열분해 되어 급격한 산화반응, 즉 소성반응이 발생하는 것으로 사료 된다.

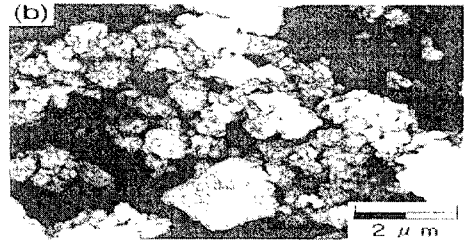
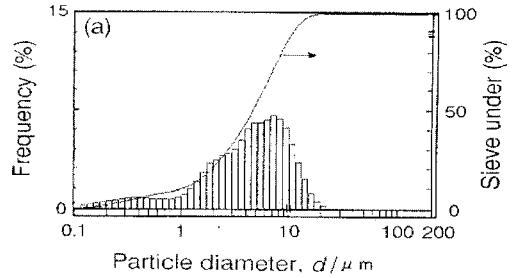


그림 1. 측정 결과. (a) 초전도체의 입도 분포, (b) 초전도 SEM 측정.

Fig. 1. Measurement result. (a) Particle distribution of superconductor and (b) SEM image of superconductor.

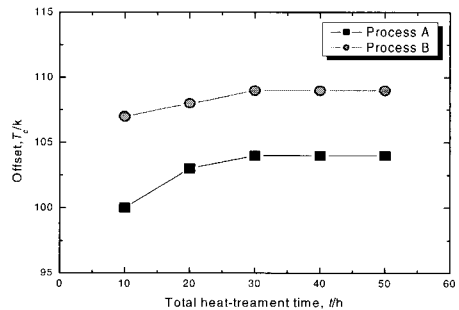


그림 2. Press 공정에 따른 Tc의 변화.

Fig. 2. Tc versus pressing process of superconductor.

BiSrCaCuO 초전도체는 열처리 중간 과정에 press 공정을 첨가하면 초전도 입자가 c축으로 정렬 하는 것으로 알려져 있다. 본 유기금속염 합성에서는 열처리 중간과정에 press 공정을 도입하여 Tc의 변화를 측정 하였다.

실험조건으로는 860 °C에서 중간 press공정 없이 열처리 한 시료(process A)와 860 °C에서 열처리 하면서 중간에 press 공정을 실시한 시료(process B)를 준비 하였다. 그림 2는 가공 프로세스의 차이에 의한 초전도 전이온도 T_c 의 변화를 나타낸다. 그림에서 열처리 시간이 길어질수록 T_c 가 증가하고 있음을 알 수 있다. 열처리 시간으로는 각 초전도 시료에서 각각 10, 20, 30, 40, 50시간을 소성하였다. 그림에서 중간 press로 인하여 초전도 전이 온도 T_c 는 상승하여 특히 중간 press를 실시한 초전도 시료에서는 10시간이라는 짧은 시간의 열처리에서 107 K이상의 높은 T_c 를 나타내며 50시간의 소성에서 109 K의 T_c 를 얻을 수 있었다. 또한 중간 press를 수행하지 않고 860 °C에서 열처리 소성만을 실시한 시료의 T_c 는 103 K를 나타냈다. 본 연구의 유기 금속염법을 적용하면, 860 °C 로 20시간의 비교적 짧은 열처리 시간으로도 100 K 이상의 높은 T_c 의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있어 초전도 합성의 유효한 방법으로 사료 된다.

다음으로 총 20시간 열처리 한 BiSrCaCuO 초전도 시료의 저항의 온도 의존성과 교류 자화율을 측정 한 결과를 그림 3에 나타낸다.

그림 3(a) 및 (b)는 초전도 시료의 저항의 온도의 의존성과 교류 자화율을 측정 한 결과이다. 그림에서 본 실험에서 합성한 초전도 시료는 110 K의 전이온도를 나타내며, 비교적 양호한 특성을 얻을 수 있었다. 교류 자화율 측정 결과에서 110 K 부근에서 예리한 초전도 전이를 나타내며 180 K부근에서 low T_c phase에 기인하는 천이 특성이 관측되지 않는 것으로 보아, 본 초전도 시료는 high T_c phase가 생성되어 있는 것으로 판단할 수 있다.

BiSrCaCuO계 고온초전도체에서는 Bi의 일부를 Pb로 대체하면 high T_c phase의 생성이 촉진됨이 알려져 있다. BiSrCaCuO계 고온초전도체의 high T_c phase는 열처리 과정에서 low T_c phase, CuO, Ca_2PbO_4 등의 결정상과 melt상이 관련한 반응을 거쳐 생성된다. 그러나 본 연구의 유기 금속염 합성 공정 중간에 press공정을 삽입하면, press공정으로 인하여 초전도 시료의 내부에 내부응력이 발생하게 되어 열처리 과정에서 high T_c phase 생성 반응에 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다. 따라서 본 공정에 의하여 초전도 시료 내부로부터 high T_c phase의 생성반응이 촉진되어 전이온도 T_c 의 상승을 유발하며, 초전도 내부의 미세조직의 치밀 화를 동시에 진행시키는 것으로 생각된다.

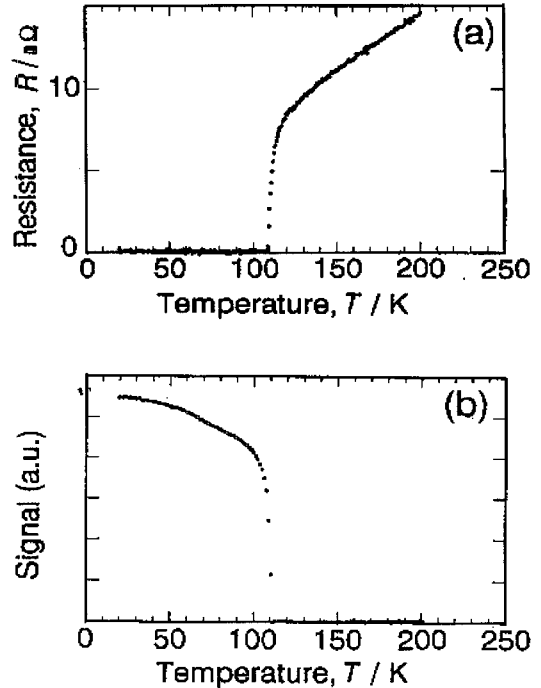


그림 3. 초전도 시료의 저항의 온도 의존성 및 교류 자화율 측정 결과.

Fig. 3. Resistance-Temperature characteristics and temperature dependence of AC magnetic susceptibility of the superconductor.

기존의 분말 야금 법으로 출발 원료분말을 간단히 혼합하고 하소, 분쇄 공정을 거쳐 press성형을 한 후 소성하는 방법을 이용하여 목적조성이 되도록 평량 및 혼합 후, 시트르산염 처리를 거쳐 초전도체를 제작하면 20시간의 비교적 짧은 소성을 통하여 110 K의 T_c 를 손쉽게 얻을 수 있다. 기존의 분말 야금 법에 의해서는 100시간 이상의 소성시간이 필요하였으나 시트르산을 활용하여 초전도체를 합성하면 비교적 짧은 시간의 소성에 의해 높은 T_c 를 얻을 수 있다. 분말 야금법과 비교하여 짧은 소성시간에서 T_c 가 향상되는 이유로는, 이온 level에서 초전도 원료가 합성되므로 초전도 원료 분체가 균일하게 되며 미세하므로, 초전도 입자간의 상호 소결 반응이 촉진 되는 상승효과에 의하여 high T_c phase의 생성이 신속하게 진행되는 것으로 사료 된다.

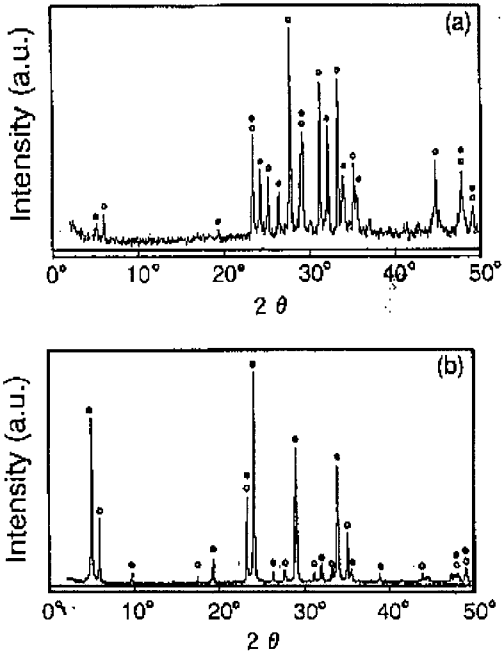


그림 4. BiSrCaCuO 초전도체의 XRD pattern.
 Fig. 4. XRD pattern of BiSrCaCuO. ● and ○ indicate high- T_c and low- T_c phase, respectively (a) sintered at 860 °C, (b) sintered at 860 °C (press).

다음으로 본 연구에서 제작한 BiSrCaCuO 초전도체의 X선 회절 분석 결과를 그림 4에 나타낸다. 그림에서 (001)면의 회절peak의 반가 폭(half-value breadth)을 주목하면, 그림 4(a)와 비교하여, 중간 press를 실시한 (b)시료에서 반가 폭이 좁아지는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 중간 press를 수행한 시료에서 반가 폭이 좁아지는 것으로부터 중간 press를 삽입 함으로서 초전도 시료 내부의 결정의 병진성이 향상되어 단시간에도 T_c 가 상승하는 것으로 사료된다. 중간 press를 실시한 초전도의 격자 상수 값은 $a=b=0.5401$ nm, 및 $c=3.702$ nm이며 이론값에 ($a=b=0.5405$ nm, $c=3.71$ nm)에 거의 근접한 값을 얻을 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 유기 금속염법을 이용하여 경제성 있는 초전도 재료 합성기술로의 적용가능성을 조사하였다. 기존의 분말 야금 법으로 합성된 BiSrCaCuO 초전도 시료에서 105 K 이상의 높은

T_c 를 얻기 위하여는 100시간 이상의 소성 시간을 필요로 한다. 그러나 본 연구의 유기 금속염법을 적용하면, 860 °C로 20시간의 비교적 짧은 열처리 시간으로도 100 K 이상의 높은 T_c 의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있어 초전도 합성의 유효한 방법으로 사려 된다. 본 연구의 유기 금속염법은 기존의 물리적, 화학적 초전도 원료합성 제조기법의 제반 문제점으로 지적되어 오고 있는 고기능성 분말의 합성이 가능한 방법으로서 효율성은 매우 크며, 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

이 논문은 2004년도 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다(KRF-2004-041-D00293).

참고 문헌

- [1] 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.
- [2] G. Celentano, C. Annio, V. Boffa, L. Cioneta, F. Fabbri, Gambardella, V. Galluzzi, and A. Mancini, "Superconducting and structural properties of YBCO thick films grown on biaxially oriented architecture", *Physica C*, Vol. 341, p. 2501, 2000.
- [3] Y. Dimitriev and E. Kashchieva, "Charge-density-wave transport properties", *J. Mater. Sci.*, Vol. 10, No. 2, p. 1419, 1995.
- [4] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto, "A new process with the promise of high J_c in oxide superconductors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, No. 7, p. 1189, 1989.
- [5] S. G. Lee and S. H. Lee, "Dielectric properties of green-printed $(Ba,Sr,Ca)TiO_3$ thick films for microwave phase shifters", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 44, No. 2, p. 393, 2004.
- [6] 박성재, 김용선, 김채욱, "회전실험에서의 다결정 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 초전도체의 Vortex flux의 거동", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 9호, p. 751, 1988.