

Development of the Fabrication Technology of High Tc Superconductor for Electrical Energy Storage

李 尙 憲[†]
(Sang-Heon Lee)

Abstract - In order to realize the commercial application of HTSC materials, it is necessary to develop the fabrication process of high Tc oxide superconductor materials with desired shape and for practical application and high critical current density as well as good mechanical strength which can withstand high lorenz force generated at high magnetic field. Much studies have been concentrated to develop the fabrication technique for high critical current density but still there are a lot of gap which should be overcome for large scale application of HTSC materials at liquid nitrogen temperature. Recently some new fabrication techniques have been developed for YBaCuO bulk superconductor with high mechanical strength and critical current density. In this project, the establishment of fabrication condition and additive effects of second elements were examined so as to improve the related properties to the practical use of YBaCuO superconductor, and we reported the production of the YBaCuO high Tc superconductor by the pyrolysis method.

Key Words : High Tc Superconductor, Magnetic Effect, Pinning Center

1. 서 론

고온 초전도체는 그것이 갖는 산업의 중요성과 더불어 미래의 에너지 관련 산업에서 중요한 위치를 차지하기 때문에 각국이 국가적인 차원에서 집중적으로 개발하고 있다.

초전도 재료는 초전도 송전, 전기저장, 초전도 발전, 핵융합과 같은 전기 에너지 계통의 효율을 높일 수 있는 기술의 핵심적인 소재이며, 이외에도 자기부상열차, 핵자기 단층, 자원자기 분리장치와 자기 베어링, 초전도 전도선 등 기타 산업분야에서도 그 용도가 점차 확대되어 가고 있다. 강 자계를 이용한 초전도 발전, 자기부상열차, 초전도 추진 선박, 핵자기 단층 등 기존의 물질로는 응용이 불가능한 여러 산업분야에서 응용 되고 있다.

한편 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 77K 이상에서 초전도 현상을 나타내어 초전도 전력기기의 실용화에 대한 기대를 고조시켜 관련 연구를 더욱 활성화시키고 있다[1-4].

초전도 선재는 초전도 전력기기 개발의 핵심소재로서 고온 초전도 재료의 개발 초기부터 많은 연구가 수행되어 열

적-기계적 PIT(Powder in tube) 가공법에 의한 Ag/Bi-2223 선재가 개발되어 현재 수km의 장선재가 시판되고 있으며, 이를 이용한 초전도 전력기기 개발이 진행 중이다[5-9].

초전도 선재를 상업화하기 위한 노력들의 성과로 초전도체의 전류 특성은 많이 향상 되었으나, 아직도 산화물 초전도 물질의 고유한 성질, 예를 들면 결정립간의 약 결합과 플럭스 클립과 같은 문제들이 해결 되어야 할 과제로 남아 있다.

현재 실현 가능한 응용 분야가 일부에 제한되어 있으나, 벌크 초전도체를 이용한 에너지 관련 응용이 가까운 미래에 실현될 것으로 예상 된다. 벌크 형 초전도체는 일반적 세라믹 공정으로 제작할 수 있을 뿐 만 아니라, 초전도체에 전류를 연속적으로 흘릴 필요가 없고 특별히 높은 기계적 강도도 요구되지 않는다. 벌크 초전도체는 우수한 통전성 및 낮은 열전도도를 이용하는 전류 인입선, 자석과 초전도체간의 부상을 이용하는 자력 부상응용, 초전도체에 자력을 속박시켜 자석으로 사용하는 초전도 자석 등으로 나누어진다. 본 연구에서는 초전도체의 전기에너지 저장용 벌크의 개발을 목표로 유기 금속염법으로 초전도체를 합성 하였다.

특히 본 연구의 고 기능성 초전도 합성기술을 이용한 초전도 선재의 개발은 특별한 가공 없이 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력 저장장치 등의 개발에 활용될 수 있어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 기술로서 전기에너지 문제해결에 크게 기여할 기반기술로 기대되고 있다. 또한 에너지 대체기술로서의 원가절감과 효율 향상을 가져와 고품질의 전력 에너지제반 기술을 초전도 전력케이블, 변압기, 한류기 등 초전도 전력기기의 기반 핵심기술로 제공할 수 있다.

[†] 교신저자, 正會員 : 선문대학교 전자정보통신공학부 교수
E-mail : shlee@sunmoon.ac.kr

接受日字 : 2006年 8月 2日

最終完了 : 2006年 8月 19日

2. 실험 방법

출발원료로는 순도 99.9%의 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 분말과 순도 99.7%의 Zr 분말을 소성하여 출발조성이 화학 양론적 조성이 되도록 평량 한 후, 질산에 용해하였다. Zr의 첨가량은 3~50wt%가 되도록 첨가하였다. 원료분말을 질산에 용해한 후, 시트르산 수화물 ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 특급시약, 함량 61%) 및 에틸렌글리콜($(CH_2OH)_2$, 특급시약, 순도 99.5%)을 첨가하였다. 시트르산 및 에틸렌글리콜은 출발 원료중에 포함되는 금속이온의 총 원자가수 및 polymer상 화합물의 최적비에 대응하는 필요량을 첨가하였다. 혼합용액을 hot plate위에 놓고 약 90°C의 온도에서 2~3 시간 가열 각반 하였다. 반응이 시작 되면, 용액은 푸른색의 졸 상태로 되며, 반응이 종료 되면, 탈수 되어 옅은 청색의 겔 상태로 되었다. 반응 종료후, 겔 상태의 혼합물을 전기로에서 350°C에서 1.5시간 열분해를 수행하여, 회색의 전구체를 얻을 수 있었다. 이 전구체를 전기로에서 750°C, 8시간 하소하여, 페노유발에서 3 시간 분쇄하는 작업을 2회 되풀이 하여 합성 분말을 얻었다.

합성분말을 폭 5mm, 길이 22mm, 두께 1mm의 펠렛 으로 프레스 성형하여, 열처리를 하였다. 모든 가열처리는 대기중에서 수행하였다. 전기적 특성은 In을 전극재료로 사용하여, 직류 4단자법으로 임계온도 T_c 와 임계전류 I_c 를 측정하였다. 주사형 전자현미경 (SEM)에 의하여, 초전도 시료의 결정조직을 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

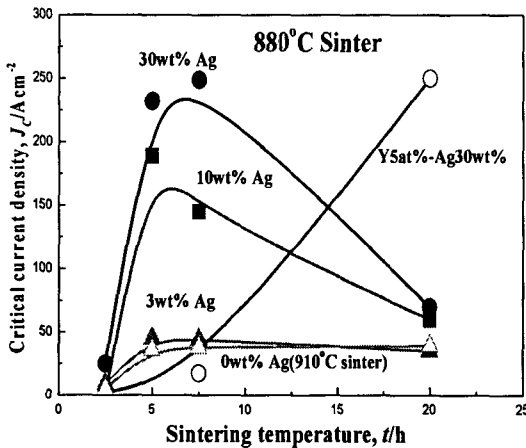


그림 1 Ag 첨가량에 따른 초전도체의 J_c 의 소결시간 의존성
Fig. 1 J_c (77K, 0T) versus sintering time for the 123 specimens with different Ag concentration.

소결온도를 880°C로 고정하고, Ag의 첨가량을 0~30wt%로 변화한 경우, J_c 와 소결온도와의 상관관계를 그림1에 제시한다. 이 결과로부터 10~30wt%의 Ag를 첨가 하게 되면, 4~8시간의 단시간 소결만으로도 J_c 값을 상승 하였으나, 3wt%의 Ag를 첨가한 초전도 시료에서는 J_c 의 상승은 관측되지 않았다. Ag를 첨가한 시료에서는 Ag를 첨가하지 않은

시료의 최적 소결온도 910°C와 비교하여, 소결온도는 880°C로 약 50°C로 저하 되었다. 이 원인으로서는, Ag의 첨가에 의한 123 초전도 시료의 부분 용융 개시온도의 저하에 기인하는 것으로 사려 된다. Tiefel 및 Kozlowski에 의하면, 123 초전도 시료에 Ag를 첨가하게 되면, 초전도체의 부분 용융 개시온도가 저하되는 보고가 발표 되었으나, T_c 에 대한 최적 소결온도의 저하에 관한 연구가 보고 된 레는 적다. 또한 부분용융 개시 온도 및 최적 소결온도의 저하에 관한 메커니즘 또한 밝혀진바 없다.

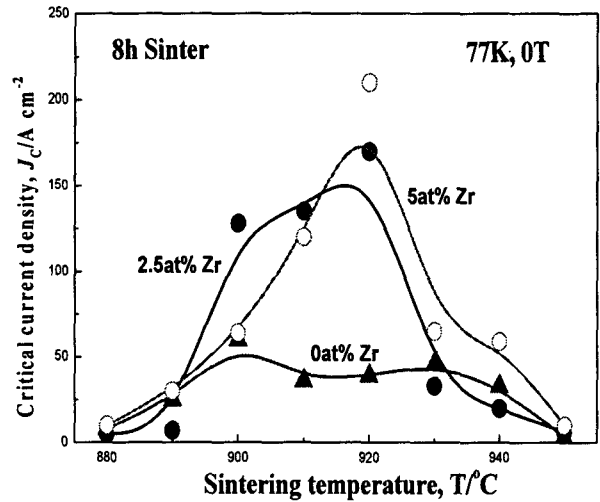


그림 2 Zr 첨가량에 따른 초전도체의 T_c 의 소결온도 의존성.
Fig. 2 T_c versus sintering temperature for the 123 specimens with different Zr concentration.

소결시간을 8시간으로 하고, 초전도 123 phase 조성의 Y에 대하여, 2.5 및 5at%의 Zr을 치환한 초전도 시료의 소결온도와 T_c 와의 관계를 조사하였다. 이 결과를 그림2에 나타낸다. 소결온도가 910°C에서 T_c 의 피크 값이 관측 되었다. 그림2에 관측된 결과와 같이 920°C의 소결온도에서 J_c 의 피크값이 관측 되며, Ag를 첨가한 시료의 결과와 같이 Ag를 첨가 하지 않은 시료와 비교하여, 수배의 J_c 값이 관측 되었으나, 최적 소결온도의 저하는 관측되지 않았다. Zr의 치환량이 10at%의 초전도 시료를 제작한 결과, 일정하지 않은 초전도 특성이 발생하여, Zr의 첨가량을 5at%까지로 하였다. 이 결과, 소결온도가 910°C에서 T_c 의 피크 값이 관측 되었다. SEM 관측의 결과, Zr을 1 at% 치환한 경우, 결정 입자는 123 초전도 시료와 비교하여, 약간 미세하게 되어 있으며, 치환량이 2.5 at%, 5at%로 증가함에 따라, 결정입자는 더욱 미세하게 되었다.

그림3에는 YBaCuO 초전도 시료의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 제시하였다. 그림3 (a)~(b)에는 920°C의 소결온도에서 8시간 소결한 Zr 치환 초전도시료의 SEM 사진을 나타낸다. 이 결과로부터, 123 초전도시료와 비교하여, 2.5at% Zr 치환시료(그림3(a)), 5at% Zr 치환시료 (그림3(b)) 모두 초전도 결정조직이 미세하게 형성 되어 있음을 알 수 있다. 특히, 5at%의 Zr을 치환한 초전도 시료에서는 결정입자가 3~5 μm 이의 크기로 구성 되어 있으며, 결정 조직이 현저하게 미세화 되고 균일하게 조직 되었다. 이러한 결과는

열분해 합성 과정에서 전구체 분말의 2차 응집이 어느 정도 방지된 것으로 생각 된다.

초전도 시료에서는 결정입자가 미세화 되어, 평균 입자의 크기가 약 3~5 μm 으로 관측 되었다. Zr 입자의 응집과 관련하여, 장시간의 소결시간 또한 J_c 의 감소와도 밀접하게 관계 있는 것으로 사려 된다.

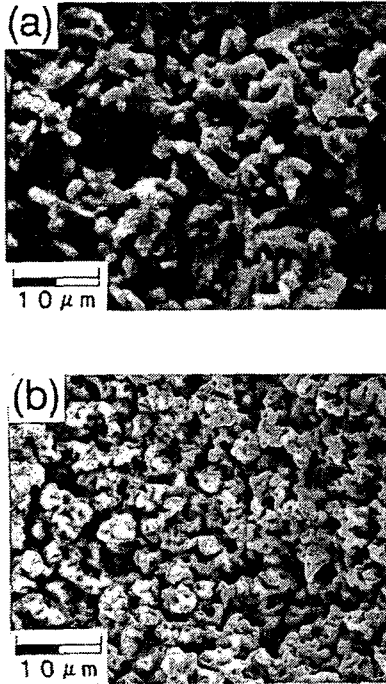


그림 3 920 $^{\circ}\text{C}$, 8시간 소결한 초전도 시료의 SEM 관측 사진(a)2.5at% Zr 치환한 초전도체 (b) 5.5at% Zr 치환한 초전도체.

Fig. 3 SEM photos for the specimens. (a) 123 specimen with 2.5at% substitution. (b) 123 specimen with 5.5at% substitution.

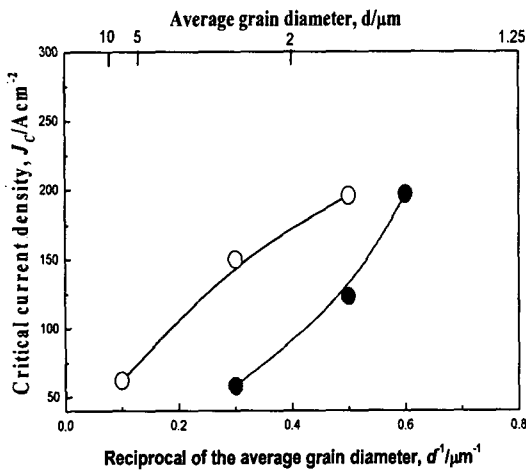


그림 4 초전도 입자 및 Zr의 평균 입자의 크기와 J_c 상관 관계.
Fig. 4 J_c versus reciprocal of the 123 and Zr average grain diameter.

그림4에는 10wt%의 Zr을 첨가한 초전도 시료에서 관측된 123 phase 및 Zr 입자의 평균크기의 역수를 산정하여 J_c 와의 상관관계를 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이, J_c 와 초전도입자 및 Zr 입자의 크기의 역수와의 관계에는, linear 관계가 성립되며, 평균입자의 크기가 증가함에 따라, J_c 가 감소하고 있는 것으로 관측 되었다. 소결시간의 증가함에 따른 J_c 값의 감소는 123 phase의 평균입자의 크기가 성장하며, Zr 입자의 서로 응집함에 따른 123 phase 및 Zr 입자의 평균입자의 크기의 증가에 기인하는 것으로 생각 된다. 따라서 Zr입자의 크기가 더욱 미세하게 되면, J_c 값의 증가하는 것으로 예상할 수 있다.

4. 결 론

시트르산 열분해법에 의하여 YBaCuO계 초전도체를 합성하였다. 균일한 원소 첨가가 가능하리라 사려 되는 본 합성법에 의거 하여, 123 초전도 시료에 Ag를 첨가하면, 최적 소결온도는 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 정도 명료하게 감소 하였으며, 단시간의 소결만으로도, Ag를 첨가 하지 않은 시료와 비교하여 약 수배에 해당 하는 J_c 가 얻어졌다. 30wt% Ag를 첨가한 123 시료에 미량의 Y를 첨가하게 되면, 초전도 123 phase의 결정속도가 둔화되며, 장시간의 소결로 J_c 가 향상 되는 것으로 사려 된다. 또한 123 시료의 Y에 대하여, Zr을 치환한 시료에서는 결정조직이 명료하게 미세하고 균일하게 분포하며, 초전도체가 치밀하게 구성 되었다. 30wt% Ag를 첨가한 시료의 Y에 대하여, 5 at% Zr을 치환하게 되면, Ag 첨가 및 Zr 치환을 단독으로 시행한 초전도 시료와 비교하여도 J_c 값은 상승 되었으며, 소결온도의 증가에 대하여 J_c 는 완만하게 감소하는 경향이 있다.

이상의 결과로부터 초전도 123 시료에 Ag 첨가 및 Zr 치환에 의하여, 결정 입자가 미세하고 균일화 되어 결정조직이 치밀하게 구성 되었다. Ag를 첨가한 시료에서는, Ag의 미세한 분산에 의하여, J_c 값이 개선되는 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [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, Gambradella, 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] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Trong, P. H. Hor, R. L. Gao, I. J. Huang, Y. Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 91K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O System" Phys. Rev. Lett., Vol. 58, No. 9, p.908, 1989.
- [6] A Goyal, D.P.Norton, J.D.Budai, M.Paranthaman, E.D.Spect, D.M.Kroeger, D.K.Christen, F.A.List, D.F.Lee, P.M.Martin, C.E.Kelabunde, E.Hatfield and V.K.Sikka, "High Critical Current Density Superconducting Tapes by Epitaxial Deposition of YBCO Thick Films on Biaxially Textured Metals", Appl. Phys. Letts, Vol. 69, p.1795, 1996.
- [7] Quing He, D.K.Christen, J.D.Budai, E.D.Spect, D.F.Lee, A Goyal, D.P.Norton, M.Paranthaman, F.A.List, and D.M.Kroeger, P.M.Martin, " Deposition of Biaxially-oriented Metal and Oxide Buffer-Layer Films on Textured Ni Tapes : New Substrate for High-current, High-temperature Superconductors", Physica C, Vol. 275, pp.155-161, 1997.
- [8] M.Paranthaman, A Goyal, F.A.List, E.D.Spect, D.F.Lee, P.M.Martin, Quing He, D.K.Christen, D.P.Norton, J.D.Budai, and D.M.Kroeger,"Growth of Biaxially Textured Buffer-Layer on Rolled Ni Substrates by Electron Beam Evaporation", Physica C, Vol. 275, pp.266-272, 1997.
- [9] E.D.Spect, A Goyal, D.F.Lee, F.A.List, D.M.Kroeger, M.Paranthaman, R.K.Williams and D.K.Christen, "Cube textured Nickel substrate for high temperature superconductor", Supercon. Sci. Technol., Vol. 11, pp.945-949, 1998.

저 자 소 개



이 상 헌 (李尙憲)

1989년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학사. 1991년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학석사. 1994년 일본 TOKAI University 전자공학과 공학박사. 1994년~1997년 동경전기대학 초전도물성연구센터 연구교수. 1995년~1997년 일본 ISTE(초전도공학연구소) 책임연구원. 1997년~현재 선문대학교 전자공학부 교수.