

알코올계 현탁액에 따른 YBCO 초전도체의 전기영동전착 효과

Effectiveness of various alcohol-based suspension for electrophoretic deposition of YBCO superconductor powder

Soh Deawha*, Li Yingmei*, Cho Yongjoon*, Jeon Yongwoo**, Korobova N.***

Abstract

High-temperature superconductor films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ were fabricated by electrophoretic deposition (EPD) from alcohol-based suspension. Maximum stability is observed for the suspension containing iso-alcohol as the dispersion medium. However, for the formation of a dense and adherent coating of YBCO on a silver substrate by EPD, the best results were obtained in mix PrOH and BuOH suspension. The superconducting critical current density (J_c) was $1200 A/cm^2$ for a films deposited in 30% iso-PrOH and 70 % iso-BuOH suspension.

Key Words: electrophoretic deposition, superconductor, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films

1. 서론

콜로이드 상태나 또는 미세한 크기의 입자(0.2~40 μm)를 갖는 현탁액에 전극을 설치하고 전압을 인가하면 분산매체 중의 전하를 띤 입자들이 어떤 방향으로 이동하게 된다. 이런 현상을 이용하여 전극형태의 바탕에 금속, 세라믹스, 유기물 재료 등의 전착막을 제작하는 방법을 전기영동전착법이라고 한다. 이러한 전기영동전착법으로 아세톤 용매를 사용하여 YBCO 초전도체 후막을 제작하는 연구가 수행되고 있으며, 비교적 좋은 결과들이 얻어지고 있다^[1]. 하지만 아세톤과 같은 용액은 그 휘발성이 강하여 전착 후 열처리 수행 전의 건조과정에서 막의 표면에 미세한 크랙을 발생시키는 원인을 제공하므로, 이에 대한 대응연구가 필요하게 되었다.

본 연구는 전기영동법을 사용하여 YBCO초전도체 후막을 용이하게 제작하고, 아세톤과 같은 휘발성이 강한 현탁액에서 전착시킨 경우보다 크랙 발생을 감소시킬 수 있는 용매를 모색하기 위하여 아세톤 이외의 알코올 계열의 용매를 사용하여 전기영동전착법으로 Ag 모재 위에 YBCO분말을 전착하여 후막을 제작하였다. 알코올성 용매로써 에탄올, 이소부탄올, 이소프로판올을 사용하였으며, 각각의 용매에서 전착 특성과 얻어낸 시편의 특성을 조사, 분석하였다.

2. 전기영동법의 전착이론

전기영동현상은 용매속에 분산된 하전입자나 이온 입자의 표면에 발생하는 전기이중층^[2]에 의해 일어나는 현상으로써 미립자의 용액계면에 전기이중층이 발생할 경우, 입자 표면이 양 혹은 음으로 하전되고, 전기장을 인가하면 입자들이 표면의 전하와 반대의 극성을 띤 전극을 향해 이동하여 전착된다. 이러한 이유로 용매의 특성은 전기영동전착에 영향을 주는 중요한 파라미터로 작용한다.

분산 용매에서 전하를 띤 입자는 그림 1에서와 같이 외부로의 Helmholtz층의 용액은 적어도 입자에

* Combustion Problems Institute, Kazakstan

E-mail : mansurov@lorton.com

** Sungduck College, Korea.

E-mail:jyw@lion.sd-c.ac.kr

*** Myongji University, Korea,

E-mail : dwsoh@wh.mju.ac.kr

고정되고, 그 외부의 Gouy-Chapmann층은 어디론가 유동하려고 하는 계면을 생성시킨다. 입자와 비교적 먼 곳의 전위를 기본 전위로 하면 그 유동계면에 발생하는 전위를 ξ 전위로 나타낸다. 이 분산 용매에 가해지는 전기장을 구동력으로 하여 입자는 영동속도 u 로 이동하게 되는데 u 는 전기장의 크기 E , 분산 용매의 점도 η , 유전율 ϵ , 하전체의 특성에 의존하여 결정되고, 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다^[3].

$$u = \epsilon E \xi / 6\pi\eta \quad (1)$$

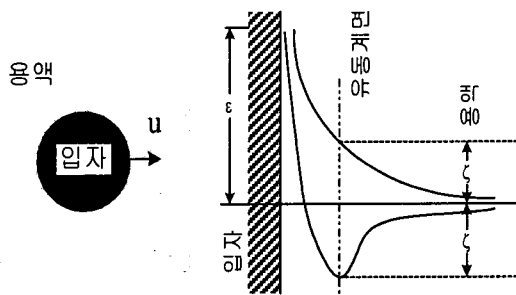


그림 1. 입자의 전기영동과 ξ 전위
Fig. 1. Electrophoresis of particles and zeta potential

이때 전착에 필요한 전압을 인가하면 전극간의 전위는 물질 이동에 필요한 전위 구배를 유지하게 된다(그림 2). 저항은 전해질의 양 등으로 제어하지만 이것이 불충분하면 전착이 이루어지지 않으며, 전해질이 과량으로 존재하게 되면 전위 구배가 평탄하게 되어 전기영동이 일어나지 않는다.

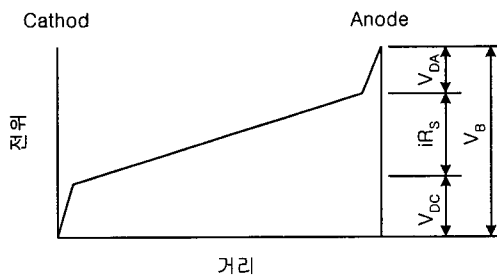


그림 2. 전기영동전착에서 이상적인 전위 구배
Fig. 2. Ideal potential gradient on electrophoretic deposition V_{DC} , V_{DA} : deposition potential of cathode and anode, V_B : applied voltage, R_s : resistance of solution, i : current

3. 실험방법

본 연구에서는 알코올계 현탁용매로써 에탄올, 이소부탄올, 이소프로판올을 사용하였고, 전착용 분말은 입자의 크기가 2~6 μm 사이에서 주된 분포를 갖는 YBCO 초전도 분말을 사용하였다. 현탁액은 입자 0.25 g을 25 ml의 알코올 용매에 분산시켜 제작하였다. YBCO 초전도체 분말의 충분한 분산을 위하여 초음파 진동(ultrasonication)으로 30분 간 현탁시켰으며, 충분히 현탁시킨 초전도체 분산 용액을 전기영동법으로 Ag(ϕ 0.8 mm) 전에 전착시켰다^[4].

용액의 물리적 특성에 따라 초음파 분산을 시키는 동안 초음파에 의한 진동에 의해 주위 매질(증류수)의 온도 상승으로 인한 용액의 빠른 휘발을 억제하기 위하여 주위의 온도를 측정하고 냉각용 얼음을 사용하여 일정한 온도를 유지시켰으며, 전착전압과 전착시간을 조정하여 약 30~40 μm 두께의 막을 형성시켰다. 전착을 통하여 형성된 후막은 약 24시간 자연 건조시킨 후 910°C에서 8시간 열처리과정을 수행하였다. 열처리 과정후 완성된 시편의 표면을 SEM으로 관찰하고 4-단자법으로 액체 질소(약 77 K)에서 시편의 전류밀도를 측정하였다.

4. 결과 및 검토

알코올계 용매에서의 전착 상태를 분석하기 위하여 다음 표 1과 같이 각 용매의 증발속도, 전기전도율, 점도, 비유전율 등을 참고자료로 활용하였다.

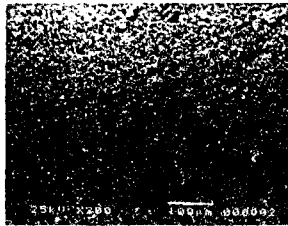
표 1. 현탁용매의 물리적 특징^[5]
Table 1. Physical properties of dispersion solution^[5]

특성 용매	증발속도 nBuAc=1	전기전도율 S/cm, 25°C	점도 cP	비유전율
에탄올	1.610	1.35×10^{-9}	1.078	24.3
이소 프로판올	1.440	3.5×10^{-6}	1.177	12.8
이소 부탄올	0.620	8×10^{-8}	3.75	17.7

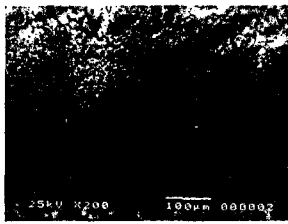
a. 에탄올 용매

단위 길이에 대한 전착 전압을 100 V/cm로 하여 1.5 min 동안 전착시킨 결과 약 10 μm 정도의 막을 얻을 수 있었다. 그림 3(a)의 SEM 사진과 같이 입자의 크기에 비해 상대적으로 매우 얇은 막이므로

표면의 미소한 크랙일지라도 전착막의 전류 밀도에 큰 영향을 미치게 된다. 때문에 전류밀도는 거의 0에 가까웠다. 200 V/cm에서 3 min 동안 전착시킨 경우의 시편은 약 25 μm 두께의 막을 얻었다. 하지만 그림 3(b)와 같이 표면이 고르지 못하고 많은 크랙이 발생되었다. 또한 표 1에 나타난 바와 같이 에탄올의 전기전도율은 매우 작으므로 전착전압과 전착시간을 증가시켜도 원활한 전착이 이루어지지 않았다.



(a)



(b)

그림 3. 에탄올 용액에서 전착된 YBCO 초전도체 막의 표면 SEM사진

Fig.3. Surface SEM photograph of YBCO superconductor wire deposited in acetone solution. (a) 100 V/cm, 1.5 min. (b) 200 V/cm, 3 min.



그림 4. 이소프로판올 용액에서 전착된 YBCO 초전도체 막의 표면 SEM사진

Fig.4. Surface SEM photograph of YBCO superconductor wire deposited in iso-PROH solution. (100 V/cm, 30 s)

b. 이소프로판올 용매

이소프로판올 용매에서 YBCO 분말의 영동전착은 원활하게 이루어졌다.

단위 길이당 전착전압 100 V/cm에서 30초 동안 전착을 수행할 경우에도 약 30 μm 의 막을 쉽게 얻을 수 있었다. 그러나, 그림 4와 같이 전착 표면이 고르지 못하고 거칠었으며, 열처리를 한 후 많은 크랙들이 발생하였다. 또한 막의 두께에 관계없이 표면 크랙은 항상 존재했으며 두께가 두꺼워짐에 따라 더욱 많은 크랙이 발생하였다.

c. 이소부탄올 용매

표 1에서 용매의 점성도 값으로부터 이소부탄올 용매에서의 전착은 매우 높은 전압을 필요로 할 것이라는 것을 예측할 수 있다. 전착전압 300 V/cm에서 2 min 동안 전착한 선재의 표면은 그림 5와 같다. 표면은 비교적 고른 분포를 나타내고, 크랙 또한 적었으며 두께는 약 25 μm 이다. 100 V/cm에서 1 min 동안 전착했을 경우에는 외형상 선재에 YBCO가 전착된 것처럼 보이지만 열처리를 수행한 후를 관찰하였을 경우 거의 전착이 되지 않았음을 확인할 수 있었다. 이는 부탄올 용매의 점성이 다른 용매에 비해 매우 크기 때문에 전기영동작용에 의한 것이라기보다 대부분 용매의 점성에 의하여 선재에 얇은 막을 형성한 것으로 볼 수 있다.



그림 5. 이소부탄올 용액에서 전착된 YBCO 초전도체 막의 표면 SEM사진

Fig.4. Surface SEM photograph of YBCO superconductor wire deposited in iso-BuOH solution. (300 V/cm, 2 min.)

d. 이소프로판올과 이소부탄올의 혼합 용액

지금까지의 결과로부터 전착을 위하여 단독용매를 사용하는 것보다 혼합용액의 특성을 살리기 위하여 이소프로판올과 이소부탄올 혼합 용액으로 YBCO 후막을 전착시켰다. 전착 전압 200 V/cm, 1 min의 전착 조건하에서 제작한 시편의 두께는 그림 6과 같

이 용액의 혼합조건(이소프로판올 함량의 증가)에 따라 변화함을 확인하였다. 실험을 위해서 제작된 시편의 전류 밀도 값은 70%의 이소프로판올과 30%의 이소부탄올을 혼합한 용액에서 가장 큰 값(1,200 A/cm²)을 얻을 수 있었다. 그러나 기존에 본 연구실에서 발표한 연구 결과에는 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다^[4].

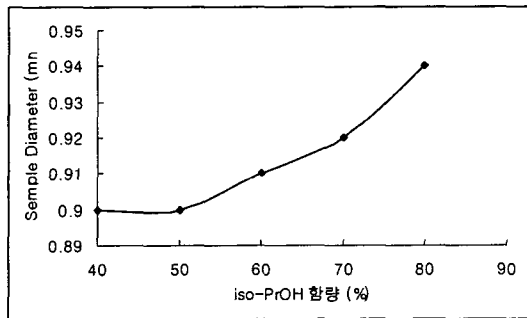


그림 6. 이소프로판올 함량에 따른 전착 후막의 두께 변화

Fig.6. The relation of deposited thick films and iso-PrOH contents.

5. 결론

알코올 용매에서 YBCO 초전도체 분말을 전기영동법으로 전착시킬 때 각 용매의 물리적 특성에 따라서 전착조건이 동일하지 않으며, 전착된 막의 특성도 다르게 나타났다. 에탄올 용매에서는 전기전도율이 낮은 이유로 인가전압에 관계없이 전착이 매우 어려웠으며, 이소프로판올 용매를 사용한 경우에는 전착막의 표면 불균일 현상으로 크랙 발생이 심하게 나타났다. 또한 점도가 비교적 큰 이소부탄올 용매를 사용한 경우에는 점도의 지배적인 영향으로 유사한 전착조건에서 전착막의 형성이 충분치 못하며 높은 전착전압이 요구되었다.

따라서 각각의 용매가 지니고 있는 고유의 특징으로부터 상승효과를 얻기 위하여 혼합용매를 현탁액으로 구성하여 전착특성을 조사하였다. 그 결과, 이소부탄올과 이소프로판올을 혼합한 용매에서는 이소프로판올 함량의 증가에 따라 전착 후막의 두께도 증가하였으며, 이소프로판올과 이소부탄올의 혼합비가 7 : 3의 현탁용액에서 비교적 균일한 표면의 양호한 전착막을 얻었으며, 이 경우 현탁용매에 따라 제작된 시편들 중에서 가장 큰 전류밀도 값인 1,200 A/cm²의 J_c가 측정되었다.

감사의글

본 연구는 KISTEP에서 시행한 국제공동연구사업(I-00-042)과 외국인과학자유치사업(00려유03-19-001)의 지원으로 수행되었음을 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J.C. Park, "A Study on the Crack Phenomenon and Critical Current Density Improvement of Superconductor Wire by EPD Method", 명지대학교 박사학위 논문 (1999)
- [2] T. Osaka, N. Oyama, T. Ohsaka, "電気化学測定法", 自由アカデミ, (1998)
- [3] N. Koura, T. Tsukamoto, et, "Preparation of Functional Material Films by Electrophoretic Deposition Method", Vol.46, No.6, (1995)
- [4] Soh D.W., Park J.C., Li Y.M., Chu S.N., "Preparation of YBCO Superconducting Wire by Electrophoretic Thick Film Deposition", J. KIEEME, Vol.12, No.10, pp.937-944, 1999.
- [5] J.H. Noggle, "Physical Chemistry", 2nd ed, (1989)