

## 화학공정을 이용한 초전도 나노 분말 합성

이상현\*, 김찬중, 장건익

선문대학교 전자공학부\*, 원자력연구소, 충북대학교 신소재공학과

## Fabrication of High T<sub>c</sub> Superconducting Nano Powder Using Chemical Process

Sang-Heon Lee\*, Chan-Jung Kim, Kun-Ik Jang

Dept. of Electronic Eng. Sun Moon University

In order to realize the commercial application of HTSC materials, it is necessary to develop the fabrication process of high T<sub>c</sub> 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 T<sub>c</sub> superconductor by the pyrolysis method.

**Key Words :** HTSC, Superconductor, Chemical process

### 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. 더욱이 1980년대 후반에 개발된 고온 초전도재료는 액체 질소의 비등점인 77K 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 수행되어 열적-기계적 PIT(Powder in tube) 가공법에 의한 Ag/Bi-2223 선재가 개발되어 현재 수km의 장선재가 시판되고 있으며, 이를 이용한 초전도 전력기기 개발이 진행중이다[1-4]. 전력용 초전도 선재의 원료가 되는 벌크 고온 초전도체의 합성에는 공침법, 유기산염 침전법, 화학물 침전법 등이 이용되고 있다. 그러나 이들 기존의 방법으로는 원료 용액이 고가이며, 원료 용액의 pH 변화에 따른 조성변동이 발생하여 고온 초전도체와 같은 다성분계의 합성에는 적합하지 않은 제조방법으로 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 제반 문제점들을 극복하기 위하여 설비비가 저렴하며 다성분계 화학물의 합성이 상대적으로 용이한 열분해법에 의한 초전도체의 합성 공정을 제안 하고자 한다. 본 방법은 금속이온을 유기산과 유기 용매중에 분산시켜, 가열함으로써 화학반응

을 촉진한다. 또한 용매의 일부가 증발한 gel상의 물질을 열분해하여 초전도체를 얻는 방법이다. 또한 열분해법을 BaCeO<sub>3</sub>의 합성에 적용하고, 초전도 특성을 설명하고자한다.

### 2. 실험

출발원료로는 순도 99.9%의 BaCO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>분말을 소성하여 출발조성이 화학양론적 조성이 되도록 평량한후, 질산에 용해 하였다. 원료분말을 질산에 용해한 후, 시트르산수화물 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, 특급시약, 함량 61%) 및 에틸렌글리콜((CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, 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℃의 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℃에서 1.5시간 열분해를 수행하여, 회색의 전구체를 얻을 수 있었다. 이 전구체를 전기로에서 750℃, 8시간 하소하여, 메노유발에서 3시간 분쇄하는 작업을 2회 되풀이 하여 합성 분말을 얻었다.

합성분말을 폭 5mm, 길이 22mm, 두께 1mm의 펠렛으로 프레스 성형하여, 열처리를 하였다. 모든 가열처리는 대기중에서 수행하였다. 전구체 분말을 열 시차분석-열중량분석 (DTA-TG) 장치를 이용하여 열분석을 수행하였다.

입도 분포는 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 이용하여, 분말을 이소프로필렌 알코올에 분산시켜 측정하였다. 전기적 특성은 In을 전극재료로 사용하여, 직류 4단자 법으로 측정하였다. 주사형 전자현미경 (SEM)에 의하여, 초전도 시료의 결정조직을 관찰 하였으며, Electron probe micro analyzer (EPMA)에 의하여, 초전도 시료 내부의 원소 분포형태를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 열분해법에 의한 시트르산염의 합성공정을 나타내며, 그림2의 (a)~(d)에서는 각각의 화학반응과정 도중의 반응을 나타낸 사진이다. 원료인 금속산화물 및 탄산염의 혼합물에 질산을 섞어 용해하여 질산염을 합성한다. 이 질산염에 탈이온수를 부과하면 금속이온이 형성된다. 각 이온의 용해도의 차이에 따라 침전물이 발생하게 되나, 전 process상에서 보면 큰 문제는 없다. 혼합용액에 시트르산과 에틸렌글리콜을 첨가하여, 가열 각반을 실험 하면, blue의 투명한 용액으로 된다. 이 반응은 제시하는 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, 혼합용액중에 재 용해되어 이온의 상태로 되며, 결론적으로는 시트르산염이 된다. 용액중의 금속이온은 전부 시트르산염으로 변화하므로 줄이 생성 된다. 즉 용질인 시트르산염이 용매중을 균일하게 분산된 상태로 된다. 다음으로 시트르산의 잔여 COOH기가 에틸렌 글리콜의 OH기와 탈수 중합 반응을 일으킨다(그림2(c)). 또한 줄에 존재하는 H<sub>2</sub>O가 증발하여, 액량이 감소하면, NO가 발생하게 되나, 줄 상태에서부터 유 기된 질산의 일부가 변화한 것으로 사려 된다.

탈수 중합 반응이 진행 되면, 시트르산과 에틸렌글리콜이 polymer상으로 결합한 겔을 생성하며, 상온까지 냉각 시키면 고체로 된다. 이 겔은 재 가열하게 되면 점성이 저하 되며, fiber상으로 가느다란 실험태의 물질이 생성 된다. 탈수 중합 반응이 계속적으로 진행 되면, 겔은 스펀 지형태로 팽창하여 반응이 종료 된다.. 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 초전도 전구체 시료가 얻어진다.

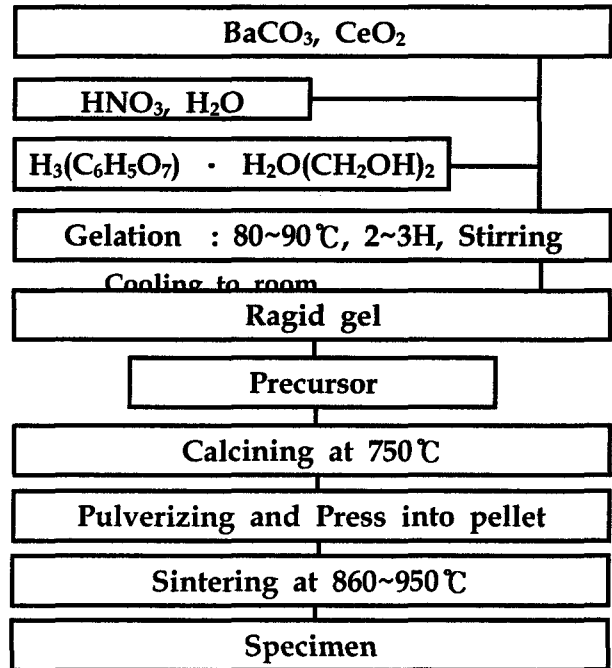


Fig. 1. Flow chart of fabrication of superconducting powder..

### 4. 결론

시트르산 열분해법에 의하여 BaCeO<sub>3</sub> 나노분말을 합성하였다. 균일한 원소 첨가가 가능하리라 사려 되는 본 합성법에 의거 하여, 본 합성법에 의하면 최적 소결온도는 약 50°C정도 명료하게 감소 하였으며, 단시간의 소결만으로도, 입자의크기가 균일한 분말을 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

This research was financially supported by a grant from ETEP.

### 참고 문헌

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", Z. Phys. B64, p. 189, 1986.
- [2] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Hukutomi, "Bi- based High T<sub>c</sub> Superconductors" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, No. 2, p.209, 1988.
- [3] P. N. Peter, R. C. Sick, E. W. Urbon, C. Y. Huang, M. K. Wu, "Observation of enhanced properties in samples of silver oxide doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>", Appl. Phys. Lett., 52, 24, 2066, 1988.