

## 열분해법에 의한 초전도체 합성

### Fabrication of High T<sub>c</sub> Superconductor using Thermal Pyrolysis Method

이상헌<sup>1,a</sup>  
(Sang Heon Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

BiSrCaCuO(2223) superconductor was fabricated by the thermal pyrolysis method. The superconducting 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. In this paper, the establishment of fabrication condition was examined so as to improve the related properties to the practical use of BiSrCaCuO superconductor, and we reported the production of the BiSrCaCuO by the pyrolysis method.

**Key Words** : BiSrCaCuO superconductor, Thermal pyrolysis, Sol, Gel

#### 1. 서론

초전도체를 상업적 용도에 활용하기 위해서는 초전도체 전이온도의 상승 이외에 임계전류 밀도와 기계적 성질 등의 제반 물성을 향상 시켜야 한다. 초전도 상태에서 가능한 많은 전류를 흘릴 수 있어야 하고 고자장하에서도 초전도성을 유지할 수 있어야 한다. 이와 같은 특성을 갖는 초전도체는 그 활용용도에 따라 제조되는 형태가 결정 되는데, 예를 들면, 초전도체를 전자기 장치로 응용할 경우에는 얇은 박막형태로 전기저장, 송신선, 초전도 자석등에 응용할 경우에는 가느다란 선재 형태로 가공 되어야 한다[1-5]. 따라서 고온 초전도에 대한 연구는 초전도 재료의 특성을 향상시키기 위한 분야와 우수한 특성의 초전도체를 적당한 형태로 만드는 가공기술 분야에 집중 되어 왔다. 초전도 재료는 선재의 형태로 가공하면 송전선이나 변압기, 발전기 그리고 전력저장장치 등의 개발

에 사용되어 전력계통의 효율을 극대화시킬 수 있는 재료로서, 인류의 에너지 문제해결에 크게 기여할 재료로 기대되고 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 있다. 이와 같은 초전도 선재의 분말원료가 되는 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 합성과정 중에서도 값싸고 설비비등이 저렴하며 시료제작이 용이한 열분해법을 적용하여, 균질하고 미세한 초전도 전구체를 합성하고, 고온 초전도체의 원료로서 활용할 수 있는 가능성을 도출 하고자 한다. 본 연구에서는 이러한 제반 문제점들을 극복하기 위하여 설비가 저렴하며 나성분계 화합물의 합성이 상대적으로 용이한 열분해법에 의한 초전도체의 합성 공정을 제안 하고자 한다.

1. 선문대학교 전자정보통신공학부  
(충남 아산시 탕정면 갈산리 100)  
a. Corresponding Author : shlee@sunmoon.ac.kr  
접수일자 : 2006. 5. 29  
1차 심사 : 2006. 6. 8  
2차 심사 : 2006. 6. 16  
3차 심사 : 2006. 7. 13  
심사완료 : 2006. 7. 18

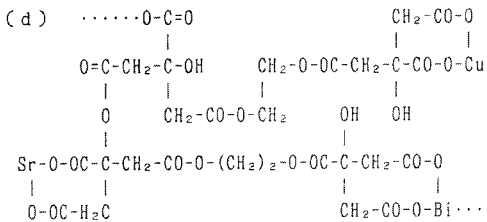
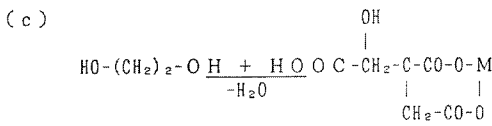
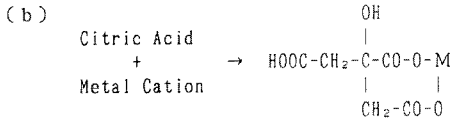
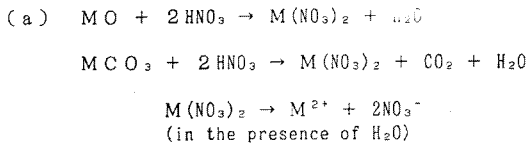


그림 1. 열분해 합성 공정.  
 Fig. 1. Thermal pyrolysis process.

2. 실험 방법

그림 1의 (a)~(d)는 BiSrCaCuO 2223 초전도 시료의 열분해법에 의한 시트르산염의 생성 반응식을 나타내며, 그림 2의 (a)~(d)에서는 각각의 화학반응과정 도중의 반응을 나타낸 사진이다. 원료인 금속산화물 및 탄산염의 혼합물에 질산을 섞어 용해하여 질산염을 합성한다(그림 1 (a)).

각 이온의 용해도의 차이에 따라 침전물이 발생하게 되나, 전 합성공정상에서 보면 큰 문제는 없다. 혼합용액에 시트르산과 에틸렌글리콜을 첨가하여, 가열 각반을 실험 하면, 그림 2(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 되는 것으로 사료 된다.

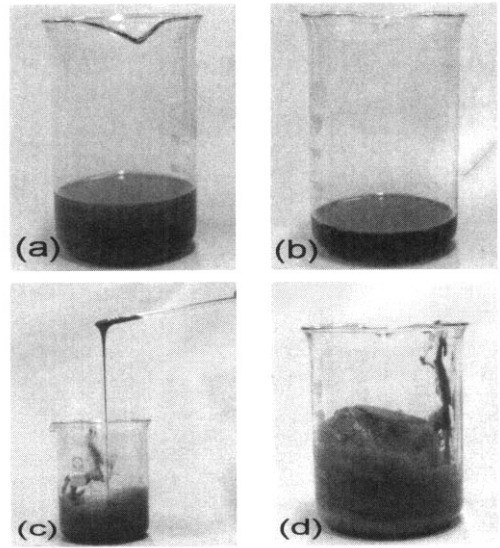


그림 2. 초전도 합성 반응 사진.  
 (a) 질산에 용해된 합성물질, (b) homogeneous sol, (c) gel 상태, (d) puffed up gel

Fig. 2. Photos of reaction.  
 (a) raw materials were dissolved with nitric acid, (b) homogeneous sol, (c) drawing fiber from gel, and (d) puffed-up gel

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 졸이 생성 된다. 즉 용질인 시트르산염이 용매중을 균일하게 분산된 상태로 된다(그림 2(b)). 다음으로 시트르산의 잔여 COOH기가 에틸렌글리콜의 OH기와 탈수 중합 반응을 일으킨다(그림 2(c)). 또한 졸에 존재하는 H<sub>2</sub>O가 증발하여, 액량이 감소하면, NO가 발생하게 되나, 졸 상태에서부터 유기된 질산의 일부가 변화한 것으로 사료된다. 그림 2(d)에서 제시 하는 것과 같이 탈수 중합 반응이 진행 되면, 시트르산과 에틸렌글리콜이 폴리머상으로 결합한 겔을 생성하며, 상온까지 냉각시키면 고체로 된다. 이 겔은 재 가열하게 되면 점성이 저하 되며, 가느다란 실형태의 물질이 생성 된다(그림 2(c)). 탈수 중합 반응이 계속적으로 진

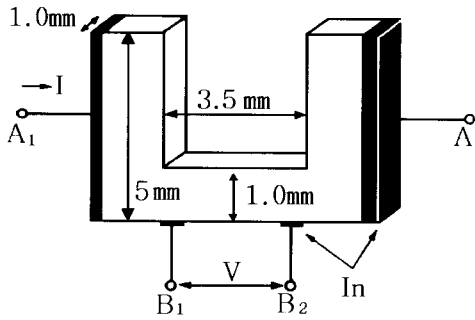


그림 3. 초전도 시료의 개략도.

Fig. 3. The geometrical structure of the superconducting sample.

행 되면, 겔은 스펀지형태로 팽창하여 반응이 종료 된다(그림 2(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. 압축 성형하여 펠렛으로 가공한다. 완성된 시료는 반경 0.5 cm, 두께 0.1 cm의 흑색 원반형의 형태를 하고 있으나 가공하여 그림 3과 같은 ㄱ자형의 시료를 제작하였다.

그림 3은 초전도 특성 측정을 위한 소자의 구조를 나타낸다. 외측단자 A<sub>1</sub>과 단자 A<sub>2</sub>에 전류 I를 흘리고 내측 단자 B<sub>1</sub>과 B<sub>2</sub>사이의 전압강하 V를 측정한다. 각각의 단자를 전류단자(A<sub>1</sub> - A<sub>2</sub>)와 전압단자(B<sub>1</sub> - B<sub>2</sub>)라고 한다. 본 실험에서는 소자의 일부를 ㄱ자형으로 가공하여 전압단자 부분의 전류 밀도를 높게 하였다. 그리하여 자체의 인가에 의해 용이하게 초전도상태에서 상전도 상태로 천이하기 쉽게 하고 그 부분에 있어서 전기저항이 자체에 의해 크게 변화하는 현상이 기대된다. 전극은 인듐(In)으로 형성하였다.

### 3. 결과 및 고찰

기존의 분말 야금법 으로 출발 원료분말을 간단히 혼합하고 하소, 분쇄 공정을 거쳐 압축성형한 후 소성하는 방법을 이용하여 목적조성이 되도록 평량 및 혼합후, 시트르산염 처리를 거쳐 초전도체를 제작하면 그림 4(a)와 같이 20 시간의 비교적 짧은 소성을 통하여 110 K의 T<sub>c</sub>를 손쉽게 얻

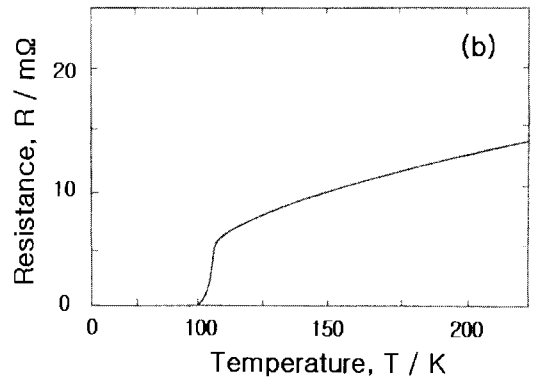
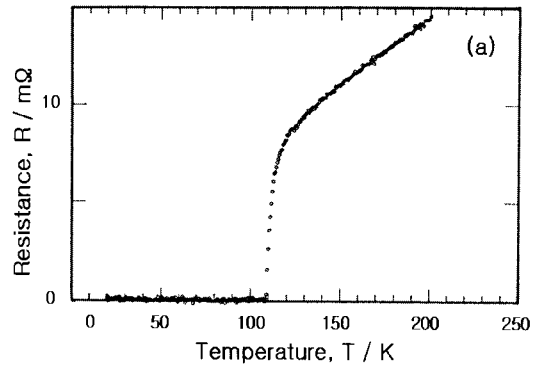


그림 4. 초전도 시료의 저항 온도 의존성. (a) 열분해법으로 제작한 시료, (b) 분말 야금법으로 제작한 시료

Fig. 4. Resistance-Temperature characteristics and temperature of the superconductor. (a) superconductor fabricated using thermal pyrolysis method and (b) superconductor fabricated using powder metallurgy method

을 수 있다. 그림 4(b)와 같이 기존의 분말 야금법으로 100 K의 T<sub>c</sub>를 얻기 위하여는 100 시간 이상의 소성시간이 필요하였으나 시트르산을 활용하여 초전도체를 합성하면 비교적 짧은 시간의 소성에 의해 높은 T<sub>c</sub>를 얻을 수 있다.

분말 야금법과 비교하여 짧은 소성시간에서 T<sub>c</sub>가 향상되는 이유로는, 화학반응을 통하여 액체상태로 초전도 원료가 합성되므로 초전도 원료 분체가 균일하게 되며 미세하므로, 초전도 입자간의 상호 소결 반응이 촉진되는 상승효과에 의하여 초전도상의 생성이 신속하게 진행되는 것으로 사료된다.

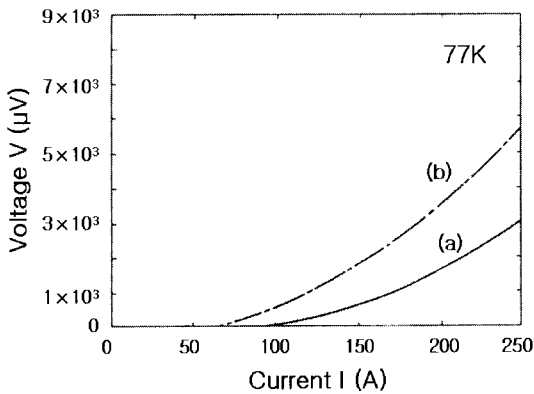


그림 5. 초전도 시료의 전류-전압 특성.  
(a) 열분해법으로 제작한 시료, (b) 분말 야금법으로 제작한 시료

Fig. 5. Current-voltage characteristics of BiSrCaCuO superconductor.  
(a) superconductor fabricated using thermal pyrolysis method  
(b) superconductor fabricated using powder metallurgy method

BiSrCaCuO 초전도시료의 전류-전압특성의 결과를 그림 5에 나타낸다. 그림 5(a)는 열분해법으로 제작한 초전도체의 전류-전압특성을 나타내며, 그림 5(b)는 (a)시료와 같은 시료 조건으로 가공하였으며, 분말 야금법으로 제작한 초전도체의 전류-전압특성을 나타내고 있다. 그림에서 특성(a)의 임계전류는 약 100 A정도가 된다. 반면에 본 연구에서 기존의 분말 야금법으로 제작한 초전도 시료의 임계 전류값은 약 65 A로 나타났다. 열분해법으로 제작한 초전도 시료는 분말 야금법으로 제작한 시료와 비교하여, 큰 임계전류값을 나타내며, 비교적 짧은 열처리 시간으로도 상대적으로 높은 임계전류값의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있는 초전도 합성법으로 사료된다. 그림6은 본 연구에서 얻어진 초전도 전구체 분말을 SEM (Scanning Electronic Microscopy)으로 분석한 결과이다.

그림 6(b)에서는 기존의 고상반응법으로 합성한 BiSrCaCuO 초전도의 평균입경이 약 10 μm인 것에 비하여, 그림 6(a)에 제시되어 있는 것과 같이 열분해법으로 합성한 초전도시료에서는 결정입자가 미세화 되어, 평균 입자의 크기가 약 3~5 μm으로 관측되었다. 기존의 분말야금법으로 합성된 BiSrCaCuO

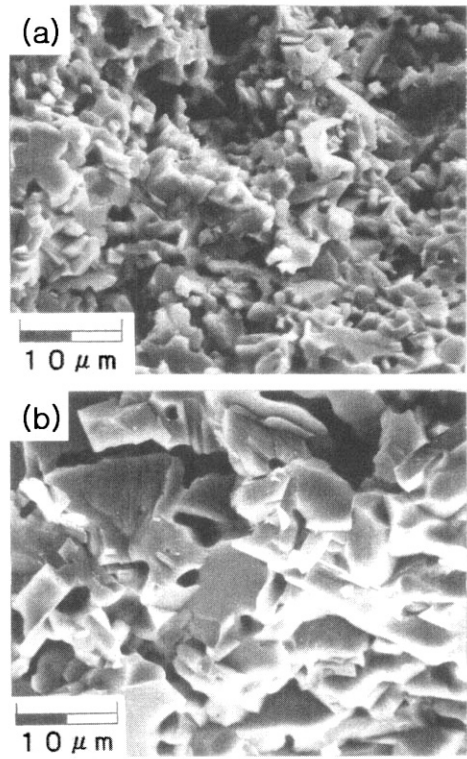


그림 6. 초전도 시료의 SEM측정 결과.  
(a) 열분해법으로 합성한 초전도체, (b) 분말 야금법으로 제작한 초전도체

Fig. 6. SEM photos for the specimens.  
(a) superconductor fabricated using powder metallurgy method and (b) superconductor fabricated using thermal pyrolysis method

초전도 시료에서 105 K 이상의 높은 Tc를 얻기 위하여는 100시간 이상의 소성 시간을 필요로 한다. 그러나 본 연구의 열분해법을 적용하면, 860 °C 로 20시간의 비교적 짧은 열처리 시간으로도 100 K 이상의 높은 Tc의 BiSrCaCuO 초전도체를 용이하게 얻을 수 있어 초전도 합성의 유효한 방법으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 합성법으로 제작된 겔은 유기용매로서 이용되는 에틸렌글리콜에 금속시트르산염이 용질로서

분산된 상태를 거쳐 금속 시트르산염과 에틸렌글리콜이 폴리머상으로 결합된 형태로 되어 있다.

특히 시트르산의 -COOH가 금속이온 및 유기용매의 에틸렌글리콜과 반응하여 용질이 불균일하게 석출됨 없이 일정하고 고르게 분산된다. 따라서 이론적으로 배합된 금속성분이 전구체의 형태를 거쳐 그대로 최종 생성물의 조성이 되므로 초전도 시료의 합성이 용이하다. 고상 반응법과 달리 균일한 분체(전구체)를 손쉽게 얻을 수 있는 효과적인 합성법으로 사료된다.

### 참고 문헌

- [1] H. Maeda, Y. Tanaka, and 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.
- [3] 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.
- [4] Y. Dimitriev and E. Kashchieva, "Charge-density-wave transport properties", J. Mater. Sci., Vol. 10, No. 2, p. 1419, 1995.
- [5] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto, "A new process with the promise of high Jc in oxide superconductors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 7, p. 1189, 1989.