

YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅ 및 Ba-Cu-O계 화합물의 수분과의 반응에 의한 열방출에 관한 연구

김 배 연

인천대학교 공과대학 재료공학과
(1994년 7월 16일 접수)

Heat Liberation in the Reaction of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅, and Binary Compounds in the Ba-Cu-O System with Water

Bae Yeon Kim

Dept. Material Eng., University of Incheon
(Received July 16, 1994)

요 약

고온 초전도체 orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase의 수분과의 반응을 조사하기 위하여 YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅ 및 nominal composition이 Ba₂CuO₃, BaCuO₂, Ba₃Cu₄O₇, Ba₃Cu₅O₈인 4가지 Ba-Cu oxide system을 선택하여 합성한 다음 증류수와 반응시켜, 반응열과 결정상을 관찰하였다. 합성된 분말은 YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅ 및 BaCuO₂, 혹은 Ba₂Cu₃O_{5+x}이며 Ba-Cu system에서는 비정질상을 포함하고 있다. 이 분말들을 증류수와 반응시켰을 때 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 와 Y₂BaCuO₅는 열출입이 거의 없었으나, Ba-Cu oxide system에서는 Cu의 포함량에 따라 열방출이 많음을 알 수 있었다. 그러므로, 고온초전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 수분과의 반응은 Cu ion의 unusual oxidation state 혹은 비정질상의 존재가 고온초전도체의 시편 파괴의 첫번째 원인이라고 생각된다. 따라서, 비교적 안정한 Y₂BaCuO₅가 고온초전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 합성과정 중 생성되거나, 조성분포의 불균일성으로 인하여 국부적으로 grain boundary 등에 Ba-Cu oxide compound가 생성되는 경우를 가급적 억제한다면 수분과의 반응에 의한 degradation을 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

ABSTRACT

YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅, and binary compounds in the Ba-Cu-O system with the nominal composition of Ba₂CuO₃, BaCuO₂, Ba₃Cu₄O₇, Ba₃Cu₅O₈ were synthesized to investigate the heat evolutions and crystalline phases in the hydration reaction of orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase. The observed crystalline phases were YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅, and BaCuO₂, or Ba₂Cu₃O_{5+x}, and some amount of noncrystalline phase in the Ba-Cu system compounds. In contact with distilled water, YBa₂Cu₃O_{7-δ} and Y₂BaCuO₅ did not have considerable heat liberation, but in the binary compounds of the Ba-Cu-O system, the amount of total heat liberation was increased with respect to the Cu content. It might be that the reaction of high temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ} with water and/or moisture originated from the unusual oxidation state of Cu ion and the presence of amorphous Ba-Cu oxide compound. The degradation of high T_c superconductor by moisture and water could be controlled by restricting the heterogeneous distribution of T_c composition and the formation of second phase, such as stable Y₂BaCuO₅, and the resulting unstable Ba-Cu oxide compound.

Key words: Heat evolution, Crystalline phase, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅, Ba-Cu-O System

1. 서 론

산화물계 고온 초전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 경우 대기 중의 수분과 반응하여 degradation되는 현상들이 M.F. Yan et al.¹⁾과 I. Nakada et al.²⁾ 등에 의해서 보고된 후에

많은 연구들^{3,4)}이 이루어지고 있다. 이런 현상이 생기면 시료는 초전도성을 점차적으로 잃게 되는 것으로 알려져 있으므로 초전도체의 실제 응용에 있어서 중요한 문제가 아니될 수 없다. 물론, 초전도성을 나타내는 저온에서의 반응은 대단히 느리겠지만, 초전도체의 제조와 운반, 보

관 등이 상온에서 이루어지고, 초전도성을 이용하는 device의 크기가 대단히 작기 때문에 상대적으로 큰 비표면적을 갖는 점은 비록 사용온도가 저온이라고 할지라도 문제가 되지 않을 수 없다.

고온 초전도체 orthorhombic $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ phase에 있어서 수분과의 반응에 관한 연구를 종합하여 보고한 S. Myhra et al.⁴⁾에 의하면, 수분과의 반응에 대한 원인으로 Ba^{2+} 의 high reactivity, Cu^{3+} oxidation state의 존재, 혹은 Cu^{3+} oxidation state의 존재와 더불어 생기는 Oxygen vacancies의 영향 및 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ 고온초전도체가 상온에서 나타내는 metallic conduction 혹은 layered structure 등을 제시하고 하고 있다. 그렇지만 현재까지 이런 여러 연구자들의 실험에 있어서 각자 다른 방법으로 합성하여, 시료의 thermal history나, 보관 등에 있어서 규격화되지 못한 분말을 사용하는 것과, 수분과의 반응이 humid air를 사용하는 weathering 혹은 물과 직접 반응시키는 leaching에 의한 것 등, 실험방법이 서로 다른 점, 확인된 반응생성물이 연구진마다 약간씩 다른 점 등도 원인을 정확히 규명하는데 어려움을 주고 있다⁴⁾. 또한, 이러한 대부분의 연구들이 고온초전도체 상인 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ phase 만에서의 물과 반응현상을 다루고 있음으로 해서 과연 $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ phase가 hydration되는지 혹은 조성의 불균형 등으로 생성된 second phase가 수분과의 반응에 있어서 주된 원인인지에 대한 기초적인 데이터마저 부족하다고 생각된다. 또한 이런 반응에 의한 열의 출입에 대한 연구는 아직 어디에서도 이루어진 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ phase와 Y-Ba-Cu-O system에서 가장 안정하다고 생각되는 결정상인 Y_2BaCuO_5 (green phase)⁵⁾와, 합성과정에서 이 결정상이 생성되고 난 다음 여분의 조성인 2성분계의 Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$, $Ba_3Cu_4O_7$, $Ba_3Cu_5O_8$ 를 합성하여 생성된 상을 분석하고, conduction calorimeter로 시간에 따라 수분과의 반응에 있어서 발생하는 열방출을 관찰함으로써 앞서 기술한 degradation의 직접적인 원인을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 물질은 Y_2O_3 (99.9% 이상) powder, $BaCO_3$ (99.9% 이상) powder, CuO (99.9% 이상) powder이며, 기타 실험에 사용되는 물은 2차 증류수를 사용하였다. 합성하는 시료 물질은 chemical balance로 무게를 잰 다음 마노 유발에서 혼합하였는데 이때 분말의 비산을

방지하기 위하여 alcohol을 소량 첨가하여 보다 효과적인 혼합이 이루어지도록 하였다.

혼합된 분말은 고순도 알루미늄제 도가니나 mullite boat 등에 담아서 900°C 부근에서 24시간 반응시켜 냉각하여 분말을 얻었다. 초전도체인 $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ phase의 경우에는 분말을 O_2 분위기에서 합성반응시킨 다음, 얻어진 분말을 450°C 부근에서 5시간 annealing하여 고온 초전도체의 제조가 보다 잘될 수 있도록 하였다.

반응이 끝난 시료 분말은 로에서 꺼낸 즉시, vial 병에 넣고, para film으로 밀봉한 다음, 데시케이터에서 보관하여 대기 혹은 대기 중의 수분과의 접촉을 가능한 한 억제하여 이후의 실험에 사용하였다.

합성한 분말은 X-선 회절분석기를 사용하여 CuK α radiation으로 2 θ 가 10°에서 90°에 걸쳐 분말회절분석하여 얻어진 결정상을 확인하였다. 그리고 얻어진 분말들의 수분과의 반응열 측정은 NEC 9801 PC가 부착된 Rhesca 6점식 미소열량계(Conduction Calorimeter, Japan)를 이용하여 수분과의 반응 시에 일어나는 열의 출입을 측정하였다. 이때, 합성한 분말 10 g을 취하고, 작은 병에 밀봉한 증류수 10 cc를 미소열량계의 측정용 cell에 분말과 같이 위치시킨 다음, 23°C의 항온이 되도록 하였다. 항온이 이루어지면 증류수가 들어 있는 ample을 원격 조작으로 측정용 cell 내부에서 열고, 분말과 증류수가 잘 섞이도록 1분 동안 교반을 하였다. 이후 매 30분마다 열발생 속도 및 누적 열량을 기록하였다.

3. 결 과

3.1. 시료 합성

실험에 사용될 시료는 고온 초전도상 및 그 합성 과정에서 2차상으로 생성될 가능성이 있거나, grain boundary 등에서 소량 존재할 수 있는 Ba-Cu계의 산화물을 중심으로 선택하여 합성하였다. 따라서 본 연구에서 합성한 물질은 고온 초전도체인 $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ 를 합성하고자 하는 과정에서 불순물로서 흔히 생성되며, green phase로 불리는 Y_2BaCuO_5 ⁵⁾ 및 이 물질이 생성되고 남는 과량의 성분으로서, 존재할 가능성이 높은 Ba-Cu phase 중에서 nominal composition이 Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$, $Ba_3Cu_4O_7$, $Ba_3Cu_5O_8$ 인 4가지 Ba-Cu oxide system을 선택하여 합성하였다.

본 연구에서 합성한 고온 초전도체 $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ 상은 Fig. 1의 powder X-ray pattern(a)에서 보는 것과 같이 32°~33° 부근의 (013) plane과 (103) plane이 잘 발달된 orthorhombic structure를 갖고 있는 단일상의 고온 초

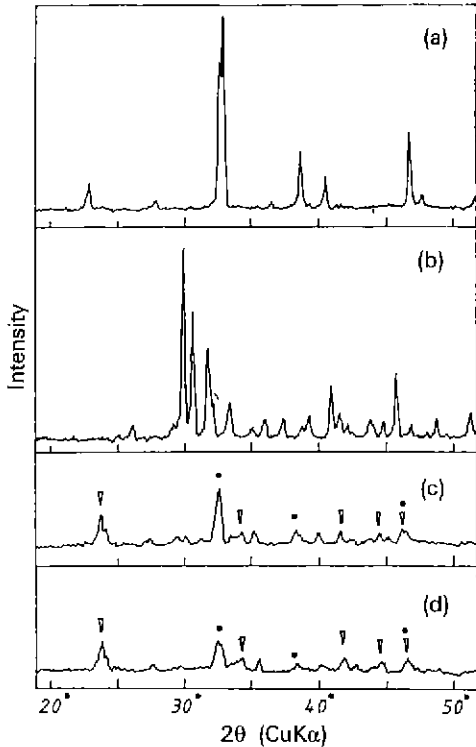


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of (a) synthesized and mono phase orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ}, (b) synthesized and also mono phase Y₂BaCuO₅ (green phase), (c) hydrated for 1 day YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase, and (d) hydrated for 2 days YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase (where, ○: YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase, and ▽: BaCO₃).

전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ}임을 알 수 있었으며, 액체질소 온도에서 perfect diamagnetic 특성을 갖는 것을 Nd계 회트류 자석을 이용한 repulsion 실험에 의해서 알 수 있었다. Fig. 1의 (b)는 green phase로 흔히 불리는 Y₂BaCuO₅ phase를 본 실험에서 합성한 분말의 powder X-ray pattern이다. 합성된 분말은 초록색을 띠고 있었으며, 얻어진 분말 X-선 결과는 기존의 연구 결과⁹⁾와 잘 일치하는 단일상의 Y₂BaCuO₅ phase임을 알 수 있다.

Fig. 1의 (c)와 (d)는 고온 초전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 분말을 각각 하루와 이틀씩 증류수와 혼합한 뒤 대기 중에서 방치한 다음 찍은 X-ray diffraction pattern이다. 고온 초전도체 상의 회절 강도가 점점 줄어들고 있음에서부터 고온초전도체의 수분에 의한 점진적인 분해를 알 수 있고, 앞서의 몇몇 연구에 의해서 최종 반응 생성물⁶⁻⁸⁾이라고 알려진 BaCO₃상이 생성되고 있는 것을 알 수 있다. 합성된 Ba-Cu계의 Ba₂CuO₃, BaCuO₂, Ba₃Cu₄

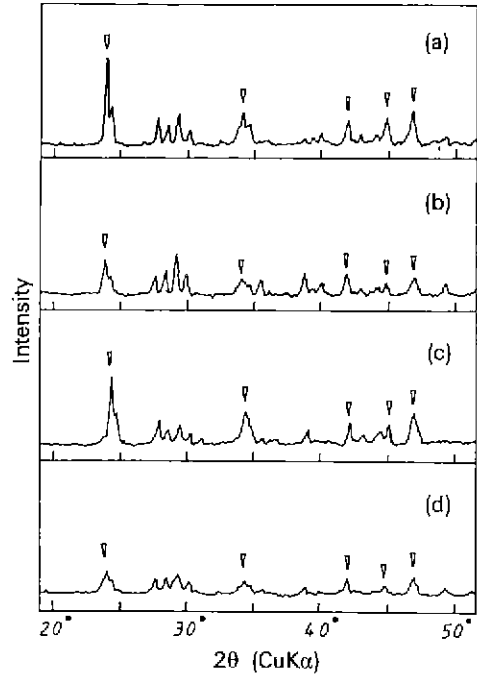


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of synthesized Ba-Cu oxide compounds. The nominal composition of the powder are (a) Ba₂CuO₃, (b) BaCuO₂, (c) Ba₃Cu₄O₇, and (d) Ba₃Cu₅O₈ (▽: BaCO₃).

O₇, Ba₃Cu₅O₈ system 분말들은 뚜렷한 결정구조를 갖지 않기 때문에 powder X-ray pattern 상에서 peak를 분석하기가 어려웠다. 그렇지만 주 결정상은 대부분 BaCuO₂⁹⁾ 또는 Ba₂Cu₃O_{5+10)로 생각된다. 이 두 물질의 peak pattern은 주 peak 세기가 나타나는 28°~31° 부근에서 대단히 유사하기도 하지만, 본 연구에서 합성된 Ba-Cu oxide계의 물질들이 대부분 결정성이 좋지 않기 때문에 정확하게 어떤 구조인지 확인하기는 어려웠다. 그리고 Fig. 2에서 알 수 있듯이 미반응된 BaCO₃상이 약간씩 관찰되는 것을 알 수 있다. 특히 이 Ba-Cu system의 분말합성 과정에서 일부 성분이 용융되어 mullite boat와 반응이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 전반적인 X-ray diffraction pattern의 회절강도가 낮고, 일부 성분의 용융이 있었다는 점을 감안한다면, 이 Ba-Cu계의 산화물에는 어느 정도 양의 비정질상이 존재하지 않았는가 생각된다. 즉, 출발물질 중에서 일부 Copper Oxide가 Barium carbonate와 반응하여 Barium Copper oxide를 형성하고, 나머지 미반응된 Barium Carbonate는 그대로 분말 내에서 존재하게 되며, 상대적으로 낮은 분해 및 용해 온도를 갖는 Copper oxide가 용융되어}

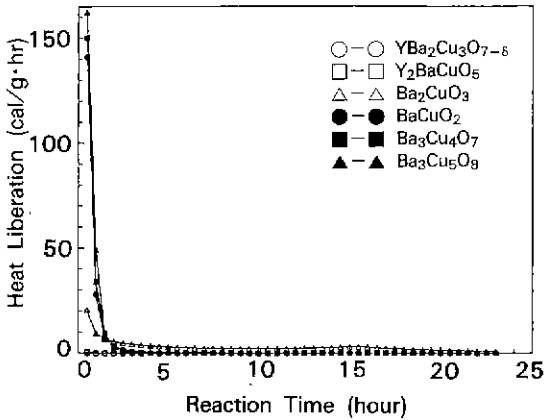


Fig. 3. Heat liberation rate at 23°C of each synthesized powder with reaction time.

냉각 도중 비정질상으로 고화되어 존재하는 것이 아닌가 생각된다. 따라서 본 연구에서 합성하고자 한 Ba₂CuO₃, BaCuO₂, Ba₃Cu₄O₇, Ba₃Cu₅O₈ system은 그 결정상이 BaCuO₂와 또는 Ba₂Cu₃O_{5+x}와 미반응 BaCO₃ 및 회절 pattern상에서 나타나지 않는 비정질상으로 구성되어 있다고 생각된다.

3.2. 수분과 접촉에 의한 열 방출

얻어진 분말들을 NEC 9801 PC가 부착된 Rhesca 6 접식 미소열량계(Japan)를 이용하여 수분과의 반응 시에 일어나는 열의 출입에 대하여 관찰한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3은 각 시각에서의 열발생 속도를 기록한 것이다. 이 그림에서 보인 안정한 결정상으로 알려진 Y₂BaCuO₅와, YBa₂Cu₃O_{7-δ}는 열의 출입이 거의 없음을 보여주고 있다. 흔히 green phase로 불리는 Y₂BaCuO₅는 결정상이 안정하기 때문에 별다른 열의 출입이 있을 수 없으므로, wetting에 의한 것으로 생각되는 30분 이내의 미미한 초기 발열을 제외하면 열의 출입이 없는 것으로 보여진다. 그리고, 많은 연구자들이 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온초전도체의 수분에 의한 degradation을 보고하였음에도 불구하고, 이 그림에서 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온초전도체의 반응열이 관찰되지 않는 이유는, 합성된 orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase 분말이 포함하고 있는 수분과 반응할 수 있는 성분의 전체적인 양이 본 연구에서 합성한 Ba-Cu oxide system보다 훨씬 적거나, Ba-Cu oxide system보다 상대적으로 대단히 서서히 반응이 일어나기 때문에, 열의 방출이 있었다 하더라도 검출되기에 어렵기 때문이 아닌가 생각된다.

그러나 Ba-Cu oxide system의 경우에는 Ba : Cu의

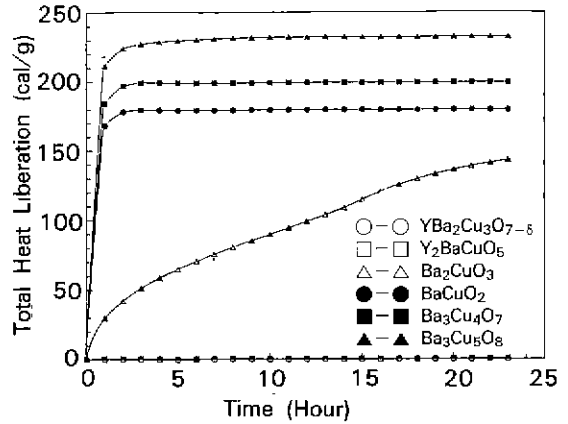


Fig. 4. Total Heat liberation amount of synthesized powder with reaction time. The more heat liberates with the Cu contents increase.

비가 1 : 0.5에서 1 : 1, 1 : 1.333, 1 : 1.667로 증가하면 할수록 수분과의 접촉 초기에 열의 발생량이 많은 현상을 관찰할 수 있었다. 이때 수분과의 반응 2시간 이내에서 대부분의 열이 발생되고 이후에는 열발생이 대단히 작은 쪽으로 일정해지는 경향을 보이고 있다. 고체 분말이 물과의 접촉시에 반응에 의한 열량이 많다는 것은 분말 표면의 불안정성이나 분말의 반응성을 나타내어 주는 것으로 생각할 수 있기 때문에 이러한 현상은 일반적으로 Ba의 뛰어난 반응성이 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온 초전도체의 degradation의 한 원인이라고 주장하는 연구 결과⁴⁾보다는 Cu ion의 oxidation state의 불확실성, 즉, Cu²⁺ oxidation state의 존재가 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온초전도체의 degradation 원인이라는 연구 발표¹⁴⁾를 뒷받침하는 결과라고 생각된다. 왜냐하면 합성된 Ba-Cu oxide system의 결정상은 powder X-ray Diffraction결과로 볼 때 별로 특이한 것이 없으며, 대개 성분이 달라지더라도 비슷한 결과를 갖는다는 점, 그리고 어느 정도씩 미반응 BaCO₃가 존재한다는 점 등에서 다른 연구자들이 밝힌 Barium의 high reactivity에 의한 영향⁴⁾은 상대적으로 적음을 알 수 있다. 그리고, 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성한 물질이 BaCuO₂이러기 보다는 Cu²⁺ oxidation state를 갖는 Ba₂Cu₃O_{5+x}가 가깝지 않나 생각된다.

Fig. 4는 시간에 따른 총 열발생량이다. 대부분의 경우에 합성된 분말이 수분과의 접촉이 있는 초기 30분 이내에 거의 모든 열의 발생이 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 Y₂BaCuO₅와 YBa₂Cu₃O_{7-δ}는 열의 방출량이 거의 없을 알 수 있다. 그리고 이 그림으로부터 수분과의 반응이 상당히 빨리 진행된다는 것을 알 수

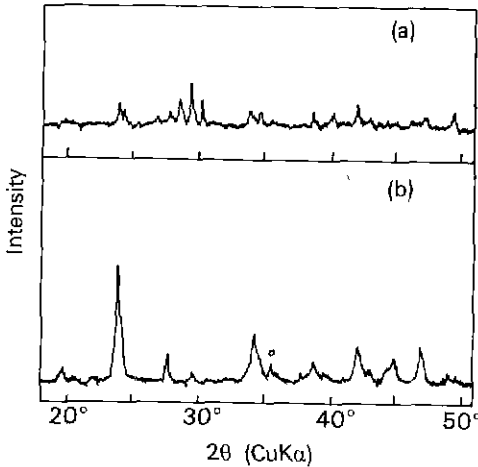


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of (a) Ba₃Cu₄O₇, nominal composition, reacted for 2 hours at 900°C. And (b) the powder hydrated for 1 day at room temperature and ambient atmosphere.

있다. 그렇지만, Ba₂CuO₃의 경우에는 지속적으로 열의 방출이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이것은 Ba 혹은 Cu 성분의 용해가 서서히 일어나고 있기 때문에 일어나는 현상이라고 생각된다. 그리고 Ba-Cu oxide system의 경우에는 Ba : Cu의 비가 1 : 0.5에서 1 : 1, 1 : 1.333, 1 : 1.667로 증가하면 할수록 열의 총 발생량이 증가하는 경향을 알 수 있다. 이것은 Cu의 전체적인 분율이 증가하면 총 발열량이 증가하는 것으로 해석할 수가 있으며, 이 물질이 수분과의 접촉시에 대단히 불안정하다는 것을 알 수 있다. 따라서, 앞서의 현상과 마찬가지로 Cu²⁺ oxidation state의 존재가 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 고온초전도체의 degradation 원인이라는 연구 결과¹¹⁾를 뒷받침하는 것이라고 생각된다.

Fig. 5의 (a)는 합성된 Ba₃Cu₄O₇ 조성 분말을 다시 한 시간 동안 900°C에서 제열처리하여 얻어진 분말의 X-ray diffraction pattern이다. 이 분말에서는 미반응 BaCO₃가 어느 정도 줄어든 것을 알 수 있다. 그러나 앞서의 Fig. 2에서 나타난 X-ray pattern과 비교하여 볼 때 BaCO₃의 특성 peak가 줄어든 반면에 새로이 생성되어야 할 Ba-CuO₂ 또는 Ba₂Cu₃O_{5+x}의 peak intensity가 전혀 증가되지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 앞서의 결과에서도 추론한 바 있듯이, 본 연구에서 합성된 분말에서 상당량의 비정질상이 존재하고 있기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 즉, BaCO₃가 분해되면서 다른 결정상으로 전이되지 못하고, 회절 강도를 나타내지 못하는 비정질

상을 형성하였기 때문에 X-ray peak intensity의 증가나 새로운 peak의 생성이 거의 관찰되지 않는 것으로 생각된다. 이렇게 간접적으로 확인할 수 있는 비정질 상의 존재는 앞의 실험결과에서 보듯이, 수분과 분말과의 반응에서 많은 양의 열을 발생시키는 이유가 되지 않겠는가 생각된다. 왜냐하면, 결정 격자를 지닌 결정성 물질보다는, 같거나 비슷한 화학조성의 비정질 물질의 반응성이 일반적으로 뛰어나기 때문이다¹²⁾.

Fig 5의 (b)는 이 분말을 적당량 취하여 입구가 넓은 유리 용기(petri dish)에 담고, 분말이 증류수에 완전히 잠길 정도의 증류수를 가하여, 1분 정도 시약스핀으로 교반한 다음, 1일 동안 대기 중에 방치한 분말의 X-ray diffraction pattern이다. 분말을 증류수에 가하고 난 직후부터 가해진 증류수가 뿌연게 흐려지는 것을 관찰할 수 있었으며, 곧 증류수의 표면에 허연 막이 생기는 것을 관찰할 수 있었다. 이때 생기는 막은 BaCO₃라고 생각이 된다. 이렇게 수분과 반응한 분말의 X-ray pattern상의 대부분의 peak는 전부 BaCO₃였다. BaCO₃로 indexing 되지 않는 peak는 CuO 100 peak로 보여지는 35.5° 부근의 작은 peak 하나 뿐이다. 이 CuO peak는 합성된 분말이 일단 수분과 접촉, 반응하여 Ba 성분이 용출되어 나와서 대기 중이나 증류수 내부에 존재하던 CO₂ 혹은 HCO₃와 반응하여 BaCO₃를 형성하여 침전하게 되므로 나머지 성분인 Cu가 CuO의 상태로 일부 전이하게 되었기 때문이 아닌가 생각된다. 이렇게 수분과의 반응에 의해서 CuO가 생성되는 현상은 이미 여러 학자들⁶⁻⁸⁾에 의해서 제시된 바 있다.

그런데, 본 연구에서의 합성분말과 수분과의 반응에 의한 열방출 측정 실험은 외부와는 밀폐된, 용량이 한정된 작은 용기 내에서 이루어진 반응이었으며, 대기 중의 CO₂의 농도가 0.033±0.001 volume % 정도¹³⁾로 대단히 희박하므로, CO₂에 의한 BaCO₃의 생성을 무시할 수 있기 때문에 이 X-ray pattern과 열방출 실험과는 직접적인 연관성을 갖고서 설명할 수는 없을 것이다.

4. 고 찰

몇몇 연구진들은 고온초전도체 상인 YBa₂Cu₃O_{7-δ}가 수분과 반응하는 이유는 Cu ion의 oxidation state가 불안정한 것이 그 원인이라고 제시하고 있으며¹⁴⁾, 수분과의 반응에 의한 최종 생성물은 안정한 BaCO₃⁶⁻⁸⁾라고 밝히고 있다. 이런 수분과의 반응에 관한 연구들은 반응용액^{7,13)}, 혹은 발생기체의 확인¹⁶⁾이나, 전자기적 성질을 측정⁹⁾하여 수분과의 반응 연구하고 있지만, 대개 그 연구

방법이 diffraction이나 전자현미경⁷⁾ 및 분광장비를 이용한 표면분석¹⁴⁾ 등에 초점이 맞추어져 있다⁴⁾.

그러나 본 연구에서 합성된 여러 조성의 분말들의 수분과의 접촉 시간에 따른 열방출 속도와 양에서, Cu의 존재량이 많아지면 많아질수록 많은 양의 열이 발생한다는 것과, high reactivity를 갖는다고 알려져 있는 Barium의 영향, 특히 본 연구에서의 실험이 BaCO₃의 생성에 거의 영향을 받지 않는 것을 근거로 고온 초전도체 orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase에 있어서 수분과의 반응 원인을 고려해 본다면, Cu³⁺의 unusual oxidation state 혹은 vitreous state의 존재가 그 주 원인을 추측할 수 있다. 이점에서 water vapor나 electron beam에 의한 degradation의 영향이 대단히 유사하다는 기존의 high resolution electron microscopy 연구 결과¹³⁾는 Cu²⁺ unusual oxidation state가 H₂O에 의해서 degradation되어 CuO 혹은 Cu(OH)₂의 Cu²⁺ oxidation state로 되는 과정에서의 변화나, e-beam의 radiation에 의해서 시료 내부의 Cu³⁺가 Cu²⁺ oxidation state로 변화될 때 생기는 변화나 비슷하다는 것을 말해주는 것으로 대단히 흥미 있는 사실로서, Cu³⁺의 unusual oxidation state가 고온 초전도체 orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase에 있어서 수분과의 반응에 주요한 원인을 제공한다는 사실을 뒷받침하는 것이다.

이것은 앞선 연구⁴⁾에서 제시된, 수분과의 반응 mechanism들 중에서, Barium의 high reactivity나 metallic conduction, layered structure에 의한 영향보다도 Cu의 unusual oxidation state에 의한 영향이나, 혹은 Y-Ba-Cu oxide system에서 조성분포의 국부적인 불균일성으로 인하여 상대적으로 안정한 Y₂BaCuO₅가 생성되고, 여분의 성분인 Ba-Cu oxide compound가 grain boundary 등에 국부적으로 존재하게 되어 일어나는 현상이 지배적이지 않나 생각된다. 특히, 일부 연구진¹⁵⁾에 의해서 보고된 고온초전도체 상의 degradation이 약간의 Cu 조성변화로 거의 일어나지 않는다는 점도 이런 사실을 간접적으로 뒷받침하는 결과라고 생각된다.

따라서 polycrystalline ceramics에서 grain boundary가 제반 물성에 미치는 일반적인 영향을 고려하여 볼 때, grain boundary 등에 국부적으로 존재하는 secondary phase의 degradation이 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 시료 전체의 degradation, 혹은, 시료의 파괴 등으로 나타날 수가 있기 때문에, 이 반응의 결과로 고온 초전도체의 시편은 당연히 각 grain boundary가 분해되어 고체 시편인 경우 분말로 분해되는 현상을 나타내게 될 것이다. 특히 Y.M. Chiang et al.¹⁶⁾은 이미 고온초전도체 상의 grain boundary에 Cu

rich phase가 존재한다고 밝힌 바 있다. 이러한 것들은 고온 초전도⁷⁾ orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase의 제조 과정이나 물성이 정확히 알려지지 않았던 초기의 연구 결과들²⁾에서 볼 수 있었던 시편의 불안정성이나, 초전도성을 상실하는 현상 등이 앞서 제시한 반응 mechanism으로 설명될 수 있을 것이다.

5. 결 론

고온 초전도체 orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ} phase의 수분과의 반응을 조사하기 위하여 YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅ 및 nominal composition이 Ba₂CuO₃, BaCuO₂, Ba₃Cu₄O₇, Ba₃Cu₅O₈인 4가지 Ba-Cu oxide system을 선택하여 합성한 다음, 종류수와 반응시켜 발생하는 반응 열을 관찰하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구에서 합성한 분말은 YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Y₂BaCuO₅ 및 BaCuO₂, 혹은 Ba₂Cu₃O_{5+x}이며 Ba-Cu system에서는 비정질상을 포함하고 있다.

2) 합성된 분말들을 종류수와 반응시켰을 때 YBa₂Cu₃O_{7-δ}와 Y₂BaCuO₅는 열출입이 거의 없었으나, Ba-Cu oxide system에서는 Cu의 포함량에 따라 열방출이 많음을 알 수 있었다.

3) 그러므로, 고온초전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 수분과의 반응은 Cu ion의 unusual oxidation state 혹은 비정질상의 존재가 고온초전도체의 시편 파괴의 첫번째 원인이라고 생각된다.

4) 따라서, 비교적 안정한 Y₂BaCuO₅가 고온초전도체 YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 합성과정 중 생성되거나, 조성분포의 불균일성으로 인하여 국부적으로 grain boundary 등에 Ba-Cu oxide compound가 생성되는 경우를 가급적 억제한다면 수분과의 반응에 의한 degradation을 줄일 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 인천대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어졌습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, Jr., P.K. Gallagher, R.C. Sherwood, and S. Jin, "Water Interaction with the Superconducting YBa₂Cu₃O₇ Phase," *Appl. Phys. Lett.*, **51**(7), 532-534 (1987).

2. I. Nakada, S. Sato, Y. Oda, and T. Kohara, "Two Crystal Phases in the Superconducting Ba-Y-Cu-O System and Their Reactivity to Water," *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**(5), L697-L698 (1987).
3. K. Kitazawa, K. Kishino, T. Hasegawa, A. Ohotomo, S. Yaegashi, S. Kanbe, K. Park, K. Kuwahara and K. Fueki, "Materials Aspects of Oxide Superconductors - Effect of Ambient Water on Superconductivity -," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Res. Soc.*, **99**, 33-40 (1989).
4. S. Myhra, D.K. Pham, R. St.C. Smart, and P. Turner, "Surface Reactions and Dissolution of Ceramics and High Temperature Superconductors," *Science of Ceramic Interfaces*, J. Nowotny, Elsevier Sci. Pub., 1st ed., pp. 567-610 (1991).
5. Y. Kitano, K. Kifune, I. Mukouda, H. Kamimura, J. Sakurai, Y. Komura, K. Hoshino, M. Suzuki, A. Minami, Y. Maeno, M. Kato, and T. Fujita, "Analysis of Crystal Structure of an Y-Ba-Cu Oxide," *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**(4), L394-396 (1987).
6. N.P. Bansal and A.L. Sanskuhl, "Chemical Durability of High-Temperature Superconductor YBa₂Cu₃O_{7-x} in Aqueous Environments," *Appl. Phys. Lett.*, **52**(4), 323-325 (1988).
7. J. Wang, R. Stevens, J. Bultitude, "A Study of the Reaction of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconducting Ceramics with Water," *J. Materials Sci.*, **23**, 3393-3397 (1988).
8. L.D. Fitch and V.L. Burdick, "Water Corrosion of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconductors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 2020-2023 (1989).
9. BaCuO₂, JCPDS 38-1402.
10. Ba₂Cu₃O_{5+x}, JCPDS 40-312.
11. Fredrick M Lea, "Pozzolanas and Pozzolanitic Cements," *The Chemistry of Cement and Concrete*, Chemical Publishing Company, 3rd ed., pp. 414-453 (1971).
12. R.C. West, "Components of atmospheric air (exclusive of water vapor)," *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 69th ed., F-148 (1987).
13. J.P. Zhang, D.J. Li and L.D. Marks, "Structure of Water and Electron Beam Damaged High Temperature Superconductors," *Mat Res. Soc. Symp. Proc., Materials Res. Soc.*, **99**, 965-968 (1989).
14. R.K. Brow, "An XPS study of YBa₂Cu₃O_{7-x} Surface Corrosion," *Ceram. Superconductors II*, M.F. Yan, Am. Ceram. Soc. Inc., pp. 598-606 (1988).
15. C.A. Chang, "Reduced Moisture-Induced Degradation of YBaCuO Superconducting Films by Silver and High Deposition Temperatures," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(12), 1113-1115 (1988).
16. Y.M. Chiang, J.A.S. Ikeda, and A. Roshko, "Grain Boundary Segregation and Critical Current Density in YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductors," *Ceram. Superconductors II*, M.F. Yan, Am. Ceram. Soc. Inc., pp. 606-618 (1988).