

Crystal structure of Mn-Co-Ni thermistor

Jung-Il Lee, Sungwook Mhin* and Jeong Ho Ryu†

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea
*Heat Treatment R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 21999, Korea

(Received September 25, 2015)
(Revised October 6, 2015)
(Accepted October 8, 2015)

Abstract This study was performed to investigate crystal structure of cubic spinel-type monophase oxide composed of the Mn-Co-Ni ternary system. Starting material was prepared by mixing Mn, Co, Ni oxides then evaporation to dryness. The XRD patterns were analyzed by in-situ XRD as increasing temperature from room temperature to 1400°C in air atmosphere. The cubic spinel phase was existed in a temperature range from 900°C. However, separation of NiO phase was detected from 1300°C, which was the origin of deterioration in the crystallinity. The surface morphology of the manufactured NTC thermistors were analyzed by FE-SEM for comparison of good and bad samples.

Key words NTC thermistor, Crystal structure, In-situ XRD

Mn-Co-Ni 서미스터의 결정구조 분석

이정일, 민성욱*, 류정호†

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 27469
*한국생산기술연구원, 열처리연구실용화그룹, 인천, 21999
(2015년 9월 25일 접수)
(2015년 10월 6일 심사완료)
(2015년 10월 8일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Mn-Co-Ni 삼성분계로 이루어진 NTC 서미스터의 cubic 스핀넬 결정구조의 변화를 고찰하고자 하였다. Mn, Co, Ni로 이루어진 산화물 원재료 분말들을 혼합하고 건조한 후 In-situ XRD 장비를 이용하여 공기분위기에 서 상온부터 1400°C까지 가열하면서 발생하는 결정구조 변화를 분석하였다. In-situ XRD 분석 결과 cubic 스핀넬 구조는 900°C부터 존재하는 것을 확인할 수 있었으나, 온도가 1300°C 이상으로 올라갔을 때는 스핀넬 결정구조로부터 NiO의 상 분리 현상이 발생하기 시작함을 관찰할 수 있었다. 이러한 NiO 상의 분리가 고온에서의 NTC 서미스터의 결정성 감소의 원인을 알 수 있었으며, 제작된 NTC 서미스터의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하여 양품과 불량품의 차이를 분석하였다.

1. 서론

미래의 자동차는 내연기관 자동차에서 하이브리드 가솔린-전기자동차로, 그리고 플러그인 하이브리드(PHEV) 자동차, 그 후 전기자동차로 이전될 것으로 전망하고 있어 전기자동차가 앞으로 5~10년 동안 수송 분야와 관련 기술 및 인프라에 큰 혁신적인 변화를 초래할 것으로 보인다. 전기자동차는 일반 내연기관 자동차와 달리 배터

리, 전기모터, 인버터(Inverter)/컨버터(Converter), 배터리 관리 시스템(BMS: Battery Management System)으로 구성되어 있다. 배터리는 전기자동차의 상용화에 큰 걸림돌이 되어 왔으나, 최근 리튬이온 배터리 기술이 발전하면서 배터리 셀의 출력 및 에너지 밀도가 증가하고 가격은 하락하는 추세로 전기자동차 보급 전망을 밝게 하고 있다. 자동차의 전동화로 구성 부품의 변화가 일어나고 있다. 현재 내연기관 자동차의 부품수는 약 3만개로 구성되어 있으나 전기자동차는 약 3,000개의 단순한 구조로 되어 있어서 자동차 부품산업의 업체 및 수요 구조가 크게 변화될 것으로 예상된다. 전기자동차 부품 중 리튬 2차 전지에 소요되는 비용 부담을 해결하면 기술

†Corresponding author
Tel: +82-43-841-5384
Fax: +82-43-841-5380
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

린 자동차보다 저가로 생산이 가능하여 보급이 가속화될 것으로 예상된다[1-3].

배터리 관리 시스템(BMS: Battery Management System)은 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 하이브리드 자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)의 핵심 요소이다. 구동 시스템에서 필요로 하는 전력을 공급하는 2차 전지의 안전성과 신뢰성을 보증하는 역할을 하기 때문이다. 배터리 관리 시스템은 전기자동차 배터리 제어의 최적화를 통하여 주행거리 향상과 안전성을 확보하는 역할을 한다. 배터리 관리 시스템의 기능은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 열에 약한 배터리를 균등 냉각하여 항상 균일한 성능을 나타낼 수 있도록 하는 열관리 제어기술과 배터리의 각 상태를 판단하여 최적 효율 지점에서 작동하도록 하는 배터리 충전상태(SOC: State Of Charge) 제어기술로 구분된다. 열관리 제어기술은 시스템의 전압, 전류 및 온도를 모니터링하여 최적의 상태로 유지 관리하며 시스템의 안전한 운영을 위한 경고 및 사전 안전 예방 조치를 취할 수 있다. 또한 배터리의 과충전 및 과방전을 억제하여 셀(cell)간의 전압을 균일하게 제어함으로써 에너지 효율 및 배터리의 수명이 연장된다. 경고 관련 이력 상태의 저장과 외부 진단시스템 혹은 모니터링 PC를 통한 데이터의 보전 및 시스템 진단이 가능하다 [4-6].

상기에서 기술한 바와 같이 전기자동차 운행시 가장 중요한 배터리 관리 시스템의 최적화를 위해서는 자동차용 배터리팩의 안정적인 온도 유지가 필요하다. 전기자동차 배터리팩 안의 온도 분포와 충전 또는 방전에 필요한 요구조건에 따라, BMS는 가열을 해야 할 지 또는 냉각을 해야 할 지를 결정하고 실시한다. 따라서 전기자동차에서 배터리팩의 온도관리는 전체배터리관리 시스템의 정밀제어에 가장 중요한 인자가 되며, 이러한 배터리팩의 온도측정의 정밀성에 문제가 발생할 경우 전기자동차의 주행거리, 안정성과 내구수명에 치명적인 영향을 줄 수 있다. 전기자동차에서 해결되어야 할 기술적인 과제는 과열 혹은 혹한기에 대한 대응책이다. 특히 추운 지방에서의 전기자동차의 운행은 주행가능 거리의 감소, 주차 중 충전 능력의 부족, 그리고 주행 중 난방 필요성 등의 난관을 극복해야 한다. 실제로 전기자동차가 -7°C 에서 운행하면 $+20^{\circ}\text{C}$ 에서 운행할 때보다 주행가능 거리가 30% 이상 감소된다[7].

일반적인 자동차용 온도 센서로는 NTC 서미스터(Thermistor)가 주로 많이 사용되고 있다. 서미스터는 Thermally Sensitive Resistor의 약자로 온도에 민감한 저항체란 뜻이다. 서미스터는 온도가 상승하면 저항이 작아지는 NTC(Negative temperature coefficient) 서미스터, 온도가 상승하면 일정 온도에서 저항이 급격히 커지는 PTC(Positive temperature coefficient) 서미스터,

정해진 온도 범위에서 저항이 급격히 감소하는 CTR(Critical temperature resistance) 서미스터 등의 세 종류로 나눌 수 있다. NTC 서미스터는 부(-)의 온도계수를 가지며, 온도계수는 온도에 따라 변화하며 금속의 온도계수보다 부(-)의 값으로 약 10배 정도 크다. NTC 서미스터는 사용 범위가 $-50\sim 500^{\circ}\text{C}$ 로 일상적인 온도 조절을 필요로 하는 모든 범위에 응용되며, 또한 소형으로 값이 저렴하고 고감도이므로 산업 전반의 온도 센서 및 온도 보상용으로 대량 사용되어 지고 있다[8].

따라서 상기에서 언급한 바와 같이 전기자동차 및 하이브리드 자동차 시장의 전폭적인 확대와 함께, 가장 중요한 부품중의 하나인 배터리팩의 온도관리 시스템에의 NTC 서미스터의 응용 필요성이 제기되고 있다. 그러나 현재 고성능 NTC 서미스터 생산을 위한 재료 및 공정 기술을 독일, 미국, 일본 등에 의존하고 있는 실정을 감안할 때 새로운 조성개발 및 저비용 대량생산을 위한 생산공정기술 개선에 대한 연구개발이 절실히 요구된다. 본 연구진은 Mn-Co-Ni 조성계에서의 NTC 서미스터 재료의 제조 및 특성에 대해서 보고한 바가 있다[9]. 하지만 소결과정에서의 2차상 생성 및 냉각과정에서의 상분리에 의하여 서미스터 재료의 정밀한 결정구조 분석에는 어려움이 있었다. 본 연구에서는 성형체를 가열하는 과정에서 결정상 변화를 관찰할 수 있는 in-situ XRD 장비를 이용하여 보다 자세한 Mn-Co-Ni계 NTC 서미스터의 온도별 결정상 변화를 확인하고, 제작된 서미스터 소자의 물리화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 시약급의 Mn_2O_3 (99.9%, Junsei Chem. Japan), Co_3O_4 (99.9%, Junsei Chem. Japan) 및 NiO (99.9%, Junsei Chem. Japan)를 사용하였다. 각 출발원료의 혼합비율은 Mn : Co : Ni = 5.00 : 3.63 : 1.00으로 고정하였다. 여기에 성형성을 향상시키기 위하여 유기바인더로써 PVA 및 분산제를 소량 첨가하고 증류수를 용매로 사용하여 균일하게 혼합하고 spray drying 방법으로 건조하였다. 혼합/건조한 원료분말을 디스크 형태로 0.5 ton/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 이렇게 얻은 디스크 형태의 성형체를 승온속도 10°C/min 로 1250°C 에서 3시간 동안 소결하고 자연 냉각하였다. 소결체는 일정한 크기로 연마하고 스크린 인쇄하여 Ag paste로 도포한 다음 열처리하여 서미스터 소자를 제조하였다.

In-situ XRD 분석을 이용하여 승온시의 시편의 결정상 변화를 면밀히 관찰하였다. 시편 표면(surface) 및 파단면(cross-section)의 미세구조는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

기존 연구결과에서 Mn-Co-Ni 조성으로 이루어진 혼합 분말에 대한 XRD 분석결과에 대해서 논의 한바 있다[9]. 그러나 이러한 XRD 결과로는 샘플의 가열과정에 있어서의 결정상 변화과정을 상세히 설명하기는 힘들었다. 따라서 혼합분말을 가열하는 공정상에서 상변화 과정을 추적할 수 있는 In-situ XRD 분석법을 이용하여 저온에서 고온에 이르는 Mn-Co-Ni 조성의 상변화 메카니즘을 조사하였다. 아래 Fig. 1의 In-situ XRD 패턴은 400에서 1400°C 온도 구간에서 샘플 분말을 가열하면서 측정된 결과이며, 이러한 In-situ XRD 분석결과를 통하여 아래와 같은 결과를 도출할 수 있었다.

Fig. 1과 같이 상온에서 500°C 온도 구간에서는 원재료의 혼합 분말(NiO, Mn₃O₄, Co₃O₄)의 XRD peak 들이 미반응 형태로 그대로 확인되었다. 그 이후 500°C 이상의 온도구간에서는 먼저 Mn₂O₃ 중간상이 원재료인 Mn₃O₄ 형태와 함께 공존하는 것이 관찰되었다. 또한 700°C 온

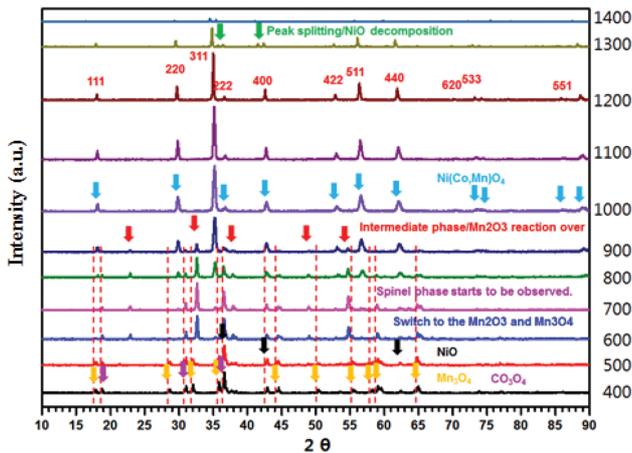


Fig. 1. In-situ XRD patterns of Mn-Co-Ni thermistor sample as increasing temperature (°C, right).

도 구간 이후부터는 스핀넬 구조(Ni(Co,Mn)₂O₄)가 형성되고 있음을 확인할 수 있었으며, 이 온도구간에서는 스핀넬 결정구조와 함께 Mn₂O₃ 결정상이 Mn₃O₄ 결정상이 모두 사라진 다음에도 900°C까지 잔존함을 확인할 수 있었다. 900°C 이상의 온도에서는 NTC 서미스터의 조성인 스핀넬 결정성이 향상되는 것을 확인하였으며, 이것은 니켈의 농도가 낮을 때 900°C 이상의 온도에서 스핀넬 상이 형성된다는 기존의 학설과 일치하는 결과이다[10]. 또한 1200°C까지의 온도구간에서는 스핀넬 결정성이 증가하다가 1300°C 이상의 온도에서는 전체적인 결정성이 급격히 감소함을 확인할 수 있었다.

NTC 서미스터의 전기적 특성을 좌우하는 스핀넬 구조 (Ni(Co,Mn)₂O₄)의 결정상 변화를 1000~1200°C 온도 영역에서 보다 자세히 알아보았다. 아래 Fig. 2(a)에서 확인할 수 있듯이 1000~1200°C 온도영역에서 다른 2차상이나 불순물상이 없이 스핀넬 상이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 보다 자세한 결정상의 변화를 분석하기 위해 Fig. 2(b)에서 스핀넬 상의 main peak인 (311) peak의 변화를 나타내었다. Fig. 2(b)에서 확인할 수 있듯이 1000°C의 (311) peak은 1100 및 1200°C 샘플에 비해 상대적으로 broad 하였으며, 온도가 상승하면서 peak의 FWHM(full width of half maximum)의 크기가 감소하면서 위치가 왼쪽(저각)으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 온도가 상승하면서 결정립의 크기(crystalline size) 및 결정성(crystallinity)이 증가한다는 것을 반증한다.

상기 In-situ XRD pattern 변화 과정에서 확인할 수 있었듯이 1300°C 이상의 온도 영역에서는 XRD peak의 강도가 급격히 감소하였다. 이러한 현상의 원인을 확인하기 위해 아래에 1300 및 1400°C 온도에서의 XRD 측정결과를 비교하여 나타내었다. 아래 그림에서 확인할 수 있듯이 1200°C 이하의 온도에서 확인되지 않았던 NiO의 결정상들이 확인되기 시작하였으며, 1200°C 이하의 샘플에 비해 XRD peak의 강도가 급격히 감소됨을

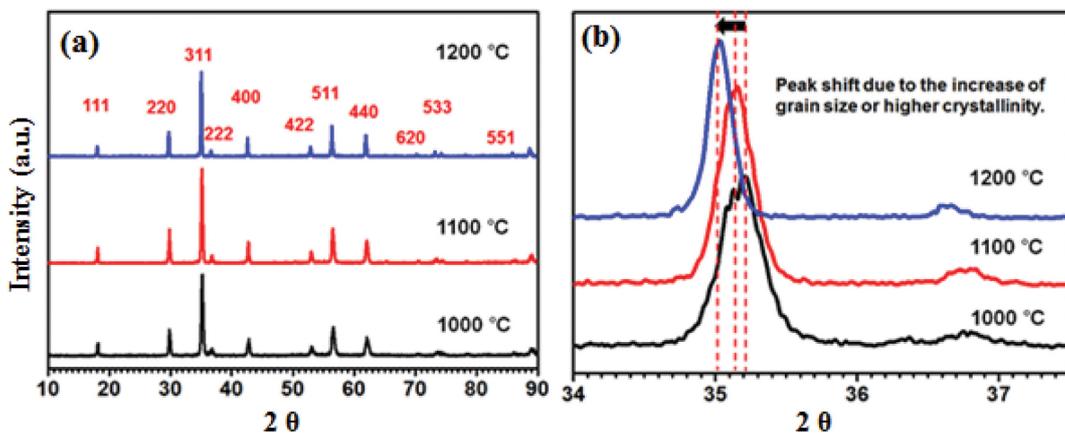


Fig. 2. In-situ XRD patterns of spinel phase in a temperature range from 1000 to 1200°C.

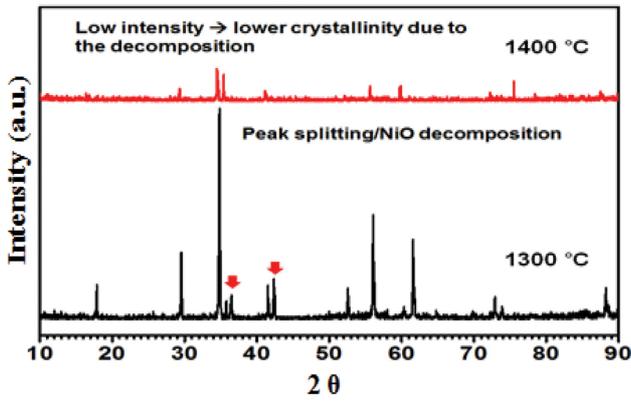


Fig. 3. In-situ XRD patterns at 1300 and 1400°C and phase decomposition of NiO.

확인할 수 있었다. 이것은 NTC 서미스터 소자의 기본적인 스핀넬 구조(Ni(Co,Mn)₂O₄)가 1300°C 이상의 온도에서는 NiO 상이 분리되면서 스핀넬 구조의 결정성이 급격히 저하됨을 확인할 수 있었다.

NTC 서미스터 소자를 제작하기 위해서는 세라믹 성형체를 연마 및 평탄화 공정이 필요하며 최종적으로는 전극 형성을 위하여 Ag paste를 세라믹 성형체에 도포하는 공정을 거쳐야 한다. 따라서 세라믹 성형체의 표면 특성 변화에 따라 최종 소자의 특성에 영향을 미치며 불량품 발생의 큰 원인이 될 수 있다. 따라서 본 과제에서는 최종적으로 제작된 서미스터 제품 중 양품과 불량 샘플의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하고 불량 요인을 검출해 내고자 하였다. Fig. 4(a)와 같이 양품 서미스터 제품의 앞/뒷면을 FE-SEM으로 관찰한 결과 앞면에서 Ag paste 전극이 도포된 부분에서 특이점을 발견하지 못하였다. 또한 앞면의 나머지 부분과 뒷면의 세라믹 소성체의 표면에서 표면은 비교적 소결이 잘 이루어진 형태

로 판단되며 불완전 소결체의 전형적인 형상인 기공 등의 결함들도 관찰되지 않았다.

Fig. 4(b)의 불량 샘플의 경우 Ag paste 도포면은 양품의 도포면과 별다른 차이점이 없었다. 따라서 Ag paste 도포공정에서 발생하는 문제는 아닌 것으로 판단되었다. 그러나 세라믹 소결체의 표면을 관찰하였을 경우 양품의 표면과는 확연한 차이점을 나타내었다. 앞면의 세라믹 소성체 표면에는 양품에서 발견되지 않았던 미세한 석출물이 발견되었으며, 뒷면의 경우에도 입계면을 따라서 미세한 석출물 입자들이 생성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 이차상 혹은 석출물은 불완전 소결에 의한 미반응상 혹은 XRD로 분석되지 않는 소량의 미확인 입자들일 것으로 판단되며 보다 정확한 분석을 진행할 필요가 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 in-situ XRD 장비를 이용하여 Mn-Co-Ni계 NTC 서미스터의 온도별 결정상 변화를 확인하였다. 상온에서 500°C 온도 구간에서는 원재료의 혼합 분말(NiO, Mn₃O₄, Co₃O₄)의 XRD peak 들이 미반응 형태로 그대로 확인되었으며, 900°C 이상의 온도에서는 NTC 서미스터의 조성인 스핀넬 결정성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 1200°C까지의 온도구간에서는 스핀넬 결정성이 증가하다가 1300°C 이상의 온도에서는 전체적인 결정성이 급격히 감소함을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 NTC 서미스터 소자의 기본적인 스핀넬 구조(Ni(Co,Mn)₂O₄)가 1300°C 이상의 온도에서는 NiO 상이 분리되면서 스핀넬 구조의 결정성이 급격히 저하되는 것을 확인하였다. NTC 서미스터의 소자의 표면을 관

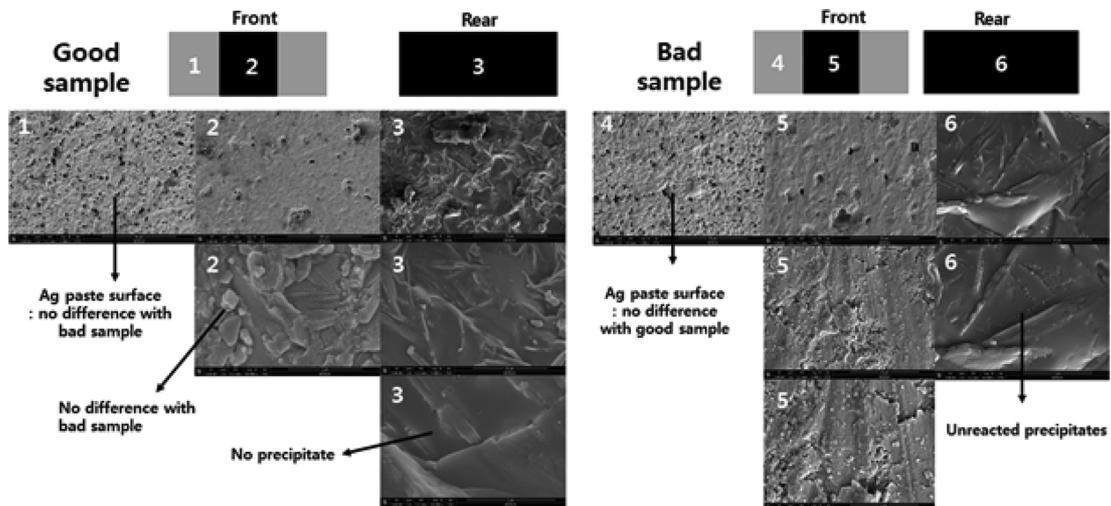


Fig. 4. Surface analysis of good and bad NTC thermistor samples.

찰하였을 경우 앞면과 뒷면의 세라믹 소성체 표면에서 미세한 석출물이 발견되었으며, 이러한 석출물들이 최종 서미스터 소자의 특성 불량을 초래할 수 있음을 예상할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 융합교육학부 지원 프로그램으로 수행되었습니다.

References

- [1] K. Uh, C.S. Kim and S.M. Shin, "Properties and applications of NTC thermistor", J. Electronic Engineering Soc. 21 (1994) 19.
- [2] K. Kato, T. Ota, Y. Hikichi, H. Unuma, M. Takahashi and H. Suzuki, "A new class of NTC thermistors", Kor. J. Ceram. 6 (2000) 168.
- [3] R. Metselaar, R.E.J. Van Tol and P. Piercy, "The electrical conductivity and thermoelectric power of Mn_3O_4 at high temperature", J. Solid State Chem. 38 (1981) 335.
- [4] K. Park, "Fabrication and electrical properties of Mn-Ni-Co-Cu-Si oxides negative temperature coefficient thermistors", J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 862.
- [5] W. Wang, X. Liu, F. Cao and C. Tian, "Synthesis of nanocrystalline $Ni_1Co_{0.2}Mn_{1.8}O_4$ powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process", Ceram. Int. 33 (2007) 459.
- [6] M. Suzuki, "AC hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure", J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1253.
- [7] E.G. Larson, R.J. Arnott and D.G. Wickham, "Preparation, semiconduction and low temperature magnetization of the system $Ni_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ ", J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1771.
- [8] B. Gillot, J.L. Baudour, F. Bouree, R. Metz, R. Legros and A. Rousset, "Ionic configuration and cation distribution in cubic nickel manganite spinels $Ni_xMn_{3-x}O_4$ ($0.57 < x < 1$) in relation with thermal histories", Solid State Ionics 58 (1992) 155.
- [9] J.-I. Lee, T.W. Kim, J.Y. Shin and J.H. Ryu, "Preparation and characterization of Mn-Co-Ni NTC thermistor", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 80.
- [10] Y. Abe, T. Meguro, S. Oyamatsu, T. Yokoyama and K. Komeya, "Formation region of monophasic with cubic spinel-type oxides in Mn-Co-Ni ternary system", J. Mater. Sci. 34 (1999) 4639.