

Sintering behavior and electrical properties of transition metal (Ni, Co, Mn) based spinel oxides for temperature sensor applications

Younghee So, Eunseo Lee, Jinyoung Lee, Sungwook Mhin, Bin Lee* and Hyung Tae Kim**†

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

*Advanced Materials Engineering for Information & Electronics, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea

**KOCERA, Seoul 03767, Korea

(Received February 16, 2024)

(Revised March 29, 2024)

(Accepted April 3, 2024)

Abstract The spinel-type oxide ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$ (NMC)) is widely utilized as a material for temperature sensors with a negative temperature coefficient (NTC), finding applications across various industries including electric vehicle battery management systems. Typically, NMC is manufactured using solid-state reaction methods employing powders of Ni, Mn, and Co compounds, with the densification process through sintering recognized as a crucial factor determining the electrical properties of the temperature sensor material. In this study, NMC pellets were synthesized via solid-state reaction and their crystallographic and microstructural characteristics were investigated. Also, the activation energy for densification behavior during the sintering process was determined. According to the analysis results, the room temperature resistance of the NMC pellets was measured at 10.03 Kohm, with the sensitivity parameter, B-value, recorded at 3601.8 K, indicating their potential applicability as temperature sensors across various industrial fields. Furthermore, the activation energy for densification was found to be 273.3 ± 0.4 kJ/mol, providing valuable insights into the thermodynamic aspects of the sintering process of the NMC.

Key words Temperature sensor, Negative temperature coefficient, Sintering, Spinel

복합전이금속(Ni, Co, Mn) 기반 스핀넬계 산화물의 소결 거동 및 온도센서 특성 연구

소영희, 이은서, 이진영, 민성욱, 이빈*, 김형태**†

경기대학교 신소재공학과, 수원, 16227

*경희대학교 정보전자신소재공학과, 용인, 17104

**한국세라믹연합회, 서울, 03767

(2024년 2월 16일 접수)

(2024년 3월 29일 심사완료)

(2024년 4월 3일 게재확정)

요약 스핀넬계 산화물 중 ($\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$ (NMC))는 부온도계수 온도센서 소재로 활용되어 전기자동차용 배터리 관리 시스템을 포함한 다양한 산업적 응용이 가능하다. 일반적으로 NMC는 Ni, Mn, Co 화합물 분말을 이용하여 고상반응법을 통해 제조되는데 이 중 소결 공정을 통한 치밀화 과정이 온도센서 소재의 온도에 따른 전기적 특성을 결정하는 중요한 인자로 알려져 있다. 본 연구에서는 NMC 펠렛을 고상반응법을 통해 제조하고 결정구조 및 미세구조를 관찰하였다. 또한, 소결 과정 동안의 치밀화 거동 분석을 위한 활성화 에너지를 도출하였다. 분석 결과에 따르면, NMC 펠렛의 상온 저항은 10.03 Kohm이었으며 센서민감도인 B-value는 3601.8 K로 다양한 산업군에 온도센서로 적용이 가능할 것으로 기대된다. 또한, 치밀화를 위한 활성화 에너지는 273.3 ± 0.4 kJ/mol로 도출되었으며, 이는 소결 과정의 열역학적 특성을 이해하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

1. 서론

AB_2O_4 스핀넬 구조는 A와 B 위치에 전이금속 원소들이 존재하는 매우 안정적인 구조로 알려져 있으며, 전이금속 종류 및 비율 등 화학조성 변화를 통해 다양한 종류의

양이온이 스핀넬 구조에 삽입될 수 있어 전도성 및 자성 등의 특성을 조절할 수 있다[1-4]. 특히, 최근 전기자동차 시장의 폭발적인 증가와 함께, 배터리 관리 시스템용 온도센서에 대한 수요가 증가하고 있으며, 전이금속 기반 스핀넬계 산화물이 부온도계수(Negative Temperature Coefficient; NTC) 특성으로 인해 적용되고 있다[4]. 부온도계수 온도센서의 동작 원리는 일반적으로 소재의 온

†Corresponding author

E-mail: htkim@kocera.or.kr

도 의존성에 기반하는데 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가하고, 이로 인해 전기 저항이 감소하는 원리이다. 스피넬계 산화물의 부온도계수 특성은 일반적으로 스피넬 구조에서 서로 다른 산화수를 가진 전이금속 양이온들 간의 hopping 메커니즘으로 설명될 수 있는데 이러한 온도 의존성 특성을 이용하여 온도를 측정하고 감지하는데 사용된다[5-8]. 스피넬계 산화물 기반 부온도계수 온도센서 특성은 센서민감도(B-value) 및 전기적 저항에 의해 결정될 수 있다. 이러한 전기적 저항과 센서민감도는 활성화 에너지(E_a)와 볼츠만 상수와 관련이 있으며, 온도 변화에 따른 저항 변화의 민감도를 나타낸다[1-3].

복합 전이금속(Ni, Co, Mn) 기반 스피넬계 산화물(NMC)은 부온도계수 특성으로 인해 자동차, 휴대전화, 통신 등 다양한 산업군에 온도센서로 활용되고 있다. [9,10] 이러한 NMC는 산업적 적용을 위해 주로 고상반응법을 통해 제조되고 있는데 이 중 소결 공정을 통한 치밀화 과정이 온도센서 소재의 온도에 따른 전기적 특성을 결정하는 중요한 인자로 알려져 있다[11]. 따라서, NMC의 소결 공정 동안의 치밀화 과정 거동 파악을 위한 활성화 에너지 도출을 위한 방법론이 필요하다. 본 연구에서는 스피넬계 산화물인 $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 를 고상반응법을 제조하고 결정 구조 및 미세구조에 대해 관찰하였다. 또한, 온도센서로서 산업적 적용 가능성을 판단하기 위해 온도에 따른 전기적 저항 특성 변화를 분석하였다. 또한, 열팽창계를 이용한 비등온법의 일종인 일정 승온(CHR) 방법을 이용하여 소결 과정 동안 치밀화를 위한 활성화 에너지 도출하였다. 본 연구는 CHR 방법을 이용하여 스피넬계 산화물인 NMC의 소결 과정 동안의 열역학적 특성을 이해하는데 중요한 정보를 제공할 뿐만 아니라, 소결 공정을 통한 NMC의 부온도계수 온도센서로서의 적용가능성을 보여준다.

2. 실험 방법

2.1. $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛 제조

Mn_3O_4 (99.9 %, Junsei Chem. Japan), Co_3O_4 (99.9 %, Junsei Chem. Japan), 그리고 NiO (99.9 %, Kojundo Chem. Japan) 분말을 이용하여 $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 화학식량에 맞추어 계량하고, 볼밀링을 통해 혼합하였다. $60^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조된 분말들을 8.3 ton/cm^2 의 압력 하에 $1.2 \text{ cm}^2 \times 0.5 \text{ cm}$ 의 펠렛으로 압축하고 열처리로에 투입하여 소결을 진행하였다.

2.2. $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛 특성 평가

$Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛의 결정구조는 X선 회절계(XRD,

Empyrean, Malvern Panalytical, England)로 측정하였으며, 주사 전자 현미경(SEM, JSM-7610F PLUS, JEOL, Japan)을 사용하여 펠렛 표면을 관찰하였다. 또한, 샘플의 Ni, Co, Mn 등 원소 분포는 에너지 분산 X선 분광기(EDS-7557, Oxford Instrument, UK)를 사용하여 분석하였다. 온도 센서로서의 산업적 적용과 밀접한 관계가 있는 온도-전기저항 특성을 평가하기 위해 은 페이스트를 펠렛 표면에 도포된 후 $-15^\circ C$ 에서 $85^\circ C$ 사이의 온도 범위에서 전기 저항이 LCR 미터(IM3570, Hioki, Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 치밀화 거동 분석을 위한 활성화 에너지 도출

Dilatometer(DIL 402C, NETZSCH, Germany) CHR 방법을 이용하여 소결 공정 중 중간 단계의 활성화 에너지를 도출하였다. 300 K/h, 600 K/h, 900 K/h 및 1200 K/h (5 K/min, 10 K/min, 15 K/min 및 20 K/min)의 가열 속도를 사용하였으며, 수축이 등방성이라고 가정하여 각각의 수축 데이터를 아래의 식(1)에 따라 상대 밀도로 변환하였다[12].

$$\rho = \rho_0(1 + \Delta L/L_0)^3 \quad (1)$$

여기서 $\Delta L/L_0$ 는 온도 T 및 시간 t에서의 수축을 나타내고, ρ_0 는 시료의 상대 green body 밀도(본 연구에서는 모든 샘플에 대해 62.5 %의 green body 밀도를 도출)이며, ρ 는 온도 T 및 시간 t에서의 샘플의 상대 밀도이다. 도출된 상대 밀도에 polynomial fitting을 수행하여 일정한 상대밀도(70 %, 73 %, 76 % 및 79 %)로 $\ln(T \text{ dp/dT } a)$ 와 $\ln 1/T$ 사이의 Arrhenius 유형의 그래프로 변환하였다. 그리고 활성화 에너지는 선형 fitting의 기울기를 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법으로 제조된 $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛의 결정 구조를 관찰하기 위해 XRD 실험을 진행하였고 이를 Fig. 1에 나타내었다. $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛의 XRD 분석 결과 Cubic/Tetragonal 혼합 스피넬 구조로 관찰되었다. NMC의 스피넬 결정구조가 이를 구성하고 있는 Ni, Co 및 Mn의 비율에 의해 결정되고 이는 화학조성에 따른 전이금속 원자들의 산화수 변화와 스피넬 구조 내의 4면체 및 8면체 사이트를 차지하는 원소들 간의 비율 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다[1,5,7]. 예를 들어, $(Co_xMn_{3-x})O_4$ 의 경우 x가 구조 전이 임계값을 기준으로 tetragonal상이 cubic상으로 전이하고 x가 구조 전이 임계값보다 작을 때 x가 증가하면서 tetragonal 상

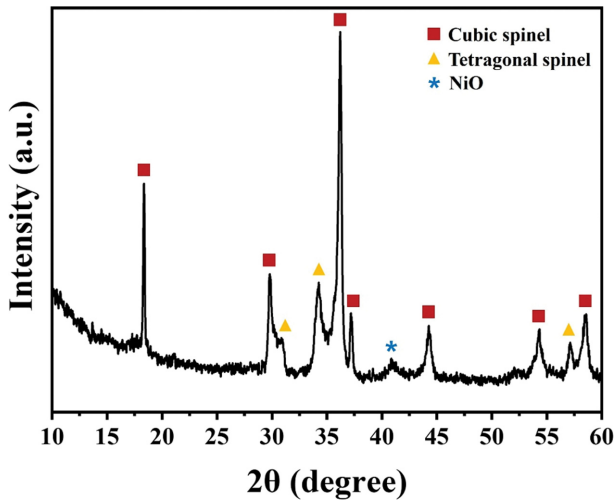


Fig. 1. XRD results of $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ pellet.

의 비율이 감소하고 cubic 상이 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이는 tetragonal과 cubic 상이 공존할 수 있음을 말한다[11]. 또한, 이러한 화학조성에 의한 스핀넬 결정 구조 변화로 인해 NMC 소재의 hopping 전도에 주된 역할을 하는 것으로 알려져 있는 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 가 스핀넬 구조의 8면체를 차지하는 비율이 달라지므로 이에 따른 센서민감도와 상온저항이 달라질 수 있다. 결정 구조 분석과 함께 $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛의 미세구조 관찰과 EDS 맵핑을 진행하였고 이를 Fig. 2에 나타내었다. 소결 후 펠렛 표면과 단면 모두 치밀한 구조를 보여주고 있으며 Ni, Co, Mn의 분포가 매우 균일하게 관찰되었는데 이는 펠렛의 소결이 잘 되었음을 보여준다.

$Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ 펠렛의 소결 거동을 이해하기 위해 치밀화에 필요한 활성화 에너지를 계산하였다. 치밀화를

위한 활성화 에너지는 일반적으로 소결의 중간 단계에서 측정되며, 이 단계에서 최대 밀도 증가가 일어난다[13]. 활성화에너지 도출을 위한 방법론으로는 등온법(the isothermal method)과 비등온법(non-isothermal method)이 있고 비등온법의 경우 2가지 방법으로 나눌 수 있으며, 이는 마스터 소결 곡선(master sintering) 방법과 일정 승온(CHR) 방법이다[14,15]. CHR 방법에서는 샘플이 최소 세 가지의 일정한 가열 속도를 따르는 동일한 온도로 소결되는 것이 필요하다. 아래 식(2)은 CHR 방법의 일반적인 방정식으로[15]:

$$\ln\left(T\frac{dp}{dT}a\right) = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n \ln d \quad (2)$$

여기서 Q 는 활성화 에너지(kJ/mol)이고, R 는 이상 기체 상수(J/mol)이며, T 는 온도(K)이고, ρ 는 상대 밀도이고, a 는 가열 속도(K/h)이고, n 은 입자 크기 지수이고, d 는 입자 크기이다. 함수 $f(\rho)$ 는 상대 밀도에만 의존하며, A 는 T , ρ 및 d 에 의존하지 않는 인자이다. 소결의 중간 단계는 무시할 만한 입자 성장과 함께 발생하기 때문에 [12], d 는 상수로 간주되어 $n \ln d$ 가 상수가 됩니다. 또한, CHR 방법에서는 서로 다른 가열 속도를 통해 얻은 특정한 상수 밀도에서 측정이 이루어지므로, 용어 $\ln[f(\rho)]$ 도 상수로 취급할 수 있다. 따라서, Arrhenius 유형의 그래프는 $\ln(T dp/dT a)$ 와 $\ln 1/T$ 사이에 그려지고, 그래프의 기울기를 통해 추정된 활성화 에너지가 계산된다. Figure 3a는 네 가지 일정 가열 속도에서 소결된 샘플들의 상대 밀도 대 소결 온도에 대한 다항식 피팅을 보여준다. 일정한 상대 밀도에서 가열 속도가 증가함에 따라 곡선이 더 높은 온도로 이동하는 것을 확인할 수 있는데 이는 가열 속도가 느릴수록 낮은 온도에서 특정한 상대

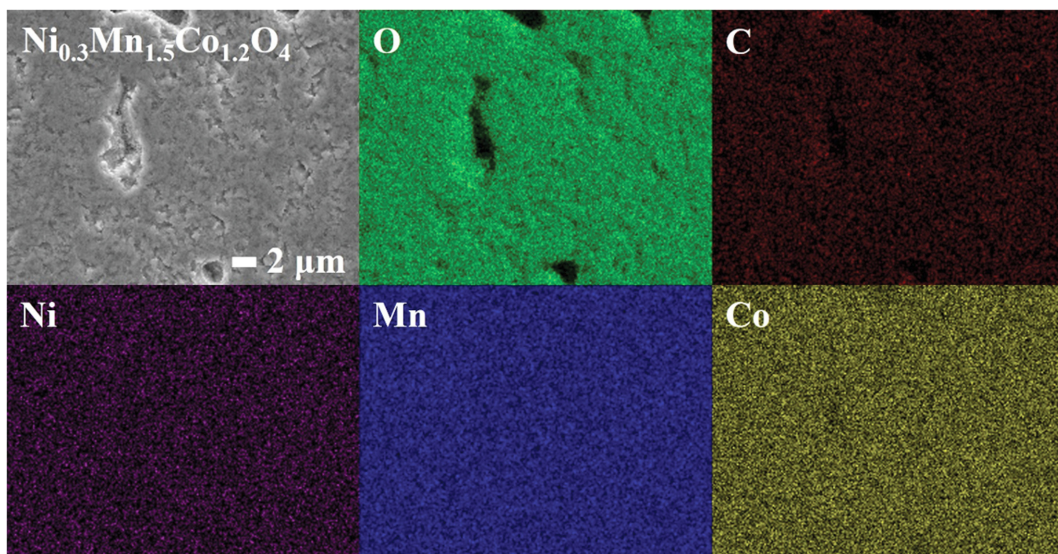


Fig. 2. Micrographs and corresponding EDS mapping of $Ni_{0.3}Mn_{1.5}Co_{1.2}O_4$ pellet.

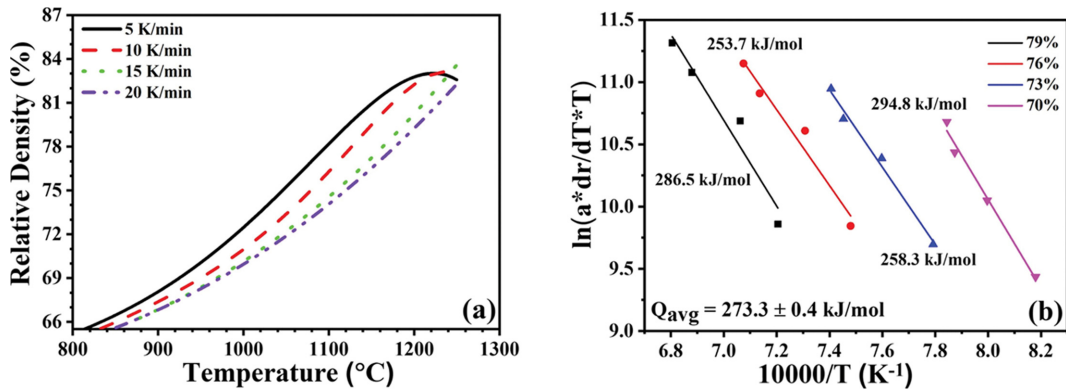


Fig. 3. (a) Polynomial fits of the relative densities of the samples sintered at 5~20 K/min heating rate, and (b) linear fits of Arrhenius-type plots for the activation energy.

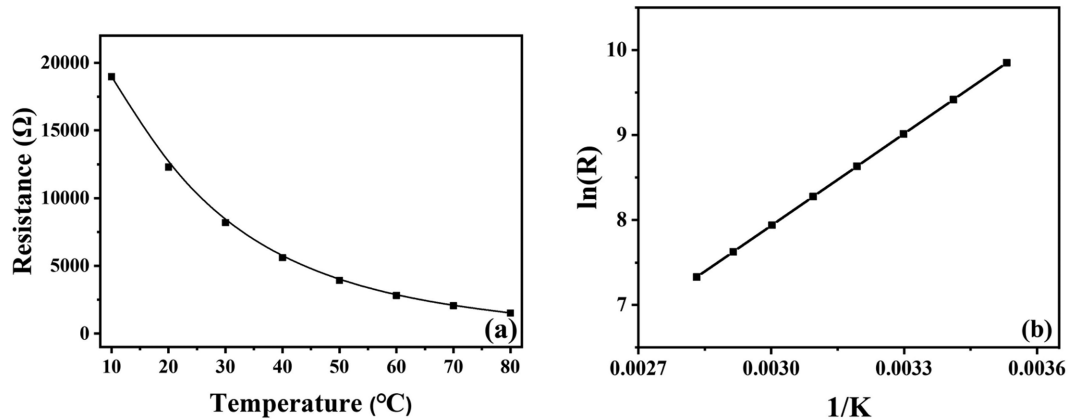


Fig. 4. (a) Resistance of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ pellet with temperature and (b) $\text{Log } \rho$ vs. $1/T$ of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ pellet.

밀도를 달성하였음을 의미한다. 이러한 거동은 열 활성화 과정에 대해 일반적이라 할 수 있다. Figure 3b는 선택한 상대 밀도에서 식(2)의 좌항과 우항 사이의 Arrhenius 유형의 플롯을 보여주는데 이러한 플롯의 기울기에서 추정된 활성화 에너지도 그림에 표시되어 있다. 소결 중간 단계의 평균 활성화 에너지는 273.3 ± 0.4 kJ/mol로 추정되었습니다.

소결된 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ 펠렛의 온도에 따른 전기적 저항 변화를 측정하였고 이를 Fig. 4a에 나타내었다. 보는 바와 같이 283.15 K에서 353.15 K까지 온도가 증가함에 따라 전기적 저항이 지수적으로 감소하는 부온도계수 특성을 나타낸다. 또한, Fi. 4b에서 온도에 따른 저항에 로그를 취한 그래프를 살펴보면 주어진 온도에서의 선형성이 확인되는데 이는 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ 펠렛 작동 온도범위를 의미한다. $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ 펠렛의 센서민감도(B-value)를 아래의 식(3)을 이용해 도출하였다[16].

$$R = R_0 \exp(E_a/k \cdot T) = R_0 \exp(B - \text{value}/T) \quad (3)$$

식(3)에서 B-value는 활성화 에너지(E_a)에 직접적으로 관련된 에너지 상수이며 ρ , k , 및 T 는 각각 저항성, 볼츠

만 상수, 그리고 절대 온도를 나타낸다. 계산 결과, B-value는 3601.8 K인데 이는 현재 상용화된 타 부온도계수 온도센서와 유사한 값으로 다양한 산업적 적용이 가능할 것으로 기대된다[17,18].

4. 결 론

본 연구에서는 전이금속(Ni, Co, Mn) 기반 스피넬계 산화물(NMC)인 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ 의 소결 거동 및 온도 센서 특성을 평가하였다. X-선 회절 및 주사 전자 현미경을 통해 펠렛의 결정구조와 미세구조를 관찰한 결과, Cubic/Tetragonal 혼합 스피넬 구조로 확인되었으며, 펠렛 표면 및 단면에서 Ni, Co, Mn의 균일한 분포가 관찰되었다. 소결 과정 동안의 치밀화 거동 분석을 위해 활성화 에너지를 도출한 결과, 소결 중간 단계의 평균 활성화 에너지는 273.3 ± 0.4 kJ/mol로 측정되었다. 온도에 따른 전기적 저항 변화 측정 결과, $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$ 펠렛은 부온도계수 특성을 나타내며, 센서민감도(B-value)는 3601.8 K로 측정되었다. 이러한 특성은 현재 상용화

된 타 부온도계수 온도센서와 유사하며, 다양한 산업적 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2024년 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J.J. Coudere, J.L. Baudour, E. Snoeck and A. Rousset, "Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganese negative temperature coefficient (NTC) thermistors", *Solid State Ionics* 109 (1998) 229.
- [2] L.H. Omari, L. Hajji, M. Haddad, T. Lamhasni and C. Jama, "Synthesis, structural, optical and electrical properties of La-modified Lead Iron Titanate ceramics for NTCR thermo-resistance based sensors", *Mater. Chem. Phys.* 223 (2019) 60.
- [3] F. Guan, X.J. Lin, H. Dai, J.R. Wang, X. Cheng and S.F. Huang, "LaMn_{1-x}Ti_xO₃-NiMn₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.7): A composite NTC ceramic with controllable electrical property and high stability", *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2692.
- [4] M. Vakiv, O. Shpotyuk, O. Mrooz and I. Hadzaman, "Controlled thermistor effect in the system Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O₄", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1783.
- [5] R. Schmidt, A. Basu and A.W. Brinkman, "Small polaron hopping in spinel manganates", *Phys. Rev. B* 72 (2005) 115101.
- [6] L.G. Austin and N.F. Mott, "Polarons in crystalline and non-crystalline materials", *Adv. Phys.* 18 (1969) 41.
- [7] J. Wu, Z. Huang, Y. Hou, Y. Gao and J. Chu, "Variation in hopping conduction across the magnetic transition in spinel Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ Films", *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 082103.
- [8] C. Zhao and Y. Zhao, "The investigation of Zn content on the structure and electrical properties of Zn_xCu_{0.2}Ni_{0.66}Mn_{2.14-x}O₄ negative temperature coefficient ceramics", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 23 (2012) 1788.
- [9] C.C. Wang, S.A. Akbar and M.J. Madou, "Ceramic Based Resistive Sensors", *J. Electroceram.* 2(4) (1998) 273.
- [10] A. Feteira, "Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: An industrial perspective", *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 967.
- [11] H. Bordeneuve, S. Guillemet-ritsch, A. Rousset, S. Schuurman and V. Poulain, "Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels Mn_{3x}Co_xO₄ sintered classically and by spark plasma sintering (SPS)", *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 396.
- [12] M.W. Khalid, Y.I. Kim, M.A. Haq, D. Lee, B.S. Kim and B. Lee, "Microwave hybrid sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃-ZrO₂ composites, and effects of ZrO₂ crystal structure on mechanical properties, thermal properties, and sintering kinetics", *Ceram. Int.* 46 (2020) 9002.
- [13] M.N. Rahaman, "Sintering of ceramics", first ed. (CRC Press, Boca Raton, 2007), p. 22.
- [14] R.R. Thridandapani, D.C. Folz and D.E. Clark, "Estimation of activation energies for sintering 8 mol % Ytria-Zirconia using conventional and microwave heating", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 11 (2014) 938.
- [15] V. Pouchly, K. Maca and Z. Shen, "Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2275.
- [16] H. Han, K.R. Park, Y.R. Hong, K. Shim and S. Mhin, "Effect of Fe incorporation on cation distributions and hopping conduction in Ni-Mn-Co-O spinel oxides", *J. Alloys Compd.* 732 (2018) 486.
- [17] S. Mhin, H. Han, D. Kim, S. Yeo, J.I. Lee and J.H. Ryu, "Phase evolution of (Ni, Co, Mn) O₄ during heat treatment with high temperature in situ X-ray diffraction", *Ceram. Int.* 42 (2016) 5412.
- [18] H. Han, H. Lee, J. Lim, K.M. Kim, Y.R. Hong, J. Lee, J. Forrester, J.H. Ryu and S. Mhin, "Hopping conduction in (Ni, Co, Mn) O₄ prepared by different synthetic routes: Conventional and spark plasma sintering", *Ceram. Int.* 43 (2017) 16070.