

論文94-31A-7-7

자화된 SrO · 6Fe₂O₃ 세라믹스와 전해질 계면의 전기물리적 현상에 미치는 Curie점 열처리 효과

(The Effect of Curie Point Annealing on Electrophysical Phenomena
at the Magnetized SrO · 6Fe₂O₃ Ceramics/Electrolyte Interface)

千長鎬*, 孫光哲*, 羅克煥*

(Jang Ho Chun, Kwang Chul Son and Keuk Hwan Ra)

要約

자화된 스트론튬페라이트(SrO · 6Fe₂O₃) 세라믹스 전극과 10⁻³M KCl 수성전해질 계면의 전기물리적 현상에 관한 Curie점 열처리 효과를 순환 전압전류, 정상펄스 전압전류, 시전하, 전기화학적 임피던스 기법으로 연구하였다. Curie점 열처리 후, 시편의 자속밀도는 900-1100 gauss에서 1-2 gauss로 감소, 즉 탈자화되었다. 계면 임피던스의 실수성분은 7280-7320 ohm에서 790-830 ohm 으로 감소되었다. 흡착 및 전기이중층 전하는 0 μC에서 -58 μC로 증가하였다. Curie점 열처리와 그에 따른 전기이중층 효과는 스트론튬페라이트 세라믹스 전극의 전기물리적 특성 뿐만아니라 전극계면의 전기화학적 현상에도 영향을 미쳤다. 이러한 실험결과는 Curie점 열처리와 그에 따른 전기이중층 효과를 전기화학 자기 감지소자에 응용할 수 있음을 의미한다.

Abstract

The Curie point annealing effects on electrophysical phenomena at the magnetized strontium ferrite(SrO · 6Fe₂O₃) ceramics electrode/10⁻³M KCl aqueous electrolyte interfaces have been studied using cyclic voltammetric, normal pulse voltammetric, chronocoulometric, and electrochemical impedance techniques. After the Curie point annealing, the magnetic flux densities of the specimen was decreased from 900-1100 gauss to 1-2 gauss, i.e. demagnetized. The real component of interfacial impedance was decreased from 7280-7320 ohm to 790-830 ohm. The adsorption and the charge on the electrical double layer was increased from 0 μC to -58 μC. The Curie point annealing and the related electrical double layer effect can influence not only the electrophysical properties of the strontium ferrite ceramics electrode itself but also the electrochemical phenomena at the electrode interface. This experimental results suggest that the Curie point annealing and the related electrical double layer effect can be applied to electrochemical magnetic sensors.

1. 서론

*正會員, 光云大學校 電子工學科

(Dept. of Elec. Eng., Kwangwoon Univ.)

接受日字 : 1993年 3月 9日

온도에 따른 자화 변화 및 Curie점(온도)은 자성체의 중요한 물리적 패러미터이다. Curie점은 전자의 교환에

너지 배열 효과가 불규칙 열적운동의 혼란 효과와 같을 때 발생하며 자성체의 자화는 온도 Curie점에 근접하면 급격하게 감소하는 물리적 특성을 갖고있다.^[1,2]

스트론튬페라이트(strontium ferrite : SrO · 6Fe₂O₃) 세라믹스는 육방형 페라이트 구조로 되어있으며 주로 영구자석의 소재로 사용되어 왔다.^[3,4] 대부분의 자성체 경우와 같이 스트론튬페라이트 세라믹스도 Curie점 열처리 효과가 계면의 전기물리화학적 현상 변화에 미치는 영향은 거의 연구보고되지 않았다고 판단된다. 고체(금속, 반도체)-진공 계면에서 방출되는 열전자 또는 광전자를 전류의 크기로 변환하여 열 또는 광 감지소자(sensor)로 응용하거나 전자를 직접 전자계로 가속 및 편향 시켜 응용하는 음극선관, 마그네트론, Hall효과 소자 등은 잘 알려져왔다. 최근에는 고체-전해질 계면에서 물리화학적 현상을 응용하는 전기화학 전자소자에 관한 연구가 활성화되고 있음에도 불구하고 고체(금속, 반도체, 세라믹스 등)-전해질 계면에서 전해질 이온에 대한 자계 효과와 그응용에 관한 연구보고는 거의 없었다고 사료된다.^[5,10]

본 논문에서는 Curie점 열처리 효과가 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면의 전기물리화학적 현상에 미치는 영향을 순환 및 정상펄스 전압전류(cyclic and normal pulse voltammetry),^[11] 시전하(chronocoulometry),^[12] 전기화학적 임피던스(impedance)^[13] 측정 기법으로 연구조사할 것이다. 연구결과는 전기 이중층 구조를 갖는 고체-전해질 접합 전자소자, 자성체 전극 열처리, 전기화학 자기 감지소자 연구분야의 기초 및 응용 연구자료로 쓸 수 있기를 기대한다.

II. 실험

1. 시편 및 전해질 준비

Curie점 열처리 효과가 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에서 일어나는 전기물리화학적 현상에 미치는 영향을 연구조사하기 위하여 Curie점 열처리 전후의 전기물리화학적 특성을 측정하여 비교 분석하였다. 실험에 사용된 시편은 전해질 이온 확산 과정 해석을 고려하여^[14] 평판형(두께: 2mm, 폭: 10mm, 길이: 30mm)으로 제작하였다. 시편은 아세트(CH₃COCH₃) 유기용매로 10분간 세척한 후, 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스의 Curie점이 480°C 임을 고려하여^[5] 수소 및 질소(H₂:N₂ = 3:1) 분위기에서 500°C 로 20분간 열처리하였다. Curie점 열처리 후, 시편의 자속밀도는 900 -1100 gauss에서 1-2 gauss로 감소, 즉 탈자화되었다. 실험시 시편표면에서의 순수화학적 작용을 가능한 배제하여 전기물

리적 현상을 쉽게 해석하기 위하여 1:1 중성전해질인 10⁻³M KCl 수용액(수용액)을 사용하였다.

2. 실험방법

전기물리화학적 특성을 비교 연구조사하기 위하여 전해조내에 표준 3전극 구성을 하였다.^[15] 일전극(working electrode)으로는 자화 및 탈자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 시편, 상대전극(counter electrode)으로는 백금(Pt)봉, 기준전극(reference electrode)으로는 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 각각 사용하였다. 이온전하에 작용하는 Lorentz전자기력 효과를^[16] 최대로 하기위하여 자화된 스트론튬페라이트 일전극은 인가된 전계와는 서로 직각방향이 되도록 전해조내에 배치하였다. 순환 및 정상펄스 전압전류, 시전하 측정은 미국 Princeton Applied Research사의 PAR Model 273A 전위계/전류계를 사용하여 PAR Model 270 소프트웨어 패키지로 조정하였다. 전기화학적 임피던스 측정은 PAR Model 273A 전위계/전류계에 영국 Schlumberger사의 SI 1255 고주파 응답분석기를 접속하여 PAR Model 388 소프트웨어 패키지로 조정하였다. 실험조정과 실험자료 저장에 사용된 컴퓨터는 IBM PS/2 Model 35SX 이었으며 모든 실험은 20°C 암실에서 이루어졌다. 실험결과는 미국 전류극성 선택방식에 따라 음극전류를 양(+)으로 정의하여 도시하였다.

III. 실험결과 및 고찰

그림 1은 전형적인 순환 전압전류도로서 Curie점 열처리 후, 즉 탈자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에서 전극전류 증대 현상을 보여준다. 이러한 전극전류 증대 현상은 전해질 이온(K⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻, etc.)과 탈자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극 표면사이에서 전자전달 작용의 활성화에 기인하여 계면전류가 증대하게되어 전기등가적으로는 계면 임피던스가 감소 되었음을 의미한다. 반면에, 그림 2는 Curie점 열처리와는 상관없이 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에 인가된 정상펄스 전압에 대한 전극전류 증가분이 거의 선형적임을 보여준다. 따라서, 계면 임피던스는 실수성분, 즉 저항성분에 의하여 결정되고 있다고 해석할 수 있다. 일반적으로, 전극-전해질 계면 임피던스(Z)는 Faraday 임피던스(Z_f) 성분과 전기 이중층 임피던스(Z_{dl}) 성분으로 구성되며 Faraday 임피던스(Z_f) 성분은 다음과 같이 주어진다.^[13]

$$Z_f = \left[\left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$Z = Z_f + Z_{dl} \quad (2)$$

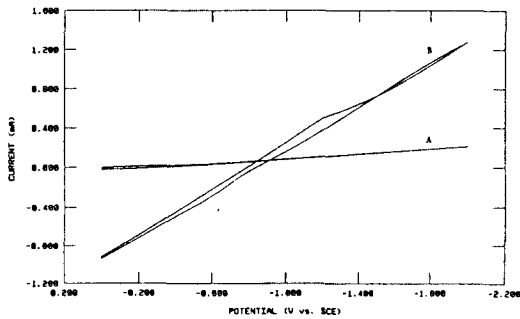


그림 1. 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에서 순환 전압전류도 (주사율:20mV/s, 주사전위:0 to -2.0 V vs. SCE) (A)Curie점 열처리 전 (B)열처리 후
 Fig. 1. Cyclic voltammograms at the magnetized strontium ferrite ceramics electrode interfaces (scan rate:20mV/s, scan potential:0 to -2.0 V vs. SCE). (A)Before and (B)after the Curie temperature annealing.

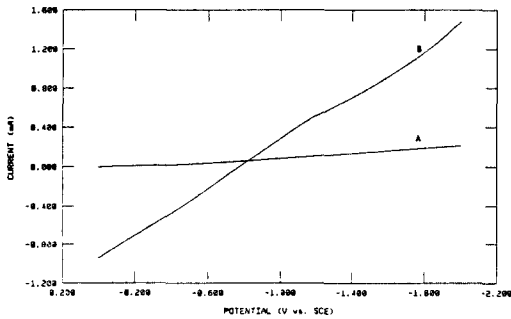


그림 2. 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에서 정상펄스 전압전류도 (주사율:20mV/s, 주사전위:0 to -2.0 V vs. SCE, 펄스높이:25mV, 펄스폭: 50ms) (A)Curie점 열처리 전 (B)열처리 후
 Fig. 2. Normal pulse voltammograms at the magnetized strontium ferrite ceramics electrode interfaces (scan rate:20mV/s, scan potential:0 to -2.0 V vs. SCE, scan rate:20mV/s, pulse height:25mV, pulse width:50ms). (A)Before and (B)after the Curie temperature annealing.

여기서 R_{ct} 는 전하전달 저항, σ 는 정의된 상수, w 는 각 주파수이다.

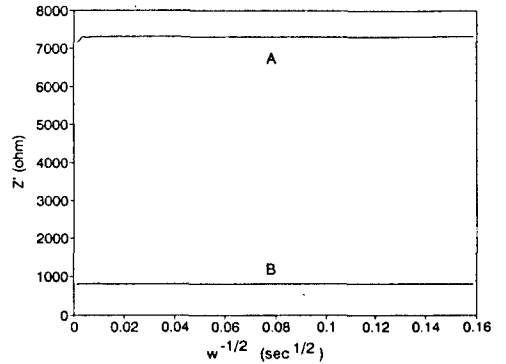


그림 3. 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에서 주파수 ($\omega^{-1/2}$)에 대한 실수성분 임피던스 도시 (단정현파, 초기주파수: 10^5 Hz, 최종주파수:5Hz, 교류전폭:10mV, 직류전위:0.0 V vs. SCE) (A)Curie점 열처리 전 (B)열처리 후
 Fig. 3. Plots of the real component of impedance (Z') vs. frequency ($\omega^{-1/2}$) at the magnetized strontium ferrite ceramics electrode interfaces (single sine wave, initial frequency: 10^5 Hz, final frequency:5Hz, ac amplitude:10mV, dc potential:0.0 V vs. SCE). (A)Before and (B)after the Curie temperature annealing.

그림 3의 A와 B는 각각 자화 및 탈자화된 스트론튬페라이트 전극계면에서 주파수 ($\omega^{-1/2}$) 변화에 따른 실수성분 임피던스(Z') 관계를 보여준다. 식(1)에서 예측되었던 Faraday 임피던스의 선형특성은 관측되지 않았다. 환언하면, 전기화학적 폐회로 구성시 계면 임피던스(Z)는 식(2)와 같이 Faraday 임피던스(Z_f) 성분 뿐만아니라 전기이중층 임피던스(Z_{dl}) 성분, 즉 전해질 저항 및 전기이중층의 용량성분도 포함되어 있음을 의미한다. 그림 3의 B는 Curie점 열처리에 의하여 탈자화된 스트론튬페라이트 전극계면의 실수성분 임피던스(Z')가 6500 ohm 정도 낮아졌음을 보여준다. 반면에, 그림 4의 B는 동일한 조건하에서 탈자화된 스트론튬페라이트 전극계면의 전기이중층 용량이 상대적으로 크게 변동하고 있음을 보여주고 있다. 그림 4에서 Y' 와 Y'' 은 각각 어드미턴스의 실수 및 허수성분을 의미한다. 순환 전압전류도로 둘러싸

인 면적의 크기와 모양은 전극표면에 흡착 및 전기이 중층에 정전기적으로 흡인된 전해질 이온의 영향을 받는다. 따라서 Curie점 열처리 전후의 스트론튬페 라이트 전극계면에서 용량성분 크기 및 변동을 보여 주는 그림 4의 A와 B는 그림 1의 A와 B에 상응함을 알 수 있다. 이러한 전기물리적 현상은 계면에서 전해질 이온의 활성화 과정이 Curie점 열처리와 그에 따른 탈자화 현상에 기인하여 증대하였기 때문이라고 해석할 수 있다.

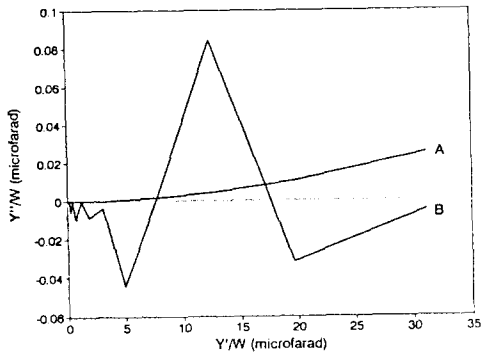


그림 4. 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계 면에서 어드미턴스(Y''/ω vs. Y'/ω) 도시 (단정현파, 초기주파수: 10^5 Hz, 최종주파 수: 5Hz, 교류진폭: 10mV, 직류전위: 0.0 V vs. SCE)

(A)Curie점 열처리 전 (B)열처리 후

Fig. 4. Plots of the admittance(Y''/ω vs. Y'/ω) at the magnetized strontium ferrite ceramics electrode interfaces (single sine wave, initial frequency: 10^5 Hz, final frequency: 5Hz, ac amplitude: 10mV, dc potential: 0.0 V vs. SCE). (A)Before and (B)after the Curie temperature annealing.

일반적으로 전극계면에 축적되어지는 총전하(Q_t), 즉 시전하(chronocoulometric charge)는 경과된 시간(t)의 함수로서 표시되며 전기이중층의 용량성분 (Q_{dl}), Faraday성분(Q_f), 확산성분(Q_d)으로 이루어 진다. Cottrell 방정식에 의하면 확산성분(Q_d)과 총 시전하(Q_t)는 각각 다음과 같이 주어진다. [12]

$$Q_d = \frac{2nFAD^{1/2}Ct^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (3)$$

$$Q_t = Q_{dl} + Q_f + Q_d \quad (4)$$

여기서 n은 물질의 몰(mole) 농도 당 Faraday, F는 Faraday 상수, A는 전극면적, D는 확산계수, C는 벌크(bulk) 전해질 농도를 나타낸다. 식(3)은 $t=0$ 일때 $Q_d=0$ 이며 $t^{1/2}$ 에 대한 Q_d 변화가 선형적임을 의미한다. 반면에, 식(4)는 $t=0$ 일때 $Q_t \neq 0$, 즉 $Q_t=Q_{dl}+Q_f$ 이며 $t^{1/2}$ 에 대한 Q_t 변화가 일반적으로 원 점을 통과하지 않음을 의미한다.

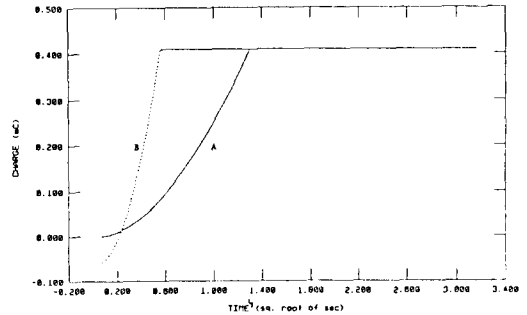


그림 5. 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계 면에서 시전하 응답 (Q_t vs. $t^{1/2}$) 도시 (초기전위: 0.0 V vs. SCE, 전위계단: -2.0 V vs. SCE, 시간계단: 10초, 최대 지정전하량: $410\mu C$)

(A)Curie점 열처리 전 (B)열처리 후

Fig. 5. Plots of chronocoulometric responses (Q_t vs. $t^{1/2}$) at the magnetized strontium ferrite ceramics electrode interfaces (initial potential: 0.0 V vs. SCE, potential step: -2.0 V vs. SCE, time step: 10sec, maximum default charge: $410\mu C$). (A)Before and (B)after the Curie temperature annealing.

그림 5와 6은 각각 스트론튬페라이트 전극계면에서 $t^{1/2}$ 과 t에 대한 Q_t 변화를 보여준다. 또한 Curie점 열처리 후, 즉 탈자화된 스트론튬페라이트 전극계면 에서 $t=0$ 일때 $Q_t \neq 0$, 즉 $Q_t(=Q_{dl}+Q_f)$ 의 크기가 $-58\mu C$ 임을 알 수 있다. 여기서 음부호의 의미는 음이 온(Cl 또는 OH)을 의미한다. 이러한 실험결과는 $Q_{dl}+Q_f$ 효과가 전극반응, 즉 이온전하의 활성화와 그에 따른 전극전류 증대에 기여하고 있음을 의미하며

최대지정전하량(410 μC)에 도달하는데 738.6 ms 정도 빠르게 확산과정이 진행(활성화) 되었음을 보여준다. 또한 그림 5는 $t^{1/2}$ 에 대한 Q_t 변화가 식(3) 또는 (4)와는 대조적으로 비선형적, 즉 포물선형 임을 보여준다. 반면에, 그림 6은 t 에 대한 Q_t 변화가 선형적 임을 보여준다. 따라서, 자화 및 탈자화된 스트론튬페라이트 전극계면에서 이온확산 과정과 그에 따른 Q_t 는 $t^{1/2}$ 보다는 t 의 함수로 해석할 수 있다.

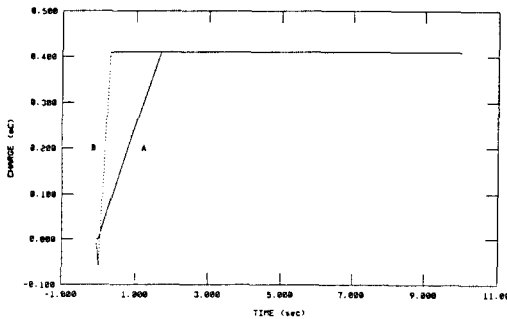


그림 6. 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극계면에서 시전하 응답 (Q_t vs. t) 도식 (초기전위:0.0 V vs. SCE, 전위계단: -2.0 V vs. SCE, 시간계단:10초, 최대지정전하량: 410 μC)

(A)Curie점 열처리 전 (B)열처리 후

Fig. 6. Plots of chronocoulometric responses (Q_t vs. t) at the magnetized strontium ferrite ceramics electrode interfaces (inital potential:0.0 V vs. SCE, potential step:-2.0 V vs. SCE, time step:10sec, maximum default charge:410 μC). (A)Before and (B)after the Curie temperature annealing.

앞에서 고찰한 일련의 전기물리화학적 현상, 즉 이온확산 과정 활성화에 따른 계면 임피던스 실수성분 감소 및 전극전류 증대 현상은 Curie점 열처리에 의한 전해질 이온 및 전하반송자에 대한 전자계 효과의 소멸, 즉 자기저항 효과의 [7][6] 소멸로 설명할 수 있다. 자계내에서 전해질 이온들(K^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , etc.)은 포리운동 방향과 인가된 자속밀도에 수직방향으로 작용하는 Lorentz전자기력에 의하여 편향된다. 편향된 전해질 이온들은 물분자들과 충돌하여 산란 또는 회전하게 되어 전류전도 행정을 증가시키게

된다. 환언하면, 이온확산을 포함하는 계면 활성화 과정은 지연되어 전해질 저항은 증가하게 된다. 이러한 전해질 이온들에 대한 자기저항 효과는 Curie점 열처리에 의한 전극시편의 자화 소멸과 동시에 없어지게 되므로 전기물리적 현상 뿐만아니라 전기화학적 현상에도 영향을 미치게 된다.

끝으로, 스트론튬페라이트 세라믹스 제조공정상 불가피하게 생성되는 상호연결된 기공들(Pores)내의 기체분자 또는 흡착된 이온 등에 의한 기공성 효과는 [17] 본 실험으로는 확인할 수 없었다.

IV. 결 론

Curie점 열처리 후, 자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 시편의 자속밀도는 900-1100 gauss에서 1-2 gauss로 감소, 즉 탈자화되었다. 전극계면 임피던스의 실수성분은 6500 ohm 감소되었으며 그에 따라 전극전류는 증가되었다. 탈자화된 스트론튬페라이트 세라믹스 전극표면과 전기이중층내에 흡착 및 충전된 음전하량은 0 μC 에서 -58 μC 로 증가되었다. 최대 지정전하량(410 μC)시, 확산과정은 738.6 ms 활성화되었다. 계면에 축적된 총시전하는 $t^{1/2}$ 보다는 t 의 함수로 관측 되었다. Curie점 열처리와 그에 따른 전기이중층 효과는 스트론튬페라이트 세라믹스 전극의 전기물리적 현상 뿐만아니라 전극계면의 전기화학적 현상에도 영향을 미쳤다. 실험결과는 전기화학 자기감지소자(electrochemical magnetic sensor), 전해질과 접촉하는 금속 및 반도체 부식지연, 전극전류 조정 등에 자계가 효과적으로 응용 될 수 있음을 보여 주었다.

감사의 글

본 실험에 도움을 주신 김창욱 교수님(광운대 화공과)과 김광호 부장님(국제 세라믹스)께 감사를 드립니다. 또한 본 연구 실험기자재를 특별지원하여 주신 광운 대학교 조무성 전총장님께 깊은 감사를 드립니다.

參 考 文 獻

- [1] R. H. Bube, Electrons in Solids, p.181, Academic Press, New York, 1981.
- [2] F. N. Bradley, Materials for Magnetic Functions, p.22, Hayden, New York, 1971.
- [3] F. N. Bradley, ibid., p.84, Hayden.

- New York, 1971.
- [4] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, p.421, Chapman and Hall, London, 1990.
- [5] H. O. Finklea, Ed., *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, New York, 1988.
- [6] K. S. Goto, *Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Elsevier, New York, 1988.
- [7] R. Boll and K. J. Overshott, Ed., "Sensors" Vol.5, *Magnetic Sensors*, VCH, New York, 1989.
- [8] Y. V. Pleskov, *Solar Energy Conversion*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [9] W. Gopel, T. A. Jones, M. Kleitz, J. Lundstrom, and T. Seiyama, Ed., "Sensors" Vol.2, *Chemical and Biochemical Sensors*, VCH, New York, 1991.
- [10] E. Wagner, R. Dandliker, and K. Spenner, Ed., "Sensors" Vol.6, *Optical Sensors*, VCH, New York, 1992.
- [11] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, p.341, Wiley, New York, 1980.
- [12] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ibid.*, p.199, Wiley, New York, 1980.
- [13] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ibid.*, p.324, Wiley, New York, 1980.
- [14] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ibid.*, p.142, Wiley, New York, 1980.
- [15] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *ibid.*, p.22, Wiley, New York, 1980.
- [16] W. Dearholt and W. R. McSpadden, *Electromagnetic Wave Propagation* p. 99, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [17] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *ibid.*, p.163, Chapman and Hall, London, 1990.

 著 者 紹 介

千 長 鎬(正會員) 第 25卷 第 10號 參照.

현재 광운대학교 전자공학과 교수

孫 光 哲(學生會員) 第 31卷 A編 第 2號 參照.

현재 광운대학교 박사과정 재학중

羅 克 煥(正會員) 第 30卷 A編 第 11號 參照.

현재 광운대학교 전자공학과 교수