

## 도전성 고무의 충전제로 이용 가능한 $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ 페라이트계의 전기적 특성에 대한 연구

이 은 석 · 최 세 영  
청주대학교 화학과

### Studies on the Electrical Properties of $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ Ferrite System Which Can be used as Filler for Conducting Rubbers

Eun Seok Lee and Sei Young Choi

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

#### ABSTRACT

To make new filler for conducting rubber, the sample of perovskite-related ferrite system  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5,$  and  $2.0$ ) were synthesized at 1473 K in air. Mössbauer spectrum of  $x=0.0$  sample shows typical six line pattern with Mössbauer parameters,  $I.S.=3.6 \times 10^{-1} \text{mm/sec}$ ,  $E_Q=-7.0 \times 10^{-2} \text{mm/sec}$ ,  $H_{int}=5.19 \times 10^2 \text{ KOe}$ . In case of  $x=2.0$ , the spectrum is composed of single line exhibiting coexistence of  $Fe^{3+}$  ( $I.S.=3.7 \times 10^{-1} \text{mm/sec}$ ) ions and  $Fe^{4+}$  ( $I.S.=-1.9 \times 10^{-1} \text{mm/sec}$ ) ions. With increase in  $x$  value electrical conductivity at constant temperature sharply increased and the activation energies decreased from  $3.8 \times 10^{-1}$  to  $1.9 \times 10^{-1}$  eV.

#### I. 서 론

도전성 고무는 크게 혼합분산계 도전성 고무, 전하이동형 도전성 고무, Conjugated 구조를 가진 도전성 고무, doping에 의한 도전성 고무<sup>1)</sup> 등으로 분류한다. 혼합 분산계란 고무가 연속적인 상을 형성하면서 둘 이상의 성분들에 의해 다중상을 갖는 물질로 정의되며, 이러한 고무 혼합 분산계는 충전제(filler)나 강화제(reinforcing agent)를 포함한다. 최근에 강자성을 가지며 화학적 조성이  $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ 인 magnetite를 충전제로 하여 도전성 고무를 제조<sup>2)</sup>하는 등 도전성을 갖는 무기화합물을 충전제로 사용

하는 연구가 폭넓게 행해지고 있다. Perovskite 구조나 또는 perovskite-related 구조를 갖는 화합물(P-R계 화합물)들<sup>3~8)</sup>은 그 전기적, 자기적 성질을 비교적 용이하고 일관성 있게 변화시킬 수 있다는 특수성 때문에 혼합분산계의 도전성 고무의 충전제로 작용할 가능성이 있을 것으로 기대된다. 이러한 P-R 화합물들은 상당한 산소의 결함을 보이며 그 결과 구조의 뒤틀림(distortion)을 보이고 결함의 농도에 의하여 성질이 좌우되는 산소결함성 고용체가 된다. 이러한 계들에 대한 Mössbauer 연구 결과  $Fe^{4+}$ 의 존재를 확인할 수 있으며  $Fe^{4+}$ 와 그의 배위자인 산소 사이에 무시할 수 없는 정도의 공유결합성이 존재함을 알 수

있었다. 최근에  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ 계의 제조, 결정학적인 구조 및 화학적조성에 대한 연구<sup>8)</sup>가 행해졌으며 그들의 구조는 모두 정방정계이고, 모어-염 분석결과 x값의 증가에 따라 비화학양론적 조성이 나타내는 t값의 증가를 관찰하였다. 본 연구는  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$  고용체 시료들의 화학적, 물리적 성질과 연관시켜서 전기전도성의 변화에 대한 고찰 및 Mössbauer 분광학에 의한 결과 철의 산화상태를 규명하여, 앞에서 언급한 혼합분산계 도전성 고무의 제조에 이용될 수 있는 새로운 충전제의 개발에 그 목적을 두고 있다.

## II. 실험

본 연구에서 채택한  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ 계에서  $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  및  $2.0$  대하여 대기압하,  $1473K$ 에서 균일한 분말상태의 시료를 얻었다. 모어-염 분석법에 의하여 결정된 x 값에 대응하는 시료의 화학식은 (A)  $Dy_{2.0}Sr_{1.0}Fe^{3+}_{2.00}O_{7.00}$  ( $x=0.0$ ), (B)  $Dy_{1.5}Sr_{1.5}Fe^{3+}_{1.84}Fe^{4+}_{0.16}O_{6.83}$  ( $x=0.5$ ), (C)  $Dy_{1.0}Sr_{2.0}Fe^{3+}_{1.38}Fe^{4+}_{0.62}O_{6.81}$  ( $x=1.0$ ), (D)  $Dy_{0.5}Sr_{2.5}Fe^{3+}_{1.18}Fe^{4+}_{0.82}O_{6.66}$  ( $x=1.5$ ), (E)  $Sr_{3.0}Fe^{3+}_{1.30}Fe^{4+}_{0.70}O_{6.35}$  ( $x=2.0$ )이다.<sup>8)</sup> 각각의 분말 시료를 약  $400mg$ 씩 취하여 3시간 이상 연마한 후,  $2ton/cm^2$ 의 압력으로 압축하여 펠렛시료를 제조하였다. 이렇게 얻은 각 시료들을 대기압하,  $1473K$ 에서 24시간 동안 소결시켰다. 이 때 각 시료에 대하여 3개 이상의 펠렛시료를 제조하여 1개는 모어-염 분석에 사용하고, 나머지 두 개는 전도도측정에 사용하였다. 분말시료의 펠렛시료를 열처리하는 전기로는  $0.16cm$ 의 직경을 가진 칸탈선을 전체저항이  $10ohm$  정도 되게하여 mullite봉에 감고, 주변은 알루미늄과 내화벽돌을 단열제로 하여 제작하였다. 온도조절을 Pt/Pt-13% Rh 열전대를 전기로 중앙부에 위치한 sample boat의 상방으로  $0.3\sim 0.5cm$  정도 떨어진 곳에 설치하여 자동 온도조절기로 수행하였다. (A)와 (E) 고용체 내의 철이온의 상태를 고찰하기

위하여 308 channel pulse height analyzer가 내장된 spectrometer를 사용하여 Mössbauer 분석을 수행하였다. 감마선원으로는 Rh에 확산시킨  $^{57}Co$  동위원소가 전자를 포획하여 붕괴되면서 방출하는  $14.4 KeV$ 의 감마선을 사용하였고, 감마선을 흡수체에 대하여 상대적으로 움직여 주어야 하므로 전기역학적 등가속도형의 분광계를 사용하였다. 검출기로는 1기압의 Kr을 넣은 비례계수기를 사용하고 흡수체는  $^{57}Fe$  동위원소의 양이 단위면적당  $0.2mg/cm^2$ 이 되도록 평량하여 질화보론(BN)판 사이에 끼워 동(Cu)으로 된 보존함에 고정시켰다.

각 분말시료로부터 제조한 펠렛시료들을  $1473K$ 에서 소결시킨 후, 사전극 직류 측정법을 이용하여 대기압하,  $173\sim 373K$ 의 온도범위에서 전기전도도를 측정하였다. 사전극은 백금을 사용하여 제작하였다. 외부의 두 전극으로 흘러주는 전류를 측정하고, 전압계에 연결된 내부의 두 전극으로 전압을 동시에 측정하였다. 시료의 표면에 있는 네개의 구멍에 백금스프링을 사용하여 백금전극을 접촉시켜서 온도의 변화에 의한 접촉저항의 변화를 최소화하였다. 이때 전류는 Keythley Instruments, Inc.의 616 Digital Electrometer로, 전위차는 Keythley Instruments, Inc.의 642 Digital Multimeter로 측정하였다. 각 온도구간에서 전기전도도측정시 열평형을 유지하기 위하여 온도변화 속도를 약  $1K/min$ 로 하여 측정하였다. 온도측정에서는 시료관에 Pt-Rh thermocouple을 설치하고 digital thermometer를 사용하였다. 고온영역의 측정에서는 Fig. 1에 나타난 전기로 장치를 사용하였다. 저온영역의 측정에서는 전기로 장치를 제거하고 그 자리에 액체질소를 담은 측정용 보온병을 설치하여 실험하였다.

## III. 결과 및 고찰

본 연구의 대상물질인  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ 계는 이미 X-선 분말회절분석 결과 모든 x 값의 범위에서 사

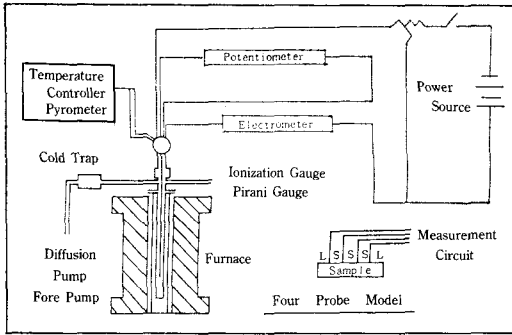


Fig. 1. Schematic drawing of the dc electrical conductivity measurement.

방정계임이 밝혀졌다. 그 구조적인 특성은 전형적으로 perovskite 구조를 갖는  $Sr_{1-x}Dy_xFeO_{3-y}$ 계<sup>3)</sup>에 ( $c = 3.866 \times 10^{-1} \text{nm}$ ) 비하여  $c$ 축이 상당히 확장된 ( $c = 2.011 \sim 2.048 \text{nm}$ ) 구조를 갖는다. Fig. 2는 273K에서  $x=0.0$  시료에 대하여 얻은 Mössbauer spectrum이다. Fig. 2에서 보듯이 (A)  $x=0.0$ 인 경우 전형적인 six line pattern을 보이며 이성질체이동(Isomer shift) 값은  $3.6 \times 10^{-1} \text{mm/sec}$ 로서  $Fe^{3+}$ 만이 존재함을 재확인시켜준다(Table 1). Fig. 3은  $x=2.0$ 인 (B) 시료의 spectrum으로  $Fe^{3+}$  이온( $I.S. = 3.7 \times 10^{-1} \text{mm/sec}$ )과  $Fe^{4+}$  이온( $I.S. = -1.9 \times 10^{-1} \text{mm/sec}$ )의 혼합원자가 상태를 보여주는 전반적인 single line pattern을 보여주고 있다. 모어-염 분석 결과<sup>3)</sup>  $x=0.0$ 인 시료는  $Fe^{4+}$  이온이 전혀 존재하지 않으며,  $x=2.0$ 인 시료는 약 35%의  $Fe^{4+}$  이온이 존재하여 앞에서 언급한 Mössbauer 실험 결과와 좋은 일치를 보여준다. MacChesney와 그의 공동연구자들은  $Sr_3Fe_2O_{6.00 \sim 6.90}$ 계의 연구<sup>6)</sup>에서  $Sr_3Fe_2O_{6.90}$ 의 Neel 온도는 130K이었고 그 이하의 온도에서 반강자성을 보이며  $Sr_3Fe_2O_{6.50}$ 일 때는 더 낮은 온도를 갖는 것으로 발표하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 (E) 시료는 130K 이하의 Neel 온도를 가질 것으로 기대된다. 일반적으로  $x$  값의 변화시<sup>9)</sup>에 La의 양이 Sr 보다 많은 경우에는  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  교환이 우세하여 Neel 온도가 높은 값을 보이고, Sr의 양이 증가하면 t 값이 증가하여  $Fe^{4+}-O-Fe^{4+}$

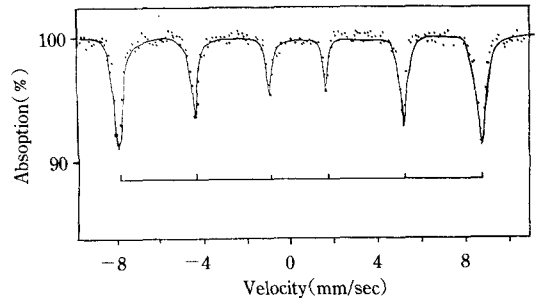


Fig. 2. Mössbauer spectrum of the  $x=0.0$  sample (A).

Table 1. Mössbauer data of the (A)  $x=0.0$  and (E)  $x=2.0$  samples at 273K

Composition	IS.(mm/sec)	$E_Q$ (mm/sec)	$H_{int}$ (KOe)
(A) $x=0.0$	$3.6 \times 10^{-1}$	$-7.0 \times 10^{-2}$	$5.19 \times 10^2$
(B) $x=2.0$	$3+ : 3.7 \times 10^{-1}$ $4+ : -1.9 \times 10^{-1}$	-	-

교환이 우세하여서 Neel 온도가 급격하게 감소하는 경향을 보인다. 즉  $x$  값의 증가에 따라 Neel 온도가 감소하는 경향을 Fig. 2와 Fig. 3에서 확인할 수 있었다.

Table 2에 173~373K의 온도구간에서 측정한 각 시료의 전기전도도 값을 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이  $x$  값의 증가에 따라 일정한 온도에서 전도도가 급격히 상승함을 확인할 수 있다. Table 3에 Fig. 4의 직선의 기울기로 부터 구한 전기전도도의 활성화 에너지를 나타내었다. 첨가되는 Sr의 양( $x$  값)이 증가함에 따라  $Fe^{4+}$  이온의 양이 증가하며 각 시료의 활성화에너지는 전반적으로 감소하는 경향을 보인다.  $x=2.0$ 인 경우 그 활성화에너지 값이  $2.0 \times 10^1 \text{eV}$ 로  $x=1.5$ 인 경우보다 큰 값을 보이는데  $Fe^{4+}$  이온의 상대적인 양을 비교하면  $x=2.0$ 인 경우가 35%로  $x=1.5$  보다 적으므로 혼합원자가상태의 상대적인 양이 활성화에너지의 변화에 직접 연관<sup>3,8)</sup>지어질 수 있겠다. 앞에서 살펴본 바와같이  $Fe^{4+}$  이온의 증가는 전기전도도를 상당히 상승시키며 이와 같은 현상은 P-R 화합물들에서 공통적으로 나타나는 현상으로

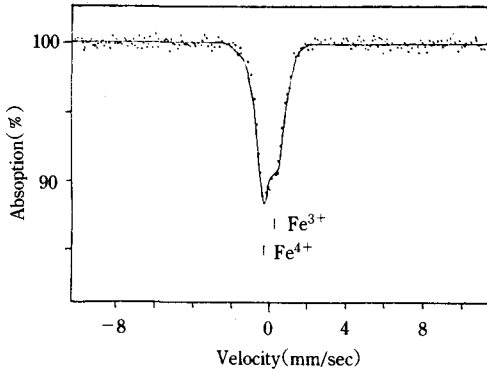


Fig. 3. Mössbauer spectrum of the  $x=0.0$  sample (E).

Table 2. Log conductivity data of the  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$  system

x (% Fe <sup>4+</sup> )	0.0(0)	0.5(8)	1.0(31)	1.5(41)	2.0(35)
T/100					
5.78	-9.7	-6.4	-5.1	-3.2	-4.1
5.18	-8.5	-5.6	-4.4	-2.7	-3.4
4.69	-7.7	-4.7	-3.8	-2.1	-3.2
4.29	-6.7	-4.3	-3.3	-1.8	-2.6
3.95	-6.2	-3.7	-2.9	-1.9	-2.2
3.66	-5.7	-3.3	-2.6	-1.0	-2.0
3.41	-5.0	-3.0	-2.3	-0.8	-1.7
3.18	-4.6	-2.7	-2.0	-0.6	-1.4
3.00	-4.3	-2.4	-1.8	-0.4	-1.4
2.83	-4.0	-2.2	-1.6	-0.2	21.1
2.68	-3.7	-1.9	-1.4	-0.1	-1.0

전도성 전자가 Fe<sup>3+</sup> 이온과 Fe<sup>4+</sup> 이온사이에서 건너편을 하면서 전도성을 보이는 hopping conduction mechanism이 적용될 수 있다.<sup>3)</sup>  $x=1.5$ 인 (D) 시료인 경우 373K 이후에서는 거의 금속성의 전도도를 보일 것으로 예상되며 그러한 경우에 대하여 Goode-nough는 3가지 형태의 메카니즘<sup>10)</sup>을 제안하였다. 고분자 혼합분산계는 응용과학 분야에서 큰 중요성을 갖고 있으나 그의 전기전도 메카니즘에 관해서는 아직도 명확히 설명되지 못하고 있다. Carbon black-PVC composite에서의 전기전도는 첨가되는 carbon의

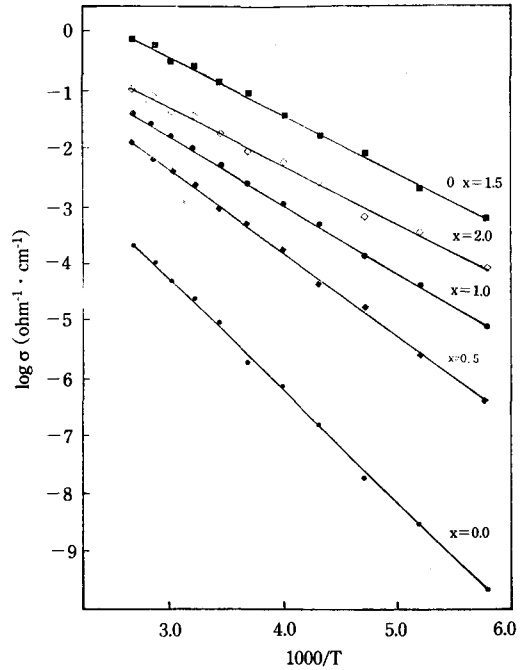


Fig. 4. Plot of log conductivity vs.  $1000/T$  for the  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$  system.

Table 3. Activation energies of the  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$  system as a function of  $x$  value

Composition x	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
% Fe <sup>4+</sup>	0	8	31	41	35
$E_a$ (eV)	$3.8 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-1}$	$2.4 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-1}$	$2.0 \times 10^{-1}$
$E_s$ (kcal/ mole)	8.76	6.46	5.53	4.55	4.61

농도증가에 따라 흑연의 전기전도성을 보인다. 이는 carbon에 의한 전기전도 회로망(current pathway)을 분리하고 있는 에너지 장벽을 통과하는 electron tunneling이나 hopping으로 설명<sup>11~13)</sup>하고 있다. 본 연구에서 살펴본 각 시료들은 hopping conduction을 보이는 것으로 결론지을 수 있으며, chlorinated polyethylene, butadiene rubber, styrene butadiene rubber, EPDM, silicone rubber 등에 충전시켜 고도전성의 도전성 고무를 제조할 수 있을 것이다. 또한

이와 같은 P-R계 충전물질을 사용하였을 경우 충전제의 농도변화에 따른 전기전도성의 변화 외에 배열 효과, 성형압력의존성, 전압분포특성 및 가황특성 등 제반 화학적, 물리적 특성의 변화에 대한 연구가 추후 진행될 것이다.

#### IV. 결 론

P-R계 시료를 충전물질로 사용하여 혼합분산계 도전성 고무를 합성하려는 목적을 가지고서 그 전단계로  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ 계의 화학적 조성과 전기전도성에 대한 기본적인 연구과정에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $Dy_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_{7-y}$ 계에서  $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  및  $2.0$ 에 대응하는 균일상의 시료들을 합성하였다.
2.  $x=0.0$ 인 시료의 Mössbauer spectrum은 전형적인 six line pattern을 보이며 isomer shift =  $3.6 \times 10^{-1}$  mm/sec,  $E_Q = -7.0 \times 10^{-2}$  mm/sec,  $H_{int} = 5.19 \times 10^2$  KOe이었고  $x=2.0$ 인 경우  $Fe^{3+}$  (I.S. =  $3.7 \times 10^{-1}$  mm/sec)와  $Fe^{4+}$  (I.S. =  $-1.9 \times 10^{-1}$  mm/sec) 이온들이 공존함을 확인할 수 있었다.
3. 173~373K의 온도구간에서 전기전도도를 측정하였으며  $x$  값의 증가에 따라(혼합원자가 상태가 증가하며) 일정한 온도에서의 전도도 값이 급격히 상승하였다.
4. 각 시료의 활성화에너지 값은  $3.8 \times 10^{-1}$ 에서  $1.9 \times 10^{-1}$  eV 범위에서 변화하며  $Fe^{4+}$ 의 양의 증가에 따라 활성화에너지가 감소하는 경향을 보였다.

#### 참 고 문 헌

1. J. H. Jun, "Electrical Conductivity Study of PVC-Magnetite Composites", *Ph. D. Dissertation*, Yonsei Univ., (1986).
2. C. Wagner and E. Koch, *Z. Phys. Chem.*, **B22**, 439(1936).
3. C. H. Yo, E. S. Lee, and M. S. Pyon, *J. Solid State Chem.*, **73**, 411(1988).
4. H. Yamamura, H. Haneda, and S. Shirasaki, *J. Solid State Chem.*, **36**, 1(1981).
5. C. H. Yo and S. J. Lee, *J. Nat. Sci. Res. Ins.*, **14**, 43(1985).
6. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2466(1965).
7. J. C. Grenier, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Structure and Bonding 47", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1981).
8. E. S. Lee, *J. Ind. Sci. Res.*, **10** 167(1992).
9. J. B. MacChesney and R. C. Sherwood, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 644(1966).
10. J. B. Goodenough, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 1200(1965).
11. J. P. Reboul and G. Moussalli, *J. Poly. Mat.*, **4**, 133(1976).
12. J. P. Reboul, *J. Appl. Phys.*, **46**(7), 2961(1975).
13. P. Sheng, *Phys. Rev. B.*, **21**(6), 2180(1980).