

SnO₂ 첨가량에 따른 ZnO복합체의 일산화탄소 감응특성

김 태 원*, 정 승 우, 최 우 성
원광대학교 전자재료공학과

The CO sensing property of ZnO composite ceramics by SnO₂ content

Tae-Won Kim*, Seung-Woo Jung, U-Sung Choi
Department of Electronic Materials Engineering, Wonkwang University

[Abstract]

In order to promote CO gas sensitivity, SnO₂ added ZnO prepared. The electrical conductivities and dielectric constants decreased by increasing SnO₂ content in air. The electrical conductivities in 1000ppm CO atmosphere were larger than in dry air. The measured CO sensitivities were 1~15.2 at 100°C~480°C. The maximum CO sensitivity of 15mol% SnO₂ added ZnO was 15.2 at 305°C.

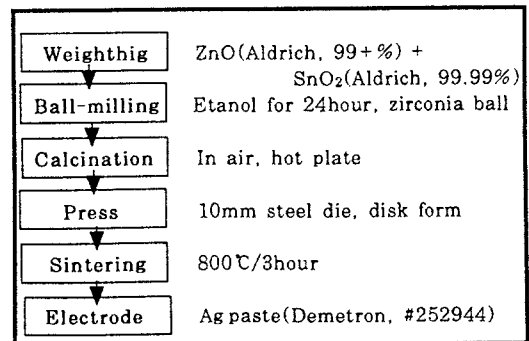
1. 서 론

세계적으로 산업화가 진행되면서 효과적인 에너지의 확산, 환경오염등에 관한 관심이 늘어남에 따라 화학적 센서의 필요성은 증대되어 왔다. 환원성 유독가스의 검출을 위한 산화물 가스센서는 ZnO, SnO₂, Fe₂O₃등이 대표적이다. 그러나 높은 작동 온도와 낮은 선택성 등이 문제점으로 제기되면서 촉매의 첨가[1], 기계적 이종접촉 방식[2], 다공질 세라믹스의 제조[3], 그리고 소자형태에 따른 특성연구가 이루어져 왔다.[4,5]

최근 복합체 계면에는 환원성 가스에 대한 감응특성이 있는 것으로 보고되어 촉매의 개발과는 달리 감응특성이 뛰어난 산화물에 다른 산화물을 고용량 이상으로 첨가시킨 여러가지의 산화물 복합체 센서가 연구되었다.[6] 복합체의 조성에 따라서 가스감도가 변화되는 특성은 가스선택성을 향상시킬 수 있다.[7] 그러나, 다양한 산화물 복합체의 가스감응 특성에 관한 보고는 이루어져 왔지만 감응에 수반되는 물성변화에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다. 따라서, 본 연구는 SnO₂가 첨가된 ZnO계 세라믹 복합체에 있어서 환원성 가스감응의 원인이 되는 물성변화와 조성에 대한 일산화탄소 감응특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조



2.2 측정

상분석은 시편의 양단면을 abrasive paper(CW1000)로 polishing해서 XRD(X-Ray Diffraction)측정하였고, 시편의 파단면을 전자주사현미경(Scanning Electronic Microscope)을 이용하여 시편의 미세구조를 관찰하였다.

직류 전기전도도는 High Voltage Source/ Measure Unit(K237)을 사용해서 2-probe방법으로 전압 -5V~+5V의 측정구간에서 측정하였고, Impedance Gain/Phase Analyzer를 이용 100Hz~5MHz의 주파수 구간에서 복소형태의 impedance를 구했다.

측정에 사용된 가스는 100% Dry air와 1% CO이고, 가스의 조절은 질량유량계(MFC)를 이용했다. 측정은 각각 공기분위기, Dry air분위기, 1000ppm CO분위기에서 열평형시키고 30분동안 가스를 흘리게 한후 충분한 평형상태가 된후 측정을 시도했다.

3. 결과 및 고찰

각 시편의 X-선 회절도를 측정한 결과 ZnO, SnO₂이외의 특별한 상은 존재하지 않았다.

그림 1은 SnO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 입자의 크기가 작아짐을 보여준다.



(a) 불밀링된 순수 ZnO(배율:×10K)



(b) 5mol% SnO₂가 첨가된 ZnO(×10K)



(c) 7mol% SnO₂가 첨가된 ZnO(×10K)

그림 1. SnO₂ 첨가량에 따른 SEM 사진.

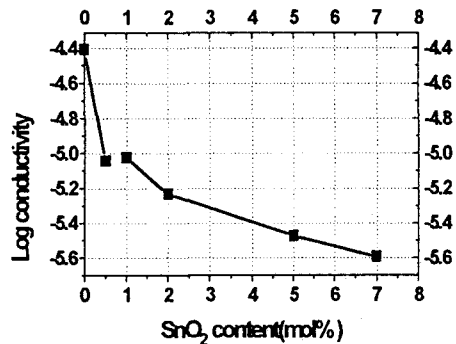


그림 2. SnO₂ 첨가량에 따른 전기전도도.

그림 2는 80℃, 공기분위기에서의 전기전도도를 나타내었다. SnO₂첨가량이 증가함에 따라서 전기전도도는 점차 감소를 하였다. 전기전도도의 감소원인은 SEM사진에서 볼수 있듯이 SnO₂의 첨가로 인하여 ZnO의 입자 크기가 감

소하고 입계의 저항이 커짐에 따라 산소의 흡착에 좌우되는 표면 저항분율이 증가 했기 때문이라고 생각된다.

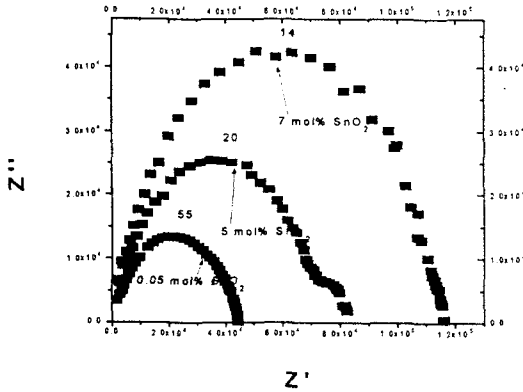
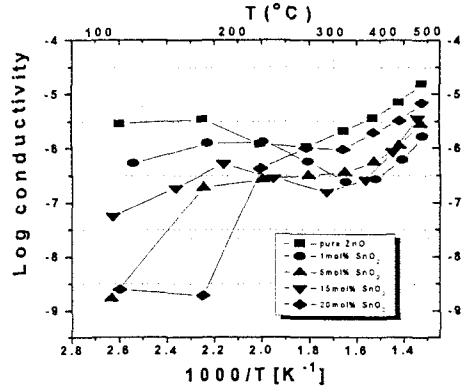


그림 3. SnO₂ 첨가량에 따른 Impedance pattern.(In air)

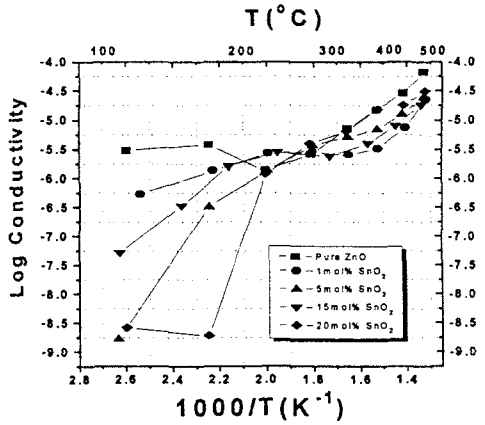
SnO₂의 첨가량에 따른 Impedance 패턴은 그림 3에 나타내었다. 이 spectrum에서 볼수있듯이 SnO₂첨가량이 증가할수록 반원의 크기가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 반원의 최대 정점에서 측정된 3mol%, 5mol%, 7mol% SnO₂가 첨가된 ZnO의 상대 유전율값은 각각 55, 20, 14 이다.

그림 4에서는 각각의 분위기에서 측정 한 전기전도도의 값을 나타내었다. 그림에서 볼수 있듯이 1000ppm CO 분위기에서의 전기전도도가 건조공기 분위기에서의 전기전도도보다 증가했음을 알 수있다. 그이유는 1000ppm CO 가스가 유입되면서 고체 표면에 전자를 제공하여 전자농도가 증가함으로써 전자 이동통로인 채널의 유효폭을 증가시켰기 때문이라고 생각된다. 그리고 이때 일어나는 저항의 변화를 일산화탄소 감도로서 정의 하고 다음과 같이 표기한다.

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_{\text{dry air}}}{R_{\text{CO}}}$$



(a) 건조공기 분위기



(b) 1000ppm 일산화탄소 분위기

그림 4. 조성과 분위기에 따른 전기전도도의 온도의존성.

그림 5는 본 실험에서 각 시편들에서 측정된 1000ppm 일산화탄소의 감도곡선이다. SnO₂가 첨가된 ZnO 시편들은 순수 ZnO보다 우수한 일산화탄소 감도를 가졌다. 이런 감도의 향상은 SnO₂가 첨가되면서 입자의 크기가 감소됨에 따라 일산화탄소의 감응이 일어날 수있는 비표면적의 증가를 가져왔기 때문이라고 생각된다. 측정된 시편의 일산화탄소 감도는 100℃~480℃의 온도구간에서 1~15.2이고, 일산화탄소 최대 감도는 15mol% SnO₂가 첨가된 ZnO시편에서 15.2로 나타났고, 이때의 측정 온도는 305℃이다.

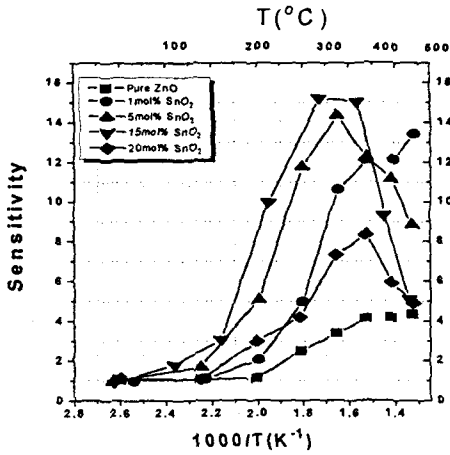


그림 5. 조성에 따른 일산화탄소 감도곡선의 온도의존성.

(참 고 문 헌)

[1] P. T. Mosley et al, "Semiconductor gas sensor", *Master. Sci. Tech.*, 505-509(1985).
 [2] Y. Nakamura et al, "Selective CO sensing mechanism with CuO/ZnO hetero contact", *J. Electrochem. Soc.*, 137(3), 940-943(1990).
 [3] Y. Nakamura, A. Ando, T. Tsurutami, O. Okada, M.

Miyayama et al, "Gas sensitivity of CuO/ZnO hetero-contact", *Chem. Lett.*, 413-416(1986).

[4] N. Ymazoe et al, "Effects of tin oxide-based sensors with improved selectivity to methane", *Sen. & Act.*, 4, 283-289(1983).
 [5] T. Shirakawa et al, "Effect of electric field in the surface electrical resistance of CuO-ZnO hetero-contact", *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 381-383(1991).
 [6] T. Ishihara, K. Konentami, Y. mizahara, and Y. Takita, "Mixed oxide capacitor of CuO-BaTiO₃ as a new type CO₂ gas sensor", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 613-618 (1992).
 [7] T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Equchi, and H. Arai, "The mixed oxide Al₂O₃-V₂O₅ as a semiconductor gas sensor for VO and NO₂", *Sen. & Act.*, 19, 259-265(1989).