

ZnO-SnO₂복합체의 일산화탄소 가스감응 특성 CO Gas Response Characteristic of ZnO-SnO₂ Composite

김태원* 원광대학교 전자재료공학과
최우성 원광대학교 전자재료공학과
정승우 원광대학교 전자재료공학과

Tae-Won Kim Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.
U-Sung Choi Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.
Seung-Woo Jung Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.

Abstract

Using the 2 probe methods, AC conductivities, dielectric loss factors, capacitances, and impedances were investigated to study. The electrical and sensing properties for SnO₂ added ZnO. In air The electrical conductivity of SnO₂ added ZnO decrease by increasing the content of SnO₂ and the relative dielectric constants for 0.05, 5, 7 SnO₂ added ZnO are 55, 20, 14, respectively. In 3000ppm CO gas, relative dielectric constants for 3, 5mol% SnO₂ added ZnO are 163, 68, respectively.

1. 서 론

세계적으로 산업화가 진행되면서 효과적인 에너지의 확산, 환경오염등에 대한 관심이 늘어남에 따라 화학적 센서의 필요성은 증대되어 왔다. ZnO, SnO₂, Fe₂O₃는 환원성 가스에 대한 검출능력이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 비교적 감응특성이 우수한 SnO₂와 ZnO의 경우 높은 작동온도와 환원성 가스에 대한 낮은 선택성이 문제점으로 제기되면서^{1,2)}, 감응소자에 대한 연구,³⁾ 금속 및 산화물 촉매의 종류와 첨가량에 따른 특성 변화 연구, 소자형태(박막, 후막, 벌크)에 따른 특성연구가 이루어져 왔다.^{4~5)}

촉매의 개발과는 달리 최근에는 가스감응특성이 뛰어난 산화물에 다른 산화물을 고용량 이상으로 첨가시킨 여러 가지의 산화물 복합체 센서가 연구되었다.⁷⁾ 복합체의 조성에 따라서 가스감도가 변화되는 특성⁸⁾ 가스 선택성을 향상시킬 수 있으며 감

응특성을 달리한 센서를 조성의 변화를 이용하여 용이하게 제조할 수 있게 한다.

그러나, 다양한 산화물 복합체의 가스감응 특성에 관한 보고는 이루어져 있지만, 감응에 수반되는 물성 변화에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 SnO₂가 첨가된 ZnO의 세라믹 복합체에 있어서 감응의 원인이 되는 물성변화와 조성에 대한 일산화탄소 감응 특성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

ZnO(99+%, Aldrich)에 SnO₂(99.9%, Aldrich)를 0.05, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 mol%를 첨가시킨 분말 15g을 Zirconia ball과 함께 섞어 에틸알코올에서 24시간동안 습식 ball milling하였다. 불순물의 영향을 고려하여 pure ZnO도 동일한 조건에서 ball milling

하였다. 건조된 분말을 0.5g씩 칭량하여 직경 10mm의 steel die에서 디스크 형태로 성형한 뒤, 공기분위기에서 3°C/min 의 승온속도로 800°C에서 3시간동안 소결하였다. 소결체의 양면을 sic연마지(#1000)로 polishing 해서 X-선 회절도를 관찰하여 상분석을 하였다. 그리고 시편의 파단면에서의 미세구조를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰하였다.

시편의 양면에 In(99.99%, Aldirich)을 전극 처리하였고, 공기분위기에서 상온부터 450°C의 온도범위에 걸쳐 DC 및 AC 전기저항을 측정하였다.

일산화탄소 감응특성은 건조공기에서의 측정이 끝난 후 dry air + 3000ppmCO의 혼합가스분위기에서 DC 및 AC 전기저항을 측정하였다. 측정에 사용된 건조공기와 CO 혼합가스주입량은 100cc/min으로 하였다.

DC저항은 K237(high voltage source /measure unit, Keithley)를 사용하여 공기분위기에서는 -5v~+5v, 혼합가스 분위기에서 -2v~+2v사이의 범위에서 2단자법을 이용해서 전류-전압 특성을 측정하였고, AC 저항은 4194A(Impedance/Gain-Phase Analyzer)를 사용하여 공기분위기에서는 100Hz~13MHz, 혼합가스 분위기에서 100Hz~5MHz의 주파수 범위에서 측정하였다..

3. 결과 및 고찰

그림 1은 SnO₂의 첨가량에 따른 ZnO의 X-선 회절패턴이다. SnO₂의 (110), (200), (211)면의 peak강도는 SnO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 증가함을 보여주고 있고, Zn₂SnO₄ sinel peak은 관찰되지 않았다.

SnO₂의 첨가량에 따른 미세구조는 그림 2에 나타냈다. SnO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 입자의 크기가 감소함을 보여주고 있다.

그림 3은 80°C에서 SnO₂의 농도가 증

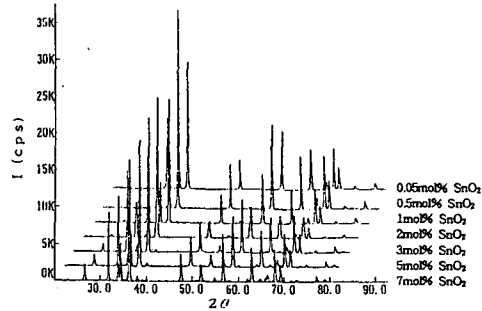


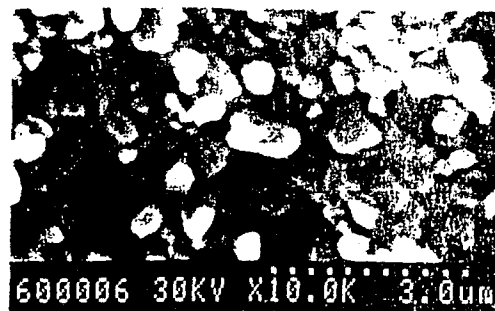
그림 1. SnO₂의 첨가량에 따른 XRD 패턴.



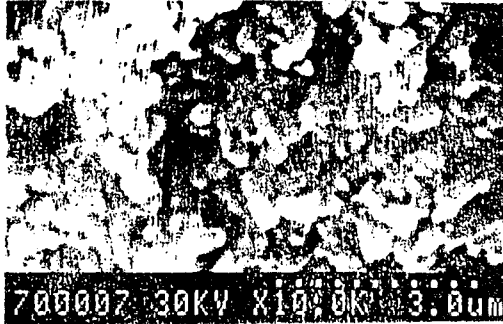
(a) pure ZnO



(b) 1mol% SnO₂ added ZnO



(c) 3mol% SnO₂ added ZnO



(d) 5mol% SnO₂ added ZnO



(e) 7mol% SnO₂ added ZnO

그림 2. SnO₂가 첨가된 ZnO의 SEM 사진.

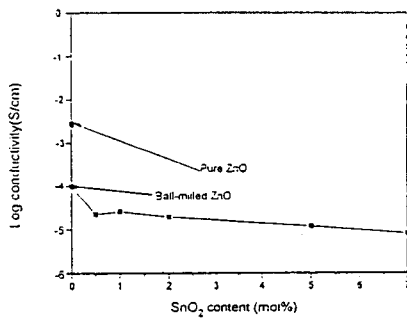


그림 3. SnO₂ 첨가량에 따른 전기전도도.
(In air)

가함에 따라서 공기분위기의 전기전도도는 감소하는 경향을 나타냈다.

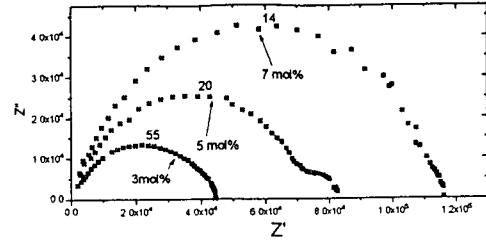


그림 4. SnO₂ 첨가량에 따른 Impedance spectrum. (In air)

그림 4는 80℃에서 측정된 공기분위기에서의 Impedance spectrum을 나타냈다. SnO₂의 농도가 증가함에 따라서 유전율이 감소했으리라 생각한다. 따라서 시편의 전기전도도의 감소원인은 입자크기의 감소에 따른 입자 저항의 증가에 기인된 것으로 설명된다.

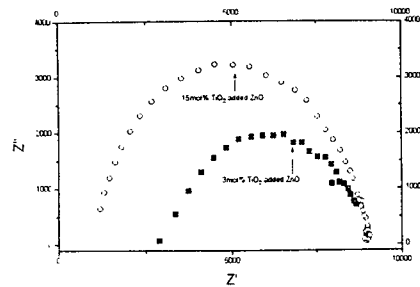


그림 5. 3000ppm CO 분위기에서의 Impedance Spectrum.(at 215).

그림 5는 3000ppmCO 분위기에서의 임피던스 스펙트럼이다. 3, 15 mol% TiO₂가 첨가된 ZnO의 유전율은 각각 163, 68이다.

그림 6은 3000ppm CO 분위기에서의 AC Conductivity를 나타낸 것이다. 10⁵Hz 이상에서는 AC Conductivity가 급격히 증가한다.

그림 7은 선형적으로 감소하는 CO분위기에서의 Capacitance 값을 나타내었다.

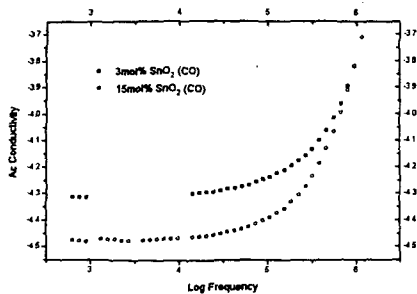


그림 6. 주파수 변화에 따른 AC 전기전도도.

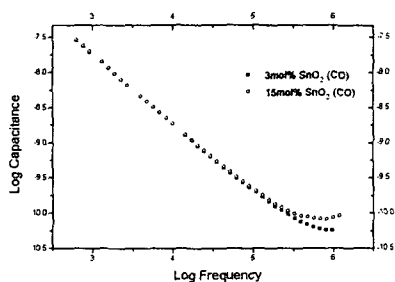


그림 7. 주파수 변화에 따른 캐패시턴스.

References

- 1) P. T. Moseley et al., "Semiconductor gas sensors," *Master. Sci. Tech*, 505-509 (1985)
- 2) Y. Nakamura et al., "Selective CO sensing mechanism with CuO/ZnO heterocontact," *J. Electrochem. Soc*, 137[3], 940-43 (1990)
- 3) P. T. Moseley et al. "Material selection for semiconductor gas sensors," *Sens.&Act B*, 6, 149-56 (1992)
- 4) N. Yamazoe et al., "Effects of tin oxide-based sensors with improved selectivity to methane," *Sens.&Act*, 4, 283-289 (1983)
- 5) T. Shirrakawa et al., "Effect of electric field in the surface electrical resistance of CuO-ZnO hetero-contact" *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 381-83 (1991)
- 6) W. C. Las et al., "Influence of additive on the electrical properties of SnO₂-based ceramics," *J. Appl. Phys.*, 74[10], 6191-96 (1993)
- 7) T. Ishihara, K. Konentani, Y. Mizuhara and Y. Takita., "Mixed oxide capacitor of CuO-BaTiO₃ as a new type CO₂ gas sensor," *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 613-18 (1992)
- 8) T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Euchi and H. Arai., "The mixed oxide Al₂O₃-V₂O₅ as a semiconductor gas sensor for VO and NO₂," *Sens&Ad*, 19, 259 -265 (1989)