

## ZnO-WO<sub>3</sub> 복합체의 일산화탄소 가스 감응특성

### The CO Gas Sensing Properties of ZnO-WO<sub>3</sub> Composite Ceramics

김태원 원광대학교 공대 전자재료공학과  
정승우 원광대학교 공대 전자재료공학과  
최우성 원광대학교 공대 전자재료공학과  
박춘배 원광대학교 공대 전자재료공학과

Tae-Won Kim Dept. of Electronics Materials Engineering, Wonkwang University  
Seung-Woo Jung Dept. of Electronics Materials Engineering, Wonkwang University  
U-Sung Choi Dept. of Electronics Materials Engineering, Wonkwang University  
Choon-Bae Park Dept. of Electronics Materials Engineering, Wonkwang University

#### Abstract

We prepared 0~20mol% WO<sub>3</sub> added ZnO composite ceramics in order to promote a CO gas sensitivity. Using SEM, we observed the microstructure of sample. The resistances of sample were measured by High Voltage Measure/Source Unit in the temperature range of +5V~-5V. The measured 1000ppm CO sensitivities of pure ZnO were about 1~4.3, and the measured 1000ppm CO sensitivities of ZnO-WO<sub>3</sub> composite ceramics were about 1~8.2. Therefore, the 1000ppm CO sensitivities of ZnO-WO<sub>3</sub> composite ceramics were about 2 times larger than that of pure ZnO.

#### 1. 서 론

가스센서는 인간의 감각기관으로는 측정하지 못하는 유해가스를 물질의 물리적, 화학적 특성을 이용해 가스의 누출검지 및 농도의 측정기록, 경보 등의 용도로 사용되고 있다. 가스센서 중에서도 현재 실생활에 가장 많이 적용되고 있는 것은 반도체식 가스센서와<sup>1)</sup> 접촉연소식 가스센서이며 최근에는 가정과 업소에서 사용하는 가스난로나 보일러는 물론 실내주차장을 중심으로 차량배기가스에서 발생하는 일산화탄소(CO)가스로 인한 위험을 방지하기 위한 용도로도 수요가 늘어나고 있는 추세이다.

접촉연소식 가스센서는 가연성 가스와 산소가 반응해서 발생하는 반응열을 전기신호로 변환해서 감지하는 것으로 반응속도를 높이기 위해 완전산화를 촉진하는 촉매를 사용하고 있다. 접촉연소식 가스센서의

특성은 저항이 가스농도에 비례해 직선적으로 증가하며 불연성 가스인 잠가스에 영향을 받지 않는 이점이 있다.

반도체식 가스센서는 세라믹 반도체 표면에 가스가 접촉했을 때 일어나는 전기전도도의 변화를 이용하는 것이 많으며, 대부분 대기중에서 가열해서 사용하는 경우가 많아 고온에서 안정한 금속산화물이 주로 사용된다.

ZnO는 SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 더불어 환원성 가스를 검출하는데 널리 이용되고 있고<sup>2,3)</sup>, 감응특성을 향상시키기 위해 귀금속 촉매를 첨가하여 감도나 선택성을 향상시키거나<sup>4)</sup>, 다공질 세라믹스의 제조, 이종접촉형 세라믹스의 제조<sup>5)</sup>, Impregnation법 등 다방면으로 많은 연구가 진행되어져오고 있다. ZnO-CuO 이종접촉형 세라믹스 가스센서의 경우<sup>6,7)</sup> 특정가스에 대한 선택성 및 감도가 있는 것으로 보고되었으나, 기계적 접촉의 불안정성으로 인해서 산화물에 다른 산화물을

첨가하는 복합체 형태의 가스센서가 제시되었는데<sup>8)</sup>, 이 복합체 가스센서는 뚜렷한 감응특성 향상을 가져왔고 현재 국내외에서 많은 연구가 진행되고 있으나, 아직 환원성 가스감응의 정확한 감응기구를 밝히지는 못하고 있다.

그러므로 본 연구에서는  $WO_3$ 를 첨가한  $ZnO-WO_3$  복합체 세라믹을 제조하여, 조성과 온도에 따른 전기적특성 및 일산화탄소 감응특성등을 연구하였다.

## 2. 실험방법

$ZnO(99+\%$ , Aldrich)에 1, 10, 15, 20mol%  $WO_3$ (Kanto Chemical Co Inc)를 첨가한 분말을 지르코니아볼과 에탄올을 넣고 24시간 동안 습식 볼밀링하였다. 볼밀링된 slurry를 전기오븐에서 건조시킨후 10mm의 원형 die에서 디스크형태로 성형하였고, 성형한 시편을 분당  $3^\circ C$ 의 승온속도로  $800^\circ C$ 에서 3시간동안 소결하였다. 그리고 소결된 시편의 양단면에 Ag paste(Demetron, #252944)를 얇게 도포하여  $500^\circ C$ 에서 20분 동안 열처리하여 전극형성을 시도하였다.

SEM(전자 주사 현미경)을 이용해서 소결된 시편의 파단면의 미세구조를 관찰하였다. 비저항은 High Voltage Measure/Source Unit.를 이용해서  $+5V \sim -5V$ 의 전압구간에서 측정하였다.

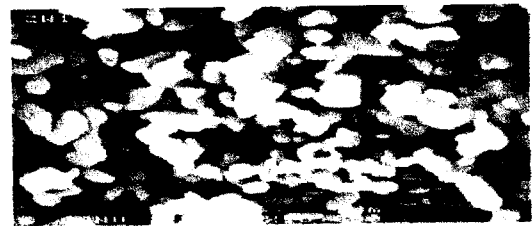
가스 분위기 조성을 위해 사용된 가스는 100% 건조공기(dry air)와 1% 일산화탄소( $CO$ , dry air valance)이고 건조공기와 일산화탄소를 혼합하여 1000ppm 일산화탄소가 함유된 혼합가스를 만들었다. 가스는 MFC(질량유량계)를 이용해서 분당 100cc로 일정하고 연속적으로 투입하여 각각의 가스 분위기를 조성해 주었다. 측정은 각 측정온도에서 열평형 상태에 도달한후, 먼저 건조공기분위기에서 측정한 다음, 1000ppm 일산화탄소 분위기에서 측정하였다. 그리고 모든 측정은 실험중에 발생하는 반복측정시의 오차를 줄이기 위해서 본실험실에서 자체 제작한 프로그램에 의해 자동측정 되었다.

## 3. 결과 및 고찰

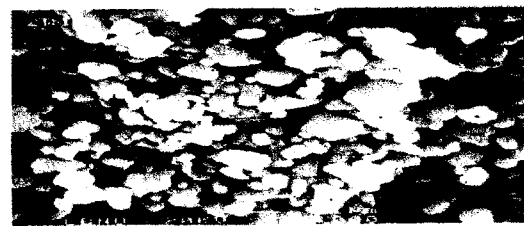
그림 1은  $WO_3$  첨가량에 따른 SEM사진이다.  $WO_3$ 의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기는 감소를 했고, 입자의 크기가 감소할수록 상대적으로 입계의 크기가 증가를 했음을 알 수 있다. 이는 가스분자가 흡착할 수 있는 비표면적의 증가를 가져왔다고 생각 할수도있다.



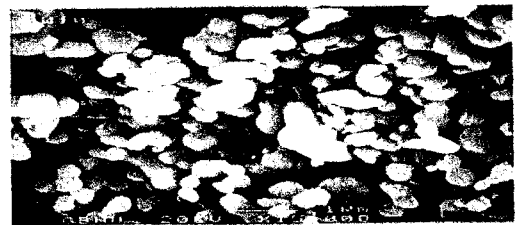
(a)



(b)



(c)



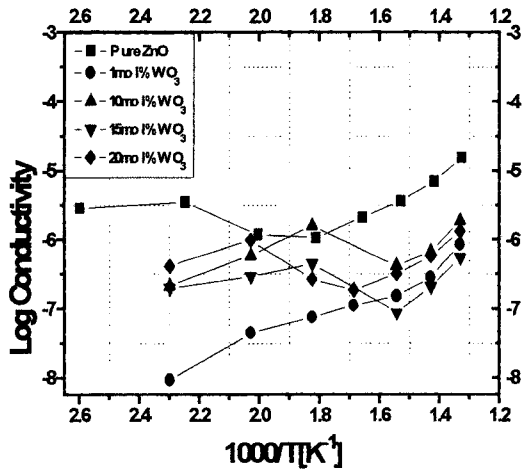
(d)



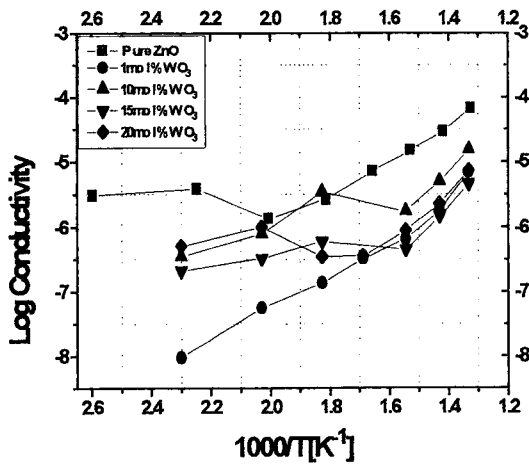
(e)

그림 1.  $WO_3$  첨가량에 따른 SEM 사진.  
(a) pure, (b)1, (c)10, (d)15,  
(e)20 mol%  $WO_3$ 가 첨가된 ZnO

그림 2(a)에서는 건조공기 분위기에서의 온도에 따른 전기전도도의 변화를 나타냈는데, 전기전도도 곡선이 직선적인 변화를 보이지 못하고 S자형의 전기전도도 변화형태를 가지는 데 이는 전기전도도가 온도의 영향보다는 산소이온의 흡탈착의 영향을 많이 받는 결과라고 생각된다.



(a) 건조공기 분위기



(b) 1000ppm 일산화탄소 분위기

그림 2. 가스분위기에 따른 전기전도도 변화의 온도의존성.(단위:  $\text{Log}[\text{ohm}^{-1}/\text{cm}]$ )

순수 ZnO의 전기전도도 곡선을 살펴보면, 온도가 증가함에 따라서 전기전도도가 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보여주는데 이는 Chandra 등이 보고한

ZnO의 전기전도도 곡선의 변화경향과 일치하는데 초기 전기전도도의 증가는 흡착되어 있는 산소이온의 탈착으로 인해서 증가하다가(본 실험에서는 172°C 이하) 다시 흡착되어 있던 산소이온과 Zn이온의 반응에 의해서 전기전도도는 감소를 하게 된다. 그리고 고온 벌크 반응에 의해서 다시 증가하는 경향을 보여준다. 또한 본 실험에서 제작된 10, 15, 20mol%  $\text{WO}_3$ 가 첨가된 ZnO- $\text{WO}_3$ 복합체의 전기전도도 곡선도 S자형의 변화경향을 가진다. 그러나 흡착되어 있던 산소이온과 Zn이온의 반응에 의해서 전기전도도가 감소하는 온도 구간이 순수 ZnO의 온도구간보다 높아진 것으로 보아 산소이온의 탈착반응이 느리게 진행되는 것으로 생각되어진다.

그림 2의 (a) 건조공기, (b) 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 전기전도도를 비교해보면 전체적으로 그림 2(b)의 전기전도도가 그림 2(a)의 전기전도도보다 높다는 것을 알 수 있는데 이는 고체 표면에 흡착하고 있는 산소이온 일산화탄소의 유입으로 인해서 고체표면의 전자농도가 증가함으로써 표면저항이 감소하였기 때문이다. 이때에 생기는 저항의 변화를 일산화탄소 감도로써 정의하고 다음과 같이 표기한다.

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_{(\text{dry air})}}{R_{(1000\text{ppm CO} + \text{dry air})}}$$

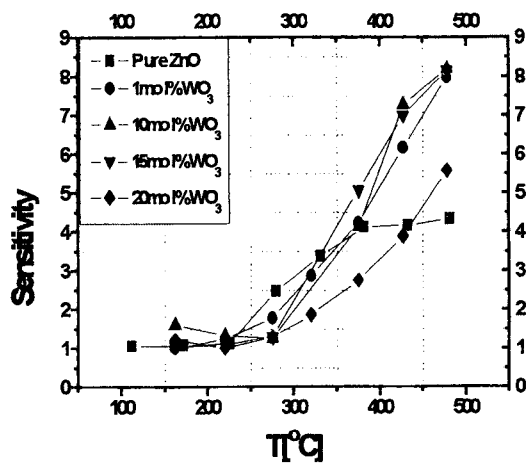


그림 3. 1000ppm 일산화탄소 가스감도의 온도의존성.

그림 3에서는 온도에 따른 1000ppm 일산화탄소 가스감도의 변화를 나타냈는데, 순수 ZnO의 일산화탄소 가스감도는 온도변화에 따라서 약 1~4.3로 나타났으나 ZnO-WO<sub>3</sub> 복합체의 1000ppm 일산화탄소 가스감도는 약 1~8.2로 나타나서 약 2배 정도의 가스감응의 향상을 가져왔다.

#### 4. References

- 1) P. K. Clifford and D. T. Tuma, "Characteristics of semiconductor gas sensors", *Sens. & Act.*, 3, 233-254(1982/83).
- 2) J. F. McAleer et al, "Tin dioxide gas sensors", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83,1323-1346(1987).
- 3) A. E. Varfolomeer et al, "A study of the sensitivity of ZnO-based sensors to CO, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, and AsH<sub>3</sub>", *J. Anal. Chem.* 52, N1, 56-58(1997).
- 4) G. Tournier, C. Pijolat et al, "selective detection of CO and CH<sub>4</sub> with gas sensors using SnO<sub>2</sub> doped with palladium", *Sens. & Act. B* 26-27, 24-28(1995).
- 5) Y. Nakamura, S. Ishikawa, R. Koyama, and H. Yanagida, "NO<sub>x</sub> sensing characteristics of SiC/ZnO heterocontact", *J. Chem. Soc. Japan*, 102, 272-278(1993).
- 6) Y. Nakamura, A. Ando et al, "Gas sensitivity of CuO/ZnO hetero-contact", *Chem. Lett.*, 423-416 (1986).
- 7) T. Shirakwa et al, "Effect of electrical field in the surface electrical resistance of CuO-ZnO hetero-contact", *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 381-383 (1991).
- 8) M. Nitta and M. Haradome, "CO gas detection by ThO<sub>2</sub> doped SnO<sub>2</sub>", *J. Electrochem. Mater.*, 8, 571-580(1979).