

SnO₂-WO₃ 복합체의 전기적특성과 일산화탄소 가스 감응특성

The Electrical and CO Gas Sensing Properties of SnO₂-WO₃ Composite Ceramics

김태원 원광대학교 공대 전자재료공학과
정승우 원광대학교 공대 전자재료공학과
최우성 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

Abstract

In order to investigate CO sensing property of a SnO₂-WO₃ composite ceramic, we prepared pure SnO₂ and WO₃ added SnO₂ composite ceramics. Using XRD and SEM, a phase analysis and microstructure were investigated. The resistances as a function of gas atmosphere were measured by High Voltage Measure/Source Unit. The measured 1000ppm CO gas sensitivity of SnO₂-WO₃ composite ceramics were smaller than that of pure SnO₂.

1. 서론

ZnO, SnO₂, Fe₂O₃, 등의 반도체 산화물들은 가연성 및 유독성가스의 검출하는 가스센서의 재료로 잘 알려져 있다.¹⁻³⁾ ZnO는 SnO₂에 비해 감도는 높으나 작동온도가 높은 것으로 알려져 있다.

이러한 가스센서의 감응특성을 향상시키는 방법으로 귀금속의 첨가⁴⁾, 다공질 세라믹스의 제조, 이중접촉형 세라믹스의 제조⁵⁾, 합침법 등의⁶⁾ 다양한 연구가 진행되어져 왔다. 특히, ZnO 및 SnO₂를 모재료로하여 귀금속을 첨가할 경우 감도와 선택성을 향상시키는 장점을 가지고 있으나 장시간 사용할 경우 저항 및 감도가 저하되는 경향이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 두 개이상의 산화물을 혼합한 복합체 형태의 선서의 개발이 진행되어 왔다.⁷⁻⁹⁾

따라서, 본 연구에서는 SnO₂를 모재료로 하는

SnO₂-WO₃의 복합체에 대한 전기적특성 및 일산화탄소 가스감응특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

SnO₂(Aldrich, 99.9%) 분말에 WO₃(Kanto Chemical CO Inc, #40344-21)분말을 0~20mol% WO₃-SnO₂의 조성비를 갖도록 첨가시켜 24시간동안 습식 불밀링하였다. 불 밀링된 slurry를 오븐에서 건조시킨 분말을 직경 10mm의 steel die에서 디스크형태로 성형하였고, 성형된 시편을 분당 3℃의 승온속도로 800℃에서 3시간동안 소결 한 후 분당 3℃의 강온속도로 냉각시켰다. 소결한 시편의 양 단면에 Ag paste(Demetron, #252944)를 얇게 도포하였다. 그리고 전극형성을 위해서 500℃에서 20분 동안 열처리하였다.

2.2. 측정

소결된 시편의 양단면을 polishing한 후 XRD(Rigaku, D-Max III A) 측정하여 상분석을 하였고, SEM(Oxford, VSM-6400)을 이용해서 시편의 파단면의 미세구조를 15000배의 배율로 관찰했다. High Voltage Source/Measure Unit를 사용해서 +5V~-5V의 전압구간에서 2단자법으로 각 측정온도에서 가스 분위기에 따른 비저항을 측정하였고, 측정된 비저항값을 이용해서 전기전도도와 일산화탄소 감도를 구했다. 가스분위기 조성은 100% dry air, 1% CO를 사용해서, 1000ppm CO 혼합가스를 만들었고, 혼합된 가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용해서 분당 100cc로 일정하고 연속적으로 주입하였다. 분위기에 따른 측정은 각 측정온도에서 열 평형 상태에 이른 다음 30분 동안 가스를 흘리게 한 후, 먼저 건조공기 분위기에서 측정한 다음 1000ppm 일산화탄소 분위기에서 측정을 시도하였고, 모든 측정은 본 실험실에서 자체 제작한 프로그램에 의해서 자동 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 WO_3 첨가량에 따른 XRD 패턴이다. SnO_2 나 WO_3 상 이외에 스피넬이나 다른 상은 관찰되지 않았다. 시편 파단면의 미세구조는 그림 2에 나타났다. SnO_2 는 고온에서 높은 증기압을 가지기 때문에 소결이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있는데 WO_3 의 첨가량이 증가하여도 입자의 크기가 거의 변하지 않았다.

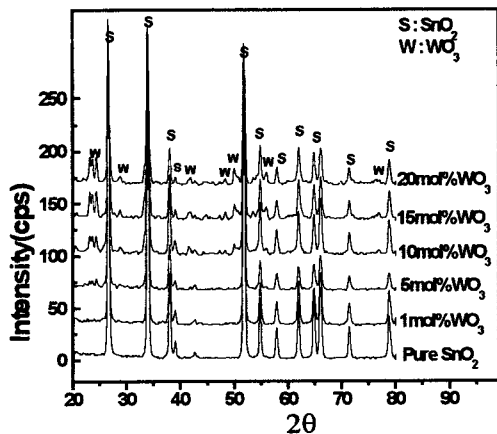
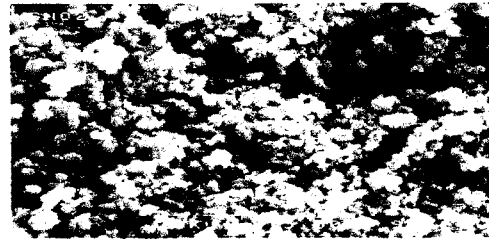


그림 1. WO_3 첨가량에 따른 XRD 패턴.

그림 3은 승온 과정에서 측정한 가스분위기에 따른 전기전도도의 변화를 나타냈다. 건조공기(dry air) 분위기에서의(solid symbol) 순수 SnO_2 의 전기전도도는 약 272°C까지는 흡착되어 있던 산소이온의 탈착으로 인해서 전기전도도가 증가하다가 다시 OH^- 로 해리되어 있던 흡착되어 있던 수분이 증발함으로써 전기



(a)



(b)



(c)

그림 2. WO_3 첨가량에 따른 SEM 사진.

(a) pure, (b) 10, (c) 15mol% WO_3

가 첨가된 ZnO.

전도도가 감소하는 경향을 보여주었고, 1000ppm 일산화탄소 분위기에서도 건조공기 분위기의 전기전도도와 같은 경향성을 보여주었다. 그러나 WO_3 를 첨가한 SnO_2-WO_3 복합체의 전기전도도의 변화는 약 326°C까지 계속 증가하다가 약 326°C~365°C 부근에서는 감소하는 경향을 보이다가 다시 증가했다. 즉 순수 SnO_2 보다 전기전도도가 감소하는 온도가 높아졌고 또한 감소 경향을 보이는 온도구간이 짧아졌다.

그리고 일산화탄소 유입으로 인해서 건조공기 분위기에서의 순수 SnO_2 와 10mol% WO_3-SnO_2 복합체

의 전기전도도는 1000ppm 일산화탄소 분위기 일때 보다 감소했는데 15mol% WO₃-SnO₂ 복합체의 경우에는 224℃~365℃의 온도구간에서만 건조공기 분위기보다 1000ppm 일산화탄소 분위기의 전기전도도가 증가했다. 즉 일산화탄소 유입으로 인해서 시편의 저항이 변화하는데 본 실험에서는 이 저항의 변화를 일산화탄소 감도로서 정의하고 다음과 같이 표기한다.

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

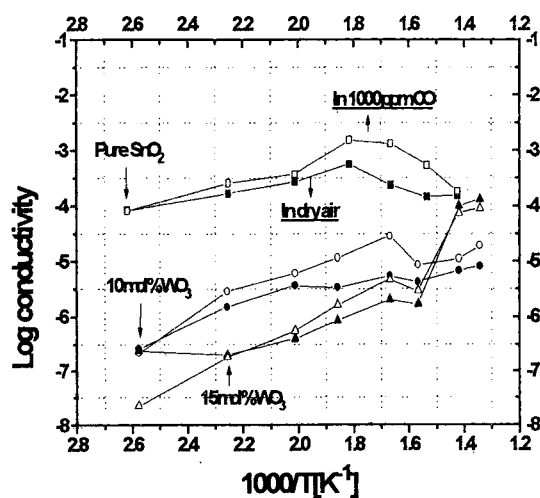


그림 3. 가스분위기에 따른 전기전도도의 온도의존성. (단위: Log[ohm⁻¹/cm])

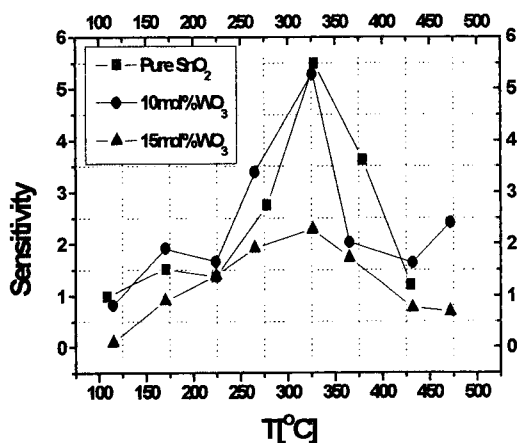


그림 4. 1000ppm 일산화탄소 가스감도의 온도의존성.

그림 4에서는 1000ppm 일산화탄소 가스감도를 나타냈다. 온도변화에 따라 순수 SnO₂의 1000ppm 일산화탄소 가스감도는 약 1~5.49로 나타났고, 10, 15mol% WO₃-SnO₂ 복합체의 1000ppm 일산화탄소 가스감도는 각각 0.8~5.28, 0.1~2.3으로 나타나서 순수 SnO₂의 1000ppm 일산화탄소 가스감도보다는 감소했다.

5. References

- 1) S. Pizzni, N. Butta et al, "Thick film ZnO resistive gas sensors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2935-2939(1994).
- 2) J. F. McAleer et al, "Tin dioxide gas sensors", *J. Chem. Soc, Faraday Trans 1*, 83, 1323-1346 (1987).
- 3) C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri and M. Pelino, "The influence of water vapor on carbon monoxide sensitivity of α -Fe₂O₃ Micro porous ceramic sensors", *Sens. & Act B.*, 18-19, 438-442, 1994
- 4) N. Yamazoe et al, " Effects of additives on semiconductor gas sensor", *Sens. & Act.*, 4, 283-289(1983).
- 5) Y. Nakamura et al, "Gas sensitivity of CuO/ZnO hetero-contact", *Chem. Lett.*, 413-416(1986).
- 6) A. R. Raju and C. U. Rao, "Gas sensing characteristics of ZnO and copper-impregnated ZnO", *Sens. & Act.*, 5, 75-88(1984).
- 7) G. Behr, W. Fliegel, "Electrical properties and improvement of the gas sensitivity in multiple-doped SnO₂", *Sens. & Act.*, B26-27, 33-37(1995).
- 8) D. R. Orlik, M. I. Ivanovskaya, and A. Ch. Curlo, "Properties of ceramic semiconductor sensors based on SnO₂-Sb₂O₃", *J. Anal. Chem.*, 52 N1, 59-62(1997).
- 9) N. Yamazoe et al, "CuO-SnO₂ element for highly sensitive and selective detection for H₂S detection", *Sens. & Act B.* 9, 205-207(1992).