

Fe₂O₃를 이용한 alcohol sensor 제작 및 감응특성

의윤수, 송갑득, 이상문, 이대식, 심창현, 최낙진, 임준우, 홍영호*, 이덕동
경북대학교 전자전기공학부, 경운대학교 컴퓨터 전자 정보 공학부*

Fabrication and characteristics of alcohol sensor using Fe₂O₃

Y. S. Lee, K. D. Song, S. M. Lee, D. S. Lee, C. H. Shim · N. J. Choi ·
J. W. Lim, Y. H. Hong* · D. D. Lee
School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook National Univ.
*School of Eng., Kyungwoon Univ.**

1. 서론

최근 사회가 발전함에 따라 차량 대수의 증가에 따른 음주운전 문제가 사회적 문제로 떠오르고 있다. 따라서 음주운전 단속과 의료진단 등에 사용될 알코올 가스센서의 개발이 필요하게 되었다. 가스 센서는 제조 방법에 따라 여러 종류가 있지만 제조공정이 용이하고 저 전력화가 가능하며 가격이 저렴한 반도체형 가스센서가 널리 사용되고 있다. 반도체형 가스센서는 도시가스, LPG 등을 대상으로 한 가연성 감지소자로 일반적으로 사용되고 있다^[1]. 반도체형 가스감지물질로는 SnO₂, ZnO가 주로 사용되고 있다^[2-4]. SnO₂를 모물질로 사용하는 가스센서는 알코올에 대해 높은 감도를 가지나 탄화수소계 가스에 대해서도 높은 감도를 보이는 등 선택성 결여의 문제점이 있다^[5]. 이를 보완하기 위하여 가스센서의 모물질로 Fe₂O₃의 사용이 고려되고 있다^[6-8]. Fe₂O₃ 분말은 습식법(hydroxide)에 의해 만들어진 수산화물을 분쇄 후 하소하여 제조된다. 이렇게 제조된 모물질에 귀금속 또는 금속산화물을 첨가하여 가스에 대한 감도나 선택성, 장기안정도 등을 향상시키는 연구가 계속되고 있다.

본 연구에서는 알코올 감지센서의 모물질로 Sb와 Ca가 첨가된 Fe₂O₃ 미세분말을 공침법을 이용하여 제조하였다. 알코올에 대한 선택성 향상 및 응답특성을 향상시키기 위한 촉매로서 금속 산화물을 사용하였다. 제작된 센서에 대해 알코올 및 타 가스에 대한 응답특성을 조사하였다.

2. 이론

가스센서의 가스흡착에 의한 전도도의 변화는 가스 흡착 전후의 반도체 전도도의 차이이다. n형 반도체의 표면에 기체가 양전하 흡착하면 기체에서 반도체의

전도대에 전자가 방출되기 때문에 반도체의 전도전자의 수가 증가하게 되어 전도도가 증가한다. 음전하 흡착이 일어나면 반대로 반도체에서 기체로 전자가 이동하게 되어 반도체의 전도전자의 감소에 의해 전도도가 감소한다. Fe_2O_3 를 사용한 반도체 가스센서의 접촉계면의 모양을 그림 1에서 나타내었다. 그림 1(a)는 결정입자의 접촉부를 나타낸다. 반도체가 흡착종의 영향을 받아서 그 전기 전도도가 변화하는 것은 표면에서 약 $1 \mu m$ 의 깊이까지이며, 이 영역은 두 폐곡선 사이의 공간이 된다. 그림 1(b)는 에너지대의 전도대 부분을 나타낸 것이다. 가스센서가 대기 중에 있을 때 입자의 접촉부에 대기 중의 O_2 가 흡착하고 있고 그림의 실선으로 표시한 것과 같은 큰 장벽이 형성되어 있다. 그래서 전도전자는 입자와 입자 사이를 이동하기 어렵고 센서의 전도도는 적다.

탄화수소계와 같은 환원성가스가 대기 중에 혼존하게 되면 탄화수소계 가스는 이미 흡착되어 있는 산소와 반응해서 화합물을 만들고 흡착산소를 탈리시킨다. 이 결과 전위장벽은 낮아지게 된다. 그래서 센서의 전도도가 증가하게 된다. 이 장벽의 높이는 흡착 분자수에 의존하므로 센서의 전도도 변화는 가스농도에 의존한다.

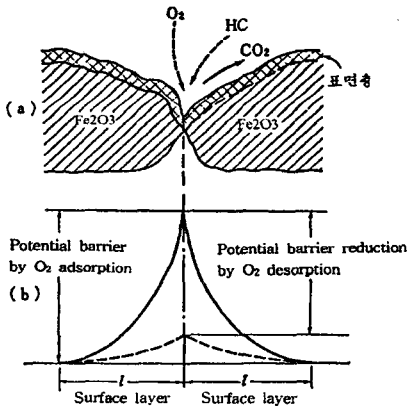


그림 1. 환원성가스에 의한 입계의 전위장벽의 변화.

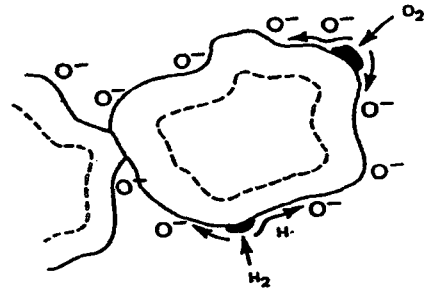


그림 2. 산화물 반도체에 첨가한 촉매에 의한 H_2 및 O_2 의 스피일 오버 효과.

일반적으로 화학반응은 반응계의 온도를 높이면 반응속도는 증대한다. 그러나 촉매 활성을 나타내는 천이금속이나 금속산화물을 가스센서에 사용하면 반응계의 온도를 그다지 높이지 않아도 충분한 반응속도를 얻을 수 있다.

전기전도도의 변화를 이용한 반도체 가스센서는 모물질인 금속산화물에 TiO_2 , V_2O_5 , MoO_3 등을 촉매로 첨가해서 제작하는데 촉매를 첨가함에 의해 금속산화물의 산화반응이 흡착산소에 의해 주도되며 또한 촉매에 흡착한 흡착종이 주위의 금속산화물 표면에 넘쳐 나오는 스피일오버(spill-over)효과가 나타난다.

그림 2에서 보는 바와 같이 촉매 입자에 O_2 가 반응하면 O_2 가 촉매에 흡착해서 O^- 로 해리된다. O^- 는 촉매에서 감지막으로 흘러나와 넓어져 간다. 이 결과 분산된 금속 촉매에 의해 증가된 감지막 표면에서의 산소이온은 환원성가스의 산화를 가속화함으로써 환원성가스에 대한 감지막의 감지능력을 향상시킨다. 스피일

비 효과는 O₂이외도 CO나 H₂에서도 나타난다고 생각된다.

3. 실험

3.1 감지 모물질의 제조

가스감지 소자의 모물질이 되는 원료분말은 입자의 크기가 큰 편이라 가스에 대한 양호한 감도를 나타내기가 어렵고, 첨가물을 혼합할 때 균질의 혼합분말 형성에 많은 시간이 소요되는 등의 문제가 있다. 이의 단점을 보완하기 위해 첨가물을 모물질과 함께 공침법으로 침전시켜 균일한 분산을 시킴으로서, 소자제작시 구성물질의 조성이 균일하게 하도록 하였다. 감지소자의 모물질로 사용되는 분말은 후막 또는 벌크형 감지체로 형성하기 전에 보통 하소과정을 거치는데 이는 혼합분말에 함유된 각종 유기물을 휘발시키는 것을 주목적으로 하고있다. 이때 하소 열처리 결과 성장된 입자의 크기가 센서의 감도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 침전된 수화물 현탁액을 0.1M NH₄NO₃ 용액으로 세척하여 염소기를 제거하였다. 그림 3은 모물질 합성 공정도를 보여주고 있다.

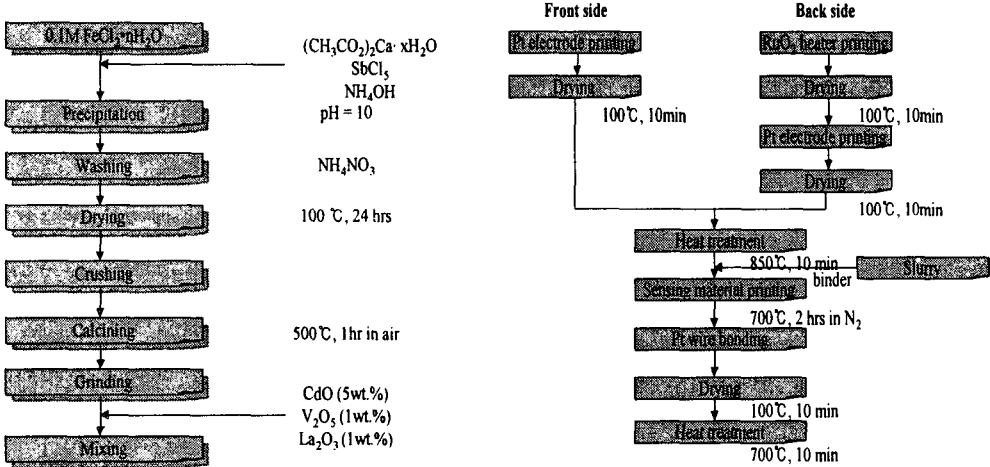


그림 3. 감지 모물질 합성 공정도.

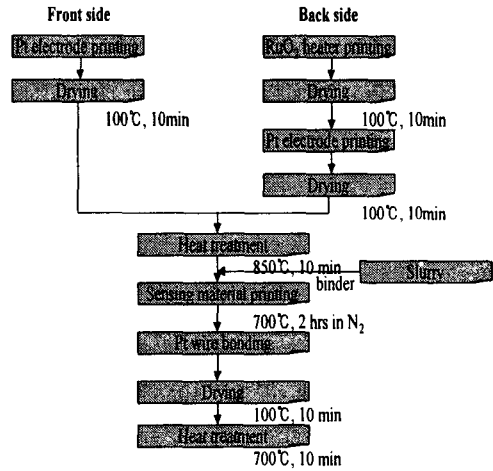


그림 4. 알코올 센서의 제작 공정도.

3.2 소자의 제작

소자의 제작은 크게 두 부분으로 나뉘어진다. 스크린 인쇄법을 이용하여 감지막을 형성하는 부분과 히터 및 전극을 형성하는 부분으로 나눌 수 있다.

제조된 Fe₂O₃/Ca,Sb 분말을 결합제를 사용하여 적당한 점도를 가지는 슬러리(slurry)로 만든 후 이를 히터 및 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄법을 이용하여 후막을 형성한다. 제작된 감지막을 소결시키기 위하여 700°C의 전기로에서 2시간 열처리 하였다. 그림 4는 알코올 센서의 제작 공정도를 보여주고 있다. 제작된 소자의 크기는 2×4 mm² 이다. 그림 5는 소자의 구조를 보여주고 있다.

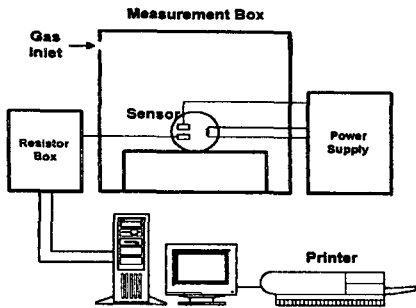


그림 5. 소자의 특성 측정 장치도.

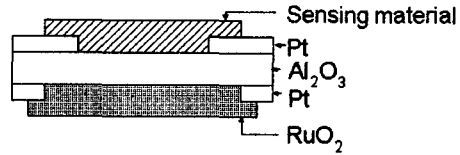


그림 6. 제작된 소자의 구조.

3.3 소자의 특성 측정

제작된 소자의 전기적 및 가스감지특성을 조사하기 위하여 그림과 같은 측정 장치를 이용하였다. 알코올을 미리 기화 시켜 펌프를 이용하여 10l의 스테인레스 챔버에 주입하여 측정하였다. 소자의 특성은 소자에 직렬로 연결된 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하전압 양단의 전압강하를 컴퓨터를 이용하여 측정하는 방법으로 행하였으며, 이를 이용하여 소자의 저항변화를 계산하였다. 그림 6은 소자의 측정 장치도를 보여주고 있다.

4. 실험결과 및 고찰

감지 모물질을 제조하기 위해 상용 Fe_2O_3 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot nH_2O$, 천연 Fe_2O_3 로 실험을 하였다. 출발물질을 $Fe_2Cl_2 \cdot nH_2O$ 로 했을 때 알코올에 대한 반응성이 가장 우수하였으므로 출발물질을 $Fe_2Cl_2 \cdot nH_2O$ 로 결정하였다. 그림 7은 출발물질을 여러 종류로 하였을 때 알코올에 대한 반응성을 보여준다. 공침법으로 제조된 Fe_2O_3 를 하소온도를 변화시켰을 때 알코올에 대한 반응성을 조사하였다. 500 °C, 600 °C에서 하소했을 때 알코올에 대한 반응이 뛰어났지만 500 °C에서 하소했을 때 다른 가스에 대한 간섭이 작았으므로 하소 온도를 500 °C로 결정하였다. 그림 8은 하소온도에 따른 가스의 반응특성을 보여준다. 순수 Fe_2O_3 만을 모물질로 사용했을 때는 알코올에 대한 감도가 50 ~ 60 % 정도이고, 반응시간도 늦어 빠른 반응시간을 가져야 하는 알코올센서로서 문제점을 가지게 된다. 따라서 이들 문제점을 해결하고자 MoO_3 , V_2O_5 , TiO_2 , CdO 등 여러 종류를 금속산화물을 촉매로 사용하여 감지 모물질에 첨가하였다. V_2O_5 를 첨가한 센서가 알코올에 대해 가장 우수한 반응성을 보이므로 이를 촉매로 선택하였다. 그림 9는 여러 종류의 금속산화물에 대한 알코올을 반응성을 보여주고 있다. 감지 모물질에 첨가하는 V_2O_5 의 양을 달리하여 알코올에 대한 반응성을 조사하였다. 모물질에 대해 1 wt.%를 첨가했을 때 알코올에 대해 가장 뛰어난 반응성을 보였다. 그림 10은 V_2O_5 의 첨가량에 따른 알코올에 대한 반응특성을 보여주고 있다. 제작된 센서의 동작온도를 달리하며 알코올에 대한 반응성을 조사하였다. 감지막의 동작온도를 250 °C로 하였을 때 가장 뛰어난 반응성을 나타내었다. 따라서 센서의 동작온도

는 250 °C로 결정하였다. 그림 11에서 동작온도 별 가스 감응특성을 나타내었다. 제작된 센서는 그림에서도 알 수 있듯이 알코올에 대해서는 뛰어난 감도를 나타내나 다른 가스에 대해서는 감도가 낮음을 알 수 있다. 따라서 제작된 센서는 알코올 센서로서의 응용이 가능하다고 사료된다.

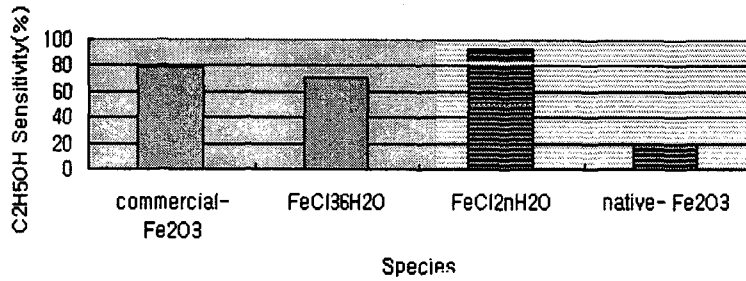


그림 7. 출발 물질 별 가스 반응 특성.

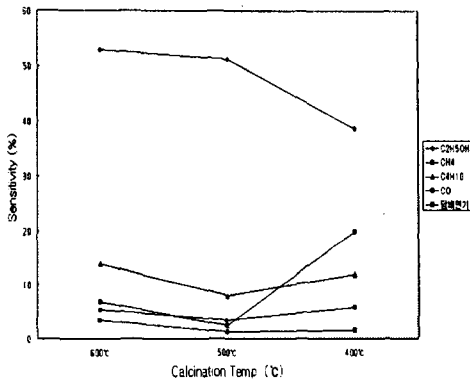


그림 8. 하소 온도별 가스 감응 특성.

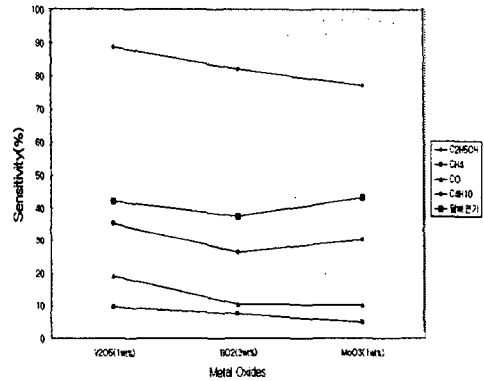


그림 9. 금속산화물의 종류에 따른 가스 반응 특성.

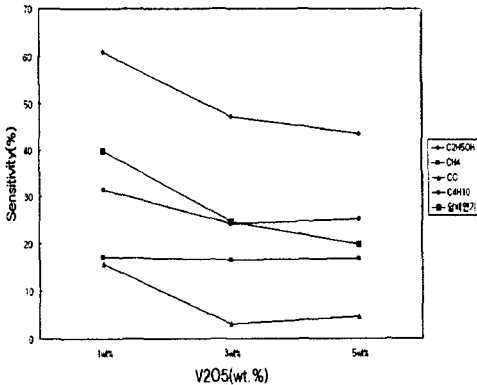


그림 10. V₂O₅의 첨가량에 따른 응답 특성.(동작온도:250°C)

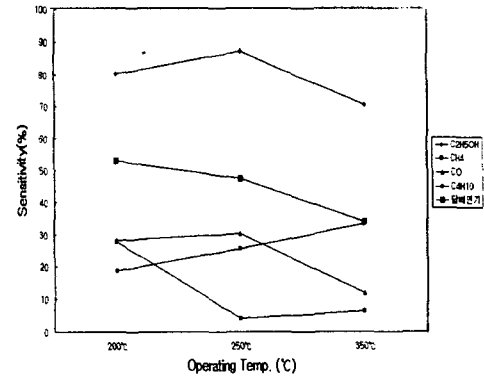


그림 11. 동작온도 별 가스 감응 특성.

5. 결론

공침법으로 제조된 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ca,Sb}$ 모물질에 $\text{V}_2\text{O}_5(1\text{wt.}\%)$, $\text{MoO}_3(1\text{wt.}\%)$, $\text{TiO}_2(3\text{wt.}\%)$ 를 각각 촉매로 첨가하여 환원성 기체인 알코올에 대한 감도를 각각 측정하였고 타가스에 대한 선택성을 조사하였다. 알코올 1000ppm을 주입하였을 때 80-90%이상의 감도를 보이고, 타가스에 대해 40%이하의 감도를 보여 알코올에 대해 선택성을 가진다고 할 수 있었다. 촉매로 $\text{TiO}_2(3\text{wt.}\%)$ 인 경우 감도는 우수하나 타가스에 대한 선택성이 부족하고, $\text{V}_2\text{O}_5(1\text{wt.}\%)$ 인 경우는 감도도 우수하고 타가스에 대한 선택성도 뛰어나다.

동작온도 250°C 에서 0.6W의 전력소모를 보였고 반응시간은 6초 정도이어서 속도를 개선한다면 휴대용 알코올 측정기 제작이 가능할 것이다.

참고문헌

- [1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components using Semiconductive Thin Films", *Anal. Chem.*, 34, 1505 - 1503 (1962)
- [2] D. D. Lee, W. Y. Chung and B. K. Sohn, "High sensitivity and selectivity methane gas sensors doped with Rh as a catalyst", *Sensors and Actuators*, 13-14, 252-255 (1993)
- [3] P. Dutronc, C. Lucat and F. Menil, "A new approach to selectivity in methane sensing", *Sensors and Actuators*, 15-16, 24-31 (1993)
- [4] H. Meixner, U. Lampe, "Metal oxide sensors", *Sensors and Actuators*, B 33, pp. 198-202 (1996)
- [5] 송국현, "n형 산화물반도체의 물성과 가스감응성 관계 연구", 서울대 무기재료공학과 박사학위논문 (1993)
- [6] F. Berry, C. Greaves, O. Helgason, J. McManus, H. Palmer, R. T. Williams, "Structural and magnetic properties of Sn-, Ti-, and Mg-substituted $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: A study by neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy", *Journal of Solid State Chemistry*, V.151 N.2 (2000)
- [7] D. Godovsky, A. V. Varfolomeev, G. D. Efremova, V. M. Cherepanov, G. A. Kapustin, A. V. Volkov, M. A. Moskvina, "Magnetic properties of polyvinyl alcohol-based composites containing iron oxide nanoparticles", *Advanced Materials for Optics & Electronics*, V.9 N.3 (1999)
- [8] C. C. Chai, J. Peng, B. P. Yan, "PREPARATION AND GAS-SENSING PROPERTIES OF ALPHA- Fe_2O_3 THIN FILMS", *Journal of Electronic Materials*, V.24 N.7 (1995)