

MgO-Cr₂O₃-TiO₂ 산화물의 가스감지 특성

양천회, 홍필선*, 유일증**, 임병오

홍익대학교 화학공학과
*대전개방대학 공업화학과
**울산공업전문대학 공업화학과

(Gas Sensing Properties of MgO-Cr₂O₃-TiO₂ Oxide)

Chun-Hoi Yang, Phil-Sun Hong, Il-Jeung Yu, ** Byung-O Rim

Dept. of Chem. Eng., Hong Ik University
** Dept. of Ind. Chem., Dae Jon Open University*
*** Dept. of Ind. Chem., Woolsan Tech. Junior College*

ABSTRACT

Gas sensing materials for detecting inflammable gas such as alcohol, propane, acetic acid, carbon monoxide, hydrogen were developed by utilizing MgO-Cr₂O₃-TiO₂ system.

Between 300°C and 500°C, reversible chemisorption becomes dominant and the electrical conduction of P-type semiconductive with the gas chemisorption. The ceramic sensor exhibits a high sensitivity to particular reducing gas such as alcohol, whereas propane and butane have little effect on the resistivity. The time response of adsorption is estimated to be about 20 sec. On the other hand, the desorption process, which corresponds to oxidation due to oxygen adsorption, take more than 60 sec.

Thus the ceramic sensor can be used as a alcohol sensor in an ambient atmosphere. As the oxygen concentration is increased from 0.1 to 10 percent (10³ - 10⁶ppm), the resistance decreases rapidly but stabilizes at higher concentration.

I. 序 論

MgO와 Cr₂O₃의 固狀 반응으로 얻어진 MgCr₂O₄는 spinel 구조를 가진 酸化物로 알려져 있다.¹⁾

이 酸化物로 된 多孔性 燒結體는 水分 및 가스 吸着에 따라 電氣 전도도가 변화되는 半導性을 가지고 있어, 이미 濕度 Sensor 로는 실용화되어 있고 또 가스 Sensor 로도 利用 될 전망이다.²⁾ 현재 가스感知에 주로 사용되는 方式은 가스

와 半導體 素子の 상호작용에 의한 電氣化學的 性質을 이용한 것으로서 半導體式과 接觸燃燒式 가스 Sensor 로 大別 할 수 있다.³⁾ 그런데 半導體式이 接觸燃燒式에 비하여 構造가 간단하고 제작이 쉬우며 補修 및 應答性 면에서 보다 有利한 조건을 가지고 있어 앞으로 가스 感知素子は 주로 半導體式이 될 것으로 생각된다.⁴⁾ 그러나, 이 方式은 素子が 비교적 高溫에서 酸化性 또는 還元性 분위기에 노출되는 경우가 많기 때문에 物理的으로나 化學的으로 安定한 酸化物 半導體가 바람직하다.⁵⁾

酸化物 半導體式 가스 Sensor 素子は Seiyama⁶⁾ 등이 산화아연 박막 소자를 이용하여 가스를檢出하는 方法을 提案한 이후 素子에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.^{7,8)}

清山⁹⁾ 과 橫溝¹⁰⁾ 은 ZnO 와 SnO₂ 多孔質 소결체 혹은 박막표면에 환원성 가스가 흡착할 때 높은 感度の 抵抗값을 얻었고 Mastsuoka¹¹⁾ 등은 γ -Fe₂O₃ 소결체가 환원성 가스와 접촉하면 산화, 환원반응이 일어나고 이에 따라 전기 전도도가 변하는 것을 이용하여 propane gas detector로 실용화 시켰다.

한편, TiO₂¹²⁾ 와 CoO¹³⁾ 素子は 산소 분압에 따라 化學量論比가 변화하여 생기는 bulk 저항을 검출하여 酸素感知 Sensor 로도 活用되고 있다.

최근에 가스 누출에 의한 폭발사고가 빈번하고 있는데 事前에 폭발 사고를 예방하기 위한 가스 누출 感知素子は 田口¹⁴⁾ 등이 SnO₂계 素子를 이용하여 LP 가스 경보기로 實用化 한 이래 그 重要性이 인식되어 용도도 종래 災害방지용으로 부터 공정제어, 환경계측용 등으로 확대 되고 있다.¹⁵⁾

일반적으로, 가스 Sensor 素子は 高感度, 가스 종류에 따른 높은 선택성 및 내구성, 재현성 등

의 성질이 요구되고 있지만 만족 할 만한 성능의 Sensor 素子は 아직 얻지 못하고 있다.

본 實驗에서는 酸化物 半導體인 MgO-Cr₂O₃-TiO₂ 계 가스 感知素子の 제조에 관한 것으로서, 多孔性의 低下가 없이 낮은 燒結온도에서도 요구되는 燒結 強度를 갖게 하기위하여 TiO₂ 를 첨가시켜 MgO 와 Cr₂O₃ 의 소결 특성을 보완하고 이 素子の 가스 感知 선택성과 感度特性을 관찰하였다.

II. 實驗 方法

II-1. 素子の 製造

본 실험에서 사용한 試藥들은 MgO, TiO₂ Cr(NO₃)₃·6H₂O로 모두 特急 試藥들이며 다음과 같은 조성의 素子를 만들었다.

Sensor 素子の 조성 : MgO-Cr₂O₃-TiO₂. Sensor 素子は 각 조성에 따라 정해진 mole比로 칭량한 후 이온 교환수를 넣어 잘 혼합 시켰다. 이것을 120 ℃로 맞추어진 건조기 속에 넣어 3 시간 동안 건조 시킨후 agate mortar로 분쇄하였다.

질산염을 분해시키기 위하여 800 ℃에서 1 시간 유지 시킨 후 다시 agate mortar로 옮겨 微粉碎시켰다. 분말 시료는 흡습성이 있으므로 데시케이터 속에 넣고 素子 제조시만 꺼내 사용 하였다.

素子の 成型은 金型에 의하여 1 kg/cm²의 압력으로 Fig.1과 같이 만들었는데 電極이 燒結體 내부에 매몰된 형태로 하였다.

성형된 素子は 공기중에서 Siliconit 模型 電氣爐에 넣어져 5 ℃/min의 속도로 가열하여 1350 ℃에서 6 시간 동안 소성 한 후 상온까지 爐冷하여 Sensor 素子로 사용하였다.

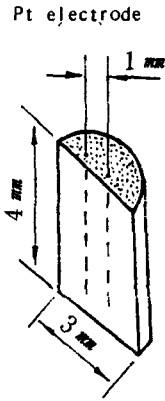


Fig. 1. Structure of Gas Sensor

II - 2. 측정장치

被檢가스의 종류 및 농도 변화에 따른 感知素子の 特性을 조사하기 위하여 測定장치를 제작하였는데 Fig. 2 에 나타내었다. 상자 (Chamber) 는 투명 아크릴판으로 제작 하였으며 외부와 완전히 차단하여 가스가 누출되지 않도록 밀폐시켰고 그 크기는 30 × 30 × 30 cm³ 로 하였다.

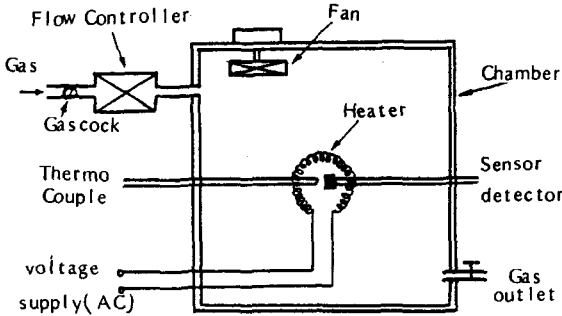


Fig. 2. Schematic diagram of the measuring System

素子は 상자 내부에 고정시켰으며 상자의 상부에는 가스 주입구를 통하여 가스가 流入 될 때 상자 내부에 균일하게 分散 되도록 하기 위하여 소형 fan을 부착하였다. 電源은 전압 조정기에 의하여 5 ~ 10 V의 AC 전압을 加하여

素子에 유지되는 온도를 조절하였다. 이때 素子の 溫度는 C.A 열전대를 사용하여 測定하였다.

II - 3. 特性 測定

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 素子を 밀폐된 상자의 중앙에 고정시켰으며 그 양단에 multi electrometer (leader 製)를 연결한 후 가스의 종류 및 농도에 따른 저항값의 변화를 測定하였다.

기공율 (Porosity) 은 (겉보기 밀도 / 이론밀도) × 100 에 의하여 계산하였고, 感度 (Sensitivity) 는 공기중에서 素子の 抵抗값 (R_{air})을 기준으로 하여 각 가스의 주입시 抵抗값 (R_{gas})의 比 즉, R_{gas}/R_{air}로 나타내었다.

산소 농도는 질소 분위기로 채워진 장치내에 酸素를 주입하는 方法으로 실시 하였다.

본 實驗에 사용된 가스는 CH₃COOH, C₂H₅OH, CO, H₂, C₃H₈ 등이었다.

III. 結果 및 考察

III - 1. 素子の 燒結 特性

크롬의 量이 많은 氧化物은 일반적으로 多孔性 소결체로 소결하기가 어렵기 때문에 添加物로서 TiO₂를 첨가시켜 燒結性이 向上 되도록 하였다.¹⁾

MgO-Cr₂O₃ 시료 분말을 1 kg / cm³의 압력으로 성형하여 燒結시킨 燒結體는 소결성이 좋지 않았으나, 여기에 TiO₂를 等 mol % 첨가시킨 素子는 燒結性이 良好한 것으로 나타났다.

기공율 (Porosity)를 측정해 본 결과 MgO-Cr₂O₃는 40 %, MgO-Cr₂O₃-TiO₂계는 38 % 정도로 氣空率에서의 差異는 별로 없으나 燒結強度는 MgO-Cr₂O₃-TiO₂ 편이 훨씬 우수하였다.

물론, 가스 Sensor 素子에 가스 吸着이 잘 되기 위해서는 氣空率이 큰 多孔質 材料가 바람직 하나 Sensor 素子로서 사용되기 위한 기계적 強度가 어느정도 있어야만 하는데 $MgO-Cr_2O_3$ 는 본 실험 온도에서는 기계적 強度가 허약하여 S-sensor 素子로는 적당치 못 하였다.

TiO_2 첨가로 인한 燒結性的의 향상은 $MgO-Cr_2O_3$ 가 염기성 酸化物이기 때문에 酸性酸化物인 TiO_2 를 부가 하므로서 燒結 溫度가 낮아지고 아울러 $MgO-Cr_2O_3-TiO_2$ 계 燒結體의 기계적 強度가 우수하게 된 것으로 생각된다.

III - 2. 素子の 比抵抗과 溫度特性

Fig.3은 $MgO-Cr_2O_3$ 와 $MgO-Cr_2O_3-TiO_2$ 계 산화물의 溫度 변화에 따른 抵抗값을 나타낸 것이다.

$MgO-Cr_2O_3-TiO_2$ 의 電氣的 舉動은 $MgO-Cr_2O_3$ 와 비슷한 半導體의 性質을 보이고 있으나 $MgO-Cr_2O_3$ 보다는 더 높은 抵抗값을 가졌다.

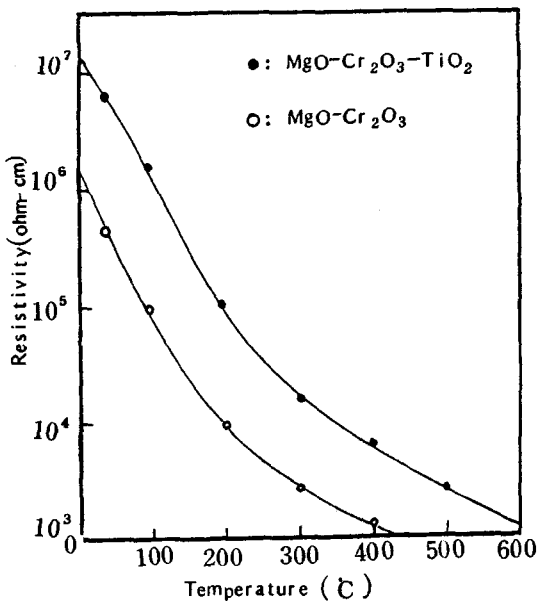


Fig. 3. Temperature dependence of resistivity of $MgO-Cr_2O_3$ and $MgO-Cr_2O_3-TiO_2$ systems.

상온에서 이들의 電氣 抵抗값은 $10^6 \Omega \cdot cm$ 이상이었으며 온도 상승과 더불어 電氣 傳導性은 더욱 좋아 짐을 알 수 있다. 이와같이 두가지 시료의 電氣 抵抗값에서 差異가 생기는것은 $MgO-Cr_2O_3$ 시료를 공기중에서 燒成할때 크롬 성분의 증발에 따라 hole이 생성되나, $MgCr_2O_4-TiO_2$ 에서는 AB_2O_4 Spinel 구조의 B site에 Ti^{4+} ion이 부가하여 $MgTi_2O_5$ 가 일부 생성되기 때문에²⁾ 電氣 傳導性에서 差異가 생기는 것으로 생각된다.

III - 3. 溫度에 따른 還元性 가스 感知特性

Fig.4는 $MgO-Cr_2O_3-TiO_2$ 系 Sensor 素子の 온도 변화에 따른 가스 感知特性을 나타 낸 것인데 CH_3COOH, C_2H_5OH 는 100ppm, CO, H_2, C_3H_8 는 3000ppm 농도 일 때이다.

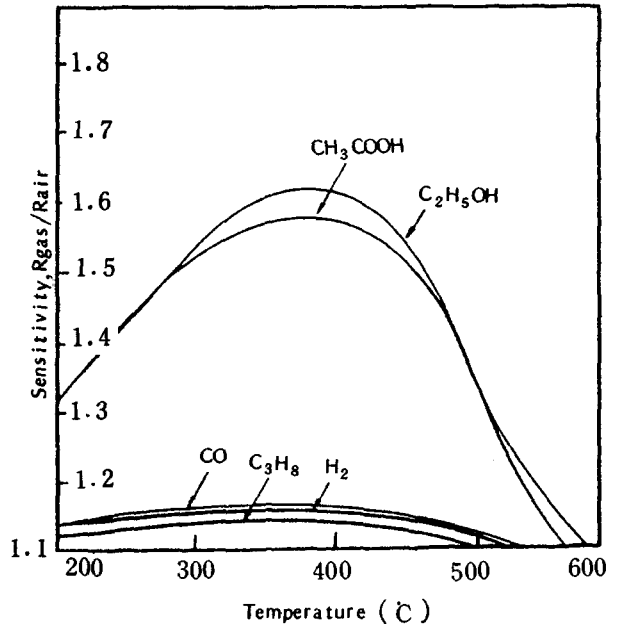


Fig.4. Relationship between gas Sensitivity and Sensor temperature.

被檢가스의 感度는 R_{gas}/R_{air} 의 값이 큰폭으로 변할때 感度が 우수하다고 할 수 있는데 CH_3

COOH 와 C₂H₅OH 의 感度는 낮은 濃度에서도 우수하게 나타 났으나, CO, H₂, C₃H₈ 등에서는 感度가 좋지 않았다.

각종 가스 吸着에 의한 電氣 抵抗변화는 300 ~ 500 ℃ 사이에서 주로 일어 났으며 550 ℃ 이상이 되면 感度가 둔화 되는데 이것은 高溫이 되면 吸着 가스량의 감소와 함께 熱的으로 exite 된 carrier 數가 增加하기 때문에¹⁶⁾ 가스 吸着에 의한 영향보다 bulk 자신의 電氣 傳導度가 支配的인 것으로 生覺된다.

같은 환원성 가스이지만 感度에서 차이가 나는것은 燒結體의 가스 흡착상태, 素子 표면에서의 촉매 효과등 여러가지 인자가 복잡하게 作用 할 것으로 생각되나, 여기서 注目되는 것은 hydroxyl group 이다. Kawasaki¹⁷⁾ 등은 水分 吸着으로 인한 電氣 傳導性에서 물 분자의 hydroxyl radical 이 grain 표면에 吸着 하므로서 電氣 傳導度에 영향을 준다고 하였는데 여기에서는 活性이 큰 Cr³⁺ ion에 C₂H₅OH 나 CH₃COOH 의 hydroxyl group 이 더욱더 吸着이 잘 되기 때문에 感度가 더 우수한 것으로 생각된다. 따라서 五百藏¹⁸⁾ 과 Ihokura¹⁹⁾ 의 電氣 傳導 mechanism 에 따라 MgO-Cr₂O₃-TiO₂계 素子は 酸化性 가스 분위기에서는 전기 전도도가 增加하고 還元性 가스 분위기에서는 전도도가 감소하는 P 型 半導體의 特性을 지닌것이 확인 되었는데 이것은 金屬 酸化物에 가스를 吸着시켜 電氣 傳導度를 測定한 Takata²⁰⁾ 의 理論과도 잘 일치 하고있다.

III - 4. 알코올과 酸素의 濃度에 따른 抵抗값 변화

Fig.5는 電氣 傳導性이 서로 다른 現象을 보인 酸素와 C₂H₅OH 의 感知特性을 400 ℃ 에서 測定 한 것이다.

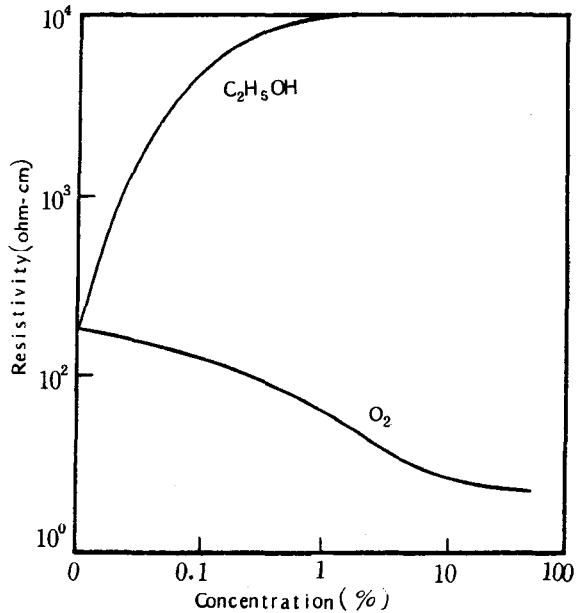


Fig.5. Resistivity dependence on the gas concentration.

산소는 그 농도가 0.1 ~ 10 %까지는 점차 電氣 抵抗이 감소하지만 그 이상의 농도 분위기에서는 거의 변화가 없고 일정하였다. 이것은 공기 (O₂, 21 v/o) 중에서는 酸素에 의한 영향이 거의 없으나 酸素濃度가 희박하게 되어 10%이하로 되면 곧 電氣 抵抗이 增加됨을 알 수 있다.

C₂H₅OH 는 0.01 v/o (100PPm) 에서 부터 0.3 v/o (3000ppm) 의 濃度 영역에서는 電氣 抵抗 변화가 심하였으나 0.3 v/o (3000ppm) 이상이 되었을 때에는 변화가 둔화 되었다. 이것은 가스의 종류에 따라 素子 표면에서의 吸着명형시간이 다르기 때문으로 해석할 수 있다.

III - 5. 알코올의 應答特性

Fig.6은 400 ℃에서 C₂H₅OH 의 應答特性을 나타 낸 것인데 150ppm 정도의 알콜가스에 도 感知된다.

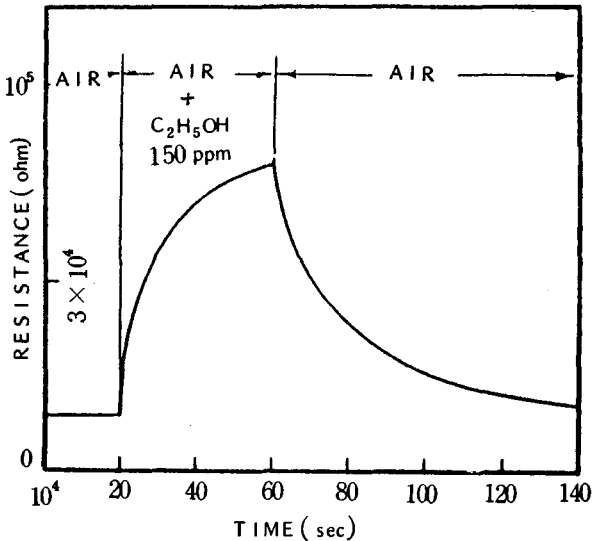


Fig.6. Time response to alcohol at 400 °C

가스의 흡착 평형은 20초 만에 이루어지나, 가스의 탈착은 60초 정도 걸려 흡착 시간에 비하여 탈착 시간이 긴 것을 알 수 있다. 이것은 화학흡착 현상의 특징을 잘 나타내고 있으며 온도가 높아 질수록 탈착 시간은 단축 되었다.

MgO-Cr₂O₃-TiO₂系 Ceramic은 TG-DTA 측정 결과 1000 °C까지는 화학적으로 안정함을 보여 가스 Sensor 素子로서 적합한 素材이었다. 그러나 耐久性 및 再現性등의 實驗을 거쳐 그 우수성이 인정되면 可燃性 가스(특히, 알코올) 누출 感知用 素子로서 有望한 것으로 生覺된다.

IV. 結 論

MgO-Cr₂O₃-TiO₂系 가스 Sensor 素子を 제작하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 이 素子は p 型 半導體로서 H₂, CO, C₃H₈ 가스 感知 효과는 적으나 CH₃COOH, C₂H₅OH 感知 효과는 크다. 특히, C₂H₅OH 는 測定溫度 400 °C에서 100ppm 의 낮은 濃度 영역에서도 感知 된다.

2. C₂H₅OH 가스 吸着평형은 20초 만에 이루어지나 가스의 脫着은 60초 이상 걸린다.

3. 측정온도 400 °C에서 酸素 感知 효과가 비교적 크다. 특히, 공기 중에서는 전기 저항 값의 변화가 일정하나 酸素의 濃度가 10 v/o 이하가 되면 저항이 增加하는 特性을 갖고있어 酸素 Sensor 로의 개발도 바람직 하다.

REFERNCES

1. M. F. YAN, "Advances in Powder Technology," ASM Materials Science Seminar (Ed. by Gilbert Y. Chin), (1982)
2. T. Nitta et al, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63, no. 5-6, (1980)
3. 山添昇, 電気化学, 50, 29(1982)
4. P. J. Shaver, Appl. Lett., 11, 15(1967)
5. 新田正義外, 応用物理, 48(10), 977-984(1979)
6. T. Seiyama et al, Anal. Chem., 34, 1502-03(1962)
7. M. Nitta et al, J. Electrochem. Soc., 125, 1676(1978)
8. H. Obayashi et al, J. Solid State Chem., 17, 299(1976)
9. 清山哲郎 外, 電気化学, 40, 244(1972)
10. 横溝雄二, -1瀬昇, 電気学会電子装置研究会資料, EDD-75-53, (1975)
11. Micho Matsuoka et al, 'γ-Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensors,"National Tech. Report, 24(3), 461-473(1978)
12. T. Y. Tien et al, Am. Ceram. Soc. Bull., 54, 280(1975)
13. E. M. Logothetis, K. Park, A. H. K. R. Land, Appl. Phys. Lett., 26, 209(1975)
14. 田日尚義, 特公昭 45-38200(出願昭37)
15. Noboru Ichinose, "Trends in Ceramic Sensors," JEE, Oct., 81-83(1982)
16. 新田恒治, セラミックス, 15(5), 346(1980)
17. T. Kawasaki et al, "Metal oxide Electric Hygrometer," Oyo Butsuri, 35(5), 355-59(1966)
18. 五百蔵弘典, エレクトロニク・セラミックス, 6(2), 9-14(1975)
19. K. Ihokura, "Tin oxide gas sensor for deoxidizing gas," New Materials New Processes, Vol. 1, 43-50(1981)
20. M. Takata, H. Yanagiba, Yogyo-Kyokai-Shi, 87(1), 13-21, (1979) Yanagida,