

Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 MgO 함량에 따른 전기적 성질 및 산소가스 감지특성

최현국 · 이덕동 · 조상희*

경북대학교 전자공학과

*경북대학교 재료공학과

(1988년 7월 19일 접수)

Effect of MgO Contents on Electrical Properties and Oxygen Sensing Characteristics in Co_{1-x}Mg_xO Ceramics

Hyun Kuk Choi, Duk Dong Lee and Sang Hee Cho*

Department of Electronics, *Department of Material Science and Engineering, Kungpook National University

(Received July 19, 1988)

요 약

Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스에서 조성비 및 소결조건이 소결특성, 전기적 성질 및 산소가스 감지특성에 미치는 영향을 조사하였다.

동일한 소결조건에서 MgO의 함량이 증가할수록 치밀화는 증대되었다. 온도에 따른 저항특성은 Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 경우 700~1,100°C의 온도범위에서 부저항 특성을 나타내었으며 CoO의 경우에는 900°C부근 이상의 온도에서 정저항 특성이 나타났다. 산소분압(PO₂) 1~10⁻⁴(atm)의 범위에서 산소분압이 낮아짐에 따라 Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 전기전도도는 감소하였고, 특히 Co_{0.5}Mg_{0.5}O 세라믹스가 산소가스에 대한 가장 높은 감도를 나타내었다.

ABSTRACT

The effects of composition ratios and sintering conditions in Co_{1-x}Mg_xO ceramics on the sintering characteristics, electrical properties and oxygen sensing characteristics were investigated.

In the same sintering conditions, porosity decreased with increase of MgO contents. The relationship of temperature and resistance in Co_{1-x}Mg_xO ceramics showed NTC(negative temperature coefficient) characteristics at the temperature range from 700°C to 1,100°C. In the case of pure CoO, however, the PTC(positive temperature coefficient) characteristics were shown over about 900°C. The electrical conductivity of Co_{1-x}Mg_xO ceramics decreased proportionally with decrease of oxygen partial pressure at the range from 1 to 10⁻⁴(atm). Particularly, Co_{0.5}Mg_{0.5}O ceramics showed the highest sensitivity to oxygen gas.

1. 서론

최근들어 자동차 내연기관의 연소공정을 제어하고 모니터링함은 물론 연소장치나 설비, 공업용 소성로 및 각종 보일러 등에서 유입산소량을 조절하여 배기가스내의 유해물질의 양을 최소화하고 연소효율을 높이는 일에 관심이 모아짐에 따라 그 감지기에 대한 연구 및 개발이 본격화되어가고 있다. 이들 산소센서의 제작을 위해 그간 ZrO_2 계 세라믹스가 많이 연구되어 왔으며 현재 자동차산업에서 연소제어용으로 응용되고 있다. 한편, 본 논문에서 다루고자 하는 CoO 계 세라믹스에 관한 연구는 1966년 B. Fisher²⁾ 등에 의해 cobalt monoxide의 전기적 성질에 관한 연구가 보고된 이래 몇몇 연구자들^{3,4)} 의하여 CoO 계 세라믹스의 특성에 관한 연구가 보고되어 왔으며 K. Park^{5,6)} 등에 의하여 CoO 계 세라믹스가 산소센서로서 유용하다는 것이 보고된 바 있다. 이들 CoO 계 세라믹스는 ZrO_2 계와는 그 감지기가 다른 즉, 주위 산소분압에 따라 직접적으로 전기전도도가 변하는 "conductivity modulation type"으로서 고온 동작능력 및 빠른 응답시간을 가지며 주위환경에 의한 오염이나 화학적 변화에도 안정한 특성을 가지는 것으로 오염이나 화학적 변화에도 안정한 특성을 가지는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 특히, 이들 CoO 계 세라믹스는 희박연소의 감지(lean burn sensing)에 적합한 것으로 보고되어 있다.⁵⁾

본 연구에서는 CoO와 MgO를 혼합하여 $Co_{1-x}Mg_xO$ 세라믹스를 제조하였으며 소결조건 및 조성비에 따른 세라믹스의 소결성, 전기적 성질 및 산소가스 감지특성을 조사함으로써 희박연소제어용 산소센서로서의 응용 가능성을 알고자 하였다.

2. 실험방법

시편의 제조는 일반적인 소결업체의 제조공정을 따랐으며 실험에 사용된 원료분말은 순도가 99.9%인 일본 Ishizu 사제 CoO와 MgO였다. 시편의 조성은 순수한 CoO 및 MgO가 각각 25 mol.%, 50 mol.% 그리고 75 mol.%가 되도록 혼합한 네가지 종류로 하였다. 각각 칭량된 분말들은 증류수를 용매로 하여 지르코니아볼을 사용한 습식볼밀방법으로 20시간 혼합하였다. 혼합 후 100°C에서 24시간 건조시킨 다음 1,100°C에서 하소를 행하였다. 하소분말들은 역시 습식볼밀방법으로 재분쇄한

후 건조시킨 결합제(P.V.A)를 0.5 w/o 첨가하여 제조한 것을 1.5 ton/cm²의 압력으로 가압하여 외경이 7mm, 내경이 3mm 길이가 12mm인 원통형태로 성형하였다. 성형체를 500°C에서 3시간 유지시킨 결합제를 소각시킨 후 1,200°C에서 1,600°C까지 소결온도를 100°C간격으로 달리하여 2시간 및 4시간씩 공기중에서 소결함으로써 $Co_{1-x}Mg_xO$ 세라믹스를 제조하였다.

제조된 시편의 소결성을 조사하기 위해 액체침적방법(water immersion method)으로 6개 시편의 겉보기밀도를 측정하여 이들의 평균값을 취하였다. Co^{2+} 및 Mg^{2+} 의 값을 0.74 Å으로 정하였을 때⁷⁾ 각 조성에서의 이론밀도를 계산⁸⁾하면 순수한 CoO의 경우에는 6.44(g/cm³)이고 MgO의 함량이 25 mol.%, 50 mol.% 및 75 mol.%일때 그 값은 각각 5.65(g/cm³), 4.95(g/cm³) 그리고 4.23(g/cm³)이 된다. 앞의 겉보기밀도와 이 이론밀도를 이용하여 각 조성에서의 상대밀도를 계산하였다.

그림 1은 본 실험에서 제조한 시편의 전기적 연결을 나타낸 것이다. 먼저 시편의 양끝에 Pt-Au 페이스트를 바른 다음 백금선을 잡고 다시 Pt-Au 페이스트를 도포하여

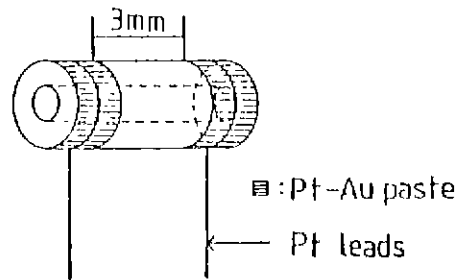


Fig.1. Structure of the specimen.

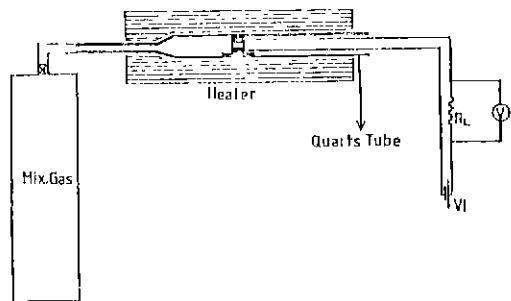


Fig.2. Measuring apparatus for oxygen sensing characteristics.

1, 100°C에서 50 분간 가열하여 전극과 리드선의 접합을 양호하게 하였다. 소자온도에 따른 전기저항의 측정은 700°C에서 1, 100°C까지 50°C의 간격으로 하였으며 히터 내부에 시편을 넣고 그 표면에 열전대를 접촉시켜 정확한 소자온도를 알 수 있게 하였다. 이때 저항값의 결정은 소자의 승온 및 냉각속도를 5°C/min로 하여 이를 4 차례 이상 반복하였으며 이들의 평균값을 저항값으로 취하였다.

그림 2는 산소가스 감지특성 측정장치를 나타낸 것이다. 산소분압의 조절은 불순물 농도가 1(ppm)미만인 고순도의 N₂와 O₂의 비율 달리 혼합하여 조절하였으며 낮은 산소분압(10⁻³~10⁻⁴atm)의 조절에는 미리 희석된 가스를 사용하였다. 이들 혼합가스를 소자가 내장된 석영관 속으로 흘려주면서 700°C에서 1, 100°C까지의 범위에서 100°C 간격으로 산소분압(1~10⁻⁴atm)에 따른 소자의 저항변화를 측정하였다. 이때 석영관 속으로 유입되는 가스의 양은 분당 3 리터로 일정하게 하였다. 소자주위의 산소분압이 달라지면 소자의 저항값이 변하는데 임의의 산소분압에서의 소자저항(R_s)은 식 (1)로 나타내어질 수 있다.⁹⁾

$$R_s = \frac{R_L(V_i - V)}{V} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 R_L은 부하저항, V_i는 전원전압, V는 R_L양단의 전압을 각각 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 소결온도에 따른 상대 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 순수한 CoO의 경우 1, 400°C이상의 소결온도에서 상대밀도가 오히려 감소하고 있다. 이는 고온소결 혹은 장시간 소결이 일어나는 과소결현상^{8,20)}으로 인해 밀도저하가 일어난 것으로 추정된다. 그런데 MgO가 함유된 Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 경우 동일 소결온도에서 MgO의 함량이 증가할수록 상대밀도가 높아지고, 과소결현상이 일어나는 온도가 높아지고 있음을 알 수 있다. 이 결과로서 고체전해질 Co_{1-x}Mg_xO에서 MgO는 치밀화를 촉진시키며 과소결현상을 억제하는 역

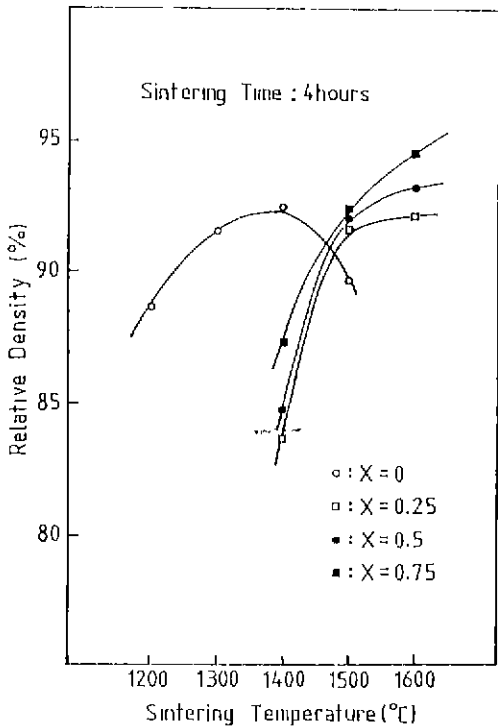


Fig. 3. Relative density of Co_{1-x}Mg_xO ceramics.

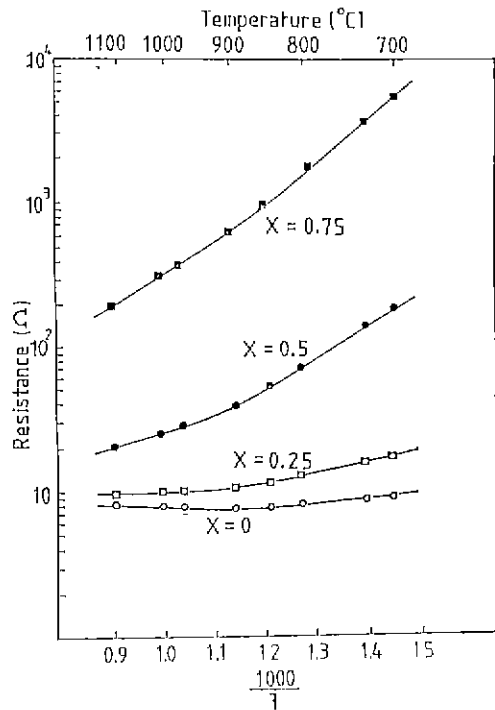


Fig. 4. Temperature dependence of the specimen resistance.

할을 하는 것으로 추측된다.

그림 4는 본 실험에서 제조한 시편들의 공기중에서 측정온도에 따른 저항변화를 나타낸 것이다. CoO 세라믹스의 경우 700°C에서 900°C까지는 소자온도가 높아짐에 따라 정저항 특성을 나타내었다. 일반적으로 CoO는 부저항 온도계수(NTCR)를 갖는 물질로 알려져 있으나¹¹ 본 실험의 결과에서는 900°C 이상에서 오히려 정저항 특성이 나타나고 있다. 윤¹²⁾ 등의 보고에 의하면 900°C 부근에서 Co₃O₄가 CoO로 전이하는 것으로 알려져 있으며 K. Koumoto⁴⁾ 등은 Co₃O₄에서 CoO로의 상전이 시에 저항의 증가가 있음을 보고한 바 있다. 이로부터 900°C 이상에서 나타난 정저항 특성은 상전이에 의한 것으로 생각되며 상전이가 완전히 끝난 후에는 다시 부저항 특성을 나타낼 것으로 추측된다. MgO가 함유된 Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 경우에는 700°C에서 1,100°C까지의 범위에서 부저항 특성을 나타내었으며 역시 900°C 부근에서 상전이에 의한 영향으로 그 기울기가 감소함을 알 수 있다. 800°C 부근에서 온도에 따른 저항변화는 CoO의 경우 $1 \times 10^{-3} \Omega/^\circ\text{C}$ 를 나

타내었으며 MgO의 함량이 25 mol.%일 때는 각각 $1.2 \times 10^{-2} \Omega/^\circ\text{C}$, $3 \times 10^{-1} \Omega/^\circ\text{C}$ 그리고 $1.5 \times 10 \Omega/^\circ\text{C}$ 를 나타내어 MgO의 함량이 증가할수록 저항의 온도의존성은 커졌다.

표 1에는 저항온도 특성으로 얻은 활성화에너지의 값을 나타내었다. 여기서 음(-)의 부호는 CoO의 경우에 있어서 상전이에 의한 정저항 특성을 의미한다. 동일 온도구간에서 MgO의 함량이 증가할수록 활성화에너지는 증가하고 있는데 이는 K. Koumoto³⁾ 등의 보고와도 같은 경향을 나타내었다.

E. M. Logothesis⁵⁾ 등의 보고에 의하면 소자의 저항값이 상대밀도에 무관하지는 않지만 conducting phase

Table 1. Activation Energy of Co_{1-x}Mg_xO Ceramics.

T ₁	T ₂	X	0	0.25	0.5	0.75
			Ea	-0.036	0.008	0.414
900	800	(eV)	0.026	0.230	0.523	1.402
800	700		0.035	0.385	0.994	1.509

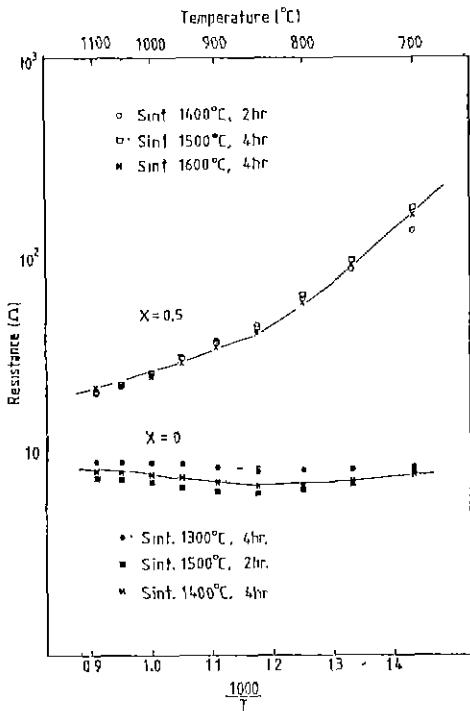


Fig. 5. Temperature dependence of the specimen resistance as a function of sintering conditions.

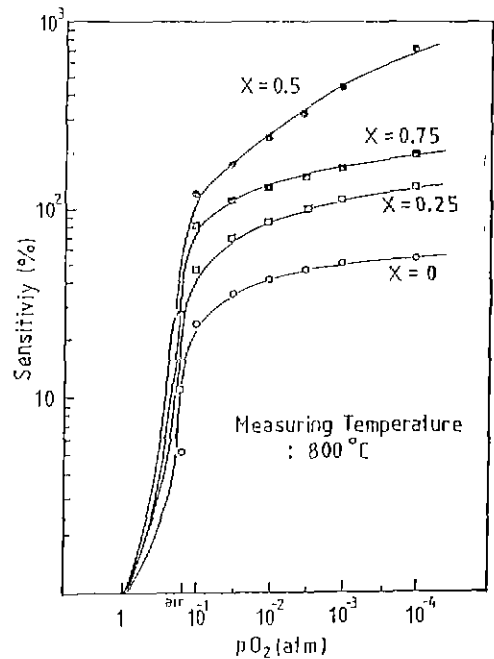


Fig. 6. Sensitivity to oxygen gas as a function of MgO contents.

(CoO)와 insulating phase(the pores, grain boundaries)를 갖고 있는 porous ceramic의 경우에 있어서 insulating phase에 의한 저항값의 변화는 극히 미미한 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 그림 5에 나타난 바와 같이 저항 온도 특성에 있어서 소자의 상대밀도에 영향을 주는 소결 온도 및 소결시간에 따른 영향은 없었다.

그림 6은 Co_{1-x}Mg_xO 세라믹스의 산소분압에 따른 감도를 조성비에 따라 나타난 것이다. 사용한 시편은 1,500°C에서 4시간 소결한 것으로서 측정온도는 800°C로 하였다. 여기서 감도(S : sensitivity)는 식 (2)로 나타내었다.¹³⁾

$$S = \frac{R_0 - R_s}{R_0} \times 100(\%) \dots\dots\dots (2)$$

식 (2)에서 R₀는 1atm의 산소분압 하에서의 시편저항을 나타낸다. 산소분압이 낮아질수록 감도가 커지고 있다. CoO계의 경우 산소분압이 낮아짐에 따라 세라믹스의 구조적 결함 즉, 1~10⁻⁴atm의 산소분압하에서의 주된 격자결함인 singly ionized cobalt vacancy의 증가하게 되고 이에 따라 세라믹스의 저항이 커지게 된다. 따라서 산소분압이 1

atm 이하로 낮아질수록 R_s가 커져서 감도는 커지게 된다. 특히, 산소분압이 10⁻⁴atm 부근일때 그 변화가 크게 나타남을 알 수 있는데 이는 E. M. Logothetis¹³⁾ 등의 보고와도 같은 경향을 나타내었으며 내연기관 및 furnace에서 "fuel-lean combustion¹³⁾" 즉, 완전연소시에 배출되는 배기가스 내의 산소분압이 10⁻¹~10⁻²atm이라는 것을 고려할 때 이들 내연기관 및 furnace에 응용하기 위한 희박연소 제어용 산소센서로서의 가능성을 보여 준다고 할 수 있다. 그리고 10⁻⁴atm의 산소분압하에서 감도는 CoO의 경우 50(%) MgO의 함량이 25 mol.%, 50 mol.% 및 75 mol.%일때 그 값은 141(%), 795(%) 그리고 196(%)를 나타내어 MgO의 함량이 50 mol.%일때가 가장 높은 감도를 가짐을 알 수 있다. 그러나 실제적인 응용에 있어서는 저항의 온도안정성이 요구되므로 앞으로 저항의 온도안정성을 높이는 일에 대해 자세한 연구가 필요할 것으로 생각된다. 그리고 그림 7에 나타난 바와 같이 800°C의 측정온도에서 다소 높은 감도를 나타냄을 알 수 있다.

그림 8은 800°C의 측정온도에서 CoO 및 MgO가 50 mol.% 함유된 시편의 경우에 있어서 산소분압에 따른 감

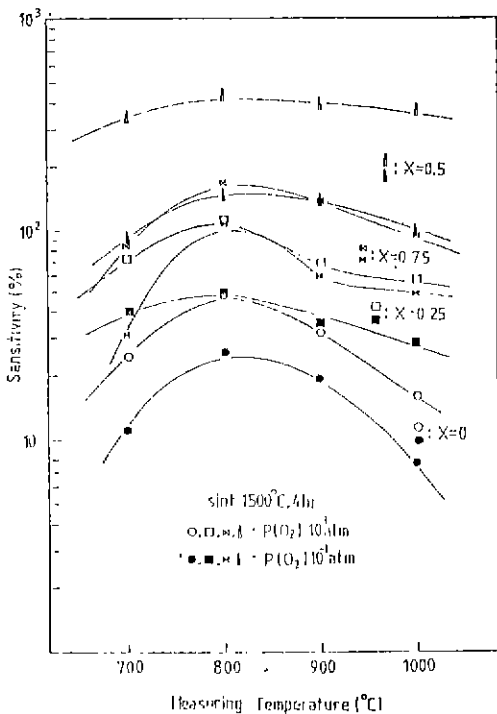


Fig. 7. Sensitivity to measuring temperature as a function of MgO contents.

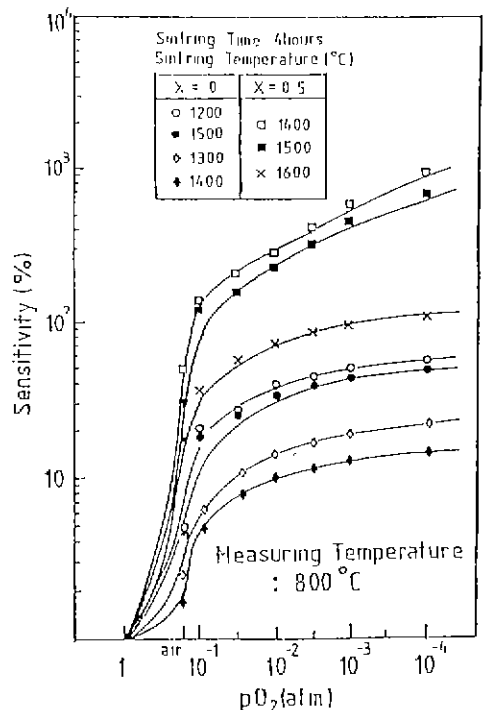


Fig. 8. Sensitivity to oxygen gas as a function of sintering temperature.

도를 소결온도에 따라 나타낸 것이다. 순수한 CoO의 경우 소결밀도가 가장 낮았던 1,400°C에서 소결한 시편이 가장 높은 감도를 나타내고 있으며 MgO가 50 mol.% 함유된 경우에도 역시 소결밀도가 가장 낮았던 1,400°C에서 소결한 시편이 높은 감도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 MgO가 25 mol.% 및 75 mol.% 함유된 시편들의 경우에도 같은 경향을 나타내었음을 본 실험에서 확인하였다.

4. 결 론

CoO와 MgO 분말을 혼합하여 1,200°C에서 1,500°C까지 2시간 및 4시간씩 공기중에서 소결함으로써 Co_{1-x}Mg_xO(x=0, 0.25, 0.75) 세라믹스를 제조하였다.

순수한 CoO의 경우 1,400°C 이상의 소결온도에서 과소결 현상으로 인하여 오히려 치밀화가 저하되었다. 동일소결 조건에서 MgO의 함량이 증가할수록 과소결현상이 억제되어 치밀화는 증대되었다.

저항의 온도의존성에 있어서 CoO의 경우 부저항 특성을 나타내다가 900°C 이상의 온도에서는 정저항 특성이 나타났다. MgO가 함유된 시편들의 경우에는 700°C에서 1,100°C까지의 범위에서 부저항 특성을 나타내었으며 MgO의 함량이 증가할수록 저항의 온도의존성은 커졌다.

산소분압이 낮아짐에 따라 세라믹스의 전기전도도는 감소하였으며 10⁻¹atm 부근의 산소분압에서 큰 변화를 나타내었다. MgO가 50 mol.% 함유된 시편들의 가장 높은 감도를 나타내었으며 800°C의 측정온도에서 다소 높은 감도를 나타내었다.

REFERENCES

1. Bertina Fisher and D.S.Tannhauser, "Electrical Properties of Cobalt Monoxide", *J. Chem. Phys.*, **44**(4) pp.1663(1966).
2. Kunihito Koumoto, Keiko Yamayoshi and Hirooaki Yananida, "Electrical Conduction in

- Co_{1-x}Mg_xO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(1) pp.42~45(1983).
3. V.G.Schwieer, R.Dieckmann and H.Schmalzried, "Point Defects in Oxide Solid Solutions: I, Thermodynamics of Defects for the Solid Solutions (Co_xMg_{1-x})O and (Co_xMg_{1-x})₂SiO₄", *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **77**(6) pp. 402~408(1973).
4. K.Koumoto and H.Yanagida, "Decomposition Pressure of Co₃O₄ Determined from Electrical Conductivity Measurements", *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**(2), pp.445~446(1981).
5. E.M.Logothetis, K.Park, A.H.Meitzler and K. R.Laud, "Oxygen sensors using CoO Ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, **26**.209(1975).
6. K.Park and E.M.Logothetis, "Oxygen Sensing with Co_{1-x}Mg_xO Ceramics", *J. Electr. Chem. Soc.*, **124**(9) pp.1443~1446(1977).
7. W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd Edition.
8. Laurence H.Van Vlack, "Elements of Materials Science and Engineering", 4th Edition.
9. W.H.Hayt and J.Kemmerly, "Engineering Circuit Analysis", 3rd Edition.
10. T.K.Gupta and R.L.Coble, "Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(9) pp.521~525(1968).
11. Relva C.Vuchanan, "Ceramics Materials for Electronics".
12. 윤상옥, 정형진, "석유증발법에 의한 Cobalt Oxide의 분말제조", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**(3) pp.257~262(1987).
13. D.D.Lee and B.K.Shon, "Low Power Thick Film CO Gas Sensors", *Sensors and Actuator*, **12**, 441~447(1987).