

성형압력이 $Co_{1-x}Mg_xO$ 세라믹스의 미세구조와 산소가스감지 특성에 미치는 영향

(Effects of Compaction Pressure on the Properties of the Microstructure and Oxygen Gas Sensing of $Co_{1-x}Mg_xO$ Ceramics)

田 春 培*, 李 德 東**, 趙 相 熙**

(Choon Bae Jun, Duk Dong Lee, and Sang Hee Cho)

要 約

시편의 표면과 가스와의 흡착반응에 의해 일어나는 가스감지효과는 표면상태가 그 효과에 미치는 영향이 매우 클것으로 예상된다.

따라서 본 실험에서는 $Co_{1-x}Mg_xO$ 세라믹스 산소센서를 제작함에 있어서 기공율과 평균입자크기 등 미세구조를 달리할 목적으로 성형압력을 0.3~0.5ton/cm²으로 변화시키고 결합제를 첨가시켰을 때와 결합제를 사용하지 않았을 경우를 구분하여 시편을 제작하였고 조성비는 Mg를 50mole %로 한정시켰다.

제작된 $Co_{0.5}Mg_{0.5}O$ 세라믹스의 미세구조를 먼저 관찰한 다음, 700~1000°C의 온도범위에서 산소분압(1~10⁻⁴atm)에 따른 전기적 특성 및 감도에 미치는 영향을 조사하였다. 시편저항율의 온도의존성은 NTC 특성을 보였으며, 성형압력의 증가에 따라 평균입자크기는 증가했고 기공율은 감소했다. 산소분압에 대한 시편저항율의 곡선기울기는 평균입자크기가 증가할수록, 기공율이 감소할수록 감소했다. 특히 0.3 및 0.5ton/cm²로 성형한 시편이 산소가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내었다.

Abstracts

Gas sensing effects produced by adsorptive reaction between specimen surface and gases are expected to be influenced greatly by the state of the speimen surface.

In this study, $Co_{1-x}Mg_xO$ ceramics oxygen sensors were prepared by pressing at 0.3-1.5 ton/cm² with or without binder, intending to change porosity and average grain size on the surface purposely. The composition ratio of CoO to MgO was fixed at 1:1(mol. %)

Microstructure of prepared $Co_{0.5}Mg_{0.5}O$ ceramics were observed, the electrical properties and the sensitivity characteristics for oxygen gas were investigated in the device temperature range of 700-1000°C and for oxygen partial pressure range of 1-10⁻⁴ atm.

Temperature dependence of the resistivity of the specimen showed NTC behavior, average grain size increased and porosity decreased with increasing compaction pressure. The slope of the resistivity of the specimen on the oxygen partial pressure decreased with increasing average grain size and with decreasing porosity. Particularly, specimen pressed by 0.3 and 0.5 ton/cm² showed the highest sensitivity to oxygen gas.

*準會員, **正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

接受日字: 1989年 7月 12日

(※ 본 연구는 1986~1989년도 한국과학재단 목적기 초연구비의 지원으로 이루어진 것임.)

I. 서 론

최근들어 산소가스의 유입이 필요한 자동차 내연 기관은 물론, 각종 공업용로 등에서 그 공급량을 조절하여 배기가스내의 유해물질의 양을 최소화하고 연

소효율을 최적화하는데 관심이 집중되고 있다. 이에 따라 그 감지기구에 대한 연구 및 개발이 본격화되고 있다.

Park^[1] 등은 $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 고용체에서 산소분압에 대한 전기전도도의 변화를 측정된 결과 및 안정도 시험으로부터 몇몇 조성에 대해서는 고온에서 산소센서로서 유용하다고 보고한 바 있다. 이 CoO계 세라믹스는 주위 산소분압에 따라 직접적으로 전도도가 변하는 "Conductivity modulation type"으로써 구조적·화학적으로 안정된 특성을 가지는 것으로 알려져 있으며 특히 희박연소의 감지(Lean-burn sensing)에 적합한 것으로 보고되고 있다.^[2]

CoO계 세라믹스의 전기적 성질에 관한 연구^[3-5]는 보고되어 있지만 미세구조가 산소가스를 감지함에 있어서 어떠한 영향을 미치는 지에 대해서 지금까지 이에 관련된 연구가 충분치 못하다.

본 연구에서는 CoO와 MgO를 mole비가 1:1이 되도록 혼합하여 $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스를 제조함에 있어서 여러가지 성형조건과 결합제(P. V. A Binder)에 따른 미세구조 및 이들이 $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 전기적 특성과 산소가스감지특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

그림 1은 본 실험에서 적용한 시편의 제조공정도이다. 시편의 제조는 일반적인 세라믹스 제조공정을 따랐으며 실험에 사용된 원료분말은 각각 99.9%의 순도를 갖는 CoO 및 MgO였다. 시편의 조성은 본 연구에서 조사되어진 바로는 $x=0.5$ 일때가 감도특성이 가장 좋았으므로 CoO와 MgO의 mole비가 1:1이 되도록 혼합하였다. 칭량한 분말은 증류수를 용매로 하여 지르코니아불을 사용한 습식분말방법으로 20시간 혼합하였다. 혼합후 100°C에서 24시간 건조시킨후 1100°C에서 2시간 동안 하소를 하였다. 하소된 분말을 다시 습식분말방법으로 재분쇄후 건조시켰다. 먼저 결합제의 영향을 배제하기 위해 증류수를 사용하여 0.3~1.5ton/cm²의 압력으로 지름이 10mm인 tablet형 시편을 성형·제조하였다. 같은 방법으로 결합제를 첨가시킨 시편을 성형함에 있어 결합제로서는 P. V. A를 5% 수용액으로 만든 다음 그 수용액의 5%를 첨가시켰다. 이때 각각의 경우, 분말의 분포를 고르게 하기 위하여 200 mesh sieve를 통과시켰다. 이렇게 성형한 시편들은 1,450°C에서 4시간 동안 공기중에서 소결함으로써 $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스를 제조하였다.

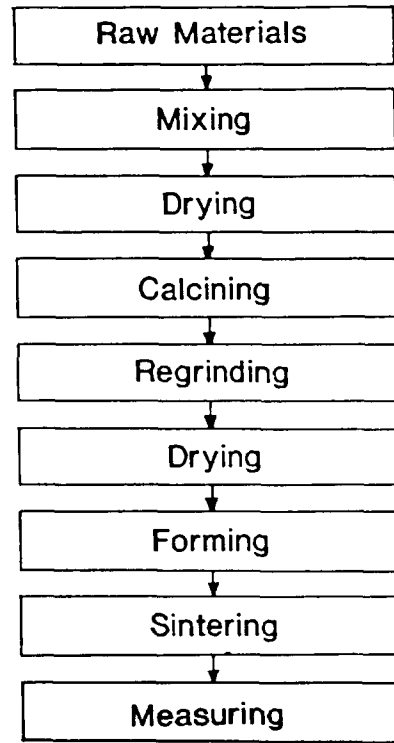


그림 1. $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 제조공정
Fig. 1. Process Sequence of $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ ceramics.

제조된 시편의 겉보기 밀도를 조사하기 위해 액체 침적방법(water immersion method)를 사용하였으며, Co^{2+} 및 Mg^{2+} 의 값을 각각 0.74Å, 0.72Å^[6]으로 정하였을 때 이론밀도를 계산^[7]하면 순수한 CoO의 경우에는 6.43(g/cm³)이고 MgO의 함량이 50mol% 일때는 4.93(g/cm³)이었다. 앞의 겉보기 밀도와 이론밀도로 부터 상대밀도를 계산하였다. 제조된 시편의 기공률과 평균입자크기는 각각 point counting method와 Heyn's intersection method^[8]를 사용하여 계산하였다. 그림 2는 본 실험에서 제조한 시편의 모양과 tablet형 시편의 전도도 및 저항-온도 특성을 측정하기 위해 제작사용한 장치의 개요도이다.

본실험에서 제조한 시편의 전기적 접촉을 위해 시편의 양쪽면에 Pt-paste를 도포하여 1,250°C에서 30분 동안 가열하여 전극을 형성시켰고, 측정시 고온에서 시편의 전기적 접촉을 양호하게 하기위해 quartz 지지대 중앙부분에 백금판을 설치하였고 시편의 정확한 온도 측정을 위하여는 Pt/Rh thermocouples을 시편 가까이 고정시켰다. 이때 측정 온도범위

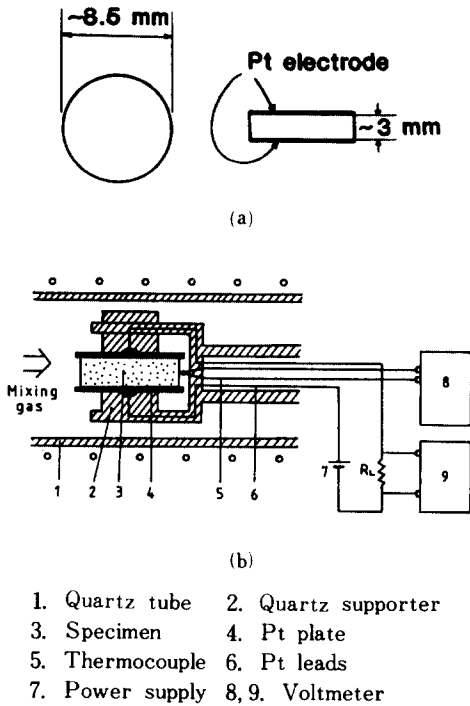


그림 2. (a) 소결한 시편의 전극형성 후 모양
(b) 산소가스 감지특성을 조사하기 위한 측정장치도

Fig. 2. (a) Sintered specimen with electrodes.
(b) Measuring apparatus for oxygen gas sensing characteristics.

는 700~1,000°C 였고, 산소분압조절은 99.999% 이상의 고순도 N_2 와 O_2 가스를 1, 2차 혼합함으로써 $1 \sim 10^{-4}$ atm까지 조절하였다. 이때 석영관 속으로 유입되는 가스의 양은 400 ml/min으로 일정하게 유지시켰다.

소자주위의 산소분압이 달라지면 소자의 저항값이 변하는데 임의의 산소분압에서의 소자저항 R_s 는 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$R_s = \frac{R_L (V_i - V_L)}{V_L} \quad (1)$$

여기서 R_L 은 부하저항, V_i 는 전원전압, V_L 은 R_L 양단의 전압을 각각 나타낸다.

시편저항률 ρ_s 는 식(2)로 나타내어진다.

$$\rho_s = \frac{l}{R_s A} \quad (2)$$

여기서 l 은 시편의 두께, A 는 시편의 단면적을 각각 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

먼저 $Co_{0.5}Mg_{0.5}O$ 세라믹스의 미세구조를 조사하였다. 그림 3은 시편성형시 가한 압력에 따른 평균입자의 크기를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 결합제를 사용한 시편의 경우의 평균입자 크기가 전반적으로 약간 더 커짐을 알 수 있다. 그림 4는 성형압력에 따른 기공율을 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 결합제를 사용한 경우에 기공율이 오히려 감소함을 보이고 있는데 이는 결합제가 소결성을 높이고 수축률을 증가시켜 치밀화를 촉진시키기 때문인 것으로 사료된다. 그림 3의 결과도 같은 설명을 할 수 있다. 그림 5에서는 시편의 결보기 밀도와 이론밀도를 이용하여 계산한 상대밀도의 크기를 보여 주는데 성형압력의 증가에 따라 상대밀도는 증가하고 결합제를 사용했을 경우가 오히려 더 높았다. 이는 기공율이 증가하면 상대밀도는 감소하고, 평균입자크기가 증가하면 상대밀도는 증가하기 때문으로 이는 그림 3, 4의 결과를 뒷받침해준다.

그림 6은 성형압력에 따른 평균입자크기의 변화를 조사하기 위해 시편표면을 잘 연마하여 thermal etching 한 것을 광학현미경으로 그 표면을 관찰한 사진이다.

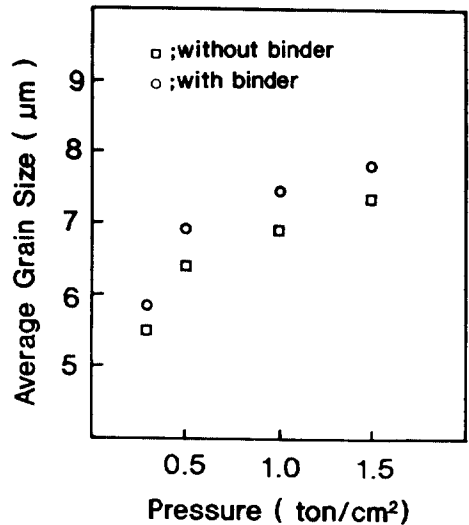


그림 3. $Co_{0.5}Mg_{0.5}O$ 세라믹스의 평균입자 크기의 성형압력 의존성

Fig. 3. Dependence of the average grain size of $Co_{0.5}Mg_{0.5}O$ ceramics on the compaction pressure.

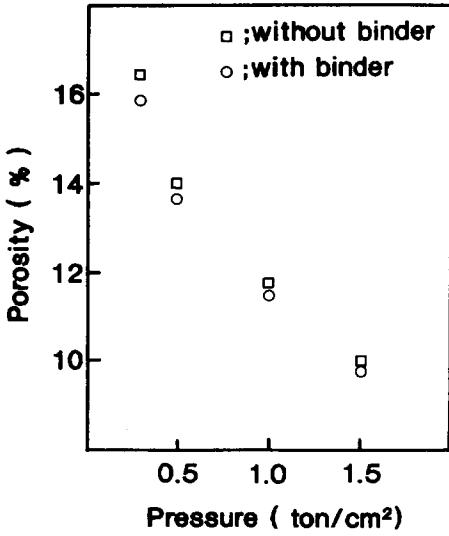


그림 4. $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 기공율의 성형압력의존성

Fig. 4. Dependence of the porosity of $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ ceramics on the compaction pressure.

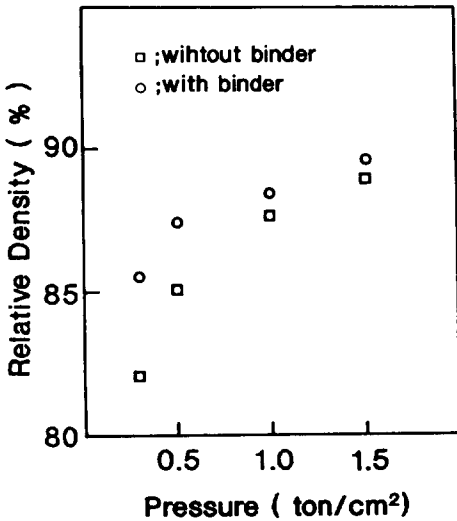


그림 5. $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 상대밀도의 성형압력 의존성

Fig. 5. Dependence of the relative density of $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ ceramics on the compaction pressure.

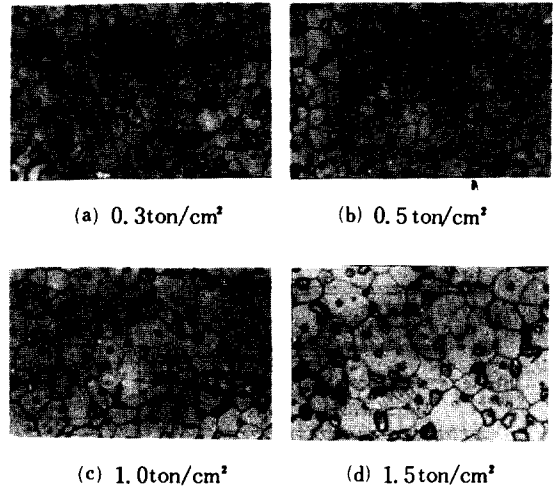


그림 6. 1250°C 에서 30분간 열 부식후 $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 광학현미경사진(결합제를 사용하지 않았을 때)

Fig. 6. Optical microstructure of $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ ceramics after thermal etching at 1250°C, 30min. (without binder).

이 사진으로부터 성형압력이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가함을 볼 수 있다.

그림 7 은 $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스 각 시편 저항률의 온도의존성을 나타낸 것이다.

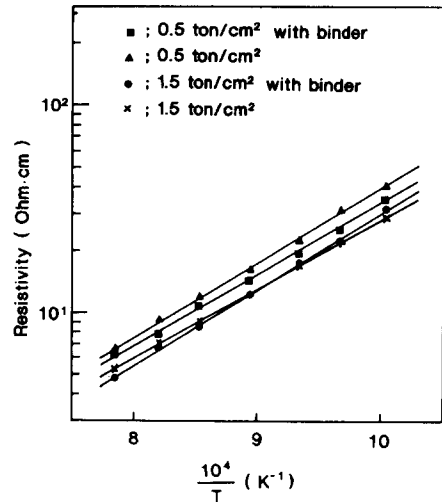


그림 7. $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 저항률의 온도의존성 ($\text{Po}_2 = 0.2$ 기압)

Fig. 7. Temperature dependence of the resistivity of $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ Ceramics ($\text{Po}_2 = 0.2\text{atm}$.)

이 그림에서 보는바와 같이 온도에 따른 저항률의 변화는 좋은 직선성을 보이고 있으며 성형압력이 높으면 같은 온도에서 저항률의 값이 약간 낮아지고 있다. 그리고 결합제의 사용이 저항률 온도 특성에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 각 조건의 시편들은 모두 NTC(Negative Temperature Coefficient) 특성^[9]을 보이고 있다. 이 그림으로 부터 시편의 전도도에 대한 활성화에너지를 다음 식^[10]으로부터 구하였다. 즉,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

여기서 k 는 볼츠만 상수이며 T 는 절대온도, 그리고 E_a 는 활성화에너지이다. 구한 활성화에너지의 값은 약 0.84eV로 이는 Schwier 등의 결과^[11, 12]와 거의 일치한다.

그림 8은 결합제를 첨가하지 않은 각 소자들이 갖는 저항률의 산소분압의존성을 보여주고 있다. 이 그림으로 부터 압력이 증가할수록 저항률의 곡선 기울기가 완만해짐을 알 수 있다. 성형압력이 0.3과 0.5 ton/cm^2 인 소자에서는 기울기차가 거의 없으나 0.5 ton/cm^2 이상에서는 기울기가 점점 완만해지고 있다. 결합제를 사용한 소자에 대해서는 0.3과 0.5 ton/cm^2 의 경우, 결합제를 사용하지 않았을 때와 비슷하였으나 1.0, 1.5 ton/cm^2 의 경우에는 결합제를 사용하지 않았을 때보다 기울기가 다소 증가했다.

지금까지 연구된 보고서에 의하면, $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 경우 산소분압 $1 \sim 10^{-4}$ atm에서 저항률은 $\text{Po}_2^{-1/4}$ 에 비례하는 것으로 보고되어 있다.^[13] 그림 8에서 성형압력이 0.3과 0.5 ton/cm^2 의 경우에는 $\text{Po}_2^{-1/4}$ 에 거의 비례하고 있음을 알 수 있다. 1.0과 1.5 ton/cm^2 의 경우에는 이보다 기울기가 완만하므로 보고된 결과와 일치하지 않는다. 결합제를 사용했을 경우에도 이와 같은 결과를 나타내었다.

그림 9는 $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 산소분압에 따른 감도를 성형압력에 따라 나타낸 것이다. 성형압력이 증가함에 따라 감도는 결합제의 유·무에 관계 없이 감소했고 결합제를 사용한 경우가 높은 성형압력영역에서 결합제를 사용하지 않았을 때보다 다소 높은 감도를 보였다.

여기서 감도(S : sensitivity)는 식(4)에 의해 계산된 것이다.^[4]

$$S = \frac{R_0 - R_s}{R_0} \times 100(\%) \quad (4)$$

여기서 R_0 는 1기압의 산소분압하에서의 시편저항을 나타내고, R_s 는 1기압보다 낮은 산소분압에서의 시

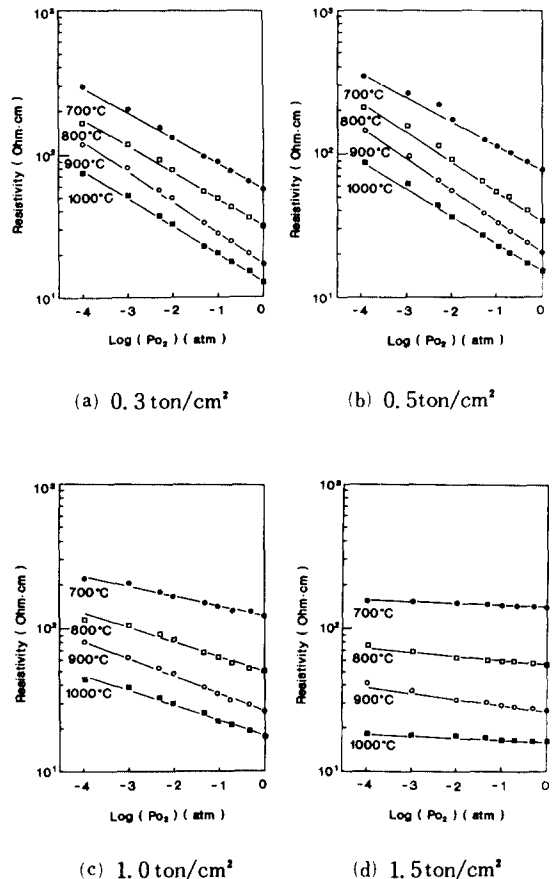


그림 8. 성형압력조건에 따른 시편저항률의 산소 분압의존성

Fig. 8. Po_2 dependence of the resistivity of specimens on pressing conditions.

편저항값을 나타낸다. CoO계 세라믹스의 경우, 높은 산소분압($\text{Po}_2 = 1 \sim 10^{-3}, 10^{-4}$ atm)영역에서는 주된 격자결함인 singly ionized cobalt vacancy가 증가하게 되고 이에따라 세라믹스의 저항은 증가하게 된다. 따라서 산소분압이 1atm이하로 낮아지면 R_s 는 커져서 감도는 커지게 된다.

그림 10는 시편의 평균입자크기에 따른 감도를 나타낸 것으로 입자의 크기가 증가함에 따라 감도는 감소함을 알 수 있다. 그림 11은 시편의 기공률에 따른 감도를 나타낸 것으로 기공률이 증가함에 따라 감도는 증가함을 볼 수 있는데 이는 시편의 유효표면적이 증가함에 따라 증가한 것으로 사료된다. 그림 9~11의 결과를 살펴보면 소결밀도가 낮을수록 감도가 좋았던 과거의 연구결과^[14]와 잘 일치하고 있음을

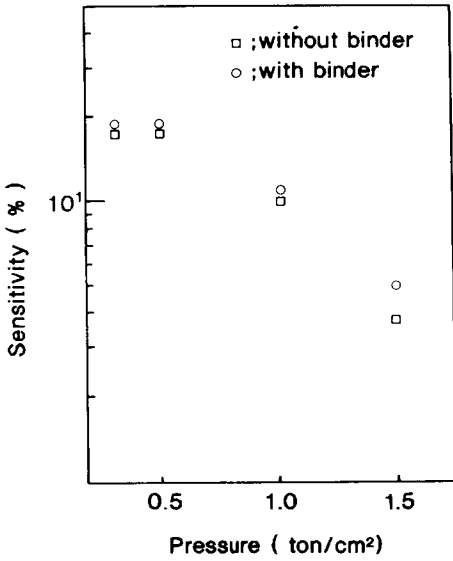


그림 9. 성형압력조건에 따른 산소가스에 대한 감도
 Fig. 9. Sensitivity to oxygen gas as a function of pressing conditions.

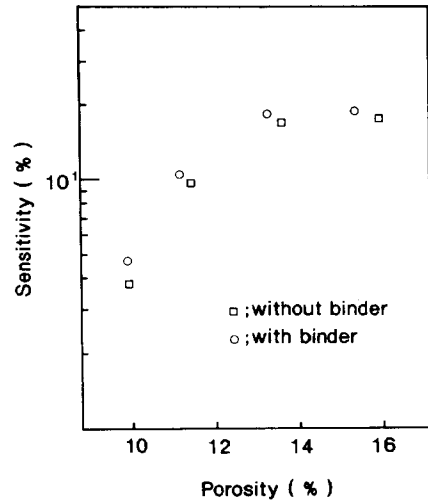


그림 11. 기공률에 따른 산소가스에 대한 감도
 Fig. 11. Sensitivity to oxygen gas as a function of porosity.

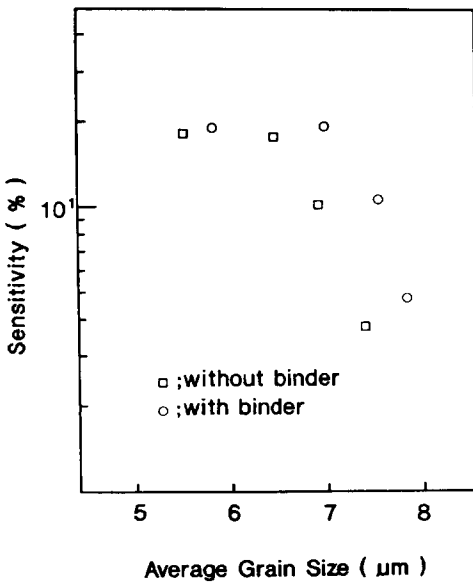


그림 10. 평균입자크기에 따른 산소가스에 대한 감도
 Fig. 10. Sensitivity to oxygen gas as a function of average grain size.

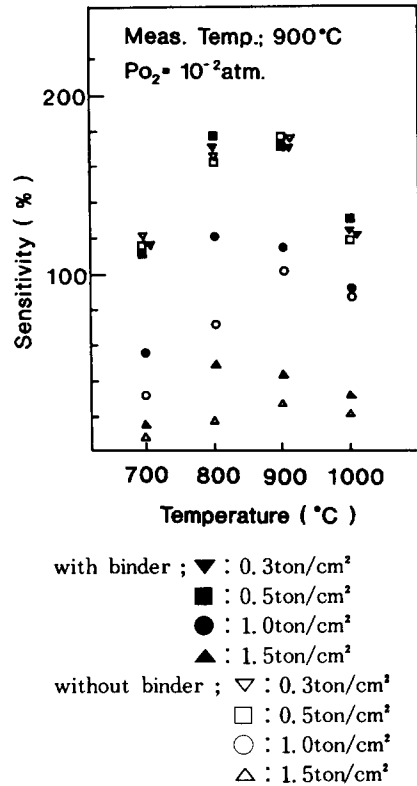


그림 12. 성형조건에 따른 시편 감도의 온도의존성.
 Fig. 12. Temperature dependence of the sensitivity of specimens on pressing conditions.

알 수 있었다. 그림 8~10의 결과는 완전연소시 배출되는 배기가스의 산소분압은 일반적으로 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ atm의 범위에 있는 것¹¹⁾을 고려하고 $\text{Po}_2 = 10^{-3}$ atm, $\text{Temp} = 900^\circ\text{C}$ 일때를 기준으로 해서 측정하였다.

그림 12는 결합제의 유무에 따라 시편들이 갖는 감도의 온도 의존성을 여러가지 성형압력에 따라 조사한 것이다. 결합제를 첨가하지 않았을 때는 동작온도가 900°C 근방에서 다소 높은 감도를 보이고 있으며 결합제를 사용한 경우에는 800°C 근방에서 비교적 높은 감도를 보이고 있다. 즉 결합제를 첨가함으로써 시편의 최적동작온도가 약 100°C 낮아짐을 알수 있다. 그러나 결합제 유무에 따른 감도의 차이는 별로 나타나지 않고 있다.

IV. 결 론

$\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$ 세라믹스의 성형압력에 따른 미세구조를 관찰하고 이에 따른 전기적 특성과 산소가스의 감지특성을 조사하였다.

각 시편의 성형압력에 따른 상대밀도의 크기, 평균 입자크기 및 기공률 등의 변화는 어느정도 상호연관성이 있었으며 특히 결합제를 사용한 경우가 사용하지 않았을 때보다 전반적으로 뚜렷한 효과를 나타내지는 않았지만 시편의 동작온도범위와 측정 산소분압영역에서 ($\text{Po}_2 = 1 \sim 10^{-4}$ atm, operating temp: $700 \sim 1000^\circ\text{C}$) 안정된 응답을 보여주었으며 감도의 변화에는 별다른 차이를 보이지 않았다.

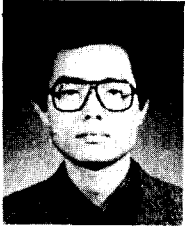
제조된 시편은 시편에 유지되는 온도가 높아질수록 저항값이 낮아지는 NTC(Negative Temperature coefficient) 특성을 나타내었다.

성형압력이 $0.3 \sim 0.5 \text{ ton/cm}^2$ 일때 산소분압에 대한 감도가 가장 높게 나타났으며 결합제를 사용하지 않았을 때 최적동작 온도는 900°C 근방이었으며 사용한 경우는 800°C 였다.

參 考 文 獻

- [1] K. Park and E.M. Logothetis, "Oxygen sensing with $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ceramics," J. Electr. Chem. Soc., 124 (9) pp. 1443-1446, 1977.
- [2] E.M. Logothetis, K. Park, A.H. Meitzler and K.R. Laud, "Oxygen sensors using CoO ceramics," Appl. Phys. Lett., 26, 209, 1975.
- [3] Kunihito Koumoto, Keiko Yamayoshi and Hirooaki Yanagida, "Electrical conduction in $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$," J. Am. Ceram. Soc., 66(1) pp. 42-45, 1983.
- [4] Z.M. Jarzebski, "Oxide semiconductors," Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [5] NiLo Valverde, "Oxygen sensors based on the electrical conductivity of the solid solutions ($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$)O and ($\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x$)O," J. Am. Ceram. Soc., 68 (12) 657-662, 1985.
- [6] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to ceramics," 2nd Edition.
- [7] Laurence H. Van Vlack, "Elements of materials science and engineering," 4th edition.
- [8] E.C. Subbaro., D. Chakyavorty, M.F. Merriam, V. Raghavan, L.K. Singhal, "Experiments in materials science," McGraw-Hill Book Co., In., New York, 1972.
- [9] Relva C. Vuchaman, "Ceramics materials for electronics," Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1986.
- [10] Roberty A. Albery, "Physical chemistry," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
- [14] V.G. Schvier, R. Dieckmann, and H. Schmalzried, "Point defects in oxide solid solutions: I, Thermodynamics of defects for the solid solutions ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}$)O and ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}$)₂SiO₄," Ber Bunsenges Phys. Chem., 77(6) pp. 402-408, 1973.
- [12] V.G. Schvier and H. Schmalzried, "Point defects in oxide solid solutions: II, mobility of electron holes in ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}$)O and ($\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}$)₂SiO₄," Ber Bunsenges Phys. Chem., 77(9) pp. 721-26, 1973.
- [13] E.M. Logothetis and J.K. Park, "High temperature electrical properties and defect structure of $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$," J. Phys. Chem. Solids vol. 47, no. 2, pp. 193-200, 1986.
- [14] D.D. Lee and B.K. Shon, "Low power thick films Co Gas sensors," Sensors and Actuators, 12, 441-447, 1987.
- [15] 최현국, 이덕동, 조상희, " $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 세라믹스의 MgO 함량에 따른 전기적 성질 및 산소 가스 감지특성", J. Kor. Ceram. Soc., 26(1) pp. 7~12 (1989)

 著 者 紹 介

**田 春 培** (準會員)

1960年 6月 24日生. 1983年 2
 月 경북대학교 전자공학과 졸업.
 1988年 3月~현재 경북대학교
 대학원 전자공학과 석사과정. 주관
 심분야는 세라믹형 산소센서와 전
 자세라믹스 소자개발등임.

李 德 東 (正會員) 第25卷 第11號 參照

현재 경북대학교 전자공학과
 교수

●

趙 相 熙 (正會員) 현재 경북대학교 재료공학과
 교수