

# $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 가스감지특성에 미치는 황산이온의 영향

## Effects of Sulfate Ion the Gas Sensing Characterstic of the $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

양 천 희\*  
Chun Hoi Yang

### ABSTRACT

The  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensor, prepared by the precipitation of Fe(OH)<sub>3</sub> from a solution of iron(III) sulfate and tin (IV) chloride, was composed of fine particles and was superior in sensitivity to other  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The gas sensitivity was found to depend on the amounts of remaining sulfate ion, the microstructure and a small amount of iron(II) species generated through the reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The sensing mechanism of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensor was confirmed to be due to the reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the low resistive Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> by combustible gas and to depend on the crystal structure.

### I. 서 론

가스센서(Gas Sensor)는 주로 공기중에 포함된 특정성분의 가스를 적당한 전기적인 신호로 감지 또는 정량하는 소자이다. 가스센서가 처음에는 공업용 계측기 등으로 사용하기 위한 것이었으나, 최근에는 일반가정이나 가스를 많이 취급하는 곳에서 가스로 인한 폭발사고가 자주 일어나 가스 누출경보기용으로 폭넓게 쓰이고 있다.<sup>1)</sup>

현재 가연성 가스의 누출감지에 주로 사용되고 있는 방식은 전기화학적 성질을 이용한 것으로서, 가스농도를 전기적 신호로 나타내는 것이 가능한 접촉연소식 가스센서나 반도체식 가스센서이다. 전자는 가스의 반응성을 이용한 것

이고 후자는 가스의 흡착현상을 이용한 것이다. 반도체식 가스센서는 소자를 일정한 온도로 가열하여 이용하는 경우가 많으므로 고온에서 안정한 산화물 반도체가 주로 이용되고 있다.<sup>2-5)</sup>

본 연구는 자기 기록재료로 널리 알려진 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 중에서도  $\alpha$ 형 산화물을 가스감지 소자로 활용하기 위한 기초적인 조사로, 출발 원료 및 첨가물에 따른 결정구조와 열화학적 성질 그리고 가스 감지특성을 조사하고 가스감지 기구에 대하여 고찰하였다.

### II. 실 험

II-1 센서소자의 제작  
센서소자는 Fig.1-(b)에 나타낸 것과 같이 만들어 사용하였다.<sup>6)</sup>

\* 정회원 : 대전공업대학 화학공학과

출발원료는 특급시약(Junsei chem. co.)인  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  그리고  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ 와  $S_nCl_{4,5}H_2O$  (20mol%)의 수용액에 암모니아 용액을 50℃에서 pH가 7.2가 될때까지 가하여  $Fe(OH)_3$  침전을 생성시켰다. 침전을 걸은 다음, 씻고 건조하여 막자사발에서 분쇄한 후 400℃에서 1시간 소성하였다. 그 후 분말을  $10^3 kg cm^{-2}$ 의 압력으로 시편을 만들어 600℃에서 1시간동안 소결시켜 사용하였다.

II-2 실험장치 및 방법

시료의 결정구조는 X-ray 회절장치(Rigaku D/MAX-III A)에 의해 확인했으며, 열화학적 성질은 TG·DTA(Rigaku ME810EW)로 분석하였다.

가스감지 소자의 가스에 대한 응답율은 Fig. 1-(a)와 같은 장치안에서 소자의 전기저항을 측정하여 나타내었는데 이 때 측정상자는 가스가 누출되지 않도록 밀폐시키고, 측정상자위에 부착된 회전날개를 회전시켜, 측정하고자 주입한 가스가 균일하게 분산되도록 하였다.

사용한 피검가스는  $C_3H_8$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  이었다.

III. 결과 및 고찰

일반적으로 산화철이라고 칭하는 것은  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ , 그리고  $Fe_3O_4$ 이다.  $FeO$ 는 NaCl형

결정구조를 갖고 있으며 Fe가 부족한 부정형 화합물이다.<sup>7)</sup> 이것도 570℃ 이상에서는  $\alpha-Fe$ 와  $Fe_3O_4$ 로 분해한다. 따라서, 화학적으로 인정하여 전자재료 등에 주로 쓰이는 것은  $Fe_3O_4$ 와  $Fe_2O_3$ 이다.

$\alpha-Fe_2O_3$ 는 보통에서는 가스에 대한 감응을 거의 보이지 않는다. 이것은  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 결정구조가 Corundum형이고  $Fe_3O_4$ 와 연속 고용체 즉,  $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})_xO_4$ 를 이루고 있기 때문에  $\gamma-Fe_2O_3$ 와는 다른 환원과정에서 그 원인을 찾아 볼 수 있다.<sup>8)</sup> 지금까지  $\alpha-Fe_2O_3$ 가 가스감지 재료로 주목을 받지 못하게 된것도 모두 이 때문이다.

그러나  $\alpha-Fe_2O_3$ 도 가역적이어서 Fig2에 나타낸것과 같이 환원과정을 가지고 있다.<sup>9)</sup>

$Fe_3O_4$ 가 매우 큰 전기 전도성을 갖는 것은  $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 와 같이  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$  사이에서 환원반응에 의해 빠른 전자교환이 일어나기 때문으로 생각된다. 그런데  $Fe^{2+}$ 가 환원성가스에 의한 반응에서 소량이나마 생성된다고 하는 것이  $\gamma-Fe_2O_3$  센서소자 실험과정에서 확인된바 있다.<sup>12)</sup>

따라서,  $\alpha-Fe_2O_3$ 를 활성화시켜 미세한 환원반응을 시키면 시편소자의 전기전도성이 변한다. 출발원료가 각각 다른  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 피검가스에 대한 응답감도를 Table 1에 나타내었는데,  $R_A$ 와  $R_G$ 는 공기중과 가스분위위에서

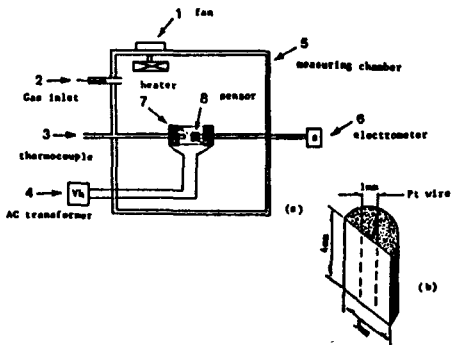


Fig.1 Schematic diagram of an experimental system (a) and the structure of a specimen (b)

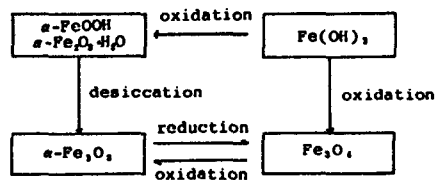


Fig.2 Oxidation, Reduction, Transition of Iron, oxide

의 저항값이다.

Table 1. Relationship of gas sensitivity and sensing materials.

materials	$R_A(K\Omega)$	Sensitivity ( $R_A/R_G$ ), 300 °C		
		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
A: Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	502	0.97	1.1	0.98
B: Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O	1300	3.1	6.8	12
C: Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O + SnCl <sub>4</sub>	4050	6	11	30

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O로 부터 만들어진 A Sample은 피검가스에 대한 감도가 거의 나타나지 않았다. 그러나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Sn<sup>4+</sup>가 포함된 B Sample과 C Sample에서는 현저한 감지 특성을 보였다. 이와같이  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  소결체가 출발원료에 따라 가스감지 특성에서 큰 차이를 나타낸것은 매우 흥미있는 일이다.

Fig.3은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>을 포함한 원료염으로 제조한  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  분말의 열분석 결과이다.

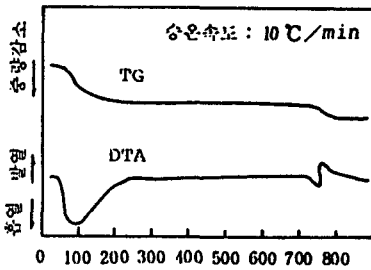


Fig.3 TG-DTA Curves of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  added SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

저온 Peak는 흡착수의 탈수에 의한 것으로 생각되고, 750 °C부근의 peak는 전이에 의한 것으로 생각된다. 750 °C이상으로 열처리하면 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 소멸되어 피검가스에 대한 감도가 낮아지는 것을 알 수 있다. Fig.4는 시편소자의 X-ray 회절도인데, 감도가 우수한 B, C Sample은 A Sample보다 Peak의 폭이 넓었다. 특히, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 포함되면 소결체의 미립현상이 나타났고, Sn<sup>4+</sup>가 존재하면 입자형성을

억제하여 비정질화가 촉진되었다. Sn<sup>4+</sup>가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 부가되면 Kroeger Vink 기호를

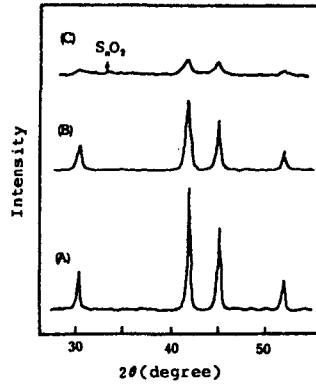
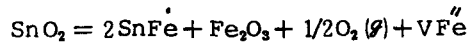


Fig.4 X-ray diffraction patterns of different  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  specimens prepared from (A) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (B) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O and (C) Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O + SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (Target:Fe)

이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>10)</sup>



황산계수는 Vacancy ( $V\text{Fe}''$ )의 농도에 비례하므로 Vacancy가 많아지면 소결속도가 증가하고 입자크기에는 반비례한다.<sup>11)</sup> 이와같은 결과로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의 생성은 Sn<sup>4+</sup>부가에 의해 억제되는 것으로 생각된다. 따라서, 산화철의 연속 고용체중 Fe<sup>2+</sup>의 소량이 미립화된  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,

가 환원되어 만들어 지는데, 이것이 <sup>13-14)</sup> 센서소자 표면에서 만들어지므로 이로 인하여 소자의 저항이 변화되는 것으로 예상된다.

#### IV. 결 론

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 SnCl<sub>4</sub> 용액으로 부터 Fe(OH)<sub>2</sub>의 침전에 의해 만들어 다음과 같은 결과를 얻었다.

① SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 함유한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 감지소자는 현저한 감지특성을 보였다. 이것은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 소자의 미립자화, 비정질화에 중요한 역할을 한다.

② SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 약 750℃로 가열하면  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정화가 진행되고 이에 따라 가스 감도가 급격히 낮아진다.

③ Sn<sup>4+</sup>는 소결체의 미세구조에 영향을 주어 가스감지 기구에 중요한 구실을 하는데 Fe<sup>2+</sup>의 소량이 소자 표면에 생성하여 저항이 감소하는 것으로 생각된다.

#### References

1. 清山哲郎外: 化學 Sensor, p.13, 講談社, 東京 (1982)
2. H.Mitsudo: Electronic Materials, 17(8), 58(1978)
3. T.Seiyama et, al.: Denki Kagaku, 40(3), 244 ~ 249(1972)
4. 新田正義外: 應用物理, 48(10), 977(1979)
5. S. Saito et. al: J. of Am. Ceram Soc., 68(1), 40(1985)
6. 梁千會: 弘益大學校 大學院 博士學位論文 (1977)
7. 田部浩三: 講談社, p.40 (1978)
8. G. A. Ferguson: Phys. Rev., 112, 1130 (1958)
9. Y. Bando et. al.: Jpn. J. Appl. phys., 4, 240(1965)
10. W.D. Kingery: "Introduction to Ceramics", 2nd Ed. John wiley, New York, p.448 (1976)
11. 松岡道雄 등: 電氣學會電子裝置研究會 EDD 78-22(1978)
12. H. Imai et. al.: J. Appl. phys., 49, 4433(1978)
13. M. Senna et. al.: J. Appl. phys., 49, 4580(1978)