

Maghemite를 利用한 一酸化炭素 感知 特性에 關한 研究

朴 永 九

서울시 上水道事業本部 仙遊淨水事業所

Studies on the Sensing Characteristics of Carbon-monoxide Using the Maghemite

Young Goo Park

Sun-Yu Office of Water Plant, Office of Waterworks Seoul Metropolitan Government

ABSTRACT

Gas sensing element, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was synthesized by dehydration, reduction, and oxidation of $\alpha\text{-FeOOH}$, which was synthesized with $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and NaOH . They were produced as a bulk-type, a thick film-type. Then, their responses and mechanisms of response to the gas of carbon monoxide were studied. The qualities of gas sensing elements are decided by the structure and the relative surface area. In the process of $\alpha\text{-FeOOH}$ synthesis, the effects of reaction conditions as the equivalent ratio, on the structure and the relative surface area of gas sensing element were observed. The changes of the structure were measured with XRD, SEM, TG-DTA and BET. The resistance changes of the synthesized gas sensor in the air were measured. The response ratio were also measured for the changes of working temperature and gas concentration. As a result of analysis with XRD, it was confirmed that the best conditions for the synthesis of $\alpha\text{-FeOOH}$ were equivalent ratio 0.65. The thick film-type element of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ responded more quickly than the bulk-type did. The structure and the relative surface area of the $\beta\text{-FeOOH}$ were confirmed as the important factors deciding gas response characteristics.

Keywords : Carbon-monoxide, maghemite, bulk-type, thick film-type, equivalent ratio, response ratio.

I. 서 론

산업의 발달로 우리 생활은 편리해졌으나 근로 현장에서 환경오염은 심각한 수준에 도달하게 되었다. 독성약품 저장실이나 보일러와 같은 연소 기기류에서 나오는 무색, 무취의 유해 가스는 인간의 감각 기관으로 감지하는 것은 거의 불가능하기 때문에 이를 감지할 수 있는 고감도 센서(sensor)가 절실히 요구된다. 이런 고감도 센서는 연소 효율을 높이고 환경 보존을 위한 배기 가스중의 유해 성분 배출량을 제어할 수 있다.

CO가스는 무색, 무취, 무미의 기체로서 화학적으로는 불활성기체이며, 대기 중에서의 약 2.5개월 정도의 수명을 갖고 있다.¹⁾ 1977년도 기준으로 CO가스의 전체 방출량은 질량 기준으로 공기 오염물의

약 53%에 이르고 있다. CO가스는 대기중에 존재 농도로는 동식물에 큰 영향을 미치지는 않으나, 보일러와 같은 연소기기류에서 발생하는 CO는 그 농도가 높아서 인간의 신진대사에 심각한 영향을 미치게 된다. 특히 인간의 혈액 중에서 산소 운반을 담당하는 헤모글로빈(Hemoglobin)과 친화력이 크기 때문이다.

CO가스는 사람이 흡입하면 혈액 중의 헤모글로빈과 반응하여 COHb (carboxy-hemoglobin)를 생성 하므로, 혈액의 산소 운반능력을 감소시키게 된다.²⁾ 헤모글로빈의 CO가스에 대한 친화력은 산소에 대하여 약 200배가 넘는다. CO가스는 낮은 농도에서도 산소의 전달을 크게 방해할 수 있다. CO가스가 사람의 혈중농도(COHb 기준)에 약 2% 이상이면 중추신경 및 정신적 운동기능에 장해가 온다.³⁾

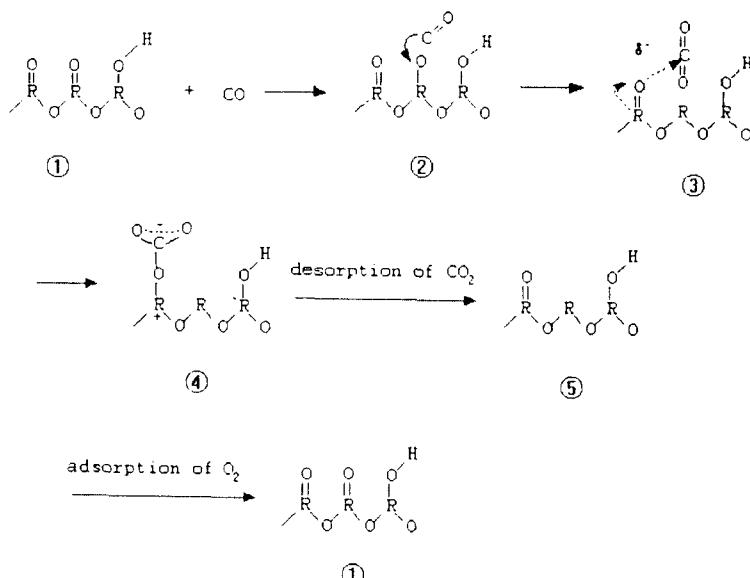


Fig. 1. Schematic representation for the reactions of CO on metallic oxide.

CO가스는 탄화물가스를 연소시킬 때 항상 발생된다. CO가스의 발생원 중 자동차가 생성하는 양은 New York시의 경우 평균 3,770 ton/day이고, Los Angeles의 경우 약 9,100 ton/day이다.⁵⁾ 현재 우리나라에서는 가정용 보일러나 가스 온수기로부터 배출가스의 중독사고가 증가하고 있어⁶⁾ 이에 대한 대책으로 가스 감지 센서를 개발하고 있다.

가스 센서는 산화물 고체 소자의 표면에 가스가 흡착될 때 고체와 흡착되는 가스사이에 화학적 상호작용으로 인하여 전자의 수수가 발생하게 된다. 이 때 전기 전도도의 변화가 일어나며 이 값을 측정하여 가스를 감지하는 방식이 주로 사용되고 있다.^{6,8)}

CO가스는 전자 공여성이 강하기 때문에 전자 흡입성 반응기와 잘 반응 하며,⁹⁾ 낮은 경우에는 공기중의 수분 영향으로 CO가 CO₂로 되어 소자의 전기 전도도에는 영향을 미치지 않으나 CO가스의 반응성에 영향을 미친다는 보고가 있다.¹⁰⁾ Fig. 1은 금속 산화물과 CO가스의 접촉 반응 과정을 도시¹¹⁾ 하였다.

Fig. 1의 ①은 금속산화물 표면에 화학흡착된 산소와 공기중의 수분이 해리하여 생긴 수산기가 화학흡착된 상태를 나타낸 것이다. 이 상태에서 CO가스가 산화물 표면에 접촉되면 CO는 OH의 영향을 받아서 ②와 ③과 같이 그 근처의 흡착산소와 반응해서 CO₂가 된다. 이 CO₂기는 ④에서처럼 주변 산소와 결합하여 CO₃기가 되는데 이 CO₃는 CO₂와

O의 결합력이 약하여 CO₂를 탈리시키게 된다. 그러므로 ⑤와 같이 산화물 표면은 CO와의 반응으로 흡착 산소를 빼앗긴 상태로 된다. 따라서 반응 후에는 다량의 O₂가 흡착되어 Fig. 1의 ①과 같이 원상태로 복귀한다.

본 연구에서는 아직까지 주로 자성 재료로서 활용되어온 γ-Fe₂O₃를 FeSO₄와 NaOH로부터 합성하여 가스 감지 특성에 관한 연구를 하였다. 자성재료인 γ-Fe₂O₃는 물리화학적으로 안정한 스피넬(spinel)구조이며, n형 반도체 산화물로서 Fe의 원자가가 변화함에 따라 전기전도도가 크게 변화하는 다른 산화물이 갖지 않는 특징을 지니고 있다.¹²⁾ 센서 소자로서 γ-Fe₂O₃는 결정구조와 미세구조가 가스 감응 기구에 대하여 매우 중요한 역할을 하고 있는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 이런 점에 착안하여서 γ-Fe₂O₃를 가스센서 소자로 선택하였다.

γ-Fe₂O₃를 가스 센서 소자로 사용하기 위해서는 표면에 가스가 흡착될 수 있는 흡착 기공율을 크게 할 필요가 있으며, 이런 표면 흡착 기공율이 큰 소자는 비표면적도 크고 입자의 크기 및 입자의 형상 등이 주요 인자가 될 것이다.

II. 실험 방법 및 장치

1. Maghemite(γ-Fe₂O₃)의 제조

γ-Fe₂O₃를 제조하기 위하여 FeSO₄·7H₂O와 NaOH

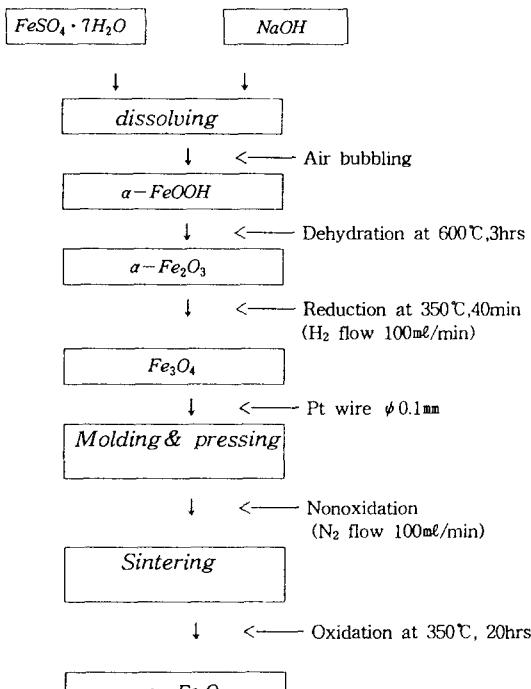


Fig. 2. Block flow diagram for sintering procedure of bulk-type.

를 당량비(equivalent ratio)로 정밀하게 침강한 후 중류수의 용존 산소를 충분히 제거하기 위하여 비등석을 넣어 비등시킨 후 40°C 로 냉각시켜서 시약을 용해시켰다. 위 반응물의 산화를 위하여 air pump로 air bubbling을 실시하여 최초의 합성물인 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 합성하였다. 이 침전물을 여과하면서 SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위하여 중류수로 충분히 세척하였으며, 가스 센서로서 본체(bulk)형으로 사용하는 침전물은 흡인 여과기를 사용하였다. 또한 후막(thick film)형으로 사용하는 침전물은 자연 여과하여 gel상태로 하였다. 이 침전물 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 감지 소자를 위한 출발물질로 사용하였다.

Fig. 2는 본체형, Fig. 3은 후막형의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 제조 flow chart이며, 제조에 사용한 장치를 Fig. 4에 나타내었다. 또한 각종 분석 실험을 위하여 마노막자 사발(agate mortar)에서 300 mesh 정도로 미분쇄 후 건조기(desiccator)속에 넣어 두고 각종 실험시에만 꺼내어 사용하였다.

2. 시료의 분석

합성된 시료의 결정구조는 X-선 회절분석(XRD)

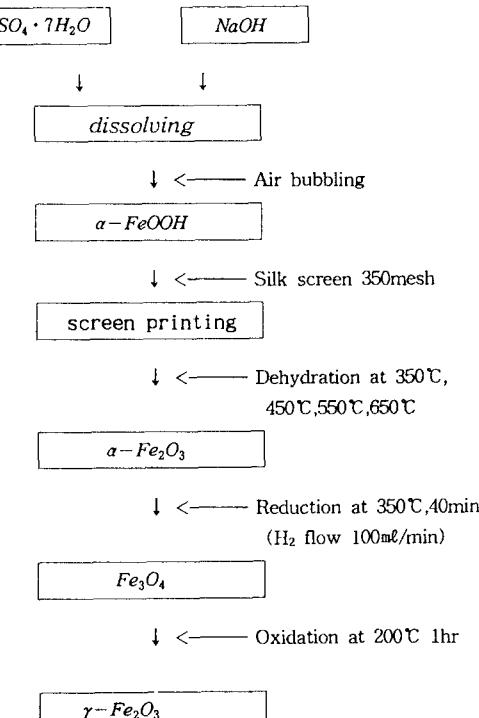


Fig. 3. Block flow diagram for sintering procedure of thick film-type.

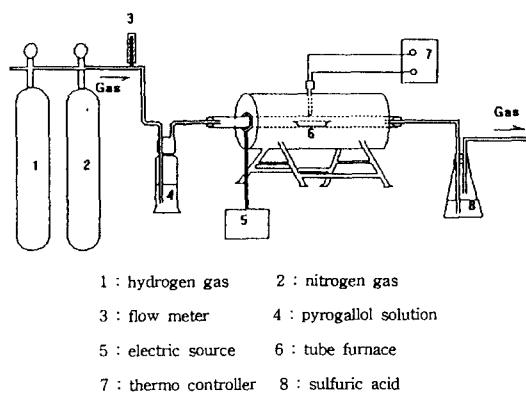


Fig. 4. Reaction apparatus for oxidation, reaction and sintering of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

으로 확인하였으며, $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로의 변화에 따른 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 또한 비표면적의 변화를 BET법으로 측정하였다.

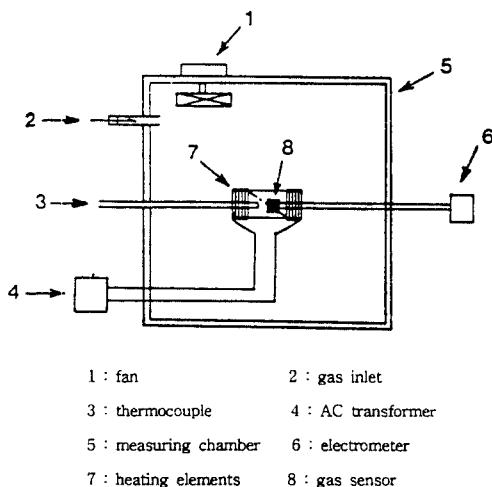


Fig. 5. Schematic diagram of the experimental system for measuring electrical resistance of bulk-type gas sensor.

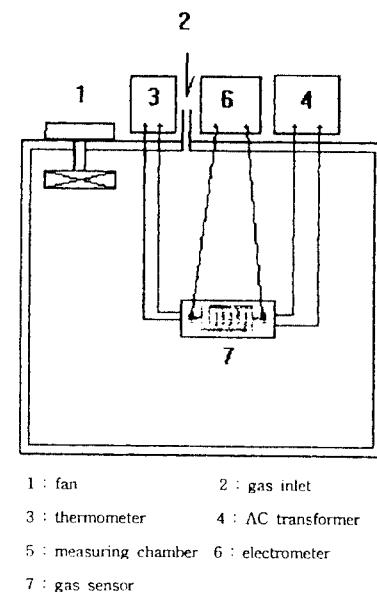


Fig. 6. Schematic diagram of the experimental system for measuring electrical resistance of thick film-type gas sensor.

3. 일산화탄소의 감지특성

일산화탄소의 감지특성을 위하여 본체형은 Fig. 5와 같은 장치를 사용하였으며, 이 때 온도는 100~600°C까지 변화시켰다. 측정상자의 중앙에 설치한 100 mm되는 둥근 니크롬선으로 만든 가열기 속에 소자를 고정 시킨 후 가열기에 1~20 V의 전압을 가하여 온도를 조절하면서 소자의 전기저항과 일산화탄소를 넣어서 전기저항 변화를 측정하였다. 이 때 온도는 CA열전쌍을 소자 표면에 균접시켜 측정하였고 저항은 electrometer(Digital multimeter, Leader USA)를 사용하여 측정하였다.

후막형은 Fig. 6과 같은 장치를 사용하였으며, 이 때 온도는 150~450°C까지 변화시켰다. 측정 상자에 시편을 넣고 발열체 리드선에 5~20 V의 전압을 가하여 온도를 조절하면서 소자의 전기저항과 일산화탄소를 넣어서 전기저항 변화를 측정하였다. 이 때 온도는 소자의 뒷면에 연결된 CA열전쌍으로 측정하였고, 저항은 시편의 전극 리드선에 연결하여 Digital multimeter를 사용하였다.

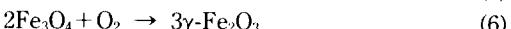
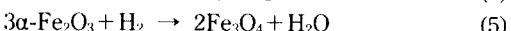
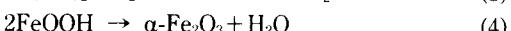
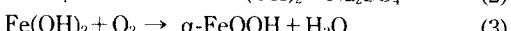
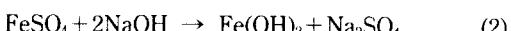
본 연구에서의 일산화탄소 응답 특성은 공기 중에서 측정한 전기저항값(R_{air})과 일산화탄소를 주입한 후에 나타나는 전기저항값(R_{gas})으로 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$R_{(sensor)}(\%) = \frac{(R_{air} - R_{gas})}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$

III. 결과 및 고찰

1. 합성시료의 결정구조

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 합성은 FeSO_4 와 NaOH 를 사용해서 합성된 단순한 반응으로 생각되지만 반응조건에 따라 화학 조성과 결정 구조가 다른 물질이 생성된다.¹⁴⁻¹⁵⁾ 생성된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조와 입자 형태는 최초의 합성물인 $\alpha\text{-FeOOH}$ 의 입자 외형을 그대로 갖고 있는 skeleton particle로서 합성과정을 반응식으로 표현하면 다음과 같다.



본 연구에서 합성시 생성가능한 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 및 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 X-선 회절도는 ASTM카드와 JCPDS카드로 비교하였다.

Fig. 7은 반응온도 40°C, 반응시간 20 hr에서 2 $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ 의 당량비 변화에 따른 XRD를 나타낸 것이다. 당량비 변화에 따라 그 결정 구조가 약간씩 다르게 나타났다. 당량비가 1.0일 때는 합성물의 대

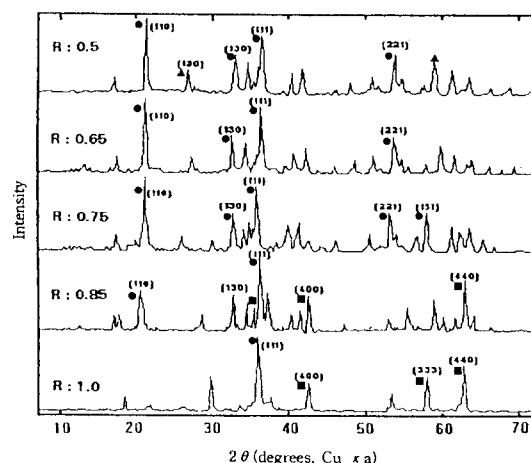


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of α -FeOOH synthesized with different equivalent ratios($2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4$).
●: α -FeOOH, ▲: γ -FeOOH, ■: Fe_3O_4 .

부분이 Fe_3O_4 로 나타났다. 당량비가 0.85일 때는 Fe_3O_4 와 α -FeOOH가 혼재하고 있으며 당량비가 0.75 및 당량비가 0.65일 때는 합성물의 대부분이 α -FeOOH 결정구조를 갖고 있다.

당량비가 0.5일 때는 대부분이 α -FeOOH의 결정구조를 갖고 있으나 약간의 γ -FeOOH의 결정구조도 나타났다.

α -FeOOH를 합성할 때 $2\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ 의 당량비에 따라 α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 가 생성이 달라지는 것은 Kiyama^[5]의 보고와 거의 일치하고 있다.

2. 시료의 미세구조 관찰

γ - Fe_2O_3 가스센서는 출발물질인 α -FeOOH의 입자형태와 석출입자의 길이등이 결국 가스 응답에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 8은 α -FeOOH를 출발 물질로 탈수에 의한 α - Fe_2O_3 , 화원에 의한 Fe_3O_4 와 공기 중에서 산화하여 얻어진 γ - Fe_2O_3 의 세포 과정을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다.

α -FeOOH는 공간이 어느 정도 발달된 침상형태를 보이고 있음을 알 수 있다. α - Fe_2O_3 는 탈수된 기공으로 인하여 공간면적이 발달할 것으로 생각되었으나, 입자 상호간의 응축으로 입자의 크기가 크게 되어 약간의 소결(sintering)이 진행되는 것으로 판단된다.

Fe_3O_4 와 γ - Fe_2O_3 는 열처리로 인하여 입자와 입자

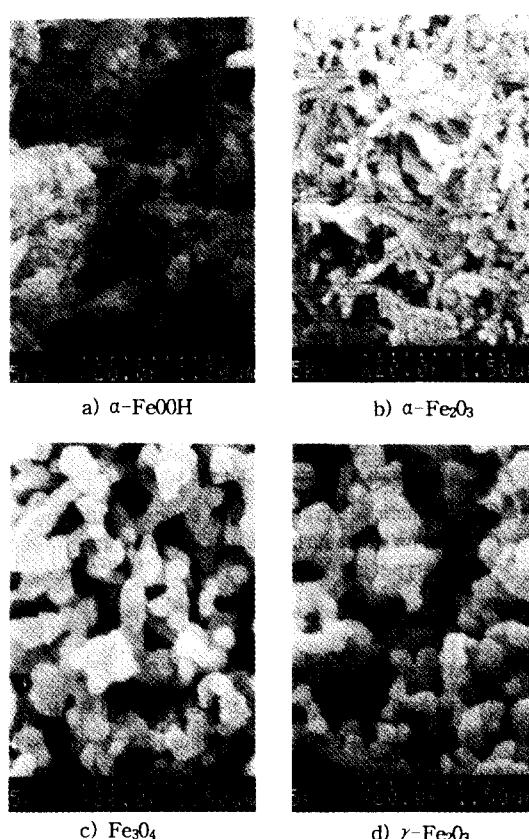


Fig. 8. Scanning electron micrographs of a) α -FeOOH, b) α - Fe_2O_3 , c) Fe_3O_4 , d) γ - Fe_2O_3 .

간의 융집으로 입자외형이 α - Fe_2O_3 보다 더 커 보인다. α -FeOOH 입자는 가열온도의 영향을 받아 입자 형태가 쉽게 변하는 성질이 있다. 가열 온도가 낮을 경우에는 α -FeOOH의 형태가 그대로 유지된 γ - Fe_2O_3 를 얻을 수 있으나, 가열 온도가 높을 경우에는 기공이 적어진 단일 입자가 굽숙히 성장하여 입자 외형이 커 보이는데 이것은 소결이 되어 큰 입자로 되기 때문인 것으로 판단된다.

3. 비표면적 분석

Table 1은 α -FeOOH를 탈수한 분말 시료를 화원 및 산화하여 얻어진 α -FeOOH, α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , α - Fe_2O_3 의 비표면적을 나타낸 것이다. α -FeOOH의 비표면적이 $41.09 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 γ - Fe_2O_3 까지의 구조변화로 $10.92 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 감소하였다. 이것은 SEM 관찰로 확인된 것처럼 소결현상으로 인하여 비표면적이 감소한 것으로 판단된다.

Table 1. Specific surface area of synthesized α -FeOOH, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃

Iron oxide	α -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃
Specific surface area (m ² /g)	41.09	34.02	9.10	10.92

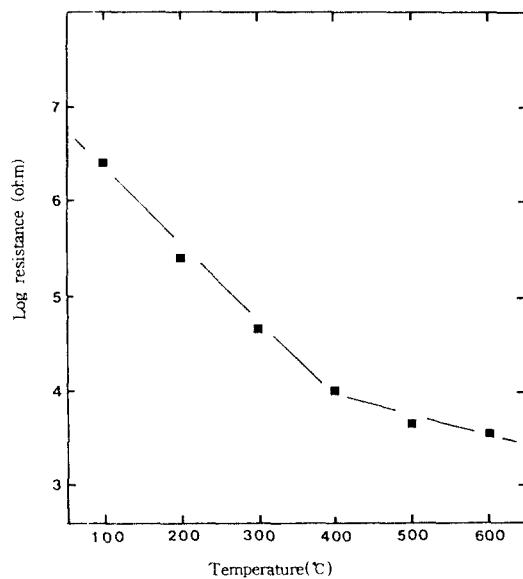


Fig. 9. Electrical resistance vs. temperature for bulk-type γ -Fe₂O₃ sensor elements.

또한 특이한 점은 Fe₃O₄의 비표면적이 9.10 m²/g인 것에 비해 α -Fe₂O₃가 10.92 m²/g로 커지고 있다. 이것은 α -Fe₂O₃에서 Fe₃O₄로 환원시키는 온도가 350 °C이므로 이 온도보다도 낮은 온도로 산화하여 얻어진 γ -Fe₂O₃가 오히려 비표면적이 증가하고 있다. 이는 공기중의 산소가 γ -Fe₂O₃에 흡착하기 때문이며, 소자표면에 흡착된 산소에 일산화탄소와 접촉하면 전기저항을 유발하게 되어 일산화탄소의 가스감지 센서로서의 γ -Fe₂O₃는 우수한 기능을 가질 수 있을 것으로 판단된다.

4. 일산화탄소의 감지특성

4-1. 본체형 소자의 일산화탄소 감지특성

Fig. 9는 본체(bulk)형 소자의 온도 변화에 따른 전기저항값 변화를 나타내고 있다. γ -Fe₂O₃는 상온에서 $10^7 \Omega$ 이상의 저항값을 갖지만 온도의 상승에 따라 저항값이 급격히 감소하고 있으며 이로부터 γ -Fe₂O₃가 반도체적 성질을 나타낸다. 이런

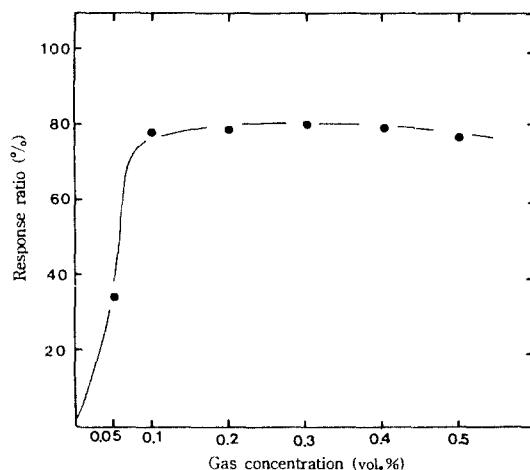
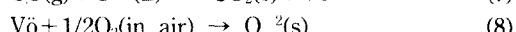
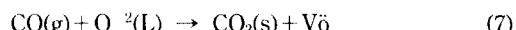


Fig. 10. Response ratio vs. gases concentration for various gas.(working temperature: 350°C).

현상은 400°C까지는 저항이 급격히 감소하는 것으로 보아 n형 반도체적 거동인 가전자대(valence-band) 전자가 열에너지 때문에 전도대 (conduction band)로 이동하기 때문에 전기 전도도가 증가하게 된 것으로 판단된다.

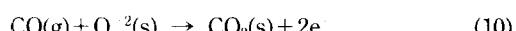
Mitsudo^[16]는 센서 소자의 표면에서 일산화탄소의 표면 흡착 반응 기구는 다음과 같이 나타낼 수 있다고 보고하고 있다.



식(8)은 가스 흡착후 시간에 지남에 따라 흡착 산소와 산화물 격자산소는 반응 온도에서 다음과 같이 평형을 이루게 된다.



따라서 실제 가스흡착에 의한 표면 반응은 다음과 같은 반응이 예상 된다.



여기서 $\text{O}^{+2}(\text{L})$: 산화물 격자 안에 있는 산소 이온
 $\text{V}\ddot{\text{o}}$: 전자 2개를 잃은 산소 이온 빈자리
(vacancy)

CO(g) : 흡착 가스종

$\text{CO}_2(\text{s})$: 산화물 표면에서의 흡착종

$\text{O}^{+2}(\text{s})$: 산화물 표면의 흡착 산소

Fig. 10은 350°C에서 일산화탄소의 농도 변화에 따른 센서 응답율을 나타낸 것이다. 일산화탄소의

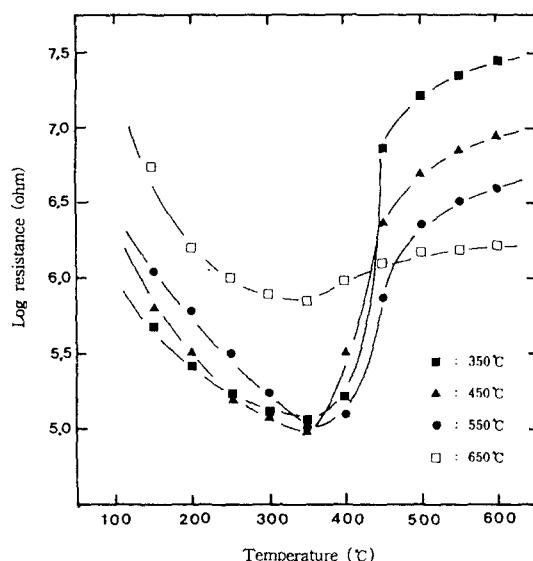


Fig. 11. Electrical resistance vs. working temperature for thick film γ -Fe₂O₃ sensor element at different dehydration temperatures.

농도가 증가함에 따라 응답율이 증가하고 있다. 일산화탄소는 0.1 vol(%)에서 최고의 응답율을 나타내고 있다. 이것은 0.1 vol(%)까지는 흡착율이 증가하지만 그 이상에서는 흡착 평형이 이루어져 응답율도 변화가 거의 없는 것으로 판단된다.

4-2. 후막형 소자의 일산화탄소 감지특성

Fig. 11은 탈수온도가 다른 후막(thick film)형 소자의 온도 변화에 따른 전기저항값 변화를 나타내고 있다. 350°C까지는 온도 상승에 따라 전기 저항값이 급격히 감소하는 NTC(negative temperature coefficient)현상을 보이고 있으며, 350°C부터 500°C까지는 온도 증가에 따른 전기 저항값이 급속히 증가되는 PTC(positive temperature coefficient)현상을 보이고 있다.

300~500°C까지 전기저항 증가는 소자의 표면에 물리적으로 흡착된 산소와 산소이온(O₂, O²⁻, O⁻)이 온도가 상승하면서 화학적으로 흡착됨에 따라 소자표면에 전자가 결핍된 공핍층(depletion layer)이 생겨서 전하 운반자 밀도가 감소하게 됨으로써 전자 이동을 방해하는 소위 전위장벽(potential barrier)이 만들어져 전기 저항값이 증가된 것으로 판단된다. 500°C 이상에서는 산소 이온의 흡착에 의한 전기저항 증가 현상이 온도에 의한 전기저항 감소량보다 약간 크기 때문에 온도 상승에 따라 저항이 완만히 커진다고 판단된다.

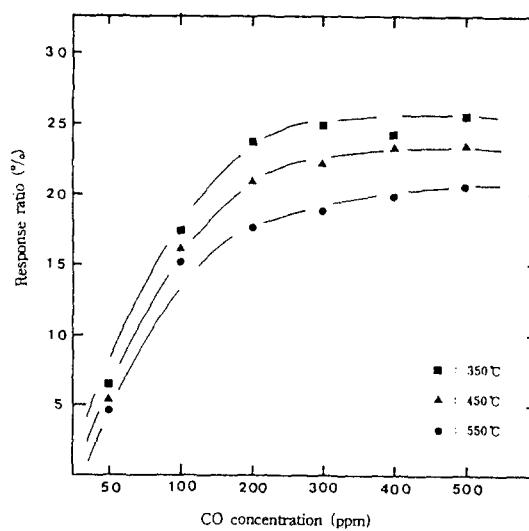


Fig. 12. Response ratio vs. CO concentration of γ -Fe₂O₃ dehydrated at different temperatures.

Fig. 12는 탈수온도가 다른 소자의 일산화탄소의 농도 변화에 따른 응답율을 나타내었다. 이 때의 작동 온도는 350°C로 하였다.

일산화탄소는 200 ppm까지 응답율이 급격한 상승을 보이다가 200 ppm 이상에서는 거의 일정한 응답율을 나타내고 있다. 이것은 가스 흡착율이 농도 증가에 따라 증가하면서 200 ppm에서부터는 흡착 평형에 도달하였기 때문으로 판단된다.

IV. 결 론

황산철(FeSO₄)과 수산화나트륨(NaOH)로부터 α -FeOOH를 합성하고 이것을 가열 탈수하여 α -Fe₂O₃를 제조하였다. 이 α -FeOOH를 수소 분위기에서 환원하여 Fe₃O₄를 얻었으며, 이 Fe₃O₄를 공기 중에서 가열하여 γ -Fe₂O₃를 제조하였다. 이 γ -Fe₂O₃를 센서 소자로 사용하기 위하여 본체(bulk)형과 후막(thick film)형으로 제작하여 일산화탄소의 감지 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. γ -Fe₂O₃을 제조하기 위한 최초 합성물인 α -FeOOH를 합성을 위한 화학적 당량비(2NaOH /FeSO₄)는 0.65가 적합하였다.
2. 일산화탄소를 감지하기 위한 γ -Fe₂O₃ 센서는 후막(thick film)형 소자보다 본체(bulk)형 소자가 응답율이 높았다.
3. 후막형 센서 소자에서 비표면적이 큰, 즉 탈수 온도가 낮은 소자 경우가 일산화탄소에 대한

응답율이 높았다.

- 4) 일산화탄소를 감지하기 위한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 센서는 센서와 일산화탄소가 접촉할 때 표면에서 흡착이 일어나기 때문에 비표면적이 큰 침상형으로 시료를 합성하는 것이 가장 바람직하다.

参考文献

- 1) Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants – Carbon Monoxide, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
- 2) Howad S. Peavy : Environmental Engineering, p. 421, 1994.
- 3) Wolf, Phillip C. : Carbon Monoxide Measurement and Monitoring in Urban Air, *Env. Sci.Tech.*, **5**(3), 231, 1971.
- 4) Shaheen, Esben I. : Environmental Pollution: Awareness and Control, Engineering Technology, U.S. Dept. HEW Training Program, Durham, N. C., 1966.
- 5) 韓國ガス安全公社 : 國內 가스사고事例集, 1992.
- 6) C. H. Yang : Effect of CaO and SrO on the Gas Sensing Characteristics of the Perovskite-Type LaCoO₃, M.S. thesis. of Hong-Ik University, 1987, 11.
- 7) Y. J. Chung : Gas Sensing Characteristics of ZnO-NiO and ZnO-MnO System Composite, M.S. thesis of Hong-Ik University, 1990. 6.
- 8) J. U. Shin and S. J. Park : J. Korean Ceramic Soc. Vol. 23, No. 5, pp. 1-8, 1986.
- 9) G. Heiland and D. Kohl : Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors, in Chem. Sensor Technol., Vol. 1, p. 15, T. Seiyama ed., Elsvier, New York, 1988.
- 10) K. H. Song : Relationship between material properties and gas sensitivity in n-type oxide semiconductor, M.S. thesis of Seoul University, 1993.
- 11) Y. H. Kim : Gas sensor and application, Kijeon, p. 74, 1992.
- 12) 松岡道雄, 中谷吉彦, 中谷誠一, 界政行 : 電氣學會電子裝置研究會 EDD-78-22, 1978.
- 13) 中谷吉彦, 界政行, 松岡道雄 : 高感度 酸化鐵系 ガスセンサの材料化學, 化學の領域, **37**(2), pp. 30-38, 1985.
- 14) 高田利夫 : 電氣化學, **37**, 238, 1969.
- 15) 木山雅雄 : 水酸化鐵(II) (III)의 化學, 粉體 및 粉末冶金, **23**(3), p. 1, 1976.
- 16) H. Mitsudo : Ceramics for Gas and Humidity Sensors, (Par1)-Ceramic Jpn., **15**(5), pp. 339-445, 1980.