Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol.11, No.6, pp.453-457,1998

SnO_2-TiO_2 세라믹 복합체의 일산화탄소 감응특성 및 전기적성질

논 문
11-6-6

CO Gas Sensing Characteristics and Electrical Properties of SnO_2-TiO_2 Composite Ceramics

김태원*, 최우성*, 정승우*
(Tae-Won Kim, U-Sung Choi, Seung-Woo Jung)

Abstract

In order to improve CO gas sensitivity, TiO_2 added SnO_2 composite ceramics were prepared. Using XRD and SEM, the phases and microstructures of these ceramics were investigated. The resistances as a function of gas atmosphere were measured by High Voltage Measure/Source Unit. The maximum 1000 ppm CO gas sensitivities of SnO_2-TiO_2 composites were about 2.5 times larger than that of pure SnO_2 composite and showed the obvious temperature dependence of sensitivities in 500, 1000 ppm CO gas atmospheres.

Key Words(중요용어) : Sensitivity(감도), Temperature Dependence(온도 의존성), Composite Ceramic (복합체 세라믹)

1. 서 론

최근 환경에 대한 관심이 고조되면서 인체나 환경오염에 영향을 주는 유독성 가스를 검출하기 위한 가스센서의 필요성이 증대되어 오고 있다. 반도체 세라믹 가스센서의 경우에는 높은 감도, 단순한 제조공정, 저가의 경쟁력을 가진 뚜렷한 장점을 가지고 있다.[1,2] SnO_2는 ZnO, Fe_2O_3와 더불어 환원성 가스(H_2, CO, CH_4, NH_3, etc.)센서로 널리 응용되고 있다.[3,4] SnO_2의 환원성가스 감응특성을 향상시키기 위해서 결정립의 크기를 작게한다던가, SnO_2의 원자가 제어, 귀금속 촉매(Pt, Pd)의 첨가, 벌크, 후막, 박막등 소자형태에 따른 특성분석 및 많은 연구가 진행되어져 왔다.[5-7] 또한 SnO_2-CuO와 같은 p-n 이종접촉형 세라믹 센서의 경우는 H_2S가스에 대한 선택적 감응 및 감도의 우수함이 보고되었다.[8,9] 그러나 기계적 접촉의 불안정성으로 인해서 복합체 형태의 센서가 제시되었는데 복합체 형태의 반도체식 세라믹센서는 복합체 계면특성으로 인하여 환원성가스와 센서와의 감응의 향상 및 특정가스에 대한 선택성이 있음이 보고되었다.[10,11] 그러나 복합체 조성에 따른 계면특성에 환원성가스에 대한 우수한 특성이 있음에도 불구하고, 복합체 조성에 따른 전도특성이나 감응기구에 대한 연구가 아직은 미비한 실정이다.

본 연구에서는 TiO_2의 첨가량에 따른 SnO_2-TiO_2 세라믹 복합체의 조성, 미세구조, 온도, 그리고 일산화탄소 농도에 따른 일산화탄소 감응특성 및 전기적성질등을 연구하였고 순수 SnO_2의 1000ppm 일산화탄소 가스감도보다 약 2.5배 향상된 SnO_2-TiO_2 복합체의 일산화탄소 감응특성을 확인하였다.

* : 원광대학교 공대 전기공학부
(전북 익산시 신룡동 344-2, Fax : 0653-850-6350
E-mail : uschoi@wonnms.wonkwang.ac.kr
1997년 10월 17일 접수, 1997년 11월 6일 심사완료

2. 실 험 방 법

SnO_2(Aldrich, 99.9%)과 TiO_2(Aldrich, 99.9+%)를 이용하여 순수 SnO_2 와 5, 10, 15, 20mol% TiO_2가 첨가된 SnO_2 분말을 지르코니아볼과 함께 에탄올에서 24시간동안 볼 밀링하였고 볼 밀링시의 불순물에 대한 조건을 동일하게 해주기 위해서 순수 SnO_2도 같은 조건으로 볼 밀링하였다. 밀링된 slurry를 hot plate위에서 건조시킨후, 건조된 분말을 10mm의 금형에서 디스크형태로 성형하여, 분당 3℃의 승온속도로 800℃에서 3시간 동안 소결하였다. 소결한 시편의 양단면에 Ag paste(Demetron, #252944)를 얇게 도포한후 전극형성 시도를 위해 500℃에서 20분동안 열처리하였다. 본 실험에서 사용된 Ag전극은 I-V곡선에서 거의 선형적인 변화를 나타내는 것으로 보아 Ohmic 접촉된 것을 확인할 수 있었다. 또한 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 시편의 파단면 미세구조를 관찰하였고, 시편의 양단면을 연마해서 XRD(X-Ray Diffraction)측정하여 상분석을 하였다.

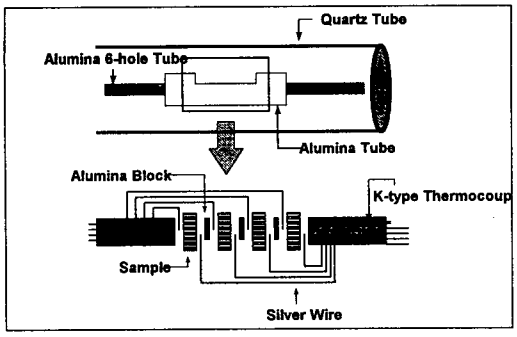

그림 1. 시편홀더 배치도.
Fig. 1. Schematic of sample holder.

그림 1에서는 2단자법 측정을 위한 시편의 배치상태를 나타내었다. 비저항은 High Voltage Source/Measure Unit(Keithly, K237)를 이용해서 +5V ~ -5V의 전압구간에서 측정하였고, 측정온도 구간은 100℃~480℃로 승온과정에서 측정하였다. 그리고 측정한 저항값으로 전기전도도와 일산화탄소 감도값을 구하였다. 측정에 사용된 가스는 100% 건조공기(dry air)와 1% 일산화탄소(CO)이고, 이 두 가스를 혼합하여 250, 500, 1000ppm CO 분위기를 만들어 주었다. 저항값의 측정은 각 측정온도에서 온도평형을 이룬다음 30분동안 각각의 분위기에 대한 가스를 흘리게 한 뒤 측정하였다. 모든 측정은 측정시의 오차를 줄이기 위해서 본 실험실에서 자체 제작한 프로그램에 의해서 자동 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 TiO_2 첨가량에 따른 X-선 회절도이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 SnO_2 나 TiO_2 이외의 다른 특별한 상이나 중간 화합물은 존재하지 않았다. 그러므로 본 실험에서 목적으로한 복합체 특성에 의한 가스 감응특성을 연구하는데 별 무리가 없으리라 생각된다.

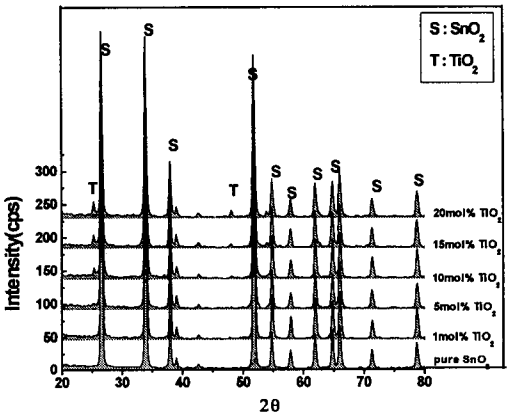

그림 2. TiO_2첨가량에따른 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns with TiO_2 contents.

그림 3에서는 TiO_2 첨가량에 다른 미세구조의 변화를 보여주는데, TiO_2가 첨가됨에도 불구하고 입자의 크기는 거의 변화가 없었다. 그 이유는 SnO_2는 고온에서 증기압이 매우 높아서 소결성이 매우 낮기 때문에 본 실험에서 제작한 복합체 시편도 소결이 잘 이루어지지 않았기 때문이라 생각된다.

그림 4는 분위기에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸 것이다. TiO_2의 첨가량이 증가할수록 전기전도도는 감소했다. 건조공기 분위기에서의 전기전도도 곡선을 살펴보면 순수 SnO_2 시편의 경우 277℃까지는 흡착된 산소이온의 탈착으로 인해서 전기전도도가 증가를 하다가 OH^-로 해리되어 흡착되어 있던 수분이 다시 H_2O로 응축, 증발하면서 수분이 흡착된 자리에 공기중의 산소가 흡착한후 높은 산화상태(O^-)로 전이하여 고체내 전자의 농도가 감소함으로써 전기전도도가 감소하는 경향을 보여주었다.[12] 그리고 본 실험에서 제작된 복합체 시편들은

전기전도도가 감소하는 온도구간이 좀더 낮아졌을 뿐 순수 SnO_2와 같은 경향의 전기전도도 변화를 보여주었다.

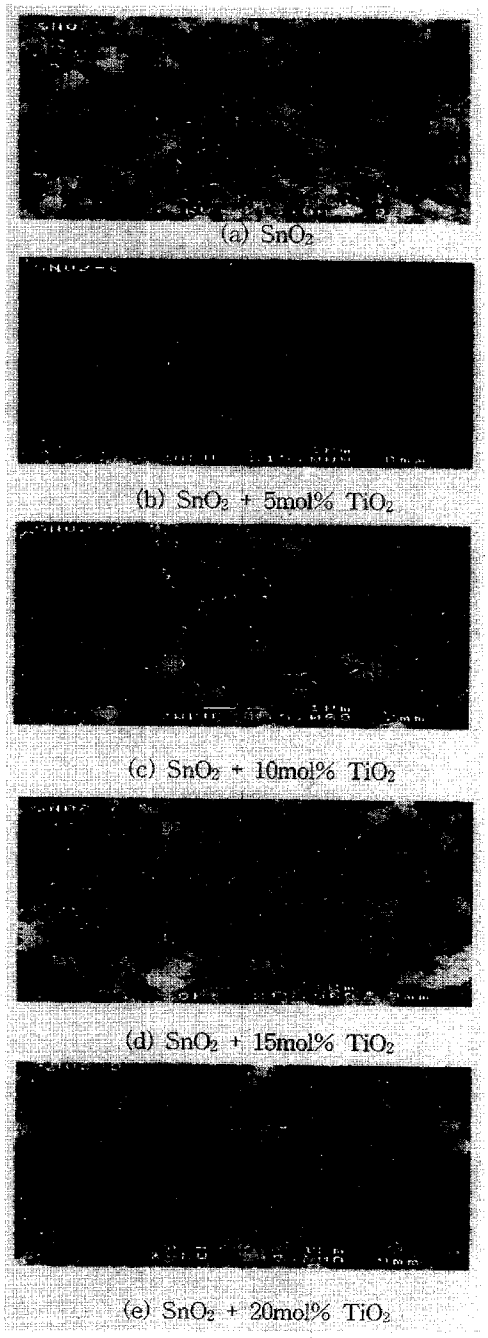

그림 3. TiO_2 첨가량에 따른 SEM 사진.

Fig. 3. SEM photographs with TiO_2 contents.

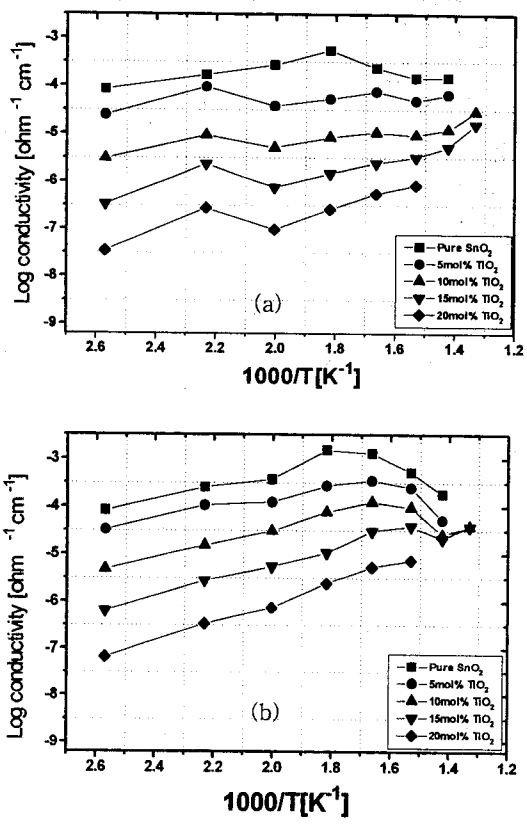

그림 4. 복합체 조성에 따른 전기전도도의 온도 의존성.

Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivities with the composition. (a) in dry air, (b) in 1000 ppm CO

그리고 그림 4의 (b)는 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 전기전도도 변화를 나타내었는데, 건조공기 분위기의 전기전도도보다 조금 증가했음을 알 수 있다. 이는 일산화탄소가 유입되면서 흡착되어있는 산소이온과 반응하여 표면의 전자농도를 증가시킴으로써 표면저항을 감소시켜주기 때문이다. 이와같이 표면에서 저항의 변화가 일어나는데 이를 일산화탄소 감도로서 정의하고 다음의 (1)식과 같은 식을 사용하였다.

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_{\text{dry air}}}{R_{CO}} \qquad (1)$$

(1)식에서의 $R_{dry\ air}$는 건조 공기 분위기에서의 저항값이고 R_{CO}는 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 저항이다.

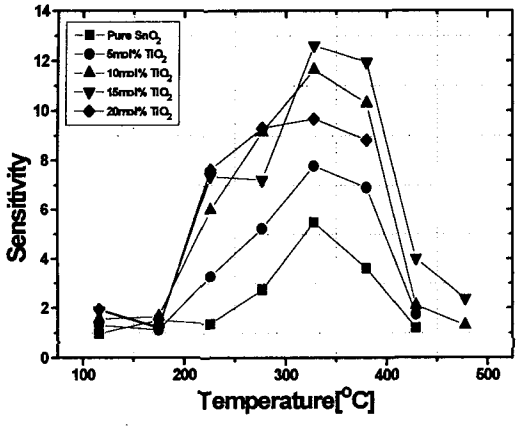

그림 5. 1000ppm 일산화탄소 가스 감도의 온도 의존성.

Fig. 5. Temperature dependence of 1000ppm CO gas sensitivities.

측정된 1000ppm 일산화탄소의 값은 그림 5에 나타내었다. 순수 SnO_2의 1000ppm 일산화탄소 감도는 100℃~480℃의 온도구간에서 1~5.49이고, 복합체 시편의 1000ppm 일산화탄소 감도는 1~12.62로 나타나 순수 SnO_2보다 약 2.5배 증가된 일산화탄소 감도의 향상을 가져왔다. 제작된 시편들 중에서는 15mol%, 20mol% TiO_2가 첨가된 복합체 시편이 가장 우수한 감응특성을 보여주었고, 약 328℃ 부근까지 감도가 증가를 했다가 다시 감소하는 경향을 보여주었다.

그림 6은 일산화탄소 농도(250, 500, 1000ppm)에 대한 감도곡선이다. 일산화탄소의 농도가 낮은 250ppm 일산화탄소에서의 감도는 온도의 영향을 받지않고 무질서한 변화 경향을 보여주는데, 좀 더 일산화탄소의 농도가 높은 500, 1000ppm에서의 일산화탄소 감도는 온도에 대해서 뚜렷한 의존성을 가졌으며 일산화탄소의 농도가 높을수록 감도는 증가하였다. 본 실험에서 측정된 1000ppm 일산화탄소 최대감도는 15mol% TiO_2가 첨가된 SnO_2-TiO_2 복합체 시편에서 약 13정도로 나타났고, 이때의 측정온도는 약 328℃였다. 한편, 같은 온도에서 250 ppm 일산화탄소 농도에 대한 감도는 약 5정도로 다른 많은 실험결과들과 유사하거나 높은 감도를 보여주었다.[13-17]

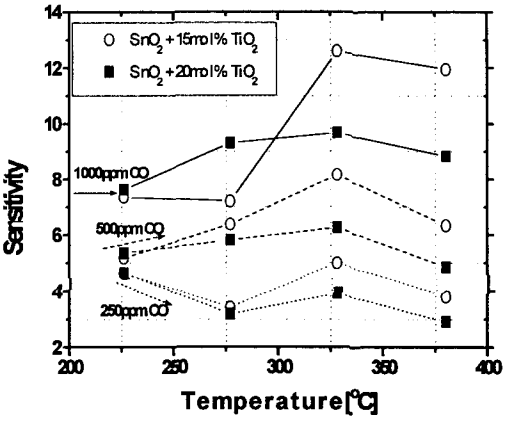

그림 6. 일산화탄소 농도에 따른 감도.

Fig. 6. Sensitivities as a function of temperature in various CO concentrations.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO_2가 첨가된 SnO_2계 세라믹 복합체를 제작하여, 조성, 온도, 그리고 CO 농도에 대한 일산화탄소 감응 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 순수 SnO_2의 1000ppm 일산화탄소 가스 감도는 100℃~480℃의 온도구간에서 1~5.49 이고, 복합체 시편의 1000ppm 일산화탄소 가스 감도는 1~12.62로 나타나 순수 SnO_2 보다 약 2.5배 증가된 일산화탄소 가스 감도의 향상을 가져왔다.
2) TiO_2의 첨가량이 증가함에 따라서 일산화탄소 가스에 대한 감도는 증가하였으며, 특히, 15 mol %의 TiO_2가 첨가되었을 때 약 328℃에서 최대의 감도(약 13정도)를 보여주었다.
3) 가스농도가 증가함에 따라 일산화탄소 가스 감도가 증가하였으며, 500, 1000 ppm의 일산화탄소 가스 감도는 250 ppm의 감도와는 달리 뚜렷한 온도 의존성을 보여주었다.

5. 참 고 문 헌

1. S. Roy. Morrison, "Semiconductor Gas Sensors ", *Sensor and Actuators*, 2, pp. 329-341, 1982.
2. G. Heiland, "Homogeneous Semiconductor Gas Sensors", Sensor and Actuators, 2, pp.343-

361, 1982.

3. A. E. Varfolomeer, A. V. Eryshkin et al., "A Study of the Sensitivity of ZnO-Based Sensors to CO, H_2, NH_3, PH_3, and AsH_3", J. Anal. Chem., 52[1], pp. 56-58, 1997.
4. S. Nakata, Y. Kato et al., "Rhyythmic Chemical Reaction of CO on the Surface of a SnO_2 Gas Sensor", Appl. Surf. Sci., 103, pp. 369-376, 1996.
5. Shinichiro Saito, Masaru Miyayama et al., "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics", J. Am. Cerm. Soc., 68[1], pp. 40-43, 1985.
6. Chao-Nan Xu, "Nature of Sensitivity Promotion in Pd-Loaded SnO_2 Gas Sensor", J. Electrochem. Soc., 143, No7, pp. 148-150, 1996.
7. P. K. Clifford et al., "Characteristics of Semiconductor Gas Sensors", Sensor and Actuators, 3, pp. 233-254, 1982.
8. Devi Gs, Manorama S, Rao VJ, "Gas Sensitivity of SnO_2/CuO Heterocontacts", J. Electrochem. Soc., 142, No. 8, 1995.
9. Y. Nakamura et al., "Gas Sensitivity of CuO/ZnO hetero-contact", Chem. Lett., pp. 413-416, 1986.
10. N. Yamazoe et al., "CuO-SnO_2 element for highly sensitive and selective detection of H_2S", Sensor and Actuators, B[9], pp. 205-207, 1992.
11. N. Yamazoe etnal., "Sensing Behavior of CuO-Loaded SnO_2 Element for H_2S Detection", Chem. Lett., pp. 575-578, 1991.
12. Jerome F. McAleer, Patrick T. Moseley et al., "Tin Dioxide Gas Sensors", J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 83, pp. 1323-1346, 1987.
13. B. Bott, T.A.Jones and B. Mann, "The Detection and Measurement of CO Using ZnO Single Crystals," Sensors and Actuators, 5, pp. 65-73, 1984.
14. V.V. Malyshey, A.A. Vasiliey, A.V. Eryshkin, E.A. Koltypin, Y.I. Shubin, A .I. Buturlin, V.A. Zaiin and G.B. Chakhunaashvili, "Gas Sensitivity of SnO_2 and ZnO Thin-Film Resistive Sensors to Hydrocarbon, Carbon Monoxide and Hydrogen", Sensor and Actuators, B[10], pp. 11-14, 1992.
15. H. Low, G. Sulz, M. Lacher, G. Kuhner, G. Uptmoor, H. Reiter and K. Steiner, "Thin Film In-doped V-Catalysed SnO_2 Gas Sensors", Sensor and Actuators, B[9], pp. 215-219, 1992.
16. A.R. Raju and C.N.R. Rao, "Gas-Sensing Chracteristics of ZnO and Copper -Impregnated ZnO," Sensor and Actuators, B[3], pp. 305-310, 1991.
17. A. Jones, T.A. Jones, B. Mann and J.G. Firth, "The Effect of the Physical Form of the Oxide on the Conductivity Changes Produced by CH_4, CO and H_2O on ZnO," Sensor and Actuators, 5, pp. 75-78, 1984.