

TiO₂ 첨가에 의한 ZnO와 SnO₂의 일산화탄소 감응특성 변화

김태원 · 최우성 · 전석택*

원광대학교 전자재료공학과

*삼성전기종합연구소 재료센터

The Changes of CO Gas Sensing Properties of ZnO and SnO₂ with Addition TiO₂

Tae-Won Kim, U-Sung Choi and Seok-Taek Jun*

Department of Electronic Materials Engineering, Wonkwang University, Iksan, 570-749

*Samsung Electro-Mechanics Research & Development Center, Suwon, 442-743

(1997년 12월 26일 받음, 1998년 1월 22일 최종수정본 받음)

초 목 ZnO와 SnO₂에 TiO₂를 첨가시킨 ZnO-TiO₂와 SnO₂-TiO₂ 세라믹 복합체를 제작하여 1000ppm 일산화탄소에 대한 감응특성을 조사하였다. 상분석을 위해서 X-선 회절 분석을 하였고, 전자 주사 현미경을 이용해서 시편 파단면의 미세구조를 관찰했다. 일산화탄소 감도는 건조공기 분위기에서 측정된 저항 ($R_{dry, air}$)과 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 저항 (R_{CO})을 측정하여 각각의 저항값의 비로 정의하였다. TiO₂ 첨가에 의한 ZnO의 일산화탄소 감도의 변화는 ZT5의 경우 최대 감도가 약 1.7배 감소하였고, TiO₂ 첨가에 의한 SnO₂의 일산화탄소 최대 감도는 약 2.5배 증가함으로써 비교적 ZnO-TiO₂ 복합체 보다는 SnO₂-TiO₂ 복합체의 일산화탄소 감응특성이 우수했다.

Abstract ZnO-TiO₂ and SnO₂-TiO₂ ceramic composites doped with TiO₂ were prepared and their electrical and 1000ppm CO gas sensing properties were investigated. The phases of samples were analyzed by XRD, and the microstructures of the fractured surface of samples were observed by SEM. A carbon monoxide gas sensitivity was defined as the ratio of the resistance in dry air atmosphere ($R_{dry, air}$) to the resistance in 1000ppm CO gas atmosphere (R_{CO}). The CO gas sensitivity of 5mol% TiO₂-added ZnO decreased about 1.7 times compared to that of pure ZnO. On the other hand, the maximum CO gas sensitivity of TiO₂-added SnO₂ increased about 2.5 times compared to that of pure SnO₂. Therefore, the CO gas sensitivities of SnO₂-TiO₂ composite were better than those of ZnO-TiO₂, and the temperature range showing the maximum sensitivity for SnO₂-TiO₂ composite was lower than that for ZnO-TiO₂.

1. 서 론

ZnO와 SnO₂는 일산화탄소 유입시 발생하는 표면저항의 변화를 이용하여 일산화탄소를 검출하는데 사용되는 반도체식 가스센서의 가장 기본적인 모물질이다. ZnO는 wurtzite형 결정구조를 갖는 n-type반도체로서 그 응용범위가 상당히 넓은 물질로 알려져 있고, 특히 다공성 ZnO는 환원성 가스센서로서의 응용 가능성이 매우 높은 물질이며 일반적으로 CO, 알코올, n-C₄H₁₀, C₃H₈ 등 환원성 가스를 검지하는데 사용된다. SnO₂는 비교적 넓은 밴드갭을 갖는 n-type 반도체로서 rutile형 결정구조를 갖고 있고 ZnO, Fe₂O₃과 더불어 환원성 가스 및 가연성 가스 검출에 널리 이용되고 있다.¹⁾ 그러나 SnO₂는 ZnO에 비해서 감도는 낮으나 동작온도가 낮은 장점이 있고 비교적 고온에서 높은 증기압으로 인해서 소결이 잘 이루어지지 않는 물질이므로²⁾ 센서의 단점중의 하나인 열화에 의해서 감도가 저하되는 특성을 배제할 수 있다.

이러한 ZnO와 SnO₂를 이용한 반도체식 가스센서에 낮은 감도, 잡가스의 간섭현상, 에너지 효율문제, 시간 응답 특성등 해결해야할 문제점들이 지적되면서 감응특성 향상

을 위한 다방면으로의 연구가 진행되어지고 있다.³⁾ 높은 감도를 얻기 위해서 현재 가장 많이 쓰이고 있는 방법에는 Pt, Pd 등 귀금속 촉매를 첨가하여 가스의 반응을 촉진시켜 반응속도를 높여 감도를 높인 방법⁴⁾ 있으나 장시간 사용 후에 촉매의 특성이 열화하여 감도가 둔화되는 단점이 있다. 이외의 방법에는 n-p 이종접촉형 (ZnO-CuO, SnO₂-CuO) 세라믹을 제조하여 특정가스에 대한 선택성 및 감도를 높인 방식⁵⁾ 있으나 기계적 접촉의 불안정성으로 인해서 제품으로서의 응용이 어려운 실정이다. 이에 안정성을 높이기 위해서 센싱 모물질에 다른 산화물을 첨가시켜 만든 복합체 형태가 제시되었다. ThO₂ 5wt% 첨가까지는 감도 증가에 도움이 된다고 보고되었고,⁶⁾ Sb₂O₃를 첨가한 SnO₂의 경우에는 CH₄, CO, CH₂O 등에 매우 우수한 감도를 보여주었다.⁷⁾ 또한 ZnO에 SnO₂를 첨가한 세라믹 복합체는 일산화탄소에 대한 감도가 상당히 높은 것으로 나타났다.⁸⁾ 그러나 아직 복합체 세라믹에 대한 구체적인 감응 기구를 밝히지는 못한 실정이고, 좀더 종합적인 연구가 필요한 상태이다.

그러므로 본 연구에서는 ZnO와 SnO₂에 안정한 산화반응의 촉매활성제로서 TiO₂를 첨가한 세라믹 복합체를 제조

하여 복합체 조성 및 온도에 따른 전기적 특성과 일산화탄소 감응특성을 조사하였다. ZnO-TiO₂ 복합체는 조성에 따라 순수 ZnO보다 약간 낮은 일산화탄소 감도를 보여주기도 하였고, SnO₂-TiO₂ 복합체의 경우에는 순수 SnO₂보다 상당히 높은 일산화탄소 감도를 보여주었다. 이 두가지 경우의 결과를 살펴볼 때 촉매 활성제로서의 TiO₂의 첨가는 단순히 비표면적 변화나 촉매의 첨가특성에 의해서 가스 감응특성을 변화시키는 것이 아니라 좀더 복잡한 여러 가지 복합적 요인에 의해서 가스 감응특성이 결정됨을 의미한다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

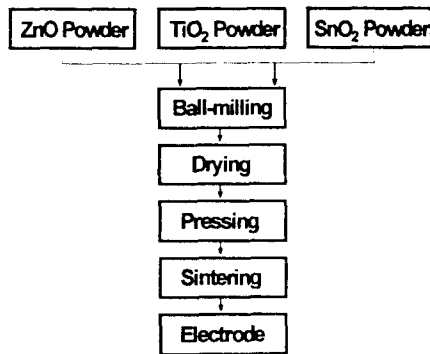


Fig. 1. Fabricating procedures of samples.

Table 1. Notation and composition of samples.

Notation	Composition(mol%)		
	ZnO	SnO ₂	TiO ₂
Z0	100	-	-
ZT5	95	-	5
ZT15	85	-	15
ZT20	80	-	20
S0	-	100	-
ST5	-	95	5
ST10	-	90	10
ST15	-	85	15
ST20	-	80	20

표 1과 같이 TiO₂(Aldrich, 99.9 + %) 분말을 각각의 조성에 따라 SnO₂(Aldrich, 99.9%)와 ZnO(Aldrich, 99 + %) 분말에 첨가시켜 지르코니아 불과 함께 24시간동안 습식 볼밀링하였다. 공기분위기에서 볼 밀링된 slurry를 전기 오븐에서 건조시킨 다음 직경 10mm의 디스크형태로 성형하였고, 성형된 시편을 분당 3℃의 승온속도로 800℃에서 3시간동안 공기 중에서 소결한 후 분당 3℃의 강온속도로 냉각시켰다. 소결한 시편의 양단면에 Ag paste(Demetron, #252944)를 얇게 도포 하였고 전극형성을 위해서 500℃에서 20분 동안 열처리하였다.

2.2 측정

X-선 회절기(XRD, RIGAKU D-Max IIIA)를 이용해

서 연마한 시편의 단면을 X-선 회절분석 하였고, 전자주사 현미경(SEM,Oxford, JSM6400)을 이용해서 시편의 파단면의 미세구조를 15000배의 배율로 관찰했다. High Voltage Source/Measure Unit를 사용해서 +5V~-5V의 전압구간에서 2단자법으로 각각의 가스 분위기에 따른 비저항을 측정하였고, 가스분위기 조성에 사용된 가스는 100% 건조공기(dry air)와 1% 일산화탄소(CO, dry air balance)를 이용해서 1000ppm CO 분위기의 혼합가스를 만들었고, 혼합된 가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용해서 분당 100cc로 일정하고 연속적으로 주입하였다. 분위기에 따른 저항의 측정은 각 측정온도에서 열평형상태에 이른 다음 30분 동안 가스를 흐르게 한 후 측정을 시도하였고, 모든 측정은 본 실험실에서 자체 제작한 프로그램에 의해서 자동 측정하였고, 위에서 기술한 방법에 의해서 측정된 건조공기 분위기에서의 저항(R_{dry air})과 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 저항(R_{CO})을 가지고 식(1)과 같이 일산화탄소 감도를 정의하였다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 및 상분석

그림 2에서는 TiO₂를 첨가량에 따른 ZnO-TiO₂와 SnO₂-TiO₂ 복합체의 X-선 회절도를 나타냈다. 그림 2(a)를 살펴보면 ZnO나 TiO₂ 이외에 다른 상이나 스피넬은 관찰되지 않았고, 그림 2(b)에서도 SnO₂나 TiO₂ 이외의 다른 상은 존재하지 않았다.

그림 3에서는 TiO₂ 첨가량에 따른 SEM 사진을 나타냈는데 그림 3(a, b, c)를 비교해보면 ZnO 입자(그림 3(a))의 크기는 비교적 크고, TiO₂의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 감소하는 경향을 보여주는데 이는 TiO₂가 ZnO 입자의 성장과 균질화를 방해하는 것으로 생각된다. 그림 3(d, e, f)에서는 SnO₂에 TiO₂를 첨가한 시편의 미세구조를 나타내었다. TiO₂가 첨가됨에도 불구하고 입자의 크기는 거의 변하지 않았는데, SnO₂는 고온에서 높은 증기압으로 인해서 소결이 잘 이루어지지 않는 물질임을 감안할 때 소결온도가 800℃로 비교적 낮은 온도이므로 TiO₂의 첨가는 입자의 크기나 입계의 변화에 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

3.2 ZnO-TiO₂ 복합체의 일산화탄소 감응특성

건조공기 분위기에서 측정한 온도증가에 따른 전기 전도도의 변화는 그림 4(a)에 나타냈다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 시편 Z0의 온도증가에 따른 전기 전도도의 변화는 직선적인 변화를 보이지 않고 S자형의 변화경향을 보여주었는데, 이러한 비선형적인 전기 전도도의 변화는 ZnO 표면에 물리적, 화학적으로 흡착되어 있는 산소이온의 흡탈착 반응에 의한 것으로 생각된다.⁹⁾ 표면에 흡착되어 있는 산소이온은 온도증가에 따라서 1/4O₂⁻, O₂⁻, 2O⁻, 2O₂⁻와 같

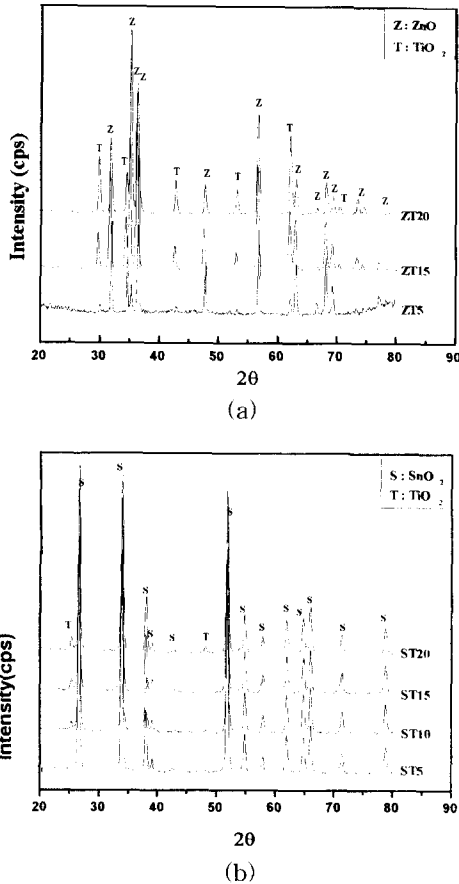


Fig. 2. XRD patterns with various TiO₂ contents. (a) TiO₂-added ZnO, (b) TiO₂-added SnO₂.

은 순서로 더 높은 산화상태로 전이하게 되는데 300℃ ~ 400℃의 온도구간에서는 O⁻나 O₂⁻이 지배적이다. TiO₂가 첨가된 시편의 경우에는 시편 ZT15와 ZT20 등도 Z0과 같이 온도증가에 따라서 S자형의 변화경향을 가지는데, 시

편 ZT5의 경우에는 전기 전도도 변화의 경향성은 비슷하나 약 330℃ 이상에서 급격하게 전기 전도도가 증가했다. 그리고 그림 4에서 (a)와 (b)를 비교해 보면 그림 4(b)의 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 전기 전도도가 그림 4(a)의 건조공기 분위기에서의 전기 전도도 보다 약간 증가했음을 알 수 있는데 이는 일산화탄소 유입시 흡착되어 있던 산소이온과 일산화탄소(CO)가 반응해서 고체 표면에 전자를 제공하기 때문이고, 일산화탄소 분위기 일 때의 온도 증가에 따른 전기전도도 변화 경향도 건조공기 분위기일 때와 비슷했다.

그림 5에서는 TiO₂를 첨가한 ZnO와 순수 ZnO의 1000ppm 일산화탄소 가스 감도를 나타내었다. 순수 ZnO(Z0)의 감도는 100℃~480℃의 온도구간에서 약 1.0~4.3정도로 측정되었고, ZT5의 감도는 0.9~2.6으로 나타나서 약 1.7배 감소된 일산화탄소 가스 감도를 보여주었다. 반면에 ZT15나 ZT20의 감도는 각각 약 1.0~6.1, 0.9~6.4로 나타났으며, 약 380℃ 이상의 온도에서 측정된 감도는 Z0보다 증가했으나 380℃ 이하에서 측정된 감도는 Z0보다 낮게 나타났다.

3.3 SnO₂-TiO₂ 복합체의 일산화탄소 감응특성

그림 6(a)에서는 TiO₂ 첨가량에 따른 건조공기 분위기에서의 전기전도도를 나타내었다. TiO₂의 첨가량이 증가할 수록 전기 전도도는 감소를 했다. 그림 6(a)에서 시편 S0의 전기전도 거동을 살펴보면 온도증가에 따라서 전기 전도도가 증가, 감소, 증가하는 경향이 나타난다. 이는 McAleer 등이 보고한¹⁰⁾ 건조 공기 분위기에서 수분을 흡착한 다공질 SnO₂의 전기 전도도의 변화 경향성과 일치했고, 이 보고서 초기 전기 전도도 증가의 원인은 흡착된 산소이온의 탈착으로 인해서 전기전도도의 증가를 가져왔기 때문이고, 다시 전기 전도도가 증가하는 이유는 흡착되어 있던 수분이

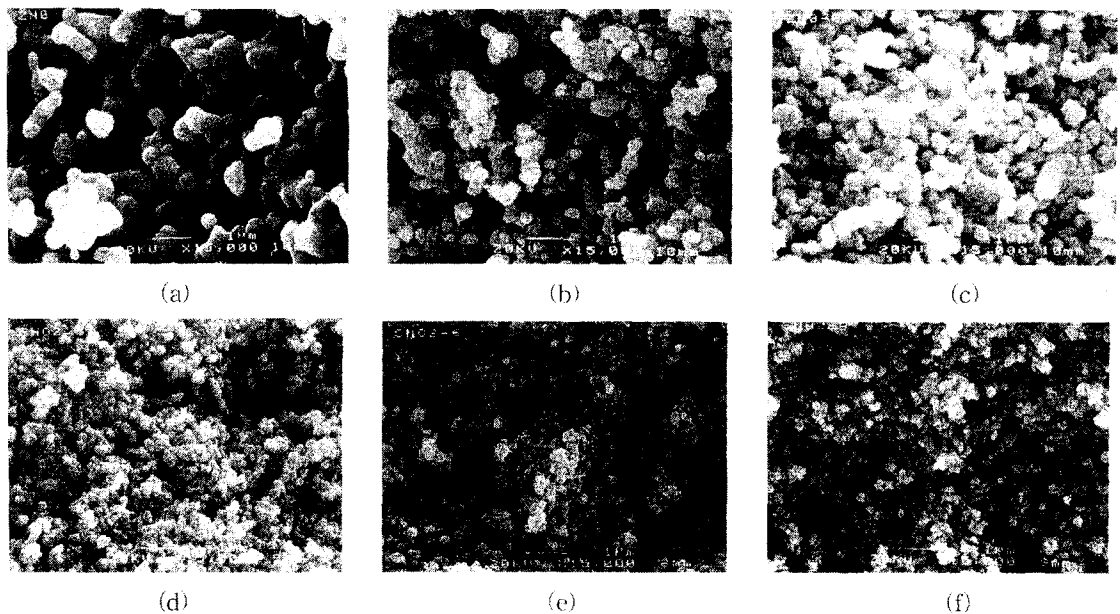


Fig. 3. Microstructure of ZnO and SnO₂ with addition TiO₂. (a) Z0, (b) ZT5, (c) ZT20, (d) S0, (e) ST5, (f) ST20.

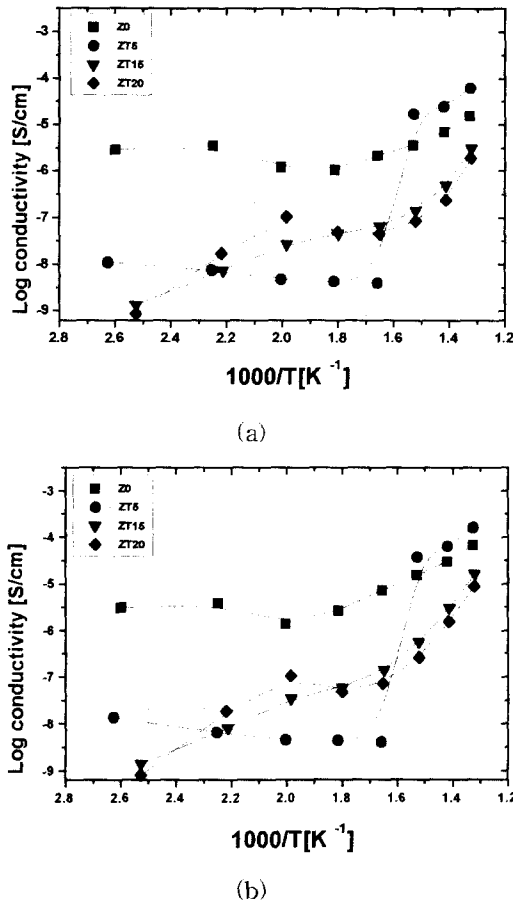


Fig. 4. Electrical conductivity of TiO₂ added ZnO in various gas atmospheres. (a) In dry air, (b) In 1000ppm CO gas.

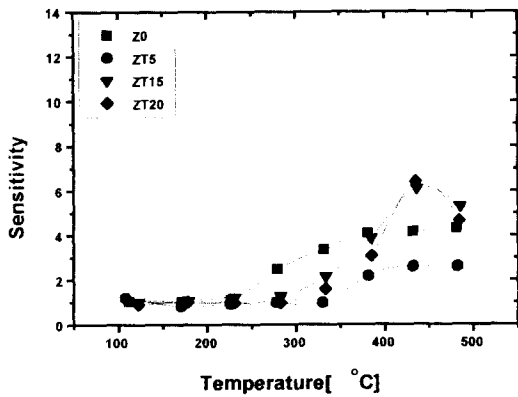


Fig. 5. The temperature dependence of 1000ppm CO gas sensitivities of pure ZnO and TiO₂-added ZnO.

흡착된 자리에 공기중의 산소가 흡착한 후 높은 산화상태(O⁻)로 전이할 때 고체표면의 전자농도를 감소시키기 때문이고, 또다시 온도증가로 인한 산소이온의 탈착으로 인한 전기 전도도의 증가로 설명되어지고 있는데, 본 실험에서 시편 S0은 약 277°C 부근까지 전기 전도도가 증가한 것으로 측정되었고, 277°C ~ 380°C의 온도구간에서는 전기전도도가 감소했고 그 이상의 온도에서 전기 전도도는 증가를 했다. 그리고 건조공기 분위기에서 TiO₂가 첨가된 시편인 ST5나 ST15, ST20 등과 초기 전기 전도도가 감소하는 온

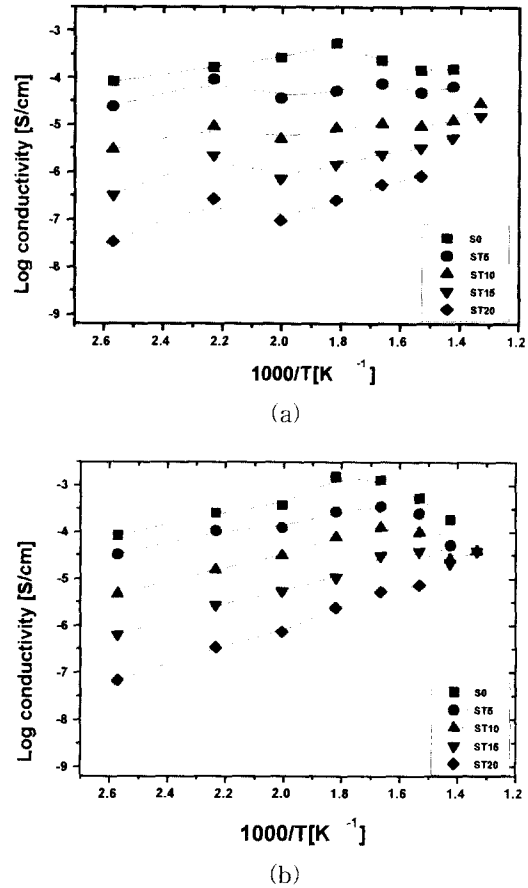


Fig. 6. Electrical conductivity of TiO₂-added SnO₂ in various gas atmospheres. (a) In dry air, (b) In 1000ppm CO gas.

도구간이 낮아졌을 뿐 거의 같은 전기 전도도의 변화 경향성을 보여주었다.

그림 6(b)에서는 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 온도증가에 따른 SnO₂와 SnO₂-TiO₂ 복합체 시편들의 전기 전도도 변화를 나타내었다. ZnO-TiO₂ 복합체의 일산화탄소 분위기일 때의 전기 전도도가 건조 공기 분위기일 때와 거의 비슷한 반면에 일산화탄소 분위기에서의 SnO₂-TiO₂ 복합체 시편의 전기 전도도의 변화는 건조 공기 분위기 일 때의 전기 전도도 변화 경향과 시편 S0을 제외하고는 일치하지 않았고, 온도 증가에 따라서 계속해서 증가하다가 약 330°C 부근 이상에서 급격하게 감소를 했다. 이러한 전기전도도의 변화 경향성이 다른 이유는 SnO₂에 TiO₂를 첨가함으로써 TiO₂가 표면에 흡착한 산소와 일산화탄소와의 산화, 환원 반응을 촉진시킨 결과라 생각되는데, SnO₂-TiO₂ 복합체 시편의 전기 전도도 변화에 영향을 주는 가장 큰 요인은 온도증가에 의한 산소 이온의 흡탈착에 의한 영향보다는 TiO₂의 촉매작용에 의한 산화, 환원 반응이 더 크게 작용했기 때문이라 생각된다.

그림 7에서는 SnO₂와 SnO₂-TiO₂ 복합체의 1000ppm 일산화탄소 감도를 나타내었다. 순수 SnO₂(S0)의 일산화탄소 감도는 약 1.0~5.5로 나타났고, TiO₂가 첨가된 복합체 시편(ST5, ST10, ST15, ST20)들의 일산화탄소 감도는 약 1.0~12.6으로 측정되어서 최대 감도의 경우 약 2.5

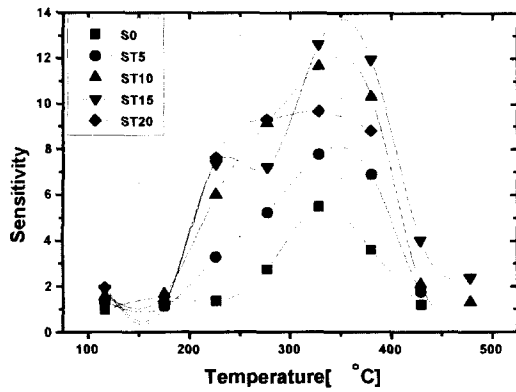


Fig. 7. The temperature dependence of 1000ppm CO gas sensitivities of pure SnO₂ and TiO₂-added SnO₂.

배 정도의 일산화탄소 감도의 향상을 가져왔다. 그리고 SnO₂ 계열의 시편 모두 약 330°C 부근에서 1000ppm 일산화탄소 감도의 최대치를 나타냈다. 특히 ST15와 ST10은 본 실험에서 제작한 시편들 중에 가장 높은 일산화탄소 감도를 가졌고, SnO₂의 TiO₂ 첨가량에 대한 일산화탄소 감도는 15mol% TiO₂ 첨가까지는 감도가 계속하여 증진되다가 그 이상에서는 감도가 떨어지는 감응특성을 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO와 SnO₂에 TiO₂를 첨가한 세라믹 복합체를 제작하여 TiO₂ 첨가에 의한 ZnO와 SnO₂의 일산화탄소 감응특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ZnO-TiO₂ 복합체의 1000ppm 일산화탄소 감도는 전체적으로 순수 ZnO (Z0)의 감도보다 약간 감소했으나,

380°C 이상에서 ZT15와 ZT20의 감도는 Z0보다 약간 증가했다.

2) SnO₂-TiO₂ 복합체의 1000ppm 일산화탄소는 순수 SnO₂(S0)의 최대 감도보다 약 2.5배 감도의 향상을 가져왔다.

3) TiO₂를 첨가한 SnO₂-TiO₂ 복합체 시편이 ZnO-TiO₂ 복합체 시편 보다 비교적 일산화탄소 감도가 뛰어났고, 최대 감도를 가지는 온도도 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

1. A. M. Azad, J. Electrochem. Soc., **139**(12), 3690 (1992)
2. S. J. Park, J. Am. Ceram. Soc., **73**(9), 2772 (1990)
3. W. Gopel, K. D. S., Sens. & Act., **B**(26-27), 1 (1995)
4. G. Tournier, Sens. & Act., **B**(26-27), 24 (1995)
5. Y. Nakamura, Mater. Sci. Tech., 505 (1985)
6. M. Nitta, M. Haradome, J. Electro. Mater., **8**, 5 (1979)
7. D. R. Orlik, M. I. Ivanovskaya, A. Ch. Gurlo, J. Anal. Chem., **52**(1), 59 (1997)
8. 김태원, 최우성, 97하계대한전기학회, **D**, 1455 (1997)
9. P. Chandra, Indian J. Pure Appl. Phys., **5**(8), 313 (1967)
10. J. F. McAleer, P. T. Moseley, D. Williams, J. chem. Soc., Faraday Trans.1, **83**, 1323 (1987)