

γ -Fe₂O₃ 세라믹 가스감지소자; 비표면이 가스감응성에 미치는 영향

신 장 옥* · 박 순 자

서울공대 무기재료공학과

*현재 일진전기공업주식회사

(1986년 4월 10일 접수)

γ -Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensor ; Effect of Specific Surface Area on the Gas Sensitive Properties

Jang - Uk Shin and Soon - Ja Park

Dept. of Inorg. Mat'ls, Coll. of Eng., Seoul Nat. Univ.

(Received April 10, 1986)

ABSTRACT

This paper is concerned with a gas sensor composed of semi-conducting γ -Fe₂O₃ ceramics made by oxidizing Fe₃O₄ sintered body.

Acicular α -FeOOH powder prepared by precipitation of FeSO₄·7H₂O solution was transformed to Fe₃O₄, sintered at 700°-850°C for 1 hr, and then oxidized to γ -Fe₂O₃.

The gas sensitive properties of γ -Fe₂O₃ ceramic bodies based on the electrical resistance change was measured in 0.5-2 vol% H₂ and C₂H₂ gas at 350°C. The specific surface area of sintered specimen largely dependent on the sintering temperature and grain shape directly affected the gas sensitive properties of γ -Fe₂O₃ gas sensor. Specimens having larger specific surface area showed better sensitivity, which means the electrical resistance change due to oxidation and reduction process occurs only at the surface of grains microscopically in the γ -Fe₂O₃ ceramics.

Micropores made in Fe₂O₃ powder during dehydration of α -FeOOH can not prompt the gas sensitive properties of sintered γ -Fe₂O₃ because they are sintered or closed in the grains during sintering process and dose not affect the specific surface area of sintered body.

1. 서 론

가연성 가스 감지소자로서는 SnO₂, ZnO, WO₃ 등의 여러가지 산화물에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며^{1~3)}, 최근에 와서는 자성체로서만 각광을 받고 있던 γ -Fe₂O₃ 가 가연성 가스에 대하여 주목할 만한 가스

감응성을 나타낸다는 사실이 밝혀져 이에 대한 연구가 진행되고 있다.^{4,5)} γ -Fe₂O₃ 가스 감지소자는 일반적인 금속산화물 감지 소자에서 가스 감응성이나 선택성을 높이기 위해 사용되는 백금이나 팔라듐 등의 귀금속 촉매를⁶⁾ 사용하지 않아도 감응성이 우수하고 장시간 안정하여 낮은 온도에서 동작하는 등 여러가지 장점을

가지고 있다.^{4,5)}

γ -Fe₂O₃가 감응성을 나타내는 이유는 환원성 분위기에서 γ -Fe₂O₃의 일부가 magnetite (Fe₃O₄)로 환원될 때 소자의 전기저항이 변화하기 때문이다. magnetite는 비교적 높은 전기전도성을 나타내는데 이는 역스피넬 구조에서 octahedral site에 존재하는 Fe²⁺이온과 Fe³⁺이온간에서 전자가 용이하게 교환될 수 있기 때문이라고 설명되고 있다.^{5,7)} 한편 상온에서 전기부도체로 알려진 γ -Fe₂O₃도 동일한 역스피넬 구조이며 격자상수도 거의 비슷하여 magnetite와는 가역적인 산화환원반응을 가지며, 연속적인 고용체를 만든다.^{5, 9)}

Seijama¹⁰⁾ 등에 의하면 γ -Fe₂O₃ 센서는 상술한 바와 같이 산화물의 격자결합농도의 변화가 중요한 인자가 되기 때문에 “bulk 제어형”으로 분류되고 있으며 Mit-

sudo¹¹⁾은 이러한 bulk 제어형의 센서는 고밀도로 소결시킨 소결체를 고온에서 사용하여야 한다고 제안하고 있다. 그 이유로 격자결합의 생성과 이동의 활성화에너지가 적은 물질은 흡수효과 센서에 적합하며, 만일 이들을 저밀도소결체로 사용할 경우에는 흡수보다 흡착이 더 빨리 평형에 도달하기 때문에 이런 유형의 수축형(흡수와 흡착) response는 가스농도 지시치의 drift를 일으킬 염려가 있다고 주장하고 있다.

그러나 같은 bulk 제어형의 TiO₂ 센서가 700°C 이상의 고온에서 작용하고 있음에 반해 γ -Fe₂O₃ 센서는 bulk 제어형이기는 하나 350°C이라는 저온에서(370°C 이상에서는 α -Fe₂O₃로 전이하기 때문에⁹⁾) 사용하여야 함으로 소자는 다공질(저밀도 소결체)이 되어야 하고, 따라서 표면제어형의 SnO₂와 같이 소자를 구성하는 입자의 형상이나 비표면적과 밀접한 관계를 가지리라 생각할 수 있다.

본 연구에서는 이와 같은 bulk 제어형의 γ -Fe₂O₃ 센서가 통용되고 있는 이른과는 달리 소자의 다공성과 연관이 있는 사실을, 소자의 비표면적 및 microstructure가 가스감응성에 어떻게 영향을 미치는가를 검토함으로써 규명하고자 하였다.

먼저 γ -Fe₂O₃ 소결체를 만드는 원료로 FeSO₄·7H₂O와 NaOH로 goethite를 제조하고 Fig. 1에 표시한 바와 같이 탈수, 환원, 소결, 산화등의 과정을 거쳐 입자의 형상과 비표면적을 달리한 γ -Fe₂O₃ 소결체를 제조하고 이들 비표면적 및 소자의 microstructure가 가스 감응성에 미치는 영향을 검토하였다. t.

2. 실험방법

γ -Fe₂O₃ 소결체 제조의 flow chart는 Fig. 1과 같으며 goethite^{13,14)} 제조에 사용한 반응장치를 Fig. 2에 표시하였다.

2-1. 시편제조

출발원료로 FeSO₄·7H₂O(WAKO제)와 NaOH(JUNSEI제)를 사용하여 Fig. 2의 장치에서 소정의 방법¹⁴⁾으로 goethite를 합성하였다. 여기에서 얻어진 goethite 분말을 400°C부터 700°C까지 100°C의 간격으로 각각 1시간씩 공기중에서 가열 탈수하여 hematite를 만들었으며 이때의 탈수온도가 소결체의 비표면적에 미치는 영향을 검토하였다.

Hematite 분말을 튜브부로부터 350°C의 온도에서 40분간 H₂ 기류에서 환원하였으며 냉각시 공기중의 산소와의 반응을 억제하기 위하여 N₂ 가스를 흘려보내면서 노냉시켰다.

이상과 같이 제조한 magnetite의 가압성형시 일어날

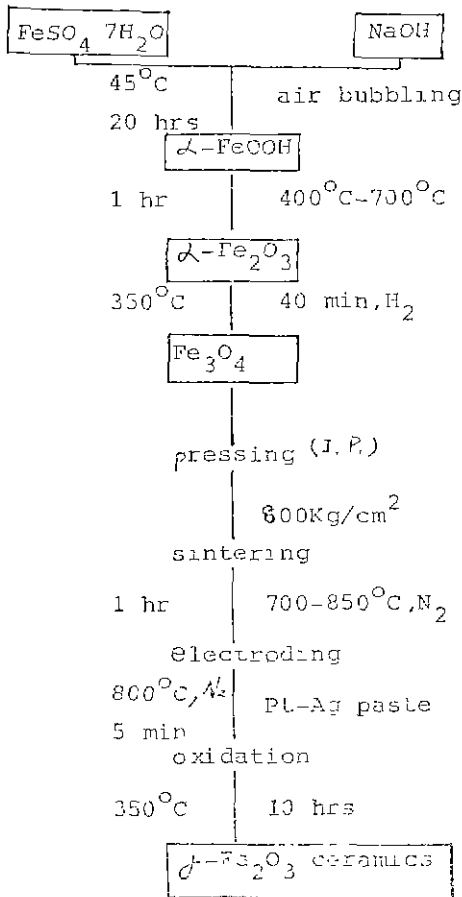


Fig. 1. Flow chart for preparation of γ -Fe₂O₃ sensor

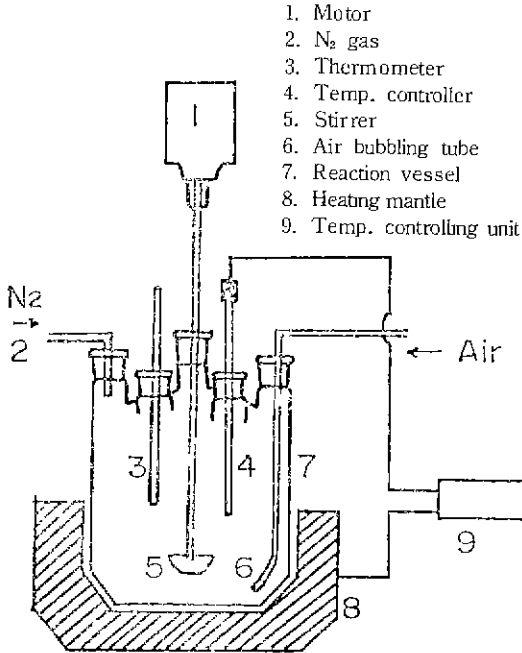


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus for goethite synthesis.

수도 있는 이방성을 깨세하기 위하여¹⁵⁾ 10mm×8mm의 사각 mold로 pre-molding 한 후 800 kg/cm²의 압력으로 정수압성형하였다. 이때 견합제는 사용하지 않았다.

소결은 700°C에서 850°C까지 50°C의 간격으로 자기 1시간씩 행하였는데 이 때의 승온속도는 약 500°C/hr, 냉각속도는 750°C/hr 이었으며 소결중 산화가 일어나는 것을 방지하기 위하여 N₂ 분위기에서 행하였다. 이렇게 만든 판상 소결체의 양단에 Pt·Ag paste를 바른 후 800°C에서 5분간 N₂ 분위기에서 가열처리하여 전극을 부착하였다.

이상과 같이 제조한 magnetite 소결체를 350°C에서 10시간 이상 산화시켜 γ -Fe₂O₃ 가스 감지 소자를 제조하였다. Fe₃O₄ → γ -Fe₂O₃의 산화온도는 100~250°C인 것으로 알려져 있으나, 실제로 공업적으로는 200~300°C로 행해지고 있으며 본 연구에서는 분말이 아니고 소결체 상태를 산화하는 것이므로 NAKATANI의 보고¹⁵⁾에 따라 350°C로 정하였다. 이때 승온속도를 심히 조절하여 magnetite의 급격한 산화를 방지하여야 기계적 강도를 구비한 소자를 제조할 수 있다.

2-2. 물성측정 및 미세구조 관찰

분말 및 소결체의 구조 확인에는 X선 회절분석법을

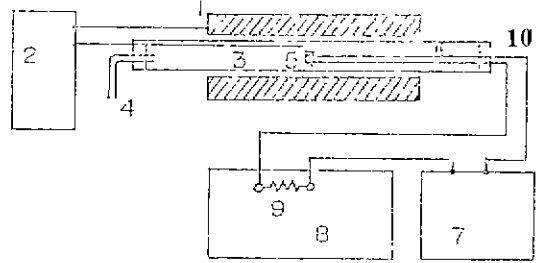


Fig. 3. Apparatus for measuring gas sensitive properties.

사용하였으며, hematite 입자의 형상, 길이 및 탈수공의 구조등은 투과전자현미경으로, γ -Fe₂O₃ 소결체의 미세구조는 주사전자현미경으로 관찰하였다.

Hematite 및 소결체의 비표면적은 BET방법으로 N₂ 가스를 흡착시켜 측정하였다.

또 열시차 분석으로 goethite의 탈수온도, magnetite의 산화온도 및 γ -Fe₂O₃의 삼전이온도를 측정하였다. 소결체의 기공률 측정은 ASTM-C 373에 의하여 측정하였다.

2-3. 가스 감응성 및 응답특성

가스 감응성을 측정하기 위하여 절슬한 바와 같이 Pt·Ag paste를 처리한 곳에 ϕ = 0.15mm인 백금선을 감아서 전극으로 사용하였다.

가스 감응성 및 응답특성은 Fig. 3과 같은 튜우부보에서 소자의 온도를 350°C로 유지하면서 측정하였다. 시편의 전기저항은 Hewlett-packard사의 LCR meter를 사용하여 교류 1KHz에서 인가전압 5V로 측정하였으며, 응답특성은 직류로 인가전압 10V로 Fig. 3과 같은 회로를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분말특성

본 실험에서 제조한 goethite 분말을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 길이 0.6 μ m, 속비 10 정도의 균일한 침상분말임을 확인할 수 있었다.

각 온도에서 탈수한 hematite 분말의 비표면적 측정 결과를 Fig. 4에 표시하였다. 400°C에서 탈수한 분말은 비표면적이 41.5m²/g의 매우 큰 값을 갖는데 만

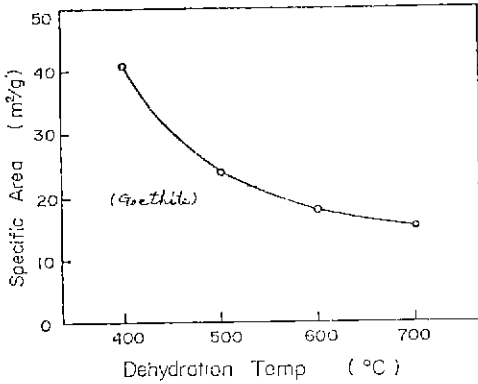


Fig. 4. Specific area of hematite powder.

해 탈수온도가 높아질수록 크게 감소하여 700 °C 에서 탈수한 분말은 14.9m²/g로 나타났다. 비교치로 goethite의 비표면적 값을 Fig. 4에 수평 선으로 나타내었는데 400°C에서 탈수한 분말이 goethite의 값의 거의 2배로 증가하였음을 알 수 있다. 이러한 사실은 hematite 입자의 크기가 400°C에서 크게 변화하지 않을 것이라고 가정한다면 입자내에 새로운 형태의

표면이 생겨났음을 의미한다. Fig. 5에 각 온도에서 탈수한 hematite 분말의 투과전자현미경 사진을 수록하였다. 이들 사진에서 입자의 크기나 형상은 크게 변화하지 않았으나 입자내부에 미세한 기공이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 미세기공은 goethite의 탈수반응 중에 수분이 빠져나오면서 형성되는 탈수공으로 설명되고 있으며¹⁶⁾ magnetite를 거쳐 γ -Fe₂O₃로 전이할 때까지 그대로 입자내부에 남아 γ -Fe₂O₃의 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.^{16) 17)} 400 °C에서 탈수한 경우의 탈수공은 입자내에 거의 균일하게 분포되고 있으나 500 °C 이상으로 탈수온도가 높아질수록 탈수공이 입자의 중심으로 고립되고 서로 합쳐져 그 크기가 커짐을 알 수 있는데^{7) 18)} 이러한 탈수공의 거동으로 hematite 분말의 탈수온도에 따른 비표면적 변화를 설명할 수 있다. 즉 400°C에서 탈수한 경우 탈수공의 상당량이 개기공으로 존재하여 분말의 비표면적값에 크게 기여하지만 500°C 이상으로 탈수온도가 높아지면 이미 대부분의 탈수공이 입자내부에 고립되어 비표면적에 큰 영향을 미치지 못하기 때문에 Fig. 4에서와 같이 400°C와 500°C 사이의 큰 비표면적 감소를 보이고 있다.

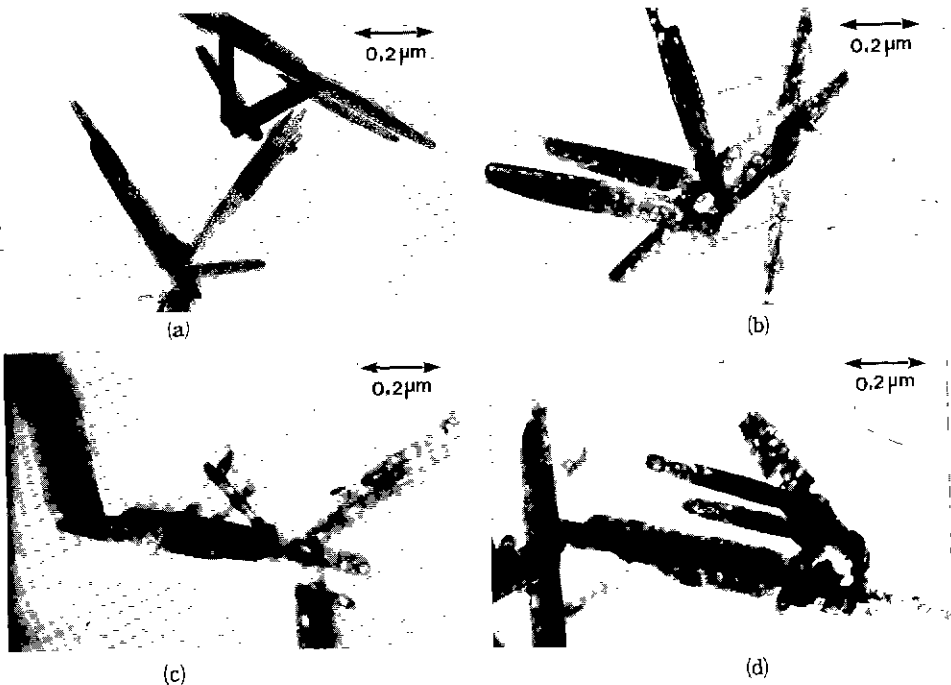


Fig. 5. Transmission electron micrographs of hematite dehydrated at a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C for 1hr.

3 - 2. 소결특성

산화처리한 소결시편을 X선 회절분석으로 확인한 결과 γ -Fe₂O₃ 임이 확인되었다.

400 °C에서 탈수한 분말로 만든 γ -Fe₂O₃ 소결체의

소결 온도에 따른 겉보기 기공율을 Fig. 6에 표시하였다. 소결온도가 증가함에 따라 기공율이 감소하는 경향을 나타내고 있는데 700 ~ 750 °C 간의 기공율의 감소가 750 ~ 800 °C 간의 감소보다 큰 것은 미세구조에

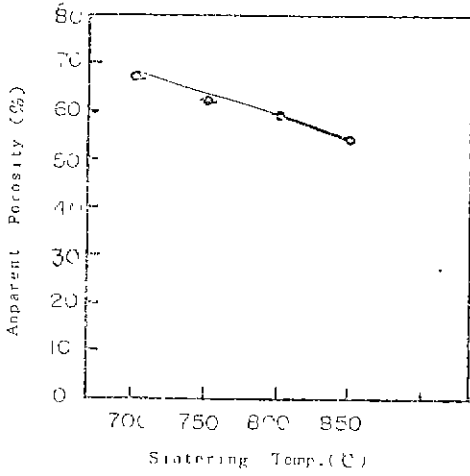


Fig. 6. Apparent porosity of sintered specimens (for 1 hr) made out of powder dehydrated at 400 °C.

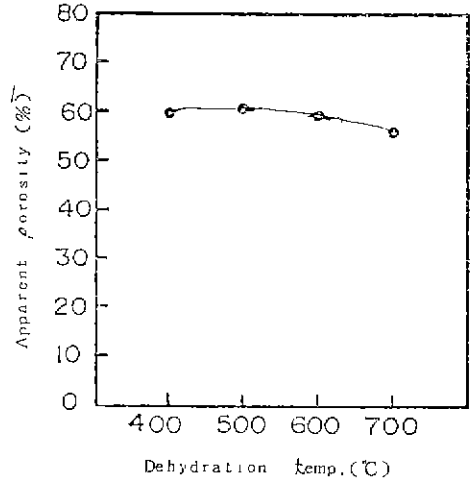


Fig. 7. Apparent porosity (sintered at 800 °C 1 hr).

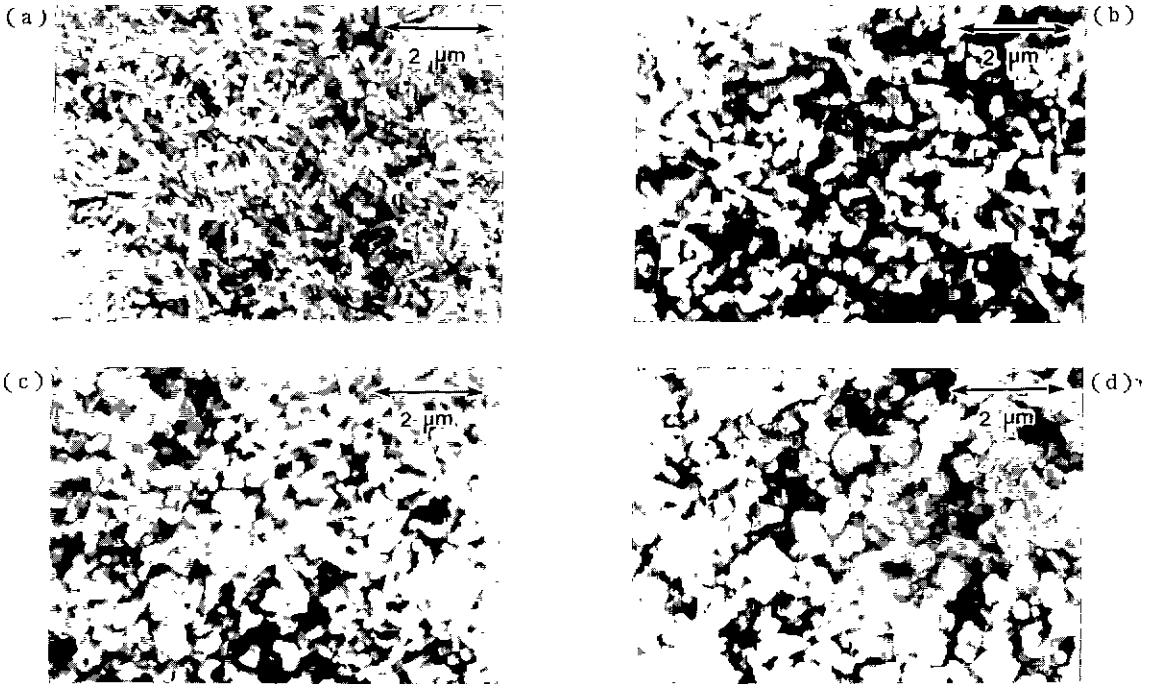


Fig. 8. Microstructure of specimens sintered at a) 700 °C, b) 750 °C, c) 800 °C, d) 850 °C for 1 hr. made out of powder dehydrated at 400 °C.

서도 볼 수 있듯이 700~750°C 사이에서 소결체의 입자형상이 변하는 것으로 설명할 수도 있을 것이다.

Fig. 7은 탈수온도에 따른 소결시편의 겉보기 변화이다. 탈수온도가 600°C 이하의 경우는 거의 비슷하지만 700°C의 경우는 약간 감소하였다. 이러한 사실은 TEM사건에서도 볼 수 있듯이 700°C의 탈수온도에서는 어느정도 입자간에 소결이 일어남에 따라 입자가 응집되어 성형시의 packing density에 영향을 미친 것으로 추측된다.

400°C에서 탈수한 분말을 각 온도에서 소결한 시편의 미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. 700°C에서 소결한 시편은 거의 침상을 유지하고 있으나 소결온도가 높아짐에 따라 촉비가 크게 감소하여 800°C 이상의 온도에서 소결한 시편에서는 거의 침상을 찾아볼수가 없으며 입성장도 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 700°C에서 750°C사이의 온도에서는 침상이 붕괴됨에 따라 상대적으로 빠른 소결이 일어날 것으로 예측되며 이러한 사실로써 기공률이 700°C에서 750°C 사이에서 많이 감소하는 현상을 설명할 수 있다. 가스감응성을 측정할 때 전극을 부착하는 온도가 800°C이므로 이 온도이하에서 소결한 시편이 전극부착 후 미세구조가 변하지 않았을까 하고 전자현미경으로 확인하였으나 별반 차이를 찾아볼 수 없었다. 또한 미세구조상으로 볼 때 소결이 입자간의 접합에 그치고 있으므로 시편내에 입계면에 의해 고립되는 기공은 극히 적을 것으로 생각되며 결과적으로 가스감지 소자로서 적합한 구조를 가지고 있다고 할 수 있다. 따라서 소결체의 비

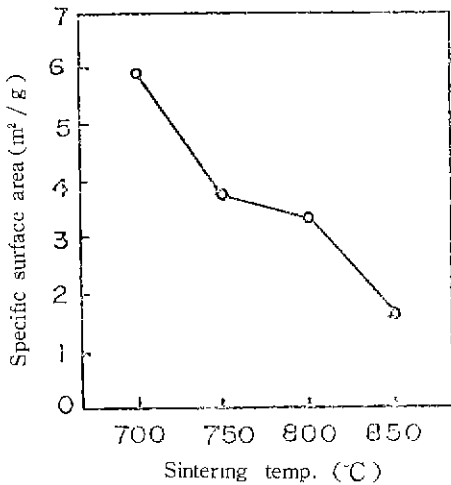


Fig. 9. Specific surface area of sintered specimens made out of powder dehydrated at 400°C.

표면적이 입자의 형상이나 크기에 의해 좌우될 것임을 예측할 수 있다.

Fig. 9에 400°C에서 탈수한 분말의 소결 온도에 따른 비표면적의 변화를 나타내었다. 소결온도가 증가함에 따라 비표면적이 크게 감소하고 있는데 이는 소결체의 입자형상의 변화 및 입성장으로 설명할 수 있다. 700°C와 750°C 사이에서 비표면적이 크게 감소하는 현상은 침상의 붕괴가 주된 요인으로 작용한 것이며 750°C 이상에서는 입성장 및 소결에 의하여 감소하게 된다. 특히 800°C와 850°C사이에서의 비표면적의 큰 감소는 입성장에 의한 입계면형성 때문이라고 설명된다.

3-3. 가스 감응성 및 응답특성

각 온도에서 소결한 시편의 수소 및 아세틸렌가스에 대한 전기저항의 변화를 Fig. 10에 표시하였다. 저항 변화를 시편의 공기중에서의 저항(R_A)에 대한 가스중에서의 저항(R_G)의 비로서 표시하였는데 시편저항의 변화가 가스농도에 대하여 대수변환시 직선으로 나타나며 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$R \propto C^{-n}$$

여기서 R 은 시편의 전기저항, C 는 가스의 농도로 이 두 값을 모두 대수로 취한다면 기공기의 값이 n 이며 이는 농도변화에 따른 전기저항의 변화양상을 나타내는 척도가 된다.

한편 소결온도가 낮을수록, 즉 소자의 비표면적이 클수록 저항치의 n 값이 크게 나타났으며 본 실험에서 저

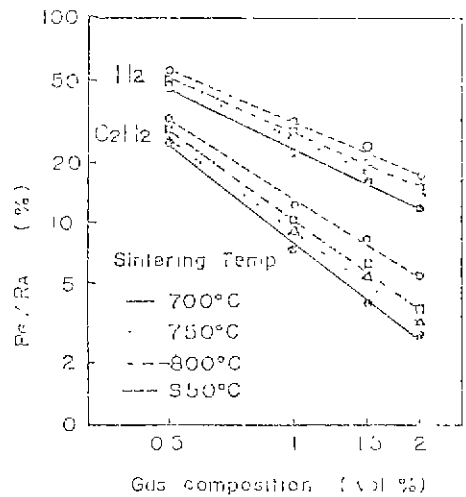


Fig. 10. Sintering temp. dependence of gas sensitivity (measured at 350°C, dehydration temperature; 400°C)

용한 가스의 농도범위에서는 소성온도가 높아짐에 따라 수소에 대하여서는 0.5~0.4, 아세틸렌의 경우는 0.8~0.7임을 알 수 있다.

Fig. 11은 탈수온도에 따른 소결체의 가스감응성에 대한 영향을 표시하고 있다. 탈수온도의 영향은 비교적 작게 나타나고 있는데 이는 저온에서 탈수한 분말의 비표면적이 크더라도 이보다 높은 온도에서 소결하게 됨으로 입성장이 일어나기 때문이라고 생각된다.

Fig. 12는 소자의 수소가스에 대한 응답특성을 나타내었다. 정상상태에 도달할 때까지의 저항치 변화를 기준으로 하여 저항변화를 나타내었는데 80% 저항변화를 기준으로 할 때 반응은 20초이내로 신속히 일어나는데 반해 회복은 60초 이상 소요되며 또한 소결온도가 낮을수록 회복속도가 빨라짐을 알 수 있다.

Mitsudo¹¹⁾에 의하면 전자전도성 산화물반도체가 AET작용을 할 때 흡수보다 흡착이 더 빨리 평형에 도달하기 때문에 전도도의 시간변화가 2 단계로 일어나며 예로서 γ -Fe₂O₃ 소결체 AET의 response 특성을 들고 있으며 AET작용이 일어나지 않도록 고밀도로 소결하여 고온에서 사용할 것을 제안하고 있다.¹¹⁾ 그러나 상술한 바와 같이 본 실험에서는 소결온도가 낮을수록, 즉 소결체와 비표면적이 클수록 응답특성이 양호함을 보여줌으로서 γ -Fe₂O₃의 가스감응성이 비표면적에 직접적인 연관을 가지고 있음을 나타내고 있다. 이상과 같은 고찰에서 γ -Fe₂O₃의 가스 감응성이 입

자의 표면에서 일어나를 추론할 수 있다. 즉 가연성 가스에 의해 γ -Fe₂O₃ 입자의 표면에서 환원이 일어나 Fe²⁺가 생성되지만 소자의 동작온도인 350°C에서는 산소나 철이온이 직접 확산하는 것이 어렵다고 할 때 입자의 내부는 환원되지 않고 그대로 γ -Fe₂O₃의 구조를 유지하게 되며 따라서 Fe²⁺이온과 Fe³⁺이온간의 전자교환이 표면부위에서만 일어나게 되리라고 추측할 수 있다.

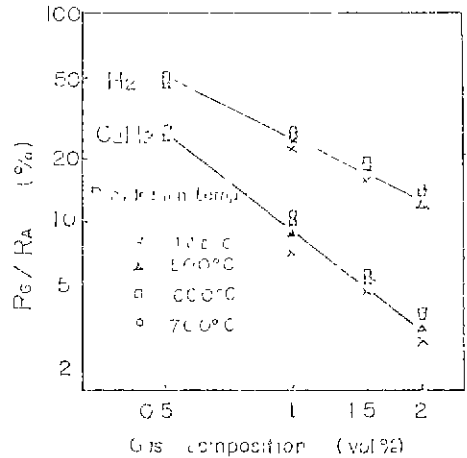


Fig. 11. Dehydration temp. dependence of gas sensitivity (measured at 350°C, sintered at 700°C).

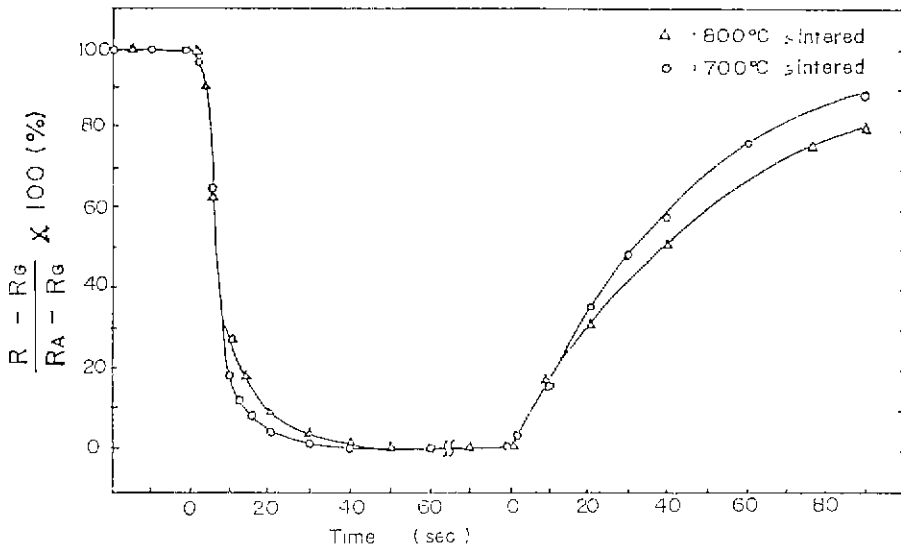


Fig. 12. Response characteristics of γ -Fe₂O₃ sensor in 0.5 vol% H₂ gas at 350°C (made out of powder dehydrated at 400°C).

4. 결 론

γ -Fe₂O₃ 가스감지소자의 감응성이 소자의 소결 정도, 즉 소결체의 다공성, 혹은 비표면적에 직접적인 영향을 받는 것이 밝혀졌다. 이러한 현상은 γ -Fe₂O₃가 일부 환원될 때 생겨나는 Fe²⁺ 이온이 입자의 표면층에만 존재하게 되어 전기전도도가 표면을 통해 일어나는 것으로 추정할 수 있다. 본 연구에서 나타난 microstructure와 가스감응성과의 관계를 연관시켜 생각해 보면 γ -Fe₂O₃가 다른 bulk 제어형의 산화물과는 달리, bulk 제어형이면서도 소자를 구성하는 입자의 표면적이 가스감응성에 영향을 미친다는 것을 증명할 수 있다.

또 앞으로 연구되어야 할 과제로서, bulk 제어형이면서도 소자의 저항값이 일정한 값으로 안정화되기 때문에(본 연구에서는 350°C에서) 이를 좀 더 다른 측면에서 검토되어야 하리라고 생각된다.

또한 실제 문체에 있어서는 소결체의 입자형상이 소자의 비표면적에 크게 영향을 미침을 감안할 때 γ -Fe₂O₃의 침상모양이 붕괴되지 않도록 소결함의 조절이 바람직하다.

5. 참고문헌

1. M. Nitta, S. Kanefusa, M. Haradome: "Propane Gas Detector Using SnO₂ Doped with Nb, V, Ti or Mo", *Solid State Sci.*, **125** (10), 1967-9 (1978).
2. P. J. Shaver: "Activated Tungsten Oxide Gas Detectors", *Appl. Phys. Lett.*, **11** (8), 255-7 (1967).
3. T. Seiyama A. Kato. K. Fujishi, M. Nagatani: "Study on a Detector for Gaseous Components using Semiconductive Thin Films", *Anal. Chem.*, **34** (11), 1502-3 (1962).
4. Y. Nakatani, M. Matsuoka, Y. Iida: " γ -Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensors", *IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Tech.*, CHMT- **5** (4), 522-7 (1982).
5. Y. Nakatani, M. Matsuoka, "Some Electrical Properties of γ -Fe₂O₃ Ceramics", *Japn. J. Appl. Phys.*, **22** (2), 233-9 (1983).

6. Y. Matsuura, N. Murakami, K. Itohura: "The Influence of Additives on the Stabilization of SnO₂ Gas Sensor's sensitivity", *Proceedings on the International Meeting on Chemical Sensor*, pp. 24-8. Edited by T. Sciyama, K. Fueki, J. Shuokawa and S. Suzuki, Kodansha Ltd. Japan, 1983.
7. D. S. Tannhause, "Conductivity in Iron Oxides", *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 25-34 (1962).
8. Y. Nakatani, U. S. Patent, 4,241,019 (1980).
9. H. Imaoka, "고용체의 시효" 분체 및 분말야금 **13** (1), p. 28-36 (1966), JAPAN.
10. T. Seiyama, J. Shiokawa, S. Suzuki, K. Hueki: 화학센서 강답사 pp. 62, 싸이엔티픽 (1983).
11. H. Mitsudo: "Ceramics for Gas and Humidity Sensors, (Part I)-Ceramic Jpn.", **15** (5), 339-45(1980).
12. T. Y. Tien et. al., "TiO₂ as an Air-to-Fuel Ratio Sensor for Automobile Exhausts", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **54**, 280-5 (1975).
13. M. Kiyama, "Conditions in the formation of Fe₃O₄ by the Air Oxydation of Fe(OH)₂Suspensions", *Bull. Chem. Soc. Jpan.*, **47** (7), 1646-1650 (1974).
14. 조 성길, M. S. Thesis, S. N. U. (1985).
15. T. Yamaguchi, H. Kosha "Sintering of Acicular Fe₂O₃ Powder", *Commnications of Amer. Soc.*, C-84-85 (1981).
16. N. Naono, "Micropore formation due to Thermal Decomposition of Acicular Microcrystals of γ -FeOH", *J. Collid and Interface Sci.*, **73** (2), 9406-8 (1980).
17. A. R. Corradi., "Influence of Reduction Temperature on Coercivities, Coercivity Factors and Rheological Propeties of γ -Fe₂O₃ and Silica Doped γ -Fe₂O₃", *IEEE Trans. on Mag.*, **15** (3), 1068-1972 (1979).
18. G. W. van Oosterhovt, "Morphology of Synthetic Submicroscopic Crystals of α - and γ -FeOOH and of γ -Fe₂O₃ Prepared from FeOOH", *Acta Cryst.*, **13**, 932-935 (1969).