

**$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>센서의 위험성 가스 감지 특성에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 미치는 영향**  
Effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on Dangerous Gas Sensing Characteristics of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sensor.

임 병 오\* 박 영 구\*\*  
Byung O Rim, Young Goo Park

ABSTRACT

The  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compounds were oxidized in the furnace after gas detecting sensor made molding as the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, by ferrous sulfate and sodium hydroxide.

Their sensitivities on carbon monoxide, ethyl alcohol and L. P. G. were measured at various temperatures, respectively.

And then their electrical resistivities, thermal properties (D.T.A. & T.G.A.), were examined about their having an effect on the gas-sensing in company with the effect of pure  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the detecting sensor  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which reacts with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in the hydrothermal condition, and the electrical conductive mechanism was reflected simultaneously.

It was observed that the electrical conductivities and response ratios showed highest value at the endothermic temperature part, 300~350°C of D.T.A.-curve.

Consequently, the response ratios and response times of the hydrothermal detecting sensor were higher than that of pure detecting sensor, the specific surface areas were the highest at the endothermic range of D.T.A.-curve.

These response ratios of detecting sensor for K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> process at hydrothermal condition on carbon monoxide appeared higher than that on ethyl alcohol and in case of L.P.G. last.

1. 서 론

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 지금까지 자성체로서 자기 기록 재

료로만 알려져 왔으나 최근에 와서는 가연성 가스에 대한 감지 재료로 주목을 받고 있으며, 특히 환원성 가스에 대해서 우수한 감응성을 나타내므로 현재 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1,3)</sup>

일반적으로 금속산화물 가스감지소자는 감응성과

\*正會員 : 홍익대학교

\*\*正會員 : 홍익대학교 대학원

가스 선택성 등을 높이기 위하여 백금과 같은 귀금속을 첨가하여<sup>4)</sup> 사용하고 있으나 값이 너무 비싸므로 귀금속의 대체품으로 값이 싸고 가스에 대한 감도가 우수한 세라믹 재료에 관심을 갖게 되었다.

가스 감지 소자는 몇 가지의 조건이 갖추어져야 한다. 즉 빠른 응답시간과 높은 신뢰성 및 안정성 그리고 감응성, 재현성, 선택성 및 경제성을 갖춘 소자만이 가장 이상적인 가스센서 소자로 볼 수가 있다.

이중  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 앞에 서술한 조건을 어느 정도 충족하고 있으나 시간경과에 따른 재현성과 응답성, 가스선택성 등의 성질을 개선할 목적으로 각종 첨가제를 가하여 좀더 성능이 우수한 센서 개발에 역점을 두고 있다.

본 연구에서는  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NaOH}$ 를 출발물질로 하여  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 합성한 후 이 시료로 가스 감지 소자를 성형하여 전기로에서 산화시켜  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 얻었다. 위 소자와 또 이것을  $\text{K}_2\text{CO}_3$  용액으로 가압 수열반응시킨 소자와의 전기저항, 열화학적 성질(D.T.A., T.G.A.) 및 비표면적을 비교하였으며, 또한 일산화탄소, 에틸알콜, L.P.G에 대한 센서 응답 특성에 미치는  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 영향을 조사하고 그 응답기구를 고찰하였다.

## 2. 이론적 고찰

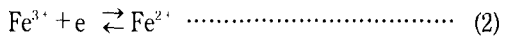
### 2.1 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정구조와 전이

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 천연에서도 산출되지만 합성할 때에는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 를 저온에서 산화시켜 만들거나  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ 를 가열탈수하여 제조한다.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 환원성 분위기에서 열처리하면  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 비교적 쉽게 환원된다. 이  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 금속 산화물 중에서 비저항값이 낮은 편에 속하여 상온에서 비저항값은  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 보고 되고 있으며<sup>5)</sup> 다음과 같은 이온분포를 하고 있다.



산소 사면체의 중심(A위치)에  $\text{Fe}^{3+}$ 가 자리를 잡고 산소 팔면체 중심(B위치)에  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 분포하고 있다. 산소 팔면체 중심(B위치)에  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 의 사이에는



와 같이 전자 교환이 일어나고 있어  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 높은

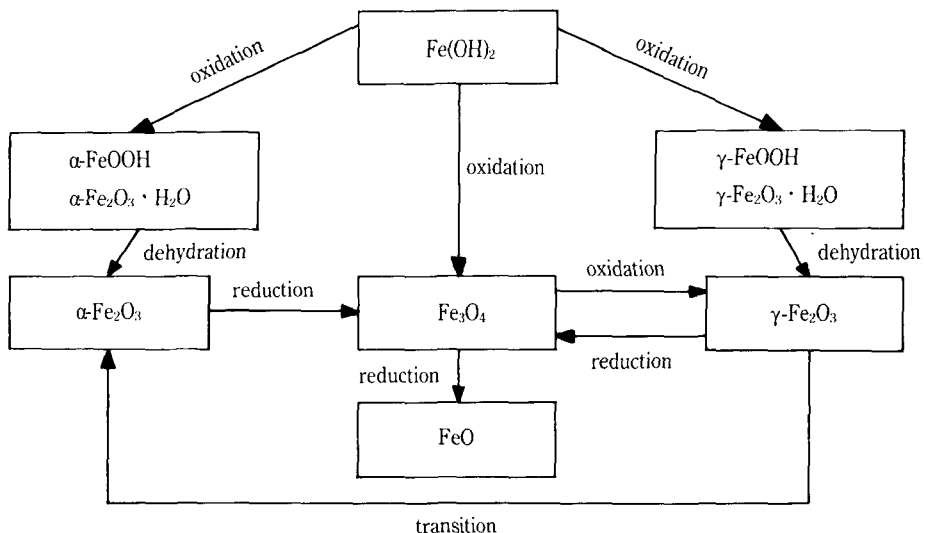
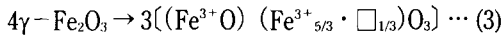


Fig.1 Oxidation, reduction, dehydration and transition process of iron oxides

전도도를 갖게 하는 원인으로 된다.<sup>6)</sup> 일반적으로  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 은 다음과 같은 이온분포를 갖고 있는 것으로 알려져 있다.



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 결정구조 뿐만 아니라 여러 가지 물성도 유사하여 이것들 사이에는 연속고용체로 형성하게 된다.<sup>7)</sup>

산화철은 일반적으로 산화제일철( $\text{FeO}$ ), 사삼산화철( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 및 산화제이철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )이 있다. 이중  $\text{FeO}$ 는 NaCl형의 구조를 가지며 철이 부족한 부정형 화합물이다. 더우기  $570^\circ\text{C}$  이상에서는 불안정하여  $\alpha\text{-Fe}$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 분해한다. 따라서 화학적으로 안정하고 전자재료로서 중요한 것은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이다.

Spinel형 결정 구조를 가지고 있는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 역 spinel형인  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 전기적 성질이 다르며  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  중에서도  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (corundum형)와  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (spinel형)도 역시 서로 전기적 성질이 다르다.

이와 같이 산화철의 결정구조가 다르면 Fe와 원자가 및 Fe의 분포가 변화하므로 물성도 현저하게 변화하는 것으로 판단된다. 특히 산화환원에 의하여 Fe의 원자가를 변화( $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ )시키면 전기 저항값이 많이 변화하는 것도 바꾸어 말하면 산화 환원

현상을 전기저항값의 변화로서 나타내게 하여 가스센서로서 활용할 수 있게 한 것이다.<sup>8-10)</sup>

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 은 고온으로 유지시키면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이한다. 이 전이온도는 원료 분말의 입자 형성, 시료 작성과정 혹은 시료 형태 등에 의해 다르나 보통  $370^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$  범위에서 전이가 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>11-13)</sup> 또 전이온도는 첨가물에 따라서도 영향을 받는다고 보고 되고 있다.<sup>14-15)</sup> Fig.1는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  및 Fe산화물과의 사이에 탈수, 산화, 환원, 전이과정 등을 나타낸 것이다.

### 3. 실험

#### 3.1 시료의 합성

본 연구에 사용한 시약은 Ferrous sulfate(Junsei chemicals co), Sodium hydroxide(Junsei chemicals co), Potassium carbonate(Junsei chemicals co)을 사용하였으며 이들 시약의 순도는 99% 이상의 특급시약이다.

본 연구에서 사용한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  시료들은 다음과 같은 방법에 의해서 합성하였다.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.2 몰 용액과 NaOH 0.5몰 용액을 제조하여 부피비로 5 : 3이 되게 혼합하여(전체 1.6ℓ) 4구 flask에 넣은 후, Fig.2과 같은 장치를 사용하여  $40^\circ\text{C}$ 로 항온이

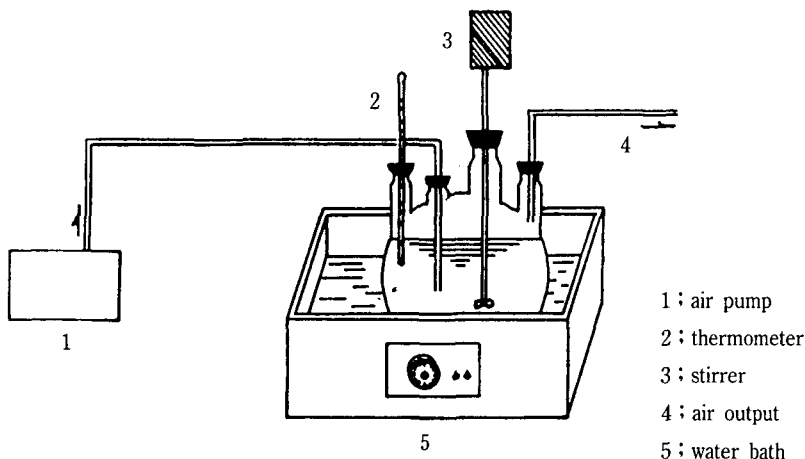


Fig.2 Schematic view for synthesis of Geothite. ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )

되게 하고 pH를 5.0~6.0으로 유지시키고, 위 반응물의 산화를 위하여 airpump(동양제작소 VP-30F)로 air bubbling을 실시하면서 합성하였다.

3시간 동안 반응시켰을 때 종자결정인  $\alpha$ -FeO(OH)의 침전물이 생성되기 시작하였으며, 이때 추가로 Fe조작(12g)과 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.2몰 용액 1ℓ를 첨가하여 20시간 동안 air bubbling을 계속 실시하여, 다량의  $\alpha$ -FeO(OH) 침전물을 얻었다. 흡인여과기를 사용하여 이 침전물을 여과하면서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 제거하기 위하여 증류수로 충분히 세척하였다. 세척된  $\alpha$ -FeO(OH)를 백금 보트에 넣어 전기로에서 600°C로 3시간 동안 가열 탈수하여 적색의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 얻었다. 이것을 마노막자 사발(agate mortar)에서 분쇄한 후, 시편 제조용 출발물질인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>을 얻기 위하여 백금보트에 넣어 Fig.3와 같이 조립한 전기로에서 350°C로 40분 동안 수소를 20ℓ/min 정도로 통해 주면서 환원시켜 시료인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>을 얻었다.

이때 사용한 전기로는 siliconit 관상전기( Siliconit konet kokyo Co, Japan)이다.

이 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 다시 마노막자 사발에서 325mesh 정도로 미분쇄한 후 시편제조용으로 사용하였다.

### 3.2 시편제조

일산화탄소, 에틸알콜 및 L.P.G에 대한 응답특성

을 조사하기 위한 시편은 합성한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 증류수를 약간 넣고  $\phi$ 0.1mm되는 백금선을 1mm 간격으로 소결체 내부에 매몰한 후 20kg중/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하여 시편의 크기가 높이 4mm, 지름 3mm되는 원추형이 되게 하였다.

이렇게 성형한 것을 백금 보트에 넣고 전기로에서 비산화성 상태를 유지하기 위하여 질소가스를 통해 주면서 700°C로 1시간 동안 소결시켜 냉각시킨 후 350°C로 공기 중에서 10시간 동안 산화시켜  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 만들어 가스센서 시편으로 사용하였다. 한편 이 시편의 일부를 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 각각 0.1, 0.5, 1.0몰 용액과

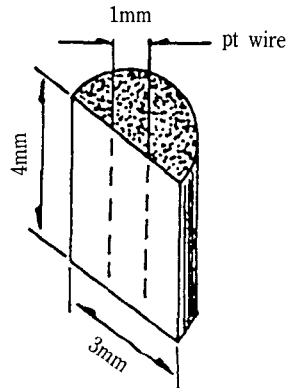


Fig.4 Schematic diagram of the structure of a specimen

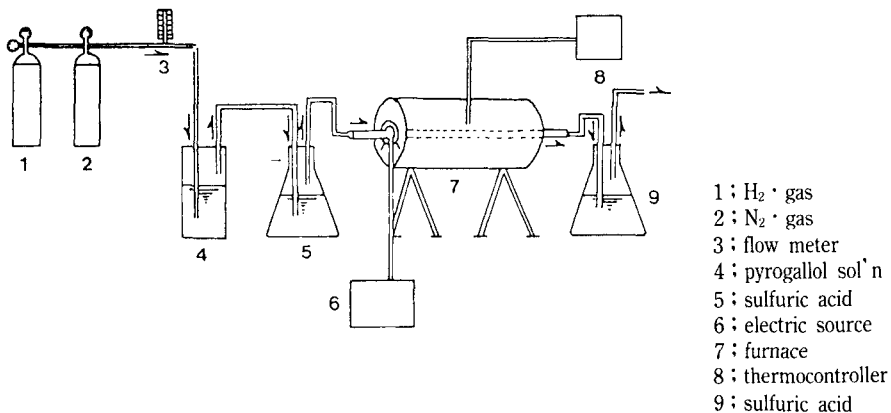


Fig.3 Reaction apparatus for oxidation, reduction and sintering of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

유리관에 넣어 autoclave Parr instrument Co. model number 4022)내에서 300°C, 1000psi으로 1시간 동안 반응시켰다.

이 가압 수열 반응이 끝난 소자를 전기로에서 350°C로 1시간 동안 공기중에서 열처리한 후 가스센서 시편으로 사용하였으며, 소결된 시편은 Fig.4와 같이 백금선이 거의 나오도록 연마지(#1000)로 표면을 연마하였다. 이것을 건조기에 넣어두고 전기저항 및 가스응답특성 측정에 꺼내서 사용하였다.

### 3.3 실험장치 및 방법

#### 3.3.1 X-ray 회절 분석

합성한 시료 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>을 분말상태로 백금 보트에 넣어 전기로에서 350°C로 1시간 동안 산화시켜 얻은 시료가 목적하는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 spinel 결정구조를 이루고 있는지의 여부와 0.5mole, 1.0mole의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 처리한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 알아보기 위하여 Co<sub>k</sub> 조건하에서 X-선 회절분석(Rigaku Denki Co. model IIIA)을 실시하였다.

#### 3.3.2 T.G.A 및 D.T.A 측정

합성한 시료의 열화학적 성질을 조사하기 위하여 thermogravimetric analysis 및 differential thermal analysis(Rigaku ME 810EW)분석을 실시하였다. 이때 분석조건은 T.G.A. range 100mg, D.T.A. range 100(±μV), 승온 속도 10°C/min, presetted temperature 800°C로 하여 대기중에서 실시하였다.

#### 3.3.3 전기 저항 및 가스 응답 특성

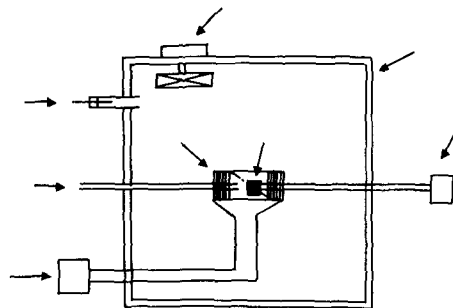
온도변화에 따른 시편소자의 전기 저항을 측정하기 위하여 Fig.5와 같은 장치를 사용하였으며 이때 온도는 100~600°C까지 변화시켰다. 측정상자는 5 mm 두께의 투명한 아크릴판으로 만들어 외부와 완전히 차단되도록 하였으며 그 크기는 30x30x30(cm<sup>3</sup>)이었다.

또한, 가스에 대한 응답특성 측정은 전기저항 측정기와 같은 장치를 사용하였으며 가스 종류는 일산화탄소(한국비료(주) 99%), 에틸알콜(시약용 99%), L.P.G(시판용)를 사용하였다.

특히 가스가 누출되지 않도록 측정 상자를 밀폐시키고 상자에 부착된 회전날개로 가스가 균일하게 퍼지도록 하였으며 측정가스를 주사기로 일정한 농도가 되도록 상자에 주입하였다.

본 연구에서의 가스응답특성은 공기 중에서 측정한 전기 저항값(R<sub>air</sub>)과 측정가스인 일산화탄소, 에틸알콜 및 L.P.G를 주입한 후에 나타나는 각각의 전기 저항값(R<sub>gas</sub>)으로 부터 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$(R_{air} - R_{gas}) / R_{air} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$



1; fan 2; gas inlet 3; thermocouple  
4; AC transformer 5; measuring chamber  
6; electrometer 7; heater 8; sensor

Fig.5 Schematic diagram of the experimental system for gas sensing

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 X-ray 회절분석 결과

순수한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 최대 피크가 회절각이 41.808°일 때 나타났으며, 이때 면간거리는 2.507Å이었으며 이는 면간거리 2.514Å과 거의 일치하였다.

따라서 합성한 시료는 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조를 갖고 있음을 확인하였다. 또한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 0.5mole, 1.0 mole K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액으로 처리한 것의 X-선 회절도는 순수한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조 속에 K<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 KFeO<sub>2</sub> 및 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>의 구조도 포함하고 있었으며, 이 생성 물질의 양은 처리한 K<sub>2</sub>CO의 농도에 따라 비례함을 알 수 있었다.

4.2  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 열화학적 성질

Fig.7에서 나타난 바와 같이  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는  $150^\circ\text{C}$ 에서 부터 발열반응을 시작하여  $500^\circ\text{C}$ 까지 진행되고 있으며  $550^\circ\text{C}$ 부터 흡열반응이 나타나고 있는데  $150\sim 500^\circ\text{C}$ 사이에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 산화되어  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 되면서 내부에너지가 변화하는 것으로 생각되며,  $550^\circ\text{C}$  부터는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 온도상승으로 인하여 전이 이루어져  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이되는 것으로 생각된다. 따라서  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 되는 전이온도는  $550^\circ\text{C}$ 인 것으로 생각된다.

또한 Fig.8에 나타난 바와 같이  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 열적으로는 안정한 상태인 것처럼 보이나 저온에서 약간의 발열이 나타나는 것은  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 시료가  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 되는 과정으로 추정된다. 또  $250^\circ\text{C}$ 부터는 흡열반응이

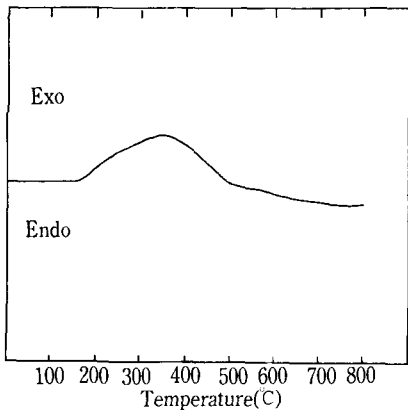


Fig.7 D.T.A. curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

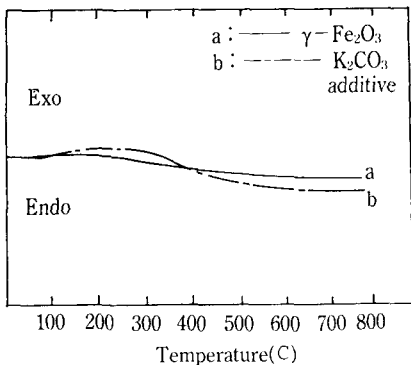


Fig.8 D.T.A. curves of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and additive  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0.5mole.

진행되고 있는데 이것은 온도상승에 따라  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 비슷한 고용체가 형성되는 온도로 생각된다.

또한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 0.5mole  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 용액으로 처리한 시료는 순수한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다  $50\sim 80^\circ\text{C}$  정도가 높은 온도에서 흡열반응이 일어나고 있는데 이는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 와 같은 고용체가 형성되어지는 온도가  $50\sim 80^\circ\text{C}$  정도로 상승하는 것으로 생각되며, 따라서  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이하는 전이온도에는  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 가 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4.3  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 전기 저항과 환원성 가스에 대한 응답 특성

Fig.9에서 공기 분위기와 환원성가스인 일산화탄소, 에틸알콜 및 L.P.G. 분위기에서 온도변화에 따른 순수한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 저항 변화를 비교해 보면 저온에서 공기 분위기때의 저항값이 대체적으로 환원성 가스인 때보다 높으며, 상온에서  $150^\circ\text{C}$ 까지는 거의 저항값의 차이가 근소하지만  $200^\circ\text{C}$ 부터는 점점 크게 벌어지다가  $300\sim 350^\circ\text{C}$ 에서 최대로 되며 다시  $400^\circ\text{C}$ 에서 저항값의 차가 줄어들기 시작한다. Fig.8의 D.T.A곡선과 Fig.9을 비교하여 보면 Fig.8의  $150^\circ\text{C}$ 이하 평형상태에 해당하는 온도에서는 Fig.11에서 공기분위기와 환원성 가스 분위기의 저항값 차이가 근소하지만 최고 발열 peak를 나타내는  $300\sim 400$

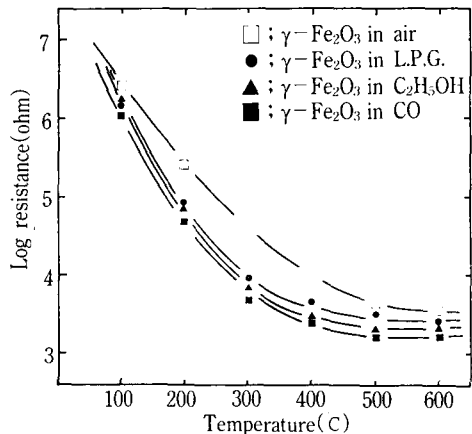


Fig.9 Electrical resistance in air and gas as a function of temperature for  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

°C사이에서 저항값의 차이도 최고치를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 D.T.A곡선의 최고 발열온도와 최고의 저항값 차이를 나타내는 온도가 일치함을 알 수 있다. 즉 이들 측정 가스에 대한 응답 적정온도가 350°C라고 생각된다.

4.4 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 처리한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기저항과 환원성 가스에 대한 응답 특성

공기, 일산화탄소, 에틸알콜, L.P.G 분위기에서 온도변화에 따른 0.1mole, 0.5mole, 1.0mole의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 가압 수열 반응시킨 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전기저항값을 식(4)를 이용하여 계산한 온도변화에 따른 응답율을 Fig.16, Fig.17, Fig.18에 나타내었다. Fig. 10, Fig.11, Fig.12에 나타낸 바와 같이 각 농도의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액으로 처리한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>소자의 최대 응답 온도는 Fig.9에 나타낸 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액으로 처리한 시료의 D.T.A곡선에서 흡열반응이 일어난 온도와 거의 일치함을 알 수 있으며, Fig.8에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 D.T.A곡선에서 발열반응이 최대가 되는 온도와의 일치함을 알 수 있었다.

또한 측정가스에 대한 응답율은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액의 농도에 관계없이 일산화탄소, 에틸알콜, L.P.G 순으로 낮았으며 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액의 농도가 증가할 수록 우수하였다.

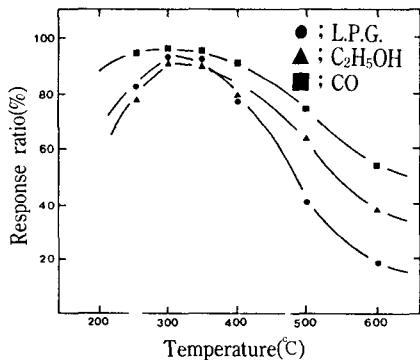


Fig.10 Sensor response ratio as a function of the temperature at 0.1 mole K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 0.2 vol. % gas

이것으로 미루어 보아 순수한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>소자보다 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액으로 처리한 소자가 온도상승에 따라 전기저항이 감소하는 것으로 보아 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소자표면이 저온에서는 전도성에 기인한 공격자점 형성에 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 방해 역할을 하고 있는 것으로 생각되며, 온도상승에 따라 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 저항변화에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

결과적으로 순수한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>소자보다 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액으로 처리한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>소자가 절연성은 좋지만 응답율은 우수한 것을 알 수 있었다.

또한 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>용액으로 처리한 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>소자인 경우는 300~350°C 정도에서 응답율이 최대였다.

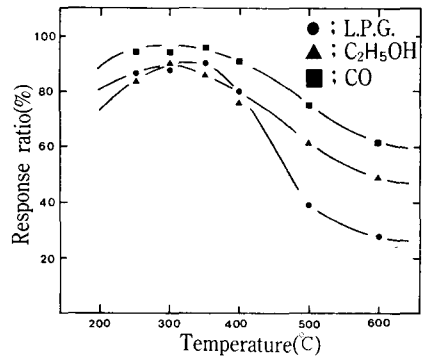


Fig.11 Sensor response ratio as a function of the temperature at 0.5mole K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 0.2 vol.% gas

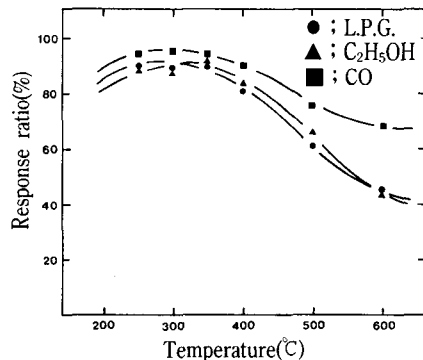


Fig.12 Sensor response ratio as a function of the temperature at 1.0mole K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 0.2 vol.% gas

## 5. 결 론

FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O와 NaOH를 출발물질로 하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 합성하고 이 시료로 가스 감지 소자를 성형하여 전기로에서 산화시켜  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 얻었다.

위 소자와 또 이것의 일부를 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 가압수열 반응시킨 소자와의 가스 감지 특성을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소자보다 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 가압수열 반응시킨  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소자가 환원성 가스에 대해 우수한 응답을 나타내었다.
2. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 가압수열 반응시킨  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소자는 300~350°C 부근에서 환원성 가스에 대한 응답율이 가장 높았으며, 이 온도는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> D.T. A곡선의 발열 peak가 최대가 되는 온도와 거의 일치한다.
3. 일산화탄소를 측정가스로 할 때 응답시간은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 가압수열 반응시킨 소자가 순수한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소자보다 더욱 빠르게 나타났다.
4. 응답율은 일산화탄소가 가장 높았고 에틸알콜, L.P.G순으로 낮았다.

## 참 고 문 헌

- (1) Y. Nakatani, M. Matsuoka, Y. Iida : "  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Gas Sensors ", IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Tech., CHMT-5 (4), 522-7 (1983).
- (2) Y. Nakatani, M. Matsuoka : " Some Electrical Properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics ", Japn. J. Appl. Phys., 22(2), 233-9 (1983).
- (3) Y. Nakatani : U.S. Patent, 4, 241. 019 (1980).
- (4) Y. Nakatani, N. Murakami, K. Ihokura : " The Influence of Additives on the Stabilization of SnO<sub>2</sub> Gas Sensor's sensitivity ", Proceedings on the International Meeting on Chemical Sensor, pp.24-8.
- (5) D. Adler : Insulating and Metallic states in transition metal oxides, " Solid State Physics " ed, Seitz, et al. (Academic Press) vol. 21 (1968).
- (6) E. J. Verway : Electronic conductivity and transition point of magnetite ("Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>"). Physica 8, p.979 (1941).
- (7) 今岡保郎 : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶液 時效 粉液 粉末 冶金 18, p.28 (1966).
- (8) 松岡道雄, 中谷吉彦, 中谷誠一, 界 正行 : 電氣 學會 電子 裝置 研究 會 EDD-78-22 (1978).
- (9) Nakatani Y., Matsuoka M. : Proceedings of the Sensor Symposium, pp.63 (1981).
- (10) 高感 酸化鐵系 Gas sensor, 材料化學 中谷吉彦, 界 正行, 宋岡道雄.
- (11) De Bore, F. E., Selwood, P. W. : J. Amer. Chem. Soc. 76, 3365 (1954).
- (12) Bando Y., Kiyama M., Takada T., Kachi S. : Jpn. J. Appl. Phys. 4, 240 (1965).
- (13) Feitnedkt W., Mannweiler U. : Helv. Chim. Acta 50, 570 (1969).
- (14) H. Imai, M. Senna, : J. Appl. Phys. 49, 4433 (1978).
- (15) M. Senna, : J. Appl. Phys. 49, 4580 (1978).