

## 마게마이트( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 소결체의 미세구조와 LPG 감지특성

신형섭 · 오재희\*

포항공과대학 재료·금속공학과

\*인하대학교 무기재료공학과

(1992년 5월 11일 접수)

### Microstructures and LPG Sensing Properties of Maghemite( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Ceramics

Hyung-Sup Shin and Jae-Hee Oh\*

Department of Materials Science & Engineering, Pohang Institute of Science & Technology

\*Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received May 11, 1992)

#### 요 약

마게마이트( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 소결체의 미세구조와 LPG 감지 특성을 연구하였다. 마게마이트 소결체는, 침상과 미립 구상 산화철을 900°C 이하의 온도에서 소결한 다음, 환원 및 산화하여 제조하였다. 마게마이트 소결체는 침상 또는 미립자의 미세구조를 갖고 있을 때 가스 감지특성이 양호하였다. 그러나, 소결온도의 증가에 따른 침상입자의 붕괴 및 미립자의 성장은 LPG 감지능을 급격한 저하시켰다. 침상입자에 소량의 구상 미립자를 첨가하여 제조한 마게마이트 소결체는, 침상 산화철 소결체에 비하여 가스 감지능은 저하하지만, 소결체의 강도가 증가한다고 판단되었다. 한편, 마게마이트 센서의 LPG 감지에 적절한 온도는 300~350°C 였다.

#### ABSTRACT

The microstructure and LPG sensing properties of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ceramics have been studied. The acicular and fine spherical shaped iron oxide particles were sintered at below 900°C. The maghemite ceramics were prepared by reduction-oxidation of sintered iron oxide. With the microstructure of acicular and/or fine grains, the maghemite ceramics have good LPG sensing properties. Increased sintering temperature deteriorates the LPG sensitivity of maghemite ceramics due to the grain growth. The maghemite ceramics prepared from the mixed iron oxide, of a large amount of acicular particles and a small amount of spherical ones, have a lower LPG sensitivity than that of the acicular iron oxide ceramics. But, they seem to be of higher mechanical strength. The optimum working temperature for LPG sensing of the maghemite ceramics was found to be 300~350°C.

#### 1. 서 론

자기기록 매체로 잘 알려져 있는 마게마이트(maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )는 스피넬(spinel) 구조의 N형 반도체 산화물이다. 반도체성을 갖는 마게마이트가 환원이 되면, 같은 구조이며 금속성 전기전도를 나타내는 마그네타이트(magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )로 전이하여 전기전도도가 크게 증가한다. 마게마이트가 이와 같은 성질을 갖고 있기 때문에 환원성 가스인 LPG의 감지 센서로 이용하게

되었다<sup>1-3)</sup>.

환원성 가스 센서 재료로 이용되는 N형 반도체 산화물에는  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_2$  등이 있다. 이들 산화물을 센서로 이용할 때는, 가스 선택성의 개선과 감지능의 증진을 위하여, 가스가 접촉하는 표면에 Pt, Pd 등의 귀금속을 첨가하여야 한다<sup>4-7)</sup>. 그러나, 마게마이트 센서는 본체(bulk)가 가스와 반응하기 때문에 첨가제가 필요하지 않으며, 가스의 선택성이 양호하고 습도에도 안정하다는 장점이 있다<sup>1-3,6,7)</sup>.

반도체 센서는 일반적으로 가스 접촉에 따른 전기저항의 변화로 가스를 감지한다. 그래서, 센서가 가스와의 접촉하는 표면적이 넓을수록 가스에 대한 감응도가 높다. 마케마이트 센서도 마찬가지로 가스와의 접촉 표면이 넓은 다공질 소결체 형태로 제조되고 있는데, 다공질 소결체는 비표면적이 큰 침상형태의 산화철을 입자간 소결이 약간 일어날 정도의 낮은 온도에서 소결하여 제조한다<sup>1-3)</sup>. 그러나, 이와 같이 산화철이 저온에서 소결되면, 센서의 기계적 강도가 낮아 실용상에 문제가 된다. 따라서, 마케마이트 센서의 제조과정에서는 다공질 미세구조와 함께 소결강도를 제어하여야 한다.

본 연구에서는 비표면적이 높은 침상 및 미립 구상 형태의 산화철 분말과 그들의 혼합분말을 제조한 다음, 저온 소결, 환원, 산화하여 마케마이트 소결체를 제조하였다. 그리고, 소결체의 소결온도 변화에 따른 밀도변화 및 미세구조가 관찰되었으며, 그 미세구조가 소결체의 LPG 감지특성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한, 마케마이트 센서의 측정온도와 농도에 따른 가스 감지능, 응답-회복 특성을 연구하였으며, 적정 작동온도를 알아 보았다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

마케마이트 소결체의 제조방법을 Fig. 1에 나타내었다. 산화철 분말은, Kiyama와 Takada 등<sup>8-10)</sup>의 보고를 참고하여, 침전법으로 제조하였다. 증류수에 황산제 2철( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )을 용해시킨 다음, 수산화나트륨(NaOH) 용액을 첨가하여 침전물을 제조하였으며, 침전물은 공기를 이용하여 산화시켰다. 침전과정에서, 침상 산화철 분말은 당량비( $R=2[OH^-]/[Fe^{2+}]$ ) 0.5, 반응온도 45°C, 반응시간 4.5시간, 미립 구상 산화철 분말은 당량비 1, 반응온도 90°C, 반응시간 1시간의 조건으로 합성한 다음, 안정한 헤마타이트(hematite,  $\alpha-Fe_2O_3$ )상을 갖도록 300°C 에서 열처리하였다. 혼합분말은 침상 산화철과 미립 구상 산화철 분말을 일정 무게비로 혼합하여 제조하였다.

마케마이트 소결체는 산화철 분말을 성형한 다음, 소결, 환원, 산화하여 제조하였다. 성형체는 산화철 분말을 1000 kg/cm<sup>2</sup>으로 일축가압하여, disk 형태(지름 12 mm, 두께 2 mm)로 제조하였다. 성형과정에서, 소결체의 전기저항 측정(LPG 특성감지)을 위한, 백금선(지름 0.1 mm)이 성형체 중앙에 1 mm 간격, 1.8 mm 길이로 삽입되었다. 제조된 성형체는 공기 분위기로 500~900°C

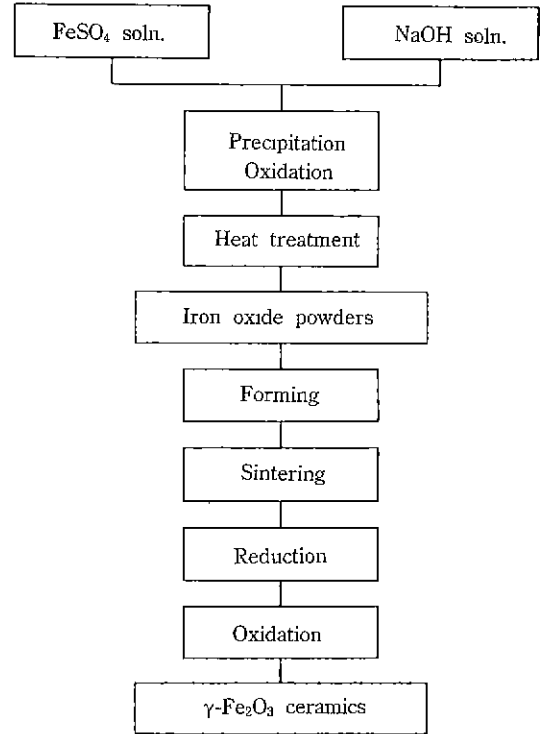


Fig. 1. Procedure for the preparation of  $\gamma-Fe_2O_3$  ceramics.

에서 1시간 소결한 다음, 수소분위기로 350°C, 30분간 환원하였다. 그리고, 공기중에서 350°C, 20시간 산화하여 마케마이트 소결체를 제조하였다.

2.2. 시료의 분석

마케마이트 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 밀도는 소결체의 치수를 측정하여 구했다. 그리고, 소결체에 생성된 결정상은 X-선 회절분석(XRD)으로 관찰하였다. 또한, 준 안정상인 마케마이트상이 안정상인 헤마타이트상으로 전이되는 온도는, 마케마이트 소결체를 공기분위기로 5°C/min으로 시차 열분석(DTA)하여 측정하였다. 이 전이온도는 마케마이트 센서의 안정에 대한 척도이다. 한편, 침상 산화철, 구상 미립 산화철, 혼합분말 등의 700°C 소결체에 대해서는 BET법으로 비표면적을 측정하였다.

2.3. LPG 감지특성 측정

마케마이트 소결체 센서의 LPG 감지특성은 Fig. 2와 같은 장치와 회로를 이용하여 측정하였다. 내용적 100 l의 측정장치 중앙에는 ring형 히터를 설치하였으며, 히터

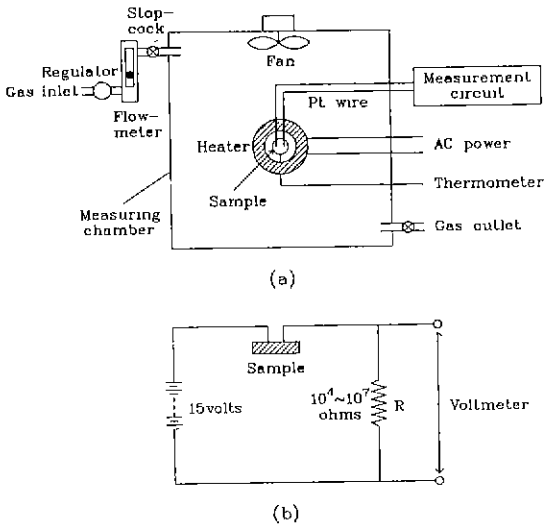


Fig. 2. Schematic diagram of the gas sensing system. (a) experimental system (b) measurement circuit

중양에 시편을 위치시켰다. 그리고, 시편의 온도는 CA 열전대를 시편 중앙에 밀착시켜 측정하였다. 측정가스인 LPG의 유입은 분당 1000 ppm으로 하였으며, 유입된 LPG는 fan으로 고르게 혼합하였다.

마게마이트 소결체의 LPG 감응도는 공기와 LPG 분위기에서 측정된 전기저항의 비로 관찰하였으며, 시료의 전기저항은 Fig. 2(b)의 test 저항에 걸린 전압을 측정하여 구했다<sup>6,11)</sup>.

$$\text{Sensitivity} = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$$

$R_{\text{air}}$  : 공기에서의 전기저항

$R_{\text{gas}}$  : LPG 분위기에서의 전기저항

소결체의 LPG 응답 특성은, LPG 2000 rpm을 1000 ppm/min으로 2분간 측정용기에 주입한 다음, 3분간 유지하는 과정에서 시료의 저항변화로 관찰하였다. 그리고, 시료가 LPG 분위기에서 신선한 공기에 노출되었을 때의 전기저항변화로 회복 특성을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 마게마이트 소결체의 미세구조

침상 산화철, 구상 미립 산화철, 그리고, 혼합분말로 제조한 소결체의 소결온도 변화에 따른 밀도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 소결체의 밀도는 소결온도 700°C 까지 거의 변화가 없었는데, 침상 산화철의 소결밀도는

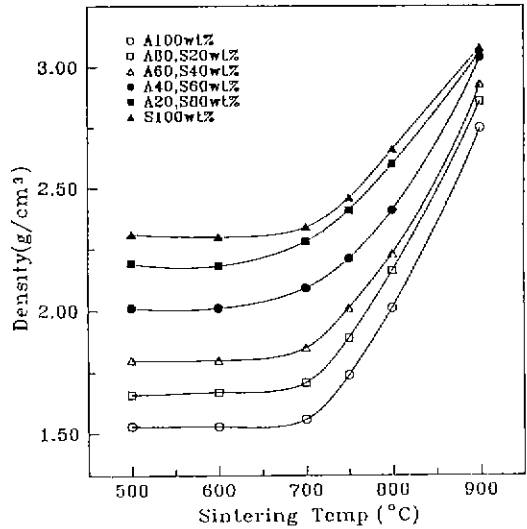


Fig. 3. Densities of the iron oxide ceramics sintered at various temperatures for 1 hr (A: acicular iron oxide, S: spherical iron oxide).

이론밀도의 약 30%, 구상 산화철은 약 45%였다. 그러나, 그 이상의 온도에서 소결이 되면, 소결밀도가 급격히 증가하였으며, 침상 산화철이 구상 산화철에 비하여 그 증가율이 높았다. 혼합분말 소결체의 밀도는 산화철의 혼합분량에 거의 비례하여 변화하였다. 이상의 관찰 결과로부터, 산화철 소결체는 소결온도 700°C 까지 이론밀도의 50% 미만의 다공질 구조를 유지한다고 판단되었다.

침상 산화철과 미립 구상 산화철로 제조한 소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 4, 5에 나타내었다. 침상 산화철 소결체에서는, 소결온도 750°C 까지 0.4  $\mu\text{m}$  정도 크기의 침상 입자가 관찰되었다. 700°C 까지는 입자의 형태가 거의 비슷하였으며, 750°C에서는 입자의 두께만 약간 증가하였다. 그러나, 800°C 소결체에서는 구상 형태의 성장된 입자가 관찰되었다. 미립 구상 산화철의 600°C 소결체에서는 0.1  $\mu\text{m}$  이하의 초 미세입자가 관찰되었다. 미세입자들은 소결온도의 증가에 따라 성장하여, 800°C에서는 그 크기가 0.2~0.4  $\mu\text{m}$  정도가 되었다.

소결이 표면확산 기구에 의해서 일어날 때는 입자 사이의 거리가 변화하지 않기 때문에 소결 수축, 즉, 밀도의 변화가 거의 없으며. 그러한 현상은 산화철에서도 관찰되고 있다<sup>12-14)</sup>. 본 연구에서도 소결온도 700°C 까지 산화철 소결체의 밀도 변화가 거의 없음을 관찰할 수 있었는데, 마찬가지로 소결이 표면확산에 의해서 발생하기 때문이라 판단되었다. 한편, 700°C 이하에서 소결된

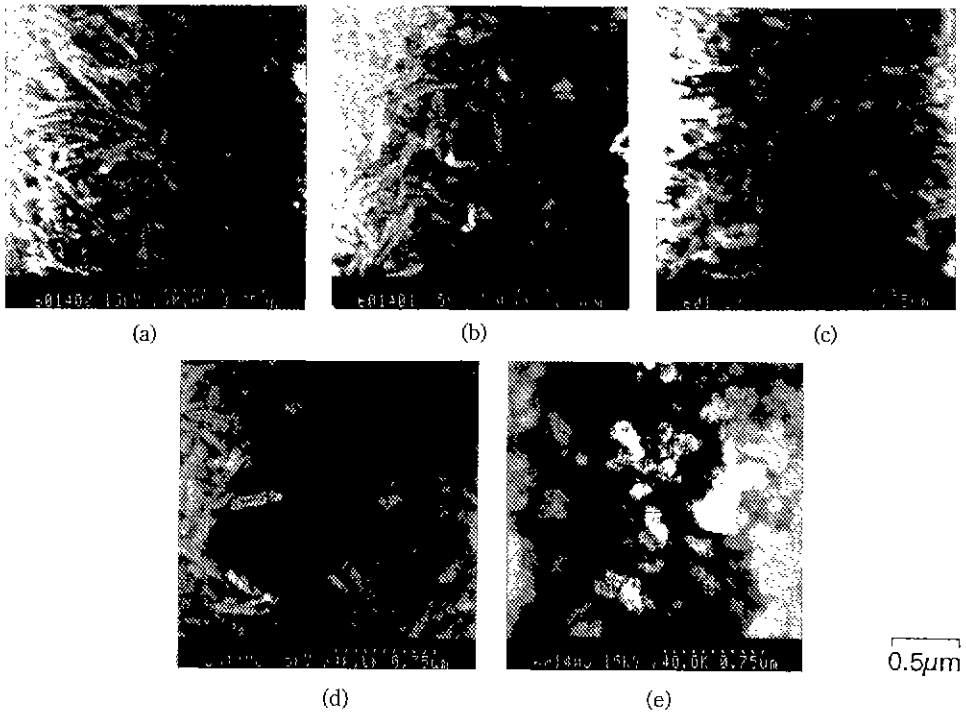


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by sintering acicular iron oxide at various temperatures: (a) 600°C (b) 650°C (c) 700°C (d) 750°C (e) 800°C

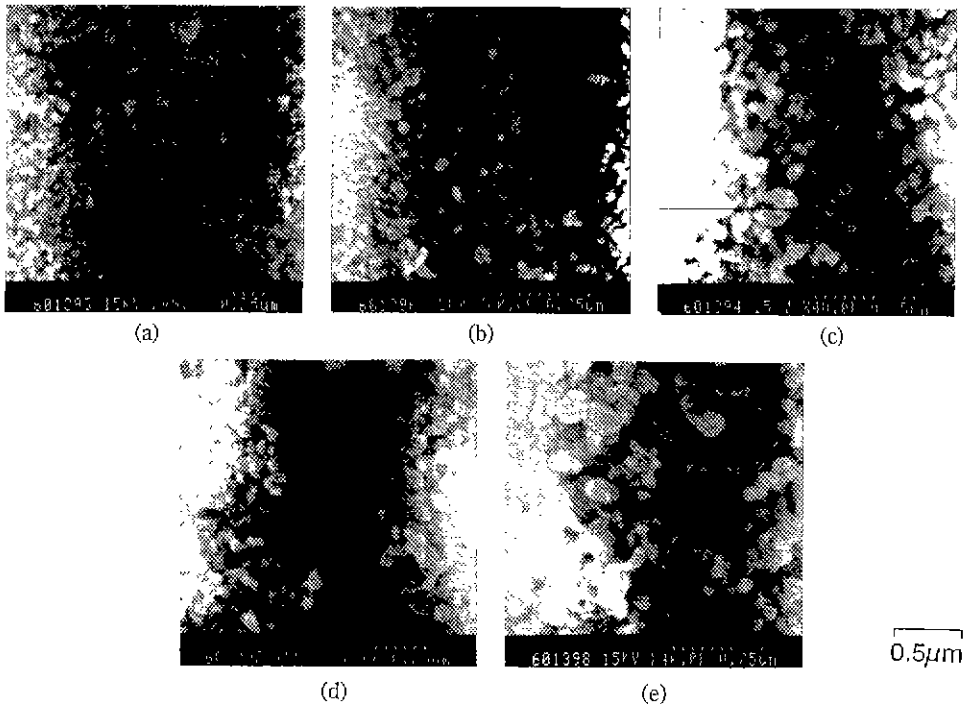


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by sintering spherical iron oxide at various temperatures: (a) 600°C (b) 650°C (c) 700°C (d) 750°C (e) 800°C

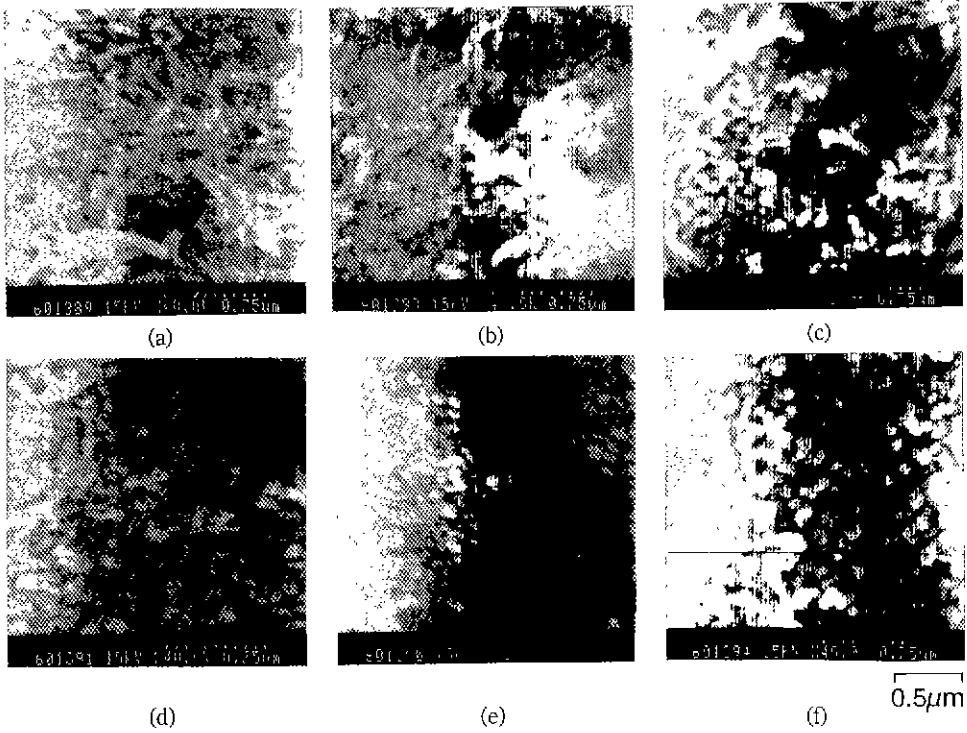


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by sintering mixed iron oxides at 700°C (A: acicular iron oxide, S: spherical iron oxide): (a) A100 wt.% (b) A80 wt.%+S20 wt.% (c) A60 wt.%+S40 wt.% (d) A40 wt.%+S60 wt.% (e) A20 wt.%+S80 wt.% (f) S100 wt.%

침상 산화철의 소결체는 소결온도에 따른 미세구조의 변화가 거의 없지만, 구상 미립자의 소결체는 밀도의 큰 증가없이 입자가 성장하고 있음을 관찰할 수 있다. 침상형태의 산화철 입자는 결정자가 응집하여 형성한 2차 입자, 즉, 형해입자(形骸粒子, skeleton particle)이다<sup>15,16)</sup>. 그래서, 저온에서 1차 입자인 결정자 사이에 소결이 발생하더라도, 침상입자의 외형에는 큰 변화를 주지않아 소결현상을 관찰하기 어렵게 된다. 그러나, 미립 구상입자는 하나의 결정자인 1차 입자이기 때문에, 입자의 소결현상이 관찰되었다고 판단된다.

700°C에서 소결한 혼합분말 소결체의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었으며, 비표면적을 측정하여 Fig. 7과 같이 밀도변화와 비교하였다. 소결체에서는 침상과 구상입자가 혼합되어 있는 미구조가 관찰되었다. 그러나, 침상입자와 구상입자의 소결현상은 명확히 확인할 수 없었다. 소결체의 밀도는 구상 산화철의 양이 증가함에 거의 직선적으로 증가하였으며, 비표면적은 감소하였다. 그런데, 혼합분말 소결체의 비표면적은 침상 산화철과 구상 산화철 소결체의 비표면적을 직선으로 연결한 선보다 낮았다. 만약, 침상입자와

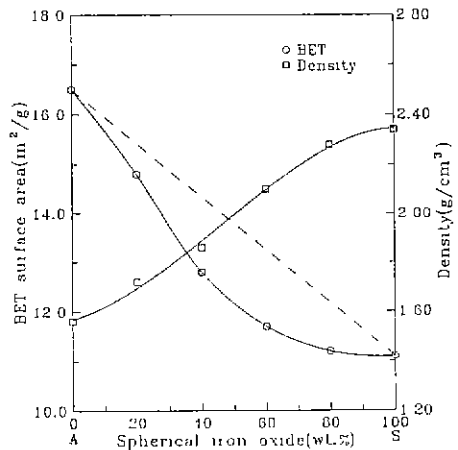


Fig. 7. Specific surface area and densities of the iron oxides ceramics prepared by sintering mixed iron oxides at 700°C (A: acicular iron oxide, S spherical iron oxide).

구상입자의 혼합상태가 소결을 증진하지 않았다면, 비표면적은 직선 연결선상에서 변화하여야 된다. 그럼에도

불구하고, 비표면적이 직선으로 변화하지 않는 현상으로 보아 침상입자와 구상입자의 혼합으로 인하여 소결이 증진한다고 판단된다.

침상입자에 구상입자가 소량 첨가된 시료에서는, 침상입자의 양이 많아서 구상입자는 구상입자보다도 침상입자와 접촉할 가능성이 높다. 따라서, 이 시료가 저온에서 소결되면, 침상입자 사이의 소결은 현저하지 않기 때문에, 소결은 구상입자가 침상입자를 연결하는 형태로 나타나게 된다. 그와 같은 형태에서는 비표면적이 비교적 높은 침상입자는 그대로 유지되며, 구상입자는 침상입자들을 연결하는 형태로 소결되어 시료의 강도가 증진될 가능성이 있다. Fig. 7에서, 침상입자에 구상입자가 20 wt.% 함유된 시료의 비표면적은 다른 시료에 비하여 직선 연결선과의 편차가 작다. 이것은 구상입자가 침상입자 사이에서 소결되어, 비표면적이 높은 침상산화철의 다공질 골격이 비교적 유지되었기 때문에 나타난 현상으로 판단된다.

산화철 소결체가 센서로 이용되려면, 비표면적이 높은 다공질 미세구조와 적절한 소결강도를 갖아야 한다. 따라서, 소결체는, 높은 비표면적의 미세구조가 유지되는 범위에서, 가능한 높은 온도에서 열처리하여야 한다. 본 연구에서는, 센서로 이용하고자 하는 소결체의 적정 소결온도가 다공질 구조가 비교적 유지되는 700°C 라고 판단되었다. 그리고, 비표면적이 높은 침상 산화철에 미립 구상 산화철을 미량 첨가하면, 가스 감지에 큰 영향을 주는 비표면적의 큰 감소없이 센서의 강도가 개선된다고 판단되었다.

**3.2. 마케마이트 소결체의 안정성**

산화철 소결체를 환원 및 산화하여 제조한 마케마이트 소결체를 X-선 회절분석한 결과, 생성된 상은 Table 1과 같다. 침상 산화철로 제조한 마케마이트 소결체에서는, 침상 입자의 미세구조가 유지되는 소결온도 750°C 까지 마케마이트 단일상이 관찰되었으며, 구상입자가 관찰되는 800°C 소결체에서는 미량의 헤마타이트가 생성되어 있었다. 그러나, 미립 구상 산화철로 제조한 소결체에서는 모두 마케마이트와 헤마타이트상이 동시에 관찰되었는데, 소결온도가 700°C 이상이 되면, 비교적 많은 양의 헤마타이트상이 생성되었다. 한편, 침상 산화철이 20 wt.% 이상 함유된 혼합분말의 700°C 소결체에서는, 마케마이트 단일상이 관찰되었다.

마케마이트 소결체에서, 마케마이트상이 안정상인 헤마타이트로 전이되는 온도를 시차 열분석으로 관찰하여 Table 2에 나타내었다. 침상입자의 미세구조를 갖고 있

**Table 1.** Phases of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, prepared by reduction-oxidation of iron oxide ceramics sintered at various temperatures, observed by X-ray diffractometry

Iron oxide	Sintering temp. (°C)	Phases
Acicular iron oxide	600	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	650	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	700	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	750	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	800	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , s $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Spherical iron oxide	600	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , s $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	650	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , s $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	700	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	750	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	800	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A80 wt.%+S20 wt.%	700	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A60 wt.%+S40 wt.%	700	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A40 wt.%+S60 wt.%	700	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A20 wt.%+S80 wt.%	700	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

\*A: acicular iron oxide, S: spherical iron oxide

\*\*s: small quantities

는, 750°C 이하에서 소결된 침상 산화철의 소결체들은 전이온도가 620°C 이상이었다. 그러나, 입자가 구상의 형태를 갖는 소결체는 전이온도가 560°C 미만이었다. 더우기 큰 입자의 미세구조를 갖고 있는, 구상 미립 산화철의 800°C 소결체는 전이온도가 460°C 로 다른 시료에 비하여 매우 낮았다. 700°C 에서 소결된 혼합분말의 소결체는 구상분말의 양이 증가함에 따라 전이온도가 거의 직선적으로 감소하였다.

산화물 반도체 센서는 사용 작동 온도를 200~500°C 정도로 하여 사용한다<sup>1-7)</sup>. 따라서, 헤마타이트로 전이되는 온도가 낮은 마케마이트 소결체는, 사용과정에서 가스 감지능이 낮은 헤마타이트상으로 변태할 가능성이 높기 때문에, 센서로서의 안정성이 떨어진다. 헤마타이트로의 전이온도가 낮은 소결체들은 모두 구상입자의 미세구조를 갖고 있었다. 그런데, 이들 소결체에서는 헤마타이트 상까지 관찰되었기 때문에 센서로서의 응용이 적당하지 않다고 판단되었다. 그러나, 침상 산화철이 20 wt.% 함유된 혼합분말의 소결체에서는 헤마타이트상이 관찰되지 않았으며, 침상 산화철이 80 wt.%인 시료는 전이온도가 600°C 이상으로 비교적 높았다.

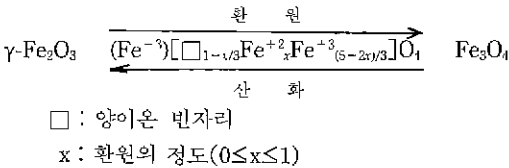
**Table 2.** Transition temperatures of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics to the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics, observed by DTA

Iron oxide	Sintering temp. (°C)	Transition temp. (°C)
Acicular iron oxide	600	675
	650	655
	700	620
	750	635
	800	540
Spherical iron oxide	600	535
	650	530
	700	555
	750	540
	800	460
A80 wt.% + S20 wt.%	700	605
A60 wt.% + S40 wt.%	700	580, 600
A40 wt.% + S60 wt.%	700	575, 590
A20 wt.% + S80 wt.%	700	575

\*A: acicular iron oxides, S: spherical iron oxide

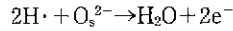
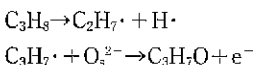
**3.3. 마게마이트 소결체의 LPG 감지 특성**

마게마이트와 마그네타이트는 같은 스피넬 구조를 갖고 있으며, 환원, 또는, 산화에 의해 중간 고용상을 거쳐 가역적으로 변화한다<sup>3,17)</sup>.



환원가스에 의해 마게마이트가 환원되면,  $\text{Fe}^{+2}$  이온이 생성되는데,  $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + e^-$ 로 되면서 운반자인 전자가 생성한다. 가스의 농도가 증가하면, 마게마이트의 환원율이 높아지고, 환원의 정도에 따라 전자가 증가하여 전기저항이 감소한다. 이와 같은 원리에 의하여 마게마이트가 환원성 가스를 전기신호로 감지할 수 있다<sup>1-3)</sup>.

마게마이트가 환원성 가스를 감지하는 과정은 화학적 헤리흡착과정과 환원과정으로 구분하여 설명된다. 마게마이트 고체 표면의 산소 이온에 환원성 가스가 포획되면, 헤리흡착이 일어나면서  $e^-$ 가 방출되는데, LPG의 주성분인 프로판은 다음과 같은 과정을 거쳐 헤리흡착된다<sup>3,6,7)</sup>.



$\text{C}_3\text{H}_7\cdot$  : 프로판 ligand,  $\text{H}\cdot$  : 수소 ligand

$\text{O}_s^{2-}$  : 마게마이트 표면의 산소 이온

헤리과정에서 환원성 ligand인  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ 와  $\text{H}\cdot$ 가 생성되며, 이때의 헤리 에너지는 98 kcal로 흡열반응이다<sup>3)</sup>. 이 흡열반응의 에너지는  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ 와  $\text{H}\cdot$ 가 마게마이트 고체표면의 산소이온  $\text{O}_s^{2-}$ 와 흡착하여 보상된다. 고체표면의  $\text{Fe}^{+3}$  이온은 헤리흡착과정에서 생성된  $e^-$ 에 의해  $\text{Fe}^{+2}$  이온으로 환원되고, 생성된  $\text{Fe}^{+2}$ 는 표면에서 내부로 이동하여, 마게마이트가 높은 전기전도도를 갖는 마그네타이트로 점차 전이되게 된다<sup>17)</sup>. 따라서, 환원성 가스의 농도는 마게마이트가 마그네타이트로 전이되어 감에 따른 전기저항의 감소로 나타나게 될 것이다.

소결형으로 제조되는 마게마이트 센서는 탄소수가 높은 탄화수소에 대하여 높은 감지능을 나타내는데, 특히, LPG의 주성분인 프로판과 *i*-프로판에 대하여 높은 감지능을 나타낸다<sup>1-3)</sup>. 그래서, 본 연구에서는 마게마이트 소결체의 환원성 가스 감지특성을 LPG를 이용하여 관찰하였다.

침상 산화철로 제조한 마게마이트 소결체의 측정온도에 따른 LPG 2000 ppm에 대한 감응도를 Fig. 8에 나타내었다. LPG 감응도는 측정온도 300~350°C 범위에서 가장 양호하였으며, 시료의 소결온도가 높을수록 감응도가 떨어졌다. 특히, 구형입자의 미세구조를 갖고 있는 800°C 소결체는, 가스와 접촉할 수 있는 표면이 크게 감소하여 낮은 LPG 감응도를 나타냈다.

구상 미립 산화철로 제조한 마게마이트 소결체의 측정온도에 따른 LPG 2000 ppm에 대한 감응도를 Fig. 9에 나타내었다. LPG 감응도는 측정온도 300°C에서 가장 양호하였다. 미세한 입자의 미구조를 갖고 있는, 600°C에서 소결된 소결체는 가스 감응도가 매우 양호하였다. 그러나, 소결온도의 증가에 따라 가스 감응도가 급격히 감소하였으며, 상대적으로 큰 입자의 미세구조를 갖고 있는 800°C 소결체는 감응도가 매우 낮았다. 한편, 미립 구상 산화철로 제조한 마게마이트 소결체는 모두 헤마타이트상이 함유되어 있고, 헤마타이트로의 전이온도가 낮기 때문에 침상 산화철의 소결체에 비하여 경시변화가 심할 것으로 판단된다.

침상 산화철과 구상 산화철의 혼합분말을 700°C에서 소결하여 제조한 시료의 측정온도에 따른 LPG 2000 ppm에 대한 감응도를 Fig. 10에 나타내었다. LPG 감응도는 측정온도 300~350°C에서 가장 양호하였으며, 구상 산화철의 양이 증가함에 따라 거의 직선적으로 감응도가 감소하였다.

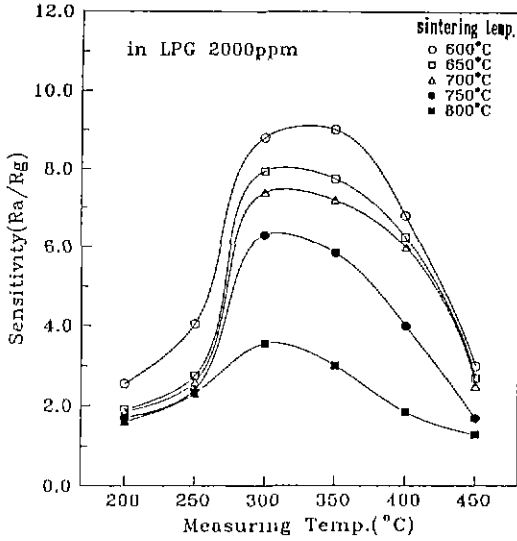


Fig. 8. LPG sensitivities of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by sintering acicular iron oxide at various temperatures.

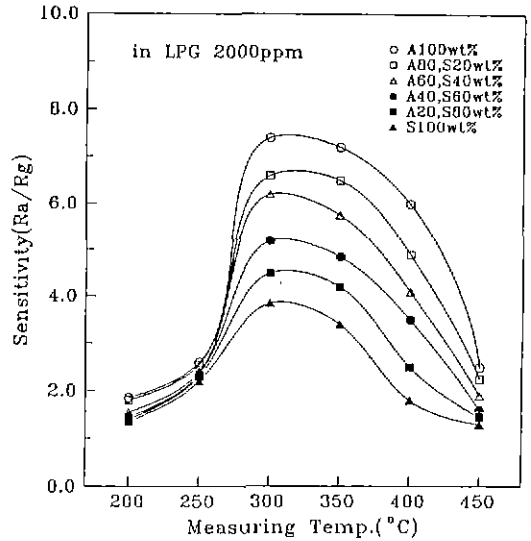


Fig. 10. LPG sensitivities of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by sintering mixed iron oxides at 700°C.

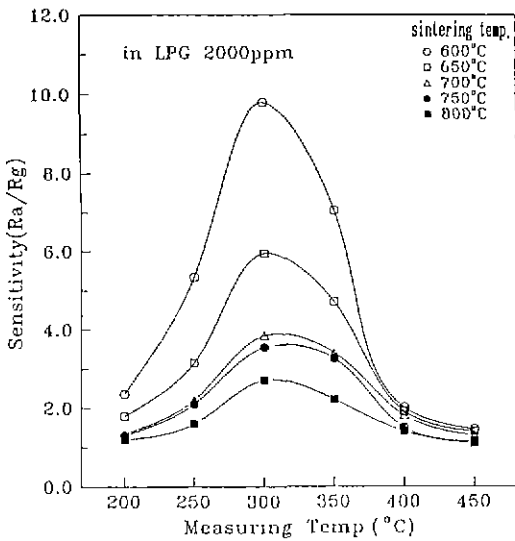


Fig. 9. LPG sensitivities of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by sintering spherical iron oxide at various temperatures.

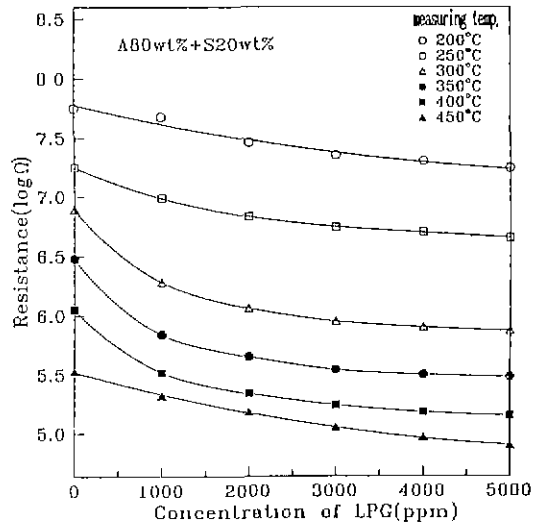


Fig. 11. LPG concentration dependence of the resistance for  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by sintering the mixed iron oxide (A80 wt.% + S20 wt.%) at 700°C.

마계마이트 소결체의 LPG 감응도는 측정온도 300~350°C 범위에서 가장 양호하였다. 마계마이트 소결체의 가스감지는 헤리흡착에 따른 소자의 환원에 의해 이루어진다<sup>3)</sup>. 그런데, LPG의 헤리흡착은 화학흡착으로 온도가 증가할수록 흡착량이 감소한다<sup>18)</sup>. 그러나, 소결체 표면의 분위기 활성도는 온도가 증가할수록 증가하게 된다.

따라서, 활성도의 증가와 화학흡착량의 감소 따른 감응도의 변화가 300~350°C 부근에서 정점을 이루었다고 판단된다.

침상 산화철에 구상 산화철을 20 wt.% 첨가하여 700°C에서 소결한 마계마이트 소결체는 비교적 가스 감지능이 양호하였으며(Fig. 10), 침상입자를 구상 미립자가 소결



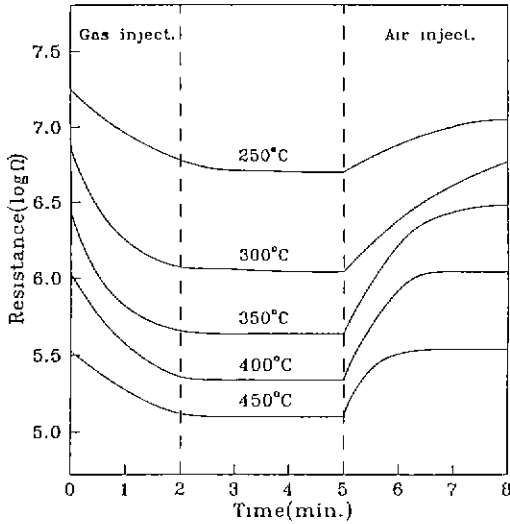


Fig. 12. Response-recovery characteristics of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ceramics prepared by sintering the mixed iron oxides(A80 wt.%+S20 wt.%) at 700°C.

하여 강도가 개선되었다고 판단된 시료이다. 이 소결체의 LPG 농도 증가에 따른 전기저항의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 소결체의 전기저항은 측정온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 특히, 측정온도 300~400°C, LPG 농도 0~3000 ppm에서 저항 변화가 급격하였다. 그와 같은 현상은 소결체의 표면에 LPG를 흡착하는  $\text{O}_2^-$  이온이 한정되어 있어서, LPG 흡착층이 두꺼워지기 때문에 일어난다고 판단된다.

침상 산화철에 구상 산화철을 20 wt.% 첨가하여 700°C에서 소결한 마케마이트 소결체의 LPG 응답-회복 특성을 측정하여, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 응답-회복 특성은 측정온도가 증가할수록 양호하였으며, 300°C 이하의 온도에서는 정해진 시간내에 완전한 응답과 회복이 이루어지지 않았다. 측정온도가 높을수록 응답-회복 특성이 양호한 이유는 고온으로 갈수록 소결체에 흡착되는 LPG의 양이 적어서 흡탈착이 용이하고, 또한, 소결체의 온도가 증가할수록 표면활성이 높아져 분위기 변화에 따른 산화-환원이 용이하기 때문이라 판단된다.

#### 4. 결 론

(1) 700°C 이하에서 소결된 산화철 소결체는 다공질의 미세구조를 갖고 있었다. 그러나, 그 이상의 온도에서 소결되면, 소결체가 급격히 치밀화되었다.

(2) 침상 산화철에 구상 미립 산화철을 혼합하여 소

결하면, 소결체의 소결이 증진된다.

(3) 침상 산화철로 제조한 마케마이트 소결체는 소결온도 750°C까지 입자가 침상의 형태를 유지하였다. 그리고, 침상의 미세구조를 갖고 있는 소결체는 300~350°C 영역에서 측정된 LPG 감지능이 비교적 양호하였다.

(4) 미립 구상 산화철을 600°C에서 소결하여 제조한 마케마이트 소결체는 구상 미립자의 미세구조를 갖고 있었으며, LPG 감지능이 매우 양호하였다. 그러나, 소결온도가 증가하면 입자의 성장과 함께 LPG 감지능이 급격히 저하하였다.

(5) 침상 산화철과 미립 구상 산화철의 혼합분말로 제조한 마케마이트 소결체에서는, 구상 산화철의 증가에 따라 LPG 감지능이 거의 직선적으로 감소하였다.

(6) 마케마이트 소결체의 LPG 감지능은 측정온도를 300~350°C로 하였을 때 가장 양호하였으며, LPG에 대한 응답-회복 특성은 측정온도가 증가할수록 양호하였다.

#### REFERENCES

1. M. Matsuoka, Y. Nakatani and H. Ohdo, " $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Ceramic Gas Sensor," *National Tech Report*, **24**(3), 461-473 (1978)
2. Y. Nakatani and M. Matsuoka, "Some Electrical Properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(2), 233-239 (1983).
3. 中谷吉彦, 界政行, 松岡道雄, "高感度酸化鐵系がステンサの材料化學," *化學の領域*, **37**(2), 30-38 (1985).
4. T. Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe, "Sensing Characteristics of Tin Oxide Thick Film Gas Sensor," *J. Appl. Phys.*, **53**(11), 7125-7130 (1982).
5. G. Fisher, "Ceramic Sensors: Providing Control Through Chemical Reactions," *J. Amer. Ceram. Bull.*, **65**(4), 622-628 (1986).
6. T. Seiyama, H. Futada, F. Era and N. Yamazoe, "Gas Detection by Activated Semiconductive Sensor," *Denki Kagaku*, **40**(3), 244-249 (1972).
7. M. Takata and H. Yanagida, "Effects of Gas Adsorption upon Electrical Conductivity of Oxide Semiconductions," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(1), 19-27 (1979).
8. M. Kiyama, "Conditions for the Formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by the Air Oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  Suspension," *Jpn. Bull. Chem. Soc.*, **47**(7), 1616-1650 (1974).
9. M. Kiyama and T. Takada, "Transformation Products of Iron (III) Hydroxide by Hydrolysis at Elevated Temperatures between 50 and 90°C," *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **58**(2), 193-199 (1980)
10. 坂東尙周, 高田利夫, "磁性體微粒子の合成と特性," 磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術, pp 1-14, 總合技術.

11. 小西良弘, "가스센서," *елеクトへ로セラミック스의基礎と應用*, pp. 172-180, 오-ム社, 東京, 1978.
12. C.M. Kramer and R.M. German. "Low-Temperature Sintering of Iron Oxides," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61**(7-8), 340-342 (1978).
13. P.C. Hayes, "The Effect of Atmosphere on the Sintering of  $Fe_3O_4$  and  $Fe_2O_3$  Powders at Low Temperatures," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63**(7-8), 387-391 (1980).
14. H. Kosha and T. Yamaguchi, "Effect of Particle Shape on the Sintering-Densification Characteristics of  $\alpha$ - $FeOOH$  Derived  $Fe_2O_3$  Powders," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(2), 63-68 (1982).
15. F. Watari, J. Van Landuyt, P. Delavignette and S. Amelinckx, "Electron Microscopic Study of Dehydration Transformations I. Twin Formation and Mosaic Structure in Hematite Derived from Goethite," *J. Sol. State Chem.*, **29**, 137-150 (1979).
16. F. Watari, J. Van Landuyt, P. Delavignette, S. Amelinckx and N. Igata, "X-Ray Peak Broadening as a Result of Twin Formation in Some Oxides Derived by Dehydration," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **73**, 215 (1982).
17. Y. Imako, "Magnetic Aging Effect of the  $Fe_3O_4$ - $\gamma$ - $Fe_2O_3$  Solid Solution," *Jpn. J. Powder and Powder Metal.*, **13**(1), 28-36 (1966).
18. 水島宣彦, 原留美吉, 玉井康勝. "吸着機構と吸着膜の構造," *薄膜物性工學 · 界面物性工學*, pp. 321-344, 오-ム社, 東京, 1968.