

## ZnO(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)재료의 암모니아기체수감특성

리춘국, 이정남

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자들은 우리 나라의 현실이 요구하는 문제를 연구하여야 하며 우리 인민에게 필요한것을 만들어 내기 위하여 노력하여야 합니다.》(《김일성전집》 제35권 374페이지)

암모니아기체는 화학공업과 식료가공, 의학부문 등에 널리 이용되고있다.

암모니아기체수감재료로는 ZnO[1, 2], MoO[3], SnO<sub>2</sub>[4] 등이 알려져있다. 이 재료들은 300℃와 같은 높은 온도에서 동작하므로 수감장치의 사용에서 제한을 받으며 ZnO와 같은 기본재료에 Pt, Pd, Au, Ag와 같은 귀금속첨가제를 넣으면 수감부의 비용이 높아진다.

이로부터 비용이 적은 금속첨가물을 넣고 방온도에서 동작할수 있는 수감소자를 개발하여야 한다.

본문에서는 ZnO(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가한 암모니아기체수감재료를 제조하고 그 특성을 밝혔다.

### 1. 실험 방법

수산화암모니움용액에 SbCl<sub>3</sub>과 ZnCl<sub>2</sub>을 천천히 반응시켜 ZnO분말을 준비하였다. 이 방법으로 얻어진 겔을 려과하고 세척건조한 후 650℃에서 5h동안 소둔하였다. 얻어진 분말을 유기용매(유기용매에 대한 ZnO의 비는 3:1)와 혼합하여 파스타를 만들었다.

파스타를 도자기기관우에 채인쇄하여 후막을 형성하였으며 준비된 막을 700℃에서 4h동안 소결하였다. 이 막들을 각이한 시간동안 크롬산용액 0.01mol/L속에 잠그어 활성화시키고 90℃에서 건조시킨 다음 700℃에서 4h동안 열처리하였다. 이때 막우에 분산된 H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>립자들은 열처리과정에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 변하며 결면활성을 가진 막으로 된다. 이 막우에 은전극을 입혀 수감소자를 만들었다.

방온도((25±5)℃)에서 NH<sub>3</sub>의 농도를 변화시키면서 수감소자의 감도와 응답특성을 측정하였다. NH<sub>3</sub>에 대한 감도  $S$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$S = R_a / R_g$$

여기서  $R_a$ 는 공기중에서 소자의 저항이며  $R_g$ 는 기체속에서 소자의 저항이다.

### 2. 실험결과와 분석

ZnO(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)수감재료의 특성에 주는 소결온도의 영향을 정량적으로 해석하기 위한 시차열분석결과는 그림 1과 같다. 분석결과 제조한 재료는 0~800℃의 온도구간에서 흡열, 발열과정을 거쳐 산화물의 형성이 이루어지며 650℃의 근방에서 재료의 결정화가 이루어졌다는것을 알수 있다.

각이한 온도에서 소결한 시편의 주사전자현미경사진은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 립자의 균일성은 비교적 좋다. 이것은 립자응집력이 작기 때문에 립자가 균일하게 분포된다고 볼수 있다. 셀러공식에 의하여 계산한 분말립자크기와 현미경사진결과는 일치하였다. 즉 600℃에서 소결한 시편의 최소립도는 20~30nm이며 700℃에서 소결한 시편의 최소립도는 35~45nm이다.

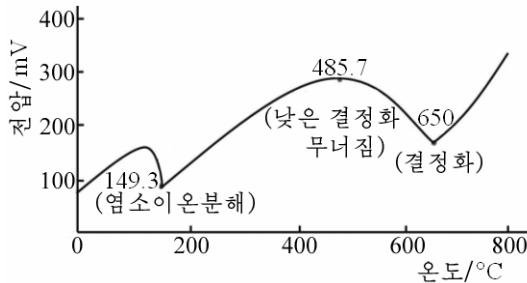


그림 1. ZnO(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)수감재료의  
시차열분석

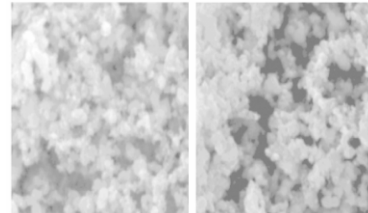


그림 2. 소결한 시편의  
주사전자현미경사진  
가) 600℃, 나) 700℃

그림 3에 수정되지 않은 순수한 ZnO와 2개의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된 ZnO막들의 주사전자현미경(SEM)사진을 보여주었다.

그림 3의 가)에서 보는바와 같이 순수한 ZnO박막은 불규칙적으로 보다 작은 크기와 모양의 분포를 이룬다. 그림 3의 나)에서는 보다 작은 립자주위에 보다 큰 몇개의 립자들을 이루는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된 막의 미세구조를 보여주었다. 그림 3의 다)에서는 그림 3의 나)에 비하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>립자들이 더 많다는것을 보여주었다.

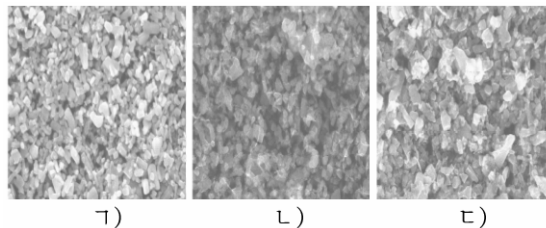


그림 3. 수정되지 않은 순수한 ZnO와 2개의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된 ZnO막들의 주사전자현미경사진  
가) 순수한 시편, 나) 10min동안 침지시킨 시편, 다) 20min동안 침지시킨 시편

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된 ZnO막의 동작온도에 따르는 NH<sub>3</sub>(1×10<sup>-2</sup>%)의 감도변화는 표 1과 같다.

방온도에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된 ZnO의 가장 큰 감도는 8.2이다.

온도/℃	방온도	50	100	150
감도	8.2	0.2	0.4	0.5

방온도에서 암모니아에 대한 감도는 활성화된 ZnO막에 대한 습기의 흡착에 의한것으로 볼수 있다. 방온도이상에서 온도가 증가할 때 막결면에서의 습기는 증발하며 따라서 감도는 더 감소할것이다.

방온도에서 NH<sub>3</sub>농도에 따르는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된(5min 침지) 시편의 감도변화는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 방온도에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-활성화된(5min 침지) 시편의 감도는 기체농도가 4×10<sup>-2</sup>%로 될 때까지 연속적으로 커지며 그 이상에서는 포화된다.

침지시간에 따르는 감도변화는 표 2와 같다.

표 2. 침지시간과 감도사이의 관계( $2 \times 10^{-2}\%$ )

시간/min	0	5	10	15	20
감도	0.1	8.2	6.3	5.5	3.8

크롬산화물로 5min동안 침지시킨 시편이 방온도에서 가장 민감하다. 방온도에서  $2 \times 10^{-2}\%$ 의  $\text{NH}_3$ 기체는 8.2의 감도를 가지었다.

다른 기체에 대한 감도를 측정해본 결과 이러한 동작온도에서 모든 수감소자들은 수소, 일산화탄소, 에타놀과 같은 다른 기체들에 대하여 일정한 감도를 가지지만  $\text{NH}_3$ 에 대한 선택성이 훨씬 높다는것을 알수 있다.(그림 5)

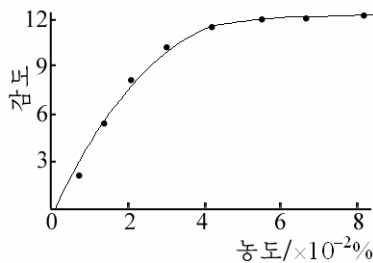


그림 4.  $\text{NH}_3$ 농도와 감도사이의 관계

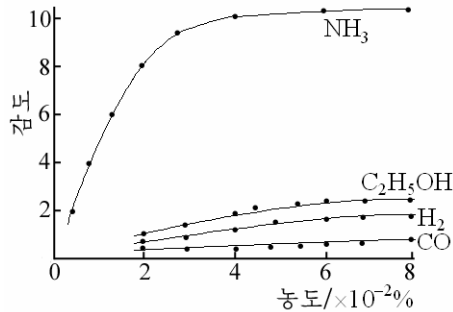


그림 5. 기체수감선택성

## 맺는 말

방온도에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -활성화된(5min 침지)  $\text{ZnO}$ 시편의  $\text{NH}_3$ 에 대한 감도는 기체농도가  $4 \times 10^{-2}\%$  까지 증가함에 따라 연속적으로 커지며  $2 \times 10^{-2}\%$ 에서 8.2이다.

## 참고 문헌

- [1] M. S. Wagh; Sens. Actuators, B 115, 128, 2006.
- [2] G. Sarala Devi; Analytica Chimica Acta, 568, 41, 2006.
- [3] Ismael Jiménez; IEEE Sensors Journal, 5, 3, 385, 2005.
- [4] A. Shaposhnik; Procedia Engineering, 87, 951, 2014.

주체106(2017)년 12월 5일 원고접수

## $\text{NH}_3$ Sensitivity Characteristics of $\text{ZnO}(\text{Sb}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3)$ Materials

Ri Chun Guk, Ri Jong Nam

We studied the  $\text{NH}_3$  sensitivity characteristics by dealing  $\text{ZnO}$  semiconductor material with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The  $\text{ZnO}$  sample dipped with chromic oxide for 5min showed the best sensitivity at room temperature. The sensitivity about  $\text{NH}_3$  concentration of  $2 \times 10^{-2}\%$  is 8.2 at room temperature.

Key words:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ZnO}$  semiconductor, gas sensor