

AC6) SnO₂ 후막형 센서를 이용한 H₂S 감응특성연구 H₂S sensing characteristics of SnO₂ thick-film devices

김한수 · 김선태 · 이철효¹⁾ · 김 현²⁾ · 한상도³⁾

대전대학교 환경공학과, ¹⁾(주)오이코스 기술연구소, ²⁾명지대학교 세라믹화학공학부

³⁾한국에너지기술연구원 대체에너지연구부

1. 서론

현재 환경분야의 측정에는 주로 분광분석을 중심으로 하는 분석기기법과 CO₂, NH₃, H₂S, HCl 등의 몇몇 유독가스 측정을 위한 이온 선택성전극을 사용한 화학센싱법이 활용되고 있다. 그러나 기기분석을 위한 전처리 방법 및 시료가스의 채취시 가스를 용액에 흡수시킨 뒤에 분석하는 간접적인 방법이 취해지기 때문에 다른 가스의 영향을 극소화시키는데 많은 어려움이 있다. 또한 연속적이며 능동적인 오염물질의 관리와 객관화 과정이 필요하게 되어, 새롭게 간단하면서도 감도가 우수한 반도체형 가스센서를 활용한 모니터링이 최근에 많이 이용되고 있다. 최근 이러한 연구는 각종 유해가스의 조기검출 및 진단에 의한 환경감시망 체계의 구축을 위하여 국내·외적으로 매우 활발하게 연구가 진행되고 있다.

대기오염의 지속적인 측정 및 가정이나 작업환경의 계측·제어에 요구되는 적용범위는 매우 넓으며 그 사용목적이나 용도에 따라 측정센서의 선택이나 적용방법은 매우 다양하다할 수 있다. 지금까지 환경계측용 가스센서의 활용측면에서 반도체형과 전기화학형의 가스센서가 주로 사용되고 있으며, O₂, NO₂, CO, HC, CO₂ 등의 가스 검지를 위한 센서의 개발연구가 주도적이었고, SO₂, O₃, CFC 및 기타 유해가스에 대한 센서 연구개발의 중요성도 차츰 커지고 있어 이들 가스에 대하여 감응특성이 좋은 금속산화물 등 재료의 개발이 시급한 실정이다.

이에 본 연구에서는 대표적인 악취물질의 하나인 황화수소(H₂S)의 검지를 위한 반도체 가스센서개발을 위한 기초연구로 SnO₂를 모물질로 하는 후막형 반도체 가스 센서를 제조하여, 센서의 작동온도와 H₂S 가스의 농도변화에 따른 센서의 감응특성을 고찰하고, 미량의 금속산화물 및 귀금속물질 등의 첨가로 인한 센서의 감응특성 변화를 고찰하였다.

2. 연구 방법

2.1. 센서소자의 제작

먼저 agate를 이용하여 SnO₂ 분말시료 약 1g과 증류수 1ml을 잘 혼합하여 paste를 제조하였으며, 프린팅과정을 거쳐 센서소자 기판 전극에 얇게 도핑하고 대기 중에서 수분을 완전히 건조시킨 후, 700℃ 온도조건에서 약 3시간 소성과정을 거쳐 최종적인 SnO₂ 센서를 제작하였다. 또한 동일한 방법으로 미량의 금속산화물과 귀금속물질은 무게비로 약 5wt% 이내로 주입하여 센서를 제작하였다.

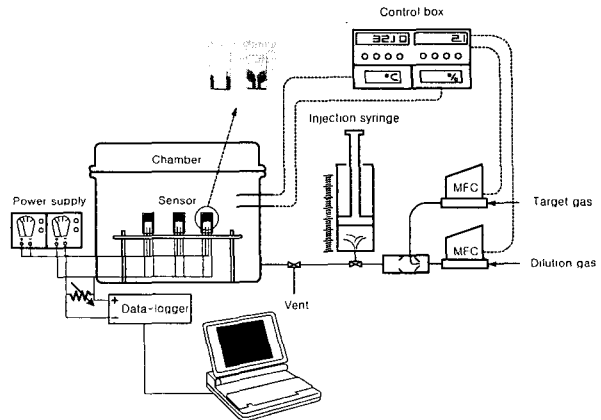


Fig. 1 Schematic diagram of chamber system.

2.2. 센서소자의 성능평가

제조된 센서소자의 평가를 위하여 가스공급부, 챔버 및 측정부로 이루어진 장치를 구성하였고, 그림 1에 간단히 나타내었다. 챔버는 40×25×18(cm³)의 크기로 구성하였으며, 전동식 syringe pump(0.8 l)를 이용하여 표준가스를 원하는 농도로 희석하여 챔버로 주입하는 batch형으로 구성하였고, 센서소자의 작동온도는 spot thermometer (Minolta, IR-0506C)로 측정하였다. 또한 터미널에 연결된 센서의 전극과 히

터는 DC power supply와 연결되어 인가전압을 조절할 수 있게 하였다. 센서표면에서의 반응으로 인한 전기적인 변화는 data-logger를 통하여 컴퓨터에 실시간으로 전송되며, 저장된 전기적인 profile은 센서의 감도, 반응속도 및 회복속도 등의 결과로 추출된다.

가스에 대한 센서의 출력 V_a 에서 공기 중에서 센서의 출력 V_a 를 뺀 값을 특정가스에 대한 일정한 온도에서의 센서감도(sensitivity)로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 센서의 작동온도, 즉 인가전압의 변화에 따른 센서표면에서 일어나는 전기적인 변화를 고찰한 것이다. 센서소자 히터에 인가되는 전압을 2~6V 범위로 조절하여 실험을 진행하였으며, 검지대상가스인 H_2S 는 약 5.23ppm을 대상으로 하였다. 비교적 낮은 전압조건에서 센서의 감도가 최대를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 여기서 5V 이상의 고온의 조건에서는 센서표면에서 H_2S 가 분해되거나 흡착이 용이하지 않았기 때문에 상대적으로 낮은 감도를 보이는 것으로 판단된다.

그림 3은 제조된 SnO_2 센서가 H_2S 가스에 대한 선택성을 평가한 것으로, NO_x , SO_2 , NH_3 등의 다양한 오염가스에 대한 검지특성을 고찰해 보았다. 약 5.0ppm의 NO_x , SO_2 , NH_3 그리고 H_2S 가스를 동일한 실험의 조건에서 센서의 감응특성을 평가한 결과 SO_2 , NH_3 에 대한 검지특성은 무시할 수 있을 정도의 미미한 수준을 나타내고 있지만, NO_x 에 대해서는 민감한 반응을 보이고 있다. 이러한 결과는 Kim 등이 발표한 WO_3 를 모물질한 센서의 선택성과 비슷한 것으로, 제조된 SnO_2 센서의 H_2S 에 대한 선택성에 문제가 있음을 시사하는 부분이다.

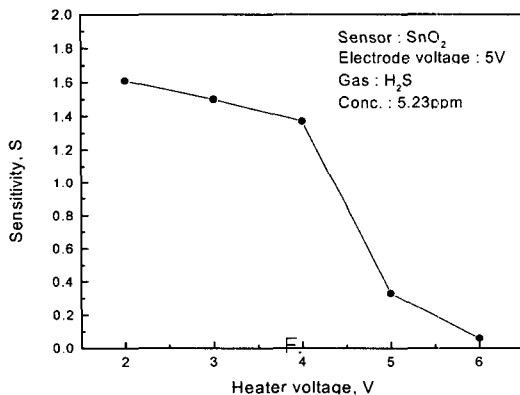


Fig. 2 Temperature dependence of SnO_2 sensor.

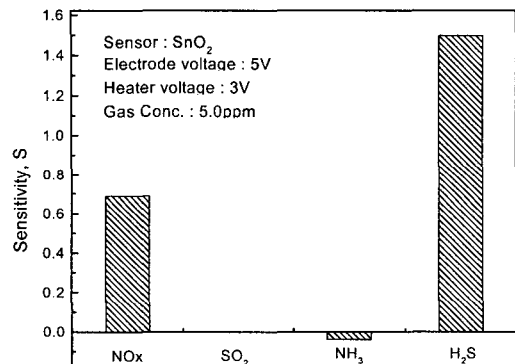


Fig. 3 The response of H_2S , NO_x and some gases in SnO_2 sensor.

감사의 글

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

참고 문헌

- G.Sarala Devi, S.Manorama, V.J. Rao, "High sensitivity and selectivity of an SnO_2 sensor to H_2S at around $100^\circ C$ ", Sensors and Actuators B 28, pp. 31~37, 1995.
- Han-Soo Kim, Sang-Do Han, Sun-Tae Kim and Ishwar Singh, " H_2S and NO_x sensing characteristics of WO_3 thick film sensor", International Sensor Conference, pp. 67~68, 2001.
- Li Jianping, Wang Yue, Gao Xiaoguang, Ma Qing, Wang Li and Han Jinghong, " H_2S sensing properties of the SnO_2 -based thin films", Sensors and Actuators B 65, pp.111~113, 2000.
- G. Mangamma, V. Jayaraman, T. Gnanasekaran and G. Periaswami, "Effects of silica additions on H_2S sensing properties of $CuO-SnO_2$ sensors", Sensors and Actuators B 53, pp.133~139, 1998.