

스크린프린팅법으로 제작한 WO₃ 가 첨가된 SnO₂ 후막센서의 NO₂ 감지특성 NO₂ gas sensing properties of screen-printed WO₃ doped SnO₂ thick film gas sensor

*조성은, #김용준

*S.E. Jo, #Y.J. Kim(yjk@yonsei.ac.kr)

연세대학교 기계공학과

Key words : Thick film, WO₃-doped SnO₂, Screen-printing, NO₂

1. 서론

자동차 배기가스에서 발생하는 NO_x(NO, NO₂)는 산성비의 주요 원인이며 인체에 해로운 영향을 미치는 가스이므로 효과적인 감지가 필요하다[1]. NO_x 감지를 위해 널리 쓰이는 방식에는 흡수분광법과 고체전해질 NO_x 센서, 반도체형 NO_x 센서가 있다. 반도체형 NO_x 센서는 NO_x에 대한 고감도의 감지가 가능하며 흡수분광법, 고체전해질 NO_x 센서에 비해 간단한 구조를 갖는 이점이 있다[2-3].

반도체형 NO_x 센서는 금속산화물을 가스 감지막으로 사용한다. 금속산화물은 100°C 이상의 높은 온도에서 표면 흡착 산소종들에 의해 반도체적 성질을 가진다. NO_x와 같은 산화성 또는 환원성 가스는 금속산화물의 흡착 산소종들과 반응하여 금속산화물의 전기전도도를 변화시킨다[4].

SnO₂, TiO₂, WO₃와 In₂O₃는 NO_x 감지를 위해 널리 쓰이고 있는 n형 반도체 성질의 금속산화물이다. 하지만 이들 금속산화물은 NO_x에 대한 감도와 선택성의 한계를 가지고 있다. 이를 보완하기 위해 In₂O₃-SnO₂, Bi₂O₃-WO₃, TiO₂-WO₃와 같이 이종의 금속산화물을 혼합하여 각 금속산화물들의 입자구조, 전기적 특성을 변화시켜 NO_x 감지에 적용하는 연구가 보고되어 왔다[5-7]. 위의 금속산화물 혼합체들은 단일 금속산화물에 비해 NO_x에 대한 감도를 향상시켰다. 하지만 In₂O₃-SnO₂ 혼합체의 경우 NH₃에 의한 간섭이 NO_x에 대한 반응의 20%에 달하며, NO_x 외의 다른 가스들로부터 받는 간섭을 줄이는데 있어서 한계를 보여주고 있다.

따라서, 본 연구에서는 고감도의 NO_x 감지가 가능하고 NO_x 외의 다른 가스들로부터(NH₃, CO, SO₂) 받는 간섭을 감소시키기 위해 WO₃가 소정의 비율로 첨가된 SnO₂ 금속산화물을 사용하여 NO_x 센서를 제작하였다. 그리고 제작된 센서의 NO_x에 대한 감도와 선택성을 알아보았다.

2. 센서 제조 및 특성측정 방법

알루미나 기판위에 구리 IDT(빛살무늬) 전극을 제작하였다. 제작된 전극위에 WO₃가 세가지 질량비(3, 5, 10 wt.%)로 첨가된 SnO₂ 감지막을 스크린프린팅을 사용하여 전극위에 제작하였다. 감지막은 10μm의 두께를 가졌다. 센서의 구조와 모습은 그림 1과 같다.

스크린프린팅을 위한 금속산화물의 페이스트는 α-터피놀을 기반으로 만들어졌다. 페이스트는 30 wt.%의 금속산화물 나노과우더와 70 wt.%의 용매(α-터피놀, 에틸셀룰로오스, 피시오일)로 구성되었다. 사용된 나노과우더는 60 nm의 평균입자크기를 갖는 SnO₂와 30 nm의 평균입자크기를 갖는 WO₃ 나노과우더를 사용하였다. 스크린프린팅으로 제작된 감지막은 400°C에서 한시간 동안 열처리되었으며, 감지막의 표면상태는 SEM 촬영을 통해 관찰되었다.

제작된 센서의 NO₂ 감지 특성을 알아보기 위해 그림 2와 같은 가스 센서 측정 시스템을 구성하였다. 실험 시스템을 통해 센서의 동작온도를 150, 200, 250, 300°C로 유지할 수 있었다. N₂가 NULL 가스로 사용되었으며 센서 평가를 위해 500 ppm의 NO₂와 NH₃, SO₂, CO를 사용하였다. 실험 가스의 유량은 60 ml/분으로 유지되었다. N₂와 각 실험 가스 상에서의 센서 저항을 IV-미터를 통해 측정 및 비교하였다.

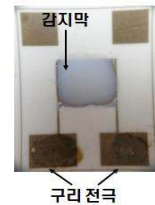


Fig. 1 Schematic of fabricated sensor

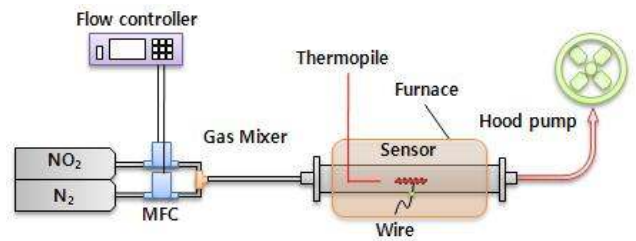


Fig. 2 The experimental system. NO₂ and N₂ were connected into MFC. The furnace kept the temperature and thermopile measured the temperature of the sensor

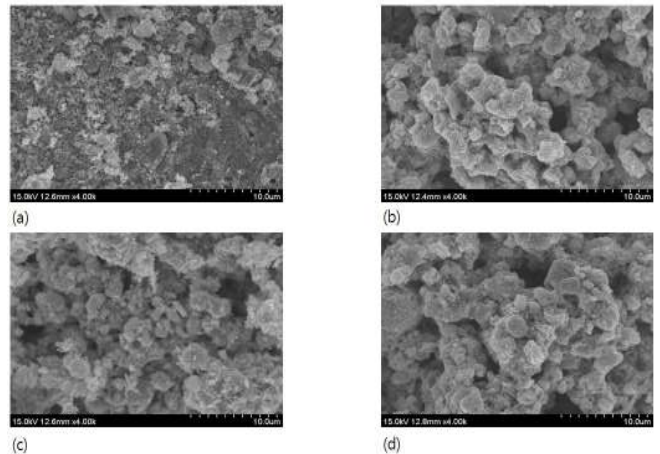


Fig. 3 SEM micrographs of (a) undoped, (b) 3 wt.%, (c) 5 wt.%, (d) 10 wt.% WO₃-doped SnO₂ sensing films

3. 실험 결과 및 고찰

SEM을 통해 관찰한 센서의 표면 상태는 그림 3과 같다. 표면 입자 알갱이들의 크기는 100 nm 이하임을 알 수 있었고 WO₃가 첨가된 SnO₂ 감지막이 단일 SnO₂로 이루어진 감지막보다 더 다공성임을 확인하였다.

가스에 대한 센서의 감도는 R_x/R_a 로 계산하였다. R_x 는 감지대상가스에 노출된 센서의 저항값과 NULL 가스인 N₂ 상에서 센서의 저항값의 차이이다. R_a 는 NULL 가스인 N₂ 상에서 센서의 저항값이다. 산화성 가스인 NO₂, CO, SO₂는 n형 반도체 성질을 갖는 센서 감지막의 저항을 증가시키며 환원성 가스인

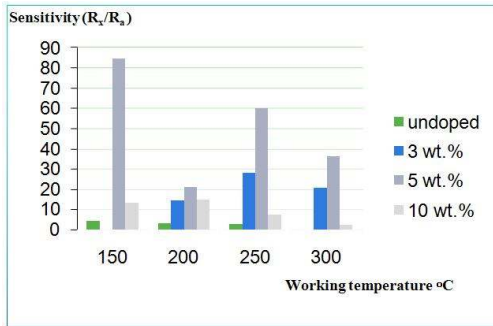


Fig. 4 Responses to 500 ppm NO₂ gas of undoped, 3 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.% WO₃-doped SnO₂ sensing films

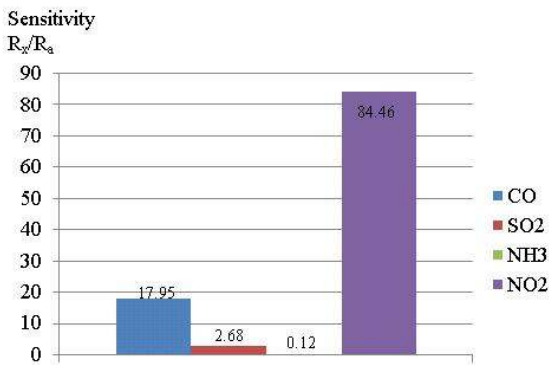


Fig. 5 Response to 500 ppm of CO, SO₂, NH₃, NO₂ gases of 5 wt.% WO₃-doped SnO₂ sensing film at 150 °C

NH₃ 는 센서 감지막의 저항을 감소시킨다.

작동 온도와 WO₃ 첨가량에 따른 500 ppm 의 NO₂ 에 대한 센서의 반응을 알아보았고 그 결과는 그림 4와 같다. 5 wt.% 로 WO₃ 가 첨가된 SnO₂ 감지막을 갖는 센서가 150 °C 에서 NO₂ 에 대한 가장 높은 감도($R_x/R_a=84$)를 보여주었다. 동일한 조건(WO₃ 함량: 5 wt.%, 작동온도: 150 °C)에서 센서의 선택성을 평가하기 위해 500 ppm의 NH₃ 와 CO, SO₂ 를 사용하여 실험을 하였다. 그 결과, 실험에 사용한 센서가 NH₃ 와 CO, SO₂ 에 대해서는 NO₂ 에 비해 상대적으로 낮은 감도를 보여주었다(그림 5). 때문에 5 wt.% 의 WO₃ 를 첨가한 SnO₂ 감지막을 갖는 센서가 NO₂ 에 대해 우수한 선택성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

비교적 낮은 온도인 150 °C에서 NO₂ 에 대해 높은 감도를 가지는 이유는 첨가된 WO₃ 입자 가 SnO₂ 입자들 간의 에너지 장벽을 낮춰주고 감지막을 다공성으로 만들어주기 때문이다. 또한 WO₃ 첨가로 인해 감지막 표면의 전자밀도가 증가하여 환원성 가스인 NH₃ 에 대해 매우 낮은 감도를 보여주는 것으로 판단된다.

4. 결론

SnO₂ 에 WO₃ 를 3,5,10 wt.% 의 비율로 첨가하여 NO_x 센서를 제작하였다. 센서의 감지막은 스크린프린팅으로 제작되었으며 감지막의 표면특성은 SEM 이미지를 통해 관찰되었다. 그 결과 WO₃ 의 첨가는 SnO₂ 감지막을 다공성으로 만들어줌을 확인할 수 있었다. 여러 가지 WO₃ 첨가 비율 중에 WO₃ 가 5 wt.% 의 비율로 첨가된 SnO₂ 감지막이 150 °C 에서 NO₂ 에 대해 가장 높은 감도($R_x/R_a=84$)를 보여주었고, NH₃ 와 CO, SO₂ 에 대한 감도는 상대적으로 낮음을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 ITRC 사업과 (IITA-2005-C1090-0592-0012), 서울시 R&D 사업(GR070039)의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. Fanhong Kong, Yan Wang, Jun Zhang, Huijuan Xia, Baolin Zhu, Yanmei Wang, Shurong Wang, Shihua Wu, "The preparation and gas sensitivity study of polythiophene/SnO₂ composites", Materials Science and Engineering B,150, 6-11, 2008
2. Shelly John Mechery, Jagdish P. Singh, "Fiber optic based gas sensor with nanoporous structure for the selective detection of NO₂ in air samples", Analytica Chimica Acta, 557, Issues 1-2, 123-129, 2006
3. C. Pijolat, C. Pupier, M. Sauvan, G. Tournier, R. Lalauze, "Gas detection for automotive pollution control", Sensors and Actuators B, 59, 195-202, 1999
4. M. Bendahan, J. Gu'erin, R. Boulmani, K. Aguir, "WO₃ sensor response according to operating temperature: Experiment and modeling", Sensors and Actuators B, 124, 24-29, 2007
5. Jaswinder Kaur, Rajesh Kumar, M.C. Bhatnagar, "Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties", Sensors and Actuators B, 126, 478-484, 2007
6. A.A. Tomchenko, "Structure and gas-sensitive properties of WO₃-Bi₂O₃ mixed thick films", Sensors and Actuators B, 68, 48-52, 2000
7. Dae-Sik Leea, Sang-Do Han, Sang-Mun Lee, Jeung-Soo Huh, Duk-Dong Lee, "The TiO₂-adding effects in WO₃-based NO₂ sensors prepared by coprecipitation and precipitation method", Sensors and Actuators B, 65, 331-335, 2000