

논문 97-6-4-04

TiO₂와 귀금속을 첨가한 WO₃ 후막 센서의 제조 및 NO_x 감응 특성

이대식*, 한상도**, 손영목**, 이덕동*

Fabrication and NO_x Sensing Characteristics of WO₃ Based Thick Film Devices Doped with TiO₂ and Noble Metals

Dae-Sik Lee*, Sang-Do Han**, Young-Mok Son**, Duk-Dong Lee*

요 약

WO₃ 모물질로 하여 NO_x 검지센서를 제조하여 전기적 특성과 가스감지특성을 알아 보았다. SnO₂와 TiO₂를 포함한 WO₃ 후막은 동작온도 400°C에서 순수한 WO₃ 후막보다 NO_x가스에 대한 뛰어난 감도와 가스 흡탈착 특성을 보였다. TiO₂-WO₃ 후막에 Ru와 Au와 같은 귀금속 촉매를 특별히 첨가하여 제작된 센서에서는 NO_x 가스에 대한 감도, 회복 속도 및 선택도 등을 더욱 개선되었다.

Abstract

NO_x sensors using tungsten oxide films as a base material were prepared and their electrical and sensing characteristics have been investigated. The WO₃ thick films doped with SnO₂ or TiO₂ showed higher sensitivity and better sorption characteristics to NO_x gas than the pure WO₃ films material in air at operating temperature of 400°C. By addition of noble catalysts, such as Ru or Au, to the TiO₂-WO₃ thick films, their sensitivity, recovery and selectivity to NO_x gas were found to be more enhanced.

1. 서 론

자동차와 연소로에서 배출되는 질소산화물(NO and NO₂: NO_x)은 사람에게 극히 유해하며 산성비의 주요 인이 되고 있다. 최근 환경기준이 엄격해짐에 따라서 질소산화물을 억제하며 효과적으로 감지하기 위한 대기환경 측정장치와 제어기술이 절실히 요구되고 있다. 특히 NO_x가스를 감지할 수 있는 소형의 휴대용의 가

스센서의 개발이 절실히 요구되고 있다.^[1-2]

WO₃와 그 화합물이 각기 다른 온도에서 NO와 NO₂에 뛰어난 반도체 감지물질로 알려져 왔으며,^[3-4] 고온에서의 NO_x 감지를 위해 BaCO₃-BaWO₄(500°C)와 BaCO₃(650°C)의 물질도 개발되었다.^[5-6]

본 연구에서는 앞서 발표된 WO₃ 모물질에 SnO₂를 첨가한 결과^[7]를 바탕으로, TiO₂를 첨가함에 따른 소자의 특성과 귀금속을 첨가함에 따른 WO₃ 후막의 NO_x 반응특성을 알아 보았으며, 이를 바탕으로 NO_x 가스에 대한 감도와 귀금속 촉매의 증진효과를 알아 보았다.

* 경북대학교 전자·전기공학부(Dept. of Electrical Engineering, Kyungpook National Univ.)

** 한국에너지기술연구소(Korea Institute of Energy Research)

<접수일자 : 1997년 4월 3일>

2. 실 험

그림 1은 후막 NO_x 감지센서의 제작과정이다. WO₃ 분말(Junsei Co. Ltd)에다 TiCl₄ 혹은 SnCl₄ 수용액의 침전과정에서 얻은 Ti를 혼합한 것을 모물질로 사용하였다. NO_x 가스에 대한 감도를 개선하기 위하여 Ru, Pd, Pt 혹은 Au와 같은 귀금속을 모물질에다 수용액을 통한 함침법으로 첨가하였다. 준비된 검지물질 분말을 공기중에서 2시간, 800°C에서 소결시켰다. 소결된 분말을 유기물 바인더와 혼합하여 기판위에 실크프린팅 하였다. 이 때 사용한 기판은 앞면에 Au 전극과 뒷면에 Pt/Ni 히터를 가진 1.0 mm 두께의 알루미늄 기판이었다. 가스 감지특성은 200~500°C의 범위에서 측정박스에서 조사하였다. 감도는 R_{gas}/R_{air} 로 정의한다. 여기서 R_{gas} 는 NO_x 가스중의 전기저항치를 R_{air}는 공기중의 전기저항치를 각각 나타낸다. 센서평가 실험방법은 앞서 발표한 논문^[7]에서와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 후막의 저항-온도 특성

그림 2에서 WO₃ 후막은 N형 반도체가 갖는 전형적인 전기전도특성을 갖고 있다. 즉 A 점(240°C, ~e⁵Ω)까지는 외인성 전도특성(불순물에 의한 산란)을 그리고 온도와 무관한 산란영역을 거쳐 다시 증가하는 내인성 전도특성(열적 산란)을 보여준다. 그런데 WO₃와 같은 분말을 성형한 후막에서의 전도특성은 전적으로 벌크에 의한 영향을 받기보다 표면의 산소종 흡탈착과 촉매성 물질의 혼합첨가가 상당한 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다. McAleer 등은 SnO₂의 저항-온도특성에서 비선형곡선위에 두 변곡점이 나타나며 그 원인은 OH⁻, O₂⁻, O⁻와 O²⁻의 상의 변화에 기인한다고 보고하였다.^[8-9] 그림 2와 같이 WO₃ 후막에서도 동일한 현상이 일어남을 볼 수 있었다. 상대습도 50%에서 온도가 증가함에 따라 A점(~e⁵Ω)을 지나면서 O₂⁻→O⁻→O²⁻(혹은 OH⁻→O⁻)응답이 일어나고 B점(~e⁹Ω)을 지나면서 O₂^{*}가 탈착된다고 생각된다. 변곡점 A'에서 불 순수 WO₃ 센서보다 TiO₂를 첨가함으로써 활성화에너지가 좀 더 증가하고 동작온도가 올라감을 생각할 수 있다. 보일러 연소가스 감시를 위해서는 연소로내의 평균 온도 300°C인 것을 고려할 때 동작온도가 300°C인 순수 WO₃ 센서보다 높은 동작온도의 센서가 필요하다.

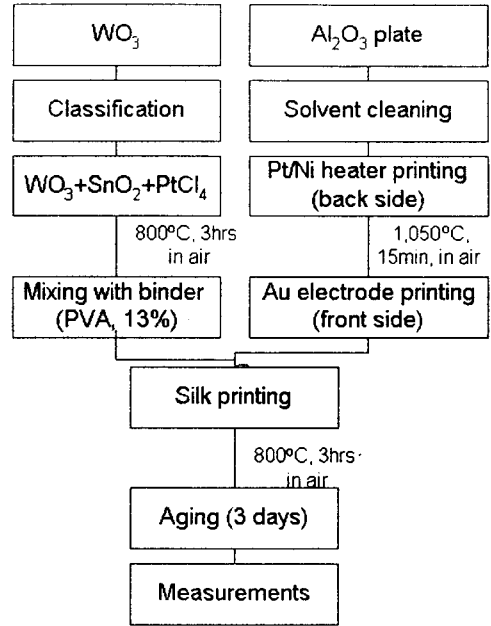


그림 1. WO₃를 모물질로 한 후막의 제작공정도
Fig. 1. Process sequence for the WO₃ based thick film

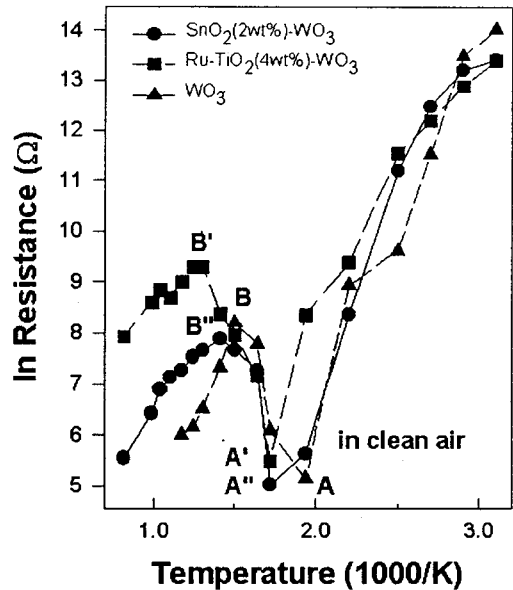


그림 2. 공기중에서의 WO₃를 모물질로 한 후막의 저항-온도 특성 (상대습도 50%)
Fig. 2. Resistance-temperature relation of WO₃ based thick films in air (relative humidity : 50%)

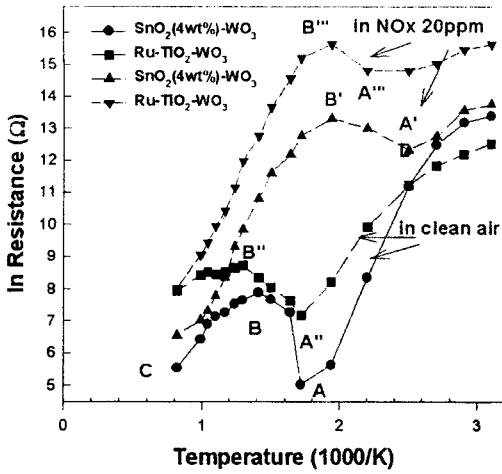


그림 3. NO_x 20ppm에서의 WO₃를 모물질로 한 후막의 저항-온도특성 (상대습도 50%)
 Fig. 3. Resistance-temperature relation of WO₃ based thick films in NO_x 20 ppm (relative humidity: 50%)

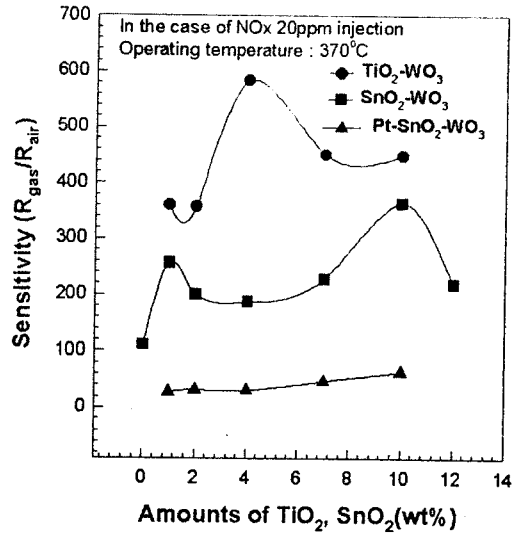


그림 4. TiO₂혹은 SnO₂의 첨가량에 따른 WO₃ 후막의 감도
 Fig. 4. Sensitivity of WO₃ based thick films for the different TiO₂ or SnO₂ contents

즉 TiO₂을 첨가한 WO₃ 센서가 NO_x 가스검지용으로 유용하다고 생각한다.

측정박스에 NO_x가스를 주입할 때, 가스센서는 낮은 활성에너지를 가지며 후막의 저항변화는 가스존재하에서 급격히 변화된다. 그림 3에서 A점을 기준으로 할 때 저항변화는 초기저항의 e⁷~e⁸ 정도의 변화를 보였다. 이런 특성을 이용할 때 뛰어난 NO_x 감지소자로 사용될 수 있을 것으로 생각한다.

3.2. TiO₂ 첨가에 따른 WO₃ 후막의 가스감응특성

많은 연구자들은^[10-12] CO, CH₄ 등의 가스에 대한 NO_x 선택적 반응성을 향상시키든가 NO_x의 감도를 향상시키기 위해 SnO₂, NiO, CoO 등을 첨가한 연구를 했다. SnO₂를 첨가함으로써 감도 향상이 가능하고^[10] Ti-WO₃ 박막에서 Ti 첨가효과가 보고된 정도이다^[11]. 본 연구에서는 TiO₂ 혹은 SnO₂의 첨가방법과 첨가량을 최적화함으로써 감도와 선택성 향상을 획기적으로 이룩하였다. 그림 4은 NO_x 20 ppm 분위기에서 TiO₂ 혹은 SnO₂의 첨가량을 0, 1, 4, 7, 10, 12%로 변화시키기에 따른 후막의 감도를 나타낸 것이다. 금속 산화물 첨가물을 넣음으로 감도의 개선을 보이고 있다. SnO₂와 Pt를 첨가할 때 감도가 줄어드는 경우도 있다. 첨가물로 TiO₂를 사용한 WO₃ 후막의 감도가 순수 WO₃나

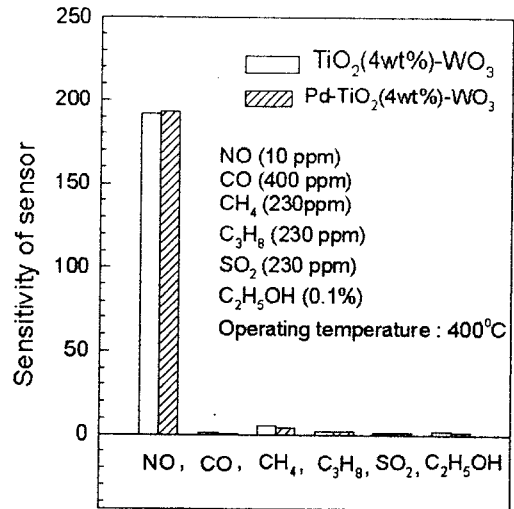


그림 5. TiO₂-WO₃ 후막의 선택성
 Fig. 5. Selectivity of TiO₂-WO₃ thick films

SnO₂를 첨가한 후막보다 우수하며 특히 TiO₂가 4wt% 첨가된 후막이 NO_x에 가장 민감하였으며, 이 때 감도는 585정도로 나타났다. 촉매특성이 있는 TiO₂ 천이금속산화물을 적절히 첨가함으로써 감도를 상당히 개선시킬 수 있음을 확인하였다.

그림 5은 타 가스(CO, CH₄, C₃H₈, SO₂, C₂H₅OH, NO) 각각에 대하여 센서의 감도를 나타낸 것이다. 여기서 주입량은 공장내의 안정기준치나 그 이상의 가스량을 주입하였다. TiO₂와 Pd를 첨가한 센서는 다른 가연성 가스에 있어서는 저항이 적어지는 경향이 있지만 NO에 대해서는 저항이 크게 증가하는 뛰어난 선택성을 보여주었다. 이 결과를 미루어 본 실험에서는 주입 가스의 농도가 서로 일정하지 않아도 서로의 선택성을 실제 비교해 보는 데는 충분한 조건이 된다. 따라서 본 소자는 뛰어난 선택성이 요구되는 경보기로 응용될 수 있다고 생각한다.

3.3 TiO₂-WO₃ 후막의 귀금속 촉매첨가의 효과

연소 배가스감지용 NO_x 센서에서는 NO가 쉽게 산화되어 NO₂가 되는 만큼 NO의 감지는 NO_x에 대한 감도만큼 중요하다. 이처럼 귀금속을 첨가함으로써 NO가 쉽게 NO₂로 산화된다면 NO에 대한 감도는 증가할 것이다. 그림 6에서는 동작온도 400℃에서의 귀금속을 첨가한 것과 첨가하지 않은 TiO₂-WO₃ 후막의 감도를 나타내었다. Au전극을 가진 가스센서에 대해서는 Pt의 첨가는 성능저하를 가져오나, Ru이나 Au의 촉매 첨가는 감도를 향상시켰다.

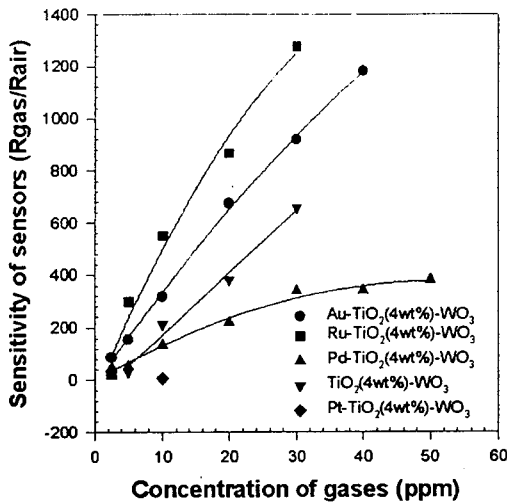


그림 6. 여러 가지 귀금속촉매를 가진 TiO₂-WO₃ 센서의 NO_x농도에 따른 감도변화
 Fig. 6. Sensitivity of TiO₂-WO₃ sensor with noble metal catalyst for NO_x concentration

그림 7는 NO_x 10ppm에서의 Ru-TiO₂-WO₃와 WO₃ 후막의 시간응답특성을 보이고 있다. 초기저항치가 안정화된 이 후에, NO_x 20ppm을 챔버속에다 주입하고서 4분동안 밀폐된 상태로 두었다. 그 후 최종적으로 챔버를 개방하여 깨끗한 공기를 넣어준 경우의 출력변화를 시간별로 나타냈다. WO₃ 소자는 4분의 시간이 지난 후에도 계속 변화되고 있다. 그에 비해 TiO₂와 Ru를 첨가물로 넣은 것은 1분이내에 거의 흡착반응이 끝나 나며 이 후에 미소한 변화만 일어나며 챔버를 개방하여 가스를 탈착시킬 때에도 거의 동일한 시간내에 빠른 탈착이 일어났다. NO_x 가스에 대해 금속산화물 TiO₂와 귀금속 촉매 Ru를 첨가함으로써 순수 WO₃ 후막의 감도와 흡탈착속도의 개선을 가져왔다.

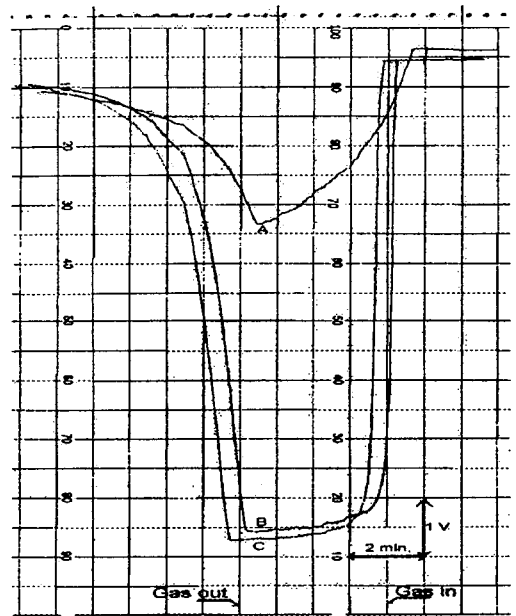


그림 7. WO₃(A)와 Ru-TiO₂(4wt%)-WO₃(B,C)후막의 시간응답특성 (NO_x 20ppm)
 Fig. 7. Time response of WO₃(A) and Ru-TiO₂(4wt%)-WO₃(B and C) thick films in NO_x 20ppm

4. 결 론

첨가물로 TiO₂ 혹은 SnO₂를 가진 WO₃센서는 순수 WO₃ 센서에 비해 NO_x 가스에 대해 감도 및 흡탈착에

서 뛰어난 특성을 보였다. 저항-온도특성에서 TiO₂를 첨가함으로 활성화 에너지가 증가되었고 NO_x 분위기에서 활성화 에너지는 더욱 낮아지며 동작온도(400℃)에서 뛰어난 감도를 예상할 수 있었다. 실제 TiO₂를 첨가한 것이 SnO₂를 첨가한 소자보다 감도와 흡탈착 특성이 더욱 개선되었다. 그리고 타 가스에 대한 뛰어난 선택성을 가지고 있었다. 귀금속촉매로 Ru와 Au를 첨가함으로 NO에 대한 감도가 더욱 향상됨을 알 수 있었다. 앞으로 감지막의 미세구조 및 흡탈착 특성을 조사하여 감도 및 흡탈착 특성 개선의 기구를 밝히는 것이 필요하다. TiO₂를 첨가할 때 약 400℃의 동작온도에서의 감도 및 흡탈착특성의 향상으로 고온의 연소로의 공연비 제어용으로 응용가능하다고 생각한다.

5. 감사의 글

※ 본 연구는 한국에너지기술연구소 신연료팀을 통한 통산부 에너지자원기술개발지원센터의 에너지절약 연구사업비의 지원으로 수행되었습니다.

6. 참고문헌

- [1] N.O. Korolkoff, Survey of Toxic Gas Sensors and Monitoring System, *Solid State Tech.*, 32(12), pp. 49-64, 1989.
- [2] G. Sberveglieri, Recent Development in Semiconducting Thin-film Gas Sensors, *Sensor and Actuators B*, vol. 23, pp. 103-109, 1995.
- [3] Morito Akiyama, Jun Tamaki, Norio Miura and Noboru Yamazoe, Tungsten Oxide-based Semiconductor Sensor Highly to NO and NO₂, *Chemistry letter*, pp. 1611-1614, 1991.
- [4] Morito Akiyama, Zhong Zhang, Norio Miura and Noboru Yamazoe, Development of High Sensitivity NO_x Sensor Using Metal Oxides, *Technical Digest of The 11th Sensor Symposium*, pp. 181-184, 1992.
- [5] Jun Tamaki, Tetsuo Fujii, Noboru Yamazoe, Application of Metal Tungstate-carbonate Composite to Nitrogen Oxides Sensor Operative at Elevated Temperature, *Sensors and Actuator B* vol. 24-25, pp. 396-399, 1995.
- [6] Jun Tamaki, Koichi Fujimori, Norio Miura and Noboru Yamazoe, Sensing Characteristics of Semiconductor Barium Carbonate Sensor to Nitrogen at Elevated Temperature, *Proceeding of the 2nd east asia conference on chemical sensors*, pp. 81-84, 1995.
- [7] D.S. Lee, S.D. Han, D.D. Lee, Y.M. Son, Fabrication and NO_x Sensing Characteristics of WO₃ Doped with SnO₂ and Pt Thick Film Devices, *Journal of The Korean Sensors Society*, vol. 5, No. 5, pp. 47-54, 1996.
- [8] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, and D.E. Willims, Tin Dioxide Gas sensor ; part 1-Aspects of the Surface Chemistry Reversed by Electrical Conductance Variations, *J. Chemical Soc.: Faraday Trans1*, vol. 83, pp. 1323-1346, 1987.
- [9] K.H. Song and S.J. Park, Gas sensing Characteristics of Tin Dioxide with Small Crystallites, *J. Mater. Sci: Mater. in Electronics* 4, pp. 249-253, 1993.
- [10] Tatsumi Kshihara, Shinobu Sato, Yusaku Takita, Sensitive Detection of Nitrogen Oxides Based upon Capacitance Changes in Binary Oxide Mixture, *Sensors and Actuators B* vol. 30, pp. 43-45, 1996.
- [11] P. Nelli, L.E. Depero, G. Sberveglieri, Sub-ppm NO_x Sensors Based on Nanosized Thin Films of Titanium-Tungsten Oxides, *Sensors and Actuators B*, vol. 31, pp. 89-91, 1996.
- [12] I. Sayago, J. Gutierrez, J.A. Agapito, The Effect of Additives in Tin Oxides in Tin Oxide on the Sensitivity and Selectivity to NO_x and CO, *Sensors and Actuators B*, vol. 26-27, pp. 19-23, 1995.

 著 者 紹 介

李大植

「센서학회지 제 4권 4호」 논문 95-4-4-03, p. 16 참조,
 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정
 주관심분야 : 센서 재료 및 시스템, 반도체 공정

韓相道

「센서학회지 제 4권 4호」 논문 95-4-4-03, p. 16 참조,
 현재 한국에너지 기술연구소 신연료 연구팀장, 책임연구
 구원

孫永睦

「센서학회지 제 4권 4호」 논문 95-4-4-03, p. 16 참조,
 현재 한국에너지 기술연구소 소장.

李德東

「센서학회지 제 1권 1호」 논문 92-14, p. 123 참조,
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수