

가스센서용 고순도 다공질 알루미나 담체의 제조

Preparation of High-purity Porous Alumina Carrier for Gas Sensor

이 창 우*
Lee, Chang Woo
현 성 호**
Hyun, Seong Ho
함 영 민*
Hahm, Yeong Min

Abstract

In this study, the alumina for gas sensor was prepared by anodic oxidation. It was stable thermally and chemically, and pore diameter and pore distribution was uniform. And the shape of pore was cylindrical

The aluminum plate was carried out by the thermal oxidation, chemical polishing and electropolishing pretreatment. The pore diameter, pore size distribution, pore density and thickness of alumina was observed with the change of reaction temperature, electrolyte concentration and current density.

As a results, It was able to use for carrier because alumina which was prepared by anodic oxidation has uniform pore size distribution.

국문 요약

본 연구에서는 전기화학적 방법의 하나인 양극산화법으로 열적, 화학적 안정성이 우수하고 세공직경과 세공분포가 매우 균일하며, 세공의 형태는 직선적인 원통형 구조를 갖는 가스센서용 알루미나 담체를 제조하는 실험을 행하였다. 양극산화에 앞서 알루미늄판을 열산화, 화학연마 및 전해연마 등의 전처리를 행하였으며 전해액의 온도, 농도 및 전류밀도의 변화에 따라 양극산화를 시행하여 형성된 알루미나 피막의 세공크기, 분포 및 두께를 조사하였다.

실험결과 양극산화에 의해 제조된 알루미나 피막은 세공직경과 세공분포가 균일하고 직선적인 원통형 세공구조를 가지며 균일하게 발달된 세공으로 인하여 넓은 비표면적을 가지고 있어 담체로서의 가능성을 보여 주고 있다.

* 단국대학교 공과대학 화학공학과
** 경민전문대학 소방안전관리과

1. 서 론

화학공장뿐 아니라 일반가정의 도시가스 보급에 따라 가스의 사용량이 매년 증가하고 있으며, 특히 생활주변에는 가스누출로 인한 폭발, 화재의 위험성이 항시 잠재하고 있으며 이로 인한 피해 또한 증가추세에 있다. 특히 아현동 가스폭발이나 대구 도시가스폭발 등으로 인한 가스폭발의 경우 대형사고로 확산되는 경우가 대부분이기 때문에 인명 및 재산피해가 매우 심각한 형편이다. 이로 인하여 가스폭발이나 유독가스에 의한 재해를 방지하고, 환경보존과 프로세스의 관리와 제어에 필요한 가스센서에 대한 관심이 집중되고 있는 실정이다. 더구나 현재 가스의 물리·화학적인 성질을 이용한 가스검출 방법의 원리를 이용하여 많은 가스센서와 가스검지 장치가 실용화 되어 있지만 이중에서도 장치구성의 간편성, 경제성등을 고려하여 환원성 가스에 대해서는 반도체식과 접촉연소식이 산화성 가스에 대해서는 고체전해질 방식이 대표적으로 사용되고 있다. 특히 화재의 집적적인 원인이 되는 도시가스나 화석연료로 인한 화재의 경우에는 CO, 황산화물 및 질산화물 등의 독성 가스가 발생되며 이러한 가스들은 또한 환경오염 등에 영향을 미치게 되는데, 이와같은 가연성 가스, 독성가스 등의 가스누설 검지에 사용되고 있는 접촉연소식 가스센서는 센서의 감지도를 향상시키기 위해 촉매를 미립자 상으로해서 촉매의 표면적을 크게할 필요가 있다.¹⁾ 그러나 산화성 또는 환원성 가스의 고온 분위기 하에서 미립자상의 촉매를 항상 작은 입자로 유지하는 것은 곤란하다. 따라서 Pt, Pd와 같은 촉매를 비표면적이 큰 담체에 분산시켜 이용하고 있다.^{2~7)} 한편, 가스 또는 습도센서 분야에서 촉매담체나 흡착제로 다공질 세라믹을 이용하고 있으며,⁸⁾ 일반적인 다공질 세라믹의 제조는 한 중 또는 수종의 합성된 원료분말에 필요한 첨가물을 배합하여 건조상태, 가소상태 또는 반죽상태의 원료배합물을 건식 프로세스 성형공정을 통해 제조된다. 이러한 방식의 세라믹 제조에는

우선 고순도로써 성형성이 좋고 소결이 쉬운 우수한 원료분말을 만드는 합성기술이 매우 중요하다. 또한 이렇게 제조된 세라믹이 갖는 세공의 발생은 결정구조 내부에 있는 공극이나 미결정 입자간의 공극 등에 기인하고 있다. 이들 공극은 세라믹을 제작할 때 세라믹 재료에 포함된 물이나 휘발성분이 휘발해서 생긴 것으로 이 세공의 성질은 원재료의 성질, 원재료에 수분을 더한 습식혼합방식, 휘발성분을 포함한 바인더의 혼합 및 세라믹의 소성조건 등에 의존하고 있다. 따라서 성형후 건조수축이나 소성시 세공구조 및 평균세공지름의 변화에 주의하여야 한다. 특히 가연성 가스의 가스누설을 조기에 발견하기 위해서는 검지소자의 고감도화⁹⁾ 및 고온, 부식성 가스들로 둘러싸인 열악한 조건에서도 사용가능한 다공성 세라믹 담체에 대한 연구가 절실하다.

따라서 본 연구에서는 화학적, 열적 및 기계적특성이 우수한 다공성 세라믹 담체의 제조를 목적으로 시판용 순알루미늄판을 전기화학적 방법으로 양극산화시켜 다공성 알루미늄 피막을 제조하고자 하였다. 양극산화시 보다 좋은 세공을 얻고자 열산화, 화학연마 및 전해연마 등의 전처리 과정을 행하였으며, 황산 전해질하에서 전해조의 조건(즉 전해질 농도, 전류밀도, 전극량 및 전해조 온도)을 변화시키면서 정전류 방식에 의하여 양극산화를 시행하였다. 이들 조건의 변화에 따라 형성된 다공성 알루미늄 피막의 세공 크기, 세공 밀도 및 다공성 피막의 두께 등을 조사하여 피막 형성에 미치는 영향과 기능성 피막의 제조조건을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

본 연구에 사용된 알루미늄은 시판용 99.5% 순알루미늄(1080)판을 30×70mm(0.6t) 크기로 절단하여 5ton의 압력으로 2시간 동안 압착하여 평평한 시료판을 만들어 사용하였으며, 증류수는 Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQ II에

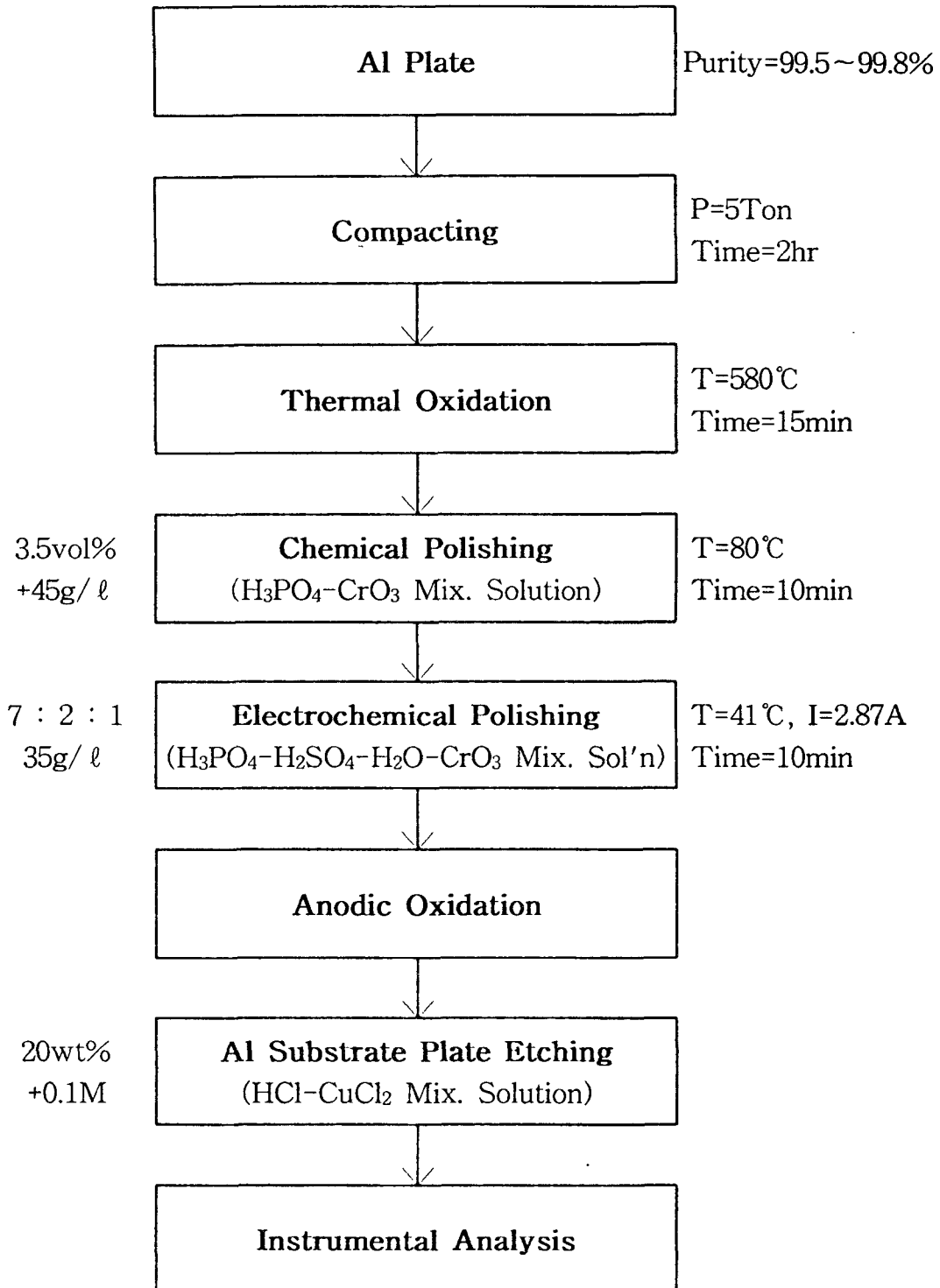


그림 1. 실험 공정도.

의해 제조된 초순수를 사용하였다. 각종 산은 덕산 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다.

2.2 실험절차

본 실험의 전체적인 공정도는 그림 1에 나타내었으며 양극산화반응을 행한 실험장치는 그림 2에 나타내었다.

양극산화에 앞서 시료의 표면에 묻어있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 닦은 후 증류수로 세척하였다. 보다 좋은 세공을 얻기 위하여 전처리 과정으로서 580℃에서 15분간 열산화를 실시하고 시료 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 자연산화피막의 제거를 위하여 3.5vol% H₃PO₄에 45g/ℓ의 CrO₃를 첨가한 용액중에서 80℃로 10분간 화학연마를 실시한 후 H₂SO₄-H₃PO₄-H₂O(7:2:1) 용액에 35g/ℓ의 CrO₃를 첨가한 용액에서 40℃로 유지하면서 2.87A의 전류로 10분간 전해연마를 행하였다. 전처리과정이 끝난 시료의 한쪽면만을 양극산화시키기 위하여 silicone으로 시료의 한면을 sealing한 후 기름종이에 넣어 데시케이터에 보관하였다.

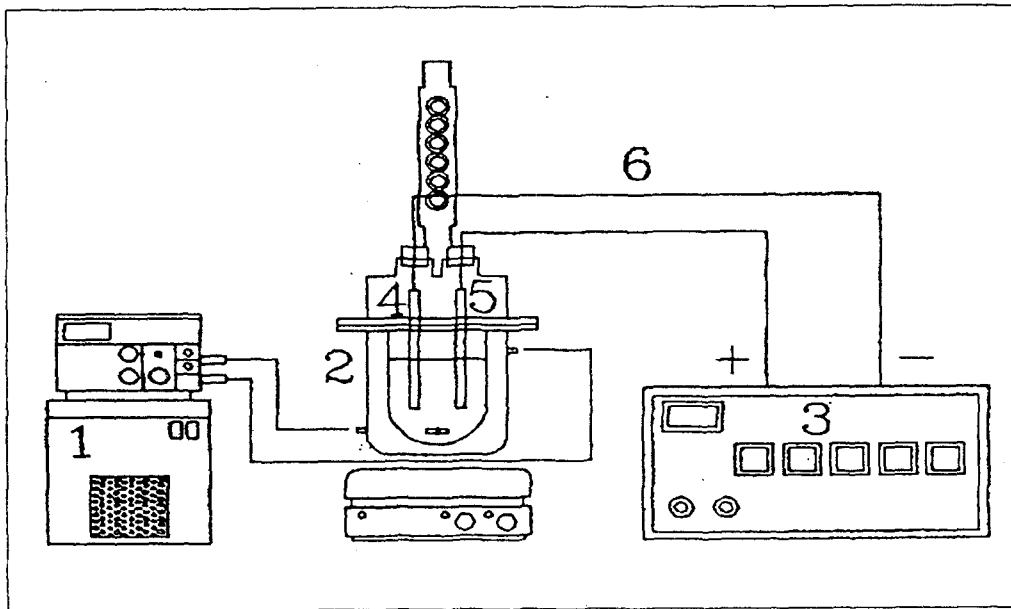
양극산화반응은 전기량을 2500C으로 고정하고 전해액의 온도 0, 10, 20℃, 황산 전해질의 농도 5, 10, 15, 20wt%, 전류밀도 10, 20, 30mA/cm², 범위에서 상대전극으로는 티타늄을 사용하고 전극간의 거리는 5cm로 하여 실시하였다. 또한 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해 circulator를 이용하여 이중관 반응기로 물을 순환시켰으며, 양극산화반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하고자 교반을 시켰다.

이렇게 양극산화시킨 시편으로부터 다공성 피막을 분리하고자 0.1M CuCl₂에 20wt% HCl을 첨가한 용액에 넣고 etching하여 알루미늄 기판을 용출시켜 피막을 얻었다. 알루미늄 기판의 용해시 상당히 큰 발열반응을 수반하므로 피막쪽을 냉각시키면서 기판을 용해시켰다.

2.3 기기분석

2.3.1 X-선 회절(XRD) 분석

산화막의 결정구조와 특성을 규명하기 위하여 마노유발로 분쇄하여 얻어진 분말을 X-선 회절 분석하였다. 본 연구에서 사용한 X-선 회절 장치



1. Circulator 2. Reactor 3. D.C. power supply
4. Cathode(Titanium) 5. Anode(Aluminum) 6. Wire

그림 2 실험 장치도.

는 Rigaku(Japan)사의 Geiger flex Model-3A 이며 측정조건은 표 1과 같다.

2.3.2 비표면적과 평균 기공 크기 측정

제조된 알루미나 피막의 비표면적과 기공 크기를 측정하고자 Micromeritics Co.의 ASAP 2000을 사용하여 BET법으로 측정하였다. 비표면적 측정에 앞서 시료는 120℃로 유지된 dry oven에서 24시간 건조한 후 0.2g정도를 평량하여 sample tube에 넣고 온도를 350℃까지 유지시키며 압력이 10mmHg이하에서 degassing을 완료하였다. 이후 sample tube를 analysis port로 옮겨 760mmHg 상태에서 질소기체(N₂)를 흡착시켜 흡착등온선을 얻었다. 이때 비교압력(relative pressure)이 0.198인 조건에서 흡착등온선을 구하여 five point법으로 비표면적을 측정하였고, 비교압력이 0.9946인 조건에서 기공 부피와 기공 크기를 측정하였다.

2.3.3 주사 전자 현미경(SEM) 분석

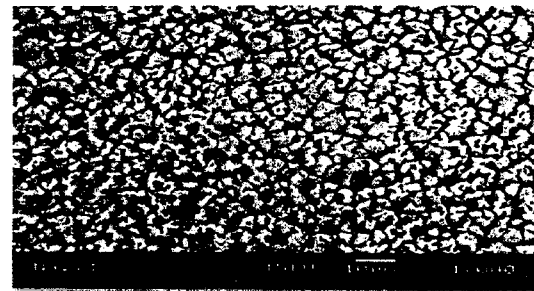
제조된 알루미나 피막의 표면 및 단면의 구조와 두께 변화를 살펴보기 위해 JEOL 사의 JSM-5800을 사용하여 주사 전자 현미경 사진을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

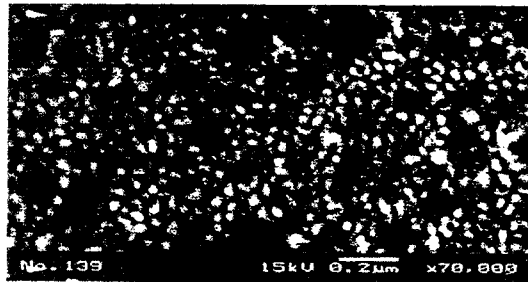
본 연구에서는 알루미나 피막 형성의 중요한 인자중의 하나인 전해액 온도에 대한 영향을 조사하기 위하여 0, 10, 20℃에서 실험을 행하였으며, 이에 대한 SEM으로 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보듯이 온도가 높을수록 전해질 용액에 의한 세공형성반응에 비해 전해액에 의한 세공 중심으로부터 부분적인 용해작용으로 인하여 알루미나 피막의 세공형성이 균일하지 않은 거친표면을 갖는 알루미나 피막이 형성됨을 알 수 있다. 이에 반하여 온도가 낮을수록 전해액의 용해속도가 저하되어 매끄러운 표면을 갖고 있으며, 균일한 세공직경

과 분포를 갖고 있는 다공성 알루미나 피막이 형성됨을 알 수 있다.

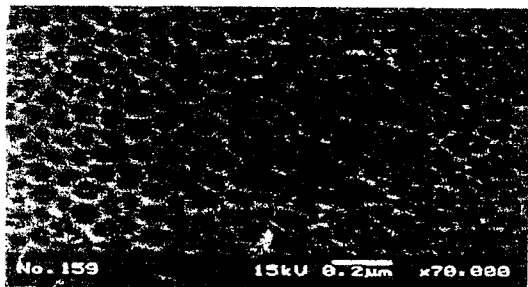
그림 4는 전해질 농도의 농도가 15wt%인 경우 각 전류밀도에서 온도에 따른 알루미나 피막의 두께를 비교한 결과로 전해액의 온도가 증가함에 따라 용해속도가 증가하여 생성된 알루미



(a) 20℃



(b) 10℃



(c) 0℃

그림 3. 알루미나 피막 표면의 SEM 사진.

[전해질 농도 : 15wt%, 전류밀도 : 20mA/cm²]

표 1. X-선 회절 분석 측정조건.

Target	Filter	Load	Start angle	End angle	Scan speed
Cu	Ni	30kV, 15mA	15°	65°	4°/min

나 담체의 두께가 현저하게 얇아짐을 알 수 있다. 이는 그림 3에서 온도가 높을수록 표면으로부터의 용해작용을 뒷바침해주고 있음을 시사하고 있다. 또한 전류밀도가 낮을수록 이온전이가 느려져 산화막이 느리게 형성되며 저전류밀도에서 상대적으로 반응시간이 길어 용해가 많이 일어나 피막이 얇아지는 것으로 사료된다. 그림 5는 전해질 농도의 농도가 15wt%인 경우 각 전류밀도에서 온도에 따른 전해전압을 도시한 것으로 온도가 증가함에 따라 전해전압이 감소하고 있으며, 전류밀도가 증가할수록 전해전압도 함께 증가함을 알 수 있다. 전해전압 또한 피막의 두께에 영향을 받아 용해력이 저하된 낮은 반응온도에서 상승되는 것으로 볼 수 있다. 따라서 이후의 실험은 반응온도 0℃에서 수행하였다.

막의 형성과정에서 이온전도 효과를 보기 위하여 반응온도 0℃에서 전류밀도의 영향을 살펴본 결과 각 전해질 농도에서의 전류밀도에 따른 형성된 피막의 세공직경을 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보는 바와 같이 전류밀도가 20mA/cm²에서 세공직경이 가장크게 나타났으며 전류밀도의 증가에 따라

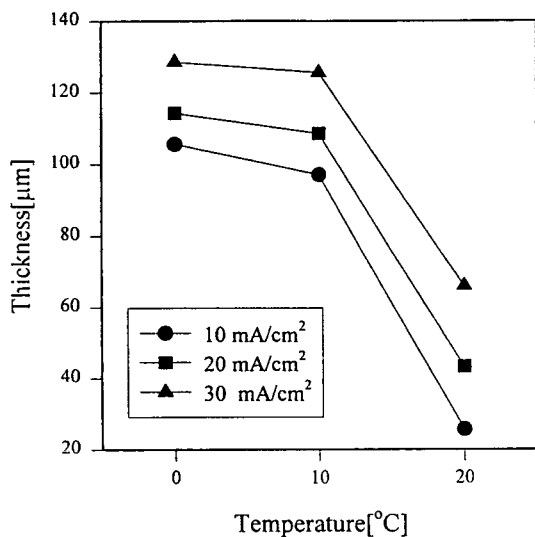


그림 4. 전해질 온도에 따른 피막두께.
[전해질 농도 : 15wt%]

세공직경은 다시 감소하는 현상을 보이고 있다.

전기화학 반응의 양극산화법에 의한 알루미늄 피막 형성과정은 용액내의 이온들의 종류와 그 농도에 따라서 변한다. 그림 7은 각 전류밀도에서 전해질 농도에 따른 세공직경을 도시한 그림으로 전해액의 농도가 증가할 경우 동일한 전류밀도에서 세공의 크기가 감소하는 현상을 볼 수가 있는데 이는 용해속도가 증가함에 따라 전해

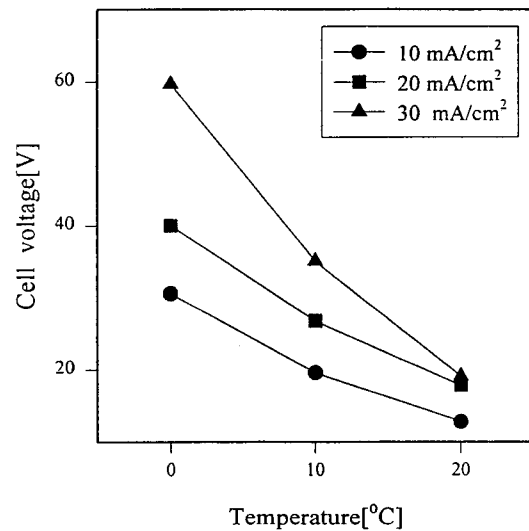


그림 5. 전해질 온도에 따른 전해전압.
[전해질 농도 : 15wt%]

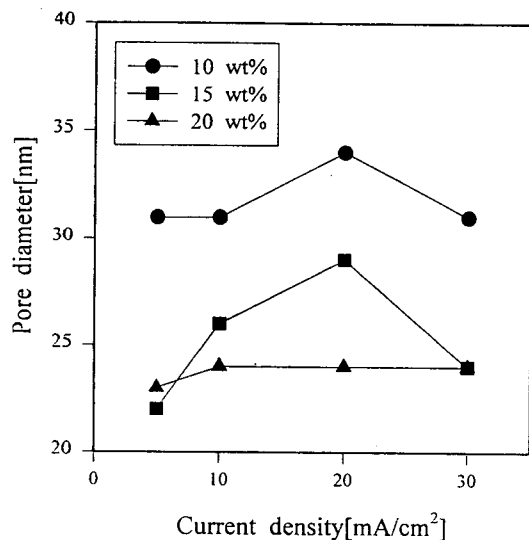


그림 6. 전류밀도에 따른 세공직경.

액중의 황산근의 이온의 농도가 용존 알루미늄과 결합하여 이온밀도가 감소하기 때문으로 사료된다.

여러 전해질 농도에서의 전류밀도에 따른 형성된 피막의 두께를 그림 8에 나타내었다. 그림 8에서 보는 바와 같이 전류밀도가 증가할수록 피막 두께는 증가하고 있다. 이는 전류밀도가 낮은 경우 이온들의 전이가 느리게 일어나 알루미늄 피막의 형성속도가 늦지만 전류밀도가 증가할수록 이온들의 전이가 빨리 진행하여 피막 형성속도의 증대에 기인한 것으로 볼 수 있다. 또한 전류밀도가 동일한 경우 전해액의 농도가 증가함에 따라 피막이 얇아지는 것을 볼 수 있다. 이는 전해질의 농도가 커짐에 따라 전해액에 의한 용해속도가 증가하기 때문으로 사료된다. 따라서 전해액의 농도를 크게 할 경우 전류밀도를 함께 증가시켜 반응시간을 줄여줄 필요가 있다.

그림 9는 반응온도 0°C에서 전류밀도 및 전해질의 농도 조건에 따라 얻어진 알루미나 피막의 표면과 단면의 세공구조를 SEM으로 확인한 대표적인 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면이 매끄러우며 세공의 크기와 분포가 매우 균일하고 세공은 직선적인 원통형 구조를 갖는 피막임을 알 수 있다. 본 연구에서의 각 전해조건

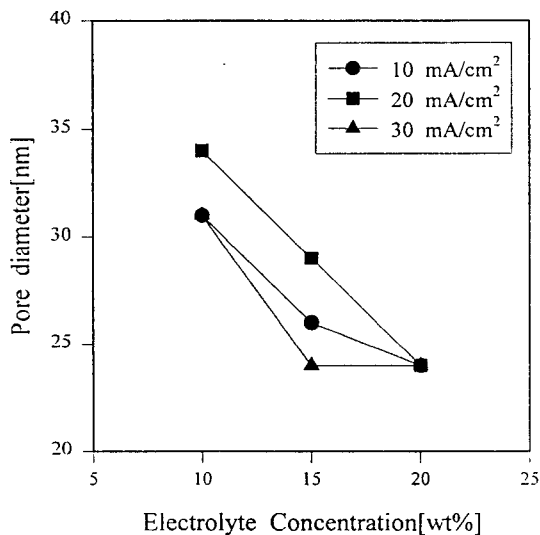


그림 7. 전해질 온도에 따른 세공직경.

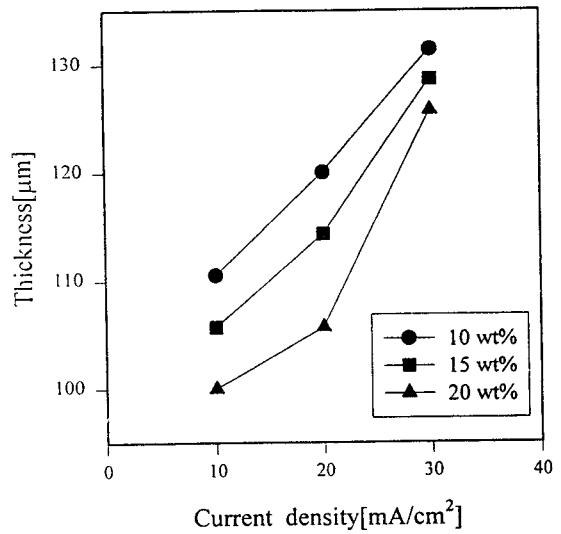
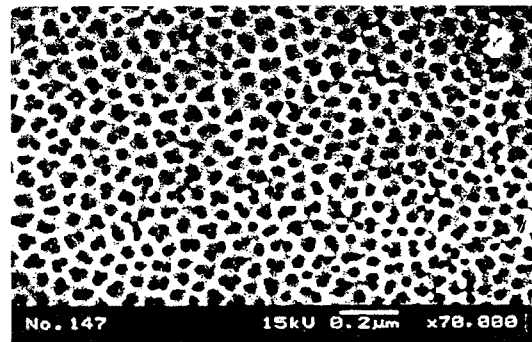
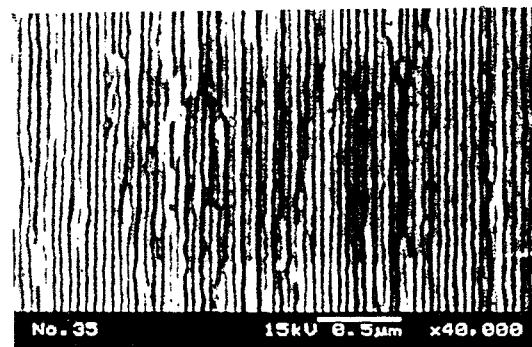


그림 8. 전류밀도에 따른 피막두께.



(a) Al₂O₃ surface



(b) Al₂O₃ cross-section

그림 9. 알루미나 피막의 표면 및 단면 SEM 사진.

에 따라 세공직경과 세공밀도를 표 2에 나타내었다. 세공직경은 24~34nm이고, 세공밀도는 $3.5 \sim 5.8 \times 10^{10}$ 개/cm²의 범위를 갖는 피막을 얻을 수 있었다.

그림 10은 황산의 농도 15wt%, 전류밀도 10mA/cm²에서 제조한 알루미늄 피막의 세공 분포를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 2~3nm 부근의 micro pore와 20~30nm를 갖는 macrp pore가 크게 발달된 세공구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 이는 알루미늄 산화 피막내에

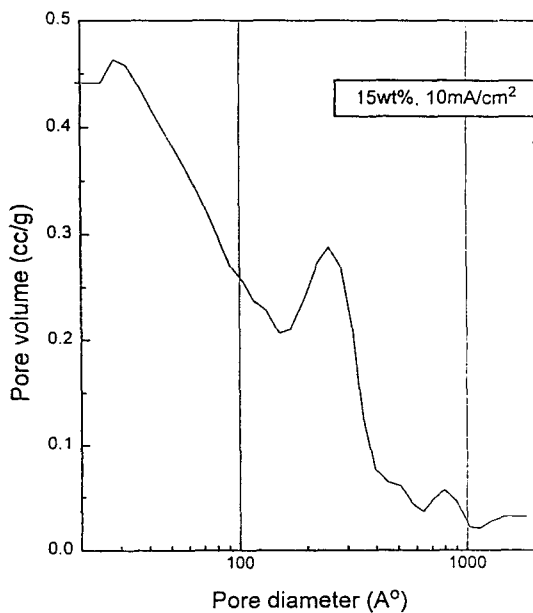


그림 10. 세공부피 vs. 세공직경.

표 2. 알루미늄 피막의 세공직경 및 세공밀도[반응온도=0°C].

전류밀도 [mA/cm ²]	전해질 농도 [wt%]	세공직경 [nm]	세공밀도 [$\times 10^{10}$ 개/cm ²]
10	10	31	5.83
	15	26	3.62
	20	24	3.52
20	10	34	4.04
	15	29	3.85
	20	24	5.50
30	10	31	3.52
	15	24	3.80
	20	24	4.75

micro pore는 세공의 벽이나 barrier층에 존재하는 세공이며, 20~30nm를 갖는 macrp pore 표면으로부터 단면을 가로지르는 원통형 세공이라고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 황산전해질하에서 양극산화에 의한 다공성 알루미늄 담체의 제조가 가능하였다.
2. 전해질의 농도 및 전류밀도의 변화로 세공 직경을 조절할 수 있으며, 세공직경이 일정하며 세공분포가 균일하고 직선적인 세공을 가지는 알루미늄 담체의 제조가 가능하다. 이때 세공 직경은 24~34nm이고, 세공밀도는 $3.5 \sim 5.8 \times 10^{10}$ 개/cm²의 범위를 갖는 담체를 얻을 수 있었다.
3. 전해질의 농도가 낮으면 전류밀도를 낮추어야 하며, 농도가 높을수록 전류밀도를 함께 높여야 매끄러운 표면의 담체를 얻을 수 있었다.
4. 전해질의 농도가 낮을수록, 전류밀도가 증가할수록 담체의 두께는 증가하였다.

따라서 이상의 실험결과 양극산화에 의해 제조된 알루미늄 담체는 균일하게 발달된 세공으로 인하여 넓은 비표면적을 가지며 구조적으로 담체 가능성을 보여 주고 있다. 또한 이를 가스 센서 제작에 사용할 경우 가연성 가스의 가스 누설 감지도가 높아져 보다 많은 가스사고를 조기

에 예방할 수 있을 것으로 기대된다. 앞으로 본 연구에서 제조된 화재감지 용도의 알루미나 담체를 이용하여 백금이나 팔라듐과 같은 촉매를 dopping시켜 센서를 제작 그 특성실험을 행하고자 한다.

참 고 문 헌

1. 김영배 : “가스센서와 그 응용”, pp74-81(1992).
2. D.D. Lee, W.Y. Chung and B. K. Sohn, : Sensors and Actuators B, 13-14, 252(1993).
3. R. Pitchai and K. Klier, : Catalysis Reviews Sci. Eng., 28(1), 13(1986).
4. R. F., Hicks, A. Qi, M.L. Young and R.G. Lee, : J. of Catal., 122, 280(1990)
5. R. F., Hicks, A. Qi, M.L. Young and R.G. Lee, : J. of Catal., 122, 295(1990)
6. R. Burch, F.J. Urbano and P.K. Loader, : Appl. Catal., 123, 173(1995)
7. S. J., Gentry, and T. A., Jones, : Sensors and Actuators, 10, 141,(1986)
8. D.D. Lee : Chemical Sensors Technology, 1, 79,(1994)
9. 新田恒治ほか : セラミック湿度センサ “ヒュミセム”, National Tech. Rept., 24, p422(1978)