

La₂O₃-SnO₂계 후막 소자의 CO₂감지특성

김동현 · 윤지영 · 박희찬 · 김광호

부산대학교 무기재료공학과
(1998년 12월 5일 접수)

Gas Sensing Characteristics of La₂O₃-SnO₂ Thick Film to CO₂ Gas

Dong Hyun Kim, Ji Young Yoon, Hee Chan Park and Kwang Ho Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea

(Received December 5, 1998)

초 록

CO₂ 감지용 La₂O₃-SnO₂계 후막형 소자를 제조하여 CO₂가스에 대한 기초 감지 특성을 조사하였고, 감지 분말의 입자크기와 제조방법에 따른 감도 변화를 고찰하였다. 후막 소자는 400°C의 작동온도와 4 wt.%의 La₂O₃가 첨가된 것에서 가장 좋은 감도를 나타내었고, 낮은 습도영역에서 우수한 감지 특성을 보였다. 분말 혼합법에 의해 제조된 소자에 있어서 La₂O₃와 SnO₂ 분말의 입자가 미세할수록 우수한 감도를 나타내었고, La₂O₃의 입도가 SnO₂의 입도 보다 감도에 더 큰 영향을 주었다. SnO₂ 후막 표면에 La 용액을 코팅하여 제조된 센서는 가장 우수한 CO₂ 감도특성을 보였다.

ABSTRACT

La₂O₃-SnO₂ thick film sensor was fabricated by a screen printing technique. The basic sensing behaviors of La₂O₃-SnO₂ thick film and effect of particle size and materials preparation on the sensitivity to CO₂ gas were studied. The SnO₂ film in which 4 wt.% La₂O₃ was added showed the highest sensitivity to CO₂ gas and at operating temperature of 400°C, but the sensitivity decreased with increase of humidity. Using the mixing method of La₂O₃ and SnO₂ powders for sensing-materials preparation, the particle size of La₂O₃ was more effective to the sensitivity than the particle size of SnO₂ and it was found that the finer was the particle size of either La₂O₃ or SnO₂, the better sensitivity was. Coating of La solution on the SnO₂ thick film produced higher sensitivity than any other cases.

Key words : CO₂, La₂O₃, SnO₂, Gas-sensor

1. 서 론

산업화에 수반하여 발생하는 과도한 CO₂배출은 지구 온난화의 직접적인 원인이 되고 있으며, 국내외적으로 CO₂가스배출량을 감축하는 문제가 크게 대두되고 있다. CO₂가스배출의 규제와 함께 이를 감지하기 위한 CO₂가스 센서의 개발이 시급히 요구되고 있다. CO₂ 감지장치는 주로 광학센서가 이용되고 있지만 크고 복잡한 고가의 장비라는 점에서 문제점이 있다.^{1,2)} 화학센서는 비교적 저렴하고 소형으로 제조할 수 있는 장점이 있으나 CO₂가 화학적으로 무척 안정하기 때문에 감지하기 어려운 특성이 있다. 최근에 주로 연구되어지고 있는 CO₂ 센서는 고체 전해질,^{3,5)} 유기고분자,⁶⁾ 반도체⁷⁻⁹⁾ 등을 사용하여 제작되고 있

으며, 이 중에서 반도체식 CO₂센서는 경제성, 소형화에 있어서 큰 장점을 가지고 있다. 반도체식 CO₂ 센서는 SnO₂, In₂O₃ 등의 모물질 위에 촉매를 첨가하여 제작되었으며, 이중 SnO₂를 모물질로 사용한 센서에서는 촉매로서 La₂O₃, Nd₂O₃, SrO 등을 첨가하여 CO₂감지력을 높일 수 있었다.⁸⁾ 본 연구에서는 CO₂감지에 우수한 성능을 보이는 La₂O₃를 첨가한 SnO₂를 중심으로 스크린 프린팅을 사용하여 후막센서를 제조하였고, La₂O₃와 SnO₂의 입도변화 및 제조방법에 따른 센서의 CO₂감지 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 소자 감지막의 제조

Table 1. Powder Preparation Process

Powder	Powder preparation process	
La ₂ O ₃	La ₂ O ₃ -I	without milling La ₂ O ₃ (average particle size : 0.56 μm)
	La ₂ O ₃ -II	By milling La ₂ O ₃ (average particle size : 0.56 μm) for 24 h
	La ₂ O ₃ -III	By precipitation from LaCl ₃ · 7H ₂ O solution
	La ₂ O ₃ -IV	By precipitation from LaCl ₃ · 7H ₂ O solution
SnO ₂	SnO ₂ -A	By milling SnO ₂ (average particle size : 7.22 μm) for 24 h
	SnO ₂ -B	By precipitation from SnCl ₄ solution

La₂O₃-SnO₂계 CO₂감지막 제조를 위하여 다음과 같은 3가지 방법을 사용하여 비교하고자 하였다.

(1) SnO₂와 La₂O₃분말의 기계적 혼합법; (2) Sn과 La의 염화물 수용액으로부터 공침에 의한 합성; (3) SnO₂ 후막 표면에 La 염화물 수용액의 코팅법

(1) 혼합법

La₂O₃-SnO₂계의 CO₂감지에 관한 기초 특성을 연구하기 위하여 사용되었다. La₂O₃ 및 SnO₂ 원료 분말의 입자 크기가 CO₂ 감지특성에 미치는 효과를 살펴보기 위해 Table 1에서와 같이 La₂O₃를 4가지 방법에 의해, SnO₂를 2가지 방법에 의해 입도를 조절하였다. La₂O₃의 입도를 변화시키기 위해 La₂O₃(Aldrich 99.9%, 평균입경 0.56 μm)의 시약을 분쇄하여 사용하였고(La₂O₃-II), 더욱 입도를 작게 하기 위해 LaCl₃ · 7H₂O(Aldrich 99.9999%)의 액상 수용액으로부터 침전법을 사용하였다(La₂O₃-III, La₂O₃-IV). 여기서 La₂O₃-III의 분말은 묽은 La 염화물 수용액을 80°C에서 염화 암모늄 용액의 적하 속도를 느리게 하여 제조하였고, La₂O₃-IV의 분말은 진한 La 염화물 수용액을 25°C에서 염화 암모늄 용액의 적하 속도를 빠르게 하여 제조하였다. 이후 침전물을 여과, 건조(110°C, 24시간), 하소(800°C, 2시간)시켜 분말을 제조하였다. 또한, SnO₂(Aldrich 99.9%, 평균입경 7.22 μm)를 분쇄하여 SnO₂-A를 제조하였고, 더 미세한 분말을 얻기 위해 SnCl₄(Aldrich 99%) 수용액으로부터 위의 La₂O₃-III의 제조과정으로부터 SnO₂-B를 제조하였다. Fig. 1에 각 원료분말의 제조방법에 따른 비표면적을 BET방법(Gemini 2375)을 사용하여 나타내었다. 제조된 La₂O₃ 및 SnO₂ 원료분말을 일정한 무게 비율로 조합하였고 기계적으로 혼합하여 감지분말을 제조하였다.

(2) 공침법

출발원료인 0.05 mol의 SnCl₄와 적정량의 LaCl₃ ·

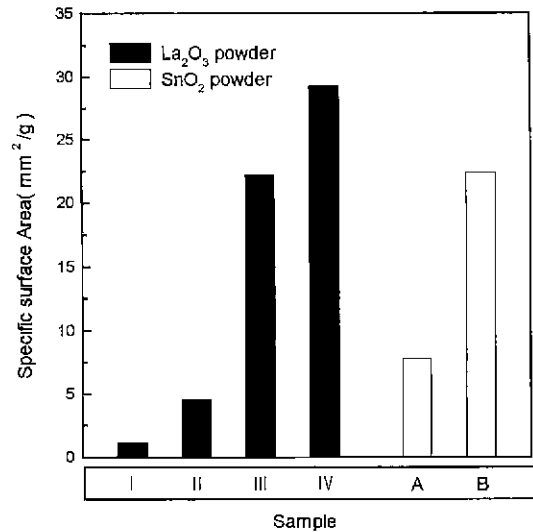


Fig. 1. Specific surface areas of La₂O₃ and SnO₂ powders prepared by various methods shown in Table 1.

7H₂O을 500 ml의 탈이온수에 동시에 용해시켰다. 이 수용액을 25°C에서 300 rpm의 속도로 교반하면서 28 wt.% NH₄OH용액으로 PH 8.5까지 적하해서 공침시켰다. 이후 상온에서 24시간 동안 숙성하고, 얻어진 침전물을 진공펌프를 사용하여 여과하였다. 이것을 탈이온수로 세척한 후 110°C에서 하루 건조하고 분쇄한 후에 800°C에서 2시간 하소하였다.

(3) 코팅법

SnO₂분말(Aldrich 99.9%, 평균입도 7.22 μm)을 24시간 지르코니아 볼로 건식 볼 밀링한 후 유기 바인더와 혼합하였다. 이것을 Pt패턴을 입힌 알루미늄 기판에 스크린 프린팅하여 후막을 제조한 후 열처리 하였다. 이후 LaCl₃ · 7H₂O의 수용액을 SnO₂막 위에 액적으로 코팅하였다. 이때의 LaCl₃ · 7H₂O의 수용액의 농도는 0.008M 농도로 하여 액적 부피당 La의 함유율을 SnO₂막의 질량(0.3 × 10⁻⁴ g)에 수 wt.%의 La가 되도록 하였다. 직류 전압을 소자 히터인 Pt패턴에 인가하여 800°C에서 적당한 시간 유지하였다.

2.2. 후막 소자 제작과정

제조된 원료분말들을 유기바인더와 섞어 paste 상태로 만들었다. 이때, 유기바인더와 파우더를 65:35의 혼합비율로 하였다. 기판은 두께가 0.24 mm인 alumina를 사용하였다. 기판을 세척한 후 그 위에 백금 페이스트를 이용하여 전극과 히터의 패턴을 만들었다. 그 다음 이를 건조시킨 후 1200°C로 열처리하였다. 이렇게 준비된 기

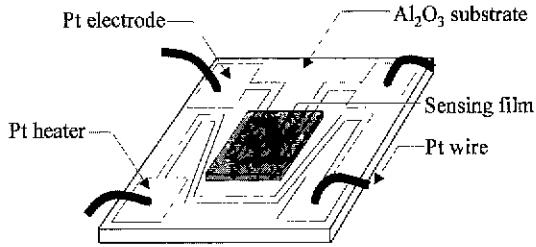


Fig. 2. Thick film sensor device.

판의 전극 패턴 위에 감지막 페이스트를 스크린 프린팅 하였다. 150°C에서 30분 동안 건조 후 600°C의 공기 중에서 1시간 동안 하소하였다. 이후 전극과 히터에 Pt 와이어를 부착하여 후막 소자를 제작하였다. 제작된 센서 소자의 크기는 5×5 mm²이었다. Fig. 2에 제작된 소자의 모형을 나타내었다.

2.3. 소자 특성 조사

제조된 감지분말의 비표면적의 측정을 위하여 제조된 후막 소자의 CO₂에 대한 감도 조사를 위해 글로브 박스를 사용하였다. 감지 가스인 CO₂는 순도 99.999%의 고순도 탄산가스를 사용하였고, 그것의 유량제어는 MFC (Mass Flow Controller)를 통하여 유량을 ppm 단위로 제어할 수 있게 하였다. Air(N₂+O₂)가스는 2가지 관(line)을 통하여 챔버로 주입되는데 하나의 line은 Air분배와 직접 연결되어 있고, 다른 line은 water bubbler와 연결하여 챔버 내의 습도 조절이 가능하도록 하였다. 챔버 내의 습도를 알기 위해 디지털 전자 습도계를 설치하였다. 챔버 내에는 두 개의 센서를 동시에 측정이 가능하게 하였고, 이에 따른 전원 공급장치인 DC power supply 2개(0~25 V, 5~15 V)와 열전대, 온도 표시계 2쌍을 설치하였고, 센서의 CO₂감지에 따른 저항 및 전압변화를 측정하기 위해 X-Y 기록계(ABB사, SE-130)를 설치하였다. 소자의 감도는 CO₂가스의 주입 전·후의 저항변화, R_{air}/R_{CO_2} 로 나타내었다. 센서 소자의 작동 온도는 300~450°C범위로 조절하였고, 챔버 내의 CO₂농도는 0~2500 ppm, 상대습도는 5~100%범위로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. La₂O₃-SnO₂후막 소자의 CO₂감지에 관한 기초 특성

Table 1에서의 SnO₂-A와 La₂O₃-IV을 혼합법으로 제조된 소자를 사용하여 소자의 기초 특성을 조사하였다. Fig. 3에서는 2 wt.%의 La₂O₃를 첨가한 SnO₂ 감지체의 온도를 350°C에서부터 600°C까지 150°C간격으로 증가

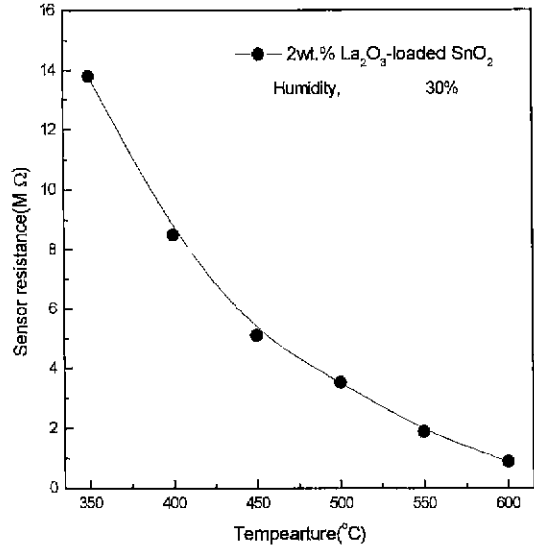


Fig. 3. Dependence of sensor resistance on the operating temperature of sensor.

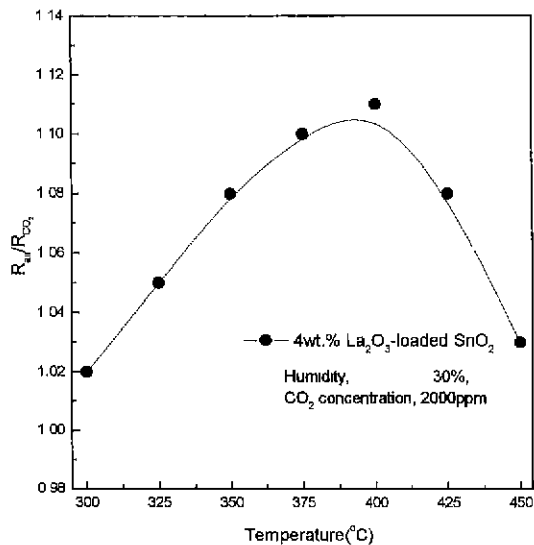


Fig. 4. Dependence of CO₂ sensitivity on the operating temperature of sensor.

시키면서 감지체의 저항변화를 나타내었다. 소자의 온도 증가에 따라 감지체의 저항은 감소하였다. Fig. 4에서는 4 wt.%의 La₂O₃를 첨가한 SnO₂ 감지체의 온도를 300°C에서부터 450°C까지 50°C간격으로 증가시키면서 2000 ppm의 CO₂가스에 대한 감도를 나타내었다. 작동 온도에 따른 소자의 감도는 300°C에서부터 점차 증가하다가 400°C에서 최고점에 이르고, 그 이후로는 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 이 결과 400°C가 최적의 소자

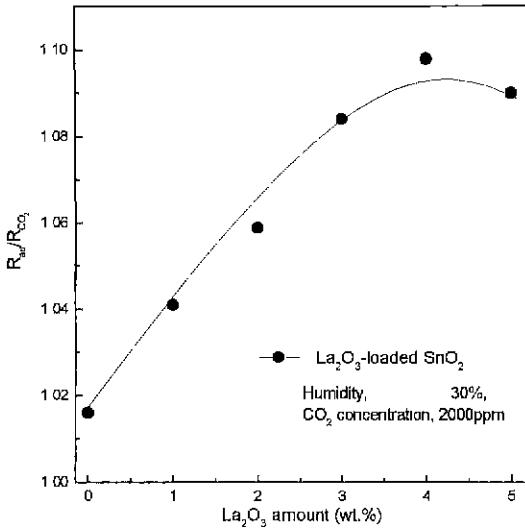


Fig. 5. Dependence of CO₂ sensitivity on the addition amount of La₂O₃.

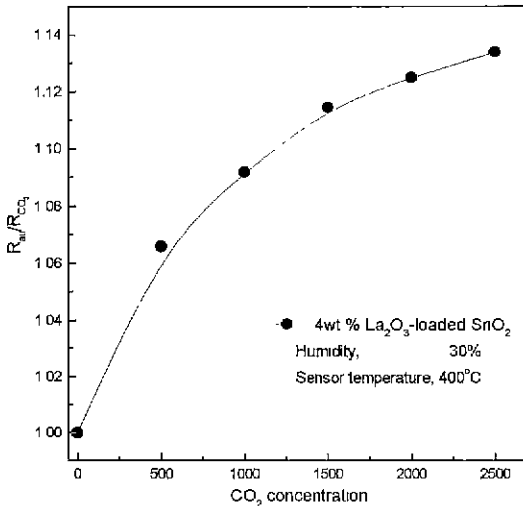


Fig. 6. Dependence of CO₂ sensitivity on the concentration of CO₂ gas.

작동 온도라고 판단되었으며 이후 실험에서는 소자 작동 온도를 400°C로 고정시켰다.

Fig. 5에서는 촉매인 La₂O₃의 첨가량을 0 wt.%에서부터 5 wt.%까지 1 wt.%의 간격으로 증가시켜 센서 감지막을 제조한 후 CO₂ 2000 ppm에 따른 감도를 조사하였다. La₂O₃가 첨가되지 않은 순수한 SnO₂에서는 CO₂가스와의 반응성이 거의 없었으나, 촉매로 첨가된 La₂O₃량의 증가에 의해 CO₂ 감도는 증가하였다. 최고의 감도는 4 wt.%의 La₂O₃ 첨가에 의해 나타났고, 그 이상의 La₂O₃

첨가에서는 감도가 다소 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 6에서는 4 wt.%의 La₂O₃이 첨가된 소자에서의 CO₂농도에 따른 감도를 나타내었다. 0~2500 ppm의 범위에서 CO₂를 유입한 후 500 ppm의 간격으로 감도를 조사하였고 이 결과 CO₂농도의 증가에 따라 감도는 단조 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7에서는 습도 변화에 따른 감지체의 저항 변화를 나타내었다. 감지체의 저항은 습도가 낮아질수록 현저하게 증가하였는데, 이러한 결과는 기존에 연구된 반도체식 센서와 유사한 경향성을 보였다.^{10,11)} 이것은 감지막 표면에서의 H₂O가 흡착 산소(O_{ads}²⁻)와 산소 공공

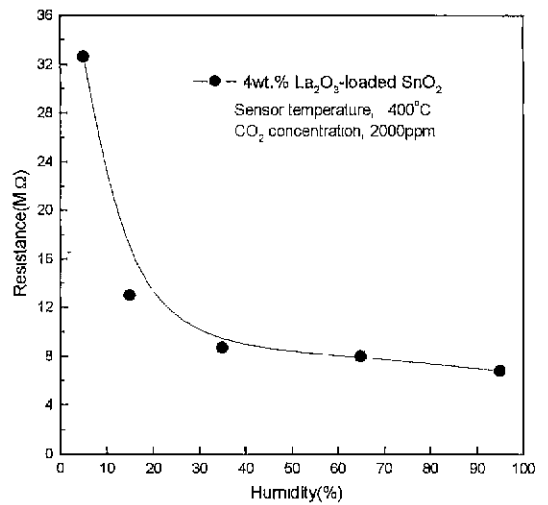


Fig. 7. Dependence of sensor resistance on relative humidity.

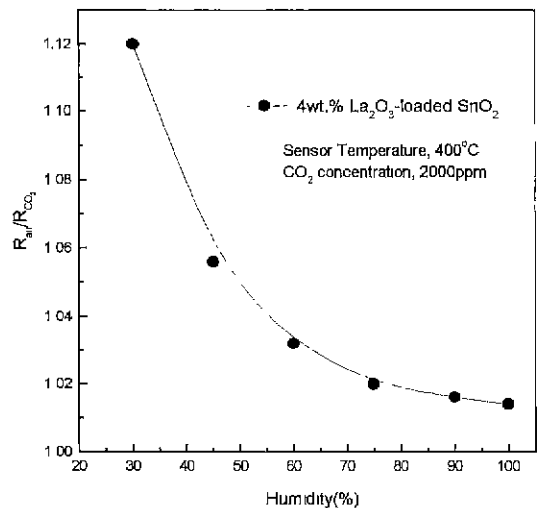


Fig. 8. Dependence of CO₂ sensitivity on relative humidity.

(V₀¹, V₀¹¹)과 반응하여 수산기(-OH)를 형성하고 이 과정에서 생기는 전자의 방출이 저항을 감소시킨다고 생각된다.¹²⁾

Fig. 8에서는 습도 변화에 따른 감지체의 감도 변화를 나타내었다. 습도가 낮아짐에 따라 저항의 증가와 함께 감지체의 감도가 증가하게 되었다. Iwamoto등^{8,9)}도 습도 0%에서 La₂O₃-SnO₂ 센서가 우수한 감도를 보인다고 보고하였는데 이것은 감지막 표면의 일정량 이상의 수산기(-OH)가 감지체와 CO₂가스 사이의 반응을 막아서 감도의 저하를 가져오는 것으로 판단된다.¹³⁾

3.2. 원료분말의 입도 분포에 따른 소자의 CO₂ 감도 변화

Fig. 1에서 나타난 것과 같이 원료분말의 비표면적은 제조 방법에 따라 크게 변화했다. 분말에 있어서 비표면적이 클수록 입자 크기가 작기 때문에 CO₂가스 감도에 대한 촉매인 La₂O₃와 모물질인 SnO₂의 입자크기의 영향을 추적할 수 있다. Table 1에서와 같이 비표면적이 다르게 제조된 La₂O₃ 및 SnO₂의 원료분말을 조합하여 혼합법으로 감지체를 제조하였고 각 감지체의 CO₂가스에 대한 감지 특성을 Fig. 9에 비교하였다. Fig. 9에서 La₂O₃의 비표면적이 클수록, 즉 입자크기가 미세할수록 감지체의 CO₂가스에 대한 감도는 증가하였다. 이것은 La₂O₃의 비표면적이 클수록 CO₂가스와의 반응 면적이 커져서 더 좋은 감도를 나타내었다고 볼 수 있다. 또한 분말 분쇄에 의해 제조된 SnO₂ A보다 액상에서 합성한 SnO₂ B를 사용한 센서의 감도가 우수한 것으로부터 SnO₂ 분말의 비표면적이 클 경우 전체적으로 CO₂가스에 대한 감도가 향상됨을 알 수 있었다. 요약하면 분말 혼합법으로 만든 센서는 분말의 입자가 미세할수록 감도가 우수

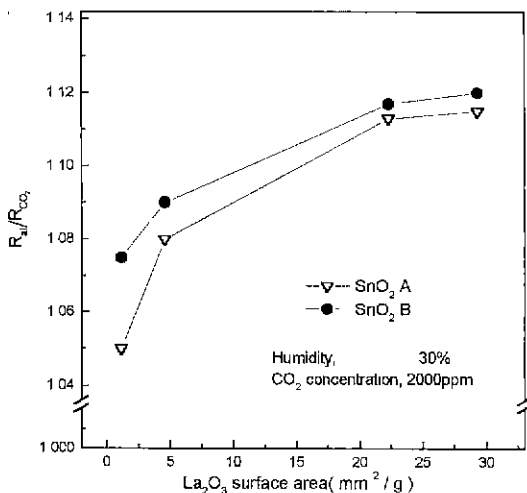


Fig. 9. Dependence of CO₂ sensitivity on the surface areas of La₂O₃ and SnO₂ powder.

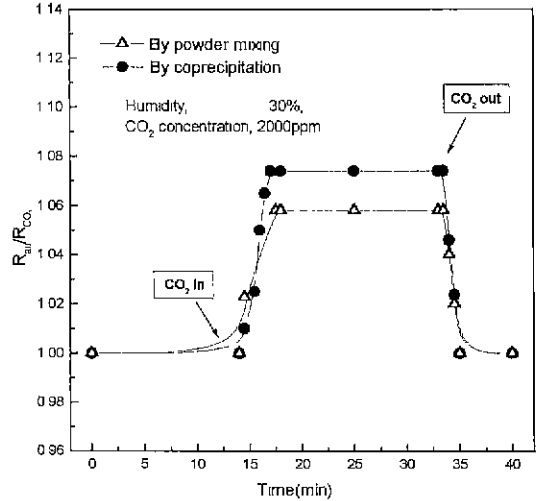


Fig. 10. Comparison of CO₂ sensing behaviors between two different methods for materials preparation.

하였고, 모물질인 SnO₂ 보다는 촉매 역할의 첨가제인 La₂O₃가 미세할 때 더 좋은 감도를 나타내었는데, 이것은 La₂O₃의 미세화가 모물질인 SnO₂의 그것보다 CO₂감도증진에 더 큰 작용을 한다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 제조 방법에 따른 소자의 CO₂ 감도 변화

3.1절에서 SnO₂에 La₂O₃의 첨가는 CO₂감지에 필수적이고 촉매역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 촉매로 사용된 La의 분포를 더욱 미세하게 하기 위해 공침법으로 La₂O₃-SnO₂원료 분말을 제조하였다. 또한 센서 감지막에서 CO₂가스와의 반응이 주로 일어나는 표면에 La₂O₃를 집중 분포시키는 코팅법을 사용하여 센서 감지막을 제조하여 비교하였다.

공침에 의해 제조된 La₂O₃(4 wt.%) -SnO₂ 감지체의 저항은 측정할 수 없을 정도로 증가하여 반도체식 센서로 사용될 수 없었는데, 이 원인은 +3가인 La의 치환형 고용에 의한 억셉터 생성과 입자의 미세화¹⁴⁾에 의한 것이라고 판단되어 진다. Fig. 10에서는 공침법으로 제조된 La₂O₃(2 wt.%) -SnO₂ 감지체의 CO₂감지특성을 혼합법으로 제조된 La₂O₃(2 wt.%) -SnO₂와 비교하여 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 공침법에 의해 제조된 감지체의 CO₂감도가 더욱 우수하게 나타났다.

한편 Fig. 11에서는 코팅법에 의해 제조된 감지체 (0.008M LaCl₃ · 7H₂O)의 CO₂감지특성을 나타내었다. 코팅법에 의한 센서는 CO₂의 감지에 있어서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이것은 센서 내에서 CO₂와의 반응이 주로 일어나는 표면에 La₂O₃를 집중 분포에 의해

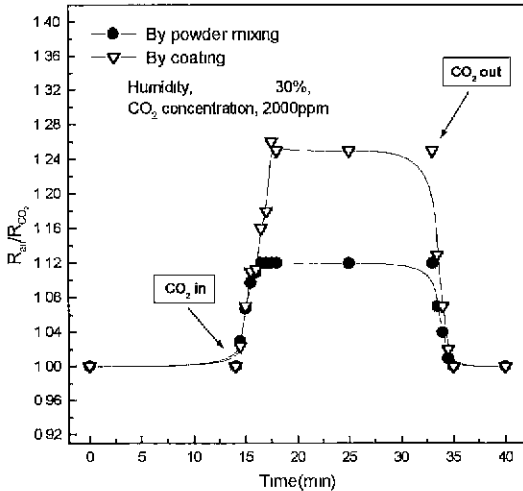


Fig. 11. Comparison of CO₂ sensing behaviors between two different methods for materials preparation.

감도가 향상되었다고 추론되어 진다. 코팅법에 따른 CO₂감지특성은 추후의 정량화된 연구에서 더욱 연구되어질 필요가 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 La₂O₃-SnO₂계 후막 소자의 CO₂감지 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La₂O₃-SnO₂계 CO₂감지용 후막 소자는 400°C의 작동온도와 4 wt.%의 La₂O₃의 첨가량에서 가장 우수한 감도를 나타내었다. 제조된 센서는 낮은 습도영역에서는 우수한 감도를 나타내었으나 습도가 높은 영역에서는 감도의 감소가 두드러졌다.

2. 분말 혼합법에 의해 제조된 센서는 La₂O₃와 SnO₂가 미세할수록 좋은 감도를 나타내었고, La₂O₃의 입도가 SnO₂의 입도 보다 감도에 더 큰 영향을 주었다.

3. 2 wt.%이하의 La₂O₃를 첨가한 분말 혼합법과 공침법에 의해 제조된 센서의 비교에 있어서는 공침법에 의한 센서가 더 우수한 감도를 나타내었다. 코팅법에 의해 제조된 센서는 위의 두 가지 방식에 의해 제조된 센서 보다 더 우수한 감도를 나타내었다. 이것은 La₂O₃가 표면에 집중 분포할수록 감도가 더욱 증가하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- O. S. Wolfbeis and et al., "Fiber-Optic Fluorosensor for Oxygen and Carbon Dioxide," *Anal. Chem.*, **60**, 2028-2030 (1988).
- F. W. Parker and et al., "Fiber-Optic Sensors for pH and Carbon Dioxide using a Self-Referencing Dye," *Anal. Chem.*, **65**, 2329-2334 (1993).
- E. Studel, P. Birke and W. Weppner, "Miniaturized Solid Electrochemical CO₂ Sensors," *Electrochimica Acta*, **42**(Nos 20-22), 3147-3153 (1997).
- Y. Sadaoka, Y. Sakai and T. Manabe, "CO₂-Sensing Characteristics of Solid-State Electrochemical Sensor Based on Sodium Ionic Conductors," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 532-535 (1993).
- F. Qui, L. Sun, X. Li, M. Hirata, H. Suo and B. Xu, "Static Characteristic of Planar-type CO₂ Sensor Based on Nasion and with an Inner-Heater," *Sensors and Actuators B*, **45**, 233-238 (1997).
- R. Zhou, A. Hielemann, U. weimar, D. Schmei ßer and W. Gpel, "Mass Sensitive Detction of CO₂ by Aminogroup-Funtionalized Polymers," The 8th International Conference on Solid-state Sensors and Actuators and Eurosensors IX, Stockholm, Sweden, Jun 25-29 (1995).
- N. Mizuno, K. Kato, T. Yoshioka and M. Iwamoto, "A Remarkable Sensitivity of CaO-Loaded In₂O₃ Element to CO₂ Gas in the Presence of Water Vapor," *Chemistry Letters*, 1683-1684 (1992).
- N. Mizuno, T. Yoshioka, K. Kato and M. Iwamoto, "CO₂-Sensing Characteristics of SnO₂ Element Modified by La₂O₃," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 473-475 (1993)
- T. Yoshioka, N. Mizuno and M. Iwamoto, "La₂O₃-Loaded SnO₂ Element as a CO₂ Gas Sensor," *Chemistry Letters*, 1249-1252 (1991)
- C. B. Lim and S. J. Oh, "Microstructure Evolution and Gas Sensitivities of Pd-Doped SnO₂-Based Sensor Prepared by Three Different Catalyst-Addition Processes," *Sensors and Actuators B*, **30**, 223-231 (1996).
- W. Qu and J. Meyer, "A Novel Thick-Film Ceramic Humidity Sensor," *Sensors and Actuators B*, **40**, 175-182 (1997).
- G. Ghiotti, A. Chiorino, G. Martinelli and M.C. Carotta, "Moisture Effects on Pure and Pd-Doped SnO₂ Thick Films Analysed by FT-IR Spectroscopy and Conductance Measurements," *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 520-524 (1995).
- J. Tamaki, M. Akiyama and C. Xu, "Conductivity Change of SnO₂ with CO₂ Adsorption," *Chemistry Letters*, 1243-1246 (1990).
- X. Wang and et al., "Transition Between Neck-Controlled and Grain Boundary-Controlled Sensitivity of Metal-Oxide Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **24-25**, 454-457 (1995).