

고농도 NO_x 감지용 In₂O₃ 후막 가스센서의 Al, Ru 및 SnO₂ 첨가에 의한 특성 향상

박종현 · 김동현 · 이종영* · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

*부산대학교 생산기술연구소 특별연구원

(1999년 8월 26일 접수)

Gas Sensing Characteristics of Catalyst-added In₂O₃ Thick Film for Detecting NO_x of High Concentration

Jong Hyun Park, Dong Hyun Kim, Jong Young Lee* and Kwang Ho Kim

Dept. of Inorganic. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ, Pusan 609-735, Korea

*Research Institute of Industrial Technology, Pusan Nat. Univ, Pusan 609-735, Korea

(Received August 26, 1999)

초 록

스크린 프린팅법을 이용하여 고농도(>수백 ppm)의 NO_x가스를 감지할 수 있는 In₂O₃후막형 가스센서를 제조하였다. 본 실험에서는 감지막의 소성온도에 따른 감도변화와 Al, Ru 및 SnO₂의 촉매 첨가에 의한 감도의 증진을 조사하였다. 또한, 200 ppm의 NO₂분위기에서 CO, H₂, CH₄ 및 i-C₄H₁₀의 환원성가스에 대한 간섭성(cross sensitivity)을 조사하였다. 순수한 In₂O₃센서는 600°C의 하소온도와 400°C의 동작온도에서 최대의 감도를 나타내었고 Al(0.004 wt%)-In₂O₃센서가 NO 및 NO₂가스에 대하여 탁월한 감도의 증진을 보였으며 선택성면에서도 우수하였다.

ABSTRACT

In₂O₃ thick film gas sensor for detecting NO_x gas of high concentration was fabricated by a screen printing technique. This work focussed on investigation of the change of sensitivity to NO_x gas with firing temperatures of sensing layer and on improvement of the sensitivity by adding catalysts such as Al, Ru, and SnO₂. The cross sensitivities of sensor to CO, H₂, CH₄ and i-C₄H₁₀ gases were also examined under NO₂ gas concentration of 200 ppm. Pure In₂O₃ gas sensor, prepared at a firing temperature of 500°C, showed a maximum sensitivity to NO_x gas at the operating temperature of 400°C. Al(0.004 wt%)-In₂O₃ sensor largely improved the sensitivities to both NO₂ and NO gases and showed a superior selectivity compared with other gas sensors.

Key words : NO_x gas sensor, In₂O₃ thick film, Catalyst, Cross sensitivity

1. 서 론

산업의 급속한 발전에 수반하여 대기오염은 사회 문제로 대두되고 있다. 이러한 대기오염의 주된 원인중의 하나는 자동차의 배기가스이다. 배기가스의 주성분으로는 미연소 탄화수소(CH_x), 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 등이며 분진이나 황산화물도 소량 혼재되어 있다. 이와 같은 배기가스 중 특히 NO_x가스는 인체에 매우 유독하여 저농도(0.2 ppm)의 가스에도 호흡기 계통에 무리를 주고 단시일 내에 사망에 이르게 하는 독성이 강한 물질로 알려져 있다. 이러한 NO_x가스를 제어하기 위하여 여러 가지 가스센서들이 연구 및 개발되고 있다. 고체전해질을 이용한 전기화학 센서,¹⁾ YBa₂Cu₃O_{7-δ}박막을 이용

한 초전도체 센서,²⁾ 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 이용한 유기물 반도체 센서³⁾ 그리고 반도체식 가스센서⁴⁻¹⁵⁾ 등이 연구되어지고 있다. 특히 반도체식 가스센서는 빠른 응답특성, 소형화, 고감도 및 내구성등 여러 가지 장점을 가지고 있어 최근들어 활발하게 연구되어지고 있다.

이러한 NO_x가스 검출 목적의 반도체식 가스센서는 WO₃,⁶⁻¹²⁾ SnO₂,¹³⁾ In₂O₃^{14,15)}등과 같은 n-type 반도체를 모물질로하여 연구되어 졌다. WO₃ 및 SnO₂를 모물질로 사용할 경우 200 ppm이하의 농도에서는 NO_x농도에 따라 비례적으로 감도가 증가하는 우수한 감지특성을 보이거나 NO_x의 농도가 증가할수록 감도의 크기가 포화되는 경향이 있어서 200 ppm이상의 고농도에서는 NO_x의 농도를 감지하기 어렵다. 그러나, In₂O₃^{14,15)}과 같은 모물질

을 사용하면 저농도에서는 부적합하지만 고농도의 NO_x 가스를 감지할 수 있다고 알려져 있다. 자동차의 배기가스 내의 NO_x 가스농도를 감지하기 위해서 1000 ppm 이상의 NO_x 가스에 대해서도 감지특성을 나타내는 In₂O₃를 모물질로 선택하였다.

본 연구에서는 스크린 프린팅법을 이용하여 히터, 전극 및 감지체를 기판위에 인쇄함으로써 소형화된 후막형 가스센서를 제조하였다. In₂O₃센서의 최적의 NO_x 감지특성을 나타내는 하소온도와 동작온도를 조사하였으며, 특히 금속(Al, Ru) 및 산화물(SnO₂) 촉매의 첨가에 의한 감도 증진을 중점적으로 연구하였다. 최종적으로 CO, H₂, CH₄ 및 i-C₄H₁₀ 등의 환원성가스를 NO_x 가스 분위기하에 유입시켜 In₂O₃센서의 감지 특성에 대한 간접성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 감지체 paste의 제조

본 실험에서는 NO_x센서의 감지체로써 순수한 In₂O₃계, Ru-In₂O₃계, Al-In₂O₃계 및 SnO₂-In₂O₃계를 사용하였다. 각 감지체를 다음과 같이 준비하였다.

(1) 순수 In₂O₃계

상용 In₂O₃(99.99%, Aldrich Co.)분말을 Three Roll Mill로써 5회 반복하여 분쇄하였다.

(2) Ru-In₂O₃ 및 Al-In₂O₃계

분쇄된 In₂O₃에 에탄올에 녹인 RuCl₃(0.004 wt%) 및 AlCl₃(0.004 wt%)를 첨가하여 약 50°C의 열을 가하면서 magnetic bar로 분산시키면서 에탄올을 증발시킨 후 혼합된 분말을 600°C, 1시간 열처리하여 잔존하는 Cl기가 제거되도록 하소시켜 Ru(0.004 wt%)-In₂O₃, Al(0.004 wt%)-In₂O₃ 감지체를 제조하였다.

(3) SnO₂-In₂O₃계

원료물질로 상용 SnO₂(99.99%, Aldrich Co.)분말을 사용하였으며 Three Roll Mill에 의하여 5회의 분쇄과정을 거친 후 SnO₂(10 wt%)와 In₂O₃분말을 기계적으로 혼합하여 감지체를 제조하였다.

위의 방법으로 제조된 감지분말을 셀룰로오스가 주성분인 유기바인더에 4:6의 비로 Three Roll Mill로써 혼합하여 4종류의 감지체 paste를 제조하였다.

2.2. 센서의 제조

알루미늄 기판(3.5×3.5 mm) 위에 Pt 페이스트로써 히터 및 전극을 인쇄하였다. 이후 150°C에서 건조시켰고, 5°C/min의 승온속도로 1200°C까지 가열하여 공기분위기에서 1시간동안 열처리하였다. 감지체 페이스트를 스크린 프린팅법을 이용하여 약 20 μm 두께로 인쇄하였다.

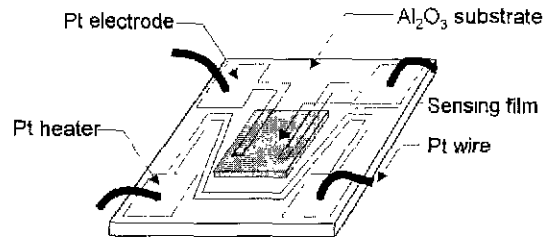


Fig. 1. Schematic diagram of thick film gas sensor.

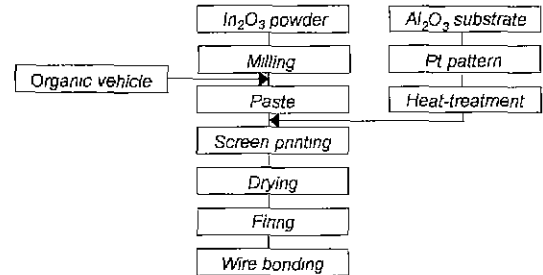


Fig. 2. Flow chart of manufacture process of gas sensor.

감지막 인쇄시 균일한 두께를 얻기 위하여 각 감지체 페이스트의 점도를 수시로 측정하였다. 인쇄된 감지막을 500°C, 600°C, 700°C 및 800°C의 공기분위기에서 1시간 동안 열처리하였고, 센서소자의 Pt 패드 부분에 0.5 mm 정도의 Pt wire를 spot welding으로 부착하였다. Fig. 1에 완성된 센서소자의 모형을 나타내었고, Fig. 2에 센서 제작 공정을 나타내었다.

2.3. 감도특성 측정

센서의 가스감도는 피검가스인 NO 및 NO₂ 가스를 내부용적이 24.36L인 챔버로 유입시킨 후 시간에 따른 센서 감지막의 저항 및 전압 변화를 측정함으로써 조사되었다. 센서 동작온도까지의 승온은 센서 히터부에 d.c 전압을 인가할 때 발생하는 주울(Joule)열을 사용하였으며, 감지막의 온도를 적외선 센서로서 측정하였다. 측정시 챔버내의 온도는 18~22°C였으며, 습도는 40~60%였다. 센서의 감도는 Au분위기에서 감지막의 저항값(R_{air})과 NO_x 가스를 주입하였을 때의 저항값(R_{gas})의 비, R_{gas}/R_{air}로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. In₂O₃감지체의 소성조건 및 감도특성

센서 작동온도와 감지막 소성온도에 따른 NO₂ 가스감도를 조사하기 위하여 감지막의 소성온도를 500°C, 600°C, 700°C 및 800°C으로 하였고, 센서 작동온도를 200°C와 300°C로 하였다. 또한, NO₂가스의 농도를 100~

1000 ppm으로 변화시켰다. Fig. 3의 (a)에서 나타나 듯 200°C로 동작온도를 고정한 센서는 소성온도에 관계없이 유입된 NO₂가스의 농도변화를 감지하지 못하였다 Fig.

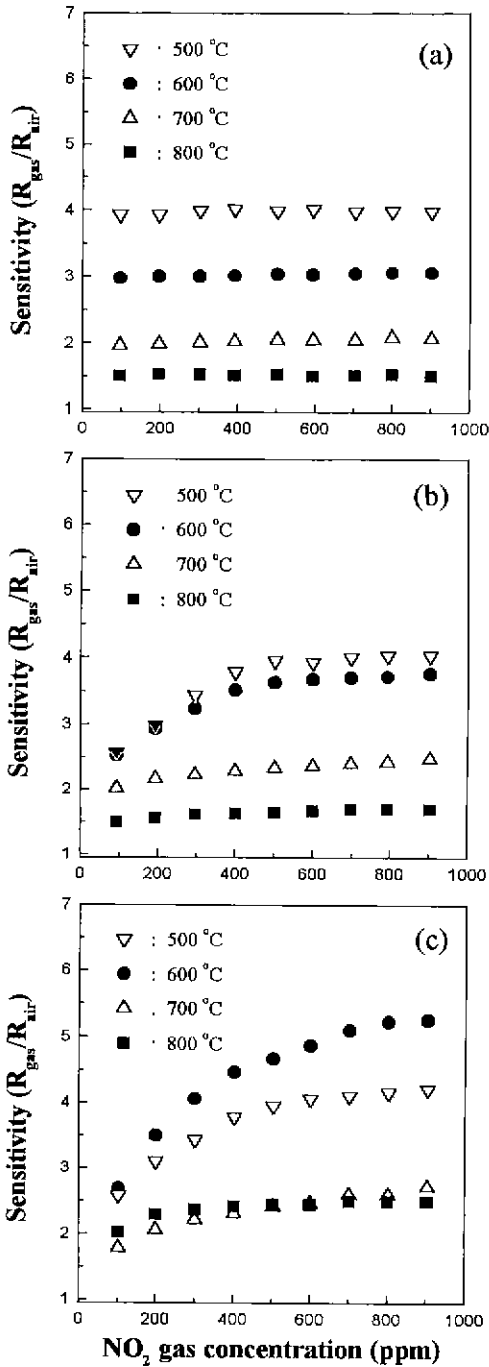


Fig. 3. Sensitivities of sensors fired various temperatures as a function of NO₂ gas concentration and operating temperatures of (a) 200°C, (b) 300°C and (c) 400°C.

3의 (b)와 (c)에서 300°C와 400°C로 센서 동작온도를 고정하였을 때 피검 기스에 대한 농도변화 감지특성이 향상되었고, 300°C 보다 400°C의 작동온도에서 센서는 더 우수한 감지특성을 나타내었다.

한편, 소성온도에 있어서는 500°C와 600°C가 최적의 감도를 나타내었고, 800°C까지 소성온도의 증가에 따라 감도는 감소되었다. 일반적으로 소성온도의 증가에 따라 입자크기가 증가하는데 이러한 입성장이 피검가스와 의 접촉면적을 감소시켜 감도의 저하를 가져오는 것으로 여겨진다.^{15,16} 위의 결과로부터 600°C의 소성온도에서 제조된 In₂O₃감지막이 400°C의 동작온도에서 유지될 때 NO₂

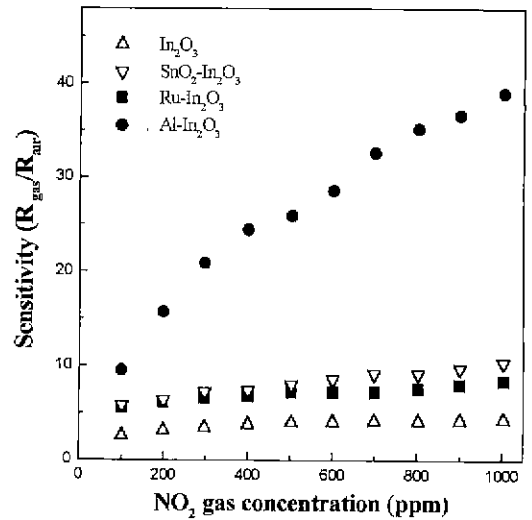


Fig. 4. Gas sensing characteristics of various gas sensor as a function of NO₂ concentration

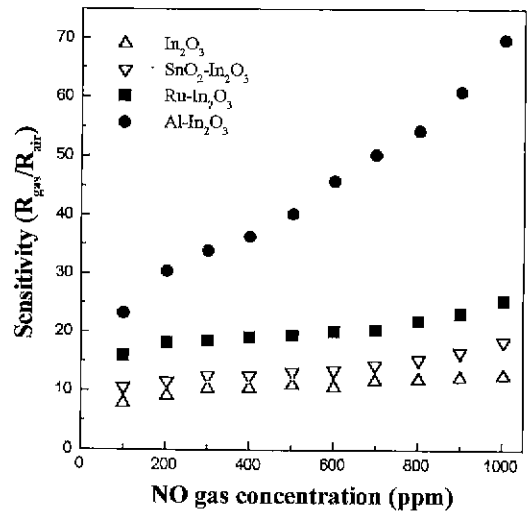


Fig. 5. Gas sensing characteristics of various gas sensor as a function of NO concentration.

가스에 대하여 우수한 감도를 나타내는 최적의 조건이라는 것을 알 수 있었고, 이후 실험에서는 이러한 조건을 고정하였다.

3.2 촉매의 첨가에 따른 NO 및 NO₂ 가스에 대한 감도변화

본 절에서는 In₂O₃ 감지체에 Al 및 Ru의 금속 촉매와 SnO₂의 산화물 촉매 첨가에 의한 NO 및 NO₂ 가스 감지 특성 변화를 조사하였다. 센서는 NO_x 가스에 대하여 최대의 감도를 나타내는 600°C에서 1시간 열처리되었으며 동작온도는 400°C로 하였다. Fig. 4와 5은 각각 100~1000 ppm의 NO 및 NO₂ 가스에 대한 감도의 변화를 나타낸 그림이다.

Fig. 4와 5에서의 공통되는 특징은 순수한 In₂O₃ 센서보다는 금속 및 산화물 촉매를 첨가한 센서의 감도가 향상되었으며, 산화물 촉매보다는 금속 촉매가 상대적으로 큰 감도의 증진을 가져왔다. 산화물 촉매로써 사용된 SnO₂의 감도 증진은 In₂O₃의 입성장 제어에 의한 비표면적의 증대와 NO_x 가스에 대한 촉매효과에 기인한 것으로 보여진다. 금속 촉매로써 첨가된 Ru 및 Al을 비교하면, Ru 보다 Al을 첨가시 감도 향상이 두드러졌다.

3.3. 간섭성(Cross sensitivity)

반도체식 가스센서의 문제점 중의 하나는 피검가스에 대한 선택성의 결여에 있다. 다시 말하면, 여러 가스들의 혼재시 검지대상 가스만을 선택적으로 반응 및 검출하는 것이 아니라 다른 가스들과도 반응하는 것이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 피검가스와 다른 가스들이 공존시 센서 감지특성의 조사가 필수적이다. 따라서, 본 절에서는 NO₂ 가스하에서 여러 환원성 가스들을 주입하여 그 영향성을 조사하였다

Table 1, 2, 3, 4는 각각 NO₂ 200 ppm하에 H₂, CO, i-C₄H₁₀ 및 CH₄ 가스에 대한 센서의 간섭성을 조사한 표이다. 여기서 간섭성(cross sensitivity)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Cross Sensitivity}(\%) = (S_{\text{NO}_2 \text{ gas}} - S_{\text{Reducing gas}}) / S_{\text{NO}_2 \text{ gas}} \times 100$$

여기서, $S_{\text{NO}_2 \text{ gas}}$ 는 NO₂ 가스를 주입하였을 때의 감도이고 $S_{\text{Reducing gas}}$ 는 NO₂ 가스하에 환원성 가스를 주입하였을 때의 감도이다.

Table 1~4의 결과에서 공통적으로 CH₄ 가스에 대해서는 간섭성을 거의 나타내지 않았으나, CO 가스에 대해서

Table 1. Comparison of H₂ Cross Sensitivity under 200 ppm NO₂ Gas

Sensors \ Gases	NO ₂ 200 ppm + H ₂ 200 ppm	NO ₂ 200 ppm + H ₂ 400 ppm	NO ₂ 200 ppm + H ₂ 800 ppm	NO ₂ 200 ppm + H ₂ 1200 ppm
In ₂ O ₃	38%	58%	80%	89%
SnO ₂ -In ₂ O ₃	44%	56%	80%	85%
Ru-In ₂ O ₃	49%	70%	83%	88%
Al-In ₂ O ₃	32%	52%	76%	83%

Table 2. Comparison of CO Cross Sensitivity under 200 ppm NO₂ Gas

Sensors \ Gases	NO ₂ 200 ppm + CO 100 ppm	NO ₂ 200 ppm + CO 200 ppm	NO ₂ 200 ppm + CO 300 ppm	NO ₂ 200 ppm + CO 400 ppm
In ₂ O ₃	38%	50%	56%	61%
SnO ₂ -In ₂ O ₃	37%	47%	53%	58%
Ru-In ₂ O ₃	44%	55%	61%	65%
Al-In ₂ O ₃	40%	53%	60%	65%

Table 3. Comparison of i-C₄H₁₀ Cross Sensitivity under 200 ppm NO₂ Gas

Sensors \ Gases	NO ₂ 200 ppm + C ₄ H ₁₀ 500 ppm	NO ₂ 200 ppm + C ₄ H ₁₀ 1000 ppm	NO ₂ 200 ppm + C ₄ H ₁₀ 1500 ppm
In ₂ O ₃	29%	43%	52%
SnO ₂ -In ₂ O ₃	42%	57%	66%
Ru-In ₂ O ₃	49%	63%	72%
Al-In ₂ O ₃	31%	43%	53%

Table 4. Comparison of CH₄ Cross Sensitivity under 200 ppm NO₂ Gas

Sensors \ Gases	NO ₂ 200 ppm+ CH ₄ 5000 ppm	NO ₂ 200 ppm+ CH ₄ 10,000 ppm
In ₂ O ₃	9.3%	13.6%
SnO ₂ -In ₂ O ₃	4.3%	6.7%
Ru-In ₂ O ₃	10.6%	15.8%
Al-In ₂ O ₃	10.3%	15.5%

는 상대적으로 큰 간섭성을 보였다. H₂ 및 i-C₄H₁₀ 등의 가스에 대해서는 순수한 In₂O₃ 센서와 Al(0.004 wt%)-In₂O₃ 센서가 우수한 선택성을 보였다. 그러나, Ru (0.004 wt%)-In₂O₃ 센서는 모든 환원성 가스에 대해서 간섭성을 크게 받았다. 이러한 이유는 촉매로써 사용된 Ru가 산화성 가스(NO_x)뿐만 아니라 환원성 가스(H₂, CO, i-C₄H₁₀, CH₄)에 대해서도 반응을 촉진시킨 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서 알루미늄 기판 위에 히터, 전극 및 감지체를 스크린 프린팅 기법으로 인쇄함으로써 단순화 및 소형화된 가스센서를 제조하였다. 센서의 소성온도 및 동작온도 조절과 Al, Ru 및 SnO₂의 촉매 첨가에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수한 In₂O₃ 센서는 소성온도 600°C, 동작온도 400°C에서 고농도의 NO_x 가스에 우수한 감도를 보였다.
2. 촉매로써 Al, Ru 및 SnO₂ 등을 첨가한 결과, Al을 첨가한 센서가 NO 및 NO₂ 가스에 관하여 탁월한 감도의 증진을 보였으며, 환원성 가스에 대한 간섭성도 적어 고농도의 NO_x 가스의 감지에 있어서 우수한 선택성을 보였다.

감사의글

본 연구는 부산대학교 생산기술연구소로부터 일부지원 받았음.

REFERENCE

1. N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, "Development of High-Performance Solid-Electrolyte Sensors for NO and NO₂," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 387-390 (1993).
2. S. Kudo, H. Ohnishi, T. Matsumoto and M. Ippomatsu, "NO_x Sensor Using YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films," *Sensors and Actuators B*, **23**, 219-222 (1995).
3. K. Moriya, H. Enomoto and Y. Nakamura, "Characteristics of the Substituted Metal Phthalocyanine NO₂ Sensors," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 412-415 (1993).
4. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO₂ Sensitivity Ga-Doped ZnO Thin Film," *Chem. Lett.*, 323-326 (1992).
5. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, "NO₂ Gas-Sensing Properties of Ga-Doped ZnO Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 621-622 (1993).
6. 박종현, 김태균, 송호근, 김광호, "스크린 프린팅법을 이용한 NO_x 감지용 WO₃ 후막형 가스센서의 제조 및 특성연구," *요업학회지*, **36**(3), 237-243 (1999).
7. M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamiki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor for Detection of Nitrogen Oxides in Combustion Exhaust," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 619-620 (1993).
8. C. Cantalini, M. Pejino, H. T. Sun, M. Faccio, S. Santucci, L. Lozzi and M. Passacantato, "Cross Sensitivity and Stability of NO₂ Sensors from WO₃ Thin Film," *Sensors and Actuators B*, **35-36**, 112-118 (1996).
9. X. Wang, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura and N. Yamazoe, "Spin-Coated Thin Films of SiO₂-WO₃ composites for Detection of Sub-ppm NO₂," *Sensors and Actuators B*, **45**, 141-146 (1997).
10. J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura and N. Yamazoe, "Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2207-2210 (1994).
11. M. Akiyama, J. Tamiki, N. Miura and N. Yamazoe, "Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO₂," *J. Chem. Lett.*, 1611-1614 (1991).
12. M. Penza and L. Vasanelli, "SAW NO_x Gas Sensor Using WO₃ Thin-Film Sensitive Coating," *Sensors and Actuators B*, **41**, 31-36 (1997).
13. J. Santos, P. seniu, B. O' Berrin and L. Manes, "A Thin Film SnO₂ Gas Sensor Selective to Ultra-Low NO₂ Concentrations in Air," *Sensors and Actuators B*, **43**, 154-160 (1997).
14. A. Gurlo, N. Barsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar and W. Göpel, "In₂O₃ and MoO₃-In₂O₃ Thin Film Semiconductor Sensors. Interaction with NO₂ and O₃," *Sensors and Actuators B*, **47**, 92-99 (1998).
15. A. Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, U. Weimar and W. Gpel, A. Dieguez, "Grain Size Control in Nanocrystalline In₂O₃ Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **44**, 327-333 (1997).
16. 김동현, 윤지영, 박희찬, 김광호, "La₂O₃-SnO₂계 후막 소자의 CO₂ 감지 특성," *요업학회지*, **36**(3), 310-306 (1999).