



환경감시용 세라믹 가스센서

이 덕 동
경북대학교 공과대학 전자전기공학부

1. 서 론

센서는 외계에서 발생하는 각종 물리적 및 화학적 신호를 입수하여 이를 측정가능한 전기적 신호로 변환하여 출력함으로써 이들 외래신호를 정성 및 정량적으로 계측할 수 있는 장치이다. 따라서 센서는 임의의 원초적인 신호를 우리가 쉽게 해독할 수 있는 신호로 바꾸어주는 구실을 함으로서 각종 계측용이나 생산설비의 제어용 특히 안전예방용으로 필수적인 장치이다. 이와 같은 센서는 우리인간이 갖고있는 5감 영역 뿐 만 아니라 이를 초월한 6감 영역까지 감지할 수 있기 때문에 그 응용범위는 상상을 초월할 만큼 다양하고 넓다. 그리고 그 종류 역시 만물의 수효만큼이나 다양하다. 이처럼 다양한 센서를 분류하기란 쉽지 않지만 측정대상에 따라 물리센서, 화학센서 및 생물센서로 크게 분류하고 있다. 이중 화학센서의 경우 그 측정대상에 따라 가스센서, 이온센서 및 습도센서로 나누고 있다. 화학센서 중에 측정원리면이나 응용성면에서 대표적인 것이 가스센서라고 생각된다.

가스센서는 인간의 후각을 대신하는 장치로 정의되며 가스종류마다 특정의 소자가 있다고 할 때 그 종류의 다양성을 짐작할 수가 있다. 가스센서의 여러가지 역할 중 인체 및 장치에 심각한 해를 미치는 독성가스와 폭발성 가스를 검지하여 재해를 예방할 수 있는 기능이 가장 중요한 것이라 할 수 있다. 특히 최근 들어 일반의 관심이 집중되고 있는 대기환경 측정용에 가스센서를 이용하려는 노력이 활발히 이루어지고 있어 환경측정소자로서의

가스센서의 역할이 크게 주목을 받고 있다.

본고에서는 대기환경제어 및 관리에 이용되는 센서 및 장치에 대해 간단히 소개하고 가스센서가 이 분야에 이용되고 있는 사례를 살펴보기로 한다.

2. 대기 오염

대기오염이란 대기중의 먼지, 가스 및 악취 등이 사람의 보건 위생상의 해를 주거나 인간 생활에 유용한 재산 또는 동·식물 및 그 생육환경에 해를 끼칠 정도로 어떤 지역에 한계치 이상 다량으로 존재하게 되는 상태로 정의된다. 대기오염은 인간이 연료를 사용하기 시작하면서 비롯된 것이라 할 수 있어 국지적인 것을 포함시키면 상당히 오랜 역사를 가지고 있다. 대기오염 문제가 심각하게 대두된 것은 영국의 산업혁명 이후 기계문명의 급속한 발전과 중화학 공업의 육성 등으로 기록적인 오염사건이 발생하기 시작하면서부터이다. 1909년에 이미 스코트랜드 Glasgow에 스모그로 인한 사상자 발생기록이 있으며 1925년 12월에는 London 스모그 사건으로 5일간 4,000명이 사망한 오염 사고가 발생하였다. 미국에서도 1954년 Los Angeles에서 자동차 배기가스로 인한 스모그 사건이 발생하였다. 이를 계기로 미국에서는 1970년 대기오염 방지의 기본법이 제정된 바 있다. 일본에서도 1955년 四口市에서 매연으로 인한 천식 사건이 발생하였으며 1966년부터 대기오염 감시망을 설치하고 1970년에 환경청을 발족시키게 되었다. 이 밖에 벨지움과 멕시코 등에서 1930년과 1950

년에 각각 심각한 오염사고가 발생한 바 있다. 이와 같이 20세기로부터 시작된 대기오염 현상은 현재에 이르러 전지구적인 범위로 확대되고 있으므로 그 심각성을 짐작할 수 가있다.

대기오염 물질의 배출원에는 고정배출원과 이동배출원이 있다. 고정배출원으로는 주택건물, 산업장, 화력발전소 등이 있으며 이동배출원에는 자동차, 기차, 선박 등이 있다. 이중 고정배출원은 매우 다양하여 정유공장, 화학 공장, 금속 제련소, 식품 공업, 일반 제조업 등 열거하기 어려울 정도이다. 현재에는 가정난방 및 산업장과 교통기관 등에서 유해물질인 분진, 일산화탄소, 질소산화물, 아황산가스, 암모니아 및 탄화수소 등의 배출량이 증가되고 있으며 정부기관의 규제 등으로 일부 감소하는 경향을 보이는 항목도 있으나 이는 일시적인 현상으로 전반적인 유해물질의 연속모니터링과 제어가 절실히 필요한 실정이다. 이는 연료소비량과 산업장의 수 그리고 자동차 대수의 증가 현상에 비례하여 대기오염도가 높아가기 때문이다. 오염원의 배출기준과 환경기준치는 Table 1과 같다. 이 중 CO 와 NO₂는 특히 인체에 유독하여 NO₂의 경우 500ppm에서도 즉시 폐수중 증세를 일으켜 1일 이내에 사망하게 된다.

Table 1. 발생원에 따른 분류

발생 공정	물질 상태	오염 물질
연소	dust, fume	CO, SO ₂ , NO ₂ , VOC, acid
자동차	fume	NO ₂ , HC, CO, VOC
석유정제	dust, mist	SO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CO, Mercaptan
화학공정	dust, mist, fume	SO ₂ , CO, F, VOC
금속정련	dust, fume	SO ₂ , CO, VOC, HCL
식품 가공	dust, mist	offensive odor gas

Table 2. 오염물질 및 측정방법

형태	오염물질	순간 측정	연속측정법	적산측정법
기체	CO	검지관법	가스센서, 자동측정기록계	
	O ₃	요드측정법	가스센서, 오존미터	
	NO, NO ₂	Salzman법, 검지관법	가스센서, 자동측정기록계	
	SO ₂ , SO ₃	로잔-모르마린법, 검지관법	가스센서, 자동측정기록계	알카리여지법
	CO ₂	NDIR	NDIR, 음향법	
입자	H ₂ S	검지관법	가스센서, 자동측정기록계	산화이연 연통법
	강한분진	페트리접시법		데포지트케이지, 다스트자법
	부유분진	디지털분진계	자동측정기록계	

3. 측정방법

발생원에 따른 오염물질은 Table 2에 나타낸 바와 같이 생산활동이나 제품이용에 따라 다양하게 분류된다. 이 표에서 보는 바와 같이 발생빈도가 높은 오염물질로는 CO, SO₂, VOC 및 NO₂ 등을 들 수 있다. 이들을 측정하는 방법에는 순간측정법과 연속측정법이 있는데 대표적인 몇 가지 오염물질에 대해 요약해서 나타내면 Table 2와 같다.

이와 같이 대기오염의 상태를 측정하는 방법에는 여러 가지로 분류되며 순간적인 오염수치를 파악해야 할 경우가 있고 이 보다는 연속측정 또는 일정기간의 오염량을 합산한 값을 알아야 할 경우가 있어 목적에 따라 적절한 측정방법을 선정하여야 한다. 다소 고전적인 방법이기도 한 검지관법은 신속히 대상가스의 유무와 오염정도를 알 수 있다는 점에서 편리하게 사용될 수가 있다. 이 밖에 질소만법과 로잔법 그리고 연속측정 수단으로 활발히 연구되고 있는 가스센서법 등이 대표적인 오염측정방법으로 알려져 있다. 가스센서의 원형은 세라믹형으로서 이것이 후막형 → 박막형으로 형태변화를 보이고 있음은 마이크로화에 편리한 구조를 선호하기 때문이다.

세라믹을 이용한 가스센서 측정법에는 금속산화물 반도체를 이용하여 공기중 가스성분을 검지하고 정량하는 방법(반도체법)과 접촉연소식 또는 고체전해질식이 있는데 이들은 각기 형태, 구조 및 재료면에서 구별되는 특징을 갖는다.

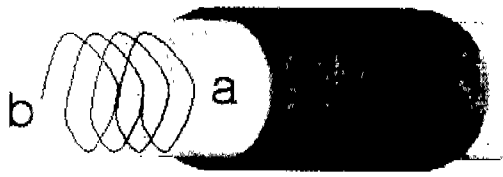


Fig. 1. 튜브형 CO센서
a. 세라믹에자 b. 히터선 c. 금속산화물

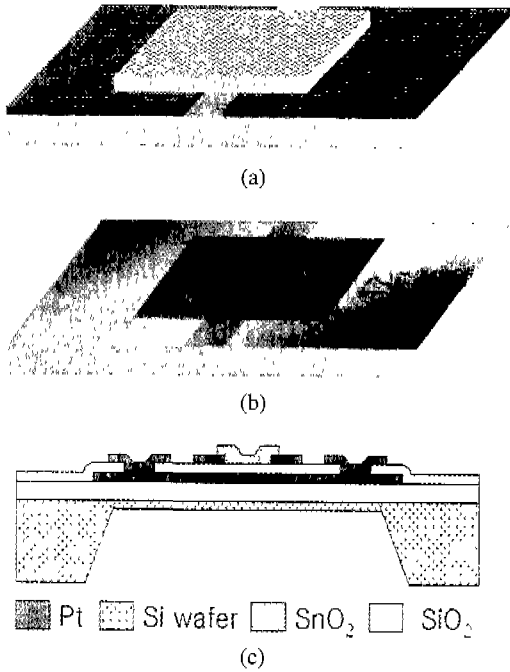


Fig. 2. (a) 후막형, (b) 박막형 및 (c) 마이크로형 CO센서

4. 측정가스별 센서

4-1. CO가스

4-1-1. 반도체식

CO가스 측정방식으로 금속 산화물을 모제로 사용한 반도체식 센서가 널리 이용되고 있는데 이는 낮은 농도 영역에서 비교적 높은 감도와 빠른 응답속도 및 경제성 등의 정점을 갖기 때문이다. CO가스는 공기 중에 미량 포함되어도 인체에 심각한 영향을 끼치는 유독가스로서 200ppm 농도 분위기에서 두통을 일으켜서 800ppm에서 2시간 내에 실신하게 되며 3,000ppm에서 즉시 사

망하는 것으로 알려져 있다. 따라서 저농도에서 양호한 감도가 요구된다. 널리 알려진 바와 같이 CO가스의 발생원이 다양하므로 CO센서의 수요가 높고 이에 따라 경제성이 높은 CO계측기가 여러 가지 형태로 상용화되고 있으며 계측기 구현에 있어서 핵심적인 소자인 센서도 다양한 형태의 것이 개발되고 있다. 가장 전통적인 형태로는 벌크형과 튜브형이 있는데 튜브형 소자를 Fig. 1에 나타내었다. 이 센서의 감도가 높고 감응속도가 빠르며 소자가 견고하다는 특징을 갖고 있다. CO가스가 소자표면에서 반응하면 저항값이 낮아지고 낮은 농도범위에서는 대체로 선형성을 유지한다. 이 밖에 후막형과 박막형 그리고 마이크로형이 있는데 그 구조를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 후막형과 박막형의 외형은 유사하나 박막형인 경우 기판을 실리콘 또는 얇은 글래스나 알루미늄 판을 사용하며 후막형의 기판은 주로 알루미늄 판이 이용된다. 현재 후막형의 CO센서가 상용화되고 있고 최근에는 박막형도 출시되고 있다. 그리고 마이크로 머시닝 기술을 응용한 마이크로형 센서가 개발단계에 있으나 장기안정성 개선의 문제가 남아 있으며 CO센서의 동작온도가 150 정도로 낮으므로 휴대형 CO계측기용 센서로서 마이크로 센서의 실용화가 기대되고 있다.

4-1-2. 고체전해질식

ZrO₂세라믹의 한 면에 Pt/Al₂O₃층을 부착하고 이층을 통하는 사이에 CO의 산화가 일어남을 이용하는 것이다. 이렇게 하여 Fig. 3에 보는 바와 같이 하부전극에는 산화된 CO₂가 접촉하고 상부전극에는 산화되지 않은 CO가스가 표면에 닿는다. 이때 양 전극사이에 기전력이 생기고 이를 이용하여 CO가스를 검출하게 된다.

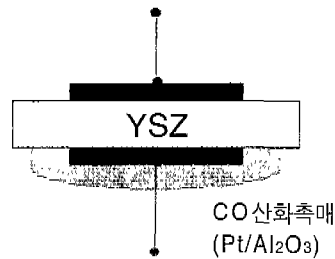


Fig. 3. 고체전해질식 CO센서구조

4-2. CO₂ 가스

4-2-1. 비분산 적외선법

비분산 적외선법은 CO₂가스농도를 측정하기 위한 가장 보편적인 방법으로 알려져 있다. 일반적으로 적외선 영역은 파장이 0.8~35 μ m 범위의 장파장 영역으로 근적외선 (0.8~2.5 μ m), 중적외선 (2.5~7.69 μ m) 및 원적외선 (7.69~35 μ m)으로 분류된다. 기체 분자의 구성원자는 진동 상태에 있으며 이 진동에너지의 양자가 원자간 결합세기와 원자들의 질량에 의해 정해지므로 분자종류에 따라 고유한 에너지값을 가진다. 또한 분자는 보다 높은 진동상태로 여기될 때 자기진동에너지에 해당하는 에너지만을 선택적으로 흡수하게 된다. 따라서 대기중의 오염가스 역시 독특한 적외선 4.25 μ m 이며 이 파장영역만을 투과하는 필터를 사용함으로써 CO₂농도에 따른 흡수정도를 적외선 센서를 통해 알 수 가 있다.

4-2-2. 고체전해질 방식

NASICON을 주재료 하고 알카리 탄산염을 보조전극으로 사용한 고체전해질 소자가 CO₂에 대해 감지 효과가 있음이 알려진 후 소형화가 가능한 CO₂검지용 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일본 규슈대학에서 NASICON 결정체 위에 백금망 또는 금망을 부착하고 그 위에 Li₂CO₃-BaCO₃의 보조전극 물질을 용착시킨 소자를 개발하였으며 이는 습도에 영향이 없으면서 CO₂에 대해 양호한 감도와 빠른 응답속도를 나타내어 주목을 끌고 있다. 이소자의 구성은 다음과 같다.

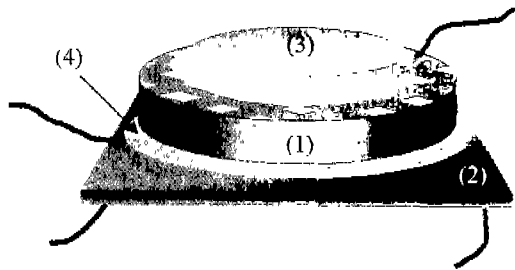
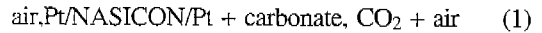


Fig. 4. LISICON CO₂ 감지소자의 구조

- (1) Li⁺ ionic conductor
- (2) Al₂O₃
- (3) Alkali metal carbonate
- (4) Inorganic encapsulant
- (5) Au electrode
- (6) Heater(Pt)



이는 종래의 보조전극 물질인 Na₂CO₃에 BaCO₃를 혼합하여 습도에 대한 영향을 배제시킨 소자구조이다. 이 소자의 동작온도는 400 $^{\circ}$ C정도이다. 이 밖의 물질로써 경북대에서 개발한 LISICON소자가 있는데 이는 Na이온을 Li이온으로 대체시킨 것으로서 300 $^{\circ}$ C정도의 비교적 낮은 동작온도에서 CO₂에 대해 양호한 감도를 나타낼 수 있음이 실증되고 있다. Fig. 5은 LISICON CO₂감지소자의 구조를 나타낸 것이다. 이 소자는 CO₂농도에 따른 출력의 직선성이 우수하고 NASICON소자에 비해 감도는 유사하나 보조전극에 결합체를 첨가한 소자의 경우 안정도가 높은 것으로 알려져 있다.

4-3. NO_x 가스

반도체식 NO_x센서로는 여러 가지가 제안되고 있으나

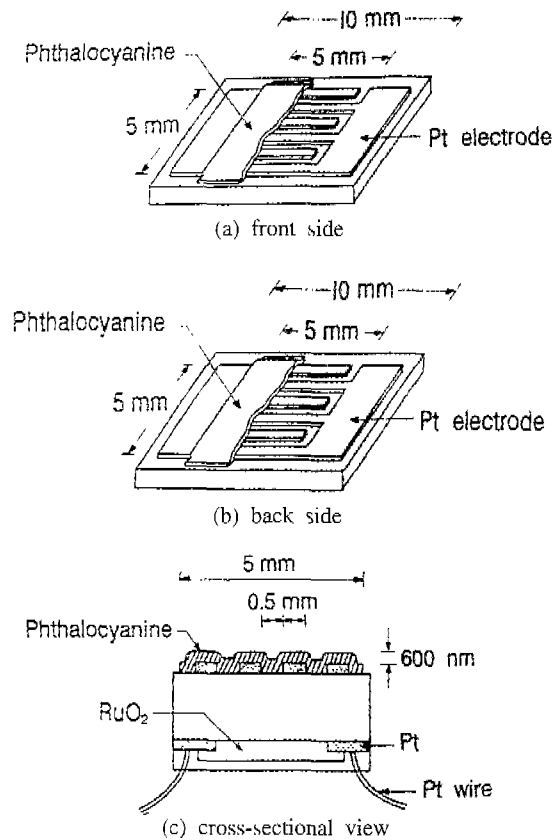


Fig. 5. Pc를 이용한 박막센서의 구조

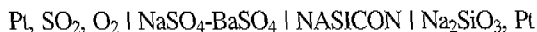
최근 WO₃를 모물질로 하는 소자가 큰 흥미를 끌고 있다. 그리고 SnO₂ 역시 저농도 영역에서 민감한 감도를 나타내는 것으로 알려져 있다.

WO₃는 산소공공 즉 O이온 공공 또는 격자간 W원자에 의해 n형 반도체 특성을 나타낸다. WO₃에 첨가되는 물질로는 SnO₂와 TiO₂ 있는데 Pt-SnO₂-WO₃소자가 감도가 높고 반응속도가 빠르다는 보고가 있다. 한편 프탈로시아닌(Pc) 박막이 NO₂에 대해 선택성과 감도가 높은 것으로 알려져 있어 이에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 보통 Pc에 금속 또는 수소를 치환시킨 CoPc, CuPc, PbPc 및 H₂Pc 등 다양한 Pc물질이 감지소재로 이용되고 있으며 이 중 특히 CuPc, PbPc가 NO₂에 대해 감도와 선택성이 높은 것으로 알려져 있다. Fig. 5는 PbPc 박막 NOx센서의 구조를 나타낸 것이다. 이 구조의 센서는 동작온도 190°C 정도에서 60%의 감도를 나타낼 수 있다.

4-4. SOx가스

SOx 가스를 측정하는 방법에는 이산화납법, 자외선 형광법, 고체 전해질식 등이 있으나 여기서는 고체 전해질식 센서에 대해 간단히 언급하기로 한다.

NASICON 셀을 이용하여 공기 중 SO₂ 함량을 측정할 수 있다. 그 구조는 CO₂ 및 NOx 측정용 소자와 유사하나 보조전극물질로서 Na₂SO₄와 BaSO₄ 혼합물질이 SO₂ 감지에 효과적인 반응을 나타내는 것으로 보고되고 있다. NASICON SO₂센서의 구성은 다음과 같다.



여기서 NaSiO₃는 기준전극물질이며 동작온도는 450~500°C 정도이고 출력전압과 SO₂농도의 대수치가 양호한 비례관계를 나타낸다.

4-5. CH계 가스

4-5-1. 세라믹 반도체형

금속산화물인 SnO₂, Co₃O₄, Fe₂O₃, TiO₂등을 모체로 하고 여기에 귀금속 또는 산화물 첨가제를 적용함으로써 CH계 가스에 민감한 반응을 하는 소자를 얻을 수 있다. 이 방법은 폭발하한(CH₄: 50,000ppm, C₄H₁₀:

15,000ppm)의 1/10선인 1,500~5,000ppm 정도에서 높은 감도를 나타내는 반도체소자를 이용하는 것으로 소형·경량이며 경제적이고 빠른 반응속도를 가짐을 특징으로 한다. 대부분의 산화물계 소자는 CH₄에 대해 비교적 감도가 낮으나 동작온도를 보다 높이고 적절한 첨가제를 사용할 경우 이에 대한 감도를 상당히 높일 수가 있다. 현재 반도체식 CH계 센서는 상당한 수준으로 소형화되고 있으며 벌크형, 후막형, 박막형 등 다양한 형태의 것이 개발되어 실용화되고 있으며 최근에는 마이크로형도 개발되고 있다. CH계 가스는 폭발성을 갖고 있으므로 방재산업용으로 그 검지정량에 관심이 증대되고 있고 CH측정기는 배출원의 다양화와 배출량의 증가에 따라 CO가스 측정기와 더불어 수요가 높은 대상품목이 되고 있다.

4-5-2. 접촉연소형

접촉연소식 센서는 가연성가스인 CH계가스가 40°C 정도의 온도로 가열시킨 백금선의 표면에서 산화됨에 따라 백금선의 저항이 변함을 이용하는 것으로 산화반응을 촉진시키기 위해 감마알루미나에 귀금속 촉매를 첨가한 비드(bead)를 결합시킨 구조를 이용한다. Fig. 6은 접촉연소식 센서의 구조를 보인 것이다.

이 센서는 장기사용에 따른 백금선과 비드간의 박리 현상이 문제가 되고 있으나 CH계 가스에 대한 선택성이 뛰어나고 출력의 직선성이 우수하다는 등의 장점이 있으므로 계속기용으로 많이 이용되고 있다. 측정회로에는 이와 같은 감지소자와 촉매를 담지시키지 않은 기준소자를 함께 사용한다.

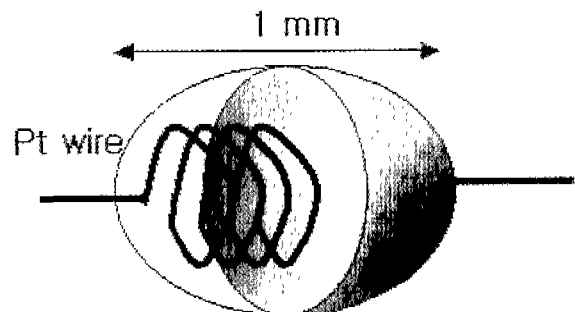


Fig. 6. 접촉연소식 센서구조


4-5-3. 열선형 반도체식 가스센서

이 센서는 접촉 연소식 소자를 변형한 것으로 그 구조는 동일하며 비드물질로서 산화물반도체를 사용한다는 점이 다르다. 이 소자는 산화물 반도체의 저항변화와 백금선의 그것을 함께 이용하는 것으로 모듈질과 촉매물질의 선정이 중요한 변수가 된다.

5. 결 론

지금까지 환경 측정 및 감시용으로써 가스센서의 응용 예를 살펴보았다. 대기 환경측정의 주요항목인 CO, CO₂, NO_x, SO_x 및 HC 등의 측정법을 소개함에 있어서 세라믹 반도체형 센서가 갖는 역할이 중요함을 알 수 있었다. 환경 오염 특히 대기 오염은 단 시간에 불특정 다수인에게 심각한 해를 끼치므로 이를 신속·정확하게

측정함으로써 이로 인한 피해를 예방 또는 최소화 해야 한다. 이를 위해 고성능이면서 경제적인 센서 개발이 긴요하며 세라믹 신물질의 개발이 관건이 되는 사안으로 믿어진다.

	<p style="text-align: center;">이 덕 동</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1966년 경북대학교 물리학과 이학사 • 1974년 경북대학교 전자공학과 공학석사 • 1984년 연세대학교 전자공학과 공학박사 • 1974년-현재 경북대학교 전자전기공학부 교수 • 1995년-1997년 경북대학교 전자기술연구소장 • 2000년-현재 한국센서학회 부회장 • 2000년 3월-현재 경북대학교 공과대학장
------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------