

BaTiO₃ 가스센서 감지물의 제조와 특성 연구

서동진 · 장경욱 · 임실목* · 김좌연** · 최병현*** · 박경순†

세종대학교 신소재공학과 · 신소재연구소

*한국산업기술대학교 신소재공학과

**호서대학교 신소재공학과

***요업기술원 신기능재료연구부

(2003년 7월 31일 접수; 2003년 12월 4일 승인)

Fabrication and Characteristics of Sensing Materials for BaTiO₃ Gas Sensors

Dongjin Seo, Kyoung Uk Jang, Sil Mook Lim,* Jwayeon Kim,** Byung-Hyun Choi,*** and Kyeongssoon Park†

Department of Advanced Materials Engineering and Center for Advanced Materials, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Shihung 429-793, Korea

**Department of Advanced Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

***Department of Advanced Functional Materials Research, Korea Institute of

Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received July 31, 2003; Accepted December 4, 2003)

초 록

BaTiO₃ 분말에 흑연 분말을 첨가하여 BaTiO₃계 가스센서용 다공성 감지물을 제조하였으며, 이 감지물의 결정구조와 미세구조를 연구하였다. 이 감지물 소성체는 정방정 perovskite 결정구조를 가지고 있었다. 흑연 분말의 첨가량이 증가함에 따라 소성체의 기공도가 증가하였다. 이것은 소성 시 흑연 분말과 산소가 발열반응하여 CO 및 CO₂ 가스를 생성하고, 이 가스가 휘발하였기 때문이라고 생각된다. 제조한 BaTiO₃계 소성체는 대기에서 측정된 저항과 CO 가스에서 측정된 저항이 고온(> ~200°C)에서 큰 차이를 나타내고 있으며, 온도가 증가함에 따라 차이가 커짐을 관찰하였다. 소성체 기공도의 증가에 따른 반응 site의 증가로 인하여 소성체의 표면흡착기인 O₂⁻와 CO 가스의 반응과, 소성체에 있는 O⁻와 CO 가스의 반응이 활발하기 때문에 CO 가스의 민감도가 크게 증가하였다. 본 연구에서 제조된 다공성 BaTiO₃계 세라믹스는 CO 가스센서의 감지물 재료로써 유망하다고 생각된다.

ABSTRACT

The porous sensing materials for BaTiO₃ gas sensors were fabricated by adding the graphite powders. The crystalline structure and microstructure of the porous BaTiO₃-based ceramics were studied. All the sintered bodies showed a tetragonal perovskite structure. The porosity increased with increasing graphite contents. This is mainly due to an enhanced evolution of CO and CO₂ gases resulting from the exothermic reactions of graphite and oxygen during the sintering. It was found that the discrepancy in the resistivities measured in air and CO atmospheres at high temperatures (> ~200°C) became remarkable with increasing temperature. The sensitivity of CO gas increased with porosity, since the reactions between CO gas and O₂⁻ and between CO gas and O⁻ are active due to the formation of many reaction sites. The porous BaTiO₃-based ceramics could be promising as a sensing material for CO gas sensors.

Key words : BaTiO₃, Graphite, Porosity, Microstructure, Electrical resistivity

1. 서 론

산업사회의 급속한 발전으로 생산현장에서부터 가정에 이르기까지 각종 가스의 사용이 폭증하고, 그 종류도 날로 다양해지고 있다. 또한 생산과정에서 여러 종류의 가스가 발생되고 있어 보다 효율적인 가스활용 문제와 이

에 따른 안전관리가 심각한 문제로 대두되고 있다.^{1,2)} 특히 유독성의 폭발성 가스는 누설 전에 이를 감지하여 대처하는 것이 무엇보다도 중요하다. 자동차 엔진 및 보일러 등의 연소에 따른 배기가스 성분분석 및 대기오염 관리 등의 각종 제어에 있어서 가스센서는 꼭 필요한 핵심 요소이다. 가스센서는 빠른 응답속도, 안정성, 고감도, 재현성, 선택성 및 경제성 등의 기대되는 성능과 목적이 충족되어야 하며, 이와 같은 조건들을 만족하는 소자를 얻기 위해 그 제조와 응용기술이 연구되고 있다.¹⁾

가스센서는 기체 중에 함유된 특정 성분의 가스를 구

Corresponding author : Kyeongssoon Park

E-mail : kspark@sejong.ac.kr

Tel : +82-2-3408-3777 Fax : +82-2-3408-3664

별하는 감지물과 감지된 신호를 전기신호로 변환하는 변환장치, 전극, 그리고 히터로 구성되어 있다.²⁾ 이들 구성 요소 가운데 감지물은 센서의 성능에 큰 영향을 미치는 아주 중요한 요소이다. 현재까지 세라믹스 가스센서는 SnO₂, TiO₂, γ-Fe₂O₃, α-Fe₂O₃, ZnO, SiO₂ 및 WO₃ 등의 감지물 재료를 주로 사용하고 있으며, 이 중 가장 널리 실용되는 대표적인 재료는 SnO₂이다.²⁾ 이 SnO₂ 재료는 도시가스 경보기를 비롯한 CH₄, CO, n-C₄H₁₀, CO₂ 및 NO_x 등의 각종 가스 감지기에 사용되고 있다. 그러나 이 SnO₂ 가스센서는 여러 가스에 감응하기 때문에 오동작을 일으키기 쉽고, 다소 신뢰성이 부족한 결점이 있다.³⁾ 본 연구에서는 가스센서 감지물로서 반도체 및 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 가지는 BaTiO₃를 선택하였으며, 이 재료가 감지물로서 적용이 가능한지를 연구하였다. BaTiO₃는 현재까지 감지물로서 국내외에서 시도되지 않은 재료이다.

2. 실험방법

본 연구에서는 99.9% 이상의 순도를 가지는 (주)고순도 화학연구소에서 제조한 BaTiO₃, Sb₂O₃ 및 흑연 분말을 사용하였다. Table 1은 설계한 BaTiO₃계 시편의 조성을 보여주고 있다. 반도체 BaTiO₃를 제조하기 위하여 BaTiO₃ 분말에 0.1 mol%의 Sb₂O₃ 분말을 첨가하였다. 우선 테프론 병에 설계한 원료 분말, ethyl alcohol 및 직경 3 mm의 지르코니아 볼을 넣고 24시간 동안 볼 밀링하여 혼합한 후, 100°C의 건조기에서 혼합한 분말을 30분 동안 건조하였다. 그 후 건조한 혼합 분말에 0~2 mol의 흑연 분말, ethyl alcohol 및 직경 3 mm의 지르코니아 볼을 넣고 24시간 동안 볼 밀링하여 혼합하였다. 혼합한 분말을 100°C의 건조기에서 30분 동안 건조한 후, 알루미늄 유발을 사용하여 건조한 분말을 분쇄하고 325 mesh에서 체거름하여 조립화하였다. 이 조립화된 분말을 직경 10 mm의 금형에 넣고 hand press로 400 kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다. 성형체를 소성로에 있는 지르코니아 판 위에 놓고 3.5°C/min의 승온속도로 1350°C의 소성 온도까지 가열하였고, 이 온도에서 2시간 동안 유지하고 상온까지 로냉하였다. 소성체의 두 면 위에 대략 15 μm의 두께를 가지

Table 1. Composition of the BaTiO₃-based Ceramics Designed in this Study

Sample	Composition (mol)
A	Ba _{0.999} Sb _{0.001} TiO ₃
B	1.0 Ba _{0.999} Sb _{0.001} TiO ₃ - 0.3 C
C	1.0 Ba _{0.999} Sb _{0.001} TiO ₃ - 0.5 C
D	1.0 Ba _{0.999} Sb _{0.001} TiO ₃ - 1.0 C
E	1.0 Ba _{0.999} Sb _{0.001} TiO ₃ - 2.0 C

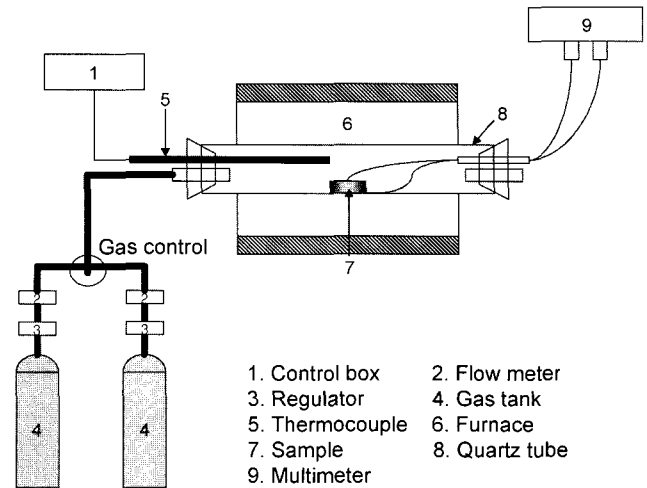


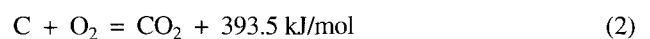
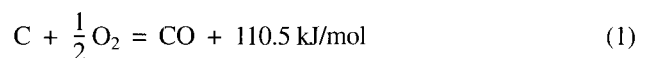
Fig. 1. Apparatus for measuring the electrical resistivity of BaTiO₃-based ceramics in air, N₂, and CO atmospheres.

는 은 전극을 스크린 프린팅법으로 인쇄한 후 600°C에서 10분 동안 가열하였다.

제조한 다공성 BaTiO₃계 소성체의 미세구조를 분석하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, JEOL 5600)을 사용하였으며, 소성체의 결정립 크기는 line intersecting 방법으로 평가하였다. BaTiO₃ 분말과 흑연 분말의 혼합물을 가열할 때 일어나는 반응을 이해하기 위하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)과 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 40~1200°C의 온도 구간에서 10°C/min의 가열속도로 실시하였다. X-선 회절기(Rigaku사 D/Max-3C)를 사용하여 10~80°의 각도에서 소성체의 결정구조를 분석하였고, porosimeter(MICROM ERITICS사 Autopore II 9220)를 사용하여 소성체의 기공도를 측정하였다. 제조한 시편을 Fig. 1에서 보여준 장치에 장착하고 공기, N₂ 및 CO 분위기에서 온도 변화에 따른 저항을 측정하였다. 또한 CO 가스의 농도 변화에 따른 CO 가스의 민감도(S)를 연구하였다. 민감도(S)는 공기에서 측정한 저항(R_{air})과 환원성 가스에서 측정한 저항(R_{gas})의 비, 즉, $S=R_{air}/R_{gas}$ 로써 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 시편 A와 D 혼합분말의 가열 시 얻은 DTA와 TGA 결과를 각각 나타내고 있다. Fig. 2(a)에서 500~911°C에 있는 시편 D 혼합분말의 발열피크는 아래와 같이 흑연 분말이 대기 중의 산소와 발열반응하였기 때문에 존재한다고 생각된다.⁴⁾



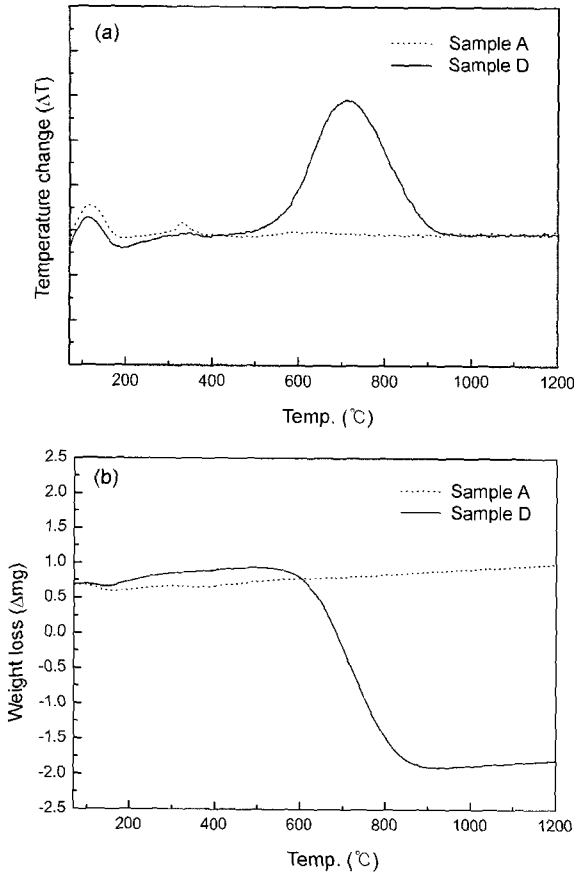


Fig. 2. (a) DTA and (b) TGA results obtained from a mixture of graphite and BaTiO₃ powders for samples A and D.

Fig. 2(b)에서, 시편 A 혼합분말은 측정 온도 구간에서 중량의 변화가 거의 없지만, 시편 D 혼합분말은 500~911°C 의 온도구간에서 급격한 중량 감소를 보이고 있다.

Fig. 3(a), (b) 및 (c)는 SEM으로 관찰한 시편 C, D 및 E 소성체 표면의 미세구조를 각각 보여주고 있다. 흑연 분말의 첨가량이 증가함에 따라 기공도가 증가됨을 관찰하였다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 흑연 분말이 산소와 발열반응하여 CO 및 CO₂를 형성하고, 이 가스가 휘발하여 기공을 형성하였기 때문이다. 또한 BaTiO₃ 분말에 흑연 분말을 첨가한 소성체의 결정립 크기는 흑연분말을 첨가하지 않은 소성체의 결정립 크기보다 큼을 관찰하였다. 이것은 소성 시 발열로 결정립의 성장이 촉진되었기 때문이라고 생각된다. 시편 A, C, D 및 E 소성체의 평균 결정립의 크기는 대략 51.0 μm, 160.7 μm, 16.9 μm 및 98.9 μm이다. 흑연 분말의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기가 작아지는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 우선 첨가된 흑연 분말의 양이 증가함에 따라 발열량이 증가되어 결정립의 성장이 촉진될 수 있다. 또한 첨가된 흑연 분말의 양이 많을수록 CO 및 CO₂ 가스가 휘발되고 소성체에 남아 있는 흑연의 양이 많아

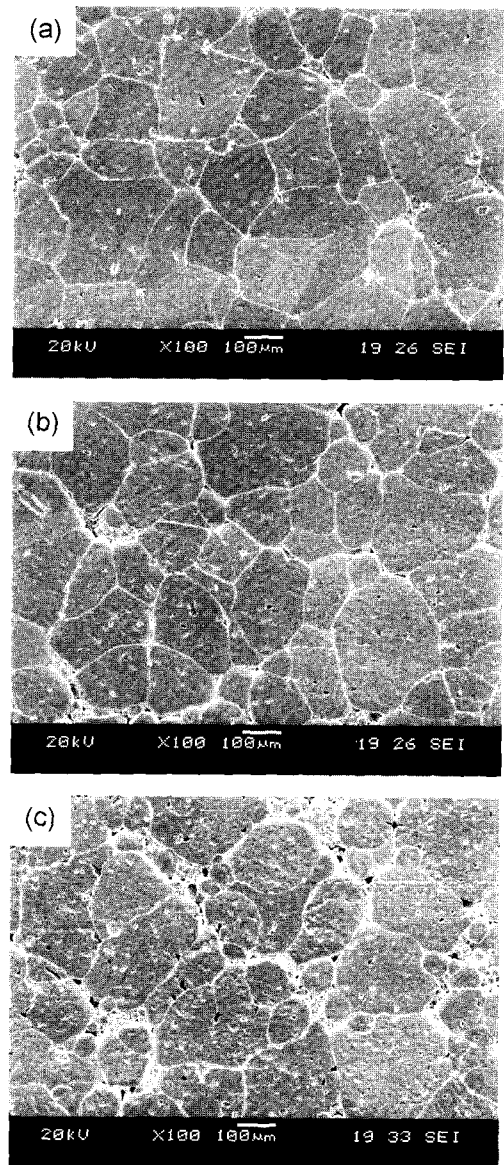


Fig. 3. SEM images obtained from the BaTiO₃-based ceramics of samples (a) C, (b) D, and (c) E.

Table 2. Porosity of the Prepared BaTiO₃-based Samples

Sample	Porosity (%)
A	5.3
B	9.8
C	11.1
D	14.0
E	18.3

지게 된다. 소성체에 있는 이 흑연이 결정립의 성장을 억제시킬 수 있다. 이 경우 아마도 전자의 효과보다 후자의 효과가 소성체 결정립의 크기에 더 큰 영향을 미치기 때문에, 첨가된 흑연 분말의 양이 많을수록 소성체의 결정립 크기가 감소하였다고 생각된다. 제조한 BaTiO₃계 모

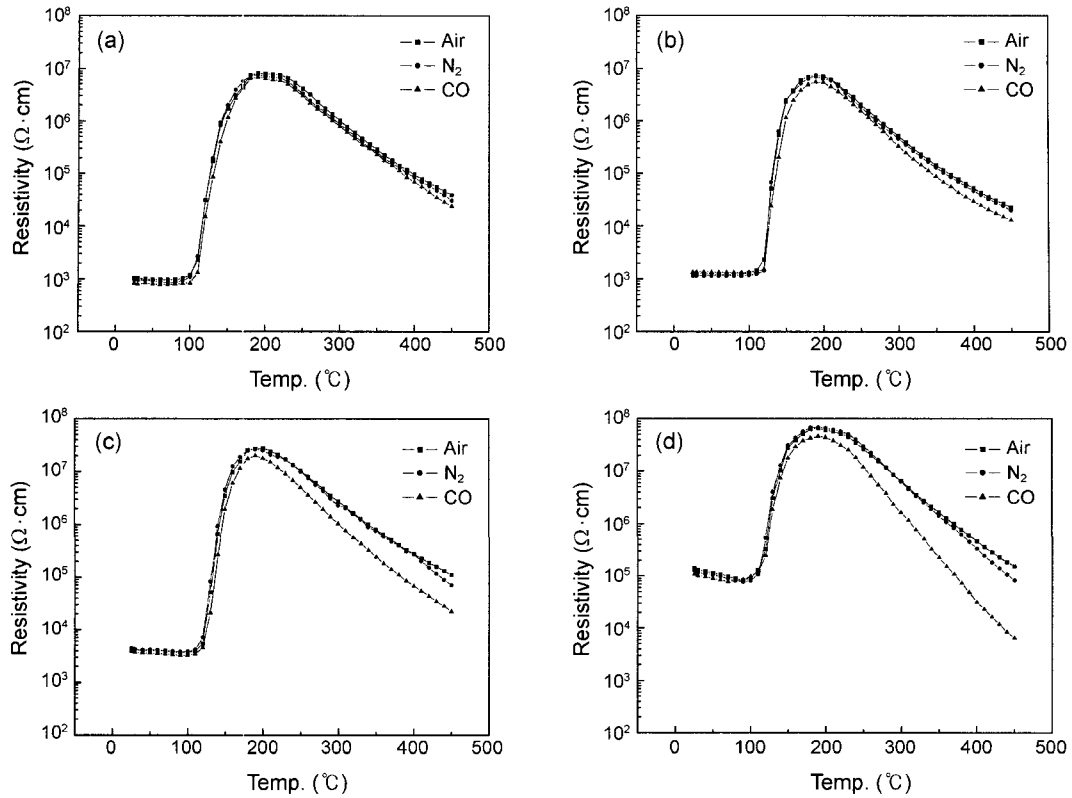


Fig. 4. Resistivity versus temperature plot measured in air, pure N₂ and CO atmospheres for samples (a) B, (b) C, (c) D, and (d) E.

든 소성체는 정방정 perovskite 결정구조를 가지고 있었다. Table 2는 제조한 시편의 기공도를 보여주고 있으며, 첨가된 흑연 분말의 양이 증가함에 따라 기공도가 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 4는 대기, N₂ 가스 및 CO 가스 분위기에서 측정된 시편의 온도-비저항 관계를 보여주고 있다. 여기서 사용한 N₂와 CO 가스는 희석되지 않은 순수 가스이다. 0.3 mol의 흑연 분말을 포함하고 있는 시편 B에서는 측정 분위기에 상관없이 온도-저항 관계가 비슷하나, 0.5 mol 이상의 흑연 분말을 포함하고 있는 시편 C-E의 저항은 고온(>~200°C)에서 측정 분위기에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다. 고온에서, N₂ 가스 분위기에서 측정된 저항은 대기에서 측정된 저항보다 약간 작으나, CO 가스 분위기에서 측정된 저항은 대기에서 측정된 저항보다 훨씬 작음을 보여주고 있다. 이것의 첫 번째 원인은, CO 가스 분위기 하에서 시편의 표면 흡착기인 O₂⁻는 다음과 같은 반응에 의하여 제거되고, 자유전자가 생성되기 때문이다.^{5,6)}



또한, 이 반응에서 생성된 CO₂는 CO 분자가 시편 내부 입자 표면에 흡착된 O₂⁻에 침입하지 못하게 한다. 두 번째 원인은, 시편 입자 표면에 흡착된 산소는 CO 분자와 아래와 같이 반응하여 시편에 붙어 있던 산소를 제

거하여 흡착된 산소 농도를 감소시킴으로 전기저항이 감소한다.⁶⁾



이 그림에서 흑연 분말의 첨가량이 증가함에 따라 CO 가스의 선택성이 향상됨을 알 수 있다. 이것은 흑연의 첨가량이 증가함에 따라 기공도의 증가에 따른 반응 site의 증가로 인하여 시편의 표면흡착기인 O₂⁻와 CO 가스의 반응과, 또한 시편에 있는 O⁻와 CO 가스의 반응이 활발하여, CO 가스 분위기에서 측정된 저항이 공기에서 측정된 저항보다 훨씬 작기 때문이라고 생각된다.

또한 Fig. 4는 흑연 분말의 첨가량이 증가함에 따라 상온저항이 증가함을 보여 주고 있다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 첨가한 흑연 분말의 양이 증가됨에 따라 소성체의 기공도와 입계 면적이 증가되어 전하 운반자의 산란주기가 감소되기 때문이라고 생각된다. 산란주기의 감소는 전하 운반자의 이동도를 감소시키고, 비저항을 증가시킬 수 있다. 또한 측정온도가 증가할수록 공기와 CO 가스 분위기에서 측정된 저항의 차이가 증가하여 CO 가스의 선택성이 향상되는 것을 알 수 있다. 이들 결과로부터 다공성 BaTiO₃계 세라믹스는 CO 가스를 감지하는 센서의 감지물질로서 적용이 가능함을 알 수 있다.

Fig. 5는 400°C에서 측정된 CO 가스 농도와 민감도(R_{air}/

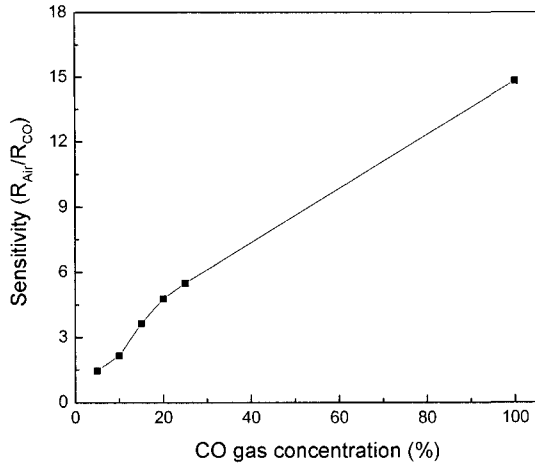


Fig. 5. Dependence of sensitivity, R_{air}/R_{CO} , on the CO gas concentration measured at 400°C for the BaTiO₃-based ceramics.

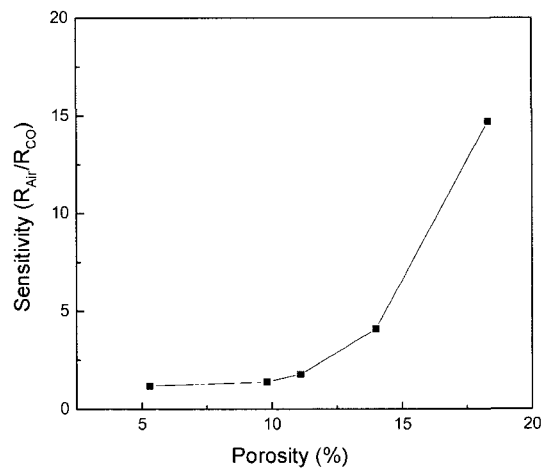


Fig. 6. Relationship between the porosity and sensitivity, R_{air}/R_{CO} , measured at 400°C in pure CO gas for the BaTiO₃-based ceramics.

R_{CO})의 관계를 보여주고 있다. 이 그림에서 R_{air} 와 R_{CO} 는 대기와 CO 가스 분위기에서 측정된 저항을 각각 나타낸다. 예측한 대로, CO 가스에 대한 민감도는 CO 가스의 농도가 증가됨에 따라 크게 증가되고, 이 BaTiO₃계 세라믹스는 CO 가스 및 그 농도를 감지할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6는 400°C의 온도와 순수 CO 가스 하에서 측정된 시편의 기공도-민감도 관계를 보여주고 있다. 이 그림은 감지물의 기공도가 증가함에 따라 CO 가스의 민감도가 크게 증가함을 보여주고 있다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 감지물의 기공도가 증가함에 따라 감지물의 표면흡착기인 O₂⁻와 CO 가스의 반응과, 감지물에 있는 O⁻와 CO 가스의 반응이 활발하기 때문이라고 생각된다. 본 연구에서 제조한 BaTiO₃계 세라믹스는 현재 상용되고 있

는 가스센서 감지물에 비하여 CO 가스에 대한 민감도가 크게 부족하다. 앞으로 CO 가스 민감도를 향상 시키기 위해서, 감지물의 기공도를 더 증가시키고,^{7,8)} Pd, Pt 및 Cu와 같은 금속 촉매를 소량 첨가하는 것이 필요하다.^{3,9-14)}

4. 결 론

1. BaTiO₃ 분말에 흑연 분말을 첨가한 성형체의 소성 시 흑연과 산소가 발열반응하여 CO 및 CO₂ 가스를 생성하고, 이 가스가 휘발하여 BaTiO₃계 다공체를 제조하였다.
2. CO 가스 분위기에서 측정된 BaTiO₃계 세라믹스의 비저항과 대기에서 측정된 비저항의 차이는 측정온도가 증가함에 따라 증가하였다.
3. BaTiO₃계 세라믹스의 기공도가 증가함에 따라 CO 가스에 대한 민감도가 향상되었다. 이것은 기공도의 증가에 따른 반응 site의 증가로 인하여 감지물의 표면흡착기인 O₂⁻와 CO 가스의 반응과, 또한 감지물에 있는 O⁻와 CO 가스의 반응이 활발하기 때문이다.
4. 다공성 BaTiO₃계 세라믹스는 CO 가스센서의 감지물 재료로써 유망하다고 생각된다.
5. 본 연구에서 제조한 BaTiO₃계 세라믹스는 현재 상용되고 있는 가스센서 감지물에 비하여 CO 가스에 대한 민감도가 크게 부족하다. 앞으로 이 문제점을 해결하기 위하여 BaTiO₃계 세라믹스의 기공도 증대와 이 세라믹스에 촉매의 첨가에 대한 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 선도연구비에 의하여 지원되었으며(KRF-2001-041-E00481), 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Gas Sensor, *Sensor Line*, **9** 1-5 (1997).
2. G. Sberveglieri, *Gas Sensors*, Kluwer Academic Publishers, 1992.
3. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films," *Thin Films*, **34** 1502-03 (1962).
4. D. R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, p. 547, Taylor & Francis, 1995.
5. P. T. Moseley and D. E. Williams, "A Selective Ammonia Sensor," *Sensors and Actuators B*, **1** 113-15 (1990).
6. M. Lvanovskaya, P. Bogdanov, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "The Features of Thin Film and Ceramic Sensors at the Detection of CO and NO₂," *Sensors and Actuators B*, **68** 344-50 (2000).
7. W. Göpel and K. D. Schierbaum, "SnO₂ Sensors : Current Status and Future Prospects," *Sensors and Actuators B*, **26**

- 27 1-12 (1995).
8. K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, *Porous Materilas*, pp. 189-91, Kluwer Academic Publiashers, 1998.
 9. S. Kanefusa, M. Nitta, and M. Haradome, "High Sensivity H₂S Gas Sensors," *J. Electrochem. Soc.*, **132** [7] 1770-73 (1985).
 10. J. Tamaki, T. Maekawa, S. Matsushima, N. Miura, and N. Yamazoe, "Ethanol Gas Sensing Properties of Pd-La₂O₃-In₂O₃ Thick Film Element," *Chem. Lett.*, 477-80 (1990).
 11. N. Yamazoe, "New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **5** 7-19 (1991).
 12. U. Hofer, G. Kühner, W. Schweizer, G. Sulz, and K. Steiner, "CO and CO₂ Thin-film SnO₂ Gas Sensors on Si Substrates," *Sensors and Actuators B*, **22** 115-19 (1994).
 13. H.-W. Cheong, H. P. Kim, J.-M. Kim, and K.-H. Yoon, "Response of SnO₂-based Sensors for Oxidizing Gases," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [10] 973-80 (2003).
 14. H.-W. Cheong, J.-M. Kim, H. P. Kim, and K.-H. Yoon, "The Enhancement of Selectivity in Thick Film SnO₂ Gas Sensors by Additives and Pattern Recognition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [11] 1073-77 (2003).