

La_{1-x}Sr_xMO₃(M = Fe, Co, Mn) 물질을 이용한 포름알데히드 가스센서의 제조와 특성

김한지 · 최정범 · 김신도* · 유광수†

Fabrication and characteristics of La_{1-x}Sr_xMO₃ (M = Fe, Co, Mn) formaldehyde gas sensors

H. J. Kim, J. B. Choi, S. D. Kim*, and K. S. Yoo†

Abstract

Thick film formaldehyde (HCHO) gas sensors were fabricated by using La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co, Mn) ceramics. The powders of La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co, Mn) were synthesized by conventional solid-state reaction method. By using the La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co, Mn) paste, the thick-film formaldehyde sensors were prepared on the alumina substrate by silk-screen printing method. The experimental results revealed that La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co, Mn) ceramic powder has a perovskite structure and the thick-film sensor shows excellent gas-sensing characteristics to formaldehyde gas (sensitivity of La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃, S=14.7 at operating temperature of 150 °C in 50 ppm HCHO ambient).

Key Words : formaldehyde, La_{1-x}Sr_xMO₃ gas sensor, thick film

1. 서 론

산업화가 이루어지면서 인구의 도시 집중화와 자동차 사용량의 증대에 따른 대기오염과 같은 부작용이 발생하여 이에 보다 효율적인 대책이 강구되어야 하며, 언제 어디서나 간편하게 인체에 유해한 각종 가스를 감지할 수 있는 가스센서의 개발이 시급한 실정이다.

가스센서의 종류는 가스의 종류만큼이나 다양하다고 할 수 있지만 보다 저가이고 우수한 선택성과 실용화가 가능한 반도체식 가스센서가 각광 받고 있으며, 가스센서의 감지 재료로 세라믹스가 가장 널리 사용되고 있다. 왜냐하면 고온 다습한 분위기나 부식성 분위기 하에서도 가장 신뢰성 있는 재료이며 조성과 제조공정 조건에 따른 미세구조 변화에 의해 특성 조절이 가능하기 때문이다^[1,2].

최근, 대기오염과 함께 요즘 새집증후군(sick building syndrome)으로 인한 두통, 목과 눈의 이상, 알레르기나 비염 등으로 인한 고통을 호소하는 사례가 빈번하게 발생하면서 실내오염에 관한 사회적인 요구가 증가하는 실정이다^[3]. 새집증후군을 일으키는 물질로는 접착제와 합성수지 등의 원료로 사용되고 있는 휘발성 유기화학 물질(volatile organic compounds)과 포름알데히드(HCHO)가 알려져 있다^[4]. 포름알데히드는 무색 유취의 유독성 가스로, 노출 시 알레르기나 두통을 유발할 수 있고 장시간에 걸쳐 인체에 유입될 경우 호흡기 질환, 신경계 손상이나 암을 유발한다^[5]. 이에 포름알데히드 가스를 감지하고 오염 저감을 위한 노력과 함께 이를 모니터링 하는 것이 필요하다.

최근에는 가연성의 유독성 가스를 감지하는 물질로 반도체 산화물 물질이 널리 사용되고 있다. 이 중 ABO₃ 페로브스카이트 구조는 각각 A-자리와 B-자리에 다른 원자의 원소를 치환(aliovalent doping)함으로써 전자 전도성을 높여줄 뿐만 아니라 산소와의 반응에 참여할 활성화 자리(active site)수를 증가시키고 흡착된 산소의 투과성, 산소이온의 전도성을 높이기 위하여 A site에 치환한다고 보고되고 있다. 이로 인해

서울시립대학교 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul)

*서울시립대학교 환경공학부(School of Environmental Engineering, University of Seoul)

†Corresponding author: ksyoo@uos.ac.kr

(Received : December 24, 2007, Revised : March 26, 2008, Accepted : March 28, 2008)

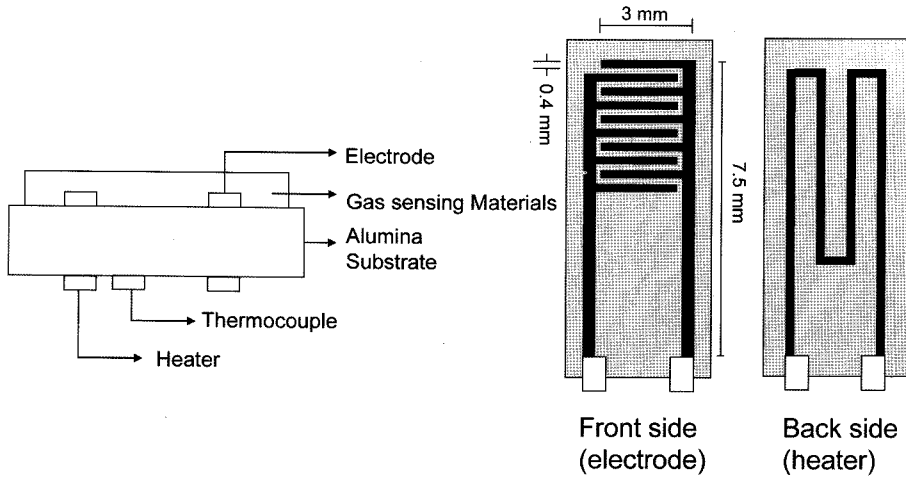


그림 1. 센서구조의 모식도
Fig. 1. Schematic view of the devices.

낮은 작동온도에서 우수한 전자 및 이온전도도를 갖는 것이다^[6,7]. 하지만 반도체 산화물을 이용한 포름알데히드 가스를 감지하는 센서에 관한 연구는 미비한 실정이다. 이에 본 연구에서는 그동안 한 번도 시도되지 않았던 ABO₃ 페로브스카이트계 세라믹 물질인 La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co, Mn)을 이용한 감지 물질을 제조하여 포름알데히드 가스를 감지할 수 있는 반도체식 가스센서를 제조하고 그 특성을 평가하는 것을 주목적으로 하였다. La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn)를 포름알데히드 가스 감지 물질로 하여 히터전극과 감지전극이 부착된 후막형 센서를 제조하였으며, 제조된 La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn) 후막의 결정성 및 미세구조 비교 분석과 함께 포름알데히드 가스 감지 특성을 체계적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

고순도의 La₂O₃, SrO, Fe₂O₃, Co₂O₃, Mn₂O₃ 시약을 출발물질로 하였다. La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn)를 기본조성으로 하여 x=0, 0.2로 변화시켜 전형적인 세라믹 제조공정인 고상반응법으로 물질을 제조하였다. 원료를 조성에 따라 10⁻³ g까지 각각 칭량하여 24시간 동안 습식 혼합, 분쇄하였으며 혼합된 원료는 6시간 동안 건조하여 1000 °C에서 4시간 동안 하소하여 각각의 혼합물을 합성하였고 바인더를 이용하여 페이스트화하였다.

후막형 센서를 제조하기 위해 우선, 50.8×50.8×0.4 mm³(가로×세로×두께)의 면적을 갖는 알루미늄 기판

을 준비하고, 단위소자의 전체 크기를 5×10×0.4 mm³를 갖도록 하여 50개의 소자가 나오도록 단위 소자의 크기를 정했다. 단위 소자 내에서의 감지물질과 히터전극, 감지전극의 위치 및 배열은 그림 1과 같다.

형성된 감지 전극 위에 실크스크린 프린팅법을 이용하여 각각의 감지 물질을 후막형으로 입힌 후에 강제순환식 드라이오븐을 이용하여 60 °C에서 약 2시간 정도 건조 후 5 °C/min의 승온속도로 450 °C에서 1시간 유지하면서 바인더를 날려버린 후 다시 7 °C/min의 승온속도로 1200 °C에서 3시간 동안 소결하였다.

이렇게 제조된 성형체에 Ag 페이스트를 이용하여 Pt 와이어를 접착시켜 850 °C에서 20분간 열처리시켜 주었다. 특성측정 시 전압인가에 따른 센서의 표면온도

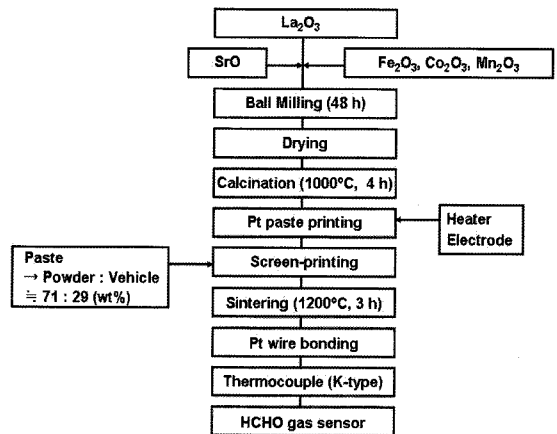


그림 2. 실험 과정 공정도
Fig. 2. Experimental procedure.

를 알기 위해 K-type thermocouple을 세라믹본드로 부착하였다. 그림 2에 가스 감지 물질 제조 과정과 센서의 제조 순서를 도식화 하였다.

소결된 시편의 합성 정도와 결정상을 알아보기 위해 X-선 회절 분석(XRD, D8 DISCOVER Bruker AXS GmbH)을 실행하였고, 시편의 표면과 단면의 미세구조 관찰은 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy, Hitachi, S-4300)으로 시행하였다.

가스 감지 특성을 알아보기 위해 자체 제작된 test box를 이용하여 포름알데히드 가스의 농도는 10~50 ppm의 범위에서, 작동온도는 120 °C에서 350 °C로 조절하였으며, 가스 감도는 전압검출법¹⁹⁾을 사용하여 측정하였고, 식 (1)에 대입하여 센서의 저항을 계산하였다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_C}{V_{RL}} - 1 \right) \quad (1)$$

식 (1)에서, R_S는 센서의 저항값, R_L은 부하의 저항값, V_C는 회로에 인가한 전압, V_{RL}은 출력 전압이다.

가스 감지 특성은 공기 중에서의 센서의 저항에 대한 포름알데히드 가스가 노출된 상태에서의 저항값으로 표현하였다. 식은 다음 (2)와 같다.

$$S = (R_{gas}/R_{air}) \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

그림 3의 (a)~(c)는 각각 La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn)의 XRD 회절패턴으로, JCPDS 카드를 통해 전 구간에서 각각의 결정상을 확인하였다. La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn)의 결정상은 페로브스카이트 구조를 이루고 있음을 확인하였고 이를 통해 각 물질의 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

그림 4의 (a)~(f)에서는 La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn)의 미세구조를 나타내었다. 미세구조 관찰 결과, 가스 감지 물질로서의 연결성과 치밀함을 확인하였고 Sr 첨가에 따른 입자성장과 각각 서로 다른 조성의 미세구조 변화를 알 수 있었다. Sr 원소를 20 mol% 첨가하였을 경우 입자의 성장과 기공의 증가를 확인할 수 있었고 가스 감지 특성 결과에서 가스 감도가 향상되었음을 볼 수 있었다. 또 한 Fe, Co, Mn의 원소에 따라 미세구조의 차이를 보였는데 같은 바인더의 양을 사용하였을 경우 Fe 원소에 비해 Co 원소의 미세구조에서는 입자의 뭉침 현상이 일어났고 Mn 원소의 미세구조에서는 서로 다른 크기의 입자들로 인하여 다른

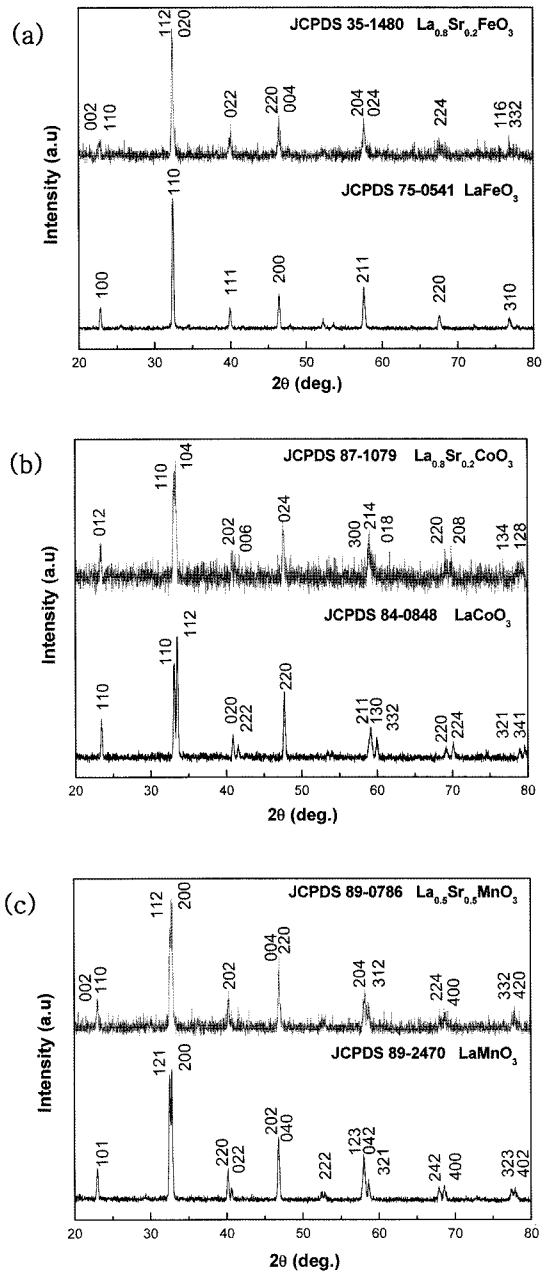


그림 3. La_{1-x}Sr_xMO₃(M=Fe, Co, Mn)의 X-선 회절도; (a) La_{1-x}Sr_xFeO₃, (b) La_{1-x}Sr_xCoO₃, (c) La_{1-x}Sr_xMnO₃
 Fig. 3. XRD patterns of La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Fe, Co, Mn); (a) La_{1-x}Sr_xFeO₃, (b) La_{1-x}Sr_xCoO₃, and (c) La_{1-x}Sr_xMnO₃.

물질에 비해 기공의 양이 적음을 알 수 있었다. 가스 감지 특성 결과에서 살펴보면 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃의 가스 감도가 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로 보아 가스 감지 물질의 입자 성장과 기공의 변화

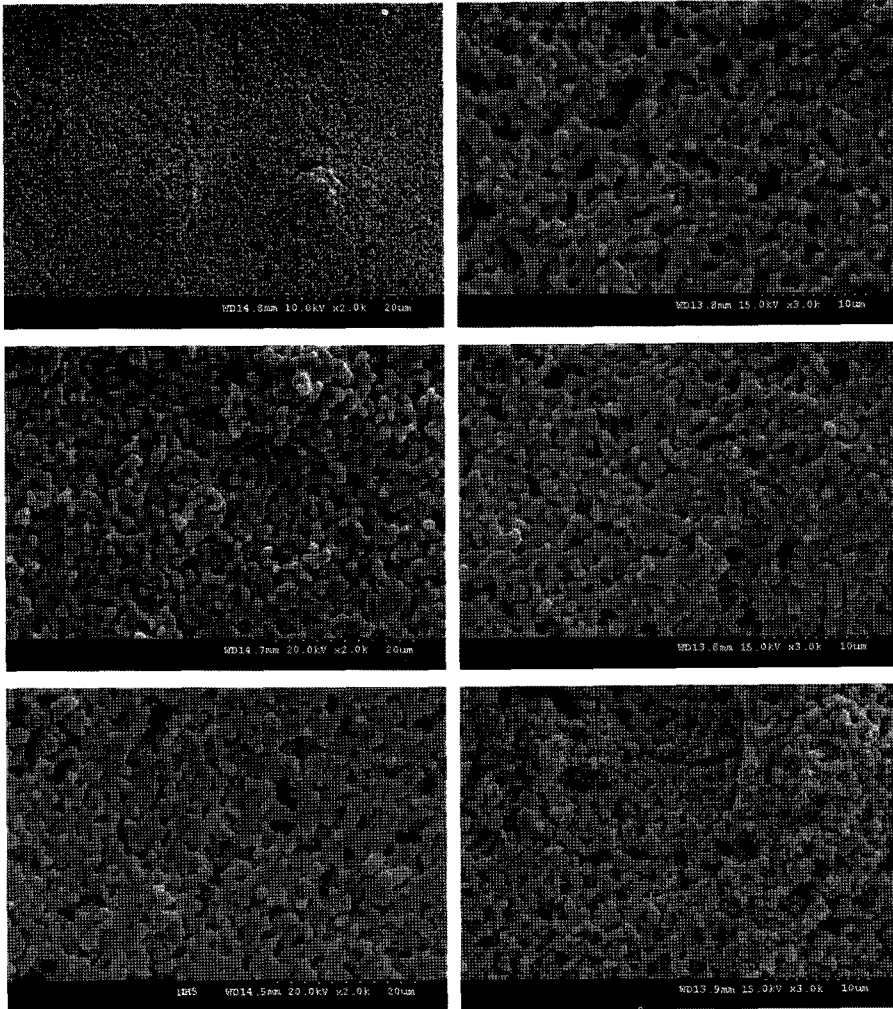


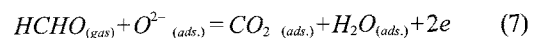
그림 4. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)의 SEM사진; (a) LaFeO_3 , (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, (c) LaCoO_3 , (d) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, (e) LaMnO_3 , (f) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Fig. 4. SEM image of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$); (a) LaFeO_3 , (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, (c) LaCoO_3 , (d) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, (e) LaMnO_3 , and (f) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

에 따른 미세구조의 변화로 인하여 가스의 흡탈착 현상에 영향을 주어 가스 감지 특성을 변화시켰을 것으로 판단된다.

그림 5의 (a)~(f)에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)의 가스 감지 특성을 나타내는데 이는 각 온도에서 포름알데히드 농도에 따른 가스 감지 특성의 변화를 보여주고 있다. 각각의 물질들은 포름알데히드 가스에 대한 우수한 감도 특성을 보이고 있으며 이는 공기 중의 산소가 온도 변화에 따라 O_2 , O_2^- , O^- , O^{2-} 형태로 존재하여 감지 물질의 계면에서 가스와 반응함으로써 전기전도도의 변화에 의한 결과로 알려져 있다^[9]. 산소

의 평형상태는 다음의 식 (3)~(6)을 따르고 포름알데히드 가스가 주입되었을 때 반응식은 (7)과 같다^[10].



위의 식에서도 알 수 있듯이, 반도체식 가스 센서의

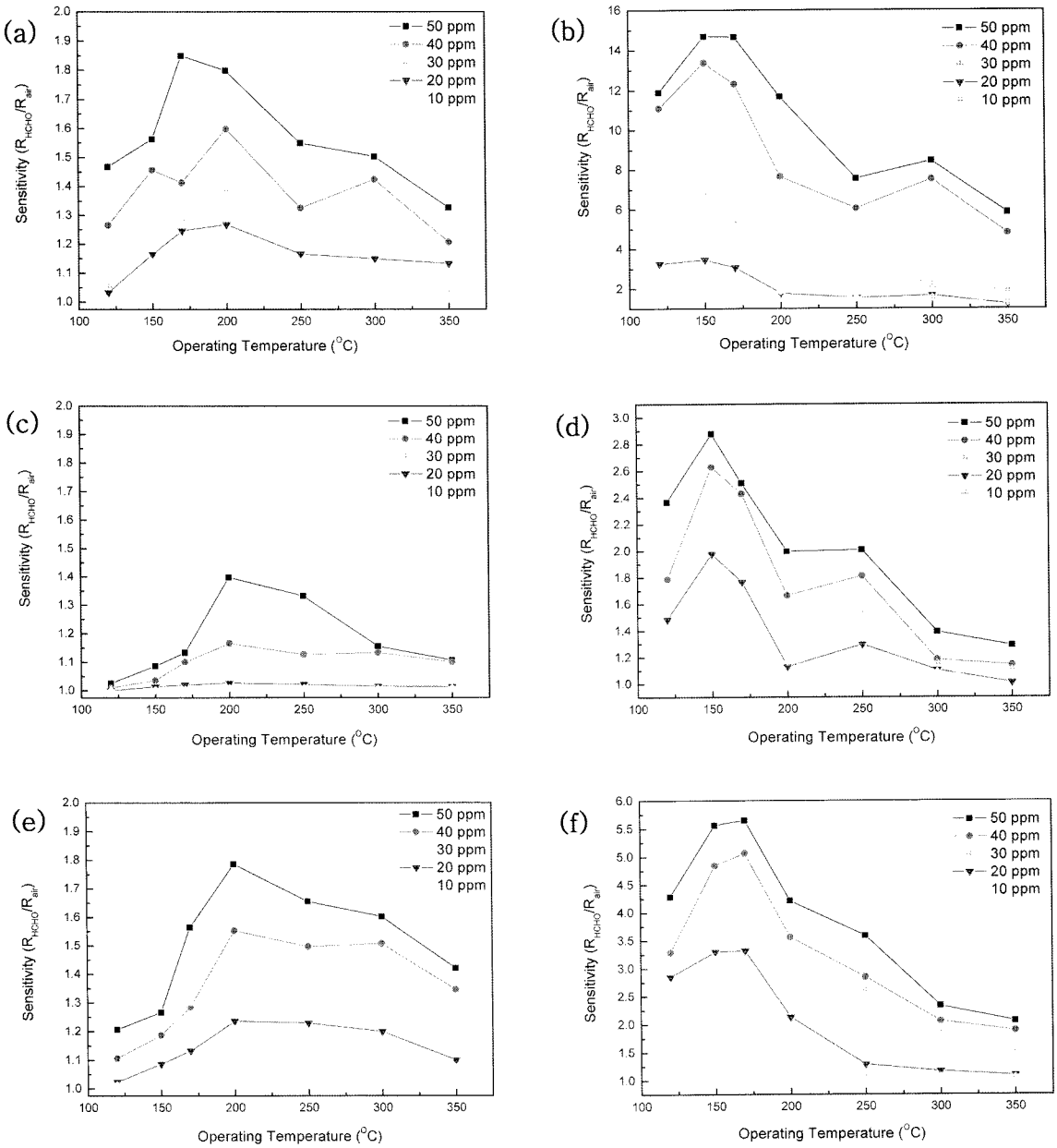


그림 5. 각 온도에서 포름알데히드 농도에 따른 감도 변화; (a) LaFeO₃, (b) La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃, (c) LaCoO₃, (d) La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, (e) LaMnO₃, (f) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃
 Fig. 5. Sensitivity vs. Operating temperature for various HCHO concentrations; (a) LaFeO₃, (b) La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃, (c) LaCoO₃, (d) La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, (e) LaMnO₃, and (f) La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃.

원리는 가스의 흡착과 탈착에 의한 전자의 발생과 이동으로 인하여 전기전도도의 변화가 일어난 결과이다. 전기전도 역할을 하는 전자가 흡착 산소 표면에 속박된 상태에서 환원성 가스에 노출되면 흡착 산소를 탈착시키게 되어 전자가 다시 자유로워지게 되는 n형 반

도체와 달리 산소 과잉형인 p형 반도체에서는 공공이 전기전도도에 기여하기 때문에 산화물을 구성하는 격자산소와 반응한다. 이로 인해 환원성 가스에 노출되면 반대로 센서 저항의 증가와 전기전도도의 감소를 일으키게 되어 가스를 감지하게 되는 것이다^{[11],[12]}.

이와 같은 원리로 페로브스카이트계 물질에 포름알데히드 가스가 주입되면서 감지 물질 주위에 흡착되어 있던 산소 이온들이 이동하면서 전자를 발생시키고 산소 과잉형 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)은 전위장벽에 의해 센서의 저항이 증가하게 된다.

즉, 다시 말하면 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) 감지 물질을 이용한 가스센서는 가스의 흡탈착 현상에 의한 전기전도도 변화로 포름알데히드 가스를 감지하게 되는 것이다. 또한, Sr의 첨가로 인한 산소 이온 빈격자의 생성은 포름알데히드 분자들의 흡착과 탈착 현상을 일으키게 되고 결국 가스 감지 특성을 향상시키게 된다^[13]. 각 감지물질의 조성에 따라 차이는 있지만 감도가 높은 최적 작동온도는 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 이며, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ 계에서 $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$ 중 Fe이 포름알데히드 가스감지에 우수한 특성을 나타내었으며, 최대감도는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 조성의 물질에서 나타났으며, 측정온도 150°C , 가스농도 50 ppm 의 조건에서 14.7의 높은 값을 얻었다.

4. 결 론

본 연구에서는 포름알데히드 가스를 감지하는 센서를 제작하기 위해 감지 물질로 페로브스카이트계 조성인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$)을 전형적인 세라믹 제조공정을 통해 합성하였고, 합성한 감지 물질을 이용하여 후막형 가스센서를 제조하였다. 제조된 감지 물질의 특성을 알아보기 위해 X-선 회절분석 결과 감지 물질들은 페로브스카이트계 구조를 이루고 있음을 확인하였고, 단면 미세구조를 관찰한 결과 연결성과 치밀함을 확인하였다. 또한, Sr의 치환량과 각 원소에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다. 후막형 포름알데히드 가스센서는 우수한 가스 감지 특성을 보였고, Sr 치환량을 20 mol% 하였을 때 가스 감지 특성이 향상되었음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 서울시 산학연 협력사업 연구비 지원(과제번호: 200501262002)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] 권정범, 정경근, 이동수, 하조웅, 유광수, "R.F.

Magnetron Sputtering법을 이용한 ITO박막 오존 가스센서의 제조 및 특성", *J. Kor. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 840-845, 2002.

- [2] 유광수, "세라믹센서용 박막의 제조 및 특성", 세라미스트, 제7권, 제3호, pp. 293-301, 1992.
- [3] 조현우, 박우열, 조훈희, 조호규, 강경인, "신축주택에서 포름알데히드 농도저감에 대한 공기 촉매제의 효과에 관한 연구", 한국건축시공학회논문집, 제4권, 제3호, pp. 161-167, 2004.
- [4] K. Kawamura, K. Kerman, M. Fujihara, N. Nagatani, T. Hashiba, and Tamiya, "Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome", *Sensors and Actuators B*, vol. 105, pp. 495-501, 2005.
- [5] 문경환, 김영환, 변상훈, 최달웅, 권오성, 이장희, "새집증후군 및 알레르기 환자 가정의 실내 공기 중 폼알데하이드 농도 조사", 보건과학논집, 제31권, 제1호, pp. 55-62, 2005.
- [6] L. B. Kong and Y. S. Shen, "Gas-sensing property and mechanism of $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ ceramics", *Sensors and Actuators B*, vol. 30, pp. 217-221, 1996.
- [7] M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "A New Cathode Material $(\text{La}, \text{Sr})_{1-z}(\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y)\text{O}_3$ ($0\leq y\leq 0.2$) for SOFC", *Denki Kagaku*, vol. 58, no. 6, pp. 528-532, 1990.
- [8] T. Seiyama, "Gas detection by activated semiconductor sensor", *Denki Kagaku*, vol. 40, no. 3, pp. 244-249, 1972.
- [9] 심창현, 박효덕, 이재현, 이덕동, "열산화법으로 형성한 Pt-SnO_{2-x} 박막소자의 CO 가스 감지특성", 센서학회지, 제1권, 제1호, pp. 117-123, 1992.
- [10] L. Zhang, J. Hu, P. Song, H. Qin, X. Liu, and M. Jiang, "Formaldehyde-sensing characteristics of perovskite $\text{La}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{FeO}_3$ nano-materials", *Physica B*, vol. 370, pp. 259-263, 2005.
- [11] 홍형기, 김봉희, 천영일, 성일권, "ZnO 반도체 가스센서의 첨가물 효과", 대한전자공학회 학술대회 논문집, 제13권, 제2호, pp. 372-375, 1990.
- [12] 이상기, 최순돈, 김규호, "가스 감지소자의 감지특성(I)", 한국전기전자재료학회지, 제3권, 제3호, pp. 224-232, 1990.
- [13] Q. Ming, M. D. Nersisyan, A. Wagner, J. Ritchie, J. T. Richardson, D. Luss, A. J. Jacobson, and Y. L. Yang, "Combustion synthesis and characterization of Sr and Ga doped LaFeO_3 ", *Solid State Ionics*, vol. 122, pp. 113-121, 1999.



김 한 지(金漢志)

- 2006년 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2008년 서울시립대학교 신소재공학과 (공학석사)
- 주관심분야 : 가스센서



최 정 범(崔湲帆)

- 2007년 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2007년~현재 서울시립대학교 대학원 석사과정
- 주관심분야 : 가스센서, 압전액츄에이터



김 신 도(金信道)

- 1976년 한양대학교 건축공학과(공학사)
- 1978년 한양대학교 건축환경(공학석사)
- 1984년 일본 동경공업대학 환경공학 (공학박사)
- 1984년~현재 서울시립대 환경공학과 교수
- 2006년~2007년 한국대기환경학회장
- 2006년~현재 서울시 맑은 서울 추진 시민 위원장
- 2005년~현재 서울지역 환경기술개발센터 센터장
- 주관심분야 : 대기오염



유 광 수(劉光洙)

- 1981년 한양대학교 무기재료공학과(공학사)
- 1983년 서울대학교 무기재료공학과 (공학석사)
- 1991년 에리조나주립대학교 재료공학과 (공학박사)
- 1991년~1995년 KIST 세라믹스연구부 선임연구원
- 1995년~현재 서울시립대학교 신소재공학과 교수
- 1998년~현재 한국세라믹학회 편집, 총무, 수석 및 감사 역임, 이사(現)
- 2002년~현재 한국센서학회 학술이사 및 편집위원장 역임, 부회장(現)
- 2005년~2007년 서울시립대학교 산업기술연구소 소장
- 2007년~현재 서울시립대학교 공과대학장 겸 산업대학원장
- 2007년~현재 (사)한국공과대학장협의회 부회장
- 주관심분야 : 세라믹센서, 압전세라믹스, 전지