

# 천연가스 연소제어용 고체전해질형 가스센서 개발

김기동, 신동근, 조영아, \*오경영, 전진석, 최동수  
한국가스공사 연구개발원  
\*동신대학교 세라믹공학과

## Study of Solid State Electrolyte Gas Sensors for Natural Gas Combustion Monitoring and Control

K. D. Kim D. G. Shin, Y. A. Cho, K. Y. Oh\*, J. S. Jeon, and D. Choi  
R & D Center, Korea Gas Corporation  
\*Department of Ceramic Engineering, Dongshin Univ.

### 1. 서 론

최근의 기후환경협약 및 환경문제의 대두에 따라 화석연료의 사용과 CO<sub>2</sub>배출에 상당한 관심이 증대되고 있다. 천연가스는 다른 에너지원에 비해 CO<sub>2</sub>배출량이 적고 배기가스 중 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 농도가 적은 화석연료이기에 그 사용량이 계속해서 증가하고 있다. 최근에는 가스보일러 같은 가스이용기기의 연소제어에 대한 관심이 증가되어 환경 및 에너지 이용효율의 극대와 CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 정확한 측정을 통한 제어에 대한 요구가 높아지고 있다. 특히 미국에서는 1990년에 통과된 Clean Air Act에 의해서 천연가스 사용자들도 규제에 상당부분이 포함되게 되었다[1].

일반적으로 천연가스 연소제어에 있어서 관심을 가져야 할 것은 입, 출구에서의 산소농도와 배기중에서의 NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>이다. 그런데 현재 가스감지를 하는 시스템은 가격이 비싸고 운영하는 데에 숙련된 기술이 필요하다. 연속적인 연소배가스 모니터링에 적용되는 기술은 paramagnetic/magnetpneumatic분석기, 소형 연료전지를 바탕으로 한 electrochemical sensor, 광학분석기, polarographic센서, 촉매센서, chemiluminescent분석기, 지르코니아분석기[2]가 사용되고 있다. 연소가스의 온도가 고온이며, 온라인 상에서 수시로 변하는 배가스의 농도를 분석해야 하는 경우, 가격과 유지비등에서 고체전해질형 가스센서가 적절하다. 고체전해질형 가스센서는 센서내에 전기화학적 반응을 이용하여 가스를 감지하는 방법으로 그 측정범위가 수ppm~ 100%이다.

본 연구는 천연가스 연소공정 배가스의 경제적인 측정을 가능하게 하는 저가의 센서를 개발하는데 있으며, 그것의 일환으로 일차적으로 고체전해질 type중에서 산소센서로 널리 사용되며 전기화학반응촉매, 가스센서, 연료전지 분야에 응용되고 있는 안정화 지르코니아-YSZ(yttria stabilized zirconia)-를 후막형/박막형 소자를 제조하여, 각 형태에 따른 산소 농도에 따른 영향을 살펴보았다.

### 2. 실 험

### 1) 박막형 가스센서 소자제조

YSZ박막 제조에는 스퍼터링(sputtering), EVD(electrochemical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition), plasma spray등의 여러 방법이 있다. 일반적으로 물리적증착과 화학증착[3]으로 나눌 수 있는데 물리증착보다는 화학증착이 제조되는 박막의 질과 전체적인 균일성의 면에서 좋은 특성을 가지고 있으나 고온을 필요로 한다. 본 연구에서는 Fig. 1에 보여지고 있는 PEMOCVD용 저압수직반응기를 사용하여 YSZ를 증착하였다. YSZ제조에 사용되는 유기금속화합물(metal organic compounds)은 분해되기가 비교적 용이하고 상온에서 안정하면서 반응기에 공급되는데 충분한 증기압을 가진 화합물을 기준으로 선정하였다. 선정된 MO전구체는  $Zr(TMHD)_4$ 와  $Y(TMHD)_3$ 이다. 반응물의 공급은 고체 bubbling system을 사용하여 Zr과 Y전구체를 기상의 상태로 반응기에 운송하였으며, 증착압력은 반응기 후단에 설치되어 있는 보조밸브와 보조가스를 이용하여 조절하였다. Si wafer 모재(substrate)는 지름 4" susceptor위에 놓여지게 하였고 반응가스는 상부의 주입구를 통해 공급되게 하였으며, plasma는 Advanced Energy사의 RF generator를 사용하여 가스공급방향과 같은 방향에서 발생시켰으며, RF의 주파수는 13.56MHz이고 matching network로 최적의 출력을 얻게 설계하였다. 상부전극에서 발생하는 dc bias voltage는 RF generator에 있는 readout기로 측정하였다.

### 2) 후막형 가스센서 소자제조

후막형 YSZ는 silk screen을 이용한 screen printing방법으로 제조하였다. Printing에 사용되는 YSZ paste는 상업적으로 이용가능한 8mol% YSZ를 구입하여 강도를 증가시킬 목적으로 alumina와 혼합시킨 다음 용매와 분산제등과 함께 볼밀(Ball Mill)속에서 분쇄과정을 거쳤다. 분쇄된 혼합물에 가교제와 binder를 섞은 다음 paste안에 존재하는 공기를 제거한 후 silk screen를 사용하여 알루미나 기판위에 printing을 하여 YSZ, Ni cermet를 제조하였다.

### 3) 산소센서 셀 구성과 가스감응실험

#### 박막센서

산소센서는 Si|기준전극||하부전극||전해질||상부전극으로 구성되었으며, 하부전극과 상부전극은 sputtering을 이용하여 2,000Å Pt를 증착시켜 사용하였으며, 기준전극은 cosputtering방법을 통해 Ni-NiO로 구성하였다. 전해질인 YSZ는 위의 PECVD장비를 사용하여 제조하였다. 구성된 셀에 백금전선을 사용하여 lead wire를 만들어 HP전위계(electrometer)에 연결하여 양단에서 발생하는 기전력을 측정하였다. 각 층은 증착후 500°C, 1시간 열처리하였다.

산소감지측정은 수평 고온 로속에 센서를 설치하여 수행하였다. 감응장치에 사용되는 가스는 MFC를 통해 일정량을 센서에 공급하였고, 건조한 시험가스중 산소분압은 질소와 산소의 비를 조절하면서 변화시켰다. 가스농도에 따른 센서의 출력은 RS-232 데이터 수집방법을 통해 computer로 수집하였다.

## 후막센서

후막형 가스센서는 프린팅된 YSZ와 Ni cermet은 각각의 소성조건(1100℃)에서 열처리하였으며 감지전극으로 제조한 백금은 열처리된 기준전극과 감지전극위에 전해질제조와 같은 screen printing방법으로 제조하였다. 또 다른 방법으로 공기를 이용하여 기준전극을 삼고 모양은 컵형의 셀을 만들었다. 컵형의 센서는 감지전극과 기준전극으로 Pt mesh를 사용하여 전해질 양단에서 발생하는 산소이온화 전위는 전위차계로 계속해서 모니터 하였다.

## 4) 특성화연구

제조된 YSZ박막의 결정구조와 두께를 조사하기 위해 XRD와  $\alpha$ -step를 사용하였고, 표면과 단면의 morphology를 SEM을 통해 관찰하였다. 또한 YSZ내의 yttrium농도를 정량하기 위해 Auger와 EDS분석을 병행하였다. 산소센서 셀의 전기화학적 특성분석을 위해 EG & G사의 potentiostat를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### YSZ박막제조

고체전해질형 가스센서 소자의 전해질로 사용되는 YSZ는 gas tight하면서 구조가 치밀해야 한다. 이온전도성 물질안에 void가 존재하면 이온이동 수율이 떨어져 가스감응 수율이 저하된다. YSZ는 온도에 따라 세 가지 결정구조를 갖는  $ZrO_2$ 를 이온전도성이 우수한 cubic상으로 안정화시킨 것이다. Fig. 2는 PEMOCVD를 이용하여 제조한 YSZ박막의 X-Ray회절패턴과 RF power에 변화에 대한 박막 결정의 변화를 보여주고 있다. 제조된 YSZ는 cubic상 이었으며, 주 결정성장 방향은 C(200)이었다. Fig. 2를 살펴보면 RF power가 증가할수록 XRD intensity가 향상되었는데, YSZ박막 결정성이 증가하였기 때문이다. 이것은 고출력의 플라즈마 상태에서 반응기안에 있는 Zr, Y전구체들이 쉽게 활성화되어 기판위에 흡착하는 농도가 증가되어 YSZ박막의 결정화속도가 향상되었기 때문이다. 한편 RF power증가에 따른 박막두께를[Fig. 3] 살펴보았는데, RF power가 30W까지인 저출력에서는 YSZ막 두께의 향상이 거의 없었으나 30W이상의 고출력 조건의 증착에서는 막두께가 급격하게 증가하였다. RF출력이 높은 경우 반응전구체를 충분히 활성화에너지를 넘어서는 강한 에너지가 공급되므로 일반적으로 막의 etching효과가 있으나 본 실험에서는 관찰되지 않았다.

안정화 지르코니아의 안정화제로 작용하고 있는 yttrium의 농도는 Y precursor가 반응기에 유입되는 농도에 좌우된다. 공급되는 Y전구체의 농도는 Y bubbler의 온도와 통과하는 운송기체의 유량에 따라 많은 영향을 받는다. Fig. 4는 Y전구체 bubbler의 온도와 운송기체의 변화에 따른 YSZ박막의 두께 영향을 보여주고 있다. Bubbler의 온도와 운송기체의 유량이 낮은 경우 Y전구체의 평형증기압이 낮아 공급되는 Y전구체 양이 작아 YSZ박막의 두께에 대한 기여가 적어진다. 한편 Y bubbler온도와 유량이 높은 경우 평형증기압의 상승으로 YSZ박막두께에 대한 기여가 증가하지만 Y전구체의 농도가 아주 큰 경우 Zirconia내의 안정화 보다는 Ytria

를 제조하는 방향으로 진행되어 YSZ박막 제조에 방해가 된다. 그러므로 YSZ박막이 생성되기 좋은 Y bubbler의 적절한 온도와 유량이 존재하였고 그것들의 조건은 yttrium bubbler온도 150°C, 운송기체 유량 200sccm이다.

#### YSZ후막

Screen printing로 만든 YSZ막의 정상적인 제조를 확인하고 열처리에 대한 영향을 알아보기 위해 제조된 소자에 대한 결정구조를 조사하였다[Fig. 4]. YSZ막은 입방정계의 결정을 그대로 가지고 있었으며, 기준전극으로 사용하고 있는 NiO의 결정도 변화가 없었다. 막 표면의 morphology를 SEM을 이용하여 조사하였다. 소성 후의 YSZ 표면은 screen print에 사용된 mesh의 흔적을 그대로 가지고 있었다.

#### 산소센서 감응력

##### 박막센서

PEMOCVD로 제조한 산소센서를 기판뒤에 히터를 부착하지 않고 센서를 로에 넣어 분위기로 정확한 작동온도 설정하여 센서자체의 산소 감지력을 전위차법을 사용하여 측정하였다. 센서는 600°C이상에서만 산소를 감지하였으며 온도와 산소농도에 따른 의존성은 non-nernst거동을 보였다. 센서가 감지하는 최고 기전력은 산소없이 순수한 질소가 공급되는 경우 600mV이었다.

##### 후막센서

Fig. 5에는 온도에 따른 각 분위기에서 센서의 감응결과를 보여주고 있다. 산소와 balance되는 가스의 종류에 따라 서로 다른 형태의 감응특성을 보였는데 이것은 센서 표면에 흡착하는 가스의 종에 따라 YSZ막위에 존재하는 산소이온의 농도가 영향을 받기 때문이다. 그리고 센서는 300°C이상에서 운영될 수 있다.

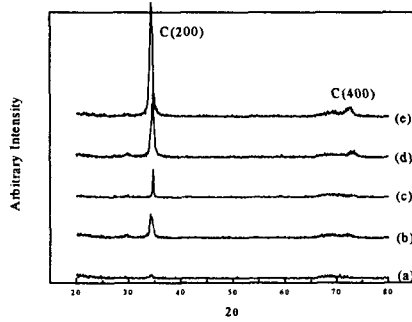
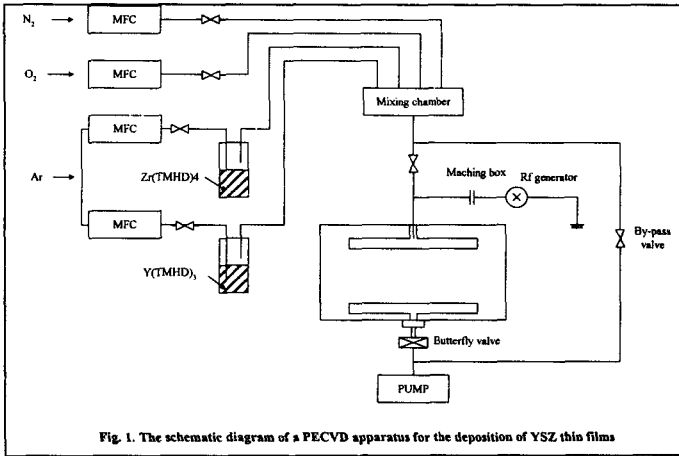
#### 4. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

고체전해질형 가스센서 개발을 위한 소자제조 공정을 확보-PECVD기술을 이용한 첨단 조밀하고 우수한 센서 소자 제조, 후막형 가스센서 소자 공정확립

#### References

1. Sensors for Natural Gas Combustion Control System, *GRI reports* #5093-293-2202, June 1996
2. A planar ZrO<sub>2</sub> based NO<sub>x</sub> Sensor for Natural Gas Combustion Processes Phase I, *GRI reports* #5093-260-2588, May 1994
3. H. Holzchuh and H. Shur, *Appl. Phys. Lett.*, 59(4), 470(1991)

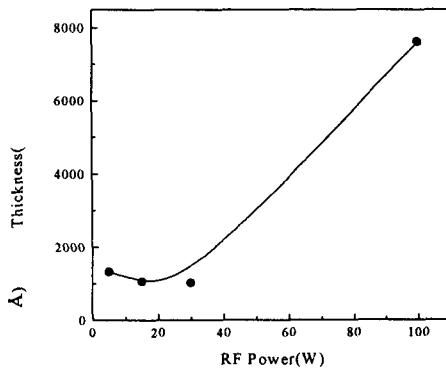


**Fig. 2. Effects of RF power on YSZ films deposition using Ar gas**

(a)5W . (b)15W . (c)30W . (d)50W . (e)100W

$T_{\text{sub}} : 425\text{ }^{\circ}\text{C}$  .  $T_{\text{Zr}} : 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  .  $F_{\text{Zr}} : 300\text{ sccm}$  .  $F_{\text{O}_2} : 30\text{ sccm}$

$T_{\text{Y}} : 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  .  $F_{\text{Y}} : 30\text{ sccm}$  . RF power : 100W . Carrier gas : Ar



**Fig. 3. Effects of RF Power on YSZ film thickness**

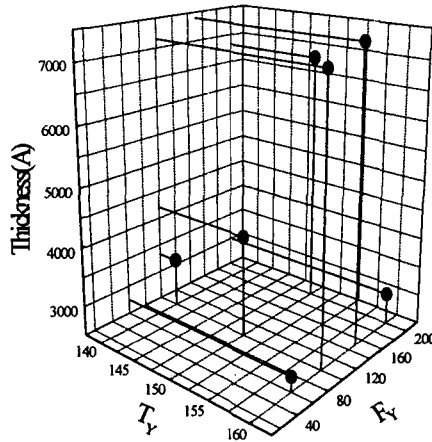


Fig. 4 Variation of YSZ thin films as bubbler temperature and carrier gas flow rate of Y

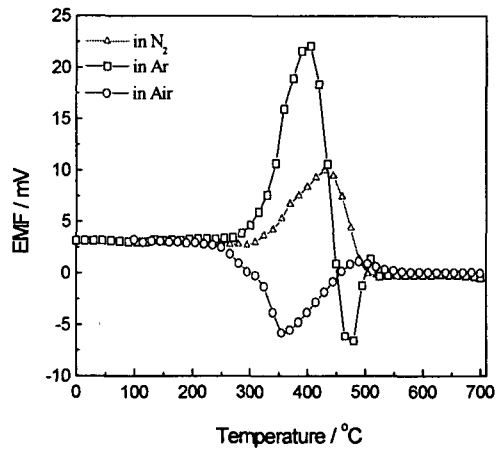


Fig. 5 The EMF of solid state gas sensor as a function of temperature