

선택성이 향상된 CH₄ 가스센서 개발에 대한 연구

박달령, 홍성철*, 조영아, 김재동
한국가스공사 연구개발원, 서울시립대학교 재료공학과*

A Study on the Development of Highly Selective CH₄ Gas Sensor

Dal-Ryung Park, Sung-Chul Hong*, Young-Ah Cho, Jae-Dong Kim,
Gas Utilization Technology Center, R&D Center, Korea Gas Corporation
Department of Material Science & Engineering, University of Seoul*

1. 서론

가연성 가스센서로 사용되고 있는 SnO₂를 모물질로 하는 가스 센서는 접촉연소식이나 고체전해질 가스센서와 비교하여 높은 감도, 빠른 응답속도 및 저전력 소모 등의 장점[1-2]이 있으나, CO, 에탄올과 같은 간섭 가스에 대한 선택성, 습도에 의한 감도 유지 및 장기 안정성 등이 요구되고 있다.

본 연구에서는 알루미늄 이소프로폭사이드를 출발물질로 하여 보헤마이트 졸을 제조하였으며, 이를 열처리하여 기공율이 높은 알루미나 분말을 제조하였다. SnO₂ 감지막 위에 귀금속 촉매(Pd)가 담지된 알루미나 보호층을 입힘으로써 CH₄ 가스에 대한 가스 센서의 감도를 향상시키고자 하였으며, 보호층에서 CO, C₂H₅OH와 같은 간섭가스와 사전 반응하여 CH₄에 대한 선택성을 향상시켰으며, 또한 알루미나 보호층에서 공기중의 수분 흡착을 차단함으로써 수분에 의한 성능 저하를 방지할 수 있었다.

2. 실험 방법

감지물질은 상용 제품인 SnO₂ 분말(Rare Metallic사, 99.9%)에 PdCl₂(고순도화학, 99.9%)를 혼합하여 공침법으로 제조하였으며, 650℃의 온도로 1시간 하소처리를 하였다. 스크린프린터를 이용하여 백금히터와 Au전극 그리고 감지막을 알루미나 기판위에 프린팅 하였다.

센서의 선택성 및 장기 안정성의 향상을 위해서 Pd/Al₂O₃ 보호층을 제조하였다. Pd/Al₂O₃ 보호층은 Sol-Gel[3]법을 이용하여 제조되었으며, 알루미늄 이소프로폭사이드(Fluka, >98%)를 출발물질로 하여 염산(Merck, 32%)을 해교제로 사용하여 보헤마이트를 제조하였다. 반응에 사용된 H₂O와 Al의 몰비는 100으로 하였으며, 해교반응은 HCl/Al의 몰비를 0.07로 고정시켜 수행하였다. 보헤마이트 졸 용액에 PdCl₂(고순도화학, 99.9%)를 첨가하여 귀금속(Pd)이 첨가된 보헤마이트 졸 용액을 제조하였으며, 제조된 졸 용액을 건조 과정을 거쳐 600℃에서 열처

리하여 안정화된 Pd/Al₂O₃ 분말을 제조하였다. 첨가된 귀금속(Pd)의 양은 1 wt%로 하였으며, 감지막 위에 프린팅한 후 600°C로 열처리하였다.

3. 결과 및 토의

알루미나는 출발물질이 보헤마이트인 경우, 1200°C 이상의 소결온도에 의해 최종적으로 α-알루미나로 되지만, 450-900°C 온도조건에서는 γ-알루미나의 결정 구조를 가지게 된다[3]. 이 결정구조는 기공이 매우 미세하고 다공도가 높으며, 비표면적이 넓은 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 이소프로폭사이드를 출발물질로 하여 가수분해와 중합반응, 숙성, 해교를 거쳐 보헤마이트를 제조하였으며, 열처리 공정을 거쳐서 최종적인 γ-알루미나를 제조하였다.

센서의 감지막에 Sol-Gel법에 의해 합성된 알루미나 보호층을 입힘으로서 가스의 선택성 면에서 성능이 개선되었음을 확인할 수 있는데, 이는 figure 1과 같이 알루미나 보호층이 CO 또는 에탄올과 같은 간섭 가스의 사전 반응을 유도하여 가스가 감지막에 도달하는 것을 차단하여 간섭 가스의 반응 특성을 감소시키고, 메탄가스는 감지막의 표면에 있는 산소이온에 의해 쉽게 산화될 수 있는 CH_x나 CH_xO의 형태로 전환시키기 때문이라고 사료된다[4].

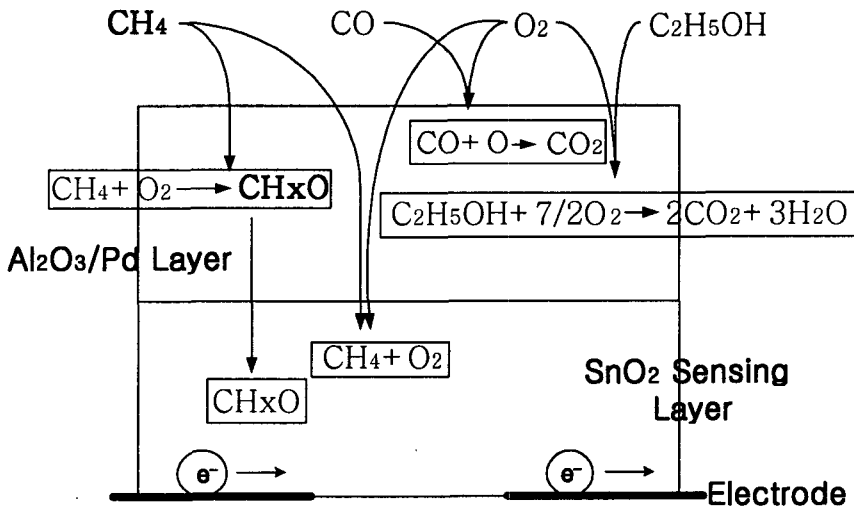


Figure 1. Sensing mechanism of Al₂O₃/SnO₂ double layer.

Figure 2와 3은 제조한 센서소자의 선택성에 관한 감응특성 실험 결과로서, figure 2는 CO 가스에 대한 감응특성이며, figure 3은 에탄올 가스에 대한 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

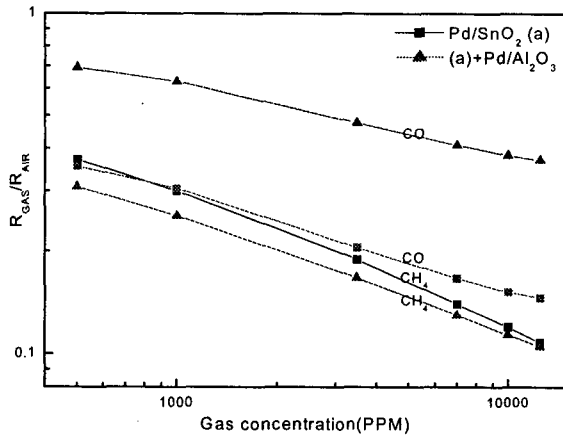


Figure 2. Sensitivity to CH₄ and CO gas.

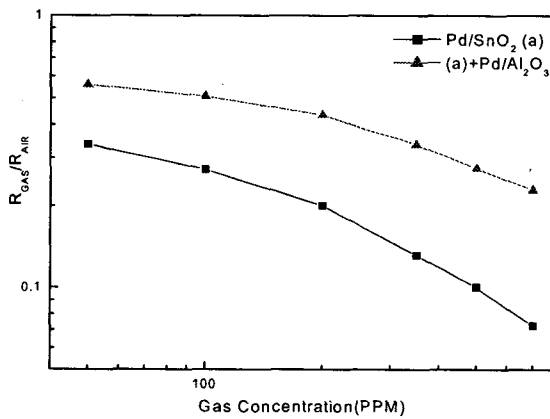


Figure 3. Sensitivity to ethanol gas.

Figure 2에 나타내었듯이 알루미나 보호층을 입힌 센서소자(▲)의 경우 CO 가스에 대한 반응성이 매우 작지만, 메탄 가스에 대하여서는 우수한 감응 특성을 나타내어 상대적으로 알루미나 보호층을 입히지 않은 센서 소자(■)에 대하여 CO 가스에 대한 선택성이 증가하였음을 알 수 있다. 에탄올 가스에 대하여서도 알루미나 보호층을 입힌 센서 소자의 반응성이 보호층을 입히지 않은 센서 소자보다 낮게 나타남으로써, 상대적으로 알루미나 보호층을 입히지 않은 센서보다 에탄올에 대한 선택성이 향상되었음을 figure 3를 통하여 확인할 수 있다. 이는 알루미나 보호층에서 CO 가스 및 에탄올 가스가 촉매적으로 산화 반응하여 가스가 감지막까지 도달하는 것을 방지하였기 때문으로 사료된다. Figure 4는 습도 변화에 따른 센서 소자의 성능 변화를 나타낸 그래프이다.

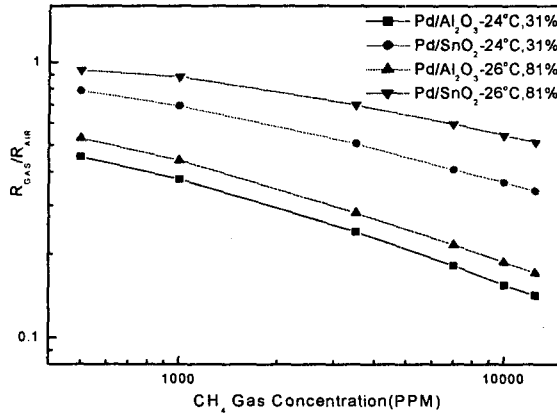


Figure 4. Effect of humidity on sensing property.

공기중의 수분이 센서 소자에 흡착하게 되면 가스가 감지막 표면의 산소와 반응하는 것을 차단하여 센서의 성능을 저하시키며, 장기적으로는 센서 소자와 화학적으로 흡착하여, 센서 소자의 저항을 증가시켜 센서 오동작 및 성능저하의 원인이 된다. Figure 4에서 보듯이 알루미나 보호층을 입힌 센서소자는 알루미나 보호층을 입히지 않은 센서 소자보다 습도에 의한 성능 저하가 적게 나타나는 것을 볼 수 있다. 따라서 알루미나 보호층을 입힌 센서 소자는 공기중의 수분에 의해서 나타날 수 있는 센서 소자의 성능 저하가 적으며, 장기 안정성 면에서도 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

이러한 결과들은 Nagasawa, Y등[4]이 제안한 것과 같이 귀금속(Pd)이 첨가된 알루미나 보호막을 도포함으로써 반응성이 높은 CO나 C₂H₅OH 가스의 산화 반응을 표면 보호층에서 일어나도록 유도하여 간섭 가스가 감지막까지 도달하지 못하도록 하고 감응 특성을 저하시키고, 반응성이 약한 CH₄ 가스는 보호막을 그대로 통과하여 SnO₂ 표면까지 도달하여 CH₄ 가스에 대한 선택성이 증가하였다고 사료된다. 또한 알루미나에 첨가된 귀금속(Pd)에 의해서 알루미나 보호층에서 O₂가 해리되어 환원성 가스와 반응하며, 일부는 감지막으로 이동하여 산소의 사전 흡착을 증가시켜[5] 결과적으로 CH₄ 가스의 선택성을 향상시켰을 것이라 생각된다.

4. 결론

Sol-Gel법을 이용하여 보헤마이트를 제조하였으며, 이를 600°C로 열처리하여 미세한 기공을 많이 포함하고 있는 다공질의 알루미나를 제조할 수 있었다. 제조한 알루미나를 SnO₂ 감지막 위에 입힌 결과 CO와 C₂H₅OH 가스에 대한 감도는 감소하였고, CH₄ 가스에 대한 감도는 보호층을 입히기 전과 비슷하게 유지되어 CH₄ 가스에 대한 상대적인 선택성이 향상되었다. 또한 다습한 분위기에서도 알

루미나 보호층을 입힌 센서는 CH₄에 대한 감응 특성을 유지하여 수분에 대한 저항 특성이 향상되었으며, 오랜 시간이 경과한 이후에도 특성이 유지됨을 보였다. 향후 알루미나 보호층의 미세 조직 및 기공의 크기를 제어한다면 본 실험에서 제조한 센서 소자보다 선택성 및 장기 안정성 면에서 더욱 우수한 특성을 가진 센서 소자를 제조할 수 있을 것이라 사료된다.

참고문헌

1. Schuetzle. D., Hammerle. R., and . Butler. J. W.. "Fundamentals and Applications of Chemical Sensors" American Chemical Society, (1986).
2. Madou. M. J. and Morrison. S. R., Chemical Sensing with Solid State Devices, ACADEMIC PRESS, INC., (1989).
3. 졸-겔법에 의한 γ -알루미나 막의 미세구조 조절 및 기체분리특성에 관한 연구, 유승준, 박사학위논문 (1996).
4. Nagasawa. Y. and Ohnishi. H., 1995 International Gas Research Conference. 684-693, (1995).
5. Ohnishi. H, Tabata. S. Higaki. K and Okada. O, " New Aspects of Developments of Gas Sensors." R&D Forum '97 Osaka, Japan November, (1997).