

열화학적 방법에 의한 산소센서용 세리아 나노분말 합성

이동원* · 최준환 · 임태수 · 김용진
한국기계연구원

Synthesis of Nanostructured Ceria Powders for an Oxygen-sensor by Thermochemical Process

Dong-Won Lee*, Joon-Hwan Choi, Tae-Soo Lim and Yong-Jin Kim

Powder Materials Center, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM), 66,

Sangnam, Changwon, Kyungnam, Korea (641-010)

(Received May 23, 2006; Accepted June 15, 2006)

Abstract The nanostructured cerium oxide powders were synthesized by spray thermal decomposition process for the use as the raw materials of resistive oxygen sensor. The synthesis routes consisted of 1) spray drying of water based organic solution made from cerium nitrate hydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) and 2) heat treatment of spray dried precursor powders at $400^\circ C$ in air atmosphere to remove the volatile components and identically to oxidize the cerium component. The produced powders have shown the loose structure agglomerated with extremely fine cerium oxide particles with about 15 nm and very high specific surface area ($110 m^2/g$). The oxygen sensitivity, n ($\log \propto \log (P_{O_2}/P^0)^{-n}$) and the response time, t_{90} , measured at $600^\circ C$ in the sample sintered at $1000^\circ C$, were about 0.25 and 3 seconds, respectively, which had much higher performances than those known in micron or 100-200 nm sized sensors.

Keywords : Cerium oxide, Nanostructured powders, Oxygen sensor, Thermochemical process

1. 서 론

최근, 에너지 절감 및 환경문제가 크게 대두됨에 따라, 엔진공연비 제어용, 의료용, 고정정 산소 정화 및 공급기 등 다양한 환경부품 산업에서 고성능 산소센서 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾.

이 중, 엔진 공연비용 산소센서의 경우 주로 지르코니아(YSZ)계 농담형 센서가 사용되어 왔으나²⁾, 작동온도가 약 $850^\circ C$ 로 비교적 높고 작동방식 상 소형화에 대한 문제가 대두되고 있다.³⁾ 따라서, 최근 센서의 소형화, 경량화, 저온작동 및 성능향상을 위하여 타이타니아식 전기저항형 산소센서가 일부 신 차종에 적용되기 시작하면서 새로운 고성능 전기저항식 산소센서 재료개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{3,4)}.

고감도 · 고감응 산소센서부품을 구성하는 핵심 소

재는 가스와의 직접 반응하여 주변 산소농도를 감지하는 분말 층으로써, 우수한 감도 및 감응도를 가지는 센서 제작을 위해서는 반응분말의 전도성이 우수하여야 하고 또한 단위시간 당 반응속도 향상을 위하여 거대표면적을 가지는 나노입자로 이루어져야 유리하다.

이러한 배경으로 최근 수년 전부터 전기저항식 세라믹 소재 중 하나인, 세리아(Cerium Oxide, CeO_2) 나노분말의 제조 개발과 이의 산소센서 적용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{5,6)}. 산소 센서용 소재로서 세리아가 가지는 장점^{5,6)}, 1) 세리아 상 그 자체로 $CeO_{2.0-1.8}$ 의 비화학양론을 가지는 특성이 있어 고유 산소공공들을 통한 전자 혹은 산소이온의 확산이 용이하여 신호 출력이 YSZ 대비 동등이상이며, 2) 단일 산화물이기 때문에 입자 미세화가 자유롭다는 점이다. 이러한 배경으로 고감도 산소 센싱 능력에 미치

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3524; E-mail : ldw1623@kmail.kimm.re.kr]

는 세리아의 입자미세화 효과를 규명하기 위하여, 액상열분해법 (예: Mist-Pyrolysis) 등의 공정으로 세리아 나노입자 합성 및 이의 산소감도 효과에 대한 연구가 활발히 개시되고 있지만^{3,4)}, 아직까지 수십 nm의 입자 미세화 효과에 대해서는 구체적으로 보고된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 열화학 공정을 이용하여 10~30 nm 이하 급 산소센서용 Ceria 나노 분말 및 이의 소결 샘플을 제조하여, 산소민감도 및 감응속도를 분석하고자 한다.

2. 실험방법

열화학적 방법에 의한 세리아 나노입자 합성을 위하여, Cerium nitrate hydrate($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)를 초기 염으로 선정하여, 염과 물의 비율이 1:1인 분무건조용 수용액을 제조하였다. 66 mm 직경의 디스크를 갖는 회전식 분무건조기에서 시초분말을 제조하였다.⁷⁾ 얻어진 프리커서 분말은 Ce과 NO_3 가 비정질 형태로 혼합 응집되어 있는 형태로써 대기 중 쉽게 수분을 재흡수하기 때문에 곧바로 NO_3 의 제거와 동시에 Ce 성분의 산화를 유도하는 탈염처리를 수행하여야 하는데, 이때 최적의 탈염온도를 선정하기 위하여 분당 10°C의 승온속도에서 열 중량 분석(Perkin Elmer, TGA-7)을 수행하였다. 한편, 탈염 처리하여

얻어진 세리아 나노분말의 경우 불균일한 입도를 가지는 나노산화물 응집체로 형성되어있기 때문에, 균일하고 미세한 입도분포를 형성시키기 위하여 회전식 습식 볼밀링기에서 20시간 까지 밀링하였다.

볼밀링 한 분말을 이용하여 1 ton/cm²의 성형 압으로 12×5×0.5 mm³의 판상형 성형체를 제조하였으며, 이를 대기 중 800~1100°C 온도 범위에서 2시간 동안 각각 소결하였다. 얻어진 분말과 소결체의 미세조직을 주사 전자현미경(XITACHIS 4200)에서 그리고 결정상 분석은 X선분석(RIKAKU-R2000)으로 관찰하였다.

소결한 시료를 이용하여 5 mm×5 mm 면적을 가지는 플라티늄 메쉬(Mesh) 판 사이에 고착시켜 450~650°C의 온도 그리고 0.01~0.22의 산소분압 범위의 외부 환경 변화에 따른 저항신호를 측정하였다 (Keithley, multimeter-2000). 얻어진 전기 저항치는 형상인자를 고려하여 전기전도도, σ 로 변환 가능하며, 즉, $(\sigma) \propto (P_{O_2}/P^0)^{-n}$, $\log \sigma \propto -n \log (P_{O_2}/P^0)$ 의 관계식으로부터 센서 민감도, n을 구하였다. 한편 600°C에서 외부 산소 압의 변화에 따른 저항신호 변화 시간, t_{90} , 즉 감응속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분무건조 후 얻어진 프리커서 분말을 이용하여 대

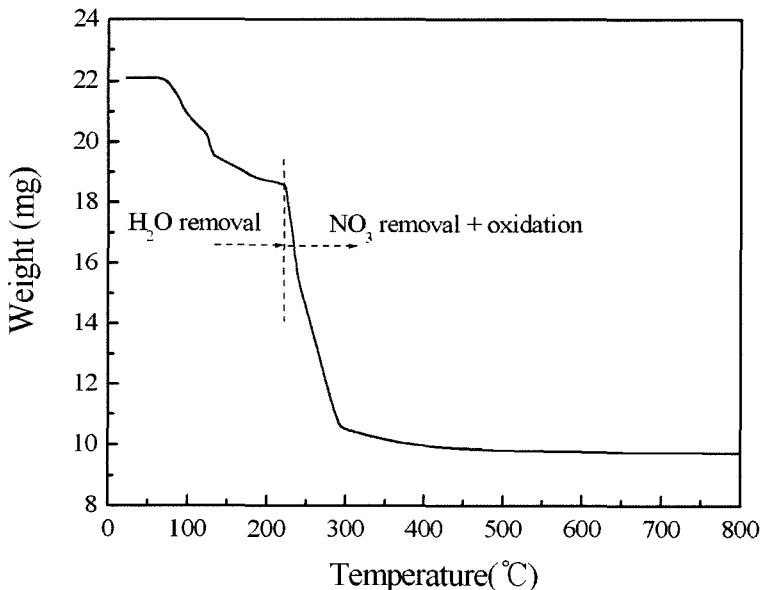


Fig. 1. TG profile of precursor powder during heating rate of 5°C/min.

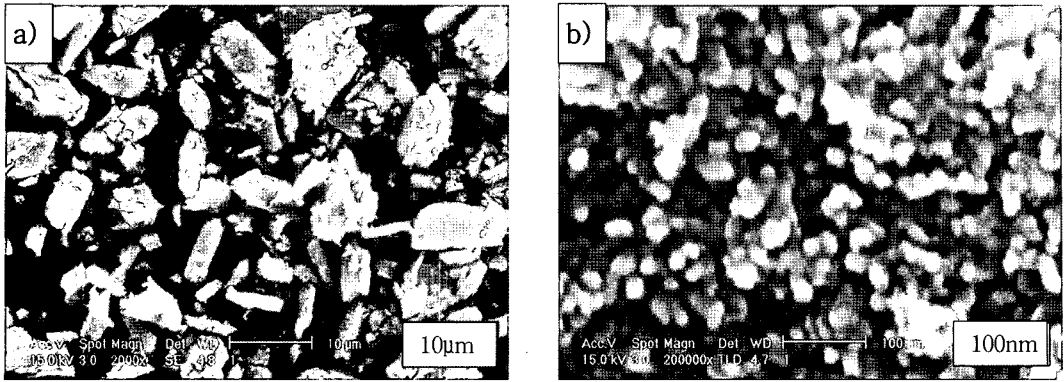


Fig. 2. SEM microstructures of salt-removed ceria powders: (a) low magnification and (b) high magnification.

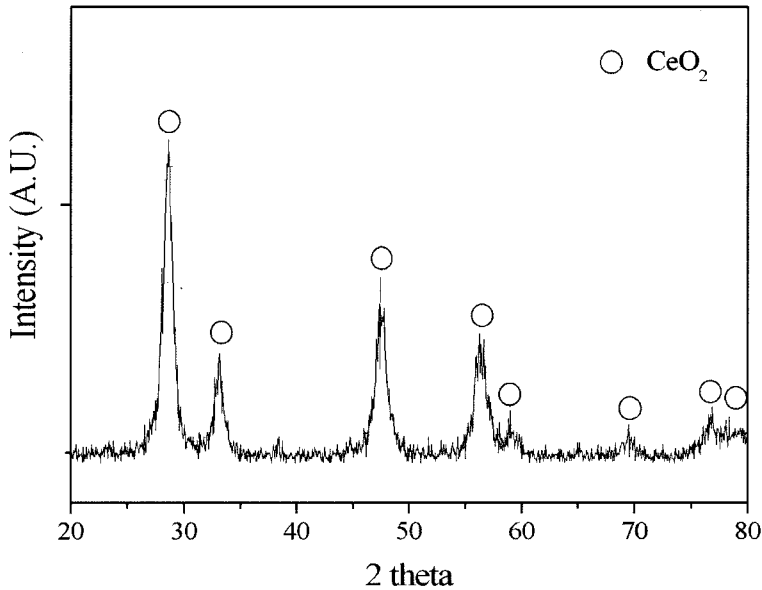


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of ceria nanopowder.

기상태에서 승온 중 분석한 열 중량변화 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보여 지듯이 100°C 이하에서 수분 및 불순성분 증발에 의한 무게 감량이 발생하며, 200°C와 300°C 사이에서 열 증발이 완료됨과 동시에 산화반응이 종료되었음을 알 수 있었다. 300°C 이상의 온도에서 중량이 서서히 감소되는 것은 미량 잔류하는 염성분의 제거효과에 기인한 것이다. 따라서 최적의 탈염 온도를 400°C로 설정하였으며, 이 온도에서 4시간 탈염처리한 분말의 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 그림 2, a)를 볼 때 탈염처리 분말의 형태는 수 혹은 수십 마이크로미터 크기의 괴상 형태로 나타나고 있으며, 이러한 입자표면

을 고배율로 관찰하면 그림 2, b)와 같이 약 15 nm 크기의 초미세입자로 응집되어 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 탈염처리 분말은 정확히 세리아 상을 이루고 있음이 X선 분석결과에서 확인되었다(그림 3). 한편 X선 반각 폭을 이용한 결정크기를 계산한 결과 약 8 nm로 얻어졌는데, 이는 그림 3 조직에서 보여지는 단일 입자가 하나 혹은 두 개의 결정으로 구성되어 있음으로 짐작할 수 있다.

탈염처리 후 얻어진 불균일성 조대입자의 경우 균일성형체 제조에 문제가 있을 것으로 판단되어, 응집형 탈염처리 분말을 균일하게 분쇄하기 위하여 회전식 습식 볼밀링을 수행하였다. 그림 4에 밀링시간에

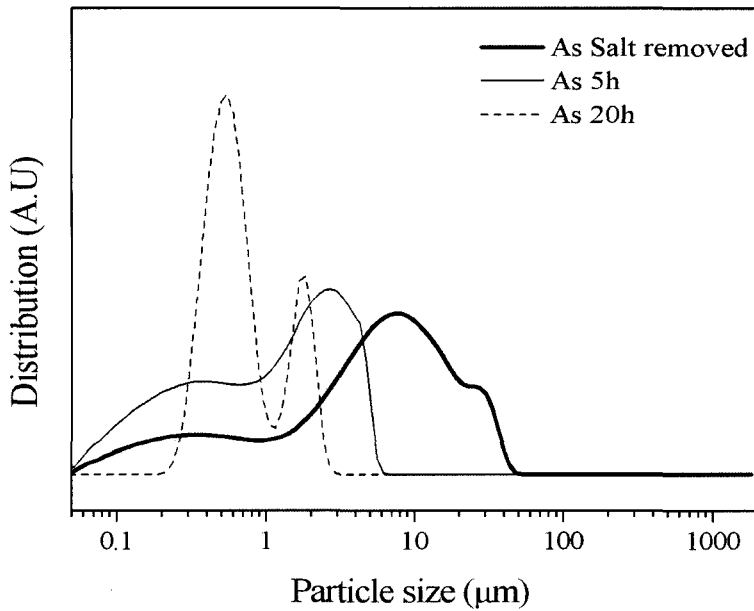


Fig. 4. Particle size distributions with increase of ball milling time.

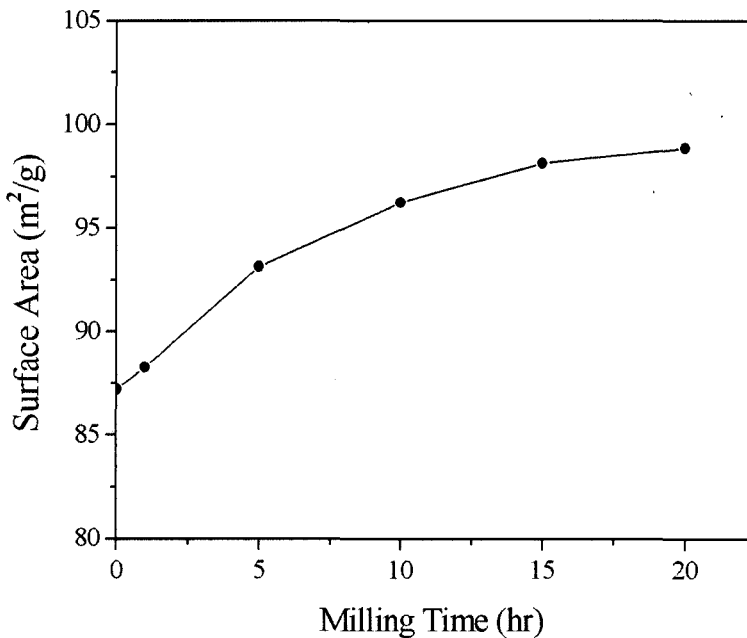


Fig. 5. Specific surface area with increase of ball milling time.

따른 입도분포 결과를 나타내었는데, 그림에서 보여 지듯이 20 시간 밀링 후 약 0.5~2 마이크로 범위로 비교적 균일하게 분쇄되어 있음을 알 수 있었다. 한편 탈염처리 상태의 응집체 분말의 경우 약 84 g/

m²의 비표면적을 가지고 있었으며, 20시간 밀링 효과에 의해 약 97 g/m²으로 비표면적이 추가로 증가하였다(그림 5). 그림 6에는 20시간 밀링 후 얻어진 밀링분말의 SEM 조직을 보여주는데, 비교적 균일한

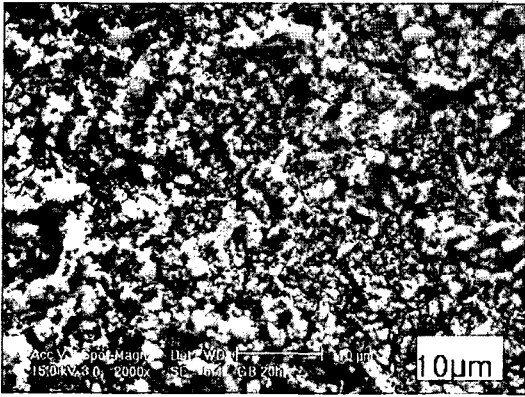


Fig. 6. SEM microstructure of ceria powder ball-milled for 20 hours.

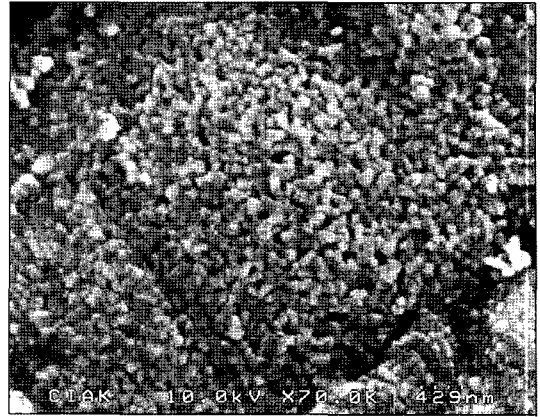


Fig. 7. SEM microstructure of ceria sample sintered at 1000°C for 2 hours.

미립자의 분포형태를 보여주고 있다. 얻어진 분말을 이용하여 1 ton/cm²의 성형압으로 성형체를 제조하였는데, 이때 성형체 상대밀도는 약 25%이었다. 또한 이들 성형체를 800~1000°C 범위에서 소결 할 경우, 소결 온도의 증가와 함께 소결 상대밀도는 55%에서 80% 수준으로 증가함이 확인되었다. 이때 소결 온도 별 소결체 내부 미세조직은 거의 유사하였으며 대표적으로 1000°C에서의 소결조직을 그림 7에 나타내었으며, 그림에서 보여 지듯이, 약 30 nm 크기로

구성된 다공질형 소결 조직을 보여주고 있다. 한편 이때 소결체 벌크의 비표면적은 약 55 g/m²로 측정되었고, 여전히 높은 비표면적 상태를 유지하고 있었다.

이러한 판상형 소결체 벌크를 이용하여 산소분압 및 온도별 전지저항 신호를 측정하였으며, 얻어진 저항치를 형상 인자를 감안한 비저항치로 변환 후 역수로 취하면 전기전도도를 구할 수 있다(그림 8).

일반적으로 세리아 결정에서 산소 이온이 방출되

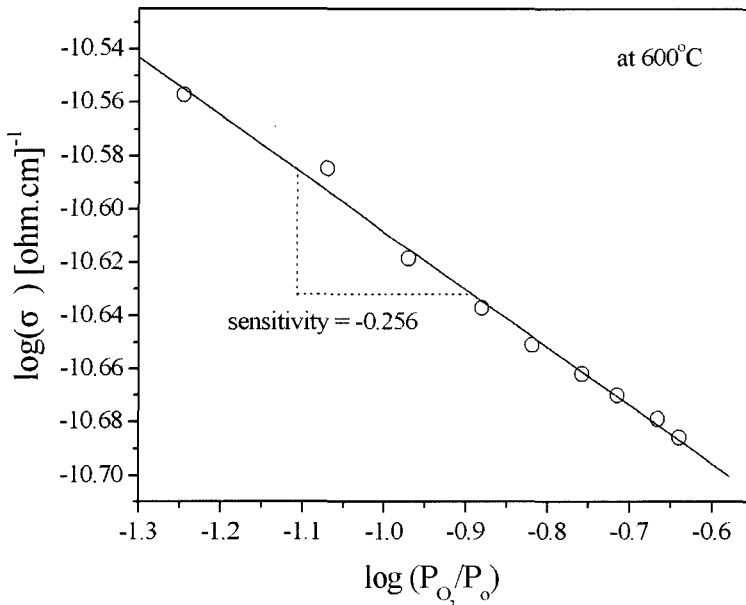


Fig. 8. Oxygen-pressure dependence on electric conductivity measured at 600°C for the sample sintered at 1000°C.

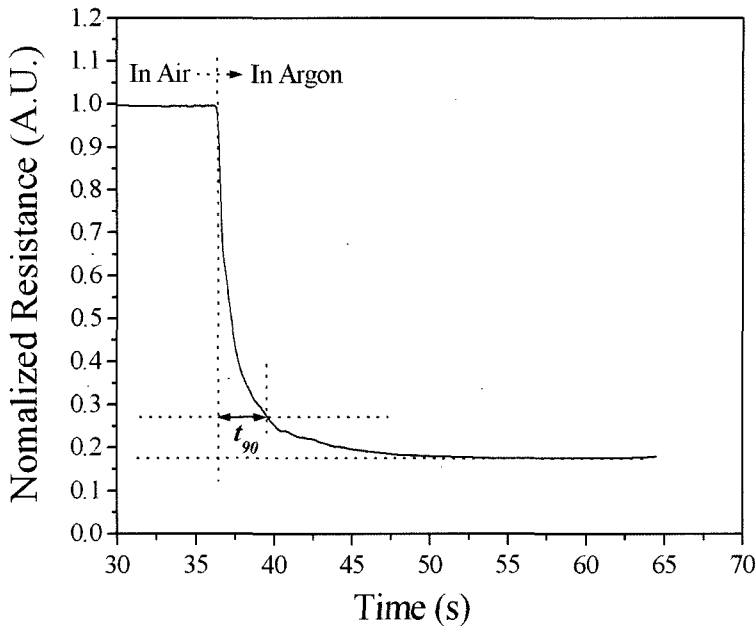
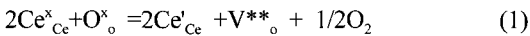


Fig. 9. Response time, t_{90} measured at 600°C in the sample sintered at 1000°C .

면 아래의 식과 같이 산소 빈자리에 두 개의 전자가 고립된다.



여기서 $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$ 와 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 는 regular 이온 상태를 의미하며, Ce'_{Ce} and V_{O}^{**} 는 charged defects를 의미한다. 즉, V_{O}^{**} 는 산소 원자가 한 개가 소멸함에 따라 형성한 산소공공(charged defect) 이고, $2\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ 는 세륨 양이온에 의해 고정된 2개의 전자를 의미한다. 따라서 결정 내 산소공공 농도의 증가는 고립 전자량의 증가를 초래하므로 전도성의 증가를 유발하게 된다.⁸⁾ 그림 8에서 볼 때 산소압이 감소할수록 전도성이 증가함을 알 수 있는데, 이는 앞서 언급한 이론에 기인한 것이다. 즉 주변 산소압의 감소에 따라 재료 내부 평형 산소공공 농도를 증가시키고, 증가된 산소공공농도에 의해 전도전자 밀도가 증가하기 때문이다. 한편, 일반적으로 전기전도도, σ 는 산소분압(P_{O_2}/P°)의 $-n$ (민감도 지수) 승과 직선적 비례관계에 있음으로 알려져 있다. 즉 $\log \sigma \propto -n \log(P_{\text{O}_2}/P^{\circ})$ 의 관계(그림 8)에서, 산소 민감도, n 을 구할 수 있으며, 그림 8의 결과로부터 n 은 0.256(약 1/4)로 나타났다. 일반 전기저항식 산소센서 재료(TiO_2 , SnO_2 및 CeO_2 등)의 경우, 민감도 지수, n 은 주로 $-1/4$ 와 $-1/6$ 사이에서 나타

남으로 알려져 있다.^{8,9)} 여기서, $(P_{\text{O}_2}/P^{\circ})^{-1/6}$ 관계는 순수상태(intrinsic state), 그리고 $(P_{\text{O}_2}/P^{\circ})^{-1/4}$ 는 불순물 이론(extrinsic state)에 부응하는 것으로 알려져 있다. 불순물 이론이란 +3가 양이온의 도핑효과 혹은 결정입계와 같은 결함의 존재와 관련이 있으며, 이러한 불순물이 극대화되어 있는 재료의 경우 산소공공 농도의 증가에 의해 전도성 향상에 의한 민감도 지수가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 한편, 연구 문헌에 의하면, 100~200 nm 급 세리아의 민감도 지수는 $-1/6$ 로 보고된 사례가 있는데,¹⁰⁻¹³⁾ 본 연구 결과에서는 $-1/4$ 로 나타난 점으로 보아, 수십 nm 급의 세리아 센서에서는 입자미세화에 따른 거대 입계 효과와 관련한 불순물이론이 지배적으로 작용한 것으로 사료된다.¹⁴⁾

앞서 고찰한 신호 감도 결과는 온도 및 압력 환경 변화에 따른 감도에 대한 내용으로써, 실질적으로 환경변화에 따른 신호 변화속도, 즉 운동학적(kinetic) 측면에서의 감응속도를 의미하지는 않는다. 따라서, 외부 산소압의 급격한 변화에 따른 신호 변화속도, 즉 감응속도를 측정할 필요가 있다. 따라서 대기환경에서 무산소 아르곤 분위기로 급격한 환경 변화에 대응한 신호 변화를 관찰함으로써(그림. 9), 감응시간 t_{90} 을 구할 수 있으며, 그 결과 약 3초로 확인되었다.

실질적으로, 측정기 자체 환경변화 시간을 1~2초 정도로 감안하면, 센서 소재의 감응 시간은 약 2초 이내로 추정할 수 있다. 한편, 기존의 보고 자료에 의하면 200 nm 및 100 nm 급 세리아 센서에서 600°C에서 t_{90} 의 경우 14초 및 11초로 보고된 바 있다³⁾. 결론적으로 본 연구에서 얻은 30 nm 이하 급 세리아 소결체에서의 우수한 감응속도는, 우선 입자 미립화에 의한 저온 소결이 가능하고, 이에 따른 대 표면적 다공체를 유지한 벌크 소결체로 형성되어, 외부 가스 환경과의 우수한 반응 운동성에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

열화학적 방법에 의하여 산소센서용 10 nm 급 세리아 나노입자의 합성에 성공하였다. 세륨나이트레이트 수용액을 분무건조하여 얻어진 비정질 형 시초분말은 400°C에서 탈염 처리함으로써 15 nm 급 세리아 입자의 응집체로 형성되었다. 이러한 응집체는 20시간 동안 회전식 습식 볼밀링에 의해 약 1 마이크로 크기의 입자로 비교적 균일하게 분쇄되었으며 이때 비표면적은 110 m²/g 이었다. 얻어진 분쇄 분말로 제조한 성형체의 상대 밀도는 약 25% 이었고, 1000°C에서의 소결에 의해 소결 상대밀도는 55% 까지 증가하였고, 비표면적은 55 m²/g으로 여전히 높은 수치를 유지하였다. 한편 1000°C에서 소결한 시료를 이용하여 600°C에서 산소 센서 감도 및 감응시간을 측정 한 결과 -1/4 과 3초 로 각각 나타났으며, 이러한

성능은 기존에 보고된 100 nm 급 세리아 성능 대비 수배 이상의 우수한 특성으로 확인되었다.

참고문헌

1. M. Ogita, K. Higo, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka: Appl. Surf. Sci., **175** (2001) 721.
2. D. Pribat and G. Velasco: Sens. Actuat., **B13** (1998) 173.
3. Noriya Izu, Woosuck Shin, and Norimitsu Murayama: Sens. Actuat., **B94** (2003) 222.
4. Noriya Izu, Woosuck Shin, and Norimitsu Murayama: Sens. Actuat., **B100** (2004) 411.
5. U. Lamp, J. Gerblinger, and H. Meixner: Sens. Actuat., **B7** (1992) 787.
6. J. Gerblinger, W. Lohwasser, U. Lampe, and H. Meixner: Sens. Actuat., **B26-27** (1995) 93.
7. D.W. Lee and B.K. Kim: Mater. Lett., **58** (2004) 378.
8. Piotr Jasinski, Toshio Suzuki, and H.U. Anderson: Sens. Actuat., **B95** (2003) 73.
9. Noriya Izu, Woosuck Shin, and Norimitsu Murayama: Sens. Actuat., **B87** (2002) 99.
10. M.A. Panhans and R.N. Blumenthal: Solid State Ionics, **60** (1993) 279.
11. Y.M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosaaki, H.L. Tuller, and J.Y. Ying: J. Electroceram., **1** (1997) 7.
12. Noriya Izu, Woosuck Shin, and Norimitsu Murayama: Sens. Actuat., **B93** (2003) 449.
13. Noriya Izu, Woosuck Shin, and Norimitsu Murayama: Sens. Actuat., **B87** (2002) 95.
14. T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, and P. Colomban: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 2007.