

연소분위기에서 반도체 산소센서의 특성에 관한 연구

이진휘[†] · 김미현 · 이진희 · 조동희

서울산업대학교 화학공학과

Study of Oxygen Sensing Characteristics by Semiconductor Sensor in a Combustion Environment

Jin-Hui Lee[†], Mi-Hyun Kim, Jin-Hee Lee, and Hoe-Dong Cho

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul, 139-743, Korea

Pure single phase lanthanum copper oxide (La_2CuO_4) was synthesized using auto-ignition technique. Appropriate calcination temperature was identified for complete phase formation, and sintering temperature was optimized for desired morphology of sensing electrode to produce best resistive response. Resistive response behavior with varying oxygen gas concentration on lanthanum copper oxide have been studied. Oxygen sensor was measured in the temperature range of 400°C ~ 700°C and different concentrations of oxygen. The results show that the resistance of oxygen sensor using YSZ- La_2CuO_4 decreases with an increase of temperature at given oxygen concentration, and it is good linearity. Also its sensor has faster response property at more than 500°C . The response at optimum temperature was calibrated for actual lean and rich combustion environment.

Key words: oxygen sensor, resistive type, lanthanum copper oxide, auto-ignition

1. 서 론

센서는 외계에서 발생하는 각종 물리적 및 화학적 신호를 입수하여 이를 측정 가능한 전기적 신호로 변화하여 특정 물질을 정성 및 정량으로 측정할 수 있는 장치이다. 이 중에서 가스센서는 가스 종류에 따라 특정 소자가 사용되고 있다. 특히 산소센서는 환경 시스템 장치, 자동차 공연비, 금속 정련 공정중의 산소농도 측정 등 여러 산업분야에서 활발히 응용되고 있다. 이 중에서 고체상태 전해질을 이용한 반도체식 산소센서가 많이 사용되고 있으며, 그 감응원리에 따라 한계 전류형 및 산화물 반도체형으로 분류된다. 한계 전류형은 넓은 산소조성 범위에서 산소 감응이 가능하고 기준전극이 필요 없으며, 비교적 낮은 온도에서도 사용가능하다는 장점이 있다.^{1,2)} 그러나 이것은 센서자체의 특성실험에 국한되어 확산장벽의 두께나 고체전해질의 종류에 의한 연구는 보고 된 바가 많지 않다. 과거 20여년 동안 반도체 산화물을 이용한 산소센서는 기준전극 없이 입

자크기, 화학구조, 경제성, 빠른 응답속도에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 그러나 높은 온도의 표류 현상에 대한 단점을 가지고 있다. 그래서 최근에 저항 형태의 산소센서가 연소기구에 많이 응용되고 있다. 그 예로 TiO_2 ³⁾, SrTiO_3 ^{4,6)}, Ga_2O_3 ⁷⁾ 및 CeO_2 ⁸⁾의 물질을 이용한 산소센서가 연구되었다. 반도체식 산소센서는 주로 가스의 흡착 및 탈착을 이용한 반도체식 가스센서와 가스의 반응성을 이용한 접촉연소식 가스센서가 있다. 반도체 표면에 기체분자가 흡착되면 반도체의 유형과 기체분자의 종류에 따라 반도체의 전기전도도가 변화한다.⁹⁾ 이것은 가스센서를 적당한 회로에 연결하여 피검가스를 접촉시켰을 때의 저항변화를 이용하여 가스의 종류와 양을 감지하는 것이다. 이와 같은 반도체식 산소센서는 비화학양론 반도체로써 표면에서 형성되는 이중층은 표면 결함과 흡착층이며, 결핍층 또는 축적층을 형성한다는 원리를 이용한다. 일반적으로 반도체식 산소센서는 희박연소 시스템에서는 고산소영역에서의 산소감응능력이 떨어지는 경향이 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

본 연구에서는 낮은 온도에서 제조할 수 있는 새로운 방법인 자동-점화법을 이용한 산소센서의 고체 전해질 물질인 La_2CuO_4 를 제조하여 화학구조, 원소분석 및 비표면적등을 분석하였다. 고체 전해질을 이용하여 과잉 연소 및 희박연소의 산소농도 범위에서 감응능력이 우수하고, 혼합 연소가스 분위기에서도 사용할 수 있는 반도체식 저항 형태의 산소센서를 제조하였다. 그리고 여러 분위기에서 산소센서의 감응범위, 감응시간등 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 기기

산소센서의 기판으로 사용된 지르코니아 지지체(8M% Ytria, YSZ)는 일정규격 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 를 Marketch International Inc.에서 구입을 하여 사용하였고, 스크린 프린터에 사용된 Pt 잉크는 Heraeus사를 이용하였다. 본 연구에서 사용된 고체 전해질은 La_2CuO_4 perovskite 산화물을 제조하여 사용하였다. La_2CuO_4 을 제조하기 위하여 사용된 시약은 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 및 구연산은 Aldrich Co.로부터 구입하였다. 제조된 La_2CuO_4 의 구조는 x-선 회절기(XRD, Kigake, Geigerflex)와 전자현미경(Hitach S-2700), BET (Brunauer Emmett Teller, Micromeritics ASAP 2010)를 사용하였다. La와 Cu의 금속원소의 분석은 유도결합플라스마(ICP, Perkin Elmer 3300XL)를 사용하였다.

2.2. La_2CuO_4 의 제조

출발물질로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합물에 구연산을 첨가하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 자동-점화법을 이용하여 La_2CuO_4 를 제조하였다.

Fig. 1에 나타낸 방법에서 사용된 물질은 환원제로서 적용하는 구연산과 산화제로 사용되는 질산염($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 몰비는 구연산/질산염 = 0.90로 하여 La_2CuO_4 를 제조하였다. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 와 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합물에 구연산 용액을 첨가한 후 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 계속적으로 저어준다. 겔화 되었을 때 가열판위에서 자동점화가 되고, 이렇게 제조된 물질은 500°C 와 600°C 에서 소결하고, 10시간동안 방치하여 분말형태 La_2CuO_4 의 고체 전해질을 얻었다. 이것은 x-선회절기를 이용하여 La_2CuO_4 의 구조를 확인하였다. 제조된 분말은 BET를 이용하여 비표면적을 측정하였고, 전자현미

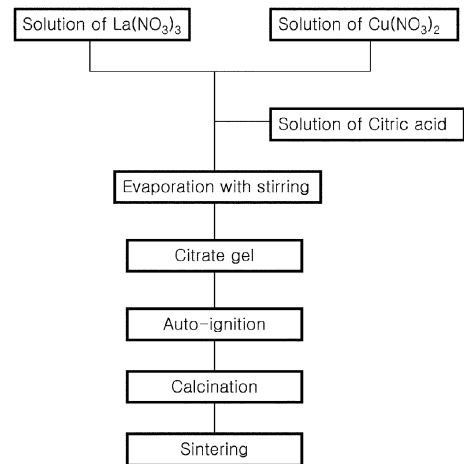


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of La_2CuO_4 by the auto-ignition process.

경을 이용하여 산소센서의 전극으로 사용될 분말의 미세구조를 분석하였으며, 이때 La와 Cu의 구성비를 분석하였다.

2.3. 산소센서 제조

YSZ($20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 100\text{ }\mu\text{m}$)기판 한쪽면에 제조된 산소센서 물질인 La_2CuO_4 를 도포하고 다른 쪽에는 스크린-인쇄법을 이용하여 Pt 잉크를 도포하여 여기에 백금선을 연결한 후 산소센서를 제작하였고, 이것은 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 두 전극사이의 산소분압차이에 의한 저항값을 측정하여 산소농도를 측정하였으며, 그 측정장치는 Fig. 3과 같다.

2.4. 연소분위기에서 산소농도 측정

La_2CuO_4 perovskite 분말을 이용하여 산소센서 반도체 전해질로 사용하여 전극을 제조하였다. 이때 사용된 전형적인 연소 환경 분위기는 CO_2 13%, CO 100

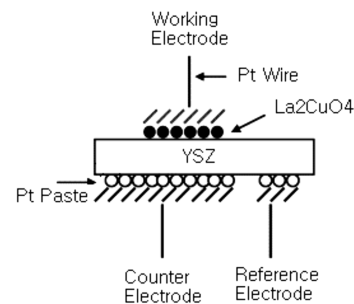


Fig. 2. Fabrication process of resistive-type oxygen sensor.

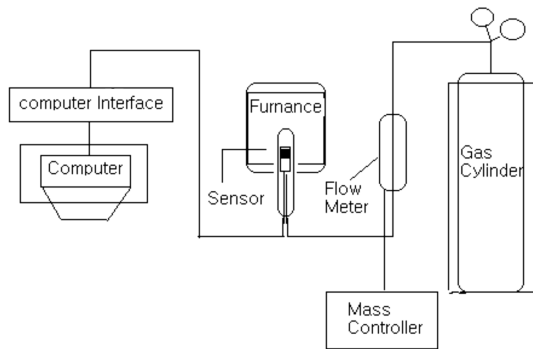


Fig. 3. Electric measuring system of resistive type oxygen sensor.

ppm, NO 100 ppm에서 사용하였고 운반가스로는 질소가스를 사용하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 가스-흐름 및 온도를 제어 할 수 있고, 여러 가스의 농도변화에 따라 저항값의 변화를 자동 감지할 수 있는 있는 장치가 부착된 것을 자체 제작하여 사용하였다. 가스흐름 속도는 300 mL/min인 연소분위기에서 산소농도를 측정하였고, 이때 사용된 온도 범위는 400°C~ 700°C이다. 이때 두 전극사이에서 발생하는 저항값을 측정하여 산소농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

열에 의하여 유발되는 겔의 자동-점화는 산화제인 질산염과 환원제인 구연산이 동시에 산화-환원 반응을 일으키고 이것의 비율에 따라 겔화의 자동-점화온도에 영향을 미친다. 그러므로 완전한 산화-환원 반응이 일어나기 위하여 최적의 물비를 이루어져야 한다. 이러한 비율이 맞지 않으면 자동-점화를 일으키지 않는다. 구연산/질산염의 물비가 0.3미만에서는 겔화 형성 후에도 자동-점화가 일어나지 않고, 1.0이상에서는 많은 양의 가스를 배출하면서 팽창하기 시작하고 연쇄적인 폭발적

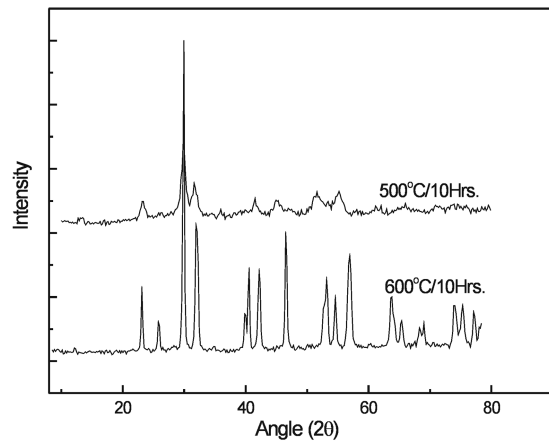


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for La_2CuO_4 at various temperatures.

반응을 한다. 그래서 최적의 구연산/질산염의 물비를 0.9로 하여 La_2CuO_4 를 제조하였고, 이것에 대한 전형적인 x-선 회절기 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 500°C에서 소결을 했을 때 비결정형의 La_2CuO_4 를 나타내었으나, 600°C에서 10시간동안 소결 후 측정 한 결과는 전형적인 orthorhombic perovskite La_2CuO_4 임을 확인하였다.

이렇게 제조된 La_2CuO_4 분말의 BET 비표면적을 측정한 결과는 평균입자 크기는 0.2 μm ~1.3 μm , 비표면적 16.7 m^2/g 을 나타내었으며, 유도결합플라스마로 분석한 결과 La : Cu는 2 : 1을 확인하였다. 이것은 자동-점화법을 이용하여 제조된 방법으로 입자크기가 매우 작음을 알 수 있고, 또한 비표면적값은 비교적 큰 값을 나타내었다. 반도체식 산소센서 물질은 제조방법에 따라 여러 가지 형태의 특성을 나타낼 수 있다. 또한 고상반응에 의하여 La_2CuO_4 분말을 제조하여 연구된 바 있다.¹⁰⁾ 이것은 고온 및 산화-환원분위기에서 여러 형태의 구조를 가지는 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 낮은 온도에서 용이하게 제조할 수 있는 자동-

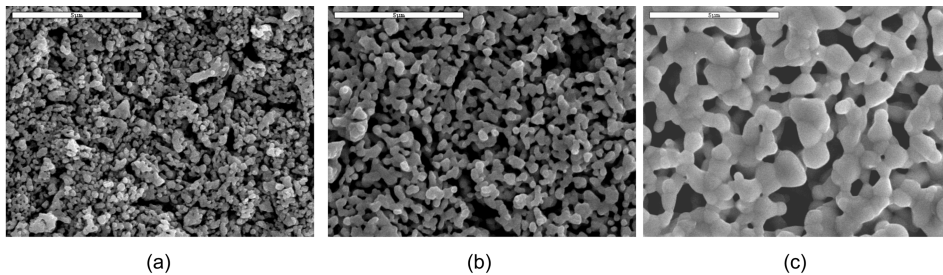


Fig. 5. SEM micrographs of sensing electrode material prepared through auto-ignition process and sintered at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C.

점화법을 이용하여 반도체식 산소센서 물질을 제조하여, 소결온도에 의한 입자표면을 전자현미경을 이용하여 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에 나타낸 것과 같이 소결온도가 500°C인 것은 입자크기는 $0.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 로 나타내었고, 입자모양은 박판형태의 구조를 나타내었고, 반면에 Fig. 5(b), (c)에 나타낸 것과 같이 입자크기는 소결온도가 600°C에서 700°C로 증가함에 따라 입자크기는 $0.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 에서 $1.1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 로 증가함을 알 수 있다. 이것은 소결온도가 증가함에 따라 입자크기가 커짐을 알 수 있다. 본 연구에서는 소결온도를 600°C에서 La_2CuO_4 분말을 제조하였고, 이를 이용하여 산소센서를 제작하였다. 이렇게 제조된 산소센서를 400°C에서 700°C까지 온도 변화에 대한 산소농도를 측정하였을 때 산소농도변화에 의한 저항값 및 감응시간을 Fig. 6, 7에 각각 나타내었다. 저항형태의 산소센서는 일정 온도에서 입자크기가 감소함에 따라 감응시간도 감소한다는 보고가 있다¹¹⁾. 그래서 본 실험에서는 동일한 입자 크기를 가지는 고체전해질 물질이 온도 변화에 따른 감응속도 및 산소농도에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 Fig. 6은 산소농도 및 온도변화에 따른 전형적인 산소감응을 나타낸 것으로 표류없이 안정적인 저항값을 보여주었다. 400°C에서는 700°C로 온도가 증가함에 따라 산소농도 변화에 대한 저항값이 감소함을 보여주었고, 500°C 이상에서는 산소농도 변화에 따라 매우 선형적인 결과를 나타내었으나, 400°C에서는 특히 3% 산소농도 이하에서는 산소농도 변화에 따라 선형적인 결과를 나타내지 못하였다. 이런 이유는 본 논문에서는 정확히 밝힐 수는 없지만, 지속적으로 연구중에 있다. Fig. 7에서는 온도에 의한 감응시간을 나타낸 것이다. 400°C에서 감응시간은 약 140초로 매우 느리고, 500°C 이상에서는 감응시간

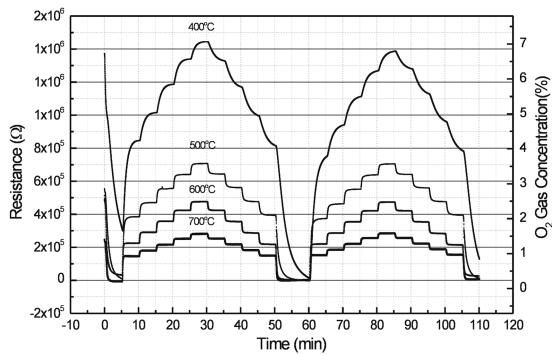


Fig. 6. Sensor response in step change in O_2 gas environment at varying temperature

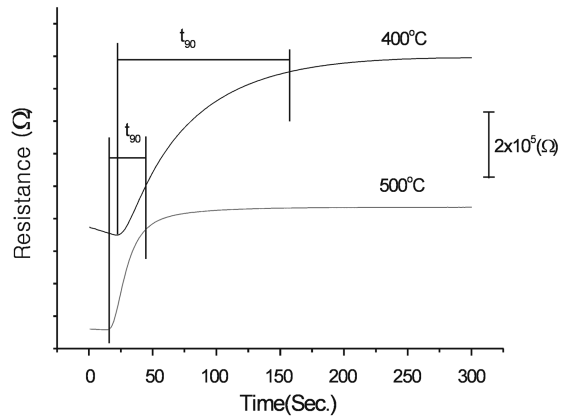
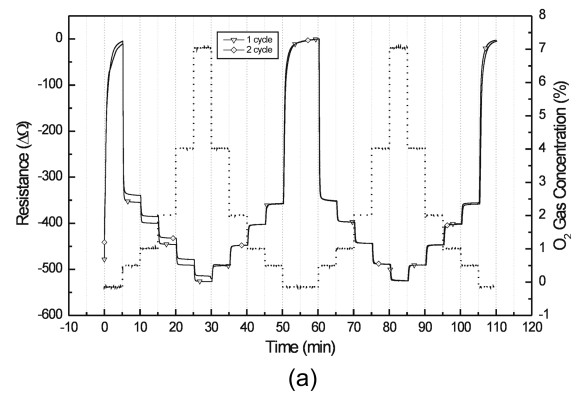


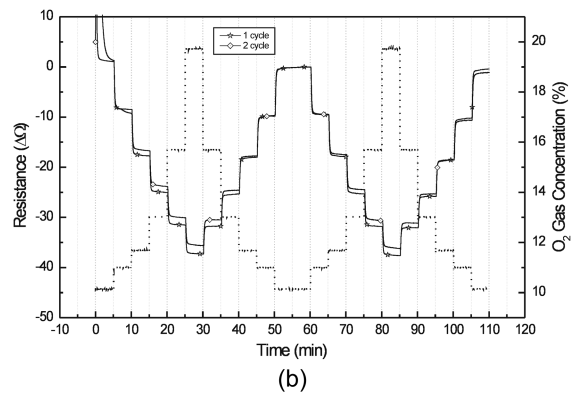
Fig. 7. Dynamic response time to oxygen concentration at 400°C and 500°C

도 약 25초로 매우 빠르게 나타내어 고온에서 매우 우수한 산소센서 성능을 가진다.

Fig. 8은 과잉연소 분위기는 산소농도 0.5~7.0% 및 희박연소는 12.0~17.0% 산소농도 범위에서 각각을 실험을 하였다. 이때 혼합가스의 CO 100 ppm, CO_2



(a)



(b)

Fig. 8. Sensor response in simulated (a) rich and (b) lean combustion environment.

13%, NO 100 ppm의 환경에서 각각의 산소센서의 감응을 나타낸 결과이다. Fig. 8(a)은 과잉연소 환경에서 2회를 실험한 결과 산소센서의 전형적인 감응도 및 빠른 감응시간을 나타내었고, 산소농도 3%미만에서는 선형적인 결과를 보여주므로서 과잉연소 분위기에 적합하다고 생각된다. Fig. 8(b)은 희박연소 분위기에서도 1회, 2회를 연소 측정된 결과 재현성있는 결과를 얻었고, 산소농도 11%에서 17%에서 빠른 감응시간과 산소농도에 비례하는 선형적인 결과를 보였다. 그러므로 La_2CuO_4 단일물질을 합성하여 반도체식 산소센서물질로 적용한 결과 여러 연소 환경 조건에서 매우 우수한 산소센서로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

반도체식 산소센서의 고체전해질은 자동-연소법을 이용하여 순수한 La_2CuO_4 분말을 합성하여 특성을 확인하였고, 이를 이용하여 저항형태의 산소센서를 제작하여 그 특성을 연구하였다. 반도체식 산소센서는 400°C 에서는 감응시간이 다소 느리게 나타내었으나, 500°C 이상에서는 감응시간도 매우 빠르게 나타내었고, 산소농도에 따른 선형적인 결과를 보여주었다. 그리고 과잉 및 희박연소 환경조건에서도 매우 우수한 감응도 및 감

응시간을 나타내었으므로 여러 다른 연소 환경 분위기에서도 그 감응성이 매우 우수한 산소센서의 고체전해질로서 사용할 수 있다.

참고문헌

1. T. Takeuchi, *Sensors and Actuators*, **1988**, 14, 109.
2. W. C. Maskell, *J. Phys. E. : Sci. Instrum.*, **1987**, 20, 1156.
3. A. Takami, T. Matsuura, T. Sekiya, T. Okawa, Y. Watanabe, *SAE Technical Paper* **1985**, 850381.
4. U. Shonauer, *Sens. Actuators B*, **1991**, 4, 431.
5. R. Moos, W. Menesklou, H-J. Schreiner, K. H. Hardtl, *Sens. Actuators B*, **2000**, 67, 178.
6. J. Gerblinger, W. Lohwasser, U. Lampe, H. Meixner, *Sens. Actuators B*, **1995**, 26, 93.
7. M. Fleischer, H. Meixner, *Sens. Actuators B*, **1997**, 43, 1.
8. U. Lampe, J. Gerblinger, H. Meixner, *Sens. Actuators B*, **1992**, 7, 7.
9. G. Heiland, *Z. Physik*, **1957**, 148, 15.
10. C. Dong, L. Chen, G. C. Che, F. Wu, H. Chen, F. Zhou, Y. Z. Huang and Z. X. Zhao, *Physica C*, **2000**, 341, 667.
11. N. Izu, W. Shin, N. Murayama, *Sens. Actuators B*, **2003**, 449, 93.