

## Sol-Precipitation법으로 제조된 WO<sub>3</sub> 나노분말을 이용한 후막 센서의 NO<sub>2</sub> 감지 특성

류현욱<sup>†</sup> · 박경희 · 김인천\* · 홍광준\* · 박진성\*\*

조선대학교 에너지자원신기술 연구소

\*조선대학교 자연대학 물리학과

\*\*조선대학교 공과대학 재료공학과

### NO<sub>2</sub> Sensing Characteristics of WO<sub>3</sub> Thick Film Sensors Using Nanosized WO<sub>3</sub> Powders Prepared by Sol-Precipitation Process

Hyun-Wook Ryu<sup>†</sup>, Kyung-Hee Park, In-Chun Kim\*, Kwang-Joon Hong\* and Jin-Seong Park\*\*

Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University, Gwangju 501-759

\*Department of Physics, Chosun University, Gwangju 501-759

\*\*Department of Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759

(2002년 11월 23일 받음, 2002년 12월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract** Nanosized WO<sub>3</sub> powders were synthesized by the sol-precipitation process using WCl<sub>6</sub> as the starting material, ethanol as a solvent and NH<sub>4</sub>OH solution as a precipitant, followed by a washing-drying treatment and calcination. The effects on the powder crystallinity and microstructure of calcination temperature were investigated with XRD and FE-SEM. The WO<sub>3</sub> powders calcined at 500°C and 700°C showed good crystallinity and their mean particle size was 30nm and 70nm, respectively. These powders were used for the preparation of pastes which were printed as thick films on alumina substrates with comb-type Pt electrodes. The particle size strongly influenced the NO<sub>2</sub> gas sensing property of the thick films. A significant reduction in the NO<sub>2</sub> sensitivity was observed for the film prepared from larger particle size, having thus a larger grain size. For the film having a smaller grain size, on the other hand, the higher NO<sub>2</sub> sensitivity was observed and the sensitivity increased with NO<sub>2</sub> concentration.

**Key words** : WO<sub>3</sub> thick film, NO<sub>x</sub> sensor, Sol-precipitation, Tungsten hexachloride

### 1. 서 론

자동차 배기가스는 도시 대기오염의 주 원인으로 주로 불완전 연소된 탄화수소(CH<sub>x</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 일산화탄소(CO) 등의 유독가스와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 수증기 및 분진으로 되어 있다. 그 중에서도 무색, 무취의 NO<sub>x</sub>와 CO 가스 배출이 문제로 대두되고 있는데<sup>1~3)</sup>, 특히 이산화질소(NO<sub>2</sub>)는 자외선에 의해 산성 유해가스인 일산화질소(NO)와 산소원자(O)로 분해되고 이 산소원자는 공기 중의 산소분자(O<sub>2</sub>)와 결합하여 오존(O<sub>3</sub>)가스를 발생시킴으로써 스모그 현상과 산성비의 원인으로 주목되고 있다.<sup>4)</sup> 이러한 NO<sub>x</sub> 가스의 특성 때문에 환경오염을 방지하고 배기가스 중의 NO<sub>x</sub>의 농도를 줄이기 위해서 수 ppm 정도의 낮은 NO<sub>x</sub> 농도에서 계속하여 제어하게 할 수 있는 빠른 응답특성을 가진 센서의 개발이 요구되고 있다.

지금까지 NO<sub>x</sub> 센서에 대한 연구는 SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO 등을 이용한 n형 산화물 반도체 센서<sup>5~7)</sup>, Yb<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>와 같은 p형 산화물 반도체 센서<sup>8)</sup>, 고체전해질을 이용한 전기화학센

서<sup>9)</sup>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 박막을 이용한 초전도체 센서<sup>10)</sup>, 프탈로시아닌(phthalocyanine)을 이용한 유기물 반도체 센서<sup>11)</sup> 등이 보고 되고 있으며, 이 중 산화물 반도체 센서는 Pb-프탈로시아닌을 이용한 센서보다 정밀성은 떨어지지만 고온에서 견딜 수 있어 ppm 단위의 자동차 배출가스 측정이나 피드백 컨트롤(feed-back control)과 같은 용도의 센서에 응용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 WO<sub>3</sub> 산화물은 N. Yamazoe 등이<sup>12,13)</sup> NO<sub>x</sub> 감지물질로 처음 연구한 이후에, WO<sub>3</sub>는 여러 산화물 반도체 가운데 NO<sub>x</sub> 가스에 대한 감도(sensitivity)가 가장 높아 NO<sub>x</sub> 농도가 상대적으로 높은 배기가스 외에도 공기 중에 존재하는 수 ppm 정도의 NO<sub>x</sub>를 감지할 수 있을 가능성이 높은 물질로 주목받고 있다.<sup>14)</sup> 일반적으로 산화물 반도체 센서에서 가스감지 원리는 입자 표면에서의 가스의 흡·탈착 현상에 의한 것이 지배적이며 평형상태에 도달한 벌크(bulk)에서의 전기전도도 변화에 의한 기여는 미세한 편으로 보고 되고 있으며<sup>15)</sup>, 또한 다결정질 WO<sub>3</sub>의 NO<sub>x</sub>에 대한 감도는 WO<sub>3</sub> 결정 입자의 크기가 감소함에 따라 증가하는 것으로 알려져 있어<sup>16)</sup>,

† E-mail: hwryu@chosun.ac.kr

미세결정으로 이루어진 nanocrystalline WO<sub>3</sub> 산화물이 NO<sub>x</sub> 가스 센서로서 가장 적합하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 WO<sub>3</sub>를 기본 감지물질로 하는 후막 센서의 NO<sub>2</sub> 감지특성을 살펴보기 위해, nano 크기의 WO<sub>3</sub> powder를 sol-precipitation 법으로 제조하고 이를 알루미늄 기판 위에 screen printing 하여 nanocrystalline WO<sub>3</sub> 후막센서를 제작하였으며, WO<sub>3</sub> powder의 열처리 조건에 따른 입자크기 및 결정성의 변화 및 WO<sub>3</sub> 후막센서의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 감지 특성을 측정·분석하였다.

2. 실험 방법

WO<sub>3</sub> 나노분말을 제조하기 위해 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, tungsten hexachloride (WCl<sub>6</sub>) 0.01mol을 ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 100ml에 혼합한 후, 상온에서 36시간 동안 교반하여 완전히 용해시켜 균질한 tungsten-ethoxide sol을 제조하였다. 이 sol에 2.5N-NH<sub>4</sub>OH의 수용액을 pH 5.0 이하에서 적정하여 겔 분말을 석출시킨 후, 잔류 Cl<sup>-</sup> 이온을 제거하기 위해 0.1mol%-NH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> 수용액으로 세척하였다. 이는 증류수만 세척할 경우 침전된 겔 분말이 재용해 되기 때문으로, 세척액에서 AgNO<sub>3</sub> 용액과의 은거울 반응이 나타나지 않을 때까지 충분히 세척하였다. 세척된 침전물을 100℃에서 24시간 동안 건조하여 안정한 WO<sub>3</sub> 전구체 분말을 제조하고, 이를 300℃, 500℃, 700℃, 900℃에서 각각 1시간 동안 열처리하여 WO<sub>3</sub> 분말을 제조한 후, X-선 회절분석기(Rigaku Co., D/Max-3C) 및 FE-SEM(Hitachi Co., S-4700)으로 분말의 결정성 및 입자 크기와 모양을 각각 조사하였다.

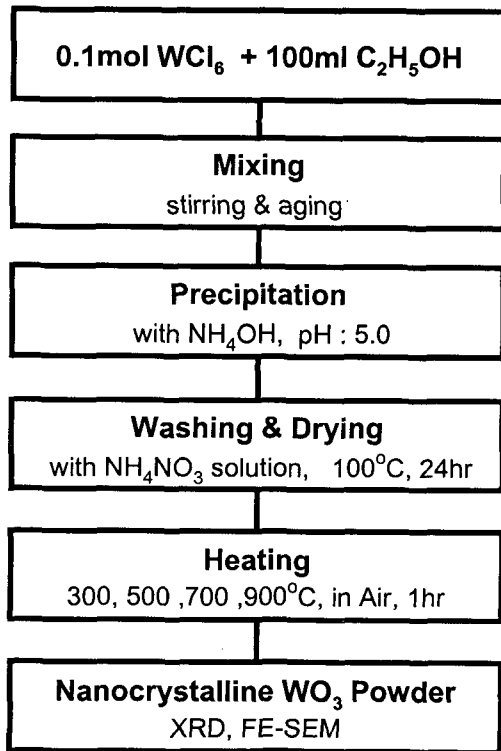


Fig. 1. Preparation procedure of WO<sub>3</sub> powder.

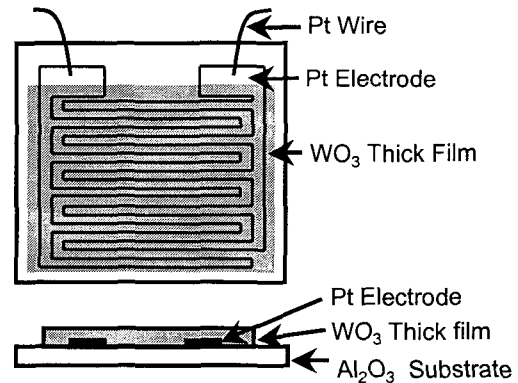


Fig. 2. Schematic view of the WO<sub>3</sub> thick film gas sensor.

본 연구에서 제조한 WO<sub>3</sub> 후막센서의 구조를 Fig. 2에 나타내었다. 기판재료는 박막증착용 polished-alumina 기판을 사용하였으며, Pt paste를 screen printing하여 800℃에서 열처리하여 Pt 전극 패턴을 형성시켰다. Pt 전극이 형성된 기판 위에, 제조된 WO<sub>3</sub> 나노분말과 1-heptanol을 혼합한 slip을 screen printing법으로 코팅 후 350℃에서 1시간 동안 열처리하여 nanocrystalline WO<sub>3</sub> 후막 센서를 제조하였다. 제조된 시편의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 감도(sensitivity) 측정은 센서에 직렬로 연결된 전기저항(electric resistance)을 측정하는 방식으로, 대기 중의 센서 저항값(R<sub>air</sub>)을 기준으로 NO<sub>2</sub> 가스 존재 하에서의 저항값(R<sub>gas</sub>)의 변화를 측정하여 그 비율(R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>)로 가스 감도를 나타내었다. 가스감도 측정 시스템은 외부에 heater가 연결된 밀폐된 석영 반응관 내에 제조된 센서를 장착한 후, 미소가스 유량계(Mass Flow Controller)로 NO<sub>2</sub> 가스 유량을 정밀하게 제어하여 반응관 내에 유입시키고 그에 따른 전기저항의 변화를 PC에 연결된 Multimeter(HP-344014A)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. WO<sub>3</sub> 분말 특성

Fig. 3에 WO<sub>3</sub> 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴과 주요 피크의 relative intensity를 나타내었다. WO<sub>3</sub>는 orthorhombic phase, monoclinic phase, triclinic phase 등이 존재하는 것으로 알려져 있는데<sup>17)</sup>, orthorhombic상의 주 피크가 (001), monoclinic상은 (002), triclinic상은 (200) 면으로 세 결정상 모두 주요 피크가 거의 동일한 각도에 존재하기 때문에, 그 구조가 약간씩 변형되어 있는 분말의 경우에는 정확히 그 구조를 판별하기가 어렵다. 따라서 Fig. 3의 XRD 분석은 (001) 면이 주 피크로 나타나는 orthorhombic상의 X선 회절피크[JCPDS 20-1324]를 기준으로 하였으나, orthorhombic상과 monoclinic상 및 triclinic상이 혼재되어 있는 것으로 생각된다. 100℃에서 건조된 분말에서부터 WO<sub>3</sub> 결정상 peak가 나타나 300℃까지 결정 peak 강도는 거의 변하지 않았으나, 열처리 온도가 500℃, 700℃, 900℃로 증가함에 따라 회절 peak의 강

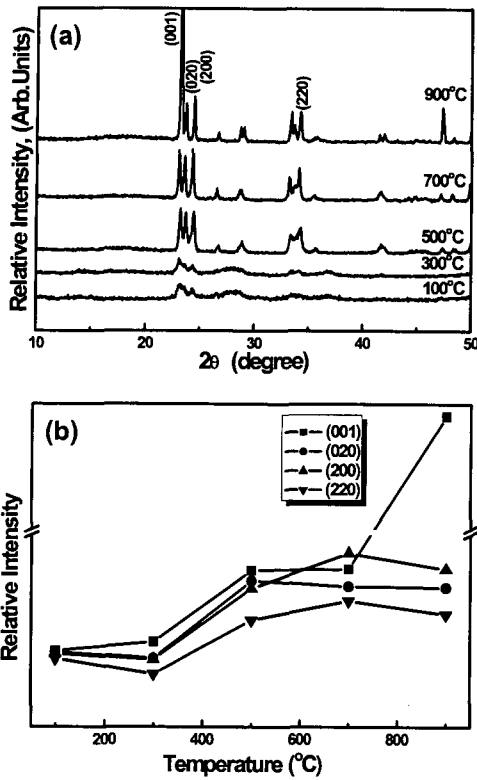


Fig. 3. (a) XRD patterns and (b) XRD relative intensities of  $WO_3$  powders according to the calcination temperature.

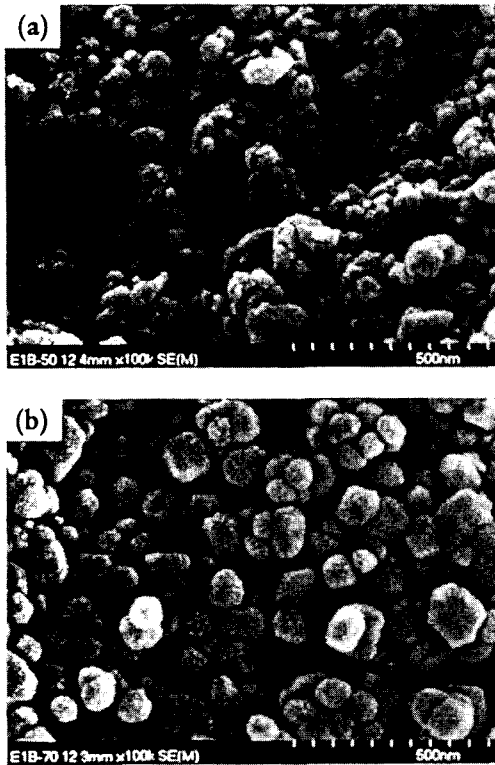


Fig. 4. SEM microstructures of  $WO_3$  powder calcined at (a) 500°C and (b) 700°C.

도가 증가하여  $WO_3$  결정성(crystallinity)이 향상되고 있다. 그러나 700°C의 경우 500°C에서 열처리한 경우에 비

해 peak의 강도 변화가 미미하지만 900°C에서 열처리한 경우에는 (001) 면의 peak 강도가 급격히 증가하고 있어 결정성장이 방향성을 가지고 일어났음을 알 수 있다. 따라서 결정입자의 과대성장이(abnormal growth)이 일어나지 않고 우수한  $WO_3$  결정성을 보이는 열처리 온도는 500°C, 700°C임을 알 수 있으며, 이는 Fig. 4에 나타난 열처리 온도에 따른  $WO_3$  분말의 미세구조 변화에서도 확인 할 수 있다. 300°C에서부터 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기가 조금씩 증가하고 있으나 900°C에서는 결정이 특정방향으로 급격히 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있으며, 500°C, 700°C에서 열처리한 분말의 평균 입자크기는 각각 30nm, 70nm 정도로 매우 균질한 입도분포를 보이고 있다.

3.2.  $NO_2$  가스 감도 특성

$NO_x$ 는  $H_2$ , CO,  $C_2H_6$  등의 환원성 가스와는 달리 산화성 가스 즉 전자 수용성 가스로서, n형 산화물 반도체에 흡착 되면 입자의 표면이나 입계(grain boundary) 내의 전자를 포획 또는 수용함으로써 전하이동자(conduction carrier) 밀도가 감소하여 전기 저항이 증가하고 전기 전도도가 감소한다.<sup>15)</sup> 즉 n형 산화물 반도체인  $WO_3$  센서의 입자표면에  $NO_2$ 가스가 흡착하게 되면 전기저항이 증가하여 센서의 전기전도도가 급격히 저하될 것을 예측할 수 있다. 또한  $WO_3$  센서의 경우  $NO_x$ 의 흡·탈착 온도는 200~500°C에서 결정되고, 감도와 변화속도를 고려할 때의 최적온도는 300°C 전후에서 나타난다고 보고 되고 있다.<sup>13)</sup> 따라서 결정립 크기에 따른  $NO_2$  감지 특성의 변화를 알아보기 위해 본 연구에서는 결정성이 양호하고 평균 입자크기가 각각 30nm, 70nm인 500°C 및 700°C에서 열처리한 나노분말을 이용하여  $WO_3$  후막센서를 제조하고 [이하표기: W-500, W-700], 작동온도 350°C에서  $NO_2$  감지 특성을 측정하였다.

Fig. 5에 50ppm 및 250ppm  $NO_2$  가스에 대한 감응 특성을 나타내었다. W-500의 경우 W-700에 비해 상대적으로 높은 저항값을 나타내고 있으며, 저농도 및 고농도의  $NO_2$  가스에 대해 높은 감도 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 20분 간격으로 반복되는 가스 농도 변화에서는 두 시편 모두 일정한 감도 특성을 나타내고 있어 재현성이 좋은 특성을 보이고 있다.  $NO_2$ 의 농도를 0ppm(즉, air 상태)에서 200ppm까지 20분 간격으로 50ppm씩 증가시키면서 농도 변화에 대한  $WO_3$  후막의 감응 특성을 Fig. 6에 나타내었으며, 농도 변화 시에는  $NO_2$ 의 농도를 0ppm으로 한 후 다시 농도를 증가시키는 연속적인 방법으로 각 농도 별 응답(response)특성을 함께 알아보았다. W-500 경우에는  $NO_2$ 의 농도가 증가함에 따라 후막의 전기 저항이 선형적으로 증가하고 있으며, 모든 가스 농도에서 W-700에 비해 높은 값을 보이고 있지만, W-700 경우에는 150ppm까지는 저항값이 증가하고 있으나 그 이상에서는 변화가 거의 일어나지 않고 있다. 또한 각  $NO_2$ 의 농도에서 응답 특성은, 결정립 크기가 더 미세한 W-500의 경우 가스 농도가 증가함에 따라 응답시간이 증가하는 경향을 보이고 있다.

일반적으로 air 및  $NO_2$  가스 중에서  $WO_3$ 의 전기저항은, 결정립 크기가 충분히 클 경우(산소의 흡착으로 전자가

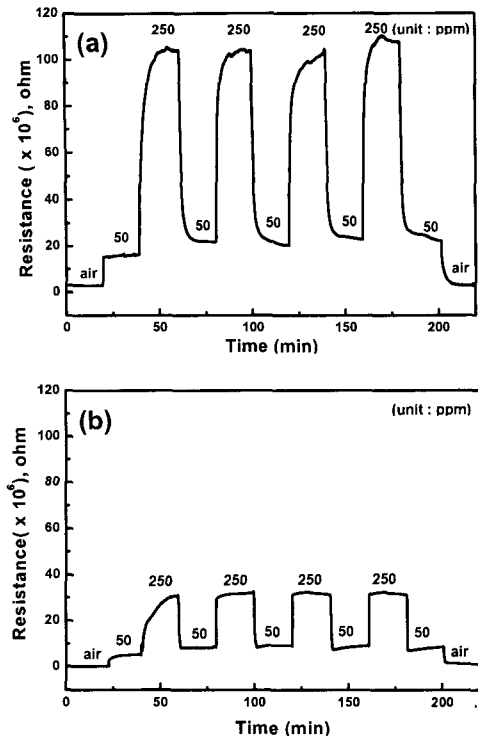


Fig. 5. NO<sub>2</sub> sensing behavior of WO<sub>3</sub> thick films at 350°C: printed with powder calcined at (a) 500°C and (b) 700°C.

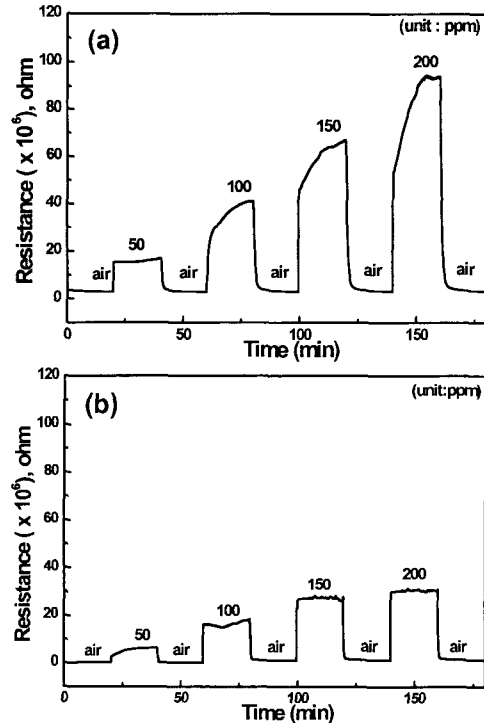


Fig. 6. Sensing behavior of WO<sub>3</sub> thick films with NO<sub>2</sub> concentration at 350°C: printed with powder calcined at (a) 500°C and (b) 700°C.

deplete된 층 두께의 2배보다 입자의 크기가 더 클 때) 전기저항이 입계의 potential barrier에 의해 결정되는 grain boundary control과, 입자크기가 충분히 작은 경우 (산소

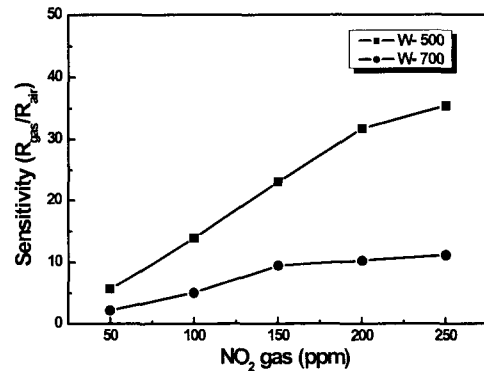


Fig. 7. Sensitivity of WO<sub>3</sub> thick films with NO<sub>2</sub> concentration at 350°C

의 흡착으로 전자가 deplete된 층 두께의 2배보다 입자의 크기가 더 작을 때) 전기저항이 입계와 벌크의 저항에 의해서 결정되는 grain control의, 두 가지 모델로 설명되고 있다.<sup>16)</sup> 이 모델에 의하면 grain boundary control 영역에서는 전기저항이 입자의 크기와 무관하지만, grain control 영역에서는 입자의 표면과 벌크의 전자밀도가 감소함에 따라 즉, 입자 크기가 감소함에 따라서 전기저항이 증가하게 되어 감도의 향상을 가져온다. 이 때 grain control과 grain boundary control이 전환되는 입계 입자의 크기는, air 보다 NO<sub>2</sub> 일 때 증가하고, 또 NO<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라서 증가하게 되는데 J. Tamaki 등은<sup>16)</sup> 10ppm의 NO<sub>2</sub> 농도에서 입자크기가 약 33nm 정도에서 전환이 나타난다고 보고하고 있다. 따라서 Fig. 6에서 W-500은 평균 입자크기가 약 30nm로 grain control 영역의 입자 크기를 갖고 있다고 할 수 있으며, NO<sub>2</sub>의 농도가 50~200ppm으로 증가함에 따라 NO<sub>2</sub> 흡착량이 증가하여 벌크내의 전자밀도 감소가 많아지고 저항이 증가하여 결과적으로 감도가 증가 되는 것으로 나타난다. 그러나 결정립 크기가 충분히 작지 않기 때문에 NO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 Debye length 즉 전자가 deplete된 층의 두께가 증가하게 되고, 따라서 표면에 포획되는 전자밀도가 증가하여 포획전자의 총 확산거리가 증가하게 되어, 100ppm 이상의 NO<sub>2</sub> 농도에서 시간에 따라 저항이 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있는 것으로 판단된다. 반면에 W-700의 경우에는 (Fig. 6(b)), 평균 입자크기가 70nm로 grain boundary control 즉 입계의 전기저항에 의해서 후막의 전기저항이 결정되기 때문에, NO<sub>2</sub> 농도 증가에 따라 전기저항의 증가가 크지 않으며 150ppm 이상에서는 저항의 증가가 거의 나타나지 않고 있다. Fig. 7은 NO<sub>2</sub>의 농도에 따른 WO<sub>3</sub> 후막의 감도변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 NO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 W-500 후막은 직선적인 감도 증가를 보이는 반면 W-700 후막의 경우 그 증가폭도 낮을 뿐만 아니라 150ppm 이상에서는 거의 감도 변화가 나타나지 않고 있음을 확인 할 수 있다.

이와 같은 결과를 종합해 볼 때, W-500의 NO<sub>2</sub>에 대한 높은 감도 특성은 500°C에서 열처리한 WO<sub>3</sub> 분말의 미세

한 입자크기로 인해 후막의 전기저항이 입계와 벌크의 저항에 의해서 결정되는 grain control 영역의 결정립 크기를 갖게 되고, 아울러 NO<sub>2</sub> 가스에 반응하는 비표면적이 증가함으로써 감도가 크게 향상된 것으로 생각된다. 따라서 고농도의 NO<sub>2</sub>에서 W-500의 응답특성이 느려지는 현상을 개선시키기 위하여, 입자크기를 더욱 감소시키고 후막 제조 시 입자간에 neck만 형성시켜 입계면이 최소화 된 다공질 형태의 미세구조를 갖게 함으로써, 입계의 전기저항을 최소화하고 가스의 흡·탈착을 용이하게 하는 것이 필요하다고 할 것이다. 그러나 50ppm에서는 우수한 응답특성을 보이고 있어 저농도의 NO<sub>2</sub> 가스 센서로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

WCl<sub>6</sub>와 ethanol을 각각 출발물질과 용매로 이용하여 균질한 tungsten-ethoxide sol을 제조한 후, sol-precipitation 법으로 tungsten hydroxide gel을 석출시켰다. 석출된 gel을 100°C에서 24시간 동안 건조하고, 300°C, 500°C, 700°C, 900°C에서 각각 1시간 동안 열처리하여 WO<sub>3</sub> 분말을 제조하였다. 열처리 온도 500°C, 700°C에서 후막센서의 응용에 적합한 나노 입자크기와 결정성을 가진 WO<sub>3</sub> 나노분말이 얻어졌으며 평균 입자크기는 각각 30nm, 70nm였다.

제조된 WO<sub>3</sub> 나노분말을 이용하여 screen printing 법으로 nanocrystalline WO<sub>3</sub> 후막센서를 제작하고 결정립 크기에 따른 WO<sub>3</sub> 후막의 NO<sub>2</sub> 감지 특성을 알아보았다. 500°C에서 열처리한 분말로 제조한 후막이 700°C에서 열처리한 분말로 제조한 후막에 비해 훨씬 향상된 감도 특성을 보였으며 NO<sub>2</sub> 농도 증가에 따라 감도가 직선적으로 증가하였다. 700°C에서 열처리한 분말로 제조한 후막은 NO<sub>2</sub> 농도 증가에 대한 감도의 증가가 미미하였으며 150ppm 이상에서는 감도가 증가하지 않았다. 또한 500°C에서 열처리한 분말로 제조한 후막의 경우 고농도의 NO<sub>2</sub>에서 응답특성이 느려지는 경향을 보였지만, 재현성이 좋고 특히 50ppm에서는 우수한 응답특성을 나타내고 있어 50ppm 이하의 NO<sub>2</sub> 가스센서로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 논문은 과학재단이 지원한 한국이태리 국제공동연구과

제 (M10105000039) 로 수행된 것으로 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Taylor, Catal. Rev.-Sci. Eng., **35** (4), 457 (1993).
2. N.O. Korolkoff, Solid State Tech., **32** (12), 49 (1989).
3. Z.R. Ismagilov and M.A. Kerzhentsev, Catal. Rev.-Sci. Eng., **32** (1,2), 51 (1990).
4. H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe and M. Fleischer, Sensors and Actuators B, **23**, 119 (1995).
5. Y. Yamada, K. Yamashita, Y. Masuoka and Y. Seno, Sensors and Actuators B, **77**, 12 (2001).
6. U. Lampe, J. Gerblinger and H. Meixner, Sensors and Actuators B, **26**, 26 (1995).
7. S. Matsushima, D. Ikeda, K. Kobayashi and G. Okada, Sensors and Actuators B, **13**, 621 (1993).
8. N. Imanaka, Y. Hirota and G. Adachi, J. Electrochem. Soc., **142** (6), 1950 (1995).
9. N. Mitura, S. Yao, Y. Shimizu and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, **13**, 387 (1993).
10. S. Kudo, H. Ohnishi, T. Matusumoto and M. Ippommatsu, Sensors and Actuators B, **23**, 219 (1995).
11. K. Moriya, H. Enomoto and Y. Nakamura, Sensors and Actuators B, **13**, 412 (1993).
12. M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Chemistry Lett., 1611 (1991).
13. M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B, **13**, 619 (1993).
14. M. Aizawa, Chemical Sensor Technology, Vol. 5, p. 47, Kodansha Ltd., Tokyo Japan, (1994).
15. J.F. McAleer, P.T. Moseley, T.O.W. Norris and D.E. Williams, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **83**, 1323 (1987).
16. J. Tamaki, Z. Zang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura and N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc., **141** (8), 2207 (1994).
17. David R. Lide and H.P.R. Frederikse, Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., pp. 4-109, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (1993).