디젤 엔진 Urea-SCR DeNO_x 시스템용 혼합전위 방식 암모니아 가스 센서의 감지물질 특성 비교

최안기[†] · 양영창 · 구본철 · 박종욱

Characteristic comparison of sensing materials in mixed potential type NH₃ gas sensors for urea-SCR DeNO_x system in diesel engine

Angi Choi[†], Young-Chang Yang, Bon-Chul Koo, and C. O. Park

Abstract

It is considered that the urea injection DeNO_x SCR(selective catalytic reduction) system is the only promising method to satisfy the worldwide NO_x emission standards. As for the theoretical aspect, reactants of NO and NO₂ with NH₃ produce H₂O, N₂ and O₂ which do not harm human beings and environmental as well. The realization of maximum NO_x conversion (without using a post oxidation catalyst) is only possible with closed loop controlled urea dosing. It means built-in NH₃ gas sensor have to be developed for detecting accurate NH₃ concentration for the feedback system. Using YSZ(yttria-stabilized zirconia) as a solid state electrolyte and In₂O₃ as a sensing material, this paper aims to study dependable NH₃ gas sensor for the promising solution of DeNO_x technology, which have a reproducible electric output signal, a high sensitivity and fast response.

Key Words : NH₃ gas sensor, solid state electrolyte, YSZ, In₂O₃

1. 서 론

자동차에서 배출되는 유해 가스에 의한 대기오염으로 인체에 미치는 영향이 심각해지면서 유럽을 비롯한 일본과 미국 등 세계 각국이 유해가스의 배출량 규제를 강화하고 있다. 특히, NO_x의 배출량이 가솔린 엔진 차량보다 많은 디젤 엔진 차량은 환경오염의 주원인으로 지목되면서 자동차 관련 회사들의 대응 기술 연구가 집중적으로 이뤄지고 있는 실정이다. 이러한 자동차용 디젤 엔진에서 배출되는 NO_x 가스를 저감하기 위해서는 배기가스 후처리 기술의 적용이 필수적이며^[1,2], 후처리 기술로서 현재 가장 각광받는 기술은 촉매필터와 NH₃ 가스를 이용하여 인체에 유해한 NO_x 가스를 N₂와 H₂O로 분해하는 Urea-SCR DeNO_x System이다^[3]. 엄격

한 NO_x 배출량 규제를 충족시키기 위해 Urea를 DeNO_x 시스템에 사용하게 되면, 미 반응된 NH₃ 가스 발생(ammonia slip) 시 이들이 그대로 대기 중으로 배출되어 NO_x보다 더 심각한 대기오염을 유발하게 된다^[4]. 이를 해결하기 위해 DeNO_x 시스템의 후단에 NH₃ 가스 센서의 설치는 필수 불가결한 요소이다. 세계 각국은 현재 이를 위해 자동차의 암모니아와 NO_x의 배출량을 표기하는 OBD(on board diagnostics) 설치를 의무화해 가고 있다.

기존의 NH₃ 가스 센서의 종류^[5]에는 광학식 NH₃ 센서, 전도성 polymer를 이용한 NH₃ 센서, Metal-oxide NH₃ 센서^[6-9]등이 있다. 하지만 이런 방식들은 자동차 배기구 내의 700 °C에 달하는 고온의 환경에 견디기 힘들 뿐 아니라, 크기나 경제적 측면에서 타당치 못하다^[10].

따라서 본 연구에서는 크기가 작고 경제적이며, 디젤 엔진 배기구 내에 직접 장착이 가능한 YSZ(yttria stabilized zirconia)를 이용한 전기 화학방식의 NH₃ 센서를 제작하였다. 즉, YSZ 위에 감지물질로 형성된 ZnO, SnO₂ 및 In₂O₃의 NH₃ 가스 감지특성을 비교하여,

KAIST 신소재공학과(Department of Materials Science & Engineering, KAIST)

[†]Corresponding author : cergei@kaist.ac.kr

(Received : December 17, 2010, Revised : January 21, March 2, 2010
Accepted : March 12, 2010)

가장 감도가 우수하고 안정적인 NH_3 가스 센서를 찾고자 노력하였다.

2. 실험 방법

2.1. YSZ 전해질의 제조

산소이온 전도체로 이용하기 위해 현재 자동차용 산소센서와 SOFC(solid oxide fuel cell)에 사용되고 있는 YSZ(tosoh zirconia TZ-8Y) 분말을 $50\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 두께 $500\text{ }\mu\text{m}$ 의 크기로 1500 kg/cm^2 의 압력으로 일축성형 후, 2300 kg/cm^2 의 압력으로 CIP(cold isostatic pressing)를 180초 동안 수행한 뒤 대기 상태에서 고온로를 이용하여 $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 8시간 소결하였다^[11].

2.2 NH_3 가스 센서 소자의 제작

2.2.1. 감지물질 산화물 분말 제조

엔진으로부터 배출되는 배기가스의 온도는 최저 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 고온의 분포를 보이고 있다. 이러한 고온의 배기가스 내 열적 피로감을 견딜 수 있는 적당한 감지물질을 찾는 것이 NH_3 가스 센서 제작의 첫 걸음이라 할 수 있겠다. 이전의 연구^[12-14]에서 여러 가지 산화물 계열을 다양하게 적용하여 감지물질을 형성하였고 그 감도를 알아보았다. 그 결과를 토대로, 감도가 가장 우수하다고 판단되는 ZnO , SnO_2 , In_2O_3 총 3가지의 물질을 중심 감지물질로 선택하였다.

2.2.2. 센서 소자 제작

ZnO , SnO_2 , In_2O_3 각각의 분말을 Ethyl cellulose와 α -terpineol로 구성된 바인더와 혼합하여 페이스트를 제작하였다. YSZ 전해질 소결체에 스크린 프린팅 기법으로 바른 후에 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 건조시켰다. 건조된 페이스트를 각각의 최적 온도에서 최적 시간동안 열처리하여 감지물질을 형성시켰고 감지물질 위와 전해질 반대편에 Pt wire를 Pt 페이스트(heraus OS2)를 이용하여 고정시키고 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 건조한 후에 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 열처리하여 아래 Fig. 1과 같은 소자를 제작하였다.

2.2.3. 측정 장치

NH_3 가스 센서 소자를 테스트하기 위한 측정 장치는 가스 공급부, 측정 챔버, 측정부로 이루어져 있다. 측정 챔버로 유입되는 가스는 고순도 Air, NH_3 1000 ppm, NO_2 1500 ppm, NO 1500 ppm, CO 10000 ppm의 가스를 유량 1000 cc/min 으로 N_2 가스와 희석시켜 농도를

Fig. 1. Schematics of fabricated NH_3 sensor using YSZ electrolyte and oxide sensing material.

Fig. 2. Schematic diagram of designed experimental apparatus.

조절하였다. 그리고 측정 가스 중 산소 농도는 10%로 고정시켰으며 NH_3 가스의 농도는 고순도 질소의 농도를 조절하여 원하는 농도로 만들었다. 측정 온도는 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정시켰으나 필요시, 전기로 내의 온도를 조절하여 변화시켰으며, 챔버 내에 시편 홀더 바로 밑에 열전대를 위치시켜 시편의 정확한 온도를 측정하였다. 챔버 내 시편 홀더 위에 센서를 위치시키고 Pt wire를 이용하여 외부의 측정 장비와 연결시켰다. 각 가스의 농도 변화에 따른 EMF를 측정하기 위해 멀티미터(hewlett packard사의 34970A)를 이용하여 컴퓨터와 연결하여 신호 변화를 실시간으로 측정하였다. 측정 장

Fig. 3. NH_3 sensing behavior of ZnO sensing material heated at 1000 °C for 1 hour.

치 세팅은 아래 Fig. 2와 같다.

2.3. NH_3 가스 센서 소자의 전극별 반응식

금속 산화물의 감지물질에서는 식 (1)과 식 (2)의 반응이 일어나고,

Pt가 도포된 기준전극에서는 식 (3)의 반응이 일어난다.

혼합전위 전극은 식 (2)의 반응성과 전기화학 반응인 식 (1)의 반응 속도(kinetics)가 동등한 전극으로 이로 인하여 전극의 포텐셜은 Non-Nernstian Behavior를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO 감지물질을 사용한 NH_3 가스 센서의 특성

기존의 금속산화물을 이용한 저항식 NH_3 가스 센서에서 ZnO는 우수한 특성을 나타내는 것으로 보고된 바가 있다^[12]. 본 연구에서 전기화학식 구조에 맞추어 제작된 ZnO의 최적 열처리 온도 및 시간을 조사해 본 결과, 1000 °C에서 1시간 동안 열처리한 경우가 가장 감도가 우수한 것으로 나타났다^[12]. Fig. 3에서 보는 바와 같이 100 ppm~300 ppm의 NH_3 가스 분위기 하에서 -78 mV ~ -125 mV의 비교적 큰 EMF(electromotive force) 변화

Fig. 4. Sensing behavior of ZnO material heated at 1000 °C for 1 hour after the exposure to NH_3 1000 ppm.

Table 1. Thermodynamic calculations of ZnO and SnO_2 reacting with NH_3 .

반응식	온도 (°C)	ΔG (활성화에너지, kcal)
$6\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$	700	-92.726
$3\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g}) = 3\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g})$	700	37.582

를 보였으며 반응속도도 우수한 것으로 나타났다. 하지만 Fig. 4에서 보듯이 NH_3 가스 1000 ppm에 노출시킨 후 센서는 급격히 그 특성을 잃게 되는 것으로 판명되었다. 이는 열역학적으로 Table 1과 같은 반응식에 의해 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 화합물 상이 형성되었기 때문으로 추측된다. 센서의 이러한 특성은 추후 센서가 실제로 적용되기 위해서 반드시 극복되어야 할 문제점으로 여겨진다.

따라서 위 열역학적 자료에 근거하여 NH_3 가스에 충분한 반응성을 보이면서, 고농도의 NH_3 가스에 노출된 뒤에도 안정된 물질인 SnO_2 를 감지물질로 적용하여 실험해 보았다^[13].

3.2. SnO_2 감지물질을 사용한 NH_3 가스 센서의 특성

SnO_2 의 최적 열처리 온도 및 시간을 조사해 본 결과, 1100 °C에서 3시간 동안 열처리한 경우가 가장 감도가 좋은 것으로 나타났다^[13]. 따라서 SnO_2 의 촉매적 특성을 이용하여 본 센서의 감지물질로 이용해 보았다. Fig. 5는 SnO_2 를 감지물질로 사용한 센서를 1000 ppm의 NH_3 가스 하에 노출시킨 후 100 ppm~300 ppm에서 측

Fig. 5. Sensing behavior of SnO_2 material heated at 1100°C for 3 hours after the exposure to NH_3 1000 ppm.

Fig. 6. Sensing behavior of SnO_2 material heated at 1100°C for 3 hours in the presence of CO 1000 ppm.

정 시 출력 EMF 값을 나타내었다. 열역학적인 예측대로 고농도의 NH_3 에 노출시킨 후에도 센서는 안정된 특성을 보이는 것으로 나타났다. Fig. 6에서 보는 것처럼 NH_3 가스를 100 ppm~300ppm 변화하면서 측정해 본 결과, $-105\text{mV} \sim -130\text{mV}$ 의 EMF 변화를 보였다. 그러나 반드시 고려해야 할 방해가스 중에 하나인 CO 가스 1000 ppm이 유입된 상태에서 NH_3 가스를 반응시켰을 때에는 출력신호가 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다. 이러한 점으로 볼 때, SnO_2 를 NH_3 센서의 감지물질로 적용하기에는 큰 무리가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 7. FE-SEM images of In_2O_3 sensing material heated at 1100°C for 3 hours (a) on a plan view (b) on a cross-section view with YSZ electrolyte.

Fig. 8. NH_3 sensing behavior of In_2O_3 sensing material heated at 1100°C for 3 hours after the exposure to NH_3 1000 ppm.

3.3. In_2O_3 감지물질을 사용한 NH_3 가스 센서의 특성

In_2O_3 는 열역학적으로 안정한 n-type 금속산화물로 알려져 있다^[14,15]. In_2O_3 의 최적 열처리 온도 및 시간을 조사해 본 결과 1100°C 에서 3시간 동안 열처리한 경우가 가장 감도가 좋았으며, ZnO , SnO_2 와 비교하여서도 감도가 월등히 우수하였다. 주사현미경으로 분석해 본 결과 Fig. 7. (a)에서 보는 바와 같이 In_2O_3 입자의 지름은 약 $1.17\text{ }\mu\text{m}$ 정도였다. 또한 Fig. 7. (b)에서처럼 In_2O_3 의 두께는 약 $82.5\text{ }\mu\text{m}$ 였으며, YSZ 전해질과의 계면 사이에서 우수한 접착성을 보였다.

Fig. 8은 In_2O_3 감지물질 센서를 NH_3 가스 1000 ppm에 노출시킨 후 100 ppm~300 ppm에서 감도 변화를 나타낸 것이다. 센서는 $-120\text{ mV} \sim -175\text{ mV}$ 의 EMF 변화를 보였으며 ZnO 센서와 같은 퇴화를 보이지 않고 정

Fig. 9. NH_3 sensing behavior of In_2O_3 sensing material heated at 1100°C for 3 hours in the presence of CO 1000 ppm.

상적으로 출력신호를 보였다. CO 가스 1000 ppm을 주입해 본 결과, Fig. 9에서 보는 바와 같이 CO 가스에 대하여 반응성을 보이지만 같은 농도의 NH_3 가스 대비 5 % 정도의 수준에 불과하였다. CO 가스 1000 ppm 하에서의 NH_3 가스에 대한 감도변화를 보면, CO 가스가 없을 때와 비교했을 때 큰 차이가 없으며 센서로서 정상적으로 작동하고 있음을 알 수 있다.

3.4. 다양한 환경에서의 In_2O_3 감지물질의 감지 특성

3.4.1. 센서의 장기 안정성

Fig. 11은 In_2O_3 를 감지물질로 사용한 센서의 2주간의 감도변화를 나타낸 것이다. 이를 Fig. 10의 SnO_2 를 감지물질로 사용한 센서와 비교해 보면, In_2O_3 를 감지물질로 사용한 센서가 장기 안정성 측면에서 더 우수함을 알 수 있다.

3.4.2. 구동온도별, 산소 분압별, 열처리 온도별 감도 변화

In_2O_3 을 이용하여 다양한 NH_3 농도에 따른 EMF 값의 변화를 구동온도별(엔진에서 배출되는 배기가스의 온도상황을 만들거나 설정한 furnace의 온도별), 산소 분압별, 열처리 온도별로 측정하여 In_2O_3 감지물질 비교실험을 하였다. Fig. 12는 센서의 구동온도를 각각 600°C , 650°C , 700°C 에서 실험한 결과이다. 실제 센서의 구동온도 범위가 650°C 에서 700°C 사이라면 센서 출력에 큰 영향이 없을 것으로 예상된다. Fig. 13은

Fig. 10. Long term stability of SnO_2 sensing material heated at 1100°C for 3 hours.

Fig. 11. Long term stability of In_2O_3 sensing material heated at 1100°C for 3 hours.

자동차 배기가스 내 산소 분압의 변화를 고려하여 산소 분압을 5, 10, 14 % 사이로 변화시키는 환경에서 각각 NH_3 가스에 대한 출력신호를 측정하였다. 산소 분압이 증가함에 따라 NH_3 가스에 대한 신호가 뚜렷하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 이후 상용화 되어 있는 산소센서를 통해 보정이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 14는 In_2O_3 센서 감지물질의 열처리 온도를 1000°C , 1050°C , 1100°C 에서 3시간 동안 유지하여 실험한 결과이다. 열처리 온도가 높아질수록 높은 감도를 유지함을 알 수 있다.

Fig. 12. EMF vs NH_3 concentration at various temperatures.

Fig. 13. EMF vs NH_3 concentration at various oxygen partial pressures.

Fig. 14. EMF variation at different heat treatment temperatures.

Fig. 15. NH_3 sensing behavior of In_2O_3 sensing material heated at 1100°C for 3 hours in the presence of NO 150 ppm.

Fig. 16. NH_3 sensing behavior of In_2O_3 sensing material heated at 1100°C for 3 hours in the presence of NO_2 150 ppm.

3.4.3. 방해가스에 따른 영향

시스템 내부에서 기술적으로 제거가 가능한 탄화수 소계와 같은 물질과는 다르게 NO , NO_2 가스는 NH_3 가스 센서의 가장 큰 방해가스로 여겨지고 있다. Fig. 15는 NO 가스 150 ppm 하에서의 NH_3 가스에 대한 감도를 보여주고 있다. NO 가스의 환원 반응에 의한 출력력은 NH_3 가스와는 반대 방향으로 일어나며, NH_3 가스가 들어오면 5%이내의 오차 범위에서 EMF 값을 나타내어 주는 것을 알 수 있다.

하지만 150 ppm의 NO_2 가스에 대해서는 Fig. 16에서 보는 바와 같이 NH_3 가스 100ppm을 기준으로 출력

값이 약 50 % 정도 감소하는 경향을 보인다. 이는 본 In_2O_3 센서가 극복해야 하는 최대 과제로 여겨진다.

4. 결 론

ZnO 감지물질은 NH_3 가스에 비교적 우수한 감도를 보이지만, 센서가 적용될 때 필연적으로 발생할 수 있는 고농도의 NH_3 가스에서 센서 감지 특성을 상실하는 단점을 가지고 있다. 반면, SnO_2 감지물질은 우수한 감도와 고농도의 NH_3 가스에 노출되어도 안정된 물질 특성을 유지하고 있으나, 방해가스인 CO 가스에 매우 취약한 특성을 보였다.

그러나 In_2O_3 감지물질은 감도가 월등하며 고농도의 NH_3 가스에서 그 특성을 잃지 않을 뿐 아니라, CO 가스 하에서도 NH_3 가스에 대해 정상적인 출력신호를 보여 주었다. 또한 장기안정성 역시 우수하였다. In_2O_3 감지물질은 구동온도 및 열처리 온도가 증가할수록 감도가 증가하였으며, 산소분압이 증가할수록 감도는 감소하였다. NO, NO_2 방해가스에 따른 영향은 100 ppm의 NH_3 가스에 대한 감도를 기준으로 NO 가스 150 ppm이 유입되었을 때 5 % 이내의 EMF 감소를 보이지만, NO_2 가스 150 ppm이 유입되었을 때에는 50 % 정도의 EMF 감소가 나타난다. 따라서 NO_2 방해가스 영향을 극복하는 방안에 대한 추가 연구가 요망된다.

감사의 글

본 논문은 2009년 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업(과제코드 10003-0023), 지식경제부 핵심기반기술개발사업(과제번호 10029863), 지식경제부 대덕연구개발특구지원본부 특구사업화 기술개발사업에서 연구비를 지원받아 수행된 연구임.

참고 문헌

- [1] K. M. Adam, J. V. Cavataio, and R. H. Hammerle, "Lean NOx catalysis for diesel passenger cars: Investigating effects of sulfur dioxide and space velocity", *Applied Catalysis B*, vol. 10, pp. 157-181, 1996.
- [2] J.S. Park, B. Y. Yoon, and C. O. Park, "The development of new oxide materials and modified mixed potential sensing method for highly sensitive NOx sensor", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 17, no. 1, pp. 61-68, 2008.
- [3] Cho, S. M., "Properly apply selective catalytic reduction for NOx removal", *Chem. Eng. Prog.*, pp. 39-45, 1994.
- [4] Lepperhoff, G. and Schommers, J., "Verhalten Von SCR-Katalysatoren Im Dieselmotorischen Abgas", *MTZ*, Vol. 49, pp. 1, 1988.
- [5] Björn Timmer, Wouter Olthuis, and Albert van den Berg, "Ammonia sensor and their applications - a review", *Sensors and Actuators B*, vol. 107, pp. 666-677, 2005.
- [6] M. S. Wagh, G. H. Jain, D. R. Patil, S. A. Patil, and L. A. Patil, "Modified zinc oxide thick film resistors as NH_3 gas sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 115, pp. 128-133, 2006.
- [7] Chandra Sekhar Rout, Manu Hegde, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Ammonia sensors based on metal oxide nanostructures", *Nanotechnology*, vol. 18, pp. 1-9, 2007.
- [8] G. S. Trivikrama Rao and D. Tarakarama Rao, "Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH_3 at room temperature", *Sensors and Actuators B*, vol. 55, pp. 166-169, 1999.
- [9] Ralf Moos, Ralf Müller, Carsten Plog, Aleksandar Knezevic, Holger Leye, Eckard Irion, Tillmann Braun, Klaus-Jürgen Marquardt, and Klaus Binder, "Selective ammonia exhaust gas sensor for automotive applications", *Sensors and Actuators B*, vol. 83, pp. 181-189, 2002.
- [10] Michael E Webber, Tyson MacDonald, Michael B Pushkarsky, C Kumar N Patel, Yongjing Zhao, Nicholas Marcillac, and Frank M Mitloehner, "Agricultural ammonia sensor using diode lasers and photoacoustic spectroscopy", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 1547-1553, 2005.
- [11] Y.-C. Yang and C.-O. Park, "Oxygen sensor for the low temperature-measurement using yttria stabilized zirconia(YSZ) electrolyte and Ag electrode", *J. Kor. Sensors Soc.*, vol. 15, no. 2, pp. 97-101, 2006.
- [12] G. Sarala Devi, V. Bala Subrahmanyama, S.C. Gadkari, and S.K. Gupta, " NH_3 gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films", *Analytica Chimica Acta* 568, pp. 41-46, 2006.
- [13] E Çetinörgü and S Goldsmith, "Chemical and thermal stability of the characteristics of filtered vacuum arc deposited ZnO, SnO_2 and zinc stannate thin films", *J. Phys. D: Appl. Phys.* vol. 40, pp. 5220-5226, 2007.
- [14] N. Barsan, A. Dieguez, W. Gopel, A. Gurlo, M. Ivanovskaya, M. Schweizer-Berberich, and U. Weimar, "Grain size control in nanocrystalline

In₂O₃ semiconductor gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, vol. 44, pp. 327-333, 1997.

최 안 기

- 2005년 육군사관학교
- 2010년 KAIST 공학석사

양 영 창

- 2006년 KAIST 공학석사
- 2010년 KAIST 공학박사

구 본 철

- 2005년 육군사관학교
- 현재 KAIST 공학석사과정

박 종 욱

- 현재 KAIST 신소재공학과 교수