

Pt/MoO₃ 가스센서의 수소 감지 특성

H₂ Gas Sensing Properties of Pt/MoO₃ Gas Sensor

최용일*	건국대학교 전기공학과
김창교	순천향대학교 전기공학과
김진걸	순천향대학교 화학공학과
한득영	건국대학교 전기공학과

Y.I. Choi*	Konkuk Univ. at Seoul
C.K. Kim	Soonchunhyang Univ. at Asan, Choongnam
J.G. Kim	Soonchunhyang Univ. at Asan, Choongnam
D.Y. Han	Konkuk Univ. at Seoul

Abstract

1wt% Pt/MoO₃ gas sensors for detecting H₂ gas were fabricated by the pressed pellet method and surface structures of Pt/MoO₃ were investigated by TEM and XRD. It was observed that as the calcination temperature is increased, the overlayers of MoO₃ on Pt are produced, but the Cl content in PtCl_x are decreased. H₂ gas sensing properties in N₂ ambient and in air ambient were investigated, respectively, and Pt/MoO₃ had high sensitivity at low working temp : 7.8% at 50°C, 97.7% at 100°C, 97.1% at 150°C when the specimens are treated at 400°C, and 99.6% at 150°C when they are treated at 200°C. It shows the developement of a low-power type sensor is possible by using Pt/MoO₃.

1. 서론

반도체의 전기전도성이 주위 환경의 변화에 민감하다는 것이 Brattain과 Bardeen(1953), Heiland(1954), Morrison(1995)에 의해 보고된 후, 이 원리가 Seiyama와 Taguchi(1962)등에 의해 가스 검출을 위한 소자로 응용되기 시작했다^[1-3]. 이후 이론적인 탐구와 특성개선이 꾸준히 진행되었고, 여러가지 센서물질과 촉매 및 다양한 감응방법이 보고되었다. 재현성·선택성·안정도의 부족, 높은 작동온도 등의 약점에도 불구하고, 간단한 구조, 저가, 고감도, 축소와 집적의 가능성 등의 장점 때문에, 현재 활발한 연구개발이 이루어지고 있다^[4-6]. 선택성과 감도의 향상을 위해서는 촉매에 대한 연구가, 재현성, 안정도 등의 향상을 위해서는 검지기구에 대한 연구와 제작기술의 연구가 필요하다. 저항변화를 감지원리로 이용하는 소자의 형태는 크게 pressed powder형, 후막형, 박막형

으로 나눌 수 있는데, 센서의 재료 위에 전극을 붙여 전극사이의 저항변화를 측정하도록 되어있고, 높은 동작온도(보통 300-450°C)를 유지하기 위해 히터를 부착하고 있다. 여기에 소모되는 전력을 절감하기 위한 연구도 진행되어왔다^[7-9].

산화물 반도체중에서 n형 반도체의 성질을 띠는 것들은 벌크에서의 산소결핍에 의한 것이다^[10]. 공기중의 산소가 n형 반도체의 산소결핍된 장소에 흡착되면 전자를 잡아당겨 자신은 음이온이 됨으로써 저항을 증가시킨다. 여기에 환원성 가스가 주입되면 표면에 흡착된 산소와 결합함으로써 산소가 갖고 있던 전자를 되돌려 주어 저항이 감소된다. 또한, 환원성 가스의 반도체에의 직접 흡착에 의한 저항변화의 영향도 고려해야 한다^[11].

수소원자의 MoO₃로의 흡착은 수소분자가 Pt위에서 수소원자로 분해된 후 수소 원자가 Pt로부터 MoO₃로의 이동(spillover effect)에 의하여 흡착이 완료된다고 알려져 있다^[10].

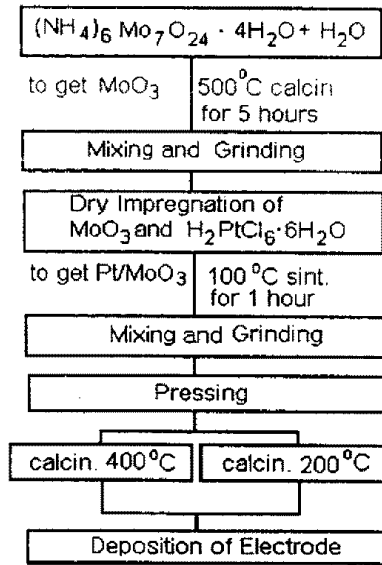


그림 1. 시편의 제조 공정도

Fig. 1. Process sequence for the fabrication of specimens.

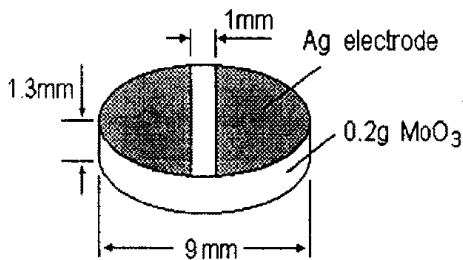


그림 2. 제작된 시편의 구조

Fig. 2. The structure of a fabricated specimen.

본 연구에서는 새로운 센서물질로 MoO_3 를 사용하였으며 촉매로써 1wt% Pt를 첨가하였다. Pressed pellet형으로 시편을 제작하여 200°C와 400°C로 각각 열처리 하였으며, 무습도 질소분위기와 공기중에서의 수소 가스에 대한 흡착실험을 50°C, 100°C, 150°C의 작동온도에서 각각 행하였다. 한편, TEM과 XRD를 이용하여 표면구조 변화가 감지도에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 통해 Pt/MoO₃가 낮은 온도에서도 수소가스에 대해 고감도 특성을 갖는 센서재료로 이용될 수 있음을 확인하였다.

II. 실험

2.1 시편의 제작

산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제작하였다. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Aldrich co.)에 약간의 증류수를 첨가한후 공기중에서 500°C로 5시간 하소하여 MoO_3 를 얻은후 도가니에서 혼

합 분쇄하였다. 형성된 MoO_3 담체에 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich co.)를 1wt%가 담지되도록 Dry Impregnation시킨후 100°C에서 1시간 열처리하여 불순물을 증발시켰다. 이것을 도가니에서 다시 분쇄한 다음 공기중에서 건조시켰다. 이렇게 얻은 파우더를 1000kg중의 힘을 가하여 pellet형으로 형성한 다음 200°C, 400°C에서 1시간씩 각각 열처리 하였다. 실크 스크린법을 이용하여 silver paste (Dupont #7095)를 전극으로 도포하였다. 그림 1.에 파우더의 제조과정을, 그림 2.에 제작된 시편의 구조를 보인다.

2.2 실험방법

무습도, 질소분위기에서의 수소흡착 실험을 위하여 산소제거기(Oxygen-Trap, Alltech associates inc.)와 습도제거기(Humidity-trap, Alltech associates inc.)를 사용하였고, M.F.C.(Mass Flow Controller)를 이용하여 5000ppm H_2/N_2 balance가 30cc/min로 흐르도록 정밀 조절하였다. 가스와 시편과의 반응후에 생기는 반응물 및 생성물을 Algetic Durapak column을 장착한 영인 680D Gas Chromatograph와 영인 D520B 적분기를 이용하여 측정하였다. 시편의 저항변화는 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하전압의 변화를 D.V.M.으로 측정하고 이를 HP-IB를 통해 data를 컴퓨터에 저장하였다. 그림 3.에 측정장치도를 보인다.

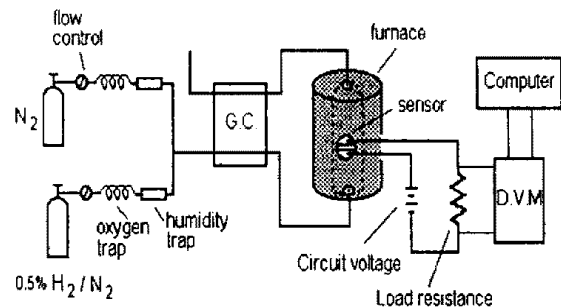


그림 3. 질소분위기에서의 가스감도 측정 장치도

Fig. 3. Schematic diagram for the gas sensitivity in N_2 ambient

또한, 공기가 들어있는 용기내에 그림 4.와 같이 시편을 설치하고 밀폐한 후, 주사기로 피검가스를 주입하면서 시간에 따른 저항변화를 측정하였다. 알루미늄 기판위에 센서를 올려놓고, 밑에 백금히터를 붙여 온도제어기로 동작 온도를 제어하였으며, 가스 주입후 빠른 확산을 위해 잠시 Fan을 가동시켰다.

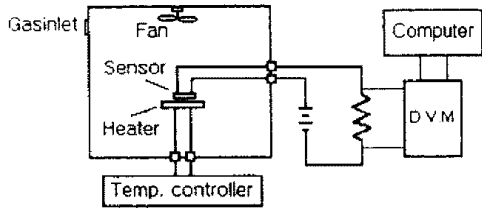


그림 4. 공기중에서의 가스감도 측정 장치도
Fig. 4. Schematic diagram for the gas sensitivity test in air ambient

저항과 감지도(*sensitivity*)는 다음식에 의해 구하였다.

$$R_s = R_L \frac{(V_s - V_{RL})}{V_{RL}} [\Omega] \quad (1)$$

$$S = \frac{(R_a - R_g)}{R_a} \times 100 [\%] \quad (2)$$

여기서, R_L 은 부하저항, V_s 는 인가전압, V_{RL} 은 부하저항 R_L 에 걸리는 전압, R_a 은 공기중에서의 센서의 저항, R_g 는 가스 흡착후의 변화된 저항값을 나타낸다.

III. 결과 및 고찰

3.1 표면구조 관찰

그림 5.는 하소전과 400°C로 하소된 후의 MoO_3 의 X선 회절분석결과인데, 비정질에서 다결정으로 변화된 것을 볼 수 있다. 그림 6.은 촉매 표면의 변화를 관찰하기 위한 TEM실험 사진이며, JEOL 100CX를 이용하여 500,000의

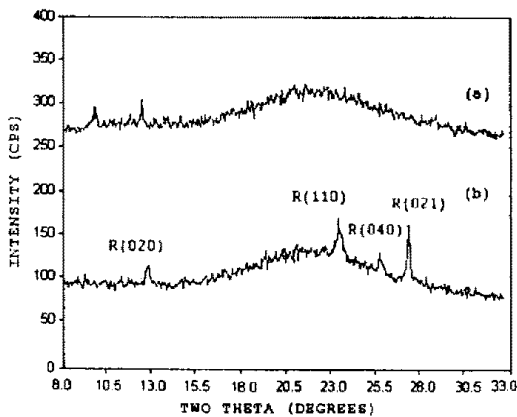


그림 5. Pt/MoO₃의 X-ray 회절 패턴 :
(a) 하소전의 비정질 상태
(b) 공기중 400°C 하소후

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Pt/MoO₃ :
(a) amorphous precursor before calcination
(b) after 400°C calcination in O₂ .

배율로 기록한 후 4배 확대 인화하였다. 그림 6.의 (a)는 소성전의 Pt/MoO₃를 나타내고 (b)는 400°C에서 소성된 백금 결정을 나타낸다. 그림에서 보여지는 대로 소성전의 표면은 PtCl_x로 추론되는 집합체(*aggregates*)의 군집 현상을 관측할 수 있으며 소성 후에는 PtCl_x중의 Cl_x가 줄어들고, MoO₃가 Pt표면 위로 이동하여 *overlayer*가 형성된 것을 관측할 수 있다. 소성온도가 높을수록 *overlayer*의 형성이 증가되는데, 400°C에서 소성후 형성된 *overlayer*는 약 40Å인 것으로 판단된다.

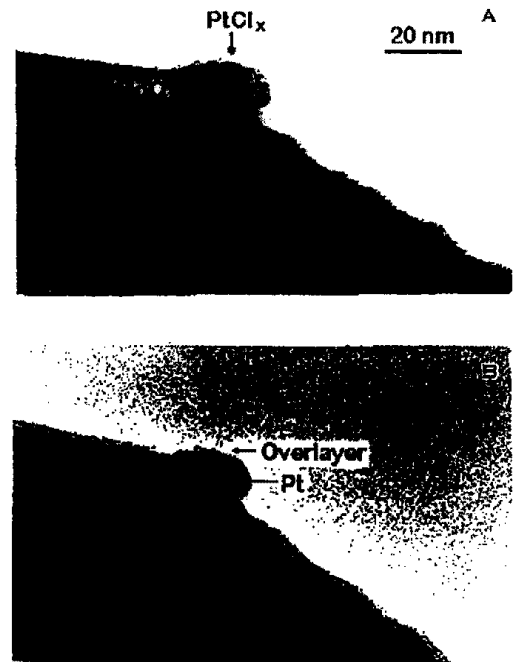


그림 6. Pt/MoO₃의 TEM 미세사진
(a) 하소전
(b) 공기중 400°C 하소

Fig. 6. TEM micrographs of Pt/MoO₃ :
(a) before calcination .
(b) 400°C calcination in air .

3.2 감지특성 측정결과

TEM사진의 *overlayer*는 Pt결정과 산화물 반도체간의 접촉을 개선하여 보다 빠른 속도로 가스의 *spillover*를 가능하게 할 것으로 추론할 수 있으며 지나친 *overlayer*는 Pt와 가스의 접촉면적을 감소시켜 감지성능을 낮추는 것으로 추론할 수 있다.

그림 7.은 산소가 흡착된 상태인 시편을 질소분위기에 놓고 0.5%(5000ppm)의 수소가스를 흘렸을 때, 시간에 따라 시편에 흡착되는 수소의 양을 보여준다. 동시에 시편의 저항변화((1)식의 V_{RL} 을 측정)를 시간에 따라 관찰한 것을 그림 8.에서 보여준다. 동작온도가 높

아짐에 따라 수소의 흡착량이 증가하고 있으며, V_{RL} 이 급격히 증가하는 것이 보여진다. 200°C 보다 400°C 하소의 경우가 흡착속도가 빠르며 동시에 저항변화도 급격한 것이 관측되었고, 이는 *overlayer*에 의해 *spillover*효과가 활성화된 때문으로 생각된다

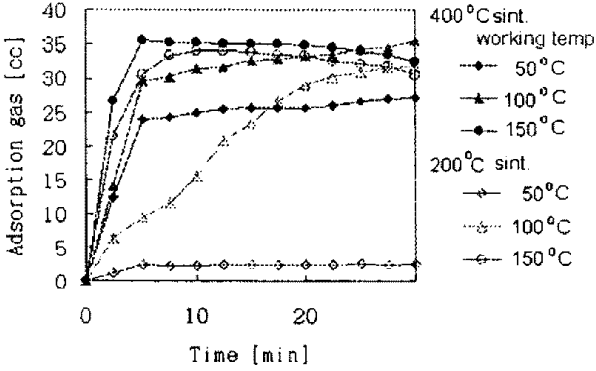


그림 7. 질소분위기에서의 시간에 따른 수소 흡착량의 변화
Fig. 7. Amount of H_2 adsorption gas in N_2 ambient vs. time .

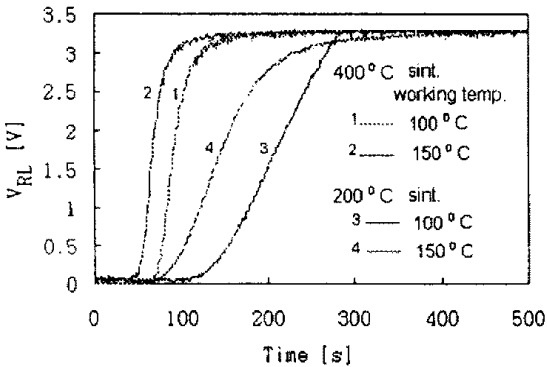


그림 8. 질소분위기에서의 시간에 대한 부하저항에 걸리는 전압
Fig. 8. Voltage across the load resistance in N_2 ambient vs. time .

그림 9는 공기중에서의 수소흡착에 따른 감도 측정 결과이다. Pt/MoO_3 가 100°C , 150°C 의 저온에서도 95%이상의 높은 감도특성을 가지고 있음을 보여준다. 50°C 에서도 5000ppm인 경우에 7.8%의 감도특성을 나타냈다. 400°C 하소한 시편이 200°C 의 경우보다 가스흡착량과 저항변화가 컸음에도 불구하고 감도가 작게 나타나는 것은 공기중의 산소의 영향 때문이다. 그림 10은 수소 주입후 시간에 따른 저항변화 특성을 나타낸 그림인데, 동작온도 150°C 인 경우에, 안정화되는 저항값의 50%되는데 걸리는 시간이 약 30초였다.

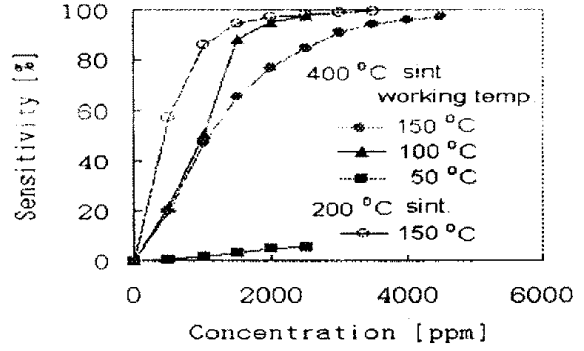
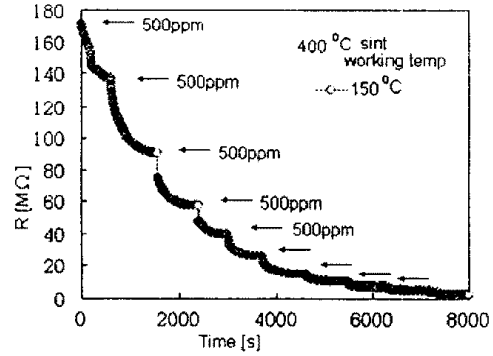
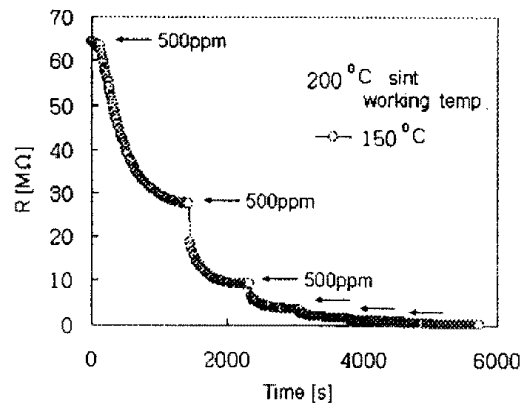


그림 9. 공기중에서의 수소농도에 따른 감지도
Fig. 9. Sensitivity dependence on H_2 gas concentration in air ambient .



(a)



(b)

그림 10. 공기중에서의 수소가스흡착에 따른 시간응답특성
Fig. 10. H_2 gas adsorption in air ambient vs. time response characteristics
(a) 400°C sint. (b) 200°C sint.

IV. 결론

MoO_3 를 기본물질로 하고 Pt 를 촉매로 1wt% 첨가한 파우더를 이용하여 *pressed pellet*형의 가스센서를 제작하였다. TEM조사와 질소분위기에서의 가스흡착 실험결과 Pt/MoO_3 가스센서의 시편을 $400^\circ C$ 에서 소성하였을 경우에 $PtCl_x$ 가 Pt 로 전환함으로써 Pt 의 순도가 훨씬 좋아졌고, Pt 결정위에 MoO_3 의 *overlayer*가 형성되는데, 이것이 *spillover* 효과를 증가시킴으로써 빠른 흡착속도를 얻게 한 것으로 사료된다. Pt/MoO_3 가 $50^\circ C$ 의 동작 온도에서 7.8%의 감도를 가지며, $100^\circ C$, $150^\circ C$ 에서는 95%이상의 높은 감도를 갖는다는 것을 통해 고감도 저전력형 센서로의 개발가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

- [1] Marc J. Madou, S. Roy Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", ACADEMIC PRESS, INC., 1989.
- [2] T. Seityma, A. Kata, K. Fukiishi and M. Nagtini, "A New Detector for Gaseous Components using Semiconductive Thin Films", Anal. Chem. 34, pp.1502~1504, 1962.
- [3] N. Taguchi, Jap. Patent pp.45~1504, 1962.
- [4] Jerome F. McAleer, Patrick T. Moseley, John O.W. Norris, and David E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors : Part 1. -Aspects of the Surface Chemistry revealed by Electrical Conductance Variations", J. Chim. Soc., Faraday Trans. 1, 83, pp. 1323- 1346, 1987.
- [5] Jerome F. McAleer, Patrick T. Moseley, John O.W. Norris, and David E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors : Part 2. -The Role of Surface Additives", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84(2), pp.441-457, 1988.
- [6] P. T. Moseley, "New Trends and Future Prospects of Thick- and Thin-Film Gas Sensors", Sensors and Actuators B, 3, pp.167-174, 1991.
- [7] W. P. Kang and C. K. Kim, "Performance and Detection Mechanism of A New Class of Catalyst (Pd, Pt, or Ag)-Adsorptive Oxide (SnO_x or ZnO)-Insulator-Semiconductor Gas Sensors", Sensors and Actuators B, vol. 22, no. 1, pp.47-55, 1994

[8] W. P. Kang and C. K. Kim, "Performance Analysis of A New Metal-Insulator-Semiconductor Capacitor Incorporated with $Pt-SnO_x$ Catalytic Layers for the Detection of O_2 and CO Gases", J. Appl. Phys. 75(8), 15 April, 1994.

[9] W. P. Kang and C. K. Kim, "Gas Sensitivities of Silicon MIS Capacitors Incorporated with Catalyst and Adsorptive Oxide Layers", J. Electrochemical Society, vol. 140, no. 8, 1993.

[10] J. G. Kim and J. R. Regalbuto, "The Effect of Calcination on H_2 Spillover in Pt/MoO_3 ", J. Catalysis 139, pp.175-190, 1993.

[11] Shigenori Matsushima, Uasutake Teraoka, Norio Miura and Noboru Yamazoe, "Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide in Tin Dioxide-Based Gas Sensors", Japanese J. Appl. Phys. 27, 10 October, 1988.