

Pt/SnO₂ 가스 센서의 가스 감지 특성에 관한 연구

이재홍, 김창교, 김진걸, 김덕준**
순천향대학교 전기전자공학부, 순천향대학교 화학공학부
**서울대학교 무기재료공학과

A Study on the Gas Sensing Characteristics of Pt/SnO₂ Gas Sensor

J. H. Lee, C. K. Kim, J. G. Kim, D. J. Kim**
Dept. of Electrical Engr., Soonchunhyang University
*Dept. of Chemical Engr., Soonchunhyang University
**Dept. of Inorganic Engr., Seoul National University

Abstract - A hydrogen gas sensor utilizing Pt/SnO₂ system was fabricated by the pressed pellet method. The crystal structure, direction of the crystal, crystal size and microstructure between the catalyst and the support (SnO₂) were characterized with Electron Diffraction Analysis, Transmission Electron Microscopy, Scanning Electron Microscopy. After the reactor with a Pt/SnO₂ sample was run with a flow rate of 30sccm (a mixture of 0.5%H₂ in N₂) for a while, the resistance of SnO₂ was saturated, but the SnO₂ kept absorbing H₂ gas. H₂ gas sensing properties of Pt/SnO₂ were investigated at several temperatures. As a result, it was observed that Pt/SnO₂ has high sensitivity at 30 0°C and 400°C.

1. 서론

공해 및 유독 가스 등으로부터 자연과 인간을 보호하기 위하여 발전하기 시작한 가스 센서는, 1962년 Seiyama와 Taguchi에 의하여 산화물 반도체가 가스와 반응하여 전기전도도가 변화한다는 것이 보고된 이래로, [1,2] SnO₂나 ZnO와 같은 산화물 반도체에 대해서 그동안 많은 연구가 이루어졌다. [3,4] 또한, 1967년 Loh와 Shaver는 가스 감지도가 Pt, Pd, Ir, Rh과 같은 귀금속의 첨가에 의하여 변화한다는 것을 보고하였다. [5] 가스 센서에 있어서 가스 감지도를 증가 시키거나 가스 선택성(selectivity)을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있는 귀금속의 촉매효과는 그동안 여러 종류의 산화물 반도체에 대한 첨가제로 연구가 활발하게 진행되어왔다. [3,6,7] 하지만, Pt 같은 촉매와 SnO₂ 같은 담체와의 미세 구조

의 변화와 담체의 가스 흡수량에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는 가스의 흡착과 탈착을 이용한 반도체식 가스 센서의 구현을 위하여 비교적 제조하기가 쉽고 촉매와 담체와의 관계를 규명하기가 쉬운 pellet형 Pt/SnO₂ 가스 센서를 제조하여 표면구조 관찰, 결정구조의 파악, Pt의 표면 구조 변화가 가스 감지도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 센서의 수소가스 흡착량과 이에 따르는 전기 저항의 변화를 20 0°C, 250°C, 300°C, 400°C에서 조사하여 동작온도가 가스 센서에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제작

시편은 함침법(dry impregnation)을 이용하여 제작하였다. SnO₂ (Aldrich Co.) 담체에 촉매로써 H₂PtCl₆·6H₂O (Aldrich Co.)의 Pt가 1wt%가 담지 되도록 dry impregnation 시킨 후 100°C에서 10시간 이상 하소시켰다. 이것을 도가니에서 다시 분쇄한 후, 지르코니아불 밑에서 증류수를 분산매로 하여 12시간 동안 50rpm으로 혼합하고, 이것을 다시 100°C로 유지된 오븐 속에서 12시간 동안 완전히 건조하였다. 건조가 완료된 시료를 유발로 재 분쇄한 후 직경 9mm의 mould로 1000kg/cm²의 압력을 가하여 pellet형으로 형성한 다음 400°C에서 1시간 동안 하소함으로써 완전 연소 시켰다. 소성이 끝난 시편에 실크 스크린 프린팅 방법을 이용하여 전극간의 거리가 1mm가 되도록 Pd/Ag paste (대주정밀)를 전극으로 도포하였다. 그림. 1에 시편의 전체 제조 공정을 나타내었다.

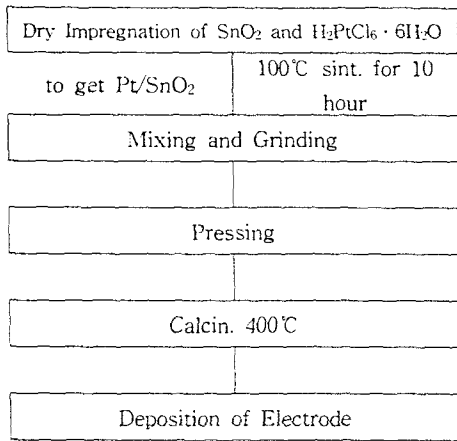


그림 1. 시편의 제조 공정도

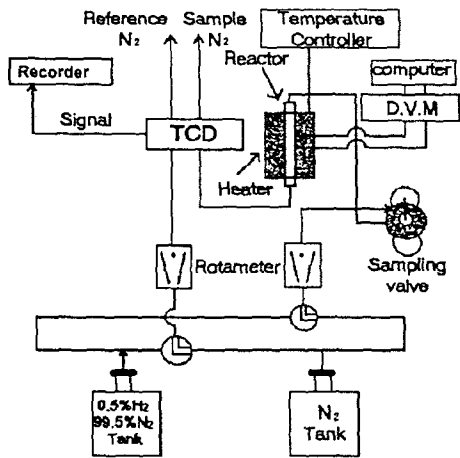


그림 2. 수소가스 흡착실험을 위한 장치도

2.2 가스 감지 측정

그림 2에 Pt/SnO₂ 시편의 가스흡착 실험을 위한 실험장치도를 나타내었다. 이때 실험은 200°C, 250°C, 300°C, 400°C에서 각각 시행하였으며 0.5% H₂/99.5% N₂ 30sccm의 가스가 흐르도록 조정하였다. 이 장치에 산소제거기(Oxygen-Trap, Alltech associates inc.)와 습기제거기(Humidity-Trap, Alltech associates inc.)를 부착하여 산소 및 습기를 제거하여 더욱 고순도의 가스를 이용할 수 있도록 하였다. N₂가스중에 0.5% H₂가스가 30cc/min로 흐르도록 MFC (mass flow controller)를 정밀하게 조절하였으며, 반응기에서 가스와 시편과의 반응 후에 생기는 반응물 및 생성물들

Algetic Durapak Column을 장착한 영인 Gas Chromatography 680D와 영인 D520B적분기를 이용하여 측정하였다. 그림 2에서 보이는 바와 같이 시편에 들어가는 수소 가스 량과 나오는 수소 가스 량의 차이를 측정하여 시편에서 흡착한 수소 가스 량을 계산하였다. 또한, 동시에 시편의 저항변화를 측정하여 data acquisition 방법에 의하여 컴퓨터에 저장되도록 하였다. 이상과 같은 실험 방법은 가스의 흡착량과 저항 변화의 관계를 정량화 하는데 이용될 수 있다.

3 결과 및 고찰

3.1 Pt/SnO₂ 물성 특성

SnO₂의 결정체의 구조 및 방향성을 관찰하기 위하여 전자 회절 분석을 하였다.

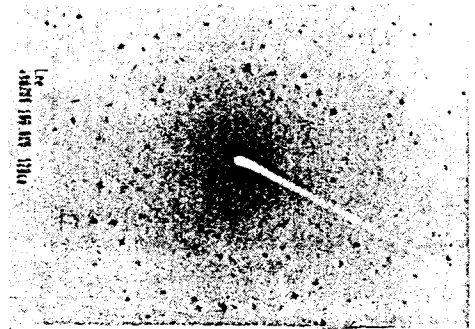
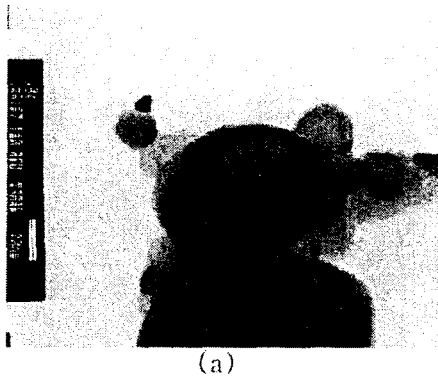


그림 3. Pt/SnO₂의 전자 회절 패턴

그림 3은 Pt/SnO₂의 전자 회절 패턴 사진으로 JEOL 100cx를 이용하여 측정하였다. 이 사진으로부터 JCPDS File 21-1252를 이용하여 SnO₂가 tetragonal 구조를 갖고 있고, (110), (101), (211) 방향을 갖고 있는 것으로 측정되었다. 그림 4는 촉매 표면의 변화를 관찰하기 위한 TEM 실험 사진이며, JEOL 100cx를 이용하여 300,000의 배율로 촬영한 후 4.84배로 확대 인화하였다.

그림 4의 (a)는 소성전의 Pt/SnO₂를 나타내고 그림 4의 (b)는 400°C에서 소성된 백금 결정을 나타낸다. 그림에서 처럼 소성 전의 표면은 PtCl_x로 추론되는 집합체의 군집 현상을 관측할 수 있으며 소성 후에는 PtCl_x중의 Cl_x가 줄어들고, Pt가 SnO₂속으로 이동하여 매우 얇은 overlayer가 형성된 것을 관측할 수 있다. 이때 overlayer는 Pt결정과 산화물 반도체간의 접촉을 개선하여 보다 빠른 속도로 수소 가스의 spillover를 가능하게 할 것으로 추론된다. 다만 지나친 overlayer는 Pt결정과 가스와의 접촉면적을 감소시켜 오히려 감지성능을 저하시키는 것으로 Pt/MoO₃ 실험 결과와 비교하여 설명할 수 있을 것이다.



(a)



(b)

그림 4. Pt/SnO₂의 TEM 미세사진

3.2 수소가스 감지 특성

그림. 5는 질소 분위기에서 시편에 0.5%의 H₂를 흘려주었을 때의 시간에 따른 수소 흡착량의 변화를 보여주고 있는데 처음에는 많은 양이 빠른 시간에 흡착한 후 30분후 부터는 일정한 양의 수소가 계속 흡착 및 흡수가 이루어지는 것을 보여주고 있다. 이처럼 일정한 양이 계속 흡착되고 있는 것은 흡착된 수소가 SnO₂의 표면으로부터 안쪽으로 이동되고 있는 것을 나타내고 있다.

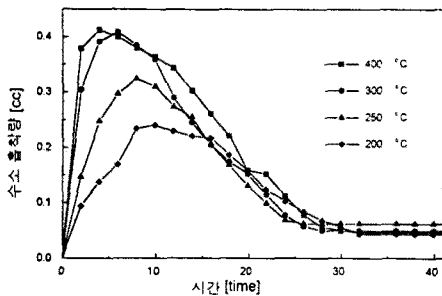


그림 5. 시간에 따른 수소 흡착량

이는 Pt/MoO₃ 실험에서 시편의 두께가 두꺼울 경우에는 수소 가스의 흡수가 계속 이루어지는 데서 알 수 있다. 그러나 그림. 6은 수소가 주입될 경우

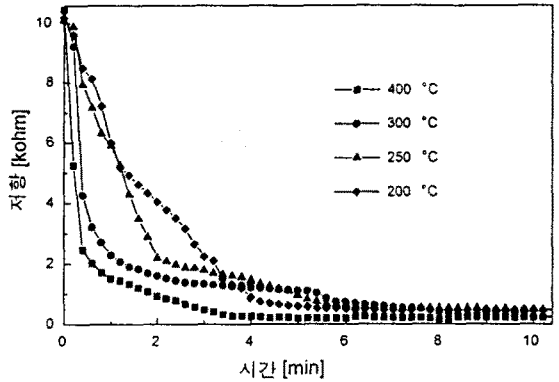


그림 6. 시간에 따른 저항의 변화

에 SnO₂의 저항이 급격하게 감소하고 일정한 값에서 포화되고 있는 것을 보여주고 있다. 이는 표면 상태(surface state)가 포화되어서 표면 장벽(surface potential)을 조절한다는 Weisz이론[8]과 일치하는 것으로 파악된다. 그림. 5에서 동작온도가 300°C와 400°C인 경우에 수소의 흡착량이 많아짐을 알 수 있으며 이로 인하여 그림. 6에서 저항이 급격히 감소하고 있음이 보여진다. 이는 소성에 의한 overlayer의 형성으로 인하여 디바이스의 성능이 좋아진 것 외에 적당한 동작온도를 주었을 때 그 특성이 더욱 좋아짐을 나타내고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 SnO₂를 기본 물질로 하고 Pt를 촉매로 1wt% 첨가한 파우더를 이용하여 pressed pellet형의 가스센서를 제작하여, 구조적인 특성과 가스 및 시편과의 반응을 조사하였다. 400°C에서 하소한 Pt/SnO₂ 시편의 전자 회절 분석 실험 결과 tetragonal 구조를 갖고 (110), (101), (211)방향을 갖는 SnO₂결정을 얻을 수 있었다. TEM조사와 질소 분위기에서의 가스흡착 실험결과 Pt/SnO₂ 가스 센서의 시편을 400°C에서 소성하였을 경우에 PtCl_x가 Pt로 전환함으로써 Pt의 순도가 향상되었음을 알 수 있었으며, Pt 결정 위에 매우 얇은 SnO₂의 overlayer가 형성되는데, 이것이 spillover 효과를 증가시킴으로써 빠른 흡착속도를 얻게 한 것으로 보인다. 그리고 동작온도가 300°C~400°C인 경우에 수소의 흡착속도가 빨라져 전기 저항이 급격히 감소하였음을 알 수 있다. 또한 SnO₂가 충분한 양의 수소가스 분위기에 있을 때 SnO₂는 수소 가스는 일정하게 계속 흡수하지만 전기 저항은 포화되는 것을 보여 주었다. 이는 표면 상태가 포화된다는 Weisz이론과 일치한다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, Anal. Chem, vol. 34, pp. 1502, 1962.
- [2] N. Taguchi, Japan Patent, pp. 45-38200, 1962.
- [3] M. J. Madou and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Device, Academic Press, Boston, 1989.
- [4] 김창교, 김진걸, 유광수, 최용일, 한득영, 한국결정성장학회지, 6권. 2호, pp. 213-218, 1996.
- [5] P. J. Shaver, Appl. Phys. Lett., vol. 11, pp. 255-257, 1967.
- [6] W. P. Kang and C. K. Kim, J. of Appl. Phys, vol. 75. no. 8, pp. 4237-4242, 1994.
- [7] A. Vancu, A. Tomescu, E. Pentia, R. Ionescu, Proc. of the Fifth Int. Meet. on Chemical Sensor, pp. 824-827, 1994.
- [8] P. B. Weisz, J. Chem. Phys, vol. 21, pp. 1951, 1953.