

단원계 및 이원계 촉매 시스템의 감지 물질을 이용한 가스 센서의 감지 특성 비교

Comparison of sensitivity of gas sensors using sensing materials with mono and binary catalyst system

홍성제, 한정인

Sung-Jei Hong, Jeong-In Han

Abstract

단원계 및 이원계 촉매를 이용하여 나노 감지 소자를 합성하였고, 이를 이용하여 가연성 후막 가스 센서를 제작, 촉매 시스템에 따른 가스 감지 특성을 비교하였다. 단원계의 경우 Pd 및 Pt를 각각 3wt%로, 이원계의 경우 Pd:Pt 농도를 1:2~2:1wt%로 각각 제어하여 평균 입도가 15 nm인 SnO₂ 나노 분말에 도핑, 감지물질을 합성하였다. 그 후 감지물질을 paste로 만들어 인쇄, 가스센서 제작 후 450~600℃의 온도로 열처리하였다. 그 결과 이원계 촉매 시스템을 가진 가스 센서는 시효 시간에 따라 감도 값이 변하는 불안정한 현상을 나타내었다. 그러나 단원계 촉매의 경우 시효 시간이 지나도 감도 값이 안정된 현상을 나타내었다. 특히 3wt% Pt를 도핑하여 500℃에서 열처리한 경우 5시간 시효 후에도 감도 값의 변화 폭이 3.5% 이하의 매우 안정된 특성을 나타내었고, 반응 시간도 20초 이하로 매우 빠른 응답 특성을 나타내었다.

Key Words : catalyst, mono, binary, gas sensor, sensitivity, response time

1. 서론

반도체식 가스센서는 감지물질에 도핑되어 있는 촉매가 대상 가스를 흡착하여 모물질에 전달, 표면에 붙어 있는 산소를 환원시켜 저항을 낮춤으로써 신호를 감지한다 [1]. 이러한 저항의 변화는 모물질의 종류, 입자크기 및 촉매 등에 따라 영향을 받을 수 있다 [2]. 촉매의 경우 촉매의 종류와 농도, 그리고 열처리 온도 등에 의해 감지 특성이 영향을 받는다고 보고된다 [3]. 특히 금속 촉매와 산화물 촉매는 가스와 반응하는 기구가 달라 촉매의 형태에 따라 가스감지 특성이 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매를 금속 및 산화물로 각각 제작하여 촉매 형태에 따른 메탄(CH₄) 가스의 감지 특성을 비교 관찰하였다. 산화물 촉매로 Pd를, 금속 촉매로 Pt를 각각 도핑 후 450℃ 이상에서 열처리하였다. 또한 두가지 촉매를 농도를 조절하여 동시에 도핑, 이원계 촉매 시스템을 제작하였고 단원계 촉매 시스템과의 특성을 비교하였다.

2. 실험

원료물질로서 평균 입도가 15nm인 SnO₂ 나노 분말(RARE 사)을 이용하여 다양한 구조의 촉매를 제작하였다. 촉매 제작시 저온복합촉매도핑법[4]을 이용하여 상용 분말에 300℃ 이하의 온도에서 촉매를 도핑하였다. 단원계 촉매로는 Pd 및 Pt를 각각 3wt% 씩 도핑하였다. 그리고 이원계 촉매의 경우 Pd : Pt의 농도비가 각각 1 : 2wt% 및 2 : 1wt% 가 되도록 도핑하였다. 이렇게 도핑된 감지물질을 이용하여 paste를 제작하였고, 이를 이용하여 스크린 인쇄법으로 감지 후막을 제작하였다. 제작된 감지 후막을 450, 500, 550, 600℃의 온도로 각각 열처리 후 가스감지 특성을 평가하여 최적의 조건을 선택하였다. 감지물질의 입도는 고분해능 전자현미경(HRTEM)을 이용하여 관찰하였고, 열처리 온도에 따른 촉매의 결정상은 XRD를 이용하여 분석하였다. 그 후 감지 후막을 이용하여 크기 2×2mm의 반도체식 가스센서를 제작하였다. 제작된 각각의 센서는 500 ~ 10,000 ppm의 메탄(CH₄) 가

스를 이용하여 가스감지 특성을 평가하였다. 감도는 3,500ppm에서 측정된 저항값을 1,000ppm에서 측정된 저항값으로 나눈 R_{3500}/R_{1000} 으로 나타내었다. 가스 감지 원리상 메탄 가스의 농도가 높아질수록 저항이 낮아지므로, R_{3500}/R_{1000} 값이 낮을수록 감도가 향상되는 것을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 온도에 따른 촉매구조

Pd 및 Pt 촉매가 도핑된 가스감지 물질을 HRTEM으로 관찰한 결과가 그림 1에 나와 있다. 그림에서 보는 것과 같이 입자의 크기는 약 15 nm 임을 볼 수 있다. 또한 SnO₂ 모물질 위에 아주 작은 cluster들이 관찰되는데, 이들이 도핑된 Pd 및 Pt 촉매들로 추정된다.

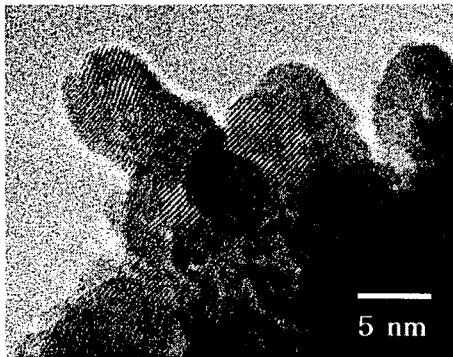
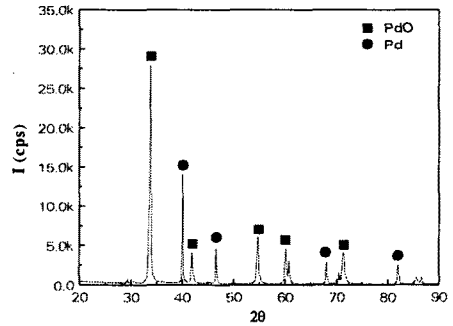


그림 1. Pd 및 Pt 가 도핑된 SnO₂ 감지물질의 HRTEM 관찰

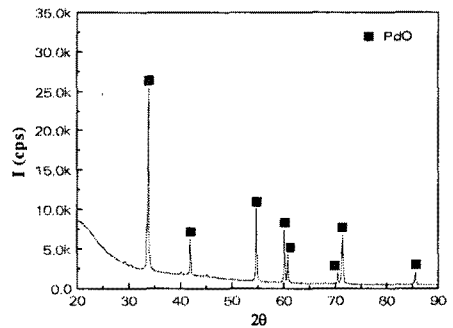
Fig. 1. HRTEM observation of SnO₂ gas sensing material doped with Pd and Pt catalysts

이렇게 제작한 감지 물질을 이용하여 paste를 제작, 감지 후막을 인쇄 및 건조하였다. 실험방법에서 설명한 바와 같이 감지 물질은 Pd 및 Pt 촉매의 비율을 달리하여 제작하였고, 이들을 인쇄 및 건조후 450~600℃의 온도로 열처리하였다. 열처리 온도에 따른 Pd 및 Pt 촉매의 형태를 분석하기 위해 Pd acetate와 Pt acetylacetonate를 이용하여 500 및 600℃로 열처리하였고, 열처리된 시편은 XRD를 이용하여 분석하였다. 각 촉매의 분석 결

과를 그림 2와 그림 3에 각각 나타내었다. Pd 촉매의 경우 500℃로 열처리하였을 때 그림 2 (a)와 같이 상당수의 PdO 산화물 촉매가 관찰되었다. 그리고 600℃로 열처리한 경우 그림 2 (b)와 같이 모든 Pd가 산화, PdO 형태의 촉매만이 관찰되었다.



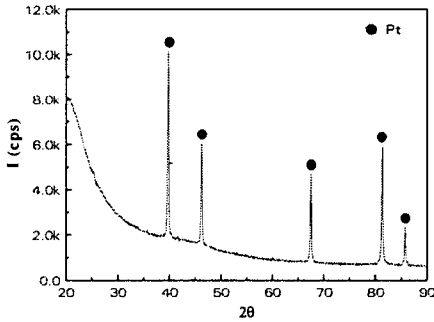
(a) 500℃에서 열처리된 Pd 촉매



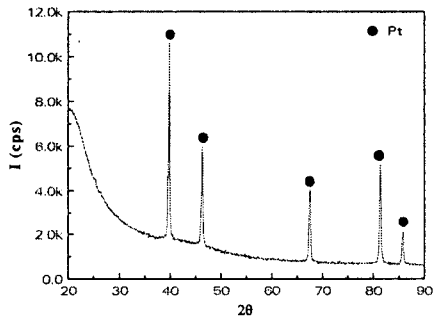
(b) 600℃에서 열처리된 Pd 촉매

그림 2. 열처리온도에 따른 Pd 촉매의 XRD 분석
Fig. 2. XRD analysis of Pd catalyst with temperature of heat-treatment

그러나 Pt 촉매의 경우는 그림 3의 (a)와 (b)에서와 같이 500 및 600℃로 열처리하여도 산화되지 않은 금속 형태의 Pt 촉매만이 관찰되었다. 이러한 분석 결과로 미루어 보아 Pd 촉매를 나노 SnO₂ 입자에 도핑한 경우 산화물 형태로서 메탄가스와 반응하고, 반면에 Pt 촉매를 도핑한 경우는 SnO₂ 입자 위에 금속 형태로서 존재하여 메탄가스와 반응할 것으로 예측된다.



(a) 500°C에서 열처리된 Pt 촉매



(b) 600°C에서 열처리된 Pt 촉매

그림 3. 열처리온도에 따른 Pt 촉매의 XRD 분석
Fig. 3. XRD analysis of Pt catalyst with temperature of heat-treatment

3.2 촉매 종류 및 농도비에 따른 가스감지 특성

그림 4는 SnO₂ 나노 분말에 3wt%Pd, 2wt%Pd - 1wt%Pt, 1wt%Pd - 2wt%Pt 및 3wt%Pt로 각각 도핑 후 600°C로 열처리하여 감지 후막을 형성, 측정할 결과를 나타낸다. 촉매 종류와 농도비에 따른 가스감지 특성이 큰 차이를 보였다. Pd와 Pt를 함께 도핑한 경우 시효 시간에 따른 감도 값이 불규칙하게 변하는 현상을 나타내었다. 반면에 Pd 또는 Pt를 각각 단원계로 도핑한 경우 규칙적으로 변하거나 일정한 경향을 나타내었다. 특히 Pt를 3wt%의 농도로 저온 도핑한 결과 시효 시간이 지남에도 불구하고 값이 안정된 결과를 나타내었다.

3.3 열처리 온도가 감도에 미치는 영향

Pt 촉매를 3wt%로 도핑한 감지 물질 paste를

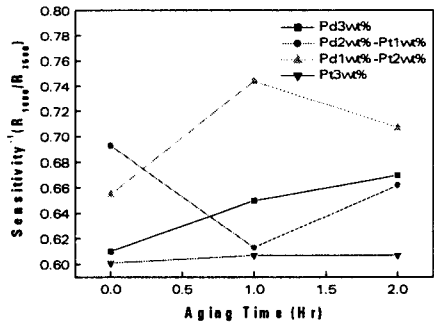


그림 4. 촉매 종류 및 농도비에 따른 감지특성
Fig. 4. Sensitivity of nano gas sensor with species and doping ratio of the catalysts

인쇄 후 온도를 450, 500, 550, 600°C로 하여 각각 1~5 시간동안 열처리 후 가스감지 특성을 측정하였다. 그 결과가 그림 5에 나타나 있다. 450°C로 열처리 한 경우 시효 시간에 따라 감지 특성이 저하하는 경향을 나타내었고, 550°C와 600°C의 경우도 시효 시간에 따라 감도의 증가 및 감소가 불규칙적으로 변하는 현상을 나타내었다. 그러나 500°C로 열처리한 경우 시효 시간이 증가하여도 값이 거의 변하지 않는 안정된 감지 특성을 나타내었고, 그 값도 0.60 이하로 매우 우수한 특성을 나타내었다.

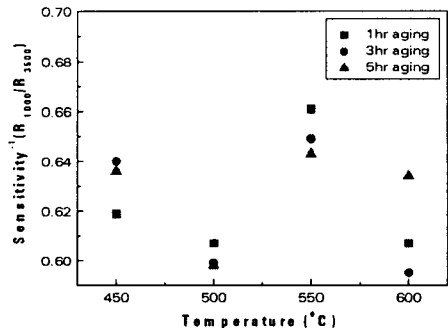


그림 5. 인쇄 후 열처리 온도에 따른 가스 감지 특성
Fig. 5. Sensitivity of nano gas sensor with temperature of heat treatment after printing

따라서 3wt%의 Pt 촉매를 SnO₂ 나노 분말에 도핑하여 가스감지물질 및 paste를 제작, 알루미늄

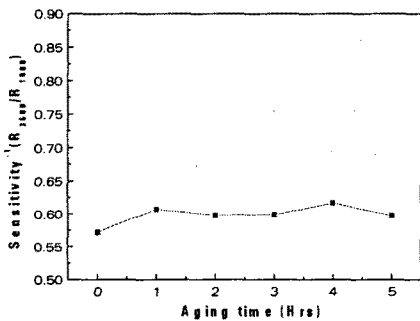
기판 위에 인쇄한 감지 후막을 500℃로 열처리하여 가스 센서를 제작하였다. 제작된 센서를 메탄 가스에 반응시켜 감도 및 반응시간 등 가스감지 특성을 평가하였고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 가스감지 특성의 경우 그림 6 (a)에 나타낸 것처럼 초기 감지 특성이 0.57로 매우 우수한 특성을 나타내었고, 5시간 시효 후 특성 변화폭이 3.5% 이내로 안정된 특성을 나타내었다. 가스반응 시간의 경우도 매우 우수한 특성을 나타내었다. 즉, 가스 센서를 공기 중에서 2분간 유지시킨 후 2000 ppm의 농도가 되도록 메탄가스를 투입하여 4분간 유지시키고, 다시 가스를 배출시키면서 공기를 투입하였다. 그 결과 그림 6 (b)에 나온 것처럼 반응시간은 약 20초 이하로 매우 빠른 응답특성을 나타내었다.

4. 결론

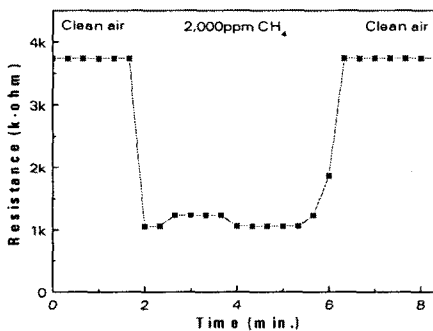
본 연구에서는 3wt% Pd와 3wt% Pt의 단원계 및 1:2~2:1wt% Pd:Pt의 이원계 촉매를 이용하여 반도체식 후막 가스 센서를 제작, 촉매 시스템에 따른 가스 감지 특성을 비교하였다. 이원계 촉매 시스템을 가진 가스 센서는 시효 시간에 따라 감도 값이 변하는 불안정한 현상을 나타냈으나, 단원계 촉매의 경우 시효 시간이 지나도 감도 값이 비교적 안정된 특성 값을 나타내었다. 특히 500℃에서 열처리한 3wt% Pt 촉매의 경우 5시간 시효 후에도 감도 변화 폭이 3.5% 이하의 매우 안정된 특성을 나타내었고, 반응 시간도 20초 이하로 매우 빠른 응답 특성을 나타내는 등 우수한 특성의 가스센서를 제작할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] K. Ihokura and J. Watson, "The stannic oxide gas sensor - principles and applications", CRC press, p. 72, 1993.
- [2] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements", Sensors and Actuators B, Vol. 3, p. 147, 1991.
- [3] M. Schweizer-Berberich, et al, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO", Sensors and Actuators B, Vol. 31, p. 71, 1996.
- [4] H.J. Kim, H.K. Chang, S.J. Hong, and J.I. Han, "Low temperature composite catalyst doping for nanophase gas sensor", Proc. of ICEE workshop, p. 1916, 2002.
- [5] S.R. Morrison, "Selectivity in semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators, Vol. 12, p. 425, 1987.



(a) CH₄ 가스 감지 특성



(b) 반응 시간

그림 6. 3wt% Pt가 도핑된 SnO₂ 가스센서의 가스 감지 특성 및 반응 시간

Fig. 6. Sensitivity and response time of SnO₂ gas sensor doped with 3wt% Pt