

## Pt/MoO<sub>3</sub> 구조를 이용한 가스 센서의 개발

김창교, 김진걸\*, 유광수\*\*, 최용일\*\*\*, 한득영\*\*\*

순천향대학교 전기공학과, 아산, 336-745

\*순천향대학교 화학공학과, 아산, 336-745

\*\*서울시립대학교 재료공학과, 서울, 130-743

\*\*\*전국대학교 전기공학과, 서울, 143-701

## Development of gas sensor using Pt/MoO<sub>3</sub> system

C.K. Kim, J.G. Kim\*, K.S. Yoo\*\*, Y.I. Choi\*\*\* and D.Y. Han\*\*\*

*Dept. of Electrical Engr., Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea*

*\* Dept. of Chemical Engr., Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea*

*\*\* Dept. of Materials Science and Eng., Seoul City University, Seoul 130-743, Korea*

*\*\*\* Dept. of Electrical Eng., Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*

요 약 300°C 이상의 고온에서 동작하는 전통적인 SnO<sub>2</sub> 또는 ZnO와 같은 전통적인 세라믹 가스 센서보다 훨씬 낮은 온도에서 동작이 가능한 Pt/MoO<sub>3</sub> 가스 센서를 pellet 형으로 제작하였다. Pt/MoO<sub>3</sub> 가스 센서의 하소 온도(calcination temperature)에 따른 표면구조의 변화와 결정구조의 변화가 투과전자현미경(transmission electron microscopy)과 X-선 회절시험에 의하여 조사되었다. 투과전자현미경 사진으로부터 하소 온도가 증가할수록 시편에서 PtCl<sub>2</sub>에서 Cl의 양이 줄어드는 것과 Pt위에 MoO<sub>3</sub>의 얇은 막(overlayer)이 형성되어 있다는 것을 보여준다. 가스 흡착 시험 결과 표면구조의 변화에 따라서 시편의 수소 저장 능력이 변화함을 보여주었다. 50°C와 150°C에서 수소가스 감지도를 측정된 결과 매우 우수한 결과를 보여 주었다.

Abstract Pellet type Pt/MoO<sub>3</sub> gas sensor which is operating at much lower temperature than conventional ceramic sensors such as SnO<sub>2</sub> or ZnO was fabricated. Morphology and crystal structure of Pt/MoO<sub>3</sub> according to calcination temperature have been characterized with Transmission Electron Microscopy and X-Ray Powder Diffraction. The characterization indicates that as calcination temperature is increased, overlayers of MoO<sub>3</sub> on Pt are produced, but

additionally, the Cl content associated with the Pt phase diminishes. The gas adsorption test showed that the change in surface morphology is closely related to hydrogen storage capacity of the sample. The gas sensitivities at 50°C and 150°C are very high.

## 1. 서 론

산업화의 진행에 따라 발생하는 쾌적한 환경을 저해하는 공해 및 유독가스 등으로부터 인류를 보호하기 위해서 가스 센서에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 가스 센서에 대하여 지금까지 가장 활발하게 연구가 이루어진 분야는 SnO<sub>2</sub>나 ZnO와 같은 산화물 반도체로서 1962년 N. Seiyama에 의해서 가스 센서로서 응용이 시작되었다[1]. 그때 이래로 이에 대한 연구가 활발하게 진행되었고 SnO<sub>2</sub> 가스 센서가 1968년도에 시장에 출현하게 되었다. 지금까지 많은 연구가 SnO<sub>2</sub>와 같은 저항형 가스 센서에 대해서 집중되었고 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO와 탄화수소 가스 또는 알코올과 같은 가스를 감지할 수 있는 센서를 개발하게 되었다[2]. 현재 시장에 있는 대부분의 센서는 감지도와 선택성을 향상시키기 위해서 Pd와 Pt 같은 촉매금속을 함유한 SnO<sub>2</sub>로 만들어져 있다. 그러나 기존의 저항형 가스 센서는 감지하는 온도가 300°C 이상에서 가능한 것으로 보고되고 있다[3,4,5]. 그러나 가스가 누출되는 일반적인 상황은 실온일 경우가 가장 빈번하며, 이에 따라 동 조건에서 작동할 수 있는 가스 센서의 개발이 센서를 가열하기 위해 전열기(heater)에 가해주는 전력을 절약하기 위해서 절실하게 요구되고 있다. 이에 대한 연구가 저자에 의해서 진행되어 왔다[6,7,8]. 최근 보고되는 연구결과에 따르면 실온에서 환원가스를 검출하는 물질로서 MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 계통의 반도체 금속 산화물이 보고되고 있으며, 그중 MoO<sub>3</sub>

는 가장 짧은 시간 안에 H<sub>2</sub>의 누출을 감지하는 것으로 보고되었다[9,10]. 따라서 본 연구에서는 담체(support)로서 MoO<sub>3</sub> 산화물 반도체와 반응 속도를 증가시키기 위하여 촉매로서 Pt를 사용한 pellet형의 가스 센서를 구현함으로써 저온에서의 가스 감지를 시험하고 하소온도에 따른 Pt와 MoO<sub>3</sub>의 표면형상(morphology) 변화에 따른 가스 감지도를 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편의 제작

본 연구에서는 산화물 혼합법을 이용하여 시편을 제작하였다. MoO<sub>3</sub>를 제조하기 위하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·xH<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)을 500°C에서 12시간 이상 소성시킨다. 형성된 MoO<sub>3</sub>담체에 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)를 1 wt% Pt가 감지되도록 dry impregnation 시킨후 오븐에서 100°C 조건에서 12시간 이상 소성시킨다. 시편의 조성에 따른 시료의 정확한 mol%를 구하기 위하여 전자 천평을 사용 10<sup>-4</sup> g까지 평량하여 지르코니아 볼 밑에서 증류수를 분산매로 12시간 50 rpm으로 혼합 분쇄된 시료를 100°C로 유지된 오븐 속에 12시간 유지시켜 완전 건조하였다. 건조가 완성된 시료를 유발로 재분쇄한 후 직경 10 mm의 mould로 두께 1.3 mm가 되도록 0.8-1.0 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형한 후 성형 시편의 성형 조제를 200°C, 400°C에서 1

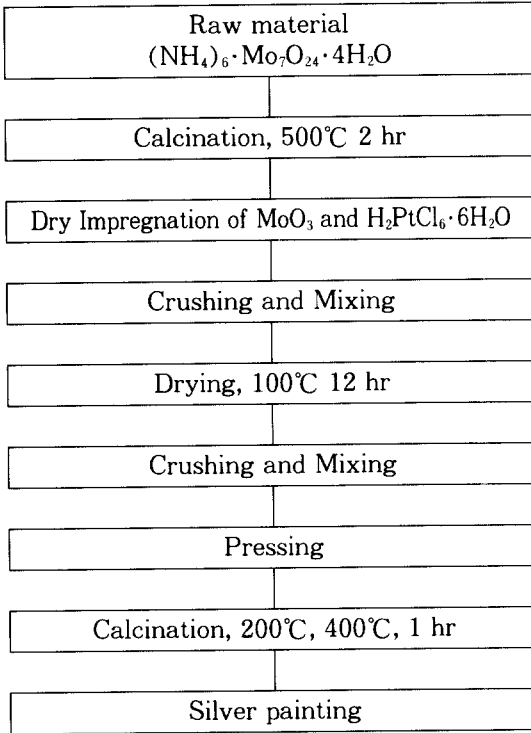


Fig. 1. Fabrication process flow of Pt/MoO<sub>3</sub> gas sensor.

시간 동안 하소함으로서 완전 연소시켰다. Fig. 1에 전체 공정을 나타내었다.

소성이 끝난 시편은 스크린 프린터 기법을 이용하여 전극간의 거리를 1 mm로 유지하도록 실버페이스트(Dupont #7095)를 도포하였다. 이렇게 제작한 소자를 Fig. 2에 나타내었다. 본 연구에서는 열처리 온도에 따라서 시편을 비교 검토하였다.

## 2.2. 가스 감지 측정

Pt/MoO<sub>3</sub> 시편의 가스 저장 능력 시험은 0.5 % H<sub>2</sub>/99.5 % N<sub>2</sub> 30 sccm, 50°C, 100°C, 150°C까지의 온도에서 시행하였다. 시편의 가스 저장 능력을 시험할 수 있는 반응기를

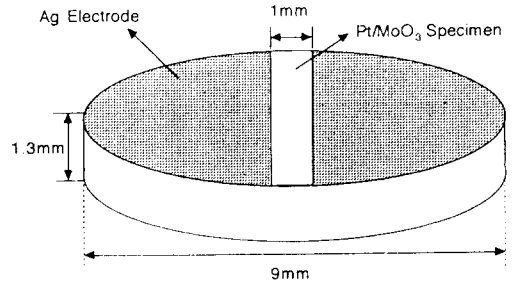


Fig. 2. The structure of the pellet-type Pt/MoO<sub>3</sub> gas sensor.

이용하였으며 반응기로 들어가는 가스의 양은 MFC(mass flow controller)를 이용하여 정밀하게 조절하였으며, 반응기에서 가스와의 시편과의 반응 후에 생기는 반응물 및 생성물은 Algetic Durapak column을 장착한 영인 Gas Chromatography 680D 및 영인 680D 적분기를 사용하여 분석하였다.

공기 중에서 가스의 감지도를 측정하기 위해서 유효 내부 용적이 5400 cc인 test box를 이용하였다. 주사기에 의해서 주입된 가스가 균일하게 분포될 수 있도록 하기 위하여 test box 내부에 fan을 설치하였다. 센서의 감지도는 직류 정전압을 가한 후에 센서에 직렬로 연결된 부하저항  $R_L$ 을 사용하여 센서의 저항 변화에 따라 부하 저항에 걸리는 전압이 변화하므로 이 부하 저항에 나타나는 전압 변화를 data acquisition 방법에 의하여 컴퓨터에 저장하였다. 이렇게 얻어진 부하 저항의 변화를 다음 식 (1)에 의해 센서의 저항 변화를 얻을 수 있었다.

$$R_s = R_L (V_c / V_{RL} - 1) \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절 분석

MoO<sub>3</sub> 함량에 따른 촉매 구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-ray powder diffraction (XRD)가 사용되었다. Fig. 3에서 (a)는 소결시키지 않은 Pt/MoO<sub>3</sub>의 XRD를 나타내고 그림 3의 (b)는 500°C에서 소결된 Pt/MoO<sub>3</sub>의 XRD를 나타낸다. 이때 구조의 판단은 XRD card file로부터 확인되었다. 결과에 나타난 바와 같이 X-ray angle인 12.8, 23.3, 25.7, 27.3에서의 peak 형성은 제조된 500°C에서 소결되었을 때 MoO<sub>3</sub>가 monoclinic phase에서 orthorhombic phase로 변환되었음을 나타낸다.

### 3.2. 미세구조 관찰

촉매 표면 변화 관찰을 위한 Transmission Electron Microscopy (TEM) 실험은 JEOL 100cx를 사용하여 500,000의 배율로 기록한 후 4배 확대 인화하였다. 백금 결정의 표면 및 주위에 대한 하소 온도에 따른 표면 변화

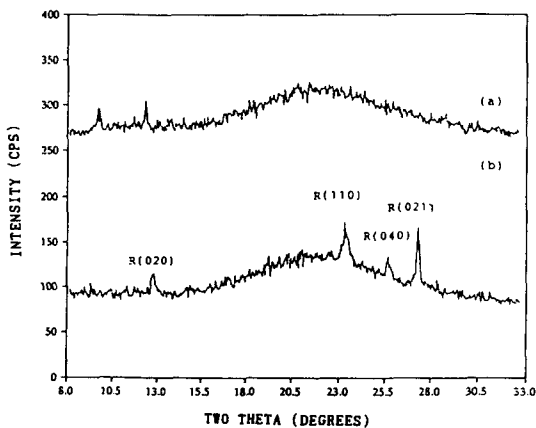


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Pt/MoO<sub>3</sub>: (a) amorphous precursor before calcination (b) after 400°C calcination in O<sub>2</sub>.

가 TEM하에 관찰되었다. Fig. 4의 (a)는 하소 전의 Pt/MoO<sub>3</sub>를 나타내고, Fig. 4의 (b)는 400°C에서 소성 후에 백금 결정을 나타낸다. 그림에서 보여지는 대로 하소 전의 표면은 PtCl<sub>x</sub>로 추론되는 aggregates의 군집 현상을 관측할 수 있으며 하소 후에는 PtCl<sub>x</sub> 중의 Cl<sub>x</sub>가 제거되고 MoO<sub>3</sub>가 Pt 표면으로의 이동에 의하여 형성되는 Pt위에 MoO<sub>3</sub>의 얇은 막(overlayer)을 관측할 수 있다. 하소 전과 400°C에서의 하소 후의 결과를 비교할 때 하소 후 Pt와 MoO<sub>3</sub>가 접촉하는 주변에서 상호간의 접촉이 증가하는 것을 관측할 수 있다. 또한 하소온도가 높을수록 overlayer의 형성 또한 증가함을 추론할 수 있으며 400°C에서 하소 후 형성된 overlayer는 약 40 Å인 것으로 판단된다.

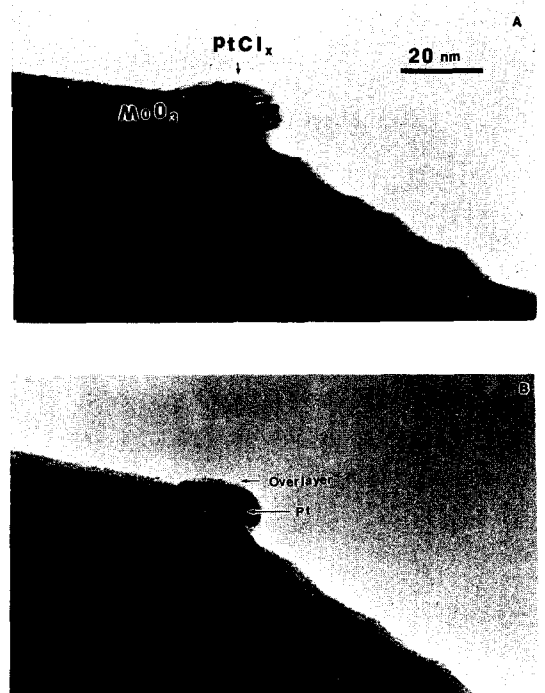


Fig. 4. TEM micrographs of Pt/MoO<sub>3</sub>: (a) amorphous precursor before calcination (b) after 400°C calcination in O<sub>2</sub>.

### 3.3. 가스감지 특성

가스 감지도는 디바이스의 가스 저장량과 밀접한 관계에 있다. 그러므로 본 실험에서는 전통적으로 가스 센서의 동작 온도인 300°C보다 훨씬 낮은 온도인 150°C 이하에서 Pt/MoO<sub>3</sub> 시편의 수소 가스 저장능력을 측정하였다. Fig. 5는 시편의 열처리에 의해서 200°C와 400°C에서 하소한 Pt/MoO<sub>3</sub> 시편을 100°C에서 시편의 수소 가스 흡착량을 보여주고 있다. 그림으로부터 400°C에서 하소한 시편이 흡수한 수소 가스의 양이 200°C에서 하소한 시편이 흡수한 가스의 양보다 많음을 보여주고 있다. 이는 TEM 사진에서 보여주는 대로 하소 온도가 높을수록 PtCl<sub>2</sub>가 Pt로 더 많이 변화하고 있음을 나타낸다. 왜냐하면 수소 원자의 MoO<sub>3</sub>로의 흡착은 수소 분자가 Pt위에서 수소 원자로 분해된 후

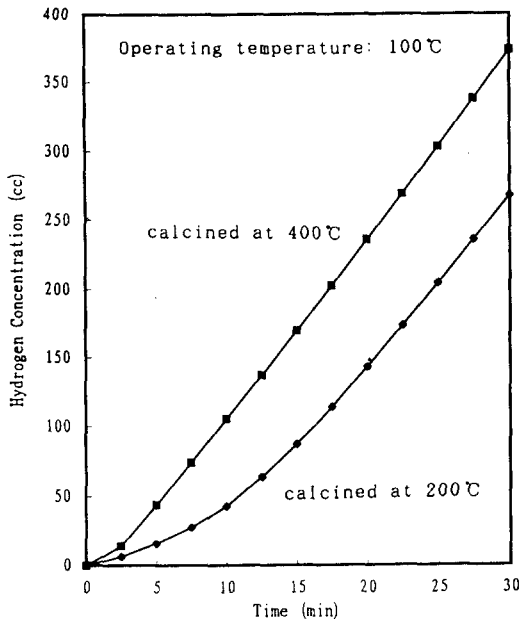


Fig. 5. Hydrogen gas adsorption quantities in cc operating at 100°C of Pt/MoO<sub>3</sub> calcined at 200°C and 400°C vs time.

수소 원자가 Pt로부터 MoO<sub>3</sub>로의 이동(spillover)에 의하여 흡착이 완료된다고 알려져있다[9,10]. 이때 소자의 가스 감지 성능을 향상시키기 위해서는 활성 물질인 Pt의 순도를 증가시키고 활성물질과 담체사이에 접촉 면적을 증가시켜야 되는 것으로 알려져 있다 [11,12]. 이는 TEM 사진에서와 같이 담체로 사용되는 MoO<sub>3</sub>가 하소 후 Pt crystallite 위로 이동하여 overlayer를 형성한 후 Pt crystallites와 산화물 반도체간의 접촉을 개선하여 보다 빠른 속도로 가스의 spillover를 가능하게 한 것으로 추론할 수 있다. Fig. 6은 200°C에서 열처리한 Pt/MoO<sub>3</sub> 시편의 50°C, 100°C, 150°C에서의 수소 가스 흡착량을 보여주고 있다. 그림에서 보여주듯이 온도가 높을수록 시편이 흡수하는 가스의 양이 증가되고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7은 400°C에서 하소한 시편을 150°C

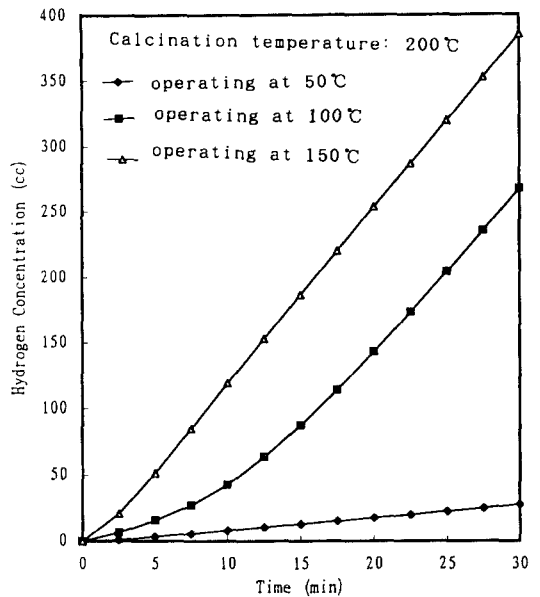


Fig. 6. Hydrogen gas adsorption quantities in cc operating at 50°C, 100°C, 150°C of Pt/MoO<sub>3</sub> calcined at 200°C vs time.

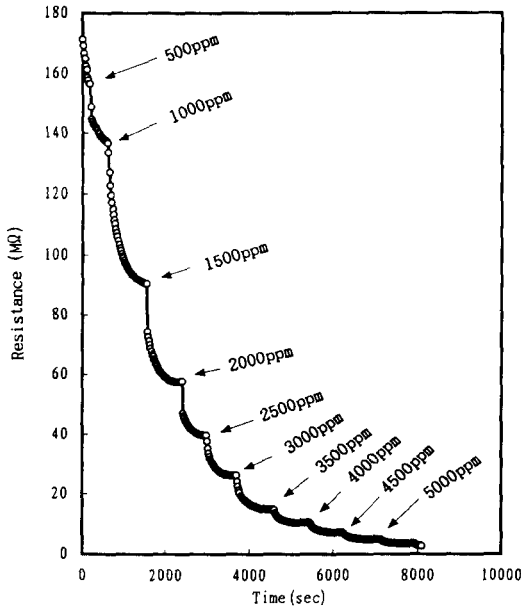


Fig. 7. Adsorption transient behavior : resistance of Pt/MoO<sub>3</sub> specimen at calcined at 400 °C vs time operating at 150 °C.

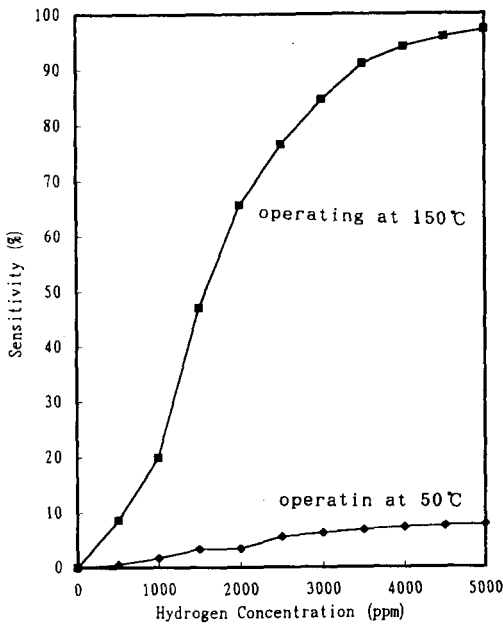


Fig. 8. Hydrogen gas sensitivity of Pt/MoO<sub>3</sub> specimen calcined at 400 °C operating at 50 °C and 150 °C.

온도 분위기에서 공기중에 수소 가스 주입 후 시간 변화에 따른 시편의 전기저항의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 SnO<sub>2</sub>와 같은 전통적인 센서에서 동작온도가 300 °C 이상임에 비추어 측정 온도가 150 °C로 낮은 온도임에도 불구하고 수소가스 주입후에 센서의 전기저항이 매우 급격하게 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 Pt/MoO<sub>3</sub>를 이용한 가스 센서가 낮은 온도에서 동작하는 저전력 가스 센서를 위한 좋은 재료가 될 수 있음을 나타낸다. Fig. 8은 400 °C에서 열처리한 시편을 50 °C와 150 °C에서 측정된 가스 감지도를 나타낸다. 그림에서 표시한 가스 감지도 S는 다음의 식에 의한 것이다.

$$S(\%) = \frac{R_i - R_g}{R_i} \times 100 = \frac{\Delta R}{R} \times 100 \quad (2)$$

여기서 R<sub>i</sub>는 공기 중에서 초기저항의 값이며 R<sub>g</sub>는 피검 가스 분위기에서의 저항값을 각각 나타낸다. 그림에서 보는 것과 같이 150 °C에서 가스 감지도가 매우 크다는 것을 나타내고 50 °C에서도 5000ppm의 수소 가스의 경우에 7.8%의 가스 감지도를 나타냈다. 이는 실온에서도 Pt/MoO<sub>3</sub>가 가스 센서로 사용될 수 있음을 나타낸다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Pellet형의 Pt/MoO<sub>3</sub> 가스 센서를 제작하고 구조적인 특성과 가스와 시편과의 반응을 조사하였다. TEM 조사와 가스 흡착실험 결과 Pt/MoO<sub>3</sub> 가스 센서의 시편을 500 °C에서 소성하였을 경우에 PtCl<sub>x</sub>가 Pt로 전환함으로써 Pt의 순도가 훨씬 좋아졌고 Pt crystallites 위에 MoO<sub>3</sub>의 overlayer가 형성되는데 이것이 Pt 위에서 수소 분자

의 분해(dissociation)를 용이하게 하고 MoO<sub>3</sub>로의 수소 원자의 이동을 증가시킴으로서 더 높은 가스 감지도를 얻게 하는 것으로 사료된다. Pt/MoO<sub>3</sub> 가스 센서는 수소 가스 감지 시 150℃에서 97%에 이르는 매우 우수한 감지도를 나타내었고, 50℃의 온도에서도 Pt/MoO<sub>3</sub> 시편이 수소 가스를 흡착하였고 7.8%의 가스 감지도를 보여주었다. 이는 300℃ 이상에서 동작하는 전통적인 SnO<sub>2</sub>나 ZnO 계열의 가스 센서보다 훨씬 낮은 온도에서 동작하는 것을 의미한다. 그래서 센서를 고온으로 유지시켜주기 위해서 필요한 전력을 절약할 수 있음을 뜻한다.

#### 감사의글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음을 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, Anal. Chem. 34 (1962) 1502.
- [ 2 ] M.J. Madou and S.R. Morrison, Chemical sensing with solid state devices (Boston, Academic Press. 1989).
- [ 3 ] P.K. Clifford, T.A. Jones and B. Mann, Sensors and Actuators, Vol. 3 (1984) pp. 233-254.
- [ 4 ] W. Gopel, Technisches Messen 52(2) (1985) 47.
- [ 5 ] G. Heiland and D. Kohl, 1985 Digest of Technical Papers Int. Conf. Solid State Sensors and Actuators (Philadelphia, PA, USA, 1985) pp. 260-263.
- [ 6 ] W.P. Kang and C.K. Kim, Sensors and Actuators B, 22(1) (1994) 47.
- [ 7 ] W.P. Kang and C.K. Kim, J. of Applied Physics 75(8) (1994) 4237.
- [ 8 ] W.P. Kang and C.K. Kim, J. of Electrochemical Society 140(8) (1993).
- [ 9 ] P.A. Sermon and G.C. Bond, J. Chem. Soc. Faraday I. 72 (1976) 745.
- [ 10 ] P.A. Sermon and G.C. Bond, J. Chem. Soc. Faraday I. 76 (1976) 8.
- [ 11 ] G.C. Bond and J.B.P. Tripathi, J. Less-Comm. Metal. 36 (1974) 31.
- [ 12 ] J.J. Fripiat and J.P. Marq, J. Catal. 73 (1982) 309.