

## 촉매/SnO<sub>2</sub> 가스 센서의 반응 구조에 관한 연구

이재홍, 김창교, 김진걸\*, 조남인\*\*, 김덕준\*\*\*

순천향대학교 전기전자공학부, 아산, 336-745

\*순천향대학교 화학공학부, 아산, 336-745

\*\*선문대학교 전자공학과, 아산, 336-840

\*\*\*서울대학교 무기재료공학과, 서울, 151-742

## A study on the gas reaction mechanism in catalyst/SnO<sub>2</sub> gas sensor

J.H. Lee, C.K. Kim, J.G. Kim\*, N.I. Cho\*\*and D.J. Kim\*\*\*

*Department of Electrical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea*

*\*\*Department of Electronic Engineering, Sun Moon University, Asan 336-840, Korea*

*\*\*\*Department of Inorganic Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

요 약 합침법을 이용하여 Pt/SnO<sub>2</sub> pellet형 가스 센서를 제조하였다. 제조한 미세 분말에 대하여 전자회절 분석, 투과전자현미경, 주사선전자현미경 등의 분석으로 결정 구조 및 방향성, 결정 크기, 촉매와 담체와의 미세구조 등이 분석되었다. 투과전자현미경 사진으로부터 400℃에서 하소했을 때 PtCl<sub>x</sub>에서 Cl의 양이 줄어들고 Pt가 담체인 SnO<sub>2</sub>속으로 이동되고 있는 것을 보여주었다. 이것이 가스 감지도를 향상시키는 것으로 나타났다. Pt/SnO<sub>2</sub>시편이 있는 반응기에 N<sub>2</sub>가스 중에 0.5 % H<sub>2</sub> 가스를 30 sccm으로 계속 흘려주었을 때 SnO<sub>2</sub>의 전기 저항은 포화가 이루어 졌으나 SnO<sub>2</sub>상에 수소 가스의 흡착은 계속되었다. 이는 표면 상태(surface state)가 포화 된다는 것을 의미한다. 14 ppm H<sub>2</sub>가스에 대하여 300℃에서 81 %의 가스 감지도를 보여주었다.

**Abstract** A dry impregnation method was used for preparing pellet type Pt/SnO<sub>2</sub> gas sensor. The crystal structure, direction of the crystal, crystal size and microstructure between the catalyst and the support (SnO<sub>2</sub>) were characterized with electron diffraction analysis, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy. The characterization indi-

cates that when Pt/SnO<sub>2</sub> sample is calcined at 400°C, the Cl content associated with the Pt phase diminishes and the part of Pt is moved into SnO<sub>2</sub> support. This results in the enhancement of gas sensitivity. After the reactor with a Pt/SnO<sub>2</sub> sample was run with a flow rate of 30 sccm (a mixture of 0.5 %H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) for a while, the resistance of SnO<sub>2</sub> was saturated, but the SnO<sub>2</sub> kept absorbing H<sub>2</sub> gas. This indicates that the surface state was saturated. For the 14 ppm H<sub>2</sub> gas, the sensitivity of Pt/SnO<sub>2</sub> devices was about 81 % at an operating temperature of 300°C.

## 1. 서 론

기계 장치에 인간의 감각 기능 부여와 그 감각 기능을 확대할 수 있는 센서는 산업용, 가정용 등 그 응용 범위가 날로 확대되어 가고 있다. 이러한 센서의 기술은 소형화, 다기능화, 지능화, 시스템화로 발전되어 가고 있으며, 현대의 재료 기술, 제조 기술, 집적 기술, 인공 지능 등의 기술이 전통적 센서 기술에 접목되면서 충격적 기술 혁신을 이루어 가고 있다.

특히, 가속적인 산업화의 진행으로 인하여 발생된 공해 및 유독 가스 등으로부터 자연과 인간을 보호하기 위하여 가스 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 가스 센서로서 응용되기 시작한 SnO<sub>2</sub>나 ZnO와 같은 산화물 반도체에 대해서는 그동안 많은 연구가 이루어졌다[1-3]. 1962년 Seiyama와 Taguchi는 산화물 반도체가 가스와 반응하여 전기전도도가 변화한다는 것을 보고하였다[4,5]. 또한 1967년 Loh와 Shaver는 가스 감지도가 Pt, Pd, Ir, Rh같은 귀금속의 첨가에 의하여 변화한다는 것을 보고하였다[6, 7]. 귀금속의 촉매효과는 가스 센서에 있어서 가스 감지도를 증가시키거나 가스 선택성(selectivity)을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 여러 종류의 산화물 반도체의 첨가제에 대한 연구가 활발하게 진행되

고 있다[1,8-11]. 그러나, 지금까지 Pt 같은 촉매와 SnO<sub>2</sub> 같은 담체와의 미세 구조의 변화와 담체의 가스 흡수량에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

가스 센서는 주로 가스의 흡착과 탈착을 이용한 반도체식 가스 센서와 가스의 반응성을 이용한 접촉 연소식 가스 센서가 사용되는데, 반도체식 가스 센서는 그 형태에 따라서 pellet형, 후막형(thick film type), 박막형(thin film type)으로 구분할 수 있다[1]. 본 연구에서는 비교적 제조하기가 쉽고 촉매와 담체와의 관계를 규명하기가 쉬운 pellet형의 Pt/SnO<sub>2</sub> 가스센서를 제조하여 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용한 표면구조 관찰, 전자 회절 방법(Electron Diffraction Method)에 의하여 결정 구조를 파악하고, TEM(Tunneling Electron Microscopy)을 이용하여 Pt의 표면 구조 변화가 가스 감지도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 센서의 수소 가스 흡수량과 이에 따르는 전기저항의 변화를 조사하였고, 공기중에서 수소 가스의 감지도를 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편의 제작

본 연구에서는 함침법(dry impregnation)을 이용하여 시편을 제작하였다.  $\text{SnO}_2$  (Aldrich Co.) 담체에  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Co.)를 Pt가 1 wt%가 담지 되도록 dry impregnation 시킨 후  $100^\circ\text{C}$ 에서 10시간 이상 하소시킨다. 이것을 도가니에서 다시 분쇄한 후 지르코니아볼 밑에서 증류수를 분산매로 하여 12시간 동안 50 rpm으로 혼합·분쇄된 시료를  $100^\circ\text{C}$ 로 유지된 오븐 속에서 12시간 동안 완전 건조하였다. 건조가 완료된 시료를 유발로 재 분쇄한 후 직경 9 mm의 mould로  $1100 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 pellet형으로 형성한 다음  $400^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 하소함으로써 완전 연소 시켰다. 수성이 끝난 시편에 실크 스크린프린팅 방법을 이용하여 전극간의 거리가 1 mm로 되도록 Pd/Ag paste (대주정밀)를 전극으로 도포하였다. Fig. 1에 시편의 전체 제조 공정을 나타내었다. Fig. 2에 제작된 센서의 구조를 보여주고 있다.

## 2.2. 가스 감지 측정

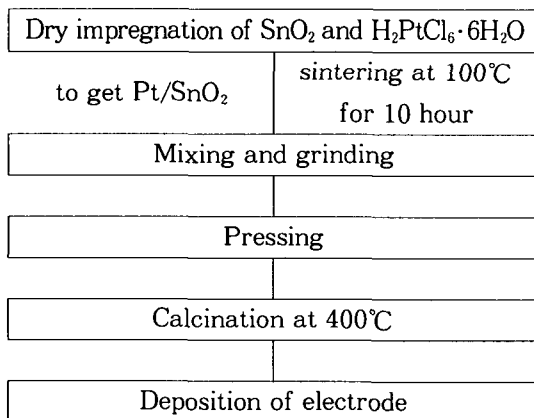


Fig. 1. Fabrication process flow of Pt/ $\text{SnO}_2$  gas sensor.

Pt/ $\text{SnO}_2$  시편의 가스 흡착 실험을 위한 실험 장치도를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 실험은  $300^\circ\text{C}$ 에서 시행하였으며 0.5%  $\text{H}_2/99.5\%$   $\text{N}_2$ , 30 sccm의 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.  $\text{N}_2$ 가스 중에 0.5%  $\text{H}_2$ 가스가 30 cc/min로 흐르도록 MFC (mass flow controller)를 정밀하게 조절하였으며, 반응기에서 가스와 시편과의 반응 후에 생기는 반응물 및 생성물을 Agetic Durapak Column을 장착한 영인 Gas Chromatography 680D와 영인 D520B적분기를 이용하여 측정하였다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 시편에 들어가는 수소가스 량과 나오는 수소가스 량의 차이를 측정하여 시편에서 흡착한 수소가스 량을 계산하였다. 또한, 동시에 시편의 저항 변화를 측정하여 data acquisition 방법에 의하여 컴퓨터에 저장되도록 하였다. 이상과 같은 실험 방법은 가스의 흡착량과 저항 변화의 관계를 정량화 하는데 이용될 수 있다.

공기중에서의 가스감지도를 측정하기 위하

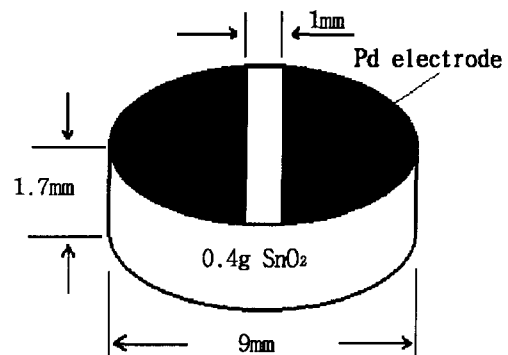


Fig. 2. Schematic view of the pellet type Pt/ $\text{SnO}_2$  gas sensor.

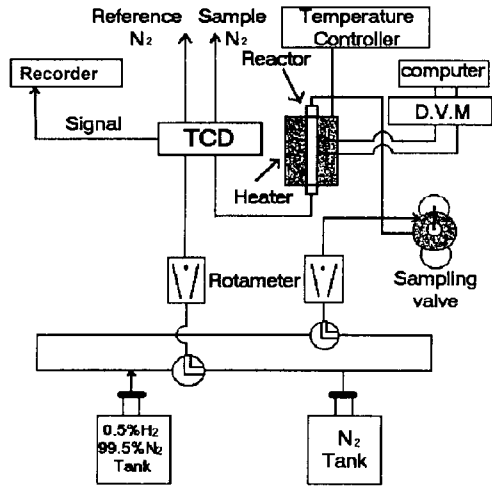


Fig. 3. Schematic diagram for the equipments of gas absorption test.

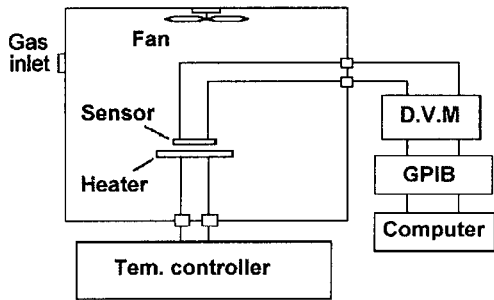


Fig. 4. Schematic diagram for the gas sensitivity test in air ambient.

여 내부용적 5400 cc인 test box를 이용하였다. 공기가 들어 있는 box내에 시편을 설치하고 밀폐한 후, 주사기로 test gas를 주입하였으며, 주입된 가스가 균일하게 분포 될 수 있게 하기 위하여 test box내에 fan을 설치하였다. 이러한 실험장치가 Fig. 4에 나타나 있다. 이때 시편의 저항의 변화를 data acquisition을 이용하여 컴퓨터에 저장하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Pt/SnO<sub>2</sub> 물성 특성

SnO<sub>2</sub>의 결정체의 구조 및 방향성을 관찰하기 위하여 전자 회절 분석을 하였다. Fig. 5는 Pt/SnO<sub>2</sub>의 전자 회절 패턴 사진으로 JEOL 100cx를 이용하여 측정하였다. 이 사진으로부터 JCPDS File 21-1252를 이용하여 SnO<sub>2</sub>가 tetragonal 구조를 갖고 있고, (110), (101), (211)방향을 갖고 있는 것으로 측정되었다.

Fig. 6은 촉매 표면의 변화를 관찰하기 위한 TEM실험 사진이며, JEOL 100cx를 이용하여 300,000의 배율로 촬영한 후 4.84배로 확대 인화하였다. Fig. 6(A)는 소성전의 Pt/SnO<sub>2</sub>를 나타내고 Fig. 6(B)는 400℃에서 소성된 백금 결정을 나타낸다. 그림에서처럼 소성전의 표면은 PtCl<sub>x</sub>로 추론되는 집합체의 군집 현상을 관측할 수 있으며 소성 후에는 PtCl<sub>x</sub>중의 Cl<sub>x</sub>가 줄어들고, Pt가 SnO<sub>2</sub>속으로 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/MoO<sub>3</sub>실험 결과 및 Gopel의 결과와 비교해서 설명할 수 있을 것이다[3,8,12].

Fig. 7은 공기중에서 400℃ 소성후의 Pt/SnO<sub>2</sub>의 SEM 사진으로 25,000배율로 기록한 후 2배로 확대 인화하였다. 그림으로부터 소결된 시편 내에 기공이 존재하는 것을 볼 수 있고, 측정된 결정 입도는 1~2 μm정도이다.

#### 3.2. 수소 가스 감지 특성



Fig. 5. Electron diffraction pattern of a Pt/SnO<sub>2</sub>.

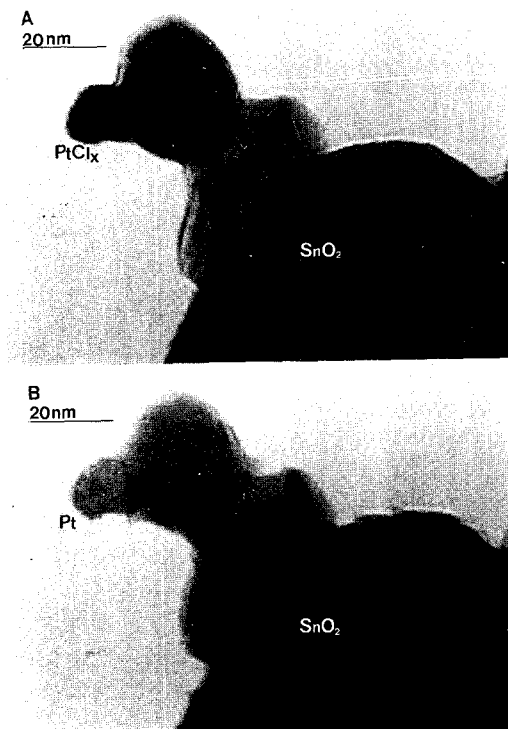


Fig. 6. TEM micrographs of a Pt/SnO<sub>2</sub>.  
(A) before calcination and  
(B) after calcination at 400°C in air.

Fig. 8은 N<sub>2</sub>분위기에서 5000 ppm의 H<sub>2</sub>를 흘려주었을 경우에 저항의 변화를 보여주고 있다. SnO<sub>2</sub>가 O<sub>2</sub>분위기에 존재하게 되면 O<sub>2</sub>가 SnO<sub>2</sub>표면에서 SnO<sub>2</sub>의 전도대역에 있는 전자를 취해서 이온으로 흡착하므로써 SnO<sub>2</sub>의 저항이 외부의 가스에 노출되지 않은 상태보다 증가한 상태에 있게된다. 이때 H<sub>2</sub>와 같은 환원성 가스가 SnO<sub>2</sub> 주위에 존재하게 되면 환원성 가스는 SnO<sub>2</sub>의 표면에 있는 산소 이온과 반응을 해서 SnO<sub>2</sub>외부로 떨어져 나오게 된다. 이때 산소 이온 중에 있는 전자는 SnO<sub>2</sub>의 전도대역으로 되돌아가게 되어서 SnO<sub>2</sub>의 전기전도도는 증가하게 되고 역으로 전기저항은 감소하게 된다[1]. Fig. 8에서 보는 대로 수소가 주입될 경우에 SnO<sub>2</sub>의 저항이 급격하게 감소하고 일정한 값에서 포화되고 있는 것을 보여주고 있다. Fig. 9는 질소 분위기에서 시편에 0.5 %의 H<sub>2</sub>를 흘려주었을 때의 시간에 따른 수소 흡착량의 변화를 보여주고 있는데 처음에는 많은 양이 빠른 시간에 흡착한 후 30분 후부터는 일정한 양의 수소가 계속 흡착 및 흡수가 이루어지는 것을 보여주고 있다. 이처럼 일정한 양이 계속 흡착되고 있는 것은 흡착된 수소가 SnO<sub>2</sub>의 표면으로부터 안쪽으로 이동되고 있는 것을

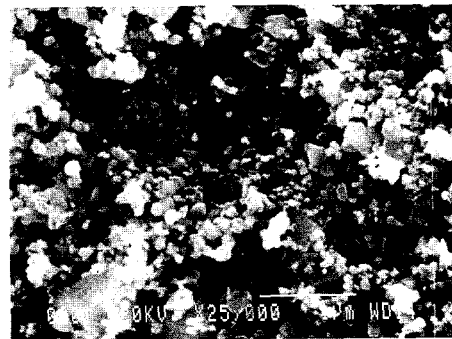


Fig. 7. SEM micrograph of a Pt/SnO<sub>2</sub> after calcination at 400°C in O<sub>2</sub>.

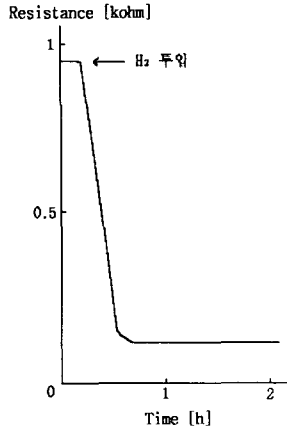


Fig. 8. Resistance change of a Pt/SnO<sub>2</sub> during a constant flow of 30 sccm of 0.5 %H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> at 300 °C.

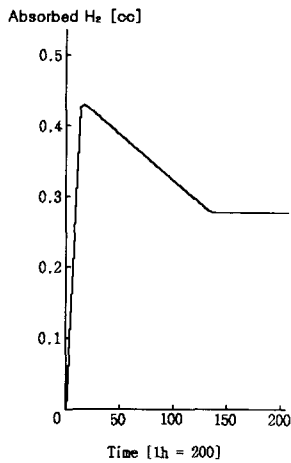


Fig. 9. Change of hydrogen absorption quantity of a Pt/SnO<sub>2</sub> during a constant flow of 30 sccm of 0.5 %H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> at 300°C.

나타내고 있다. 이는 Pt/MoO<sub>3</sub> 실험에서 시편의 두께가 두꺼울 경우에는 수소 가스의 흡수가 계속 이루어지는 데서 알 수 있다. 그러나 Fig. 8에서 SnO<sub>2</sub>의 전기 저항은 일정한 값에서 포화되는 것을 보여주고 있다. 이는 표면 상태 (surface state)가 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>일 때 포화되어서 표면 장벽(surface potential)을

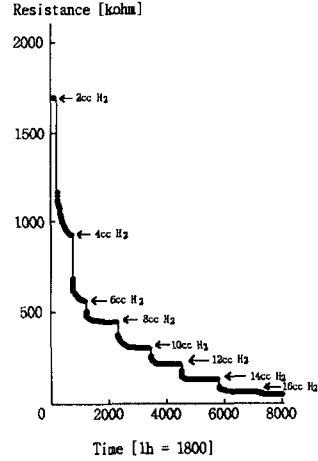


Fig. 10. Resistance variations of a Pt/SnO<sub>2</sub> exposed to H<sub>2</sub> in air ambient at 300°C.

완전하게 조절한다는 Weisz이론[13]과 일치하는 것으로 파악된다.

Fig. 10은 400°C에서 소성한 Pt/SnO<sub>2</sub> 시편을 300°C의 온도 분위기에서 수소를 2 cc 씩 주입할 경우, 시간 변화에 따른 전기 저항의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 시간에 따라 저항의 변화가 지수 함수적으로 변하는 것을 보여주고 있다. 이는 가스 반응 시간이 매우 빠르다는 것을 보여주고 있다. Fig. 11은 2 cc의 수소 가스를 주입후 충분한 반응 시간을 갖은 다음에 포화되면 다시 test box의 뚜껑을 열어서 공기를 주입한 후에 4 cc를 주입하는 방식으로 반복적으로 주입 가스를 증가시켜가는 실험을 한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 수소 가스 주입 시에는 시편의 저항이 매우 급격하게 감소함을 보여주고 있으며 test box의 뚜껑을 열어서 공기를 주입시킬 경우에 시편의 저항이 서서히 원래의 값으로 복귀되는 것을 보여주고 있고, 이때 14 cc 주입 후에는 저항의 변화가 없이 포화됨을 볼 수 있다. Fig. 12는 400°C에서 열처리한 시편

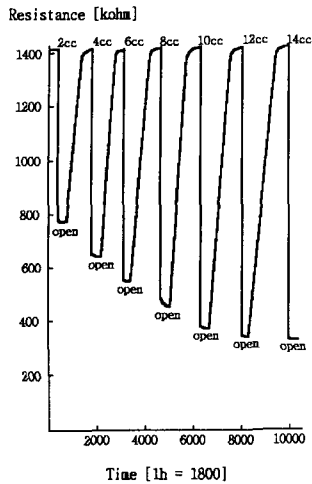


Fig. 11. Resistance variations of a Pt/SnO<sub>2</sub> exposed alternately to air and to H<sub>2</sub> in air ambient at 300°C.

을 300°C에서 측정된 가스 감지도를 나타낸다. 그림에서 표시한 가스 감지도, S는 다음의 식에 의한 것이다.

$$S = \frac{R_i - R_g}{R_i} \times 100 = \frac{\Delta R}{R} \times 100 (\%) \quad (1)$$

여기서 R<sub>i</sub>는 공기중에서 초기저항의 값이며, R<sub>g</sub>는 피검 가스 분위기에서의 저항 값을 각각 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 2 ppm의 수소분위기에서 50% 이상의 가스 감지도를 보여주고 14 ppm의 수소가스 분위기에서 가스 감지도가 거의 포화되고 있음을 알 수 있으며 이때의 가스 감지도는 81% 이상의 감도특성을 가지고 있음을 보여준다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>를 기본 물질로 하고 Pt를 촉매로 1 wt% 첨가한 파우더를 이용하여 pressed pellet형의 가스센서를 제작하여,

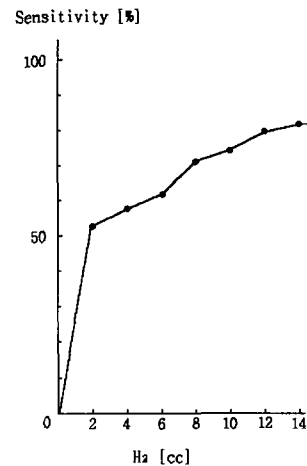


Fig. 12. Hydrogen gas sensitivity of Pt/SnO<sub>2</sub> calcined at 400°C at 300°C.

구조적인 특성과 가스와 시편과의 반응을 조사하였다.

400°C에서 하소된 Pt/SnO<sub>2</sub> 시편의 전자회절 분석 실험 결과 tetragonal 구조를 갖고 (110), (101), (211) 방향을 갖는 SnO<sub>2</sub> 결정층을 얻을 수 있었다. TEM 조사와 질소분위기에서의 가스흡착 실험결과 Pt/SnO<sub>2</sub> 가스센서의 시편을 400°C에서 소성하였을 경우에 PtCl<sub>x</sub>가 Pt로 전환함으로써 Pt의 순도가 향상되었음을 알 수 있었다. 이 결과와 우리가 전에 발표하였던 실험 결과를 참고로 할 때 Pt 결정 위에 매우 얇은 SnO<sub>2</sub>의 overlayer가 형성되는데, 이것이 spillover 효과를 증가시킴으로써 빠른 흡착속도를 얻게 한 것으로 보인다. 또한 SnO<sub>2</sub>가 충분한 양의 수소가스 분위기에 있을 때 SnO<sub>2</sub>는 수소 가스는 일정하게 계속 흡수하지만 전기 저항은 포화되는 것을 보여 주었다. 이는 표면 상태가 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> 정도일 경우에 포화된다는 Weisz이론과 일치한다. 수소 가스 감지시 300°C에서 93% 이상의 매우 우수한 감지도

를 갖는 센서의 개발이 가능함을 보였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의  
공모과제 연구비(과제번호:02.E.0730)에 의  
하여 연구되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

[ 1 ] M.J. Madou and S.R. Morrison,  
Chemical Sensing with Solid State  
Device, (Academic Press, Boston,  
1989).  
[ 2 ] 유광수, 센서학회지 5(2) (1996) 39.  
[ 3 ] 김창교, 김진걸, 유광수, 최용일, 한득영,  
한국결정성장학회지 6 (1996) 213.  
[ 4 ] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and  
M. Nagatani, Anal. Chem. 34 (1962)  
1502.  
[ 5 ] N. Taguchi, Japan Patent 45-38200

(1962).  
[ 6 ] J.C. Loh, Japan Patent 43-28560  
(1967).  
[ 7 ] P.J. Shaver, Appl. Phys. Lett. 11  
(1967) 255.  
[ 8 ] J.G. Kim, J.Z. Shyu and J.R.  
Regalbuto, Journal of Catalysis 139  
(1993) 153.  
[ 9 ] W.P. Kang and C.K. Kim, J. of Appl.  
Phys. 75(8) (1994) 4237.  
[10] K. Steiner, U. Hoefler, G. Kuhner, W.  
Schweizer, G. Sulz, Proc. of the Fifth  
Int. Meet. on Chemical Sensor (1994)  
662.  
[11] A. Vancu, A. Tomescu, E. Pentia, R.  
Ionescu, Proc. of the Fifth Int. Meet.  
on Chemical Sensor (1994) 824.  
[12] K.D. Schierbaum, U. Weimar and W.  
Gopel, Sensors and Actuators B, 7  
(1992) 709.  
[13] P.B. Weisz, J. Chem. Phys. 21 (1953)  
1951.