

산화성 가스에 대한 SnO₂ 모물질 가스센서의 감지특성

정해원[†] · 박희숙 · 김종명 · 윤기현*

국방과학연구소

*연세대학교 세라믹공학과

(2003년 9월 17일 접수; 2003년 10월 15일 승인)

Responses of SnO₂-based Sensors for Oxidizing Gases

Hae-Won Cheong,[†] Heesook Park Kim, Jong-Myong Kim, and Ki-Hyun Yoon*

Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35-5, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received September 17, 2003; Accepted October 15, 2003)

초 록

n-type 반도체인 SnO₂ 가스센서에서 첨가제가 산화성 가스에 대한 감지특성에 미치는 영향을 살펴보았다. SnO₂ 센서는 환원성 가스에 노출될 경우 전자 주개로 작용하여 저항이 감소하지만, 반대로 산화성 가스에 노출될 경우 전자 받게로 작용하여 저항이 증가하는 특성을 보인다. 산화성 가스와 SnO₂ 분말 사이의 반응생성물을 가스 크로마토그래피 분석을 통하여 환원성 가스인 알코올의 반응 생성물과 비교하였다. PdCl₂ 혹은 Al₂O₃가 첨가된 센서는 산화성의 CH₃CN와 CH₃NO₂에 대해 동작온도에 따라 독특한 이중반응특성을 보였다. 이들 센서들의 조합과 패턴인식 기법을 이용하면 전자수용기를 가진 가스들에 대한 선택성을 높일 수 있을 것이다.

ABSTRACT

The effects of additives in n-type semiconducting SnO₂-based gas sensors on oxidizing gases were investigated. The resistivity of SnO₂ sensors decreased when exposed to reducing gases, which act as electronic donors. However, the resistivities of the SnO₂ sensors increased when exposed to oxidizing gases, which act as electronic accepters. The products formed from the reaction of oxidizing gases over SnO₂-based powders were analyzed by gas chromatography as compared with those formed from the reaction of reducing gases of alcohols. The SnO₂ sensors doped with PdCl₂ or Al₂O₃ showed unique dual response patterns toward oxidizing gases of CH₃CN and CH₃NO₂ depending on the operating temperature. The combination of these two sensors along with proper pattern recognition technique could enhance the selectivity for the gases with electron-accepting groups.

Key words : Tin oxide, Gas sensor, Oxidizing gas, Gas chromatography

1. 서 론

n-type 반도체인 SnO₂를 모물질로 하는 가스센서는 낮은 농도의 환원성 가스를 탐지하는 데에 주로 사용되고 있다.¹⁾ SnO₂ 가스센서는 가연성 가스 또는 유독 가스에 노출되면 이들 가스가 흡착 또는 반응함에 따라 SnO₂ 표면 전자농도의 변화에 의해 감지신호를 발생하는 것으로 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 환원성 가스의 경우, 센서 표면에 흡착된 산소(C₂⁻, O⁻, O²⁻)와 반응하여 산화생성물이 생기고, 이때 흡착 산소에 의해 센서 표면에 속박되었던 전자가 SnO₂의 전도대에 남게되면서 전기전도도가 증가하게 된다는

주장이 일반적으로 받아들여지고 있다.¹⁾ 또한 환원성 가스는 그 자체로써 전자 주개(donor)로 작용하여 SnO₂의 전기전도도를 증가시킬 수 있다.²⁾ 반면에 산화성 가스는 화학 흡착이 되는 경우, 전자 받게(acceptor)로 작용하여 센서 표면의 전자를 포획하여 전기전도도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 이와 같은 서로 상이한 반응특성을 이용하면, 반도체 가스센서 응용에 가장 큰 장애요인의 하나인 선택도를 향상시킬 수 있을 것이다.

유독 물질인 CH₃CN을 감지할 수 있는 가스센서의 개발을 위해서 CH₃CN과 SnO₂ 표면 사이의 반응 메커니즘에 대한 이해가 요구된다. 이를 위해 본 실험에서는 가스 크로마토그래피(GC)를 이용하여 SnO₂ 표면에서의 CH₃CN의 반응생성물을 분석하고, 그 결과로부터 반응 메커니즘을 단계적으로 제시하였다. 또한 같은 방법으로 CH₃NO₂, CH₃OH, C₂H₅OH의 반응생성물에 관한 분석도 병행하였다.

[†]Corresponding author : Hae-Won Cheong

E mail : imchw@add.re.kr

Tel : +82-42-821-3688 Fax : +82-42-821-2393

일반적으로 촉매 및 첨가제를 통하여 SnO₂ 센서의 감도와 선택도를 개선할 수 있다고 알려져 있다.^{4,7)} CH₃CN에 대하여 Pd 촉매는 저온 감도를 크게 향상시키고,^{8,9)} Al₂O₃의 첨가는 전체적인 감도의 향상을 가져온다고 알려져 있다.⁹⁾ 본 실험에서는 전자수용기를 가진 CH₃CN 및 CH₃NO₂를 선택적으로 감지할 수 있는 센서를 개발하기 위해 PdCl₂ 또는 Al₂O₃가 각각 첨가된 SnO₂ 센서의 감응특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

SnO₂ 모물질과 PdCl₂(0.25 wt%, 1.0 wt%) 혹은 Al₂O₃(2.0 wt%) 첨가제 분말을 알루미늄 유발에서 30분 혼합한 후, 850°C에서 5시간 열처리(하소)하였다. 이어서 12시간 ball milling한 후에 직경 12 mm, 두께 1 mm의 디스크형으로 성형하였으며, 이때 최고 성형압력은 1 ton/cm²이었다. 성형된 디스크는 공기 중에서 800°C, 2시간 소결하였다. 이때의 승온속도 및 냉각속도는 각각 10°C/min과 5°C/min이었다. 소결된 시편은 중앙 5 mm를 제외한 나머지 부분에 Au 전극을 증착한 후, 접촉저항을 줄이기 위하여 Ag paste를 Au 전극 표면 위에 도포하였다.

가스 크로마토그래피(GC) 분석을 위해 HP 5890 chromatograph에 열전도도 검출기(이하 TCD로 칭함)와 Porapak Q column(1/8 in×6 ft)을 부착하여 사용하였고, 스테인리스강으로 만든 펄스 소형 반응기(pulse microreactor, 1/4 in×10 in)를 GC의 주입부와 연결하였다. 위에서 준비된 하소 및 분쇄공정을 거친 센서 분말(100 mg)을 반응기 중앙에 충전시켰다. 주입한 시료는 CH₃CN, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃NO₂이었으며, 주입부 온도는 100°C로 유지하였고, column과 TCD 온도는 각각 100°C와 200°C로 유지하였

다. 헬륨(He) 운반기체의 유속은 약 2.0 ml/min으로 설정하였으며, 공기의 유지시간(Retention Time, RT)이 0.9분이 되도록 하였다.

가스센서의 감응특성은 팬과 히터가 내장된 60 l 용적의 polycarbonate 반응상자 내에서 측정하였다.⁹⁾ 이때 일정 농도의 CH₃CN과 CH₃NO₂를 주사기를 이용하여 반응상자 내부로 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응생성물 분석

센서분말과 기체와의 반응생성물을 분석하기 위하여, 예상되는 생성물을 GC에 주입하여 머무른 시간(RT)을 확인하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

CH₃CN, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃NO₂가 150°C와 300°C의 빈 반응기(blank reactor)를 통과하면서 측정된 열분해특성을 Tables 2와 3에 정리하였다. 이때 주입량은 0.1 μl이었다. 이들 표에는 주입 물질에 따른 각 성분의 머무른

Table 1. Retention Time (RT) of Possible Products

Component	RT (min)
Air	0.9
CO	0.9
Methane (CH ₄)	1.1
CO ₂	1.2
Ethylene (C ₂ H ₄)	1.6
H ₂ O	2.5
Formic acid (HCOOH)	2.8
Acetaldehyde (CH ₃ CHO)	7.0

Table 2. Components Separated from the Blank Reactor at 150°C

Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	-	-	2.4 (4.2)	-	4.6 (95.8)
C ₂ H ₅ OH	-	-	2.4 (4.4)	-	12.7 (95.6)
CH ₃ CN	-	-	2.5 (<1)	-	15.6 (100)
CH ₃ NO ₂	-	-	2.5 (1.8)	-	28.3 (98.2)

Table 3. Components Separated from the Blank Reactor at 300°C

Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	-	-	2.4 (5.7)	-	4.7 (94.3)
C ₂ H ₅ OH	-	-	2.4 (6.0)	-	12.9 (94.0)
CH ₃ CN	-	-	2.5 (1.0)	-	15.7 (99.0)
CH ₃ NO ₂	0.9 (2.0)	1.2 (0.5)	2.4 (5.6)	1.4 (1.5) 3.6(<1)	28.0 (91.4)

시간을 기록하고, 꺾호 안에 면적 백분율을 표시하였으며, 적분기에 의해 기록되지 않는 피크의 면적 백분율은 '<1'로 표시하였다.

Tables 2와 3으로부터 CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CN는 빈 반응기에 주입하였을 때, 300°C 이하에서는 거의 열분해하지 않음을 알 수 있다. 그러나 CH₃NO₂는 300°C에서 열분해되어 CO, CO₂, H₂O 등을 생성하기 시작하였다.

이들 시료들의 열분해가 SnO₂ 센서 표면에서 활성화되는지를 확인하기 위하여, 반응기의 중앙에 1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ 분말(100 mg)을 채우고, 위에서 설명한 빈 반

응기와 동일한 조건으로 분석을 진행하였다. 반응기 온도를 110°C에서 440°C까지 변화시키며 CH₃CN(0.4 μl)의 반응 생성물을 관찰한 결과는 Table 4와 같다. 반응온도가 올라감에 따라 CO, CO₂, H₂O 등의 열분해 생성물이 증가하였으나, NO₂는 관찰되지 않았다.

1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ 분말이 CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃NO₂의 열분해에 미치는 영향을 측정하였으며, 150°C, 225°C, 300°C에서의 결과를 Tables 5-7에 정리하였다. 이때 주입된 시료의 양은 0.4 μl이었다.

CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃NO₂는 반응기 온도를 높일수록

Table 4. Components Separated from the Reactor Containing 1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ Powder when CH₃CN was Injected at Various Reactor Temperature

Reactor Temp. (°C)	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of intact sample (Area %)
110	0.9 (<1)	-	2.5 (<1)	16.1 (100)
200	0.9 (<1)	-	2.5 (<1)	17.5 (100)
300	0.9 (0.1)	1.2 (<1)	2.5 (<1)	16.1 (99.9)
350	0.9 (<1)	1.2 (5.1)	2.5 (4.4)	16.7 (90.5)
400	0.9 (<1)	1.2 (9.6)	2.6 (4.5)	17.4 (85.9)
440	0.9 (0.8)	1.2 (16.4)	2.5 (3.1)	17.3 (79.7)

Table 5. Components Separated from the Reactor Containing 1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ Powder at Reactor Temperature of 150°C when CH₃OH, C₂H₅OH, or CH₃NO₂ was Injected

Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of CH ₄ (Area %)	RT of acetaldehyde (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	-	1.2 (0.5)	2.6 (14.6)	-	-	-	5.4 (84.9)
C ₂ H ₅ OH	-	1.2 (<1)	2.6 (28.2)	1.1 (<1)	7.4 (<1)	-	14.7 (71.8)
CH ₃ NO ₂	0.9 (<1)	1.2 (<1)	2.8 (2.5)	-	-	1.5 (<1)	32.3 (97.5)

Table 6. Components Separated from the Reactor Containing 1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ Powder at Reactor Temperature of 225°C when CH₃OH, C₂H₅OH, or CH₃NO₂ was Injected

Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of CH ₄ (Area %)	RT of acetaldehyde (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	0.9 (3.0)	1.2 (1.6)	2.5 (20.3)	-	-	-	5.3 (75.1)
C ₂ H ₅ OH	-	1.2 (<1)	2.6 (23.5)	1.1 (18.5)	7.4 (7.0)	3.7 (<1)	14.5 (51.0)
CH ₃ NO ₂	0.9 (1.3)	1.3 (3.3)	2.6 (9.4)	-	-	1.5 (<1) 4.0 (<1) 18.5 (<1)	31.0 (86.0)

Table 7. Components Separated from the Reactor Containing 1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ Powder at Reactor Temperature of 300°C when CH₃OH, C₂H₅OH, or CH₃NO₂ was Injected

Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of CH ₄ (Area %)	RT of Acetaldehyde (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	0.9 (12.2)	1.2 (10.9)	2.5 (26.2)	-	-	-	5.2 (50.7)
C ₂ H ₅ OH	0.9 (7.5)	1.2 (4.0)	2.5 (19.9)	1.0 (12.1)	7.1 (21.3)	3.7 (<1) 3.9 (4.4)	14.6 (35.3)
CH ₃ NO ₂	0.9 (3.9)	1.2 (37.1)	2.5 (30.7)	-	-	5.6 (<1) 18.5 (5.3)	33.5 (18.5)

Table 8. Components Separated from the Reactor Containing 2.0 wt% Al₂O₃-doped SnO₂ Powder at Reactor Temperature of 150°C when CH₃OH, C₂H₅OH, or CH₃NO₂ was Injected

Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of CH ₄ (Area %)	RT of Acetaldehyde (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	–	–	2.4 (29.0)	–	–	–	5.1 (71.0)
C ₂ H ₅ OH	0.9 (<1)	–	2.5 (20.2)	–	–	–	13.7 (79.8)
CH ₃ NO ₂	0.9 (<1)	1.2 (<1)	2.6 (4.2)	–	–	–	29.5 (95.8)

Table 9. Components Separated from the Reactor Containing 2.0 wt% Al₂O₃-doped SnO₂ Powder at Reactor Temperature of 300°C when CH₃OH, C₂H₅OH, or CH₃NO₂ was Injected

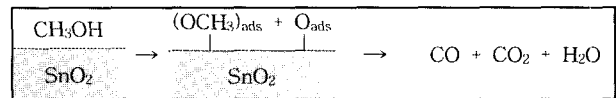
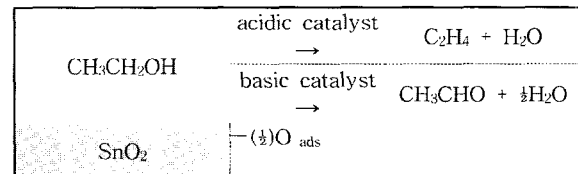
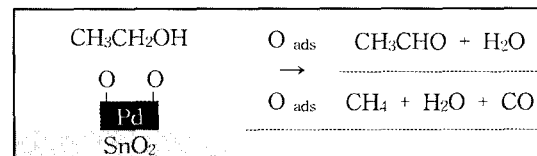
Injected sample	RT of CO (Area %)	RT of CO ₂ (Area %)	RT of H ₂ O (Area %)	RT of CH ₄ (Area %)	RT of Acetaldehyde (Area %)	RT of unidentified components (Area %)	RT of intact sample (Area %)
CH ₃ OH	0.9 (<1)	1.3 (35.0)	2.5 (35.4)	–	–	–	5.3 (29.6)
C ₂ H ₅ OH	0.9 (<1)	1.3 (<1)	2.5 (61.1)	1.6 (0.6)	7.2 (16.9)	11.3 (<1) 3.9 (3.1)	14.9 (21.5)
CH ₃ NO ₂	0.9 (7.1)	1.3 (52.4)	2.4 (28.5)	–	–	5.5 (<1) 17.9 (8.9)	32.0 (<1)

분해 생성물이 더 많아졌으며, 동일한 조건의 CH₃CN에 비해서 분해 정도가 상대적으로 컸다. CH₃OH와 CH₃NO₂의 분해 생성물은 CO, CO₂, H₂O인 반면에, C₂H₅OH의 경우는 상당량의 메탄(CH₄)과 acetaldehyde(CH₃CHO)가 추가로 생성되는 것이 관찰되었다.

2.0 wt% Al₂O₃-doped SnO₂가 열분해에 미치는 영향을 조사하였다. 반응기에 2.0 wt% Al₂O₃-doped SnO₂ 분말 100 mg을 채우고 PdCl₂-doped SnO₂의 경우와 동일한 조건에서 실험한 결과를 Tables 8과 9에 정리하였다.

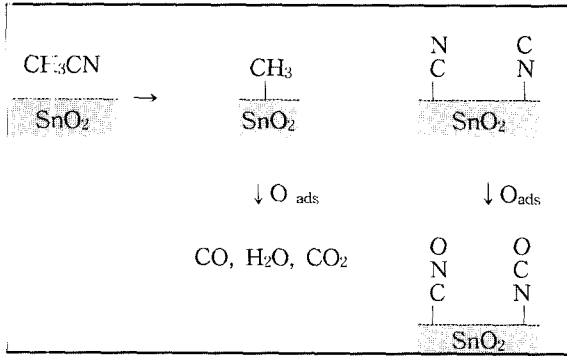
PdCl₂-doped SnO₂의 경우에서 언급한 것과 마찬가지로, 반응기의 온도가 150°C에서 300°C로 상승하면서 더 많은 분해반응물이 생성되었다. C₂H₅OH와 Al₂O₃-doped SnO₂ 분말을 반응시킨 경우, PdCl₂-doped SnO₂와는 다른 반응생성물을 보였다. 즉, PdCl₂-doped SnO₂의 경우에는 상당량의 메탄(CH₄)이 관찰되었지만, Al₂O₃-doped SnO₂의 경우에는 다량의 H₂O와 소량의 ethylene(C₂H₄)이 관찰되었다. 이는 표면 분해반응이 다른 단계를 거친다는 것을 의미한다.

메탄올(CH₃OH) 혹은 에탄올(C₂H₅OH)과 SnO₂ 분말 사이의 반응도 관찰하였다. 메탄올이나 에탄올은 SnO₂ 표면에서 OH기의 H가 제거된 methoxide(OCH₃)나 ethoxide(OC₂H₅) 형태로 흡착되는 것으로 알려져 있다.^{2,10} 본 실험에서도 메탄올은 OCH₃ 중간체를 거쳐서 SnO₂ 표면의 흡착 산소와 반응하는 것으로 판단된다(Scheme 1). 이는 CO, CO₂, H₂O 등의 반응생성물로부터 유추할 수 있다. 에탄올은 Scheme 2에서 보이듯 산성 촉매 system에서는 탈수(dehydration)의 개시단계(initiation step)를 거쳐 ethylene이 주요 반응 중간체로 제시되었고, 염기성(e.g. La₂O₃) 촉매가 첨가될 경우, 초기에 탈수소(dehydrogenation) 단계를 거쳐 acetaldehyde(CH₃CHO)가 주요 중간체로 나타났다고

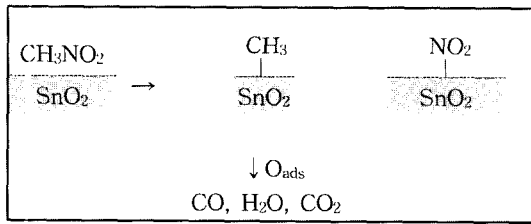
**Scheme 1.** Proposed decomposition steps of CH₃OH on SnO₂ surfaces.**Scheme 2.** Proposed decomposition steps of C₂H₅OH on SnO₂ surfaces.**Scheme 3.** Proposed decomposition steps of C₂H₅OH on Pd-doped SnO₂ surfaces.

보고되고 있다(Scheme 2).^{2,3} 본 실험에서 PdCl₂가 첨가된 경우에는 반응생성물로 C₂H₄는 관찰되지 않고, 대부분 CH₃CHO 단계를 거쳐 분해가 진행되는 것으로 나타났다. 또한 다른 첨가제의 경우와는 달리 분해생성물로 메탄의 존재도 확인되었는데, 이로부터 PdCl₂가 첨가된 SnO₂ 가스센서는 관찰된 연소생성물로부터 Scheme 3과 같은 단계를 거쳐 생성되는 것으로 판단된다.^{2,3} 한편, 반응성이 좋은 ketene(C₂H₂O, H₂C=C=O)은 본 실험에서 관찰되지 않았다.

CH₃CN에 있어서 C-C 결합에너지는 122 kcal/mol이고,



Scheme 4. Proposed decomposition steps of CH₃CN on SnO₂ surfaces.



Scheme 5. Proposed decomposition steps of CH₃NO₂ on SnO₂ surfaces.

C≡N 삼중결합 에너지는 200 kcal/mol이다.¹¹⁾ 따라서 C-C 결합이 C≡N 결합에 비해 더 쉽게 절단된다. CH₃CN이 SnO₂ 표면에서 200°C 이상의 동작온도에서는 C-C 결합이 절단되어, CH₃와 CN⁻로 흡착되는 것이 초기반응 단계일 것으로 판단된다(Scheme 4). 관찰된 CO, H₂O, CO₂ 생성물은 CH₃ fragment가 산화되어 형성된 것으로 판단된다. SnO₂의 저항 변화는 CH₃CN에서 CH₃ fragment의 산화반응에 의한 저항감소와 CN⁻ 음전하 흡착으로 인한 저항 증가로 설명할 수 있다. 고온에서는 흡착된 CN⁻의 산화도 가능하지만, Scheme 4에 제시된 cyanate(CNO) 혹은 isocyanate(NCO) 중간체에 대한 분광학적 증거는 없었다.

CH₃NO₂의 경우 CH₃CN과 비슷한 분해특성을 보였다. CH₃NO₂의 SnO₂ 표면에서의 반응은 C-N 결합(60.8 kcal/mol)이 절단되어 CH₃ fragment가 생성되고, CH₃ fragment의 산화반응으로 CO, H₂O, CO₂가 주로 생성된다(Scheme 5).

PdCl₂ 첨가량이 SnO₂ 표면 반응에서의 반응 생성물 분포에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂ 분말을 350°C로 가열하여 CH₃CN에 대한 반응을 살펴보았다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 앞서서 살펴본 1.0 wt% PdCl₂-doped SnO₂ 분말(Table 4)과 유사한 반응 생성물을 보였다. 따라서 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂ 센서도 Scheme 4에 나타난 분해단계를 거치는 것으로 판단된다.

3.2. 가스 감지 거동

본 논문에서는 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂와 2.0 wt%

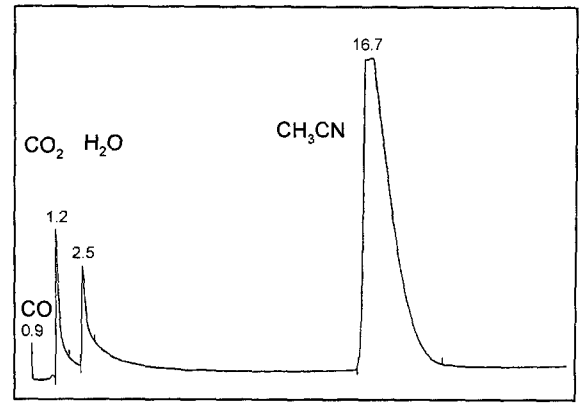


Fig. 1. Gas chromatogram of CH₃CN passing through a pulse microreactor containing 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂ at 350°C.

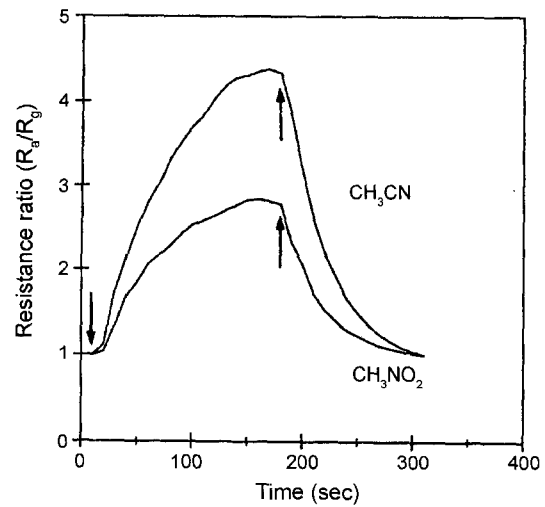


Fig. 2. Response curves of 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂ sensor to 100 ppm CH₃CN or CH₃NO₂ at 300°C (injection(↓) and purge(↑) of the vapors).

Al₂O₃-doped SnO₂ 센서의 CH₃CN 및 CH₃NO₂에 대한 감응특성을 중심으로 살펴보았다. Fig. 2는 동작온도 300°C에서의 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂의 100 ppm CH₃CN 혹은 CH₃NO₂에 대한 각각의 응답특성을 나타낸 것으로, 반응시간에 따른 저항비(R_{air}/R_{gas})로 표시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 저항이 감소하는 현상은 센서표면에서 연소되는 산화반응에 기인한 것으로 해석되며, 이는 반응시의 연소생성물인 CO₂, H₂O, CO 등으로부터 유추할 수 있다. 알콜류에 대해서도 SnO₂ 모물질 센서는 전 동작온도영역(200-400°C)에서 저항이 감소하는 특성을 보였다.¹²⁾

두 가스에 대한 온도-감도 특성 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 동작온도 범위를 200°C에서 400°C 부근까지 공기분위에서 관찰한 결과, 두 가스의 주입 후에 동작온도 전 영역에 걸쳐 저항이 감소하는 것을 알 수 있었다.

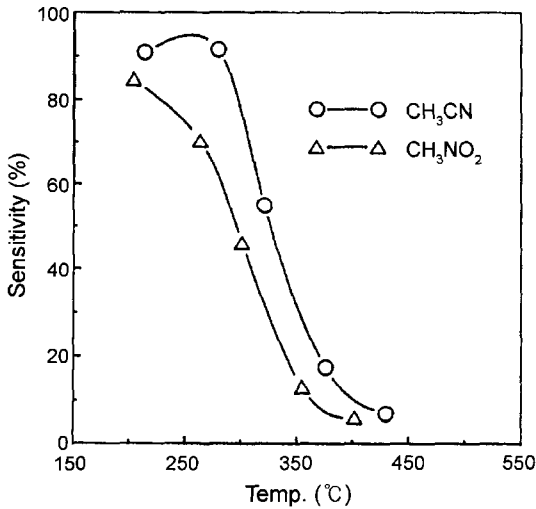


Fig. 3. Temperature vs. Sensitivity behaviors of 0.25 wt% PdCl₂-doped SnO₂ for 100 ppm CH₃CN or CH₃NO₂.

이는 첨가된 촉매 Pd가 산화반응에 소요되는 산소를 효과적으로 공급하는 역할을 담당한 것으로 해석된다.^{9,13)} 이때 센서의 감도는 공기 중 센서의 저항(R_{air})과 가스 노출시 센서 저항(R_{gas})과의 차이를 공기 중 센서 저항으로 나눈 값의 백분율 [$S = (R_{air} - R_{gas}) / R_{air} \times 100\%$]로 정의하였다. CH₃CN에 대해 최고 감도를 보이는 온도는 250°C 부근이었고, CH₃NO₂의 경우는 200°C 부근이었다. 이와 같이 CH₃NO₂의 경우, CH₃CN에 비해 최고 감도를 보이는 온도가 50°C 낮은 이유는 C-N 결합의 해리 에너지($D(CH_3NO_2) = 60.8 \text{ kcal/mol}$)가 C-C 결합의 해리 에너지($D(CH_3CN) = 122 \text{ kcal/mol}$) 보다 작은 것과 밀접한 관련이 있는 것으로 해석된다.¹¹⁾

SnO₂ 모물질에 Pd, Pt, 또는 Ag와 같은 귀금속 촉매를 첨가하면 H₂, CO, hydrocarbon 등에 대한 감도를 향상시킬 수 있다고 알려져 있다.^{1,13)} 본 실험에서 Pd가 첨가된 센서는 순수한 SnO₂ 센서에 비하여 감도향상과 빠른 응답시간 및 회복시간을 보였다.⁹⁾ 그러나 Pd가 대부분의 가연성 가스에 대해 촉매역할을 하므로 선택성이 부족했다.

Sberveglieri는 산화성 가스(즉, 전자수용성 가스)인 NO_x를 감지하는데 Al 첨가가 감도향상을 가져왔다고 보고하였다.¹⁴⁾ 본 논문에서도 Al₂O₃가 첨가된 SnO₂ 센서의 감지 거동을 살펴보았다. 2 wt% Al₂O₃-doped SnO₂의 센서를 100 ppm의 CH₃CN 혹은 CH₃NO₂ 대해 공기 분위기 중에서 동작온도를 200°C에서 400°C까지 50°C 간격으로 감응특성을 살펴보았다. PdCl₂-doped SnO₂와는 달리, 동작온도 250°C 혹은 300°C에서 반응초기에는 저항이 증가하다가 점차적으로 감소하는 현상을 보였다.¹⁴⁾ 그러나 350°C 이상의 동작온도에서는 저항 감소만이 관찰되었다 (Fig. 4). CH₃NO₂와 CH₃CN 사이의 응답특성은 다소 상이한 면을 보였다. 즉, CH₃NO₂는 200°C의 동작온도에서

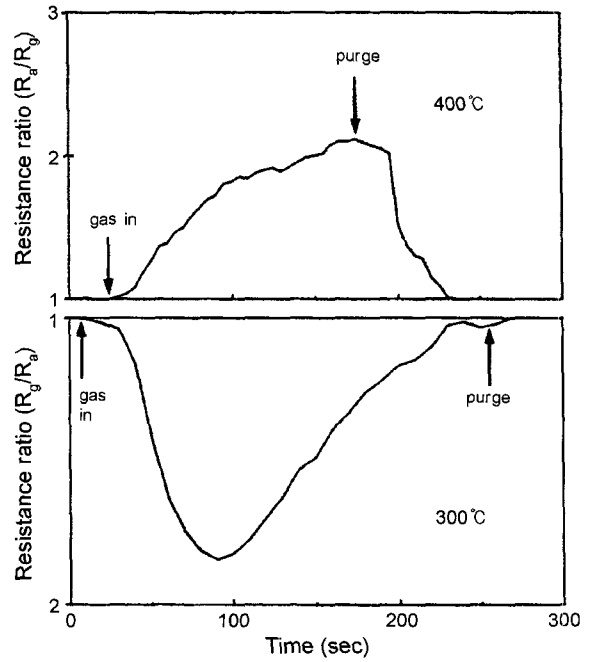


Fig. 4. Resistance ratio variation with respect to time. Measurement was carried out with 2.0 wt% Al₂O₃-doped SnO₂ sensor to 100 ppm CH₃CN at 300°C and 400°C. Note that the resistance ratio curve of the upper graph is inverse to that of the lower, and the introduction and removal of the CH₃CN are indicated with arrows.

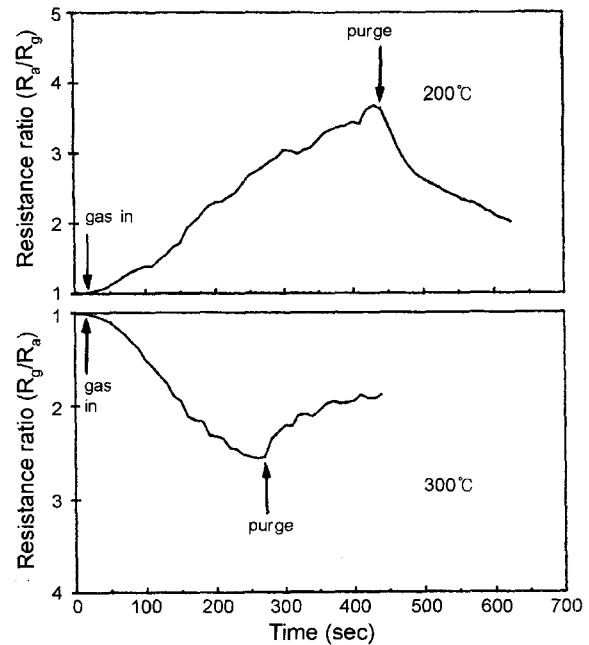


Fig. 5. Resistance ratio variation with respect to time. Measurement was carried out with 2.0 wt% Al₂O₃-doped SnO₂ sensor to 100 ppm CH₃NO₂ at 200°C and 300°C. Note that the resistance ratio curve of the upper graph is inverse to that of the lower, and the introduction and removal of the CH₃NO₂ are indicated with arrows.

저항의 감소를 보인 반면 250°C 이상에서는 저항의 증가만을 보였다(Fig. 5). 이와 같이 동작온도에 따른 서로 다른 반응특성은 상이한 두 반응경로가 경쟁적으로 일어나고, 이때 두 반응 중에서 상대적으로 지배적인 반응이 저항의 증감 현상을 좌우한다고 여겨진다. 두 가스에 의해 관찰되는 센서의 저항증가 현상은 이들 가스의 CN과 NO₂ 기가 높은 전자친화력(각각 3.8 eV 및 2.3 eV)을 가지므로 이들이 센서표면에서 전자를 포획하여 음이온 흡착됨으로써 센서의 전도전자가 감소하고, 결국 저항이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.^{5,6)} 이와 유사한 전기적 현상은 NC_x와 할로겐화 탄화수소(halogenated hydrocarbon) 센서 연구에서도 보고된 바 있다.^{5,15,16)} 반면, 센서의 전기저항의 감소는 가스의 산화반응에 의한 것이며, GC 분석을 통해 CO, CO₂, H₂O 등의 연소생성물을 확인하였다.

이처럼 저항의 증가와 감소를 보이는 독특한 이중반응 특성(dual response pattern)과 이들 센서들의 조합 및 패턴 인식 기법을 이용하면 CH₃CN, CH₃NO₂, 그리고 그 밖의 전자수용기를 가진 산화성 가스들도 선택적으로 감지할 수 있으리라 기대된다.^{16,17)}

4. 결 론

SnO₂는 CH₃CN, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃NO₂의 분해반응을 전반적으로 촉진하는 것을 가스 크로마토그래피로 확인하였다. PdCl₂-doped SnO₂의 경우, CH₃OH와 CH₃NO₂의 분해 생성물은 CO, CO₂, H₂O인 반면에, C₂H₅OH의 경우는 상당량의 메탄(CH₄)과 acetaldehyde(CH₃CHO)가 관찰되었다. 또한 Al₂O₃-doped SnO₂의 경우, C₂H₅OH의 분해 생성물은 다량의 H₂O와 소량의 ethylene(C₂H₄)이 관찰되었다. 이와 같이 각기 다른 분해생성물을 보인 것은 센서 표면에서 분해반응이 다른 단계를 거친다는 것을 의미하며, 이로부터 각 물질에 대한 감지단계를 제시할 수 있었다.

CH₃CN과 CH₃NO₂에 노출되었을 경우, Al₂O₃-doped SnO₂ 센서는 동작온도 300°C 부근에서 저항이 증가하는 특성을 보였는데, 이는 음전하(CN⁻, NO₂⁻) 흡착으로 설명할 수 있었다. 반면에 저온(200°C) 및 고온(400°C)에서는 산화반응이 감지특성을 지배하는 것으로 나타났다. 이와 같이 동작온도에 따라 각기 다른 반응특성을 보이는 것은 상이한 두 반응(산화 및 환원 반응)이 상호 경쟁적으로 일어나고, 이때 두 반응 중에서 상대적으로 지배적인 반응이 저항의 증감 현상을 좌우한다고 판단된다. 한편, PdCl₂-doped SnO₂ 센서의 경우에는 산화반응이 지배적인 것으로 나타났는데, 이는 촉매 Pd가 산화반응에 소요되는 산소를 효과적으로 공급하는 역할을 담당하는 것으로 해석된다. 이처럼 저항의 증가와 감소를 보이는 독특한 이중반응 특성(dual response pattern)과 이들 센서들의 조합 및 패턴인식 기법을 이용하면 전자수용기(electron-accepting

groups)를 가진 산화성 가스들도 선택적으로 감지할 수 있으리라 기대된다.

REFERENCES

1. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, and D. E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors, Part I. Aspects of the Surface Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **83** [4] 1323-46 (1987).
2. G. Heiland and D. Kohl, "Physical and Chemical Aspects of Oxidic Semiconductor Gas Sensors," pp. 125-34 in *Chemical Sensor Technology*, Vol. 1, Ed. by T. Seiyama, Kodansha Ltd. and Elsevier, Tokyo, 1988.
3. D. Kohl, "Surface Process in the Detection of Reducing Gases with SnO₂-based Devices," *Sensors and Actuators*, **18** [1] 71-113 (1989).
4. J. Cho, J. S. Cho, K. H. Yoon, H. K. Lee, W. K. Choi, H. J. Jung, and S. K. Koh, "The Sensitivity of Ultra Thin Pd-doped SnO₂ Gas Sensor Fabricated by Ion-assisted Deposition for Methane Gas," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 795-800 (1998).
5. G. Sberveglieri, S. Groppelli, and G. Coccoli, "Radio Frequency Magnetron Sputtering Growth and Characterization of Indium-Tin-Oxide (ITO) Thin Films for NO₂ Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, **15** [3] 235-42 (1988).
6. T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, K. S. Sung, and H. J. Jung, "The Sensing Characteristics of WO₃ Thin Films for NO_x Gas Detection with the Change of Deposition Methods," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [4] 387-93 (1997).
7. P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid State Gas Sensors," pp. 124-38, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1987.
8. K. H. Cha, Y. W. Kim, H. C. Park, and K. H. Kim, "The Hydrogen Gas Sensing Characteristics of the Pd-doped SnO₂ Thin Films Prepared by Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [9] 701-08 (1993).
9. H. W. Cheong, J. J. Choi, H. P. Kim, J. M. Kim, J. Kim, and G. S. Churn, "The Role of Additives in Tin Dioxide-based Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **9** [3] 227-31 (1992).
10. W. Mokwa, D. Kohl, and G. Heiland, "Decomposition of Ethanol and Acetaldehyde on Clean ZnO Prism and Oxygen Faces," *Surface Science*, **117** [1-3] 659-67 (1982).
11. R. C. Weast (Ed.), *C. R. C. Handbook of Chemistry and Physics*; 70th edn., Chemical Rubber Company Press Inc., Boca Baton, FL, 1989.
12. H. P. Kim, J. J. Choi, H. W. Cheong, J. M. Kim, and J. Kim, "Sensing Mechanism of SnO₂-based Sensors for Alcohols," *Sensors and Actuators B*, **13-14** 511-12 (1993).
13. S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura, and N. Yamazoe, "Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide-based Gas Sensors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** [10] 1798-802 (1988).
14. G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, V. Lantto, H. Torvela, P. Romppainen, and S. Leppavuori, "Response to Nitric Oxide of Thin and Thick SnO₂ Films Containing

- Trivalent Additives," *Sensors and Actuators B*, **1** [1-6] 79-82 (1990).
15. M. Shiratori, M. Katsura, and T. Tsuchiya, "Halogenated Hydrocarbon Gas Sensor," pp. 119-24 in Proceedings of International Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka, Japan, 1983.
16. H. Torvela, C. Pijolat, and R. Lalauze, "Dual Response of Tin Dioxide Gas Sensors Characteristic of Gaseous Carbon Tetrachloride," *Sensors and Actuators B*, **4** [3-4] 445-50 (1991).
17. H. W. Cheong, J. M. Kim, H. P. Kim, and K. H. Yoon, "The Enhancement of Selectivity in Thick Film SnO₂ Gas Sensors by Additives and Pattern Recognition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, in press.