

나노 가스 감지 소자의 특성에 미치는 촉매 구조의 영향

Effect of Catalytic Configuration on Sensing Properties of Nano Gas Sensor

홍성제¹, Minoru Isshiki², 한정인^{1,a}
(Sung-Jei Hong¹, Minoru Isshiki², and Jeong-In Han^{1,a})

Abstract

In this paper, effect of catalytic configuration on the sensing properties of SnO₂ nanoparticle gas sensitive thick film was investigated. Two types of catalytic configuration, mono and binary, were made on the SnO₂ nanoparticle. In case of mono catalytic system, 3 wt% Pd or Pt catalyst was doped onto the SnO₂ nanoparticle, respectively. In case of binary catalytic system, Pd and Pt was doped simultaneously with concentration ratio of 1:2 to 2:1 onto the SnO₂ nanoparticle. After doping, gas sensitive thick film was printed on alumina substrate and heat-treated at 450 to 600 °C. Gas sensing properties was evaluated using 500 to 10,000 ppm CH₄ gas. As a result, gas sensitive thick film with binary catalytic system showed unstable phenomena that the gas sensitivity was changed according to aging time. In contrary, the mono catalytic system showed relatively stable phenomena despite of aging time. Especially, gas sensitive thick film doped with 3 wt% Pt catalyst and heat-treated at 500 °C showed good sensing properties such as 0.57 of R₃₅₀₀/R₁₀₀₀ and very small variation within 3.5 % after aging for 5 hours, and response time was very short less than 20 seconds.

Key Words : Gas sensor, Nanoparticle, Catalyst, Sensitivity, Response time

1. 서 론

반도체식 가연성 나노 가스 감지 소자는 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.

금속 촉매의 경우 spill-over 기구에 의해 가스 감지 거동이 영향을 받는 것으로 보고된다[4]. 메탄(CH₄) 가스의 경우 감지물질 위에 도핑되어 있는 촉매에 가스가 흡착, 탄소와 수소로 분해되고 수소가 감지물질 표면으로 이동하여 흡착되어 있는 산소와 반응, 이를 환원시켜 감지물질로부터 탈착시키면서 저항을 낮춤으로써 가스를 감지한다고 보고된다[4]. 반면 산화물 촉매의 경우 CH₄ 가스가 촉매에서 분해되면서 촉매에 흡착되어 있는 산소와 반응하는 환원에 의해 가스를 감지하는 Fermi level control 기구의 지배를 받는 것으로 알려져 있다[4]. 또한 금속과 산화물 촉매가 하나의 감지물질 위에 혼재하는 이원계(二元係) 촉매 시스템의 경우 spill-over와 Fermi level control 중 어느 기구의 지배가 우세한가에 따라 감지 특성이 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 촉매의 형태 및 구조가 나노 가스 감지 소자의 감지 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 이를 위해 촉매를 금속 및 산화물로 각각 제작하여 촉매 형태에

1. 전자부품연구원 디스플레이연구센터
(경기도 성남시 분당구 야탑동 68)
2. 東北大學 多元物質科學研究所
a. Corresponding Author : hanji@keti.re.kr
접수일자 : 2005. 6. 30
1차 심사 : 2005. 8. 2
2차 심사 : 2005. 8. 11
심사완료 : 2005. 9. 11

다른 CH₄ 가스의 감지 특성을 비교 관찰하였다. 산화물 촉매로 PdO를, 금속 촉매로 Pt를 각각 도핑 후 감지 후막을 제작하여 450 °C 이상에서 열처리하였다. 또한 금속과 산화물 두 형태의 촉매를 하나의 감지물질 위에 동시에 도핑하여 이원계 촉매 시스템을 제작하였고, 이들의 농도비를 제어하면서 감지 특성을 관찰하였다. 또한 이원계 촉매 시스템과 단원계 촉매 시스템에 따른 가스 감지 특성을 관찰, 이러한 촉매 구조에 따른 가스 감지 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

원료물질로서 평균 입자크기가 15 nm, 비표면적이 약 50 m²/g 인 SnO₂ 나노 분말(RARE 사, 99.99 %)을 이용하여 다양한 구조의 촉매를 도핑하였다. 촉매 도핑시 Pd acetate 또는 Pt acetylacetonate를 이용한 저온 촉매 도핑[5]과 두 가지 물질을 동시에 이용한 저온 복합 촉매 도핑법[6]을 각각 적용하여 SnO₂ 나노 분말에 300 °C 이하의 온도에서 촉매를 도핑하였다. 단원계 촉매로는 PdO 및 Pt를 각각 3 wt% 씩 도핑하였다. 촉매 농도는 선행 연구에서 수행된 촉매의 농도에 따른 감지 특성의 결과 최적화된 농도에 맞추어 도핑하였다[5]. 그리고 이원계 촉매의 경우 Pd:Pt의 농도비가 wt%로 각각 1:2 및 2:1 이 되도록 도핑하였다. 이렇게 도핑된 감지물질을 이용하여 paste를 제작하였고, 이를 이용하여 스크린 인쇄법으로 감지 후막을 제작하였다. 제작된 감지 후막을 450, 500, 550, 600 °C의 온도로 각각 열처리 후 가스감지 특성을 평가하여 최적의 조건을 선택하였다. 감지물질의 입자크기는 고분해능 투과전자현미경(JEOL, JEM-3000F, Japan)을 이용하여 관찰하였고, 열처리 전후의 가스감지 후막은 주사전자현미경(FEI Company, XL30 ESEM-FEG, Japan)을 이용하여 분석, 비교하였다. 또한 입자의 성장을 더욱 정밀하게 관찰하기 위해 입자의 비표면적을 BET 비표면적 측정기 (Micromeritics, Autopore III 9420, USA)를 이용하여 측정하였다. 열처리 온도에 따른 Pd 및 Pt 촉매의 형태를 분석하기 위해 Pd acetate와 Pt acetylacetonate를 이용하여 감지 후막의 열처리 조건과 동일한 분위기로 맞추어 500 및 600 °C로 각각 1시간씩 열처리하였고, 열처리된 시편은 X-선 회절기(Rikagu, D/max-RB, Japan)를 이용하여 분석하였다. 그 후 감지 후막을 이용하여 크기 2×2 mm²의 나노 가스 감지 소자를

제작하였다. 제작된 각각의 감지 후막은 500 ~ 10,000 ppm의 CH₄ 가스를 이용하여 가스 감지 특성을 평가하였다. 감도는 3,500 ppm에서 측정된 저항값을 1,000 ppm에서 측정된 저항값으로 나눈 R₃₅₀₀/R₁₀₀₀으로 정의하였다[4-6]. 가스 감지 원리상 CH₄ 가스의 농도가 높아질수록 저항이 낮아지므로, R₃₅₀₀/R₁₀₀₀ 값이 낮을수록 감도가 향상되는 것을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열처리 온도에 따른 촉매구조

Pd 및 Pt 촉매가 도핑된 가스감지 물질을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 그림 1과 같이 입자의 크기는 약 15 nm, 비표면적은 약 49 m²/g 이었다. 즉, SnO₂ 나노 분말의 성장 온도 아래인 300 °C에서 도핑함으로써 입자의 성장이 일어나지 않았음을 볼 수 있다. Pt 또는 Pd 단원계의 저온 촉매 도핑을 적용한 결과도 마찬가지로 도핑 후 입자크기가 변하지 않았다. 따라서 본 연구에서 적용한 저온 촉매 및 복합 촉매 도핑법은 나노 입자를 성장시키지 않고 유지하여 가스 감지 물질로서 나노 입자에서 나오는 특성을 유지하는데 적합함을 알 수 있다. 또한 SnO₂ 감지 물질 위에 1 nm 이하의 아주 작은 cluster들이 관찰되는데, 이들이 도핑된 Pt 및 Pd 촉매들로 추정된다. EDS 분석을 이용하여 Pt 및 Pd 성분이 도핑되어 있음을 확인하였다.

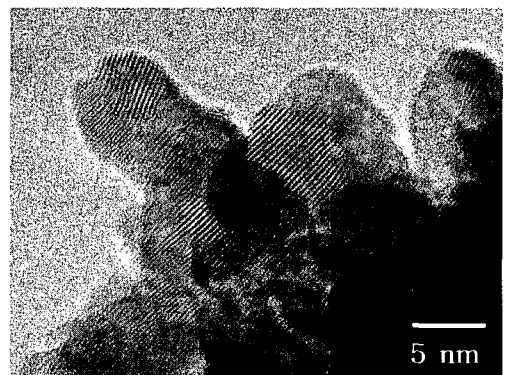
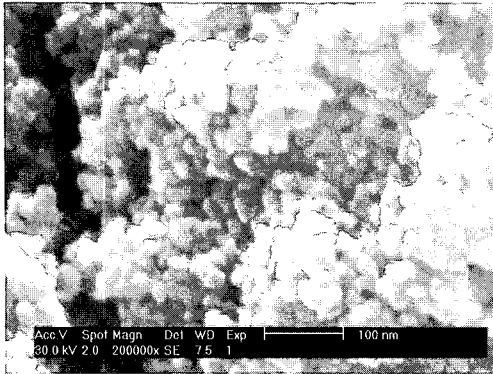
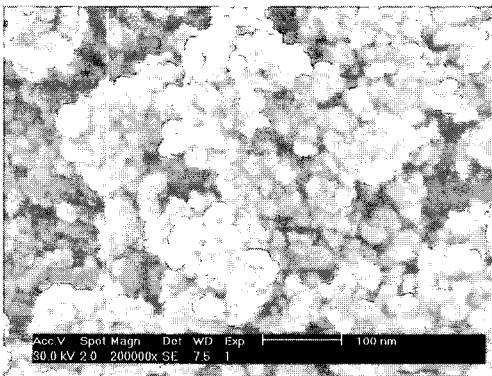


그림 1. Pd 및 Pt 가 도핑된 SnO₂ 감지물질의 투과전자현미경 관찰.

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



(a)



(b)

그림 2. Pd 촉매가 도핑된 SnO₂ 감지물질 후막의 주사전자현미경 관찰 (a) 열처리전 (b) 600 °C에서 열처리 후.

Fig. 2. FESEM observation of Pd catalyst doped SnO₂ sensing material thick film (a) before heat-treatment (b) after heat-treatment at 600 °C.

또한 이들을 이용하여 제조한 가스 감지 후막을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 600 °C에서 열처리한 후에도 입자의 성장이 크게 일어나지 않았다. 즉, 그림 2(a)의 paste를 인쇄 후 건조한 후막의 입자 크기와 그림 2(b)의 600 °C에서 1시간 동안 열처리한 입자 크기가 큰 차이를 보이지 않은 것이다. 비표면적 측정을 한 결과도 그림 3과 같이 촉매 도핑을 한 경우 600 °C 이상에서도 입자의 비표면적 변화가 3 % 이하로 거의 입자 크기가 변하지 않을 것을 알 수 있다. 반면 촉매를 도핑하지 않은 SnO₂ 나노 입자의 경우 열처리 온도에 따라 비표면적이 직선적으로 감소하였다. 이렇게 촉매를

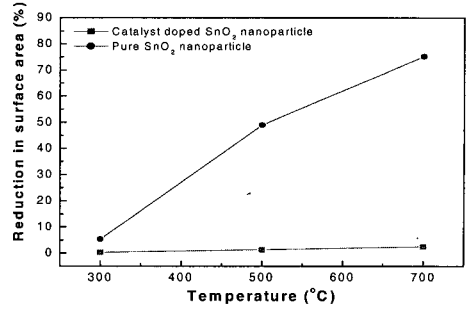


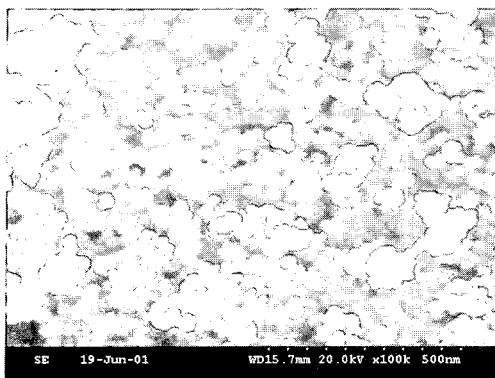
그림 3. 순수 SnO₂ 및 촉매 도핑된 SnO₂ 나노입자의 열처리 온도에 따른 비표면적 변화.

Fig. 3. Change in surface area of pure SnO₂ and catalyst doped SnO₂ nanoparticle.

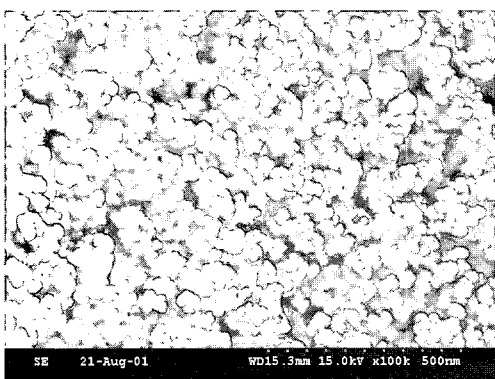
도핑한 SnO₂ 나노 입자의 성장 억제 효과는 표면에 도핑된 성분이 SnO₂ 나노 입자 계면의 이동을 억제하는 것으로 보고하는 문헌과 일치하는 것임을 알 수 있다[7].

도핑한 촉매 물질에 따른 가스감지 후막의 미세구조의 경우에도 그림 4에서와 같이 미세한 입자가 유지되는 것을 볼 수 있다. 즉, Pd와 Pt를 SnO₂ 나노 입자에 도핑한 경우 모두 600 °C 이상의 고온에서 열처리하여도 두가지 촉매물질 모두 입자의 성장을 억제하는데 효과가 있고, 이에 따라 제작된 감지 후막의 미세구조가 나노 입자 크기를 유지하고 있음을 알 수 있다.

온도에 따른 촉매의 형태를 보기 위해 Pd acetate와 Pt acetylacetonate 를 각각 열처리하여 분석한 결과를 그림 5와 6에 각각 나타내었다. Pd 촉매의 경우 500 °C로 열처리하였을 때 그림 5(a)와 같이 상당수의 PdO 산화물 촉매가 관찰되었다. 그리고 600 °C로 열처리한 경우 그림 5(b)와 같이 모든 Pd가 산화, PdO 형태의 촉매만이 관찰되었다. 그러나 Pt 촉매의 경우는 그림 6의 (a) 및 (b)에서와 같이 500 및 600 °C로 열처리하여도 산화되지 않은 금속 형태의 Pt 촉매만이 관찰되었다. 이러한 분석 결과로 미루어 보아 Pd 촉매와 Pt 촉매를 SnO₂ 나노 분말 입자에 도핑한 경우 각각 다른 형태의 촉매가 형성되고, 이로써 각각의 가스 감지 기구가 다를 것으로 예측된다. 보고에 의하면 Pd의 경우 450 °C에서 열처리시 산화가 시작되는 반면 Pt의 경우 800 °C 이상에서 산화가 시작된다 [8]. 이 문헌에서 산화물 형태의 PdO와 금속 형태



(a)

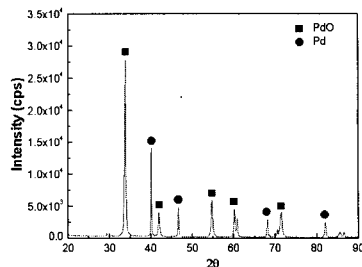


(b)

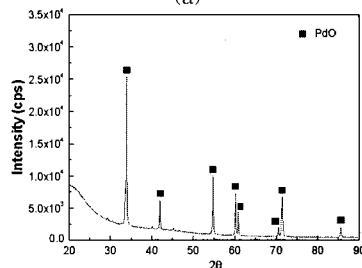
그림 4. 도핑된 촉매별 SnO₂ 감지물질 후막의 주사전자현미경 관찰 (a) 3 wt% Pd 촉매 (b) 3 wt% Pt 촉매.

Fig. 4. FESEM observation of SnO₂ sensing material thick film according to doping materials. (a) 3 wt% Pd catalyst (b) 3 wt% Pt catalyst.

의 Pt는 각각 Fermi-level control 과 spill over 기구의 지배를 받는다고 보고된다. 본 연구에서도 Pd의 경우 600 °C에서 열처리하면 모두 PdO 산화물 형태로 형성되어 이러한 산화물 형태의 촉매에서 Fermi level control 기구가 감지 거동을 지배할 것으로 예측된다. 반면에 Pt 촉매를 도핑한 경우는 동일한 온도로 열처리하여도 SnO₂ 나노 분말 입자 위에 촉매가 금속 형태로 존재하면서 CH₄ 가스 와 반응시 spill-over 기구가 가스 감지 거동을 지배할 것으로 예측된다.



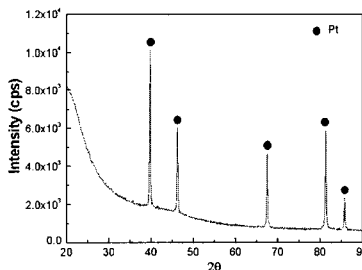
(a)



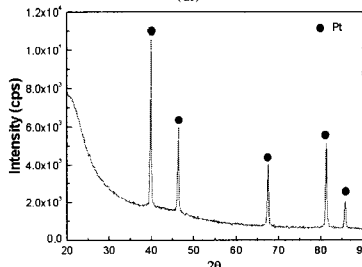
(b)

그림 5. 열처리온도에 따른 Pd 촉매의 XRD 패턴 (a) 500 °C에서 열처리 (b) 600 °C에서 열처리.

Fig. 5. XRD pattern of Pd catalyst according to heat-treating temperature (a) Heat-treated at 500 °C (b) Heat-treated at 600 °C.



(a)



(b)

그림 6. 열처리온도에 따른 Pt 촉매의 XRD 패턴 (a) 500 °C에서 열처리 (b) 600 °C에서 열처리.

Fig. 6. XRD pattern of Pt catalyst according to heat-treating temperature (a) Heat-treated at 500 °C (b) Heat-treated at 600 °C.

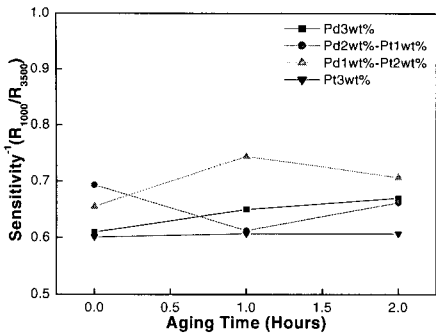


그림 7. 촉매물질 및 농도비에 따른 가스감지특성.
Fig. 7. Gas sensing properties according to catalyst materials and concentration ratio.

3.2 촉매 종류 및 농도비에 따른 가스감지 특성

그림 7은 SnO₂ 나노 분말입자에 Pd와 Pt를 각각 3 wt% 로 도핑하거나 농도비가 wt%로 각각 2:1 또는 1:2가 되도록 도핑 후 600 °C로 열처리하여 감지 후막을 형성, 측정된 결과를 나타낸 것이다. 촉매 종류와 농도비에 따른 가스 감지 특성이 큰 차이를 보임을 알 수 있다. Pd와 Pt를 함께 도핑한 이원계 시스템의 경우 시효 시간에 따른 감도 값이 불규칙하게 변하는 현상을 나타내었다. 특히 Pd가 많은 이원계 촉매의 경우 변화의 폭이 큰 것을 관찰할 수 있다. 이는 산화물 촉매에서의 반응 기구와 금속 촉매에서의 반응 기구와의 차이에 기인한 것으로 추정된다. 즉, 산화물 촉매에서의 Fermi level control 기구는 금속 촉매에서의 spill-over 기구보다 시효에 따른 반응의 안정성이 저하하는 영향을 받는 것으로 추정된다. 단원계 Pd 촉매의 경우에도 시효시간에 따라 감지 특성이 점점 저하되는 것을 볼 수 있어 이러한 반응 기구와 연관성이 있는 것으로 보인다. 반면에 단원계 Pt 촉매를 3 wt%의 농도로 저온 도핑한 경우 동일하게 시효 시간이 지남에도 불구하고 값이 안정된 결과를 나타내었다. 이는 보고된 문헌과도 일치하는 내용으로서 Pt가 Pd 촉매에 비해 좋은 가스 감지 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다[9]. 따라서 촉매 시스템으로서 이원계에 비해 단원계 시스템이 시효에 따른 감지 특성의 안정성이 비교적 양호함을 알 수 있고, Pd 촉매보다 Pt 촉매가 더 양호한 감지 특성 및 안정성을 나타냄을 알 수 있다.

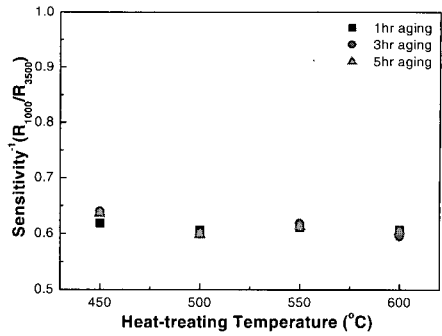
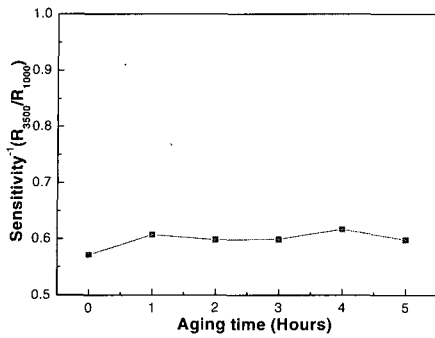


그림 8. 후막의 열처리 온도에 따른 가스감지특성.
Fig. 8. Gas sensing properties according to heat-treating temperature of thick film.

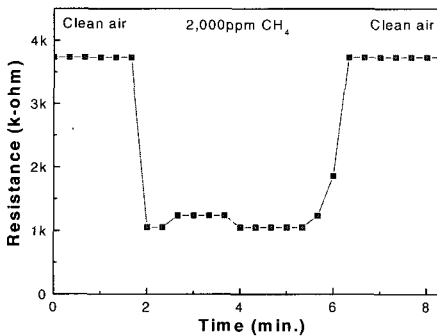
3.3 열처리 온도가 감도에 미치는 영향

이와 같이 가장 양호한 3 wt% Pt 촉매를 SnO₂ 나노 분말 입자 위에 저온 도핑한 감지 물질 paste를 인쇄 후 온도를 450, 500, 550, 600 °C로 하여 각각 1~5 시간동안 열처리 후 가스감지 특성을 측정된 결과가 그림 8에 나타나 있다. 450 °C로 열처리 한 경우 시효 시간에 따라 감지 특성이 저하하는 경향을 나타내었다. 이는 paste 열처리시 유기물이 완전 연소되지 못하고 잔류하여 발생하는 것으로 보인다. 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. 이는 500 °C 이상에서 열처리시 후막 paste의 유기물 성분이 완전히 제거되고 또한 감지 산화물 입자가 최적의 상태를 유지하여 안정된 값을 나타낸 것으로 추정된다.

3 wt%의 Pt 촉매를 저온 도핑하여 500 °C로 열처리한 나노 가스 감지 소자의 가스감지 특성은 그림 9(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, 나노 가스 감지 소자를 공기 중에서 2분간 유지시킨 후 2000 ppm의 농도가 되도록 CH₄ 가스를 투입하여 4분간 유지시키고, 다시 가스를 배출시키면서 공기를 투입한 결과 그림 9(b)에 나온 것처럼 반응시간은 약 20초 이하로 매우 빠른 응답특성을 나타내었다. 이는 앞 절에서의



(a)



(b)

그림 9. 3 wt% Pt가 도핑된 SnO₂ 나노 분말 입자의 가스 감지 특성 및 반응 시간 (a) CH₄ 가스 감지 특성 (b) 반응 시간.

Fig. 9. Gas sensing properties and reaction time of SnO₂ nanoparticle doped with 3 wt% Pt (a) CH₄ gas sensing properties (b) reaction time.

결과에서 나온 것과 같이 Pt 촉매가 도핑된 SnO₂ 나노 분말 입자와 CH₄ 가스가 반응할 때, 즉 가스 분자가 흡착 및 탈착하는 거동이 반복적으로 일어날 때의 상태가 재현성이 있고 안정적임을 나타내는 것이다. 이는 가스 감지 소자가 가스 누출 감지 시스템에 적용되기 위해 매우 중요한 요소이다. 이로써 3 wt%의 Pt 촉매를 도핑한 경우 금속 형태의 촉매 구조를 유지하면서 반응 CH₄ 가스에 대한 감지 특성 및 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 3 wt% Pd와 Pt의 단원계 및 1:2~2:1 wt% Pd:Pt의 이원계 촉매를 이용하여 반도체

체식 후막 가스 감지 소자를 제작, 촉매 시스템에 따른 가스 감지 특성을 비교하였다. 이원계 촉매 시스템을 가진 가스 감지 소자는 시효 시간에 따라 감도 값이 변하는 불안정한 현상을 나타냈으나, 단원계 촉매의 경우 시효 시간이 지나도 감도 값이 비교적 안정된 특성 값을 나타내었다. 특히 500 °C에서 열처리한 3 wt% Pt 촉매의 경우 R₃₅₀₀/R₁₀₀₀ 값이 0.57인 우수한 가스 감지 특성을 나타내었다. 이 값은 5시간 시효 후에도 변화 폭이 3.5% 이하의 매우 안정된 특성을 나타내었고, 반응 시간도 20초 이하로 매우 빠른 응답 특성을 나타내는 등 우수한 특성의 나노 가스 감지 소자를 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, "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] S. R. Morrison, "Selectivity in semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators, Vol. 12, p. 425, 1987.
- [5] S. J. Hong and J. I. Han, "Low temperature catalyst adding (LTCA) for nanostructure gas sensor", IEEE Sensors Journal, Vol. 5, No. 1, p. 12, 2005.
- [6] S. J. Hong and J. I. Han, "Effect of low temperature composite catalyst loading (LTC²L) on sensing properties of nano gas sensor", Sensors and Actuators A, Vol. 112, p. 80, 2004.
- [7] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives", Journal of Materials Science, Vol. 27, p. 963, 1992.
- [8] A. Dieguez, A. Vila, A. Cabot, A. Romano-

Rodriguez, J. R. Morante, J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, and W. Gopel, "Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO₂ sol-gel nanocrystals", Sensors and Actuators B, Vol. 68,

p. 94, 2000.

- [9] C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, and J. N. Avaritsiotis, "Comparative study of various metal oxide based gas sensor architectures", Sensors and Actuators B, Vol. 32, p. 61, 1996.