

Tin Dioxide-Based 가스센서에서의 첨가제의 영향
(The Effect of Additives in Tin Dioxide-Based Gas Sensors)

정해원, 최정자, 박희숙, 김종명, 김재묵
국방과학연구소, 기술연구본부

1. 서론

반도체 가스센서는 가연성 가스에 노출 시 전기 저항이 변하는 성질을 이용한 것으로 감도가 높고 다양한 가스의 탐지가 가능하여 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾. 대표적인 재료인 SnO₂의 가스에 대한 감도와 선택도는 촉매와 첨가제에 의해서 크게 증가시킬 수 있다²⁾. 현재까지는 첨가된 촉매 Pd가 chemical sensitizer(activation and spillover of reactants) 또는 electronic sensitizer(electron donors or acceptors to or from SnO₂, Fermi energy control)로 작용하여 가스 감응성이 향상된다는 두 가지 주장이 일반적으로 받아들여지고 있다³⁾. Yamazoe 등은 SnO₂ 표면에 분포된 Pd 입자들이 SnO₂와 전기적 상호작용에 의하여 Sn3d_{5/2}와 O1s_{1/2}의 결합에너지(BE)가 순수한 SnO₂보다 0.5 eV 정도 낮아진다고 보고하였다³⁾. 그러나 가스센서의 감응 특성 향상에도 큰 기여를 할 첨가제의 역할 규명은 아직도 완전하지 않은 상황이다.

본 실험에서는 첨가된 촉매 Pd가 SnO₂ 센서에서 어떤 상태로 존재하고 또 CO와 CH₃CN의 감응 특성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 감도를 향상시키는 것으로 알려진 acceptor형 dopant인 Al₂O₃와 상온저항을 감소시키는 것으로 알려진 donor형 dopant인 Nb₂O₅의 첨가에 따른 가스감응 특성 변화도 살펴보았다.

2. 실험방법

SnO₂ 모질에 PdCl₂(0.1, 0.25, 0.5, or 1.0 w/o), Nb₂O₅(2.0 w/o) 또는 Al₂O₃(2.0 w/o)을 첨가하여 850°C에서 5시간 하소 후 분쇄 및 성형 공정을 거쳐 800°C에서 2시간 소결하였다. 0.5 w/o PdCl₂ 첨가 SnO₂는 600°C, 5시간 하소 및 650°C, 2시간 소결 공정을 거쳐 800°C 소결 시편과 비교하였다. polycarbonate 상자에 CH₃CN과 CO의 농도는 주사기와 유량계를 각각 이용하여 조절하였다. XPS 측정은 XPS VG Scientific ESCALAB MK II를 이용하였다. GC 분석은 HP5730A chromatograph의 도입부와 pulse microreactor, Porapak Q column, TC detector 순으로 연결하여 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Al₂O₃ 첨가시 순수한 SnO₂에 비하여 CO와 CH₃CN에 대한 센서의 감도는 약간 증가하였으나, Nb₂O₅ 첨가는 센서의 감도를 저하시켰다. 촉매 Pd의 첨가는 CO와 CH₃CN에 대한 저온 감도를 (300°C 미만) 크게 향상시켰다. CH₃CN의 SnO₂ 센서 표면에서의 연소 생성물은 GC로 확인한 결과 주로 CO₂, H₂O, CO로 나타났다. 첨가된 촉매 Pd가 CH₃CN의 연소를 촉진하여 저온 감도를 향상시키나 고온에서는 주로 센서 표면에서만 연소 반응이 일어나 센서 내부

(open pores 내부)의 CH_3CN 농도를 감소시켜 감응 특성이 저하된 것으로 해석된다²⁾.

$\text{Sn}_3\text{d}_{5/2}$ 와 $\text{O}1s_{1/2}$ 의 BE는 PdCl_2 첨가량 변화(0.1-1.0 w/o)에 따라 0.2 eV 이하의 작은 이동을 보였다. 800°C 와 650°C 에서 소결한 0.5 w/o PdCl_2 첨가 SnO_2 센서의 경우, PdO_2 와 PdO 의 상대적 존재비는 각각 2:1과 2:3으로 나타났다. PdO 와 PdO_2 의 상대적 존재비가 다름에도 불구하고 소결 온도에 따른 가스 감응 특성의 변화는 없었다. 800°C 소결 PdCl_2 첨가 SnO_2 는 수소 분위기에 노출 시 주 산화 상태는 $4+(\text{PdO}_2)$ 에서 $2+(\text{PdO})$ 로 변화하였다. 또한 소량의 Pd 금속도 관찰되었다. Pd 의 산화 원자가가 환원성 분위기에서 낮아지는 것은 센서의 저항이 감소하는 특성과 직접적으로 연관되어 있는 것으로 보인다. 650°C 에서 소결한 0.5 w/o PdCl_2 첨가 SnO_2 시편의 경우 미세한 입자 크기에도 불구하고 800°C 소결 시편보다 낮은 상온 저항치를 보였는데, 이것은 800°C 소결 시편에서 PdO_2 의 상대적 존재비가 증가한 결과로 해석된다. 그러나 산화 원자가의 변화만으로는 전기저항의 변화를 설명하기는 곤란하다.

4. 결론

축매 Pd 의 첨가는 CO 와 CH_3CN 에 대한 저온 감도를(300°C 미만) 크게 향상시켰다. 0.5 w/o PdCl_2 첨가 SnO_2 센서의 경우, 650°C 에서 소결한 시편은 PdCl_2 가 분해하여 Pd 금속이 되고 이 Pd 금속이 공기중 산소와 반응하여 대부분 PdO 와 PdO_2 의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 850°C 하소와 800°C 소결한 시편은 PdO 의 산화가 계속 진행되어 PdO_2 의 형태가 주상이 되고 Pd 금속은 존재하지 않는 것으로 나타났다. CO 와 CH_3CN 분위기에서 센서의 저항이 감소하는 것은 Pd 의 산화 원자가가 낮아지는 현상과 직접적으로 연관되어 있는 것으로 보인다.

참고문헌

1. M. J. Madou and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, Ch. 5, pp. 159-196, Academic Press, San Diego, (1989).
2. J. Norris, Solid State Gas Sensors, ed. P. T. Moseley and B. C. Tofield, Ch. 6, pp. 124-138, Adam Hilger, Bristol, (1987).
3. S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe, Jpn. J. Appl. Phys., 27(10), 1798 (1988).