

결정성장 억제제를 첨가한 SnO₂ 미세입자의 메탄가스 감지효과

논문
9-1-6

Methane Gas Sensing Effect of SnO₂ Fine Particle Mixed with Inhibitor to Crystal Growth

홍영호, 강봉휘, 이덕동

(Young-Ho Hong, Bong-Hwi Kang, Duk-Dong Lee)

Abstract

A coprecipitation method was used for preparing Ca and Pt doped SnO₂ fine powder. Components of the powder were investigated by XPS and SIMS. Crystallite size and specific surface area were investigated by TEM, XRD, and BET analysis. SnO₂(Ca)/Pt based thick film devices were prepared by a screen printing technique for methane gas detection. Then sensing characteristics of the devices were investigated. As Ca and Pt added, the crystal growth of SnO₂ was suppressed during calcining and sintering, and the sensitivity of SnO₂(Ca)/Pt thick film to methane gas was enhanced. For the Pt doped SnO₂ fine particle, the thick film device shows sensitivity of about 83% to 2000 ppm methane gas at an operating temperature of 400°C.

Key Words(중요용어) : Coprecipitation(공침법), SnO₂(산화주석), Fine particle(미세입자), Methane gas(메탄가스)

1. 서론

천연가스(LNG:liquefied natural gas)는 산업용, 발전용 및 가정용 등의 여러 부분에 널리 사용되고 있다. 천연가스의 성분은 가스의 생산지에 따라 차이가 있으나, 주요성분은 메탄이다. 따라서 천연가스의 사용량의 증가에 따라 메탄가스 누출 등으로 인한 사고는 더욱 증가할것으로 보인다. 그리고 산업화가 진행됨에 따라 자동차의 내연기관과 같은 메탄가스의 발생원 또한 증가 추세에 있는데, 이로인한 환경문제는 안정 및 쾌적한 생활을 지향하는 인간에게 있어서 해결해야 할 중요한 문제로 부각되고 있다. 이와 같이 가스의 누출로 인한 사고 및 환경문제 등을 미연에 방지하기 위해서 메탄가스 센서의 개발이 필요하다 하겠다. 그러나 메탄가스는 화학적으로 매우 안정하여 부탄, 프로판과 같은 탄화수소계가스에 비해 감지하기가 힘들다.

현재 메탄과 같은 탄화수소계가스의 감지를 위한 센서의 모물질로서 SnO₂가 가장 많이 사용된다.^{1,2)} 그러나 SnO₂는 탄소수에 따라 그 감지특성에 차이를 나타낸다.³⁾ 또한 센서의 기계적 강도 및 안정화를 위해 700°C 이상의 온도에서 소성을 하게 되는데, 이는 SnO₂의 결정을 미세하게 유지할 수 없는 원인이 된다. 이러한 열처리 과정중의 결정성장의 억제를 위해 Xu 등은 Ca, Mg, Zn 등을 분말 상태로 첨가하여 결정성장의 억제를 꾀하였다. 그러나 이 경우 분말상태의 첨가물이 고루 분포되지 못하는 단점이 있으며, 다량 첨가에 따라 반응가스에 대한 활성을 저하 시킬 수 있다.^{4,5)}

위와 같은 문제점을 개선하고 또한 메탄가스에 대한 가스감지 능력의 향상을 위해 본 논문에서는 공침법을 이용하여 Ca 및 Pt 이온이 첨가된 SnO₂(Ca)/Pt 미세분말을 제조하였다. 그리고 이의 소성온도에 대한 결정성장 및 비표면적의 변화를 조사하였으며, 제조한 모물질을 이용하여 메탄가스 감지소자를 만든 후 가스 감지 특성을 알아보았다.

* : 경북대학교 전자공학과
접수일자 : 1995년 7월 18일
심사완료 : 1995년 10월 29일

2. 실험 방법

2.1 원료물질의 제조

원료물질을 제조하기 위해 SnCl_4 , $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 이들의 혼합 수용액에 NH_4OH 를 떨어뜨리면서 자기 교반기로 교반하여 pH 9.5에서 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 침전물을 얻었다. 이때 첨가되는 Ca와 Pt의 양은 각각 SnCl_4 의 0.1, 0.3, 0.6 wt.%와 1 wt.%가 되도록 하였다. 이렇게 얻은 침전물을 0.1M NH_4NO_3 용액으로 세척하여 염소기를 제거하였다. 이 수화물 현탁액을 100°C의 대류 오븐에서 24 시간 건조한 후, 600°C에서 1 시간 동안 하소하여 $\text{SnO}_2(\text{Ca})/\text{Pt}$ 분말을 얻었다. 그림 1에 위의 전체 공정을 나타내었다.

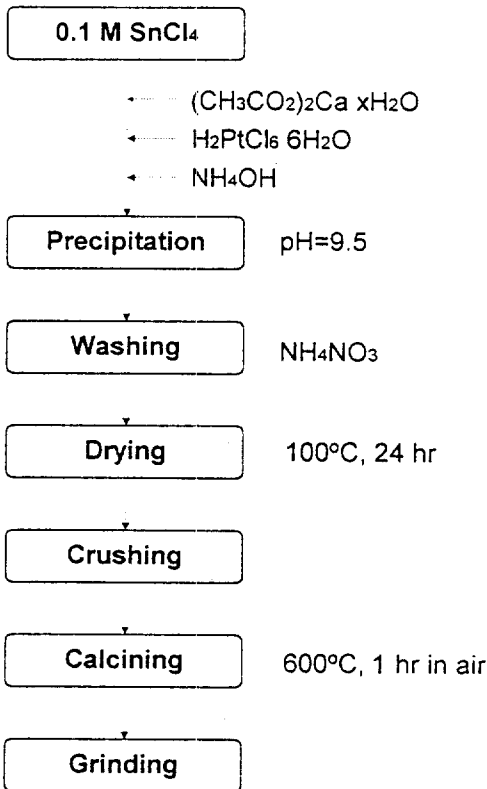


그림 1. 원료물질 제조 공정도.

Fig 1. Synthesis sequence for raw material.

2.2 가스 감지 소자 제조

스크린 인쇄법으로 알루미늄 기판위에 Pt 및 RuO_2 페이스트를 이용하여 감지전극 및 히터를 형성한 후, 공기중에서 850°C, 10 분 열처리하여

히터가 장착된 기판을 만든다. 그리고 제조한 원료분말을 결합제를 이용하여 슬러리(slurry)로 만든다. 이때 결합제는 탈이온수와 중합도가 900인 PVA(polyvinylalcohol)의 혼합비가 100 cc와 5 g이 되도록 하였다. 제조한 슬러리를 1 mm의 간격을 갖는 Pt 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄함으로써 감지막을 형성한다. 이렇게 제작한 소자를 그림 2에 나타내었다.

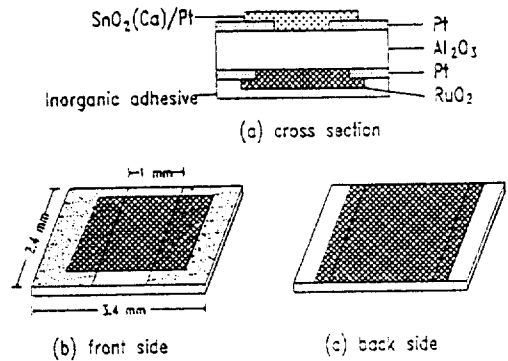


그림 2. 소자의 구조.

Fig 2. Structure of the thick film device.

2.3 소자의 특성 측정

제작한 소자의 가스 감지 특성을 측정하기 위하여 MFC(mass flow controller)를 이용한 밀폐형 측정용기를 이용하였다. 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후 부하전압 양단의 전압강하를 컴퓨터를 이용하여 측정하였으며, 이를 이용하여 소자의 저항변화를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 원료물질의 분석

본 실험에서 제조한 Ca 및 Pt가 첨가된 모물질에 대해 온도변화에 따른 화학적인 변화를 알아보기 위해 시차열분석(DTA:differential thermal analysis) 및 열중량분석(TG:thermogravimetric analysis)을 행하였다.

그림 3은 제조한 $\text{SnO}_2(\text{Ca}:0.1\text{wt.}\%)/\text{Pt}$ 모물질에 대한 TG/DTA 분석결과를 나타낸 것이다. 또한 그림 4에 비교를 위해 제조한 SnO_2 에 대한 TG/DTA 분석을 나타내었다. 그림에서 보듯이 100 및 250°C에서 각각 흡열과 발열 피크를 보이고 있다. 100°C의 피크는 흡착되어 있는 수분의 증발에 기인한다고 생각되며, 250°C에서의 발

열 피이크는 제조한 물질에 포함된 유기물의 연소로 인한 것으로 판단된다. 그리고 600℃ 부근까지 약 15 및 12%의 질량감소를 볼 수 있는데 이는 여과 및 걸러내기의 과정에서 제거되지 않은 Cl의 승화 때문인 것으로 분석된다. 일반적으로 모물질에 포함된 Cl은 가스의 감지능력을 저하시키는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 그러므로 침전법으로 제조한 Cl이 포함된 SnO₂ 모물질의 경우 약 600℃의 온도에서 하소 과정이 필요하다고 생각된다. 전체적으로 볼때 첨가물에 따라 큰 차이를 나타내지 않음을 볼 수 있다.

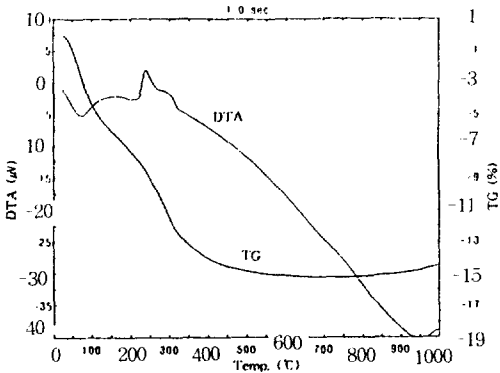


그림 3. SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt 분말에 대한 TG/DTA 분석.
 Fig 3. TG/DTA analysis of SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt powder.

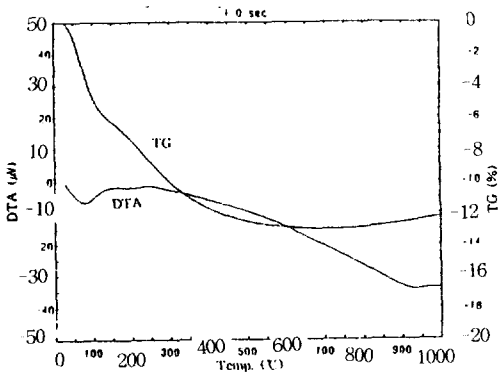


그림 4. SnO₂에 대한 TG/DTA 분석.
 Fig 4. TG/DTA analysis of SnO₂ powder without Ca and Pt addition.

제조한 분말에 대한 조성 및 첨가물의 유무를 확인하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 및 SIMS(secondary ion mass spec-

trosopy) 분석을 행하였다.

그림 5는 600℃에서 하소한 순수 SnO₂ 및 SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt 분말의 XPS분석으로써 광역조사곡선을 나타낸 것이다. 두 그림 모두 동일한 Sn과 O의 피이크를 볼 수 있다. 그러나 그림 (b)의 Ca와 Pt를 첨가한 분말의 경우 346.3 및 71.2 eV에서 나타나야 할 Ca와 Pt의 결합에너지 피이크를 볼 수 없었다. 이는 Ca와 Pt의 첨가량이 너무 소량이어서 XPS의 분석범위에 미치지 못하기 때문이라고 생각한다. 따라서 원소분석에 좀더 용이한 SIMS 분석을 이용하여 Ca와 Pt가 실제 포함되어 있는지를 관찰하였다.

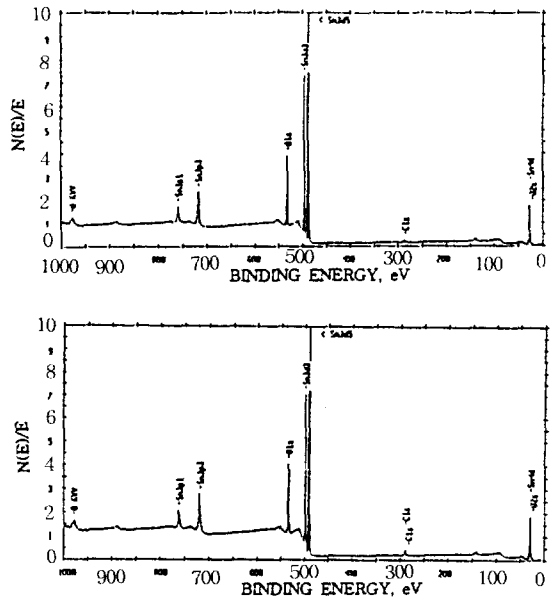


그림 5. 600℃에서 하소한 SnO₂ 및 SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt 분말의 XPS분석.
 (a) SnO₂ (b) SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt
 Fig 5. XPS spectrum of SnO₂ and SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt powder. (calcined at 600℃, 1h)
 (a) SnO₂ (b) SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt

그림 6은 600℃에서 하소한 SnO₂ 및 SnO₂(Ca:0.1wt.)/Pt 분말의 SIMS 분석 결과이다. 그림 (b)에서 XPS 분석에서는 볼 수 없었던 Ca 및 Pt의 피이크를 볼 수 있었다.

3.2 결정의 크기

서론에서 언급한 바와 같이 센서의 기계적 강도 및 안정화를 위해 700℃ 이상의 온도에서 소

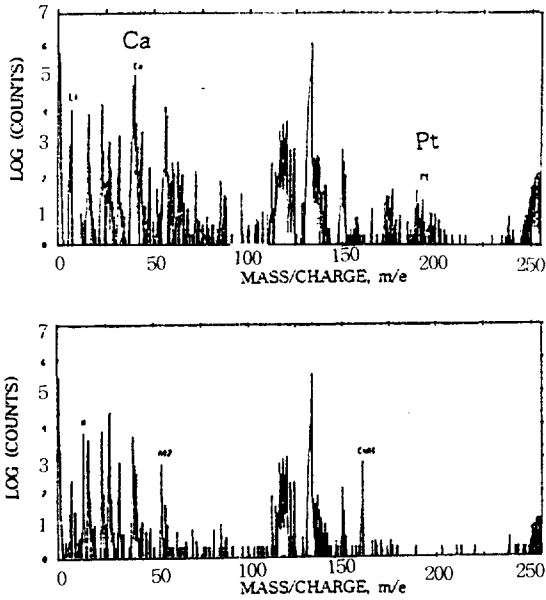


그림 6. 600°C에서 하소한 SnO₂ 및 SnO₂(Ca:0.1wt.%)/Pt 분말의 SIMS 분석.
(a) SnO₂ (b) SnO₂(Ca:0.1wt.%)/Pt
Fig 6. SIMS analysis of pure SnO₂ and SnO₂(Ca:0.1wt.%)/Pt powder.
(calcined at 600°C, 1h)
(a) SnO₂ (b) SnO₂(Ca:0.1wt.%)/Pt

성을 하는데 이로 인한 모물질의 결정성장은 가스감지 효과에 영향을 미친다. 즉, 입자가 미세함에 따라 비표면적의 증가를 가져와 가스감지에 유리하다고 알려져 있다.^{4,5)} 본 실험에서는 SnO₂ 및 SnO₂(Ca)/Pt 원료분말의 평균 결정 크기를 XRD 및 TEM 분석을 이용하여 비교하였다.

표 1은 제조한 SnO₂ 및 SnO₂(Ca)/Pt 분말의 하소온도별 입자의 크기를 나타낸 것이다. 이때 하소 시간은 1 시간이었다.

표에서 보는 바와 같이 SnO₂ 분말의 경우에 처음에 약 50Å의 결정의 크기를 보였으나 1000°C의 온도에서 하소한 경우 280Å으로 증가하였다. 그러나 Ca를 첨가한 경우 결정성장이 억제됨을 볼 수 있는데, 약 800°C의 온도범위 내에서 효과적으로 결정의 성장을 억제함을 볼 수 있다. 또한 Ca의 첨가량이 많을 수록 결정성장의 억제가 더욱 효과적으로 이루어짐을 볼 수 있다. 그리고 600°C에서 1 시간 및 2 시간 하소한 분말의 결정의 크기를 비교해보면 그 차이가 온도의 변화에 의한 차이보다 적음을 알 수 있다. 그러므로 결정의 성장은 시간 보다 온도에 더 큰 영향을 받음을 알

표 1. 하소온도에 따른 SnO₂(Ca)/Pt 분말의 결정 크기.

Table 1. Crystallite size of SnO₂(Ca)/Pt powder for the calcination temperature.

Calcining temperature (°C)	SnO ₂ (Å)		SnO ₂ (Ca:0.1 wt.%) / Pt (Å)		Commercial SnO ₂ (Å)		SnO ₂ (Ca:0.6 wt.%) / Pt (Å)
	XRD	TEM	XRD	TEM	XRD	TEM	XRD
room temp.	50	55	25	20	158	165	20
500			55.5	50			
600	90	100	71.7	75	348	350	52
600*			82.7	85			
700	150	155	107.6	100			68
800	200	200	121.4	125			80
900	240	245	175.9	180			95
1000	280	290	265.2	270			120

* calcination at 600°C, 2h

표 2. 하소 및 소성후의 비표면적의 변화.

Table 2. Specific surface area after calcination and sintering.

Condition	SnO ₂	SnO ₂ (Ca:0.1wt.%) / Pt
Calcination at 600°C, 1h	25.5 m ² g ⁻¹	35.0 m ² g ⁻¹
Sintering at 800°C, 1h (after calcination)	19.8 m ² g ⁻¹	26.0 m ² g ⁻¹

수 있다.

표 2는 600°C에서 1시간 하소한 분말 과 600°C에서 1시간 하소 후 800°C에서 1 시간 소성한 SnO₂ 및 SnO₂(Ca:0.1wt.%)/Pt 분말에 대한 비표면적의 변화를 나타낸 것이다. 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)분석을 통하여 얻은 흡착량 등의 데이터를 이용하여 계산하였다. Ca가 첨가된 경우 결정성장의 억제에 의해 비표면적이 더 큼을 볼 수 있다.

3.3 가스 감지 특성

그림 7은 Ca의 첨가량에 따른 매탄가스 감지특성을 나타낸 것이다. 그림에서 표시한 감도, 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_i는 공기 중에서 초기저항의 값이며, R_g는 피검가스분위기에서의 저항값을 각각 나타낸다.

Ca의 첨가량이 증가함에 따라 결정성장을 효과적으로 억제하지만, 메탄가스의 감지특성에는 좋지 않은 영향을 미침을 확인 할 수 있었다. 이는 첨가한 Ca가 CaO로 되면서 가스에 대한 활성을 감소시키기 때문이라 생각된다.⁴¹

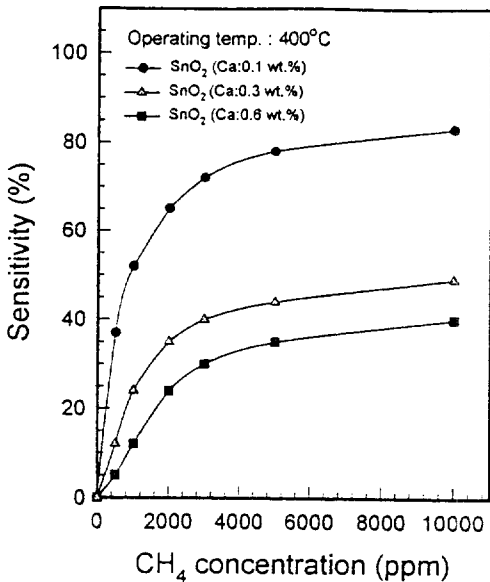


그림 7. Ca의 첨가량에 따른 메탄가스 감지특성.
Fig. 7. Methane gas sensitivities for various Ca contents.

대개 가스센서의 가스감지능력을 향상시키기 위해서 촉매를 모물질에 첨가한다. 본 실험에서는 Pt, Pd, Rh 등을 촉매로 사용하여 그림 2와 같은 후막소자를 제작 한 후 메탄에 대한 감지효과를 알아보았다.

그림 8은 Pt, Pd, Rh 등의 촉매를 첨가하여 제조한 후막소자의 메탄가스에 대한 감지특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Pt가 첨가된 후막소자가 다른 소자에 비해 더 좋은 감지효과를 나타냄을 볼 수 있다. 2000 ppm의 메탄가스에 대해 1 MΩ의 초기저항이 170 kΩ으로 감소하였는데, 식 (1)을 이용하여 환산하면 그림과 같이 약 83%의 감지효과를 나타내었다. 이는 Pt가 첨가됨으로써 감지막표면이 활성화되어 감응속도와 감도를 증진시키기 때문이다.^{7,8)}

4. 결 론

하소 및 소성중 일어나는 SnO₂의 결정성장을 억제시키고 또한 메탄가스에 대한 감지효과를

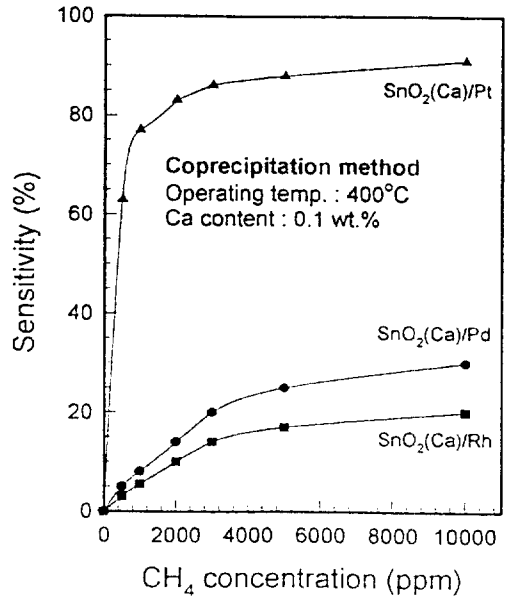


그림 8. 첨가 촉매에 따른 후막소자의 메탄가스에 대한 감지특성.
Fig. 8. CH₄ sensitivity of thick film device for added catalyst.

높이기 위해 Ca 및 Pt가 첨가된 SnO₂(Ca)/Pt 미세분말을 공침법을 이용하여 제조하였다.

첨가된 Ca는 열처리중에 SnO₂의 결정성장을 억제함으로써 후막소자의 비표면적을 증가시켰음을 XRD, TEM 및 BET 분석으로 알 수 있었으며, 이러한 비표면적의 증가는 메탄가스에 대한 감지효과를 향상 시켰다. 또한 촉매로서 Pt를 첨가함으로써 감지막의 표면이 활성화 되어 메탄가스에 대한 감지효과를 향상시킬 수 있었는데, 2000 ppm의 메탄가스에 대해 약 83%의 감지효과를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. D. Schuetzle, R. Hammerle and J. W. Butler, "Fundamentals and Applications of Chemical Sensors" American Chemical Society, 1986.
2. M. J. Madou and S. R. Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, Academic Press, INC., 1989.
3. D-D. Lee, "Hydrocarbon Gas Sensors", Chemical Sensor Technology, Kodansha, Vol. 5, 1994.

4. N. Yamazoe and N. Miura, "Some Basic Aspects of Semoconductor Gas Sensors", Chemical Sensor Technology, Kodansha, Vol. 4, 1992.
5. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "Stabilization of SnO₂ Ultrafine Particles by Additives", J. Mater. Sci., 27, pp. 963-971, 1992.
6. J. A. Aboat, V. C. Marcotle and N. J. Chou, "Chemical Composition and Electrical Properties of Tin Oxide Films Prepared by Vapor Deposition" J. Electrochem Soc.: Solid State Sci. and Tech., 120(5) p.701, 1973
7. M. Niwa, K. Awano and Y. Murakami, "Activity of Supported Platinum Catalysis for Methane Oxidation", Applied Catalysis, 7, pp. 317-325, 1983.
8. J. J. Ehrhardt, L. Colin, A. Accorsi, M. Kazmierczak and I. Zdanevitch, "Catalytic Oxidation of Methane on Platinum Thin Films", Sensors and Actuators B, 7, pp. 656-660, 1992.

저자소개

홍영호



1964년 4월 2일생. 1990년 경북대학교 전자공학과 졸업(학사). 1992년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1995년~ 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 반도체 전공(박사과정).

이덕동



1942년 12월 21일생. 1966년 경북대학교 물리학과 졸업(이학사). 1974년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1984년 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사). 1995년~현재 경북대학교 전자공학과 교수.

강봉휘



1965년 5월 16일생. 1988년 경북대학교 전자공학과 졸업(학사). 1991년 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1995년~ 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 반도체전공(박사과정).