

귀금속 촉매를 이용한 가스 센서 제조 연구

전희권 · 김재창[†]

경북대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 10월 8일 접수, 1997년 1월 17일 채택)

A Study of Gas Sensors Using Noble Metal Catalysts

Hee Kwon Jun and Jae Chang Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received 8 October 1996; accepted 17 January 1997)

요 약

귀금속 촉매가 첨가된 주석 산화물계 가스 센서가 여러 방법으로 제조되어 각 소자의 감지특성과 고온 열처리 효과 및 알루미나, Ca, Pt 등의 첨가물 효과가 검토되었다. 비록 가스의 종류에 따라 귀금속의 종류가 다르기는 하지만 가스의 감지도 향상을 위해 귀금속을 첨가하는 방법으로 귀금속 단지 촉매의 이용이 가장 효과적이었으며, 단체의 넓은 표면적에 고 분산된 귀금속 촉매작용에 기인하여 부탄 가스의 경우 백금이 첨가된 촉매가, 메탄 가스의 경우 팔라디움이 5 wt% 첨가된 촉매를 사용하여 1000 ppm의 가스농도에서 각각 90% 이상의 감지도를 얻을 수 있었다. 제조된 소자들은 600 °C까지의 열처리에서도 매우 안정하였으며, 800 °C 이상의 고온 열처리시에는 귀금속 첨가 방법에 관계없이 첨가된 귀금속의 분산도가 증가할수록 또한 고온 처리 시간이 길어질수록 소자의 열적 안정성이 떨어져서 감지도의 저하율이 커지고 있었다. 이러한 감지도의 저하 현상을 첨가된 단지 촉매 금속의 분산도 혹은 금속 입자 크기에 따른 열적 불안정성으로 설명할 수 있었으며 첨가물의 영향이나 주석 산화물 또는 알루미나 단지 촉매의 자체 변화는 감지도 저하에 크게 영향을 미치지 못하고 있었다.

Abstract—Tin oxide based hydrocarbon gas sensors were prepared by using various methods and their sensing characteristics and the effects of high temperature treatment and additives on the sensitivities were tested. Although the choice of the effective noble metal depended on the detecting gas, it was found that the supported noble metal catalyst was the most effective additive to increase the sensitivity of the sensor. Especially well dispersed 5 wt% of Pt and Pd supported alumina catalysts were the most effective for the butane and methane sensor, respectively. The increase in sensitivity was due to the increase in dispersion of the noble metal used and the sensors with supported catalyst were found to be very stable up to the temperature of 600 °C. When the sensor was calcined at 800 °C, the thermal instability of the sensor increased with metal dispersion regardless of preparation methods, resulting in the decrease in sensitivity. The thermal instability at a high temperature could be explained by the dispersion of the Pd metals rather than the sintering of tin oxide or supported metal catalyst itself or additives.

Key words: Tin-oxide, Methane, Sensor, Pd/Alumina Catalyst

1. 서 론

주석 산화물 반도체를 이용한 가스 센서 제조 연구는 환경, 세어, 안전 문제와 관련하여 주목 받고 있으며 특히 탄화 수소를 감지하는 센서는 탄화수소의 사용량이 급증함에 따라 수요가 증가하고 있고 현재 좀더 정밀하고 선택도가 높으면서 낮은 온도에서도 작동이 가능한 경제성있는 센서의 개발이 요구되고 있다[1]. 이를 위해 주석 산화물 모물질에 여러 종류의 첨가물을 사용하여 낮은 감도와 선택도를 높여려는 노력이 경주되고 있으며 실제로 귀금속을 첨가제로 이용하여 향상된 감도와 선택도를 여러 연구자들이 보고하고 있다.

특히 백금, 팔라디움, 로듐 등의 귀금속은 탄화수소 가스 센서의 감지 기구로 알려진 감지 가스의 흡착과 표면 산화 반응 속도를 증가시켜 센서의 감지도를 크게 높이고 있다고 알려져 있다[2-7].

Morrison은 이러한 첨가물의 역할과 모물질과의 관계를 촉매적 관점에서 이해하고 촉매의 분산도와 감지도와의 관련성, 탄화수소 가스의 감지 반응 기구 그리고 센서의 선택도를 높이기 위한 방안을 이론적으로 제시하였다[8]. 그들의 연구에 의하면 귀금속 촉매에 의한 센서의 감지도 향상은 촉매에 의한 탄화수소와 표면 산소간의 산화 반응속도 증가에 기인한다고 보고하고 있으며 이로 인한 표면 산소의 농도 감소는 모물질인 주석산화물의 저항을 낮추게 되어 센

서의 감지도를 높이게 된다고 보고하고 있다. 또한 Yamazoe 등의 연구자들은 모물질과 첨가된 귀금속의 역할을 이해하기 위한 연구를 통해서 센서 소자 제조시 주석 산화물의 입자 크기가 적어질수록 감지도가 증가하고 Debye length의 2배 크기에서 최대값을 가지게 되는 원인을 분석하였으며 동시에 TEM을 통한 연구에서 귀금속의 분산도를 증가시키는 것이 센서의 감도 향상에 가장 중요한 인자라는 사실을 보고하였다[9-11].

실제로 귀금속의 분산도를 향상시켜 부분적인 감도의 향상이 있었고 분산도를 증가시키기 위한 여러 종류의 소자 제조 방법이 제시되고 있으나 아직까지 뚜렷한 귀금속 담지량과 분산도의 조절 방안을 제시하지 못하고 있다. 이것은 모물질인 주석 산화물 자체에 귀금속을 담지시키는 기존의 소자 제조 방법에 문제가 있는 것으로 판단되며 특히 담체로 쓰이는 주석 산화물의 표면적이 열처리 후 30 m²/g 정도이기 때문에 귀금속 자체를 침전시키거나 물리적 혼합 혹은 이것을 변형시킨 소자 제조 방법으로는 높은 분산도를 가지게 할 수 없고 일종의 이온 교환법인 fixation 방법[9] 역시 분산도는 높으나 담지량의 한계 등으로 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 귀금속을 표면적이 적은 주석 산화물에 직접 담지하지 않고, 넓은 표면적을 가지고 있고 센서의 감지도에 긍정적인 첨가물로 인정받고 있는 알루미늄이나 담체에 귀금속을 미리 담지시킨 후 이 담지 촉매를 주석 산화물과 혼합하여 가스 소자를 제조하였다. 제조된 소자는 메탄가스를 감지가스로 이용한 실험에서 기존의 방법으로 제조된 소자들에 비해서 1/10의 귀금속량을 이용하고도 2-3배 향상된 감지도를 얻을 수 있었다[12]. 즉 팔라듐을 첨가한 메탄가스 센서의 경우 센서의 감지도는 금속의 첨가량에 따라 계속 증가하다가 약 3 wt%의 첨가량에서 최대 감지도를 나타내는데 반해서 담지된 금속을 이용한 경우에는 0.25 wt%의 귀금속 첨가량으로 기존 소자들의 감지도보다 2-3배 증가된 감지도를 얻을 수 있었으며 특히 낮은 농도의 감지가스 농도 영역에서 구별이 뚜렷하였다.

본 연구에서는 이러한 귀금속 담지 촉매를 이용한 소자의 열적 안정성과 담지된 금속의 입자 크기 변화가 감지도에 미치는 영향 그리고 담체 및 첨가물의 영향 등을 메탄가스와 부탄가스를 감지 가스로 하여 검토되었다.

2. 실험

후막형 주석 산화물 소자의 모물질 제조는 기존의 방법을 그대로 이용하였는데[2, 12-14] 즉, 원료 모물질인 주석 산화물은 암모니아와 염화 주석을 이용하여 침전법으로 제조되었으며 침전물은 110 °C에서 24시간 건조되고 agate mortar로 분쇄된 뒤 600 °C에서 3시간 동안 소성되었다.

열처리된 주석 산화물의 입자 성장을 억제하기 위한 Ca의 첨가는 (CH₃CO₂)₂Ca 용액을 이용하여 공침법으로 첨가되었으며 안정화를 위한 Pt의 첨가도 Pt(OH)₂ 용액을 이용하여 같은 방법으로 행하여졌다. 첨가된 Ca와 Pt의 담지량은 각각 0.1 wt%이었고 모물질은 Pt와 Ca가 함께 첨가된 경우, Ca만을 첨가한 경우 그리고 첨가물이 없는 경우로 나누어 감지도에 대한 첨가물의 영향력이 비교되었다.

사용된 귀금속 담지 촉매들은 Aldrich사에서 구입한 5 wt% Pt 혹은 Pd 금속을 담지한 촉매였으며 담지 촉매를 주석 산화물 대비 5 wt%를 이용하여 0.25 wt%의 Pt 혹은 Pd를 담지한 주석 산화물 센서가 제조되었으며 특히 메탄에 효과가 좋은 Pd 담지 촉매의 경우에는 5 wt% 이외에 1, 0.5 wt%의 Pd를 함유한 촉매를 구입하여 같은 알루미늄 함량일 때 Pd 입자 크기 변화 혹은 분산도의 차이에 따른 감지도 및 열적 안정성이 검토되었다.

모든 소자는 위에서 제조된 3종류의 모물질에 귀금속 담지 촉매를 물리적으로 원하는 담지량만큼 혼합한 후 이 혼합물을 이용하여 소자가 제조되었다. 즉 혼합물은 이온 교환된 증류수를 이용하여 paste로 만들어진 뒤 일반적인 후막형 소자 제조법인 스크린 프린팅 방법을 이용하여 소자가 제조되었다. 소자는 de Haart SP-SA-5 반자동 스크린 프린터를 이용하여 4 mm × 2 mm의 알루미늄 기판위에 제조되었고 제조된 소자는 1 mm × 1 mm 크기에 0.1 mm의 두께를 가지고 있었으며 백금전극과 백금선을 이용하여 저항이 측정되었고 알루미늄 기판 후면에는 RuO₂ heater가 장착되어 소자 온도를 조절하였다[13]. 제작된 소자는 안정화를 위해서 공기 중에서 12시간 동안 muffle furnace내에서 열처리가 행하여졌으며 처리된 온도는 400 °C에서 800 °C 범위이었고 이후 순환이 가능한 chamber내에서 감지 가스의 농도를 조절하면서 감지도가 측정되었다. 측정된 analog signal은 컴퓨터를 통해서 감지도(sensitivity)가 계산되었다.

감지도는 공기 중에서의 소자의 저항과 감지가스 하에서의 소자의 저항값의 차이를 공기 중에서의 소자 저항값으로 나누어준 값을 % 단위로 나타낸 % selectivity를 사용하여 나타내었으며, 감지도가 100%인 것은 감지가스내에서 소자의 저항값이 무시될 수 있을 정도로 낮아진다는 것이며 0%의 감지도는 감지가스의 영향력이 없다는 것을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 여러 가지 첨가물을 사용하여 제조된 주석 산화물 소자의 부탄 농도 변화에 대한 감지도를 나타내었다. 250 °C에서 순수한 주석 산화물을 이용한 소자의 감지도는 Ca 혹은 Ca와 Pt를 함께 침전법으로 첨가해 줌으로써 크게 증가하고 있고, 여기에 Pt를 5 wt% 함유하고 있는 Pt/alumina 담지 촉매를 5 wt% 첨가함으로써(0.25 wt% Pt 담지 소자) 계속 감지도가 향상되고 있다. 5 wt%의 Pd 담지 촉매를 이용한 경우에는(0.25 wt% Pd 담지 소자) Pt와 Ca가 함께 공침법으로 첨가된 소자에 비교하여 큰 차이를 발견할 수 없었다. 저 농도에서 Pt/alumina 담지 촉매의 효과가 뚜렷하였는데 500 ppm에서 10% 내외의 감지도를 보이던 소자가 Pt 담지 촉매를 이용함으로써

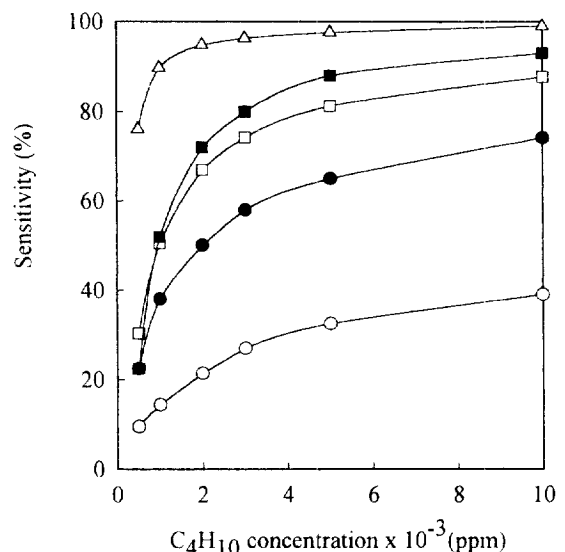


Fig. 1. The sensitivities to butane of the various sensors at 250 °C as a function of butane concentration.

○: SnO₂(pure), ●: SnO₂(Ca), □: SnO₂(Ca)/Pt, ■: SnO₂(Ca)/Pt+(5 wt%)Pd/alumina(0.25 wt% Pd), △: SnO₂(Ca)/Pt+(5 wt%)Pt/alumina(0.25 wt% Pt)

해서 이미 80% 내외의 감지도를 보여주고 있다. 이후 부탄의 농도가 증가되면 모든 소자의 감지도가 증가하여 5000ppm 이상의 부탄 농도하에서는 포화된 값들을 보이고 있다.

김 등[12]은 Pd 담지 촉매를 이용하여 제조된 소자와 기존의 일반 소자 제조 방법을 이용하여 제조된 소자의 메탄가스 감지도 비교 연구에서 담지된 촉매를 이용한 소자가 일반적인 귀금속 첨가 방법인 물리적 혼합, 침전법, 함침법 등의 방법으로 귀금속을 첨가한 소자에 비교하여 작은 금속 담지량으로 우수한 감지도를 나타낸다고 보고하고 있으며, 감지도의 향상을 담지 촉매에 의한 귀금속의 분산도 차이와 이에 따른 표면 반응 속도의 증가로 설명하고 있다. Fig. 1의 결과는 부탄의 경우에서도 메탄에서와 같이 후막 센서 소자의 감지도를 증가시키기 위한 귀금속 첨가 방법으로 담지된 촉매를 이용하는 것이 가장 효과적이라는 것을 보여주고 있으며, 침전법으로 첨가된 Ca에 의한 감지도의 증가는 모물질인 주석 산화물의 열처리시 모물질의 성장 억제와 이에 따른 반응 표면적 증가로 설명될 수 있다[12, 13]. Pt/alumina 담지 촉매뿐 아니라 Pt를 공침법으로 Ca와 함께 첨가한 경우에도 감지도가 증가되고 있으며 이러한 Pt에 의한 감지도의 증가 현상은 부탄가스의 산화 반응에 대해 Pt가 Pd에 비해 매우 활성이 높다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 2에서 여러 첨가물을 함유한 소자와 Pd/alumina 담지 촉매를 함유한 소자의 감지도를 최종 소결 온도를 변화시켜 가면서 메탄가스 하에서 비교하였다. 부탄과 같이 메탄가스의 경우에도 감지가스의 농도에 따라서 Langmuir 형태의 감지도 곡선을 보여주고 있는데 Fig. 2에서는 5000ppm의 메탄가스 농도 하에서 최종 소결 온도를 400℃, 600℃, 800℃로 변화시켰을 때의 감지도 변화를 나타내었다. 주석 산화물 소자의 감지도는 Ca가 첨가되면 약간 증가하나 Ca와 함께 첨가된 Pt는 소자의 감지도에 영향이 없었으며 40% 내외의 감지도를 보여주고 있고 800℃까지의 소결 조건하에서도 감지도에 큰 변화가 없었다. Ca 첨가에 의한 감지도의 증가폭이 부탄에 비해 적은 것은 메탄이 부탄에 비해 매우 안정하고 메탄의 산화 반응에 모물질인 주석산화물 자체의 크기나 표면적이 센서의 감도에 크게 기여하지 못하고 있음을 보여주고 있으며 메탄의 경우 주된 감지 기구는 촉매에 의한 반응에 기여한다는 사실을 보여주고 있다. 또한

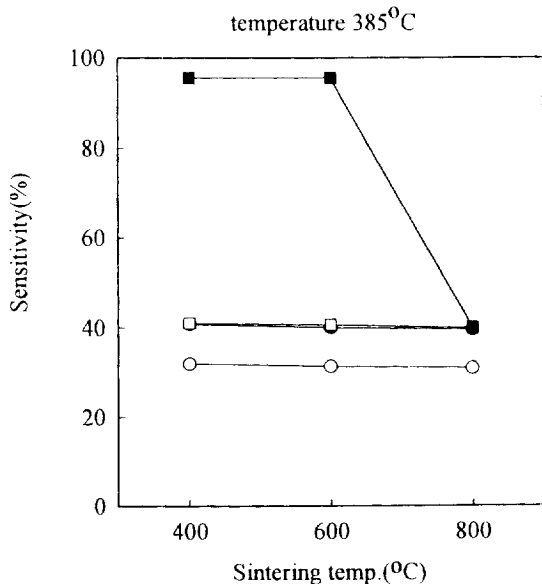


Fig. 2. The sensitivities to methane of various sensors as a function of sintering temperature at 5000 ppm of methane.
○: SnO₂(pure), ●: SnO₂(Ca), □: SnO₂(Ca)/Pt, ■: SnO₂(Ca)/Pt + (5 wt%)Pd/alumina (0.25 wt% Pd)

부탄과는 다르게 Pt 첨가 역시 감지도에 영향을 주지 못하고 있는데 이것은 감지가스에 따라 효과적인 촉매금속이 존재한다는 것을 보여준다. 5 wt%의 Pd를 함유하고 있는 Pd/alumina 담지 촉매를 이용한 0.25 wt% Pd 담지 소자의 경우에는 감지도가 크게 증가하여 400℃와 600℃의 최종 소결시에는 95% 이상의 감지도를 보이며 매우 안정하였으나 800℃에서 1시간 동안 최종 소결을 실시한 결과 감지도가 41%로 급격히 감소하고 있었다. 알루미늄나 담지 촉매가 첨가되지 않은 경우에 소결 온도에 의한 감지도의 변화가 크지 않다는 것은 고온 소결시 감지도 하락의 주원인이 알루미늄나 담지 촉매의 첨가에 기인한다는 것을 보여주고 있다. Fig. 3에서 800℃에서의 소결 시간을 변화시켜 가면서 5000ppm의 메탄 농도하에서 감지도의 감소를 나타내었는데 시간이 증가함에 따라 지수함수적으로 감지도가 감소하고 있으며 백금 전극의 밀착성을 도모하기 위해 일반적으로 행해지는 10분간의 소결 동안에도 약 15% 정도의 감지도 감소가 관찰되었다.

고온 열처리시 Pd/alumina 담지 촉매의 첨가에 따른 이러한 감지도 감소의 원인을 파악하기 위해서 0.1 wt%의 Ca만을 첨가한 주석 산화물 모물질 혹은 0.1 wt%의 Ca와 Pt를 동시에 첨가한 모물질을 미리 800℃로 전처리하거나 Pd/alumina 촉매를 미리 800℃로 1시간 동안 전처리한 후 제조된 소자들의 소결 효과를 Fig. 4에 나타내었다. 담지 촉매만을 미리 800℃에서 1시간 동안 전처리를 한 경우 (a)나 모물질만을 전처리한 경우 (b) 혹은 두 물질을 따로 800℃에서 전처리한 후 (c) 제조된 모든 소자에서 400℃와 600℃에서의 소결 후에 메탄가스에 대한 감지도는 80-85%로 약 5-10%의 감지도 하락이 관찰되었으며 각 소자들은 800℃에서 소결한 결과는 Fig. 2에서와 마찬가지로 급격한 감지도의 변화가 관찰되었다. 담지 촉매나 모물질을 따로 800℃에서 전처리한 후 제조된 소자의 감지도가 400℃나 600℃의 소결 후에 80% 이상의 감지도를 보인다는 사실은 담지 촉매 혹은 모물질 자체가 800℃의 전처리에 의해 크게 변화되지 않는다는 것을 보여주고 있으며, 모든 제조된 소자가 800℃ 소결에 의해 감지도가 급격히 하락한다는 것은 결국 800℃ 소결시 모물질인 주석산화물과 담지 촉매 사이의 상호작용에 의해서 감지도의 급격한 하락이 유도되는 것으로 보인다.

담지 촉매는 Pd 금속과 알루미늄으로 구성되어 있기 때문에 각각의 영향력을 보기 위해서 알루미늄나와 Pd 담지량을 변화시킨 실험이 행

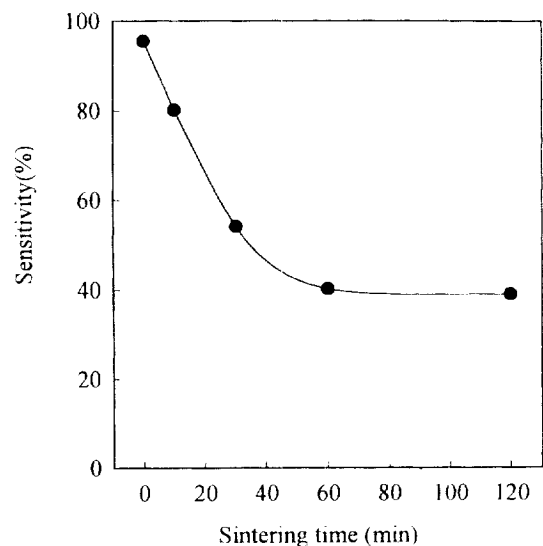


Fig. 3. The sensitivities to methane of the tin oxide sensor promoted by Pd/alumina catalyst as a function of sintering time at 800℃ at 5000 ppm of methane.

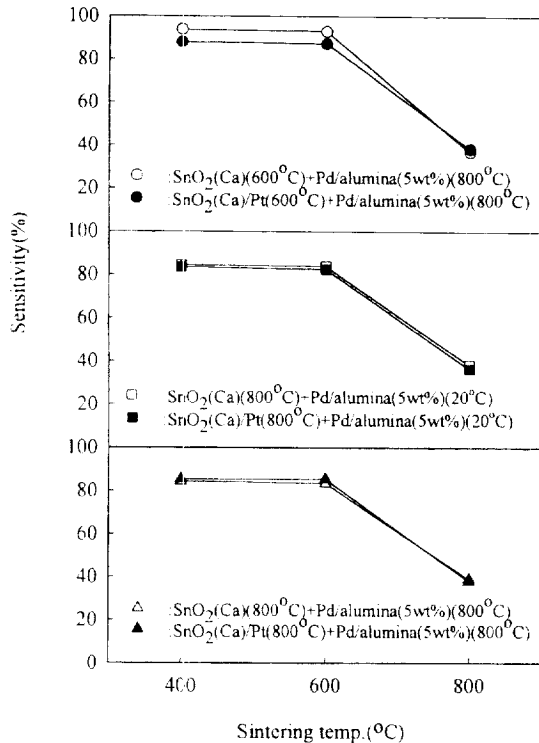


Fig. 4. Thermal stabilities of sensors with Pd/alumina catalyst pre-treated at different temperatures at 5000 ppm of methane.

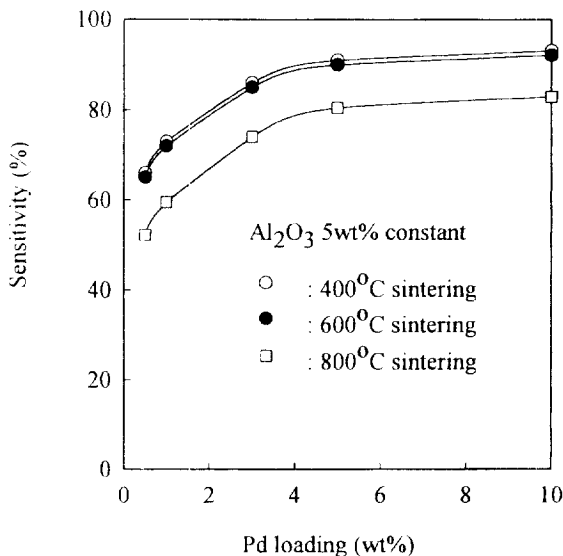


Fig. 5. The sensitivities of $\text{SnO}_2(\text{Ca})/\text{Pt}$ sensors as a function of Pd black loadings at 5000 ppm of methane.

하여졌다. Fig. 5에서 Ca와 Pt를 함유한 소자의 알루미늄 함량을 5 wt%로 고정하고 Pd black을 이용하여 Pd의 담지량에 따른 감지도의 변화를 나타내었고, Fig. 6에서 Pd 함량을 3 wt%로 고정하고 알루미늄 함량을 변화시키면서 각 소자의 최종 소결 온도에 따른 감지도의 변화를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 알루미늄의 함량이 고정된 경우에는 Pd black의 양이 증가될수록 소결 온도에 관계없이 감지도가 크게 증가하고 있으며 특히 3 wt%까지 증가율이 높다가 이후의 감지도는 큰 변화가 없었다. 또한 각 담지량에서 800 °C 소결에 의한 감지도 저하가 크지 않았다. 반응기구적으로 볼 때 센

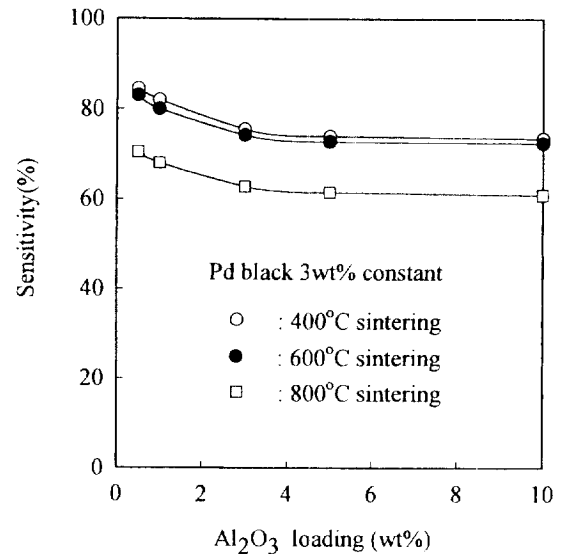


Fig. 6. The sensitivities of $\text{SnO}_2(\text{Ca})/\text{Pt}$ sensors as a function of Al_2O_3 loadings at 5000 ppm of methane.

서의 감지도는 감지가스와의 센서 표면 산소와의 반응에 의한 소자의 저항 감소에 기인하고, Pd 첨가에 의해 반응속도가 증가되어 센서의 감지도를 높여주지만, 일정량 이상의 담지량을 가질 경우 Pd라는 이물질의 첨가에 따른 계면 장벽의 저항 증가와 이에 따른 소자 저항의 증가에 기인하여 3% 이상의 Pd 담지 소자에서는 더 이상의 감지도 증가를 관찰할 수 없었다. 실제로 Pd black을 주석 산화물에 혼합하면 초기 저항값이 크게 증가하는 현상은 이러한 설명을 뒷받침하고 있다 하겠다. Fig. 6에서 보듯이 Pd black의 함량이 3 wt%일 때 알루미늄의 함량이 증가되면 소결 온도에 관계없이 감지도가 10-20% 정도 하락하다가 알루미늄 담지량이 3 wt% 이상이 되면 감지도에 영향이 없었다. 특히 알루미늄의 함량이 계속 증가하여 10 wt%에 도달하여도 소자의 감지도에는 변화가 없었는데 이는 첨가된 알루미늄이 감지도의 향상이나 저하에 영향력이 크지 않다는 것을 보여주고 있다. Pd black을 사용한 소자들의 이러한 결과들은 800 °C의 소결 이후에서도 Pd black을 사용한 소자의 경우 급격한 감지도의 변화가 없다는 것과 알루미늄 자체는 감지도에 영향을 주지 못한다는 것을 보여준다.

Fig. 7에서 Pd의 담지량이 다른 Pd/alumina 촉매 즉 0.5, 1 그리고 5 wt%의 Pd 담지량을 가지는 Pd/alumina 촉매를 주석산화물 대비 5 wt%를 이용하여 알루미늄 함량이 같을 때의 Pd의 담지량의 차이 또는 분산도의 차이에 따른 메탄가스의 감지도와 400 °C, 600 °C, 800 °C 소결 후의 열적 안정성을 나타내었다. Fig. 7에서 보이듯이 모든 소자는 소결 조건에 관계없이 Pd 담지량의 증가에 따라 감지도가 증가하고 있으며 Pd의 담지량에 따라서 소결 효과가 크게 차이가 있을 수 있다. 즉 5 wt%의 Pd 담지량을 가진 알루미늄 촉매 5 wt%를 이용하여 제조된 소자는 앞에서 설명한 바와 같이 600 °C까지의 소결 온도하에는 감지도가 유지되다가 800 °C의 소결에 의해서 감지도가 급격히 저하되고 있으나 0.5 wt%나 1 wt%의 Pd 담지량을 가진 알루미늄 촉매 5 wt%를 사용한 소자는 소결 온도에 더욱 민감하여 이미 600 °C의 소결에 의해서 감지도가 크게 감소함을 보여주고 있다. 이러한 결과는 고온 소결 동안에 감지도에 영향을 미치는 인자의 하나가 촉매의 금속 분산도 혹은 금속 입자 크기라는 것을 보여주고 있다. 촉매의 금속 담지량을 감소시키면 일반적으로 분산도가 증가하고 금속 입자 크기가 작아진다는 것을 고려하면 본 실험에서의 결과는 담지량이 적어 분산도가 높으며 입자의 크기가 작은 경우

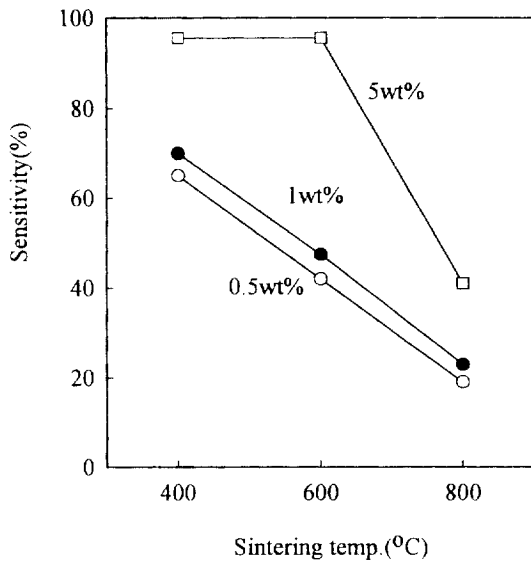


Fig. 7. The thermal stabilities of various $[\text{SnO}_2(\text{Ca})+\text{Pd}/\text{alumina}]$ sensors as a function of sintering temperature at 5000 ppm of methane.

소결 효과가 크게 일어나고, 촉매 귀금속의 크기가 커질수록 소결 효과가 감소하여 금속 입자의 크기에 따라 소결에 의한 감지도의 변화 온도가 증가하고 있음을 보여주고 있다. 특히 수십 nm 범위의 크기를 가지고 있는 Pd black을 첨가한 소자가 Fig. 5와 6에서 보이듯이 소결에 매우 강하다는 사실은 이러한 추론을 반증하고 있다 하겠다.

Fig. 8에서 Pt가 첨가되지 않은 $\text{SnO}_2(\text{Ca})$ 를 모물질로 이용하고 물리적 혼합에 의해서 Pd black을 3 wt% 첨가한 소자와 rinsing 방법을 이용하여 3 wt%의 Pd를 함유한 소자 그리고 5 wt%의 Pd를 함유하고 있는 알루미늄 담지 촉매를 이용하여 0.25 wt%의 Pd를 함유한 소자의 메탄 농도에 따른 감지도와 800 °C 소결 효과를 나타내었다. 본 연구에서 적용된 rinsing 방법[15]은 이온 교환법과 침전법을 병행시킨 방법으로, 침전법으로 제조된 $\text{SnO}_2(\text{Ca})$ 모물질을 600 °C에서 전처리한 후 이온 교환 방식과 같이 모물질과 PdCl_2 을 포함한 용액을 부피비로 1 대 100으로 혼합하여 하루 동안 상온에서 교반한 후 필터링 과정과 건조 과정을 거친 것으로 이온 교환 방법과 비교하면 부분적인 세척이 행해진 것이다. Rinsing 과정으로 농도가 다른 용액을 이용하여 소자를 제조함으로써 모물질에 Pd 함량 조절이 가능하였으며 실제 Pd 담지량은 ICP를 통하여 분석되었다. 잘 알려진 바와 같이 Cl기의 존재는 메탄의 산화 반응시 활성을 저하시키는 물질로 알려져 있으며[16] Cl기의 잔존 여부를 여액 중에 포함되어 있는 Cl기의 이온 크로마토그래피 분석을 통해 알아보았는데 대부분의 Cl이 제거되었음을 확인할 수 있었다. 그림에서 보듯이 400 °C 소결 후에는 3 wt%의 같은 Pd 함량을 가지고 있음에도 불구하고 제조 방법에 따라 감지도에 큰 차이가 나타나고 있으며 rinsing 방법에 의해 제조된 소자가 Pd black을 이용한 소자에 비해서 뛰어난 감지도를 보여주고 있다. Pd의 담지량이 적더라도 담지 촉매를 이용한 경우 0.25 wt%의 Pd 담지량으로 rinsing 방법에 의해 제조된 소자가 가지는 정도의 감지도를 얻을 수 있었으며 이러한 감지도 특성은 600 °C 소결에서도 같은 결과를 보이고 있다. 이러한 감지도의 차이는 여러 방법에 의해서 형성되는 Pd 입자의 크기 혹은 분산도에 기인한 결과로 생각된다. 실제로 Pd의 분산도를 측정하기 위해서 상온에서 수소 흡착 실험이 행하여졌는데 Pd/alumina 촉매의 경우 20%, rinsing된 소자의 분산도는 약 3% 그리고 Pd black의 분산도는 0.8%이었으며 이러한 분산도의 차이 혹은 입자 크기의 차이가 감지도에 크게 영향

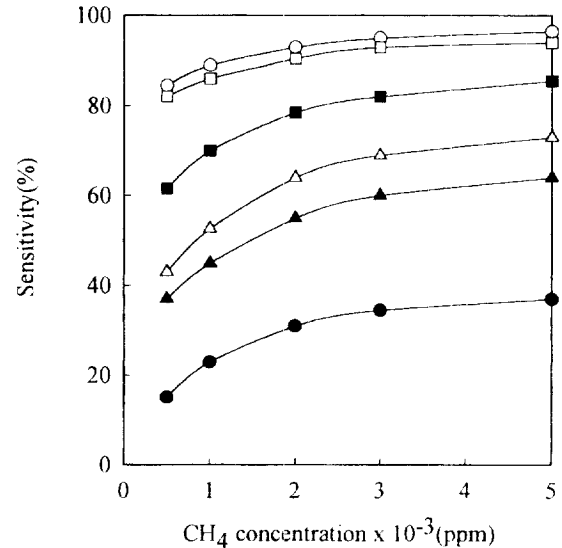


Fig. 8. Thermal stabilities of $\text{SnO}_2(\text{Ca})$ sensors prepared by various methods after sintering at 800 °C.

○: $\text{SnO}_2(\text{Ca})+\text{Pd}/\text{Al}$ (Pd loading 0.25 wt%), □: $\text{SnO}_2(\text{Ca})/\text{Pd}$ -rinsing method (Pd loading 3 wt%), △: $\text{SnO}_2(\text{Ca})+\text{Pd}$ black (Pd loading 3 wt%), After sintering (800 °C), ●: $\text{SnO}_2(\text{Ca})+\text{Pd-Al}$ (Pd loading 0.25 wt%), ■: $\text{SnO}_2(\text{Ca})$ Pd-rinsing method (Pd loading 3 wt%), ▲: $\text{SnO}_2(\text{Ca})+\text{Pd}$ black (Pd loading 3 wt%)

을 미치고 있음을 알 수 있다. 800 °C로 1시간 동안 소결된 이후에는 5000 ppm의 고농도 메탄하에서 감지도 감소율은 Pd black과 rinsing 방법으로 제조된 소자는 20-25%로 비슷하나 Pd/alumina 촉매를 이용한 경우 61%를 기록하고 있고 낮은 농도인 500 ppm에서는 Pd black의 경우에는 감지도가 42%가 36%로, rinsing 방법을 이용하였을 경우에는 83%에서 65%로 감소하고 있지만 담지 촉매를 이용한 소자는 85%에서 15%로 감소하고 있다. Rinsing 방법으로 제조된 소자의 경우 Pd black을 이용한 소자와 같은 양의 Pd 즉 3 wt%의 Pd를 함유하고 있지만 표면적이 25-30 m²/g인 주석 산화물의 표면에 분산되어 있기 때문에 낮기는 하지만 Pd의 분산도가 Pd black의 경우보다 높은 3%의 분산도를 보이고 있으며 이 방법으로 제조된 소자의 Pd 입자 크기는 알루미늄에 담지된 5 wt% Pd 촉매를 이용한 소자의 Pd 입자 크기와 Pd black을 이용한 소자의 Pd 입자 크기의 중간 전상에 있을 것으로 판단된다. Rinsing 방법에 의해 제조된 소자가 Pd black에 의해 제조된 소자에 비해 감지도가 높으면서 800 °C의 고온 소결시의 감지도 저하율이 비슷하다는 것은 감지도는 분산도에 비례하여 계속 증가하지만 Pd 입자 크기가 어느 일정 크기에 도달하면 800 °C의 소결에 안정하게 된다는 것을 보여주고 있으며 Pd 입자 크기가 증가하면 열적 안정성이 증가한다는 사실을 확인시켜 주고 있다 하겠다.

Fig. 9에서 rinsing 방법에 의해서 Pd의 담지량을 조절하면서 제조된 소자의 소결 온도에 대한 열적 안정성을 나타내었다. 800 °C 처리에 의한 감지도의 변화가 Pd의 담지량이 증가하면 줄어들고 있으며 1 wt% Pd 담지 촉매의 경우 담지된 촉매와 마찬가지로 감지도가 800 °C의 처리에 의해 급격히 감소하고 있었다. 이 결과는 Pd 금속의 입자 크기에 따른 열적 안정성을 보여준 것과 동시에 Pd 금속이 첨가될 때 알루미늄에 미리 고 분산되어 첨가되었는지 아니면 rinsing 방법과 같이 직접 첨가되었는지 열적 안정성은 Pd 금속의 입자 크기에만 의존한다는 사실과 담지 촉매의 담체로서 첨가된 알루미늄이 감지도나 열적 안정성에 어떤 영향력도 미치지 못함을 보여주고 있다.

Pd 입자의 크기 혹은 금속의 분산도에 따른 이러한 소자의 열적 안정성 변화는 고온 열처리에 민감한 주석 산화물의 표면적 감소

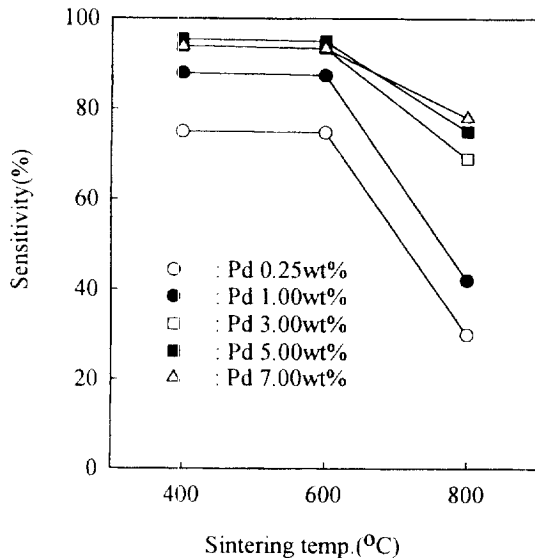


Fig. 9. The thermal stabilities of various sensors prepared by rinsing method as a function of sintering temperature at 5000 ppm of methane.

[11]와 이에 따른 촉매금속의 도포 현상 혹은 미세 Pd 금속이나 Pd 산화물이 자체 변형하여 금속 입자가 성장하므로써 일어날 수 있는 현상으로 고려될 수 있으나 이미 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 주석 산화물만을 미리 800 °C에서 고온 처리한 후 제조된 소자나 담지 촉매만을 미리 고온 처리한 후 제조된 소자 모두에서 600 °C까지의 처리 후에는 감지도가 크게 변하지 않고 있으며 이는 주석산화물의 자체 변형 혹은 Pd 금속의 입자 성장 혹은 Pd 금속 입자의 휘발 등의 가설을 배제시키고 있다. 또한 고 분산된 미세 촉매금속을 알루미늄에 담지한 담지 촉매를 이용한 경우와 rinsing 방법으로 제조된 소자들의 비교를 통해서 알 수 있듯이 소자의 열적 안정성은 금속의 첨가 방법이나 담체로 이용된 알루미늄 효과 가 아닌 오직 Pd 입자 크기에만 의존하고 있으며 입자의 크기가 적어질수록 감지도를 격감시키는 온도가 저하하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과들은 소자의 감지도 저하가 촉매금속과 주석산화물간의 상호작용에 기인한다는 것과 촉매금속의 입자가 적어질수록 상호작용이 커짐을 보여주고 있고 아직까지 확실한 기구가 밝혀지지는 않았지만 제시할 수 있는 상호작용의 가능성은 800 °C 이상의 고온 처리시 주석산화물과 촉매금속의 반응에 의한 비활성 화합물의 형성, 촉매금속이 주석산화물 내부로의 확산에 의한 촉매의 비활성화 그리고 주석 산화물의 휘발 등에 의한 촉매금속의 도포 등으로 보인다.

4. 결 론

주석 산화물 소자의 감지도를 높이기 위한 귀금속 첨가 방법으로 귀금속 담지 촉매의 이용은 감지가스의 종류에 따른 최적의 귀금속을 적용하기만 하면 어느 가스에서나 감도를 높이는데 가장 효과적이었으며 메탄일 경우 팔라듐이 부탄 감지에서는 백금이 담지된 촉매가 가장 높은 감지도를 나타내었다. 공침법으로 첨가된 Ca나 Pt는 부탄의 경우 모놀리thin 주석 산화물의 입자 성장 억제 작용과 촉매작용에 의하여 감지도를 증가시키고 있었으며 메탄의 경우에는 효과가 없었다.

담지된 촉매를 이용한 주석 산화물 소자의 감지도 향상은 귀금속의 분산도 향상에 의한 반응성 증가에 기인하고 있으며 기존의 촉매금속 첨가 방법에 비해서 단위 첨가 금속량당 10배 이상의 감지도

향상을 보이고 있다.

첨가된 귀금속 촉매의 분산도가 증가하면 감지도의 향상에는 매우 유리한 반면 열적 안정성은 떨어지고 있었으며 실제로 5 wt%의 Pd를 담지한 알루미늄 촉매를 이용한 0.25 wt% Pd 담지 소자 혹은 rinsing 방법으로 1 wt% 이상의 Pd 담지량을 가진 소자의 경우 600 °C 이하의 소결 처리 후 매우 안정하였고, 0.5 혹은 1 wt%와 같이 낮은 Pd 담지량을 가진 알루미늄 담지 촉매를 이용할 경우 이미 600 °C 미만의 온도에서 감지도가 격감하고 있다. 또한 Pd black이나 rinsing 방법에 의해서 3 wt% 이상의 Pd가 첨가된 경우에는 800 °C의 소결 하에서도 감지도의 감소율이 20-30%로 비교적 고온 처리에 안정하였다.

소자의 운전 온도가 부탄의 경우 250 °C, 메탄의 경우 385 °C 내외이므로 소자 제조시 600 °C까지 안정한 감지도를 보이는 5 wt% 이상의 Pd 담지량을 가진 담지 촉매를 이용해야 하며 소자의 열적 안정성 차이는 Ca나 Pt 혹은 알루미늄 등의 첨가물 영향이나 800 °C의 고온 처리에 의한 주석 산화물 혹은 알루미늄 담지 촉매 자체의 변화에 기인한 것이 아니고, 첨가된 촉매금속의 분산도 혹은 입자 크기에만 영향을 받고 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공보과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, D. D.: *Chemical Sensors Technology*, **1**, 79(1994).
2. Lee, D. D., Chung, W. Y. and Sohn, B. K.: *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 252(1993).
3. Pitchai, R. and Klier, K.: *Catalysis Reviews Sci. Eng.*, **28**(1), 13 (1986).
4. Hicks, R. F., Qi, H., Young, M. L. and Lee, R. G.: *J. of Catal.*, **122**, 280(1990).
5. Hicks, R. F., Qi, H., Young, M. L. and Lee, R. G.: *J. of Catal.*, **122**, 295(1990).
6. Ribeiro, F. H., Chow, M. and Betta, R. A. D.: *J. of Catal.*, **146**, 537(1994).
7. Burch, R., Urbano, F. J. and Loader, P. K.: *Appl. Catal.*, **123**, 173 (1995).
8. Morrison, S. R.: *Sensors and Actuators*, **12**, 425(1987).
9. Matsushima, S., Maekawa, T., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N.: *Sensors and Actuators B*, **9**, 71(1992).
10. Matsushima, S., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N.: *Chem. Lett.*, 1651(1989).
11. Xu, C., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N.: *Denki Kagaku*, **58**(12), 1143(1990).
12. Kim, J. C., Kwon, H. J. and Lee, D. D.: submitted to *Sensors and Actuators*(1996).
13. Hong, Y. H.: Ph. D. Dissertation, Kyungpook National Univ., Taegu, Korea(1995).
14. Sohn, J. R., Cho, S. G., Park, H. D. and Lee, D. D.: *Hwahak Konghak*, **32**(4), 525(1994).
15. Kim, J. C., Li, H. X., Chen, C. Y. and Davis, M. E.: *Micro. Mar.*, **2**, 413(1994).
16. Simone, D. O., Kennelly, T., Brungard, N. L. and Farrauto, R. J.: *Appl. Catal.*, **70**, 87(1991).