

CO gas 검지용 ZnO / PdCl₂ 계 가스센서의 특성

홍 형기, 김 봉희, 천 영일, 이 철진, 성 영권
고려대학교 전기공학과

The characteristics of ZnO/PdCl₂ gas sensor to CO gas

H.K.Hong, B.H.Kim, Y.I.Cheon, C.J.Lee, Y.K.Sung

Dept.of Electrical Engineering, Korea University

ABSTRACT

A gas sensor, comprised of both ZnO and PdCl₂ powders, has been developed to sense the CO gas of low concentration (100 ppm). When the weight ratio of ZnO/PdCl₂ element sintered at 600 °C was 99.5/0.5, the maximum sensitivity to CO gas was obtained at the operating temperature of 200 °C. Also, the response characteristics of this element were examined, and then the response time was decreased from 90 to 45 secs. with operating temperature increase in the range of 100-400 °C.

1. 서론

최근 SnO₂, Fe₂O₃ 그리고 ZnO와 같은 물질을 사용한 산화물 반도체 가스 센서들이 환원성 가스를 검출하는데 널리 사용되고 있는데 이러한 것들은 n-type 산화물 반도체로 알려져 있다. N-type 산화물 반도체는 환원성 가스가 그것의 표면위에 흡착될 때 전기저항이 감소되고 산화성 가스가 표면위에 흡착될 때 전기저항이 증가된다.¹⁾

이러한 산화물 반도체 가스센서들의 sensitivity를 개선하기 위하여 일반적으로 귀금속 촉매가 첨가된다.²⁾ 한편 ZnO는 동작온도가 대체로 높기 때문에 SnO₂ 만큼 많이 사용되지는 않지만 Pt를 첨가물로 사용하면 C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 등의 가스에 높은 감도를 보이고 Pd를 첨가물로 사용하면 H₂, CO 등에 대해 큰 감도를 보이는 것으로 알려져 있다.^{3,4)}

이러한 관점에서 본연구에서는 주물질로 ZnO를 사용하고 첨가물로 PdCl₂를 사용한 CO 가스 검지용 ceramic 센서소자를 제조하여 그것의 gas sensitivity와 응답특성을 조사하였다.

2. 실험

2.- 1. 소자의 제조

본 실험에서는 소자의 제조를 위하여 ZnO(Kokusan chemical works, G.R.)를 주물질로 사용하고 첨가물로 PdCl₂ (Inuishi precious metals, G.R.)를 사용하였다. 그림 1은 이러한 소자의 제조과정을 나타낸 것이다.

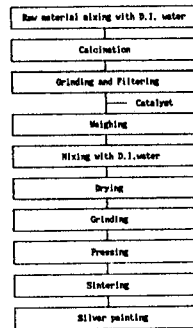


그림 1. 가스검지소자의 제작공정도.

ZnO 분말을 D.I.(deionized) water로 반죽한 후 전기로 속에서 600 °C의 온도로 5 시간동안 공기중에서 열처리 하였다. 이때 온도 상승률은 3 °C/min.로 하였고 노냉 하였다. 그리고 나서 막자사발을 이용하여 충분히 분쇄한 후 80 mesh sieve로 체거름 하였다. 이러한 ZnO 분말과 PdCl₂를 평량하여 PdCl₂의 함량이 각각 0.5, 1 그리고 2 wt % 되게한 후 D.I. water를 사용하여 충분히 혼합하여 100°C에서 1 시간동안 건조시켰다. 건조된 혼합물을 분쇄한 후 유압 프레스로 1000 Kg/cm²의 압력으로 disk 형의 소자를 만들어 소결온도 500-700 °C에서 1 시간 소결하였다.

전극의 형성을 위하여 silver paste (dupont 7095)를 소

자의 표면에 도포하였고 lead 선을 부착하기 위해 형성된 전극위에 다시 dotite (D-500)를 도포하였다. 한편, 이렇게 형성된 전극의 열적 안정성을 구축하기 위해 450 °C 에서 10 분간 annealing하였다.

2.- 2. 소자의 특성측정

그림 2는 제조된 소자의 특성 측정 장치도이다.

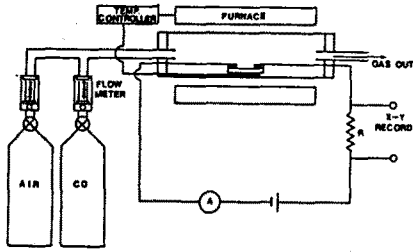


그림 2. 가스검지소자의 특성측정 장치도.

내경 3 cm, 길이 50 cm의 quartz chamber 내에 소자를 고정 한 후 소자와 부하저항 R_L을 직렬로 연결하였고 가스 주입시 부하저항 양단의 전압변화를 X-Y record (RIKADENKI, RW-21T)로 읽어 소자의 저항변화를 관측하였다. 본 실험에서 사용된 gas는 농도 500 ppm의 CO gas (대한특수가스, 99.9%)였으며 사용 공기는 공업용 air였다. Gas나 air의 flow는 flow meter를 사용하여 200 cc/min.로 고정하였으며 gas의 제거 시에는 air 쪽의 flow meter를 200 cc/min.으로 고정하여 gas가 완전히 제거될 때까지 충분히 기다렸다.

3. 결과

그림 3은 소결온도가 600 °C인 검지 소자에 대하여 CO gas 100 ppm일 때 PdCl₂ 첨가량을 parameter로 한 검지소자 동작온도에 따른 가스감도를 $[(R_a - R_g) / R_a] \times 100\%$ 로 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있듯이 촉매 (PdCl₂)를 첨가하지 않은 소자의 경우 검지소자 동작온도의 증가에 따라 감도가 증가하여 동작온도 400 °C 에서 최대가 되지만 촉매를 첨가한 소자는 동작온도 200°C, 300°C 에서 감도가 상당히 크짐을 알 수 있다. 이러한 촉매의 첨가에 의한 검지소자 동작온도의 감소 현상은 T. Seiyama 등의 보고에 의하면 촉매활성 반응과 관계되는 것으로 저 농도의 CO가스에 대해 Pd는 catalytic activity 가 비교적 낮은 편에 속하기 때문에 흡착되는 O 와 CO 의 흡착률이 반응물보다 높아서 감도가 높아지는 것^{6,7)}으로 생각되며 200 °C와 300 °C에서 감도가 가장 크다는 사실은 여러가지 방향의 Pd 결정면상에서 CO₂ 발생률이 500 K를 중심

으로 400-600 K의 온도구간에서 최대⁸⁾가 된다는 사실과 연관되는 것이라 생각된다.

한편, 그림으로 부터 촉매의 첨가량이 증가될 수록 감도의 peak 치가 낮아짐을 알 수 있는데 이러한 현상은 Pd 량의 증가에 의해 catalytic activity 가 상대적으로 높게되어 흡착률이 낮아지기^{6,7)} 때문으로 생각된다.

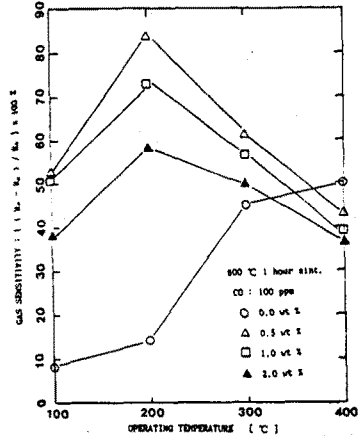


그림 3. 소결온도 600 °C 일 때 PdCl₂ 함량을 parameter로 한 동작온도에 따른 CO gas의 감도.

그림 4,5는 소결온도 600 °C인 소자에 대하여 검지소자의 동작온도가 각각 200,300 °C 일 때 첨가물을 parameter로 한 CO가스 농도에 따른 검지소자의 감도를 $[(R_a - R_g) / R_a] \times 100\%$ 로 나타낸 것이다.

그림 4,5에서 알 수 있듯이 촉매의 첨가에 의해 감도가 급격히 향상됨을 알 수 있으며 0.5 wt% 첨가시 감도가 최대임을 알 수 있다. 또한 소자의 가스 감도가 거의 CO 가스 농도의 제곱근에 비례함을 알 수 있는데 이것은 식 $\sigma \propto p^{1/2}$ (G)과도 잘 일치되는 것이다.

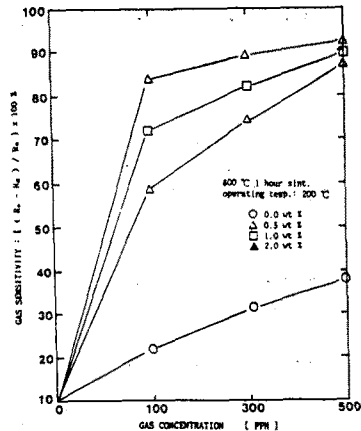


그림 4. 소결온도 600 °C 일 때 PdCl₂ 함량을 parameter로 한 CO gas 농도에 따른 gas 감도.

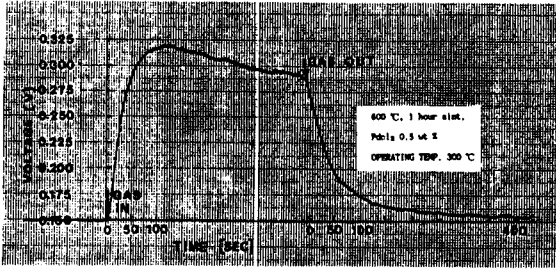


그림 9. 소결온도 600 °C, PdCl₂ 함량 0.5 wt %인 검지소자의 CO gas 100 ppm에서의 응답특성곡선

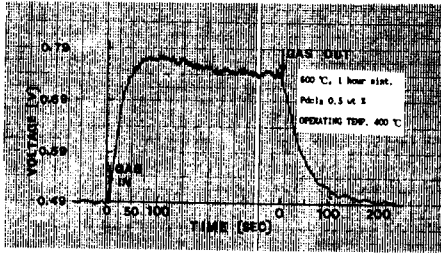


그림 10. 소결온도 600 °C, PdCl₂ 함량 0.5 wt %인 검지소자의 CO gas 100 ppm에서의 응답특성곡선

4. 결론

이상의 본 연구결과로부터 아래의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 촉매 (PdCl₂)가 첨가되지 않은 순수한 ZnO만으로 제조된 검지 소자의 감도가 최대가 되는 동작온도는 400 °C였으며 촉매의 첨가에 의해 이러한 최대 감도의 동작온도가 200 °C로 낮아 졌다.
- 2) 감도에 대한 첨가량 의존성의 결과 첨가량이 0.5 wt % 일 때 감도가 최대임을 알 수 있었다.
- 3) 감도에 대한 소결온도 의존성의 결과 600 °C 에서 1 시간 소결한 소자가 가장 우수 하였다.
- 4) PdCl₂ 함유량 0.5 wt %, 소결온도 600 °C에서 1 시간 소결한 소자의 경우 동작온도 100,200,300,400 °C 에서 가스 주입시 response time은 각각 90,70,60,45초였으며 가스 제거시 recovery time은 각각 300,115,160,145 초였다.

5. 참고문헌

1. T. Seiyama and S. Kagawa, *Analy. Chem.*, 38, 1069 (1966).
2. P. J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 257 (1967).
3. N. Ichinose and H. Okuma, *Oyo Buturi*, 45, 1183 (1967).
4. N. Ichinose and H. Okuma, *Ceramics Jpn.*, 11, 205 (1976).
5. T. Seiyama, H. Futada, F. Era and N. Yamazoe, *Denki Kagaku* 40, NO.3, 244 (1972).
6. K. Ihokura, *Application reports of Figaro Eng. Inc. Nr.7* (1982) and *NTG Fachber.*, 79 (1982) 312.
7. W. Hagen, R. E. Lambrich and J. Lagois, *Festkorperprobleme*, 23 (1983) 259.
8. Ertl, G. (1980). *Pure Appl. Chem.* 52, 2051.
9. W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Wiley New York, pp.583-603. 1976.
10. H. Conrad, G. Ertl, J. Kuppers and E. E. Latta, *Surface Sci.*, 65 (1977) 235, 245.
11. V. P. Invanov, G. K. Breshov, V. I. Savchenko, W. F. Egelhoff and W. H. Weinberg, *J. Catal.*, 48(1977) 269.
12. B. C. Sales, J. E. Turner and M. B. Maple : *Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts*, *Surface Science*, 114:381-394, 1982.