수소 감지 성능 향상을 위한 Pd/TiO₂ 분말에서의 Al 도핑 효과

이영안 · 서형탁⁺

Al Doping Effect of Pd/TiO₂ for Improved Hydrogen Detection

Yeongan Lee and Hyungtak Seo⁺

Abstract

TiO₂ oxide semiconductor is being widely studied in various applications such as photocatalyst and photosensor. Pd/TiO₂ gas sensor is mainly used to detect H₂, CO and ethanol. This study focus on increasing hydrogen detection ability of Pd/TiO₂ in room temperature through Al-doping. Pd/TiO₂ was fabricated by the hydrothermal method. Contacting to Aluminum (Al) foil led to Al doping effect in Pd/TiO₂ by thermal diffusion and enhanced hydrogen sensing response. TiO₂ nanoparticles were sized at ~30 nm of diameter from scanning electron microscope (SEM) and maintained anatase crystal structure after Al doping from X-ray diffraction analysis. Presence of Al in TiO₂ was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy at 73 eV. SEM-energy dispersive spectroscopy measurement also confirmed 2 wt% Al in Pd/TiO₂ bulk. The gas sensing test was performed with O₂, N₂ and H₂ gas ambient. Pd/Al-doped TiO₂ did not response O₂ and N₂ gas in vacuum except H₂. Finally, the normalized resistance ratio (R_{H2on}/R_{H2off}) of Pd/Al-doped TiO₂ increases about 80% compared to Pd/TiO₂.

Keywords: Gas sensors, Oxide semiconductors, TiO₂, Pd, Hydrogen gas

1. 서 론

수소에너지는 가까운 미래의 대체 에너지 자원으로서 큰 주목을 받고 있다. 따라서 수소를 저장할 수소 저장 시설, 수소에너지를 사용하는 수소 연료 전지 자동차, 수소 에너지 발전 시설 등이 근간에 그 수요가 급격히 증가할 것으로 예측된다. 특히 수소에너지는 사용 후 발생하는 물질이 H₂O 이므로 석유에너지와 달리 환경친화적이다. 그리고 에너지원으로서 물을 분해해서 수소를 얻게 되므로 연료 고갈의 걱정에서도 해방될 수 있는 장점이 있다[1].

하지만 수소에너지는 가연성 가스로서 공기 중에서 4% 이상의 농도가 되면 폭발 가능성이 높아진다[2]. 따라서 수소에너지를 사용하는데 있어 가스 누설을 감지하기 위한 장치

가 필수적으로 갖추어져야 한다. 현재 상용화되어 있는 산화물 기반의 가스 감지 센서는 전기 저항식과 비전기 저항식이 있으며 TiO₂는 두 가지 방식 모두에 사용할 수 있는 장점이 있다[3].

본 연구에서는 전이 금속 산화물인 TiO₂를 이용하여 촉매로서 Pd를 이용해 수소에 대한 감지 응답성을 측정하였다. TiO₂는 현재 태양전지[4], 광촉매[5] 등에 사용되고 있으며 상대적으로 안정하며 자외선 영역의 밴드갭을 가지면서 값이 저렴하며 특히, 비표적을 증대시킬 수 있어서 그것의 나노구조는 현재 폭 넓게 연구되고 있다[6].

본 실험에 사용된 TiO₂ 나노분말은 anatase상이며 30 nm 이하의 균일한 입자 크기를 가지고 있다. 촉매합성을 위해 PdCl₂를 사용하였고, 수열합성을 통해서 Pd와 TiO₂가 합성되었다. 합성된 Pd/TiO₂ 분말을 건조시키는 과정에서 Al foil과의 접촉을 통한 열 확산에 의해 Al을 손쉽게 Pd/TiO₂ 분말로 도핑시킬 수 있었다. 합성된 물질의 구조적 성질을 확인하기 위해서 XRD분석이 사용되었으며 XPS 분석을 통하여 Al 도핑 여부를 확인하였다. 또한 TiO₂에 Al을 도핑시켜 수소 감지 성능에 대한 효과를 검증하기 위해서 저항 측정이 수행되었다. 타 가스에 대한 반응 여부를 검증하기 위해서 진공 상태에서 수행되었으며 산소와 질소에 대해서 우선적으로 가스 응답성 측정이 수행되었다.

아주대학교 신소재공학과 / 에너지시스템학과 (Department of Materials Science & Engineering and Department of Energy Systems Research, Ajou University)

Ajou University, Whoncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea

⁺Corresponding author: hseo@ajou.ac.kr

(Received : May. 14, 2014, Revised : May. 29, 2014, Accepted : May. 30, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/bync/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. 실험 방법

실험에 사용된 TiO₂ (Aldrich, 99.5%)는 30 nm 이하의 직경을 가지는 균일한 나노 입자분말이다. 촉매로 사용된 Pd는 PdCl₂ (Aldrich, 99.9%)분말이 사용되었다. Pd와 TiO₂를 합성하기 위해서 다음과 같은 문헌을 참고하였다[7]. 증류수 25 ml에 TiO₂ 분말을 2.5 g 섞은 후 자석막대를 이용해서 60°C에서 1시간 동안 충분히 용해시킨다. 다른 비커에서는 PdCl₂ 0.1 g과 증류수 10 ml, HCl 2.5 ml를 혼합한다. 두 개의 비커에서 TiO₂와 PdCl₂를 충분히 용해시킨 후 각각의 비커를 하나의 비커로 조심스럽게 혼합한다. 두 개의 용액이 혼합되면 pH를 10~11정도로 유지하기 위해서 NaOH를 일정량 용액에 주입하여 70에서 1시간 동안 혼합한다. 1시간 동안 유지한 후 HCl 35% 용액을 천천히 첨가하여 pH 8까지 낮추어 중성상태로 되돌린 후 다시 1시간 동안 혼합한다. 모든 반응이 끝난 후 Pd/TiO₂를 필터종이에 거르고 증류수를 사용하여 세척한다. 그 후 증류수 용액이 대부분 필터링 되면 Pd/TiO₂ 샘플을 두 가지 방식으로 보관한다. 만들어진 Pd/TiO₂는 베이지색을 띠고 있으며 절반은 일반적인 플라 스틱 용기에 보관하고 나머지 절반을 Al foil을 깔아놓은 용기 위에서 보관한다. Al foil은 Al을 미량으로 TiO₂에 도핑 시키기 위한 방법으로 사용되었다. 두 샘플모두 건조 오븐을 30°C에서 하루 동안 건조한다. 완전히 건조된 샘플들은 회수하여 색을 확인하는 과정을 거친다. Al foil을 사용하지 않은 Pd/TiO₂ 샘플은 베이지색 분말로 남아있지만 Al foil위에서 건조한 분말은 어두운 파란색으로 색깔이 변한 것을 확인할 수 있다.

사용된 TiO₂ 나노 분말의 크기와 형태를 확인하기 위해서 FE-SEM (JEOL, JSM-6700F) 분석이 수행되었다. 결정상과 구조적인 특징을 확인하기 위해서 XRD (Rigaku) 측정이 수행되었으며 또한 Al의 존재 유무를 확인하기 위해서 XPS (Thermo Fisher Scientific Co., Theta Probe) 측정을 실시했다. 수소에 대한 응답 특성을 확인하기 위해서 1 cm×1 cm 크기로 Pd이 합성된 Al doped TiO₂ 분말을 직사각형 형태로 샘플링 하였고, 분말 위쪽에 직경 1 mm 크기의 은 전극을 증착하였고, 60°C에서 건조하는 과정을 거쳤다. 측정은 진공 프루브 스테이션 챔버에서 진행되었고 전기적 신호를 분석하기 위해 사용된 장비는 Keithley-4200이 사용되었다. 사용된 가스의 종류는 질소, 산소, 수소이며 각 가스는 고농도 99.99% 이상의 가스를 사용하였다. 가스 응답 실험은 타 가스의 간섭을 차단하기 위해 진공 환경에서 5분간 퍼지 후 측정가스를 주입되었다.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용된 TiO₂ 나노분말은 30 nm 이하의 균일한 크기를 가지는 입자이다. 실제 입자의 크기와 균일함을 확인하기 위해서 FE-SEM을 사용하였다. Fig. 1은 TiO₂ 나노분말을 측정하

Fig. 1. SEM image of anatase TiO₂ nanopowder.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Pd/TiO₂ powder with Al (red line) and without Al (black line).

이미지이며 30 nm 이하의 직경을 가진 균일한 크기의 TiO₂ 입자들을 확인할 수 있다. 구 형태의 나노크기의 입자들이 다공성 구조를 보여주고 있고, 전체적인 표면과 내부 구조는 큰 표면적을 가질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 측정을 위한 가스 분자와의 접촉 표면적이 우수할 것으로 예측된다.

결정구조를 확인하기 위해서 XRD 분석이 수행되었다. Fig. 2 사진은 TiO₂ 분말을 측정하 데이터로 일반적인 anatase 결정상을 보여준다(JCPDS-00-021-1272). Al이 도핑된 TiO₂에서는 (101) 결정면 회절선이 높은 회절각 쪽으로 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 현상은 기존의 Al doped TiO₂ 나노분말 연구에서 Al의 함유량이 늘어날수록 (101) 회절선이 높은 회절각으로 이동하는 경향을 확인할 수 있으며 TiO₂ 격자속에 Al 원자가 치환형 결함 형태로 존재하고 있는 것을 언급하고있다[8]. 따라서 Al foil을 통한 미량의 Al이 TiO₂에 도핑이 되었음을 (101) 회절선의 이동을 통해서 유추할 수 있다.

Al의 정확한 도핑 여부를 판단하기 위해서 XPS 측정이 수행되었다. Carbon의 C-C 결합 에너지는 284.5 eV로 보정되었다.

Fig. 3. XPS survey results of Pd/TiO₂ with Al (red line) and without Al (black line).

Fig. 3은 Pd/TiO₂ (black line), Al foil을 이용해 TiO₂에 Al을 도핑시킨 샘플의 survey spectrum (Red line)으로 Al 2p 73 eV의 결합 에너지 선이 발견되었다[9]. 이 결합 에너지 선은 Pd/TiO₂ 샘플과 비교할 때 확실한 결합 에너지 선의 차이를 보이며 Pd/TiO₂ 샘플에 Al이 도핑되어 있는 증거이다. 각 원소의 XPS sensitivity factor를 이용하여 광전자 탈출 깊이 이내의 표면 2-3 nm에서의 Al 농도를 계산하기 위해서 다음과 같은 수식을 사용하였다[10].

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_i I_i/S_i} \quad (1)$$

C 는 특정 원소의 원자 농도, I 는 특정 원소의 스펙트럼 면적 그리고 S 는 해당 원소의 sensitivity factor이다. 위와 같은 식을 사용하여 계산한 Al의 표면에서의 농도는 13%로 확인되었다.

Pd/TiO₂ 내부의 Al의 정량적인 부분의 함유량을 확인하기 위해서 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 측정이 수행되었다. 샘플의 임의의 부분을 직사각형 영역의 660 μm 크기로 측정된 결과 Al은 2 wt% 정도의 함유량을 보였다. 수 차례 더 측정된 결과 Al은 평균적으로 3 wt% 미만임을 재차 확인하였다. 또한 Pd의 존재여부를 확인하였다. Pd 함유량은 2 wt% 정도의 평균값을 보여주었다. 이 결과를 통해서 Al이 성공적으로 TiO₂ 나노분말 구조 속에 포함되어 있다는 사실을 재차 확인할 수 있다.

가스 센서로서의 성능을 확인하기 위해서 Pd/TiO₂ 샘플과 Al이 2 wt% 정도 포함된 Pd/Al doped TiO₂ 샘플을 질소, 산소, 수소 가스에 대한 응답성을 확인하였다. 실험은 진공 챔버 내부에서 실시되었으며 진공도를 10 mTorr정도로 조건을 확립한 후에 각 가스는 노즐을 통해 샘플 위로 직접 분사된다. 이 때 가스는 10 sccm으로 Mass Flow Controller를 사용해서 통제되었다. 따라서 수소, 질소, 산소 가스의 농도는 각각 99% 이상의 분위기에서 측정되었다. Pd/TiO₂ 샘플에서 산소와 질소에 대한 응답성

Fig. 4. Normalized resistance of Pd/TiO₂ (black line) and Pd/Al-doped TiO₂ (red line) from H₂ (100%) on-off at 25°C.

은 매우 미약하며 수소의 변화에 대해서 각각 2%, 1% 이하의 응답성이 확인되었다. 또한 Pd/Al doped TiO₂ 샘플도 질소와 수소에 대한 응답성은 없었으며 수소에서만 응답성이 있다는 것을 확인하였다. Fig. 4는 Pd/Al-doped TiO₂ 샘플에서의 수소에 대한 변화를 100% 기준으로 하여 Al이 도핑되지 않은 샘플의 저항변화를 그림으로 나타낸 것이다. 순수 수소를 on-off 시키면서 Pd/TiO₂와 Pd/Al-doped TiO₂ 두 샘플의 전기적인 저항의 (R_{H2on}/R_{H2off}) 응답성 차이를 측정된 것이다. Al이 도핑된 샘플에서는 도핑 되지 않은 샘플보다 80% 정도로 향상된 수소 노출 시 저항 변화차이를 보여주었다. 상온에서 TiO₂를 수소 감지 센서로 사용하기 위해서 촉매로서 Pd를 합성시켰지만 단독으로는 저항 변화를 이용하는 센서로 사용하기에는 Al을 도핑시킨 TiO₂ 샘플에 비해서 그 저항 차이가 상당히 낮다는 것을 확인할 수 있다. Al은 산소에 대한 강한 산소 친화력으로 인해 TiO₂를 환원시킨 것으로 예상되고 환원 중에 산소 공공을 형성하여 수소 노출 시에 수소 분자의 해리 및 수소 원자에 대한 결합성을 높인 것으로 생각된다[8,11]. 그 결과는 TiO₂ 격자 내부는 수소 도핑효과에 의해 전도도 증가가 유발되었다고 추측된다. 이에 관해서는 Ti-Al과의 화학적 결합 관계와 수소와의 결합 매커니즘 분석 등 더욱 정밀한 분석이 추후 필요할 것으로 예상된다.

4. 결 론

상온에서 수소 감지가 가능한 가스센서를 만들기 위해서 수열합성법을 사용해서 Pd/TiO₂를 합성하였다. TiO₂는 30 nm 이하의 평균 입자 크기를 가지고 있으며 FE-SEM을 통해서 직접 입자의 크기와 분포를 확인하였다. SEM이미지를 통해서 TiO₂ 나노분말은 구형의 다공성 형태이며 따라서 효과적인 가스 분자와의 접촉을 유발하였다. 그리고 Al foil 위에 합성된 Pd/TiO₂ 샘플을 건조시켜 손쉽게 Al을 도핑하는 과정을 거쳤다. Al의 도

핑은 XPS 및 EDS 분석을 통해서 확인되었으며 그 양은 수 차례 측정 결과 평균적으로 2 wt%로 확인되었다. 진공 챔버에서의 가스 응답성 측정을 통해서 Al이 도핑된 샘플과 도핑되지 않은 샘플 모두 질소와 산소에 반응하지 않았으며 수소에서만 응답성을 보였다. Al이 2 wt% 가량 도핑된 샘플에서 수소에 대한 저항의 변화가 80% 향상되었음을 확인하였다. 이는 상온에서 수소 감지를 위해서는 단순히 Pd촉매를 산화물 반도체와 합성하는 것으로도 수소를 감지할 수 있지만 그 수소 노출 전후 저항변화는 크지 않다. 따라서 손쉽게 Al foil을 이용하여 Al을 TiO₂에 도핑시켜 수소 감지 능력을 비약적으로 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서 TiO₂뿐만 아니라 다양한 산화물에도 이러한 방법을 적용해 볼 수 있다. 또한 Al의 농도를 조절해 수소 감지 능력을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 현대엔지니어링/현대자동차와의 산학협력과제 및 2012년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(NRF-2012R1A1A1005014)의 지원을 받아 수행되었음.

REFERENCES

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications", *Nature*, Vol. 414, pp. 353-358, 2001.
- [2] V. Schroeder and K. Holtappels, "Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures", *Publications of International Conference on Hydrogen Safety*, 2005.
- [3] G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala, and R. P. Gupta, "Oxide materials for development of integrated gas sensors-A comprehensive review", *Crit. Rev. Solid State*, Vol. 29, pp. 111-188, 2004.
- [4] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", *J. Photochem. Photobiol. C*, Vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [5] M. Ni, M. K. Leung, D. Y. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, Vol. 11, pp. 401-425, 2007.
- [6] S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Influence of TiO₂ nanoparticle size on electron diffusion and recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cells", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, pp. 8607-8611, 2003.
- [7] G. Bokerman, A. Tabatabaie-Raissi, and N. Muradov, *Chemoschromic Hydrogen Sensors*, Google Patents: 2011.
- [8] Y. J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, and S. A. Akbar, "Aluminum-doped TiO₂ nano-powders for gas sensors", *Sens.. Actuator B-Chem.*, Vol. 124, pp. 111-117, 2007.
- [9] M. Alexander, G. Thompson, X. Zhou, G. Beamson, and N. Fairley, "Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS", *Surf. Interface Anal.*, Vol. 34, pp. 485-489, 2002.
- [10] J. O'Connor, B. A. Sexton, and R. S. Smart, *Surface Analysis Methods in Materials Science*. Springer, Vol. 23, 2003.
- [11] S. W. Lee, Y. Liu, J. Y. Heo, and R. G. Gordon, "Creation and control of two-dimensional electron gas using Al-based amorphous Oxides/SrTiO₃ heterostructures grown by atomic layer deposition", *Nano Lett.*, Vol. 12, pp. 4775-4783, 2012.