

팔라듐 옥사이드 나노구조물의 성장에서 기판 온도와 성장 시간의 효과

김종일, 김기출*
목원대학교 신소재화학공학과

Effect of Substrate Temperature and Growth Duration on Palladium Oxide Nanostructures

Jong-IL Kim, Ki-Chul Kim*

Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요약 팔라듐 (Pd)은 촉매 또는 유해 가스 감지물질로서 널리 활용되고 있다. 특히 자체 부피의 900배까지 수소를 흡착할 수 있는 특성 때문에 수소가스 센서로서의 다양한 연구가 이루어졌다. 본 연구에서는 팔라듐 옥사이드 (PdO) 나노구조물을 실리콘 기판 (SiO₂(300 nm)/Si) 위에 열화학기상증착 장비를 이용하여 230 °C ~ 440 °C 영역에서 3시간 ~ 5시간 동안 성장시켰다. 원료물질인 Pd 파우더는 950 °C에서 기상화시켰고, 이송가스인 고순도 아르곤 가스를 200 sccm으로 흘려주었다. 성장된 팔라듐 옥사이드 나노구조물의 형상을 전계방출 주사전자현미경으로 조사하였고, 결정학적 특성을 Raman 분광학으로 분석하였다. 그 결과 성장된 나노구조물은 PdO 상을 가지고 있었으며, 특정한 기판 온도와 성장 시간에서 나노큐브 형태의 PdO 나노구조물이 성장되었다. 특히 5시간 동안 성장된 370 °C 영역에서 균일한 형태의 나노큐브 PdO 나노구조물이 성장되었다. 이러한 PdO 나노큐브는 기상-액상-고상 공정으로 성장된 것으로 판단되며, 그래핀 위에 성장되는 PdO 나노큐브 구조는 고감도 수소가스 감지 센서로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract Palladium (Pd) is widely used as a catalyst and noxious gas sensing materials. Especially, various researches of Pd based hydrogen gas sensor have been studied due to the noble property, Pd can be adsorbed hydrogen up to 900 times its own volume. In this study, palladium oxide (PdO) nanostructures were grown on Si substrate (SiO₂(300 nm)/Si) for 3 to 5 hours at 230 °C ~ 440 °C using thermal chemical vapor deposition system. Pd powder (source material) was vaporized at 950 °C and high purity Ar gas (carrier gas) was flown with the 200 sccm. The surface morphology of as-grown PdO nanostructures were characterized by field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM). The crystallographic properties were confirmed by Raman spectroscopy. As the results, the as-grown nanostructures exhibit PdO phase. The nano-cube structures of PdO were synthesized at specific substrate temperatures and specific growth duration. Especially, PdO nano-cube structures were uniformly grown at 370 °C for growth duration of 5 hours. The PdO nano-cube structures are attributed to vapor-liquid-solid process. The nano-cube structures of PdO on graphene nanosheet can be applied to fabricate of high sensitivity hydrogen gas sensor.

Keywords : Growth Duration, Nanostructure, Palladium Oxide, Temperature Effect, Vapor Transport Method

*Corresponding Author : Ki-Chul Kim(Mokwon Univ.)

Tel: +82-42-829-7489 email: kckim30@mokwon.ac.kr

Received February 8, 2019

Revised February 19, 2019

Accepted April 5, 2019

Published April 30, 2019

1. 서론

최근 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 미세먼지 및 지구온실가스와 유해가스를 전혀 배출하지 않는 수소 (Hydrogen) 에너지에 대하여 관심이 높아지고 있다. 수소 에너지는 1960년대부터 선진국을 중심으로 수소 에너지 공동개발 추진 및 수소에너지 시스템 실증 등이 이루어지고 있다. 하지만 수소는 저장과 안전성에 문제가 있어서, 일상생활에서 폭 넓게 실용화되기 위해서는 이러한 문제점들이 해결되어야만 한다[1]. 최근 연료전지 기반의 수소차가 개발되어 상용화 되었고, 다양한 분야에 대하여 수소 에너지의 상용화가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 시대적 상황을 감안하면, 다른 가연성 가스와 비교하여 넓은 폭발범위(4%~95%)를 가지고 있는 수소가스를 고감도로 감지할 수 있는 수소 가스 센서의 개발이 요구되고 있다.

팔라듐(Palladium, 이하 Pd)은 수소가스 감지 물질로서 주목을 받고 있는 물질 중의 하나이다. Pd은 자체 부피의 최대 900배까지 수소를 흡수하는 성질을 지니고 있기 때문에[2], 나노 형태의 Pd을 합성하여 수소가스 센서로 적용하는 다양한 연구들이 보고되었다[3-5]. Pd은 수소 센서 외에도 촉매제[6], 이차전지[7] 및 바이오 분야[8,9]에도 다양하게 응용되고 있다. Pd 나노구조물의 합성과 관련하여 다양한 연구결과들이 보고되었지만 [3-12], 대부분 화학적 접근법(Chemical Route)으로 합성하고 있다. 이러한 액상 합성법으로는 원하는 위치에 Pd 나노구조물을 선택적으로 성장시키기 어렵고, 응용 소자를 제작하기 위해서는 합성된 Pd 나노구조물을 별도의 공정으로 소자를 만들어야하는 한계점이 존재한다. 하지만 기상수송 합성법(Vapor Transport Method)은 다양한 온도조건에서 다양한 형상을 갖는 나노소재의 합성이 가능하며, 마스크(Mask)를 이용하여 원하는 영역에 나노구조물을 성장시키는 선택적 영역성장(Selective-Area Growth)이 가능하다는 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 기상수송 합성법으로 팔라듐 옥사이드 (Palladium Oxide, 이하 PdO) 나노구조물을 합성하였다. 이때 다양한 온도영역과 성장시간을 조절하여 PdO 나노구조물의 합성에서 온도와 성장시간의 상관관계를 조사하였다. 성장된 PdO 나노구조물의 형상학적 특성은 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 조사하였고,

결정학적 특성은 Raman 분광학(Raman Spectroscopy)으로 평가하였다.

2. 실험방법

PdO 나노구조물의 합성은 Fig. 1에 나타난 것과 같은 열화학기상증착(Thermal Chemical Vapor Deposition, 이하 Thermal CVD) 장비를 이용하여 기상수송 방법으로 합성하였다. Pd Powder(Alumatic Inc, 99.95%)를 알루미늄 도가니(Alumina Crucible)에 2.0 g 장착한 뒤, Thermal CVD 히터의 중앙에 위치시켰다. 실리콘 기판($\text{SiO}_2(300\text{nm})/\text{Si}$ Substrate, 이하 Si 기판)을 아세톤(Acetone), 에탄올(Ethanol), 및 탈이온수(Deionized Water, 저항 18.2 M Ω) 속에서 각각 5분씩 초음파 세척한 뒤, 고순도 질소가스(99.999%) 건(Gun)으로 건조시켰다. 세척된 Si 기판을 Fig. 1과 같이 배열한 후, 로터리 펌프(Rotary Pump)를 구동하여 10^{-4} Torr 이하의 진공도를 확보한 후에 고순도 아르곤 가스(99.999%)를 이용하여 2차례 퍼징(Purging) 공정을 수행하였다. 질량 유량 제어기(MFC, Mass Flow Controller)를 이용하여 고순도 아르곤 가스를 200 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute)으로 흘려주면서 히터를 구동하여 1시간 후에 950 °C에 도달하도록 하였다. 이때 Thermal CVD의 압력은 0.8 Torr로 유지하였다. PdO 나노구조물의 성장은 각각 3시간, 4시간 그리고 5시간으로 조절하였다.

PdO 나노구조물의 표면형상은 FE-SEM(FEI, Sirion)으로 분석하였다. 이때 가속전압은 10.0 kV이었고, 작업 거리(Working Distance)는 5 mm이었다. FE-SEM 분석 시 절연체 시료에서 발생하는 차징효과(Charging Effect)에 의한 이미지 왜곡을 방지하기 위해 12 nm 두께의 백금(Platinum) 박막을 코팅하였다. PdO 나노구조물의 결정학적 특성은 Raman 분광기(NOST FEX)로 조사하였으며, 532 nm (Green)의 단파장을 조사하여, ND Filter를 32%, 조사시간을 5초로 적용하여, 파수 400 ~ 2000 cm^{-1} 범위에 대하여 Raman Shift를 조사하였다.

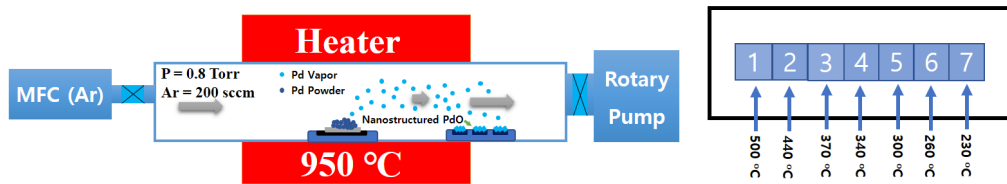


Fig. 1. Schematic diagram of thermal CVD system for growth of PdO nanostructures (left) and substrate (SiO₂(300 nm)/Si wafer) configuration for various temperatures (right).

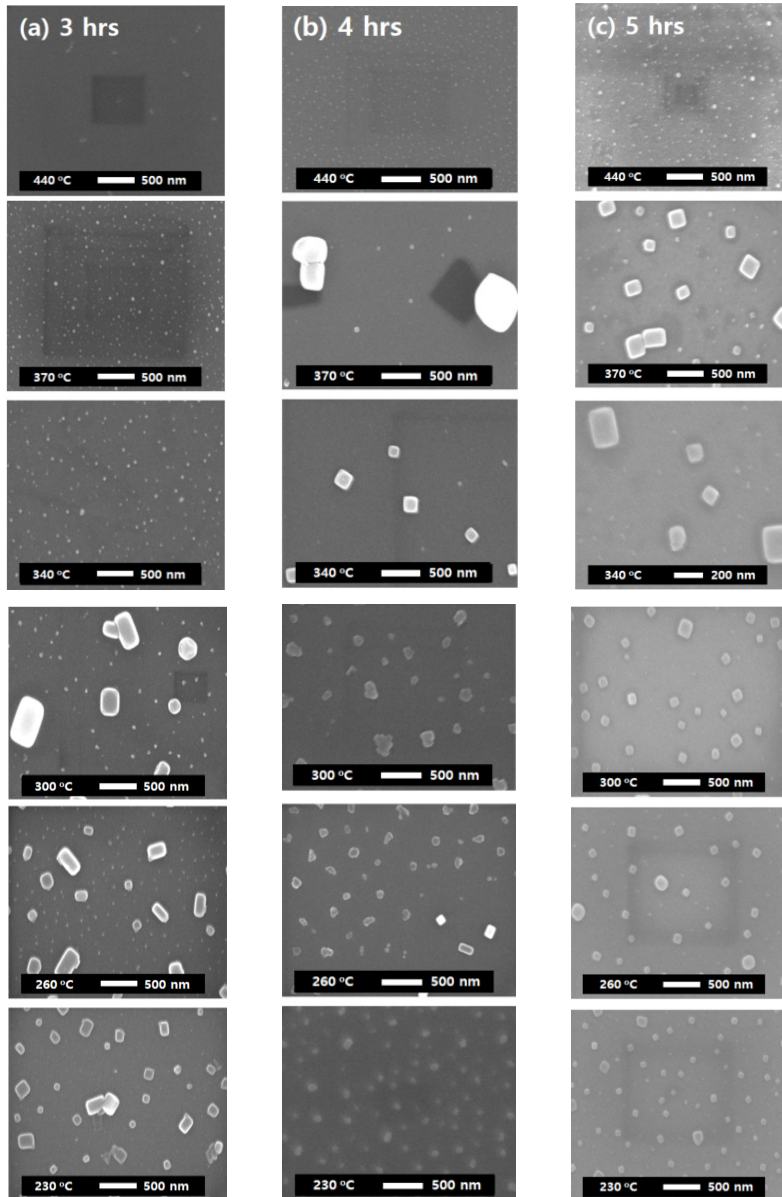


Fig. 2. FE-SEM images of as-grown PdO nanostructures for (a) 3 hours, (b) 4 hours and (c) 5 hours growth duration with various temperatures (230 °C ~ 440 °C). The magnification is 100,000x for all images except (c) 340 °C which is 200,000x.

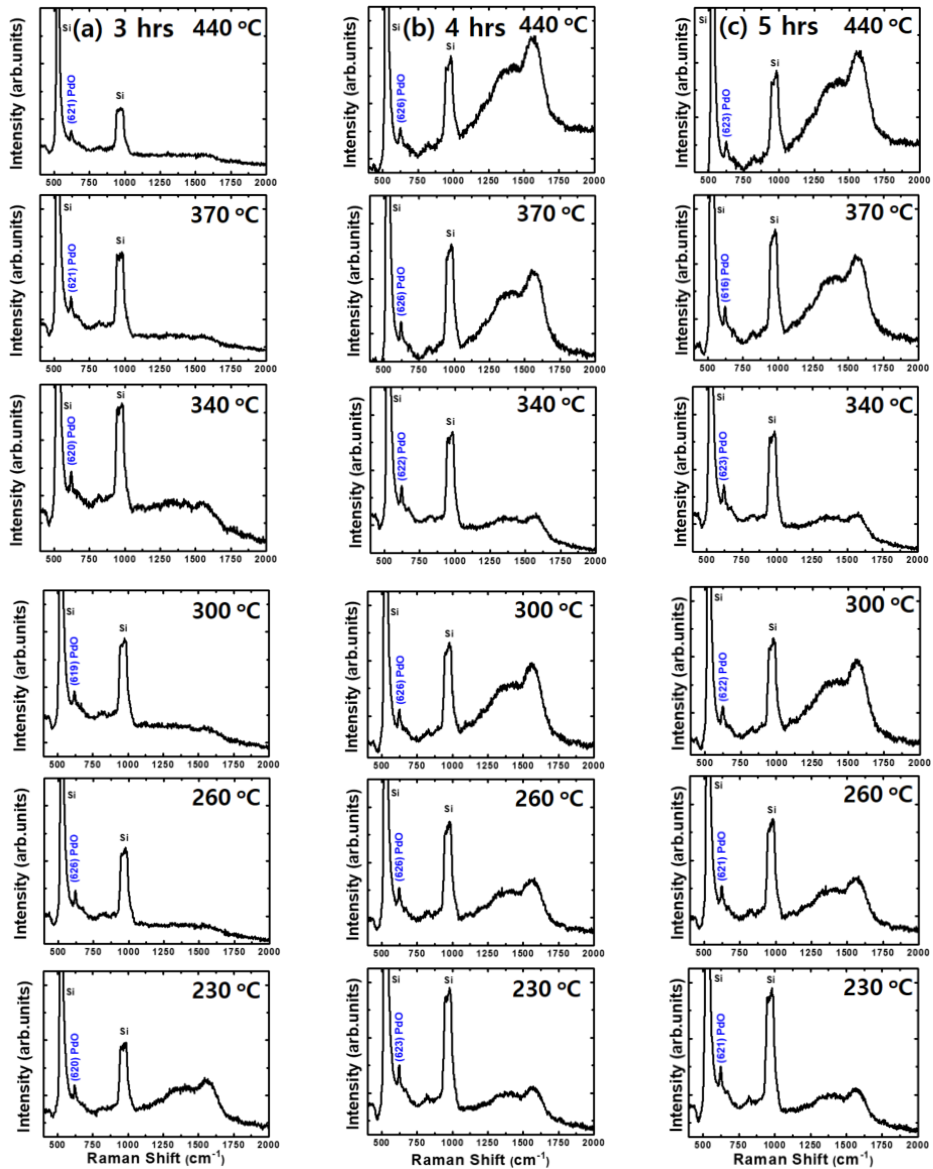


Fig. 3. Raman spectra of as-grown PdO nanostructures for (a) 3 hours, (b) 4 hours and (c) 5 hours growth duration with various temperatures (230 °C ~ 440 °C).

3. 실험결과 및 논의

Thermal CVD를 이용하여 기상수송 방법으로 성장된 PdO 나노구조물의 형상을 성장시간과 다양한 온도 영역에 대하여 FE-SEM으로 분석하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PdO 나노구조물의 성장시간 3시간, 4시간, 5시간에 대하여 Si 기판의 온도 440 °C ~ 230 °C 영역에서 성장된 PdO 나노구조물의 형상을 동일한 온도 영

역에서 분석하였다. Si 기판온도 440 °C의 경우, 3시간 성장에서는 나노구조물이 거의 성장하지 않았지만 성장시간이 증가할수록 Nano-Dots 형태의 나노구조물이 기판 전체에 걸쳐 균일하게 성장되는 것을 관찰할 수 있다. 동일한 성장시간에 대해서 Si 기판의 온도가 낮아질수록 나노구조물의 성장은 더욱 활발해지며, 3시간동안 성장된 경우, Si 기판의 온도 300 °C에서는 나노큐브(Nano-Cube) 형태의 PdO 나노구조물이 성장된 것을 확

인할 수 있다. 3시간동안 성장된 경우, Si 기판의 온도 300 °C ~ 230 °C 영역에서 Cube 형상으로 성장되었으며, 이 온도영역에서 PdO 나노구조물은 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 공정으로 결정화되는 것으로 추정된다. VLS 공정으로 합성된 나노구조물은 독특한 형상과 단결정 구조를 갖는 것으로 알려져 있다[13]. 성장시간이 증가할수록 VLS 공정으로 독특한 Cube 형태의 나노구조물이 성장되는 온도가 증가하여, 4시간과 5시간 성장에서는 Si 기판의 온도 370 °C ~ 340 °C 영역에서 VLS 성장이 주도적으로 일어난 것으로 추정된다. 하지만 4시간, 또는 5시간동안 성장된 경우, Si 기판의 온도가 230 °C일 때에는 일정한 형태를 갖는 나노구조물이 성장되지 않았다. 따라서 이 경우에는 VS(Vapor-Solid) 공정으로 나노구조물이 성장되는 것으로 판단된다. FE-SEM 분석결과 독특한 결정성을 갖는 PdO Nano-Cube를 합성하기 위해서는 특정한 기판온도와 성장시간이 공정조건으로 확보해야하며, 본 연구에서는 5시간 성장의 경우, Si 기판온도 370 °C가 가장 우수한 성장특성을 나타내었다.

다양한 온도조건과 성장시간 조건에서 성장된 나노구조물의 결정성을 분석하기 위하여 Raman 분광법으로 조사하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 제시된 Raman 분석결과는 FE-SEM과 동일한 온도영역 및 성장시간에 대하여 나타내었다. 합성된 나노구조물의 Raman 분석결과, 파수 520, 920 cm^{-1} 근처에서 Si 기판의 신호가 매우 강하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 또한 파수 620 cm^{-1} 근처에서 PdO의 Peak가 약하게 나타났다. McBride의 연구그룹에서는 단결정 PdO Foil의 결정면에 따른 Raman 분광법에 대한 연구결과를 보고하고 있는데[14], 514.5 nm 파장의 LASER를 사용하였으며, 이때 파수 650 cm^{-1} 근처에서 PdO peak가 강하게 나타남을 보고하고 있다. 또한 사용되는 LASER와 분석하는 PdO의 결정면에 따라 파수 445, 650 cm^{-1} 에서 PdO Peak를 확인할 수 있다고 보고하였다. 또한, A. Baylet 연구그룹에서는 In situ Raman 분광기와 In situ XRD를 이용하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매 기판을 이용하여 수소와 메탄가스 분위기에서 Pd과 PdO의 상변환(Phase Transformation)을 실시간으로 확인한 연구 결과를 보고하고 있으며, 파수 640 cm^{-1} 근처에서 PdO 상의 Peak가 나타남을 보고하고 있다[15]. 이와 같은 선행 연구결과를 참고하였을 때, 사용되는 기판이나 Raman 분광기 LASER의 파장에

따라 PdO의 특성 Peak의 위치가 조금씩 상이함을 알 수 있다. 본 연구에서 합성된 나노구조물은 고온에서 기상화되었고, Thermal CVD 내부에 미량으로 남아있는 활성기체인 산소에 의하여 PdO 상이 형성된 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서는 Thermal CVD 장비를 이용하여 기상수송 방법으로 Si 기판 위에 PdO 나노구조물을 성장시켰으며, 나노구조물의 성장시간과 기판온도의 상관성에 대하여 조사였으며, 연구결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째, Thermal CVD 장비를 이용하여 합성된 PdO 나노구조물은 특정한 기판온도와 성장시간에서 Cube의 형태로 합성되었다.

둘째, PdO 나노구조물의 성장시간이 길수록 기판온도가 높은 온도 영역에서 Cube의 형상을 갖는 PdO 나노구조물이 합성이 되었으며, 형상의 균일성도 증가하였다. 5시간 동안 성장된 370 °C 영역에서 균일한 형태의 나노큐브 PdO 나노구조물이 성장되었다.

셋째, 합성된 나노구조물은 PdO의 상을 갖는 것으로 확인 되었다.

이러한 PdO Nano-Cube의 성장특성을 그래핀 나노시트 위에서 구현한다면, PdO의 독특한 형상특성과 수소 가스 흡수특성 및 그래핀 나노시트의 전기전도도 특성이 결합되어, 고감도 수소 가스 감지센서의 개발이 가능할 것으로 전망된다.

References

- [1] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F. S. Anuar, A. R. Saleman, M. R. Islam, "An overview of hydrogen as a vehicle fuel", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, pp. 5511-5528, July, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.012>
- [2] M. Johansson, E. Skulason, G. Nielsen, S. Murphy, R. M. Nielsen, I. Chorkendorff, "Hydrogen adsorption of palladium and palladium hydride at 1 bar", *Surface Science*, Vol. 604, Iss. 7-8, pp. 718-729, April 2010. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2010.01.023>
- [3] B. Alfano, T. Polichetti, M. L. Miglietta, E. Massera, C. Schiattarella, F. Ricciardella, G. D. Francia, "Fully

- eco-friendly H₂ sensing device based on Pd-decorated graphene", *Sensors and Actuators B*, Vol. 239, pp. 1144-1152, February 2017.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.039>
- [4] S. Ozturk, N. Kilinc, "Pd thin films on flexible substrate", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 674, pp. 179-184, July 2016.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.042>
- [5] S. Y. Cho, H. A. Ahn, K. H. Park, J. H. Choi, H. H. Kang, H. T. Jung, "Ultrasmlall grained Pd nanopattern H₂ sensor", *ACS Sensors*, Vol. 3, pp. 1876-1883, September, 2018.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1021/acssensors.8b00834>
- [6] O. B. Belskaya, R. M. Mironenko, V. P. Talsi, V. A. Rodionov, T. I. Gulyaeva, S. V. Sysolyatin, V. A. Likholobov, "The effect of preparation conditions of Pd/C catalyst on its activity and selectivity in the aqueous-phase hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid", *Catalysis Today*, Vol. 301, pp. 258-265, February, 2017.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.037>
- [7] N. Chawla, A. Chamaani, M. Safa, B. E. Zahab, "Palladium-filled carbon nanotubes cathode for improved electrolyte stability and cyclability performance of Li-O₂ batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 1, pp. A6303-A6307, December, 2016.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1149/2.0491701jes>
- [8] Brian Woodward, "Palladium in temporary and permanently implantable medical devices", *Platinum Metals Review*, Vol. 56, No. 3, pp. 213-217, July, 2012.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1595/147106712X651748>
- [9] J. C. Wataha, K. Shor, "Palladium alloys for biomedical devices", *Expert Reviews Medical Devices*, Vol. 7, No. 4, pp. 489-501, January, 2010.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1586/ERD.10.25>
- [10] Q. Wang, X. Cui, W. Guan, W. Zheng, J. Chen, X. Zheng, X. Zhang, C. Liu, T. Xue, H. Wang, Z. jin, H. Teng, "Synthesis of flower-shape palladium nanostructures on graphene oxide for electrocatalytic applications", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 74, pp. 1470-1474, May, 2013.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1016/j.jpics.2013.05.008>
- [11] K. jiang, W. B. Cai, "Carbon supported Pd-Pt nanocatalysts for formic acid electrooxidation: Synthetic screening and componential functions", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 147, pp. 185-192, August, 2013
DOI:<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.037>
- [12] S. J. Ye, D. Y. Kim, S. W. Kang, K. W. Choi, S. W. Han, O. O. Park, "Synthesis of chestnut-bur-like palladium nanostructures and their enhanced electrocatalytic activities for ethanol oxidation", *Nanoscale*, Vol. 6, pp. 4182-4187, January, 2014.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1039/c3nr06410g>
- [13] M. O. Orlandi, E. R. Leite, R. Aguiar, J. Bettini, E. Longo, "Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 6621-6625, February, 2006.
DOI:<https://doi.org/10.1021/jp057099m>
- [14] J. R. McBride, K. C. Hass, W. H. Weber, "Resonance-Raman and lattice-dynamics studies of single-crystal PdO", *Physical Review B*, Vol. 44, Iss. 10, pp. 5016-5028, September, 1991.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.5016>
- [15] A. Baylet, P. Marecot, D. Duprez, P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, "In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd oxidation supported on γ -Al₂O₃ catalyst under different atmospheres", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, pp. 4607-4613, December, 2011.
DOI:<https://dx.doi.org/10.1039/c0cp01331e>

김 종 일(Jong-IL Kim)

[준회원]



- 2015년 3월 : 목원대학교 신소재화학공학과 입학
- 2019년 2월 : 목원대학교 신소재화학공학과 (공학사)
- 2019년 3월 ~ 현재 : 성균관대학교 에너지과학과 (석박사 통합과정)

<관심분야>

가스센서, 에너지관련 소재, 기능성 소재, 그래핀

김 기 출(Ki-Chul Kim)

[종신회원]



- 1993년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학사)
- 1996년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학석사)
- 2002년 2월 : 아주대학교 물리학과 (이학박사)
- 2002년 4월 ~ 2006년 3월 : 한국전자통신연구원 선임연구원
- 2008년 3월 ~ 현재 : 목원대학교 신소재화학공학과 교수

<관심분야>

에너지 저장소재, 가스센서, 에너지 하베스팅 소재