

## 입자크기에 따른 SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서의 감응 특성

이지영 · 유 일<sup>†</sup>

동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

### Effect of the Particle Size of SnO<sub>2</sub>:Ni on Gas Sensing Properties

Ji-Young Lee and Il Yu<sup>†</sup>

Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan,  
Busan 614-714, Korea

(2011년 1월 7일 접수 : 2011년 2월 28일 최종수정 : 2011년 3월 7일 채택)

**Abstract** Ni 8 wt.-%-doped tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thick films were fabricated into gas sensors by the method of screen printing onto alumina substrates. The particle size of SnO<sub>2</sub> was controlled by changing the ball-mill time between 0~120 h. The structural and morphological properties of these thick films were investigated using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The structural properties of SnO<sub>2</sub> powders showed a tetragonal phase with (110) dominant orientation. The particle size of the SnO<sub>2</sub>:Ni powders after ball-mill of 120 h was about 0.05 μm. The gas sensitivity ( $S = R_g/R_a$ ) to 5 ppm CH<sub>4</sub> gas and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gas was measured at room temperature by comparing the resistance in air (R<sub>a</sub>) with that of the target gases (R<sub>g</sub>). The sensitivity of the SnO<sub>2</sub> gas sensors was enhanced by increasing the ball-mill time. There was an association between the sensitivity of both the CH<sub>4</sub> gas and the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gas and the particle size of the SnO<sub>2</sub>. SnO<sub>2</sub> gas sensors prepared by 72 h ball-mill showed a sensitivity of about 13 to 5 ppm CH<sub>4</sub> gas and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gas. The response time of the SnO<sub>2</sub>:Ni gas sensors to the CH<sub>4</sub> gas was about 20 seconds.

**Key words** SnO<sub>2</sub>, Ni, ball-time, CH<sub>4</sub> gas and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gas.

## 1. 서 론

SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> 등의 반도체형 가스센서용 감지물질은 인화성 가스와 독성 가스의 감지에 널리 연구되어 지고 있다. 그 중 SnO<sub>2</sub>는 높은 감도 특성, 빠른 응답 특성, 감도의 재현성 그리고 화학적 안정성 때문에 가장 일반적으로 사용되고 있다. 반도체식 가스 센서는 주로 반도체의 성질을 가진 산화물을 사용하여 산화물 표면에서 일어나는 각종 가스의 흡착 및 탈착에 의한 산화물 표면의 전기 전도도 변화를 이용하고 있다.

반도체형 가스센서의 감지특성에 영향을 미치는 인자들은 원료 분말 크기에 따른 비표면적, 분말 입자 사이에 형성되는 목(neck)의 형상과 크기, 입자의 크기 분포, 입자간의 배위수, 반응 면적 그리고 에너지 밴드갭에 영향을 줄 수 있는 첨가물 등을 들 수 있다.<sup>1-2)</sup>

일반적으로 산화물 가스센서는 입자의 크기가 작을수록 표면적이 증가하여 흡착된 산소에 의한 입계 전위 장

벽을 낮추는 효과가 커지므로 가스에 대한 감도가 좋아진다.

최근, 감도 및 선택성 향상에 대한 연구는 CNT, 나노 구조물 등과 같은 나노 구조 제어와 나노 촉매 첨가등과 같은 분야에서 활발히 진행되고 있다.<sup>3-4)</sup>

따라서 본 연구에서는 입자 크기에 대한 감도 특성을 알아보기 위하여 SnO<sub>2</sub> 분말을 볼-밀(ball-mill) 시간에 따라 입자 크기를 변화시켰고, 보고된 최적의 촉매 농도와 유사하게 Ni 농도를 8 wt%첨가하여 SnO<sub>2</sub>:Ni 감지물질을 만들어 입자크기에 따른 센서의 감응 특성을 연구하였다.<sup>5)</sup>

## 2. 실험 방법

본 연구에서 감지물질로 SnO<sub>2</sub>(Kojundo, 99.9%), 촉매 물질로 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O(Junsei chemical, 99%)를 사용하였다. SnO<sub>2</sub> 분말은 볼-밀(ball-mill)을 하지 않은 분말과 볼-밀(ball-mill) 시간을 12 h, 48 h, 72 h 그리고 120 h로 변화시켜 준비하였다. 촉매가 부착된 감지물질은 증류수 400 ml에 SnO<sub>2</sub> 분말을 넣고 충분한 시간동안 교반 시킨

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu)

후, 증류수 200 ml에 촉매 Ni 8 wt% 첨가하여, 암모니아를 약 2-3방울 정도 떨어뜨려 pH를 약 7에 맞추고 실온에서 10분정도 교반 하여 얻었다. 제조된 분말은 80°C에서 8시간 건조 후, 500°C에서 열처리 하여 SnO<sub>2</sub>:Ni 분말을 제조하였다. 후막용 페이스트는 제조된 분말과 PVA를 4:6의 비율로 혼합하여 제조하였다. 센서 소자용 기관은 1.5 mm × 1.5 mm × 0.1 mm의 알루미늄을 사용하였고, 전극은 Ag와 Pt가 혼합된 물질을 알루미늄 기관위에 스크린 프린팅 후 550°C에서 8시간 열처리하여 얻었다. 가스센서는 전극위에 감지막을 스크린 프린팅 한 후, 80°C에서 30분 건조와 500°C에서 3시간 열처리 과정을 거쳐 제조하였다. 가스센서용 SnO<sub>2</sub>:Ni의 열처리 온도에 따른 결정구조와 입형은 X선 회절기 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)와 전계방출형 주사전자현미경(Feild Emission Scanning Electron Microscope System, FE-SEM)등을 이용하여 측정 하였다.

Fig. 1은 볼-밀(ball-mill) 시간에 따른 SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서 제조 공정도를 나타낸 것이다.

Fig. 2는 메탄, 프로판 가스에 대한 전기 전도도 측정을 위한 회로도를 나타낸 것이다. 샘플에 흐르는 전류 I<sub>s</sub>는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$I_s = \frac{V}{R_s} \quad (1)$$

전압 분배 법칙에 의한 표준 저항 R<sub>1</sub>에서의 전위차 V<sub>12</sub>는

$$V_{12} = I_s R_1 \quad (2)$$

로 주어진다.

식 (1)과 식 (2)을 적용하면 시료의 저항 R<sub>s</sub>는

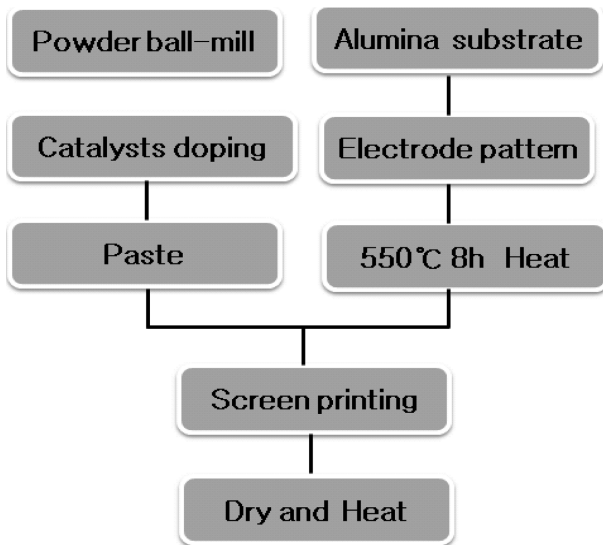


Fig. 1. Fabrication process for SnO<sub>2</sub>:Ni gas sensors.

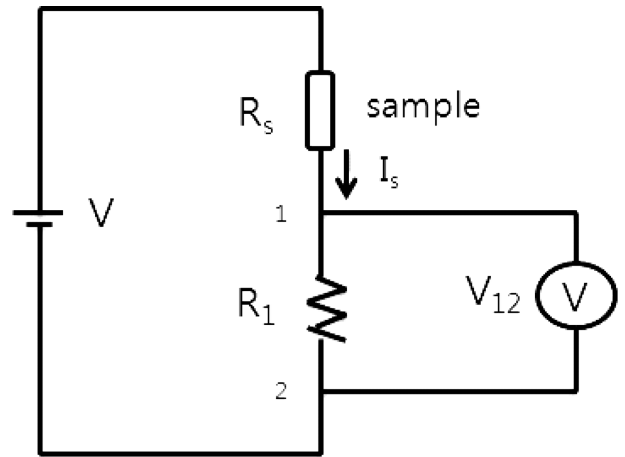


Fig. 2. Electric circuit for testing gas sensitivity.

$$R_s = \left( \frac{V}{V_{12}} - 1 \right) R_1 \quad (3)$$

이다. 여기서 V는 기전력, R<sub>1</sub>은 가변저항이며 본 연구에서는 5 volt, 1500 MΩ을 각각 사용하였다. 대상 가스로는 메탄과 프로판을 사용하였고, Mass Flow Controller (MFC)를 이용하여 가스 농도를 5 ppm으로 고정하고, 상온에서, 캐리어 가스로 질소를 사용하여 측정 하였다. 감도(S)는 아래의 식 (4)을 이용하여 얻었고, R<sub>0</sub>는 가스 주입 전의 저항이며, R<sub>s</sub>는 가스 주입 후의 저항이다.

$$S = \frac{R_s}{R_0} \quad (4)$$

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 볼-밀(ball-mill) 후 Ni 첨가에 따른 가스센서용 SnO<sub>2</sub>:Ni 분말의 XRD 결과를 나타낸 것이다. JCPDS

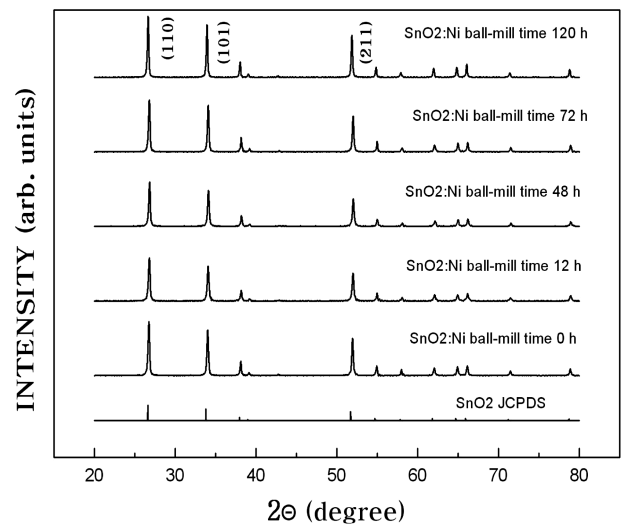


Fig. 3. XRD patterns of SnO<sub>2</sub>:Ni for various ball-mill time.

와 비교했을 때, XRD는 볼-밀(ball-mill) 시간에 관계없이 SnO<sub>2</sub>의 (110), (101), (211)방향의 피크는 정확하게 rutile구조의 tetragonal상이 나타났고, Ni 첨가에 따른 2차상이 나타나지 않았다. 이와 같이, SnO<sub>2</sub> 이외의 다른 XRD 상이 발견되지 않은 것은 Ni가 미세한 크기로 SnO<sub>2</sub> 입자의 표면에 분산되어 있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 SnO<sub>2</sub>:Ni 감지물질에 촉매 Ni 부착 후 SEM 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 SnO<sub>2</sub>:Ni 입자

는 미세 입자였고, 입자들 사이에 다공성이 있어 가스의 이동이 용이 할 것으로 예상된다.

볼-밀(ball-mill)을 하지 않은 SnO<sub>2</sub> 분말의 입자 크기는 약 0.5 μm였다. 볼-밀(ball-mill) 시간이 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하여 볼-밀(ball-mill) 시간이 72 h 인 경우 약 0.09 μm, 120 h 인 경우 약 0.05 μm로 나타났다. 또한 볼-밀(ball-mill) 하지 않은 SnO<sub>2</sub> 분말의 입자 크기는 불균일하였지만, 볼-밀(ball-mill) 시간이 증가함에 따라

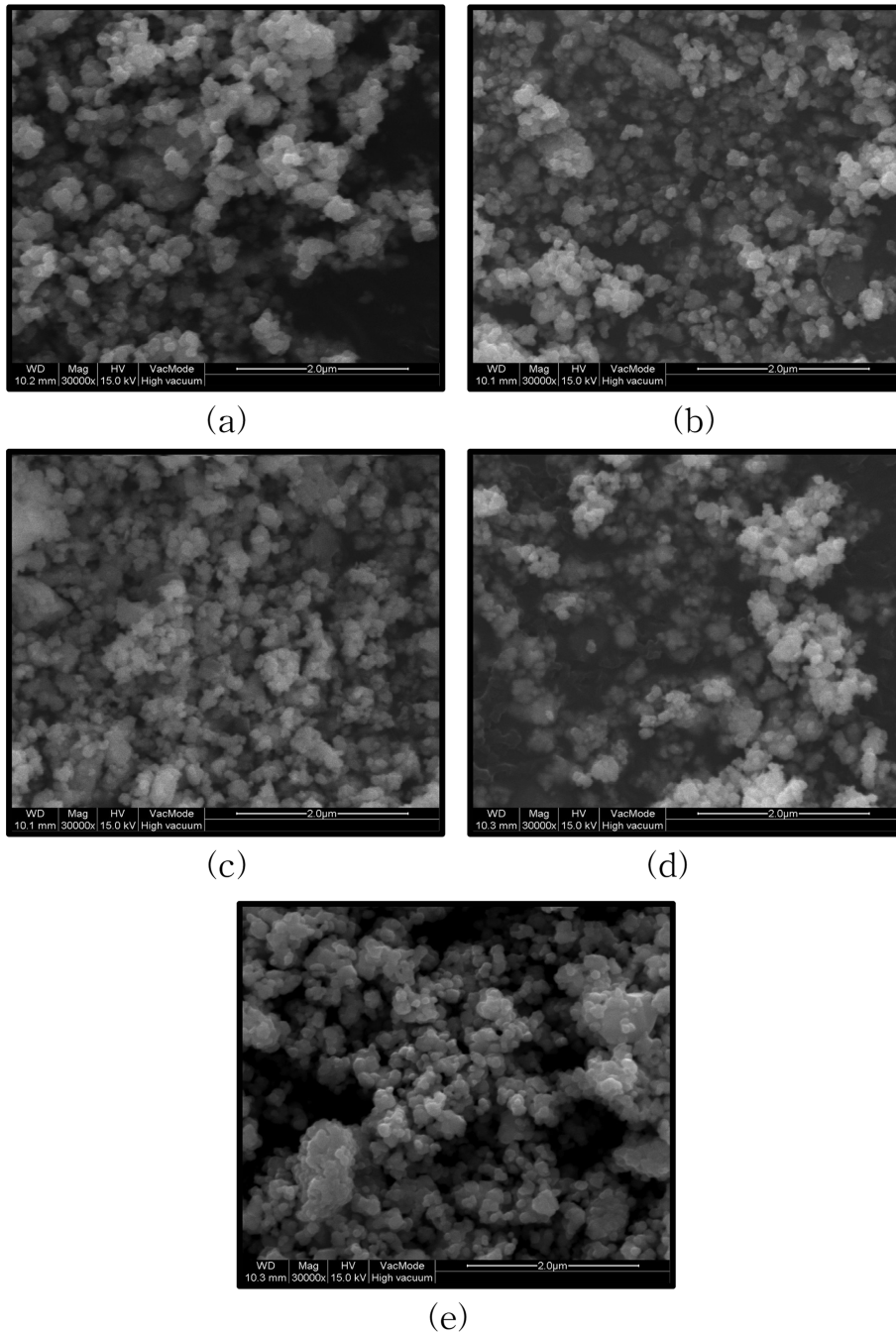


Fig. 4. SEM images of SnO<sub>2</sub>:Ni for various ball-mill time (a) SnO<sub>2</sub> before ball-mill, (b) 12 h, (c) 48 h, (d) 72 h and (e) 120 h.

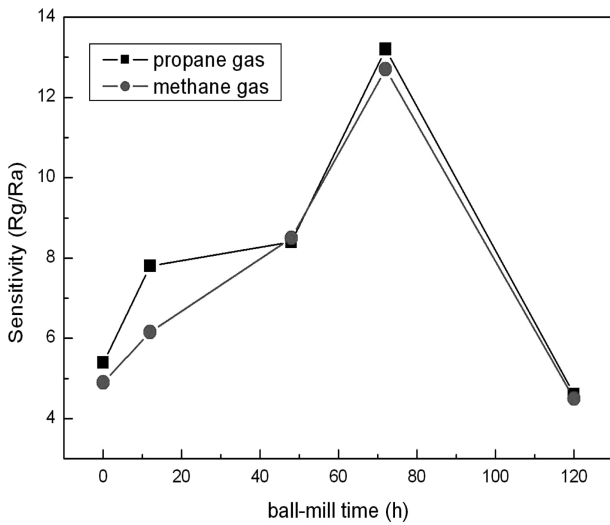


Fig. 5. Sensitivity of SnO<sub>2</sub>:Ni sensor to 5 ppm CH<sub>4</sub> gas and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> gas for various ball-mill time.

입자의 크기가 균일하게 나타남을 확인할 수 있었다. 다만 SEM으로 측정된 감지물질의 두께는 약 30 μm이었다.

Fig. 5는 볼-밀(ball-mill) 시간에 따른 메탄 5 ppm과 프로판 5 ppm에 대한 SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서의 감도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 메탄가스와 프로판 가스에 대한 SnO<sub>2</sub>:Ni 센서의 감도 변화는 비슷하게 변하였다. SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서의 감도는 가스의 종류와 관계없이 볼-밀 시간이 72시간인 경우 가장 좋았고, 그 이후에는 감소하였다. 이 같은 결과는 볼-밀(ball-mill) 시간이 72 시간으로 증가하여 입자의 크기가 0.5 μm에서 0.09 μm로 감소함에 따라 입자의 비표면적이 증가하였고, 그 결과 흡착 산소의 양이 증가되었기 때문인 것으로 생각된다. 하지만 볼-밀(ball-mill) 시간이 120시간으로 증가한 SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서의 감도는 그림에서와 같이 상당히 감소하였다. 이것은 볼-밀(ball-mill) 시간이 계속 증가 하면 SnO<sub>2</sub> 입자의 크기는 감소 하지만, 입자들은 서로 응집되어 표면에 흡착될 수 있는 산소의 양이 감소한 것이 원인이라 생각된다.

Fig. 6과 7은 볼-밀(ball-mill) 시간이 72시간인 SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서에서 메탄가스와 프로판가스에 대한 반응 시간 및 회복 특성을 나타낸 것이다. 본 실험에서는 반응 및 회복 특성은 3회 관찰 하였다. 볼-밀(ball-mill) 시간이 72시간인 SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서의 경우 메탄가스와 프로판 가스에 대한 반응 시간은 약 20초였고, 회복시간은 30초였다. 반응 및 회복 시간은 볼-밀(ball-mill) 시간에 관계없이 거의 비슷하게 나타났다. 또한, 그림에서와 같이 반복되는 동일량의 메탄가스와 프로판 가스에 대한 가스감도 측정에서도 비교적 재현성 있는 반응 특성 곡선이 얻어짐을 알 수 있었다. 이 같은 결과는 기존의 SnO<sub>2</sub> 가스센

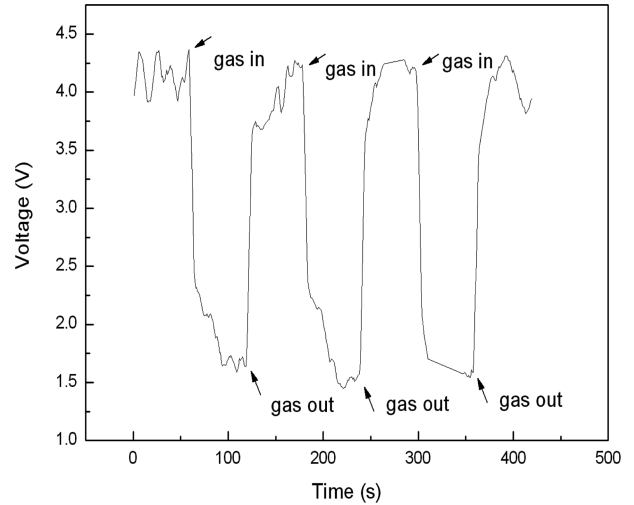


Fig. 6. Reproducibility of SnO<sub>2</sub>:Ni (ball-mill 72 h) sensor for 5 ppm CH<sub>4</sub>.

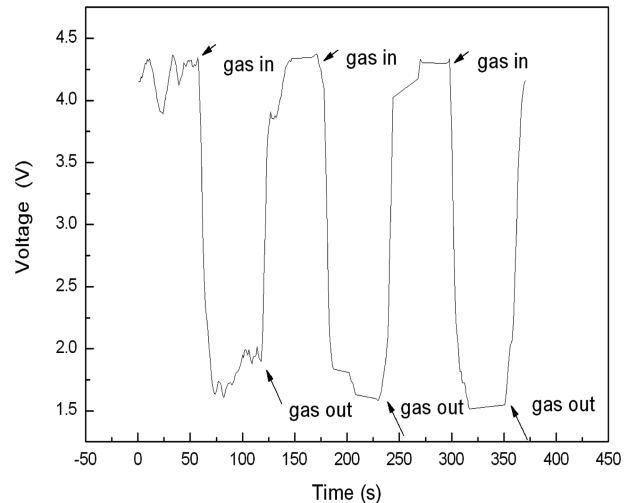


Fig. 7. Reproducibility of SnO<sub>2</sub>:Ni (ball-mill 72 h) sensor for 5 ppm CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

서의 반응 시간 및 회복 시간과 비슷하였다. 일반적으로 반응 시간 및 회복 시간은 가스 종류 및 감지 물질의 물리·화학적 특성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 입자의 크기는 감도에는 영향을 미치지 않지만, 반응 및 회복 시간에는 영향을 거의 미치지 않는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

입자크기 변화에 따른 SnO<sub>2</sub> 후막형 가스센서용 감지물질은 출발 물질과 촉매로 SnO<sub>2</sub>와 Ni를 사용하였다. 입자 크기가 다른 SnO<sub>2</sub>:Ni 감지물질은 볼-밀(ball-mill) 시간을 0~120시간 변화시켜 준비하였다. SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서용 후막은 알루미늄 기판에 스크린 프린터를 이용하여 제조 후, 물질 특성을 관찰 하였다. XRD 결과, SnO<sub>2</sub>는 볼-밀(ball-

mill) 시간에 관계없이 모두 SnO<sub>2</sub>의 (110), (101), (211) 방향과 피크들이 정확하게 일치하는 rutile구조의 tetragonal 상이 나타남을 확인 하였다. 볼-밀(ball-mill) 시간이 증가함에 따라 SnO<sub>2</sub> 입자의 크기는 0.5 μm에서 0.05 μm로 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. SnO<sub>2</sub>:Ni 가스센서의 감도는 볼-밀(ball-mill) 시간이 72시간인 경우 가장 좋았다. 이것은 볼-밀(ball-mill) 시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하고, 비표면적의 증가에 의해 흡착 산소의 양이 증가되었기 때문이다. 메탄가스와 프로판 가스에 대한 반응 시간은 약 20초 였고, 회복시간은 30초 였다.

## 참 고 문 헌

1. J. Y. Kim, B. G. Kim, S. H. Choi, J. G. Park and J. H. Park, Kor. J. Mater. Res., **20**(4), 223 (2010) (in Korean).
2. J. C. Bae, S. T. Lee, H. K. Jun, Y. I. Bang, D. D. Lee and J. S. Hun, J. Kor. Mater. Res., **13**(2), 115(2003) (in Korean).
3. K. P. Seong, D. S. Choi, J. H. Kim and J. H. Moon, T. H. Myoung and B. T. Lee, J. Kor. Mater. Res., **10**(11), 778(2000) (in Korean).
4. I. J. Kim, S. D. Han, H. D. Lee and J. S. Wang, J. Kor. Hydrogen Soc. **17**(1), 69 (2006) (in Korean).
5. D. K. Lee, Y. S. Yu, J. Y. Lee and I. Yu, J. KIEEME, **23**(8), 622 (2010) (in Korean).