

나노 ZnO:Ni를 이용한 후막 가스센서의 탄화수소계 가스에 대한 감응특성

윤소진 · 유 일[†]
동의대학교 물리학과

Response Characteristics of Thick Film Sensors Using Nano ZnO:Ni for Hydrocarbon Gas

So-Jin Yoon and Il Yu[†]

Department of Physics, Dong-Eui University Busan 614-714, Korea

(2012년 10월 19일 접수 : 2012년 11월 19일 최종수정 : 2012년 11월 19일 채택)

Abstract The effects of a Ni coating on the sensing properties of nano ZnO:Ni based gas sensors were studied for CH₄ and CH₃CH₂CH₃ gases. Nano ZnO sensing materials were prepared by the hydrothermal reaction method. The Ni coatings on the nano ZnO surface were deposited by the hydrolysis of zinc chloride with NH₄OH. The weight % of Ni coating on the ZnO surface ranged from 0 to 10 %. The nano ZnO:Ni gas sensors were fabricated by a screen printing method on alumina substrates. The structural and morphological properties of the nano ZnO : Ni sensing materials were investigated by XRD, EDS, and SEM. The XRD patterns showed that nano ZnO : Ni powders with a wurtzite structure were grown with (1 0 0), (0 0 2), and (1 0 1) dominant peaks. The particle size of nano ZnO powders was about 250 nm. The sensitivity of nano ZnO:Ni based sensors for 5 ppm CH₄ gas and CH₃CH₂CH₃ gas was measured at room temperature by comparing the resistance in air with that in target gases. The highest sensitivity of the ZnO:Ni sensor to CH₄ gas and CH₃CH₂CH₃ gas was observed at Ni 4 wt%. The response and recovery times of 4 wt% Ni coated ZnO:Ni gas sensors were 14 s and 15 s, respectively.

Key words ZnO, Ni coating, CH₄, CH₃CH₂CH₃.

1. 서 론

최근 CH₃N, NH₃, H₂S, HCl, LPG, LNG 등의 가연성 가스와 SO₂, Cl₂, CO, NOx 등의 유독성 가스의 누설사고가 많이 발생한다. 이에 따라 유독성 가스와 가연성 가스 등의 가스 누설사고를 미연에 방지할 수 있도록 가스감지 특성이 우수한 가스센서의 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾

반도체식 가스센서는 반도체 표면의 전기전도도와 저항의 변화를 이용하여 환원성 가스 뿐만 아니라 산화성 가스를 검출하는 것이 가능하다. 센서가 환원성 가스에 노출되었을 때, 환원성 가스는 감지물질에 있는 산소와 반응하여 산화되므로 흡착된 표면 산소 농도는 감소하게 되고, 흡착산소에 빼앗겼던 전자가 산화물 내부로 주

입되어 저항이 감소하게 된다. 또한, 반도체식 가스센서는 가스 감응도와 신뢰성이 매우 우수하고 제작과 구동이 용이한 장점이 있다.

반도체식 가스센서의 감지소재는 열적, 화학적으로 안정한 ZnO, SnO₂, WO₃, TiO₂ 등의 금속산화물이 이용된다.²⁾

ZnO는 열적, 화학적으로 안정되고, 여러 가지 형태의 나노 구조물 형성이 용이하고, 센서의 주요한 특성인 선택성과 감도의 향상이 기대되기 때문에 산화 또는 환원 가스의 가스 감지 물질로의 응용이 연구되고 있다.³⁾

본 연구에서는 나노 ZnO를 이용하여 탄화수소계 가스에 대한 감응 특성을 연구하기 위하여 나노 크기의 Ni를 나노 ZnO 표면에 부착시킨 ZnO:Ni 가스센서를 후막공정으로 제조하여 입자크기와 Ni 농도 변화에 따른 CH₄, CH₃CH₂CH₃ 가스의 반응 및 회복시간과 감도 특

[†]Corresponding author

E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu, Dong-Eui Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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

성을 연구하였다.

2. 실험 방법

나노 ZnO 분말은 $ZnCl_2$ (Kanto Chemical, 98%, Japan), N_2H_4 (Aldrich, N_2H_4 80% solution)과 NaOH(Dusan, NaOH 50% solution)을 사용하여 수열합성법으로 제조하였다. $[ZnCl_2] : [N_2H_4] : [NaOH]$ 의 무게 비는 이전에 비교한 결과와 같이 1:2:2 비율로 하였다.²⁾ 나노 ZnO는 $ZnCl_2$ 6.815 g을 증류수에 녹여 수용액을 만든 뒤 N_2H_4 를 2.5 g 첨가하고 착염 형성에 의해 용액의 온도가 상승한 후, 온도가 서서히 냉각 되었을 때 NaOH 4.6 g을 첨가하여 침전물 상태로 제조하였다. 나노 ZnO 감지 물질은 침전물을 에탄올로 5회 정도 세척하고 80 °C에서 24 h 동안 건조한 후, 500 °C에서 1시간 동안 열처리 하여 얻었다.

Fig. 1은 감지물질 및 센서의 제조공정도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Ni 촉매가 부착된 나노 ZnO:Ni 제작은 증류수 200 ml에 ZnO 분말을 넣고 마그네틱 바를 이용해 충분히 교반 시킨 후, 증류수 100 ml에 촉매 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Junsei chemical, 98%)의 농도를 0~10 wt%로 변화시켜 교반된 ZnO에 첨가하여 암모니아수를 약 2~3방울 떨어 뜨렸다. 그 후, 80 °C에서 8시간 동안 건조와 120 °C에서 30분 동안 열처리를 통하여 얻었다.

ZnO:Ni 후막은 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 나노 ZnO:Ni 분말과 유기 바인더를 6:4 비율로 혼합한 paste를 스크린 프린팅하여 110 °C에서 12시간 건조 한 후, 150 °C에서 30분동안 열처리 하여 제조하였다.

Fig. 2는 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅 된 전극의 패턴과 ZnO:Ni 감지물질의 이미지를 나타낸 것이다. 전극은 Pt와 Ag가 혼합된 paste를 알루미늄 기판(15 mm × 15 mm × 0.1 mm) 윗면에 스크린 프린팅 한 후, 80 °C에서 3시간 동안 건조하여 준비하였다. 제조공정상 기판위

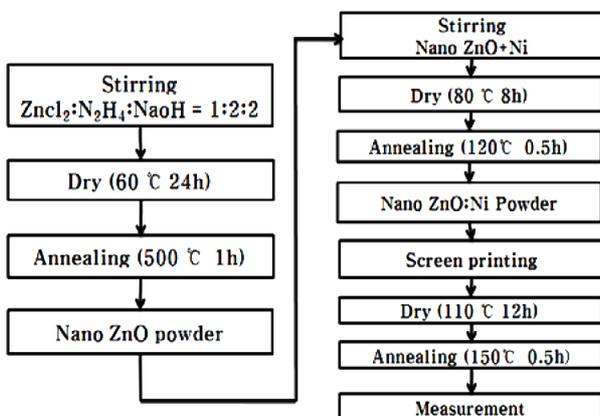


Fig. 1. Fabrication process for nano ZnO:Ni gas sensors.

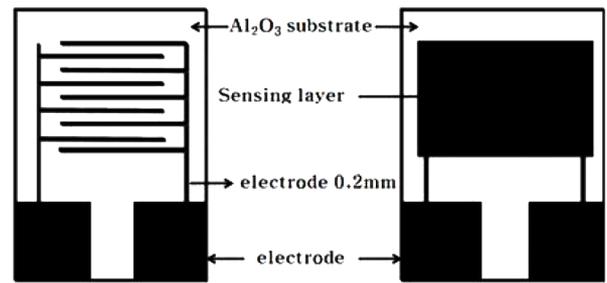


Fig. 2. Sensor structure and electrode pattern on alumina substrate.

의 전극은 0.2 mm 간격으로 패턴되었다.

CH_4 와 $CH_3CH_2CH_3$ 가스에 대한 감도는 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 먼저 공기를 챔버 내에 흘려준 후, 챔버 내의 가스의 농도를 5 ppm으로 고정하고 상온에서 캐리어 가스로 질소를 사용하여 식(1)과 식(2)로 부터 얻었다.

$$R_s = \left(\frac{V}{V_R} - 1 \right) R \quad (1)$$

여기서 R_s 는 가스 주입 후의 센서 저항, R 은 가변 저항이며 V 는 5 volt의 기전력, V_R 은 전위차이다.

$$S = \frac{R_s}{R_a} \quad (2)$$

여기서 S 는 센서의 감도이며 R_a 는 가스 주입 전의 센서의 저항이다.

ZnO:Ni의 결정구조 및 형태는 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD RIGAKU 社)와 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

Fig. 3은 촉매 Ni 농도변화에 따른 XRD 패턴 결과를 나타낸 것이다. 제조된 분말 나노ZnO:Ni의 XRD패턴은 그림과 같이 JCPDS 카드(JCPDS No. 89-1397, 89-0511, 89-0510)와 일치하였고, ZnO의 (100) (002) (101) 면 방향의 피크는 Ni 농도변화에 상관없이 기존의 연구 결과와 동일한 2차상이 없는 육방정계 wurtzite(Hexagonal) 구조의 ZnO 상이 나타나는 것을 관찰 할 수 있었다.

Fig. 4는 Ni의 농도변화에 따른 나노 ZnO:Ni의 형상을 FE SEM으로 관찰한 것이다. 나노 ZnO 표면에 부착된 Ni은 확대하여 관찰한 결과, Ni의 농도가 증가함에 따라 ZnO 입자 표면을 감싸면서 서로 응집되었다. 나노 ZnO의 직경은 Ni의 농도가 0~4 wt% 증가함에 따라 250~400 nm로 증가하였고 6 wt% 이상일 경우 오히

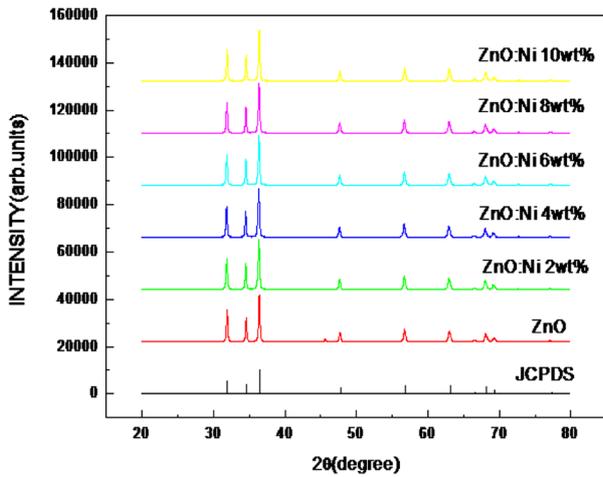


Fig. 3. XRD patterns of ZnO:Ni for various Ni concentration.

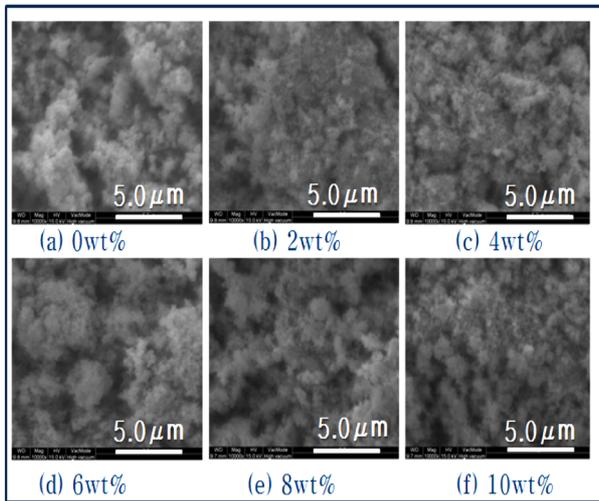


Fig. 4. FE SEM images of ZnO:Ni with respect to Ni concentration; (a) 0 wt%, (b) 2 wt%, (c) 4 wt%, (d) 6 wt%, (e) 8 wt% and (f) 10 wt%.

려 200~300 nm으로 감소하였다.

Fig. 5는 Ni의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:Ni를 이용한 후막 가스센서의 CH₄ 가스 5 ppm에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. ZnO:Ni 센서의 감도는 Ni의 농도가 증가함에 따라 향상되는 것을 확인할 수 있었고, Ni의 농도가 4 wt% 일 때 센서의 감도는 최대로 나타났다. Ni 등의 촉매가 감지물질에 첨가될 경우, 공기중 O₂는 촉매입자와 반응한 후, 촉매에 흡착하여 O⁻로 해리된다. 감지막 전체에 넓게 분포한 O⁻는 환원성가스의 산화를 가속화 시켜 감지막의 감지 능력을 향상시킨다. 또한 감지물질에 촉매를 첨가 하면 감지물질의 비표면적이 증가한다. 그러므로 Ni 4 wt% 첨가한 센서의 감도 향상은 촉매 첨가에 의한 비표면적 증가와 O⁻에 의한 표면 활성화 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Ni의 농도

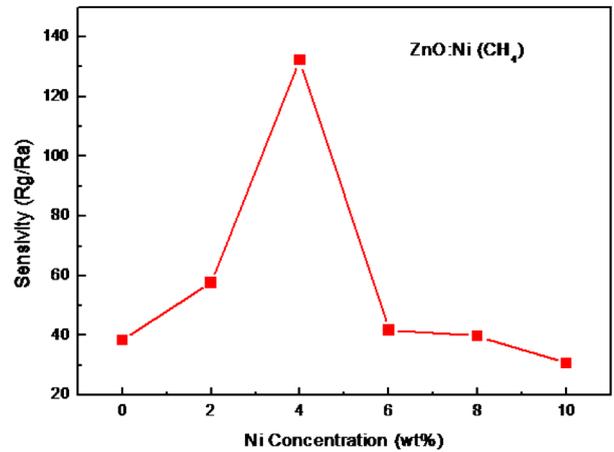


Fig. 5. Sensitivity of ZnO:Ni sensor at 5 ppm CH₄ gas for various Ni concentration.

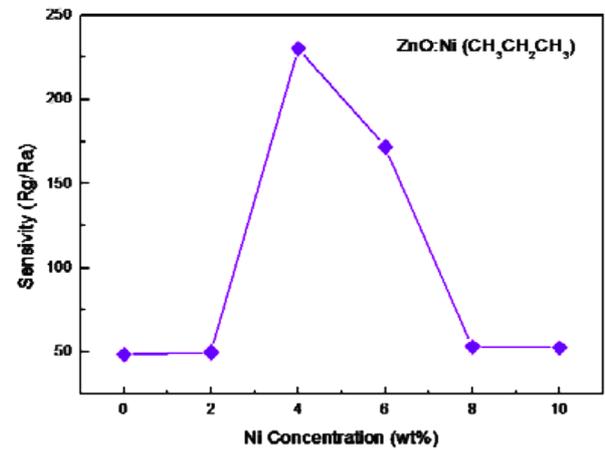


Fig. 6. Sensitivity of ZnO:Ni sensor at 5 ppm CH₃CH₂CH₃ gas for various Ni concentration.

가 4 wt% 이상일 경우, 오히려 감도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 같은 결과는 SEM 사진에서와 같이 Ni 4 wt% 이상 첨가한 시료는 서로 응집되면서 비표면적이 감소 하여 감도가 감소하는 것이라 판단된다.

Fig. 6은 Ni의 농도변화에 따른 ZnO:Ni를 이용한 후막 가스센서의 CH₃CH₂CH₃가스 5 ppm에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. 감도는 CH₄가스와 비슷하게 Ni의 농도가 증가함에 따라 ZnO:Ni의 감도는 크게 향상되었고, 농도가 4 wt% 일때 감도는 최대를 나타내었으며 그 이상 Ni이 첨가 된 경우, 감도는 오히려 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 Ni의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:Ni 가스 센서 중에서 가장 높은 감도특성을 보인 Ni이 4 wt% 첨가된 센서의 CH₄ 가스 5 ppm에 대한 반응시간 및 회복시간을 나타낸 것이다. 반응시간 및 회복시간은 전압 변화치가 90% 도달까지 걸린 시간으로 초기 60초 동

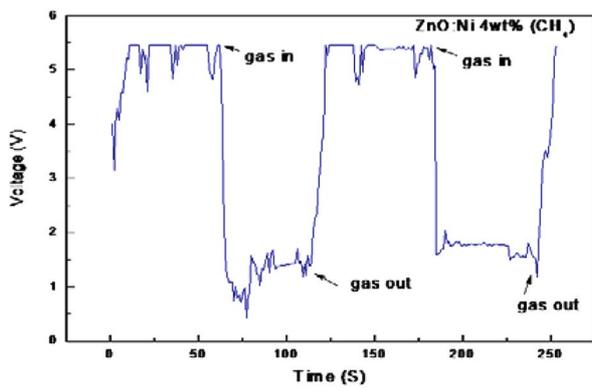


Fig. 7. Reproducibility of ZnO:Ni sensor for 5 ppm CH₄.

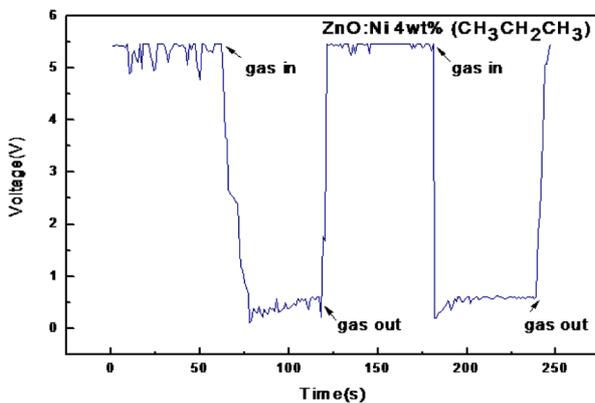


Fig. 8. Reproducibility of ZnO:In sensor for 5 ppm CH₃CH₂CH₃.

안은 챔버에 가스를 주입하지 않았으며, 60초 후 챔버에 가스를 주입하여 3회 주기로 측정하였다. 측정결과, CH₄ 가스 주입 후 가스센서의 반응시간은 14초였으며, 회복시간은 15초로 나타났다.

Fig. 8은 Ni의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:Ni 가스센서 중에서 가장 높은 감도특성을 보인 Ni 4 wt% 첨가된 센서의 CH₃CH₂CH₃ 가스 5 ppm에 대한 반응시간 및 회복시간을 나타낸 것이다. CH₃CH₂CH₃ 가스 주입 후, 반응시간은 21초였으며, 회복시간은 20초로 나타났다. 이 같은 결과로부터 수열합성법으로 제조된 Ni을 부착시킨 나노 ZnO:Ni 가스센서의 반응시간과 회복시간은 CH₄ 가스가 CH₃CH₂CH₃ 가스보다 빠른 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

나노 ZnO:Ni를 이용한 후막 가스센서는 수열합성법으로 나노 ZnO:Ni 감지물질을 제조한 후, 알루미늄 기판 위에 후막공정을 통하여 제작하였다. XRD 결과, ZnO:Ni은 Ni의 농도와 상관없이 육방정계 wurtzite 구조의 ZnO상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. SEM 결과, 나노 사이즈 Ni은 농도가 증가함에 따라 ZnO 입자표면에 붙어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 가스측정 결과, 가스센서의 반응시간과 회복시간은 CH₄ 가스가 CH₃CH₂CH₃ 가스보다 빠른 것을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. S. Yu, J. Kor. Sensor. Soc., **5**(5), (1996).
2. S. J. Kim and J. H. Lee, Kor. J. Mater. Res., **18**(11), (2008).
3. Y. Y. Park, H. Y. Shin, S. J. Yoon, J. Kor. Sensor. Soc., **19**(5), (2010).
4. D. H. Choi, J. Ind. Sci. Cheongju Univ., **27**(1), (2009).
5. J. H. Jung, Y. S. Yu, I. Yu, Kor. J. Mater. Res., **21**(9), (2011).