

## SnO<sub>2</sub>의 가스 감응 특성에 미치는 첨가물 SiO<sub>2</sub>의 영향

논문  
11-4-6

### Effect of Additive SiO<sub>2</sub> on Gas Sensing Properties of SnO<sub>2</sub>

최우성\*, 김태원\*, 정승우\*

(U-Sung Choi, Tae-Won Kim, Seung-Woo Jung)

#### Abstract

In this paper, we fabricated SnO<sub>2</sub> composite ceramics doped with 0~20mol% SiO<sub>2</sub> of bulk type to investigate the CO and H<sub>2</sub> gas sensitivity in various composition, temperature, and concentration of CO and H<sub>2</sub> gas. At the temperature range from 100°C~425°C, the measured 1000ppm and 250ppm CO gas sensitivities of SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composite ceramics were about 1.0~7.6 and 1.0~5.6, respectively. These values were about 1.0~1.5 times larger than pure SnO<sub>2</sub>. The maximum 1000ppm CO gas sensitivity of SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composites were measured around 325°C. At the temperature range from 270°C~380°C, the 1000ppm and 500ppm H<sub>2</sub> gas sensitivities of SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composites were about 2.9~21.2 and 2.1~11.3, respectively. Also the maximum 1000, 500 ppm H<sub>2</sub> gas sensitivities of samples were measured around 325°C.

**Key Words(주요용어)** : CO(일산화탄소), H<sub>2</sub>(수소), Sensitivity(감도), Sensing Property(감응특성)

#### 1. 서 론

SnO<sub>2</sub>는 rutile형 구조를 갖는 n-type 반도체로서 비교적 넓은 band gap(≥3.54eV)을 가지고 있으며 반도체식 가스 센서로 널리 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 현재 상용되고 있는 여러 형태의 환원성 가스 센서는 수요가 증가되고, 우수한 품질을 가진 센서의 필요성이 증대되면서 여러 가지 측면의 문제점이 제기되자, 재현성, 응답 속도, 감도, 가스 선택성 등, 여러 가지 문제점을 해결하려는 연구가 다방면으로 시도되고 있다.<sup>3,4)</sup> 그리고 후막, 박막 등 제조 기술의 발달로 가스 센서 기술이 상당한 발전을 이룩했으나,<sup>5)</sup> 소자에 대한 욕구를 충분히 만족시키지는 못하므로, 이와는 다르게 다공성 세라믹스를 제조하거나, 귀금속 촉매(Pt, Pd)의 첨가, Impregnation법, 이중 접촉형 세라믹스의 제조, 센싱 물질의 선택 등 여러 가지 방법의 연구가 진행되고 있다.<sup>6,7,8)</sup> 또한 산화물에

다른 산화물을 고용량 이상 첨가시킨 세라믹 복합체를 이용해 감응 특성의 향상을 시도한 방법도 있다.<sup>9)</sup> 이러한 복합체 센서를 이용한 환원성 가스 센서는 특정 가스에 대한 선택성이 있고, 또한 높은 감도를 가진 것으로 보고되었으나, 현재 주장되고 있는 환원성 가스에 대한 세라믹 복합체 감응 기구 이론은 아직 정확한 감응 mechanism을 밝히지는 못하고 있다.

SiO<sub>2</sub>는 SnO<sub>2</sub>계 가스센서에 소량 첨가되어 바인더로서 기계적 강도를 높이는 용도로 사용되어져 왔고, CVD법으로 SiO<sub>2</sub>층을 형성하여 H<sub>2</sub> 가스에 선택적으로 응답하는 센서를 얻을 수 있다는 보고도 있다. 그러나 SiO<sub>2</sub>를 단순히 소량 첨가한다는 개념으로만 간주해 왔기 때문에 정량적인 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 의한 SnO<sub>2</sub>계 센서의 감응특성에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 0~20mol% SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체를 제작하여, 조성 및 온도와 환원성 가스(CO, H<sub>2</sub>)의 농도에 따른 전기적 및 가스 감응 특성을 연구하였다.

\* : 원광대학교 공대 전자재료공학과  
(전북 익산시 신룡동 344-2, Fax:0653-850-6350  
E-mail : uschoi@wonkms.wonkwang.ac.kr)  
1997년 10월 4일 접수, 1998년 1월 31일 심사완료

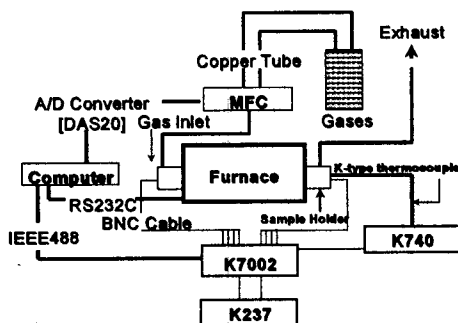
2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

SnO<sub>2</sub>(Aldrich, 99.9%) 분말에 SiO<sub>2</sub>(Wako Pure Chem., SKQ2382) 분말을 0~20mol% 첨가시킨 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체 분말에 지르코니아 볼과 에탄올을 넣고 24시간 동안 습식 볼 밀링 하였다. 볼 밀링 분말을 오븐에서 건조시킨 다음 지름 10mm의 디스크 형태로 성형하였고, 성형된 시편을 분당 3℃의 승온 속도로 800℃에서 3시간 동안 소결 한 후 분당 3℃의 강온 속도로 냉각시켰다. 소결한 시편의 양 단면에 Ag paste(Demetron, #252944)를 얇게 도포하였다. 그리고 전극형성을 위해서 500℃에서 20분 동안 열처리하였다.

2.2 측정

SEM(Oxford, VSM-6400)을 이용해서 시편의 파 단면의 미세 구조를 15000배의 배율로 관찰했다. High Voltage Source/Measure Unit(K237)를 사용해서 +5V~-5V의 전압 구간에서 2단자 법으로 각 측정 온도에서 가스 분위기에 따른 비저항을 측정하였고, 가스분위기 조성은 100% 건조공기(dry air), 1% 일산화탄소(CO), 그리고 1% 수소(H<sub>2</sub>)를 사용해서, 각각 250ppm CO, 500ppm H<sub>2</sub>, 1000ppm CO, H<sub>2</sub> 분위기의 혼합 가스를 만들었고, 혼합된 가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용해서 분당 100cc로 일정하고 연속적으로 주입하였다. 분위기에 따른 측정은 각 측정 온도에서 열 평형 상태에 이



\* K237: High Voltage Source/Measure Unit  
 \* K7002: Scanner  
 \* K740: Scanning Thermometer

그림 1. 가스 센싱 실험을 위한 장치 배치도.  
 Fig. 1. System schematic for gas sensing experiment.

른 다음 30분 동안 가스를 흘리게 한 후 측정을 시도하였고, 모든 측정은 본 실험실에서 자체 제작한 프로그램에 의해서 자동 측정하였다. 본 실험에 사용된 장치의 배치도를 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체 미세 구조의 SEM 사진이다. SnO<sub>2</sub>에 첨가되는 SiO<sub>2</sub>의 양이 증가하여도 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체의 미세 구조는 거의 변화하지 않았다. 이는 SnO<sub>2</sub>의 소결성이 매우 낮기 때문이고, 또한 복합체 시편의 입자크기가 매우 작기 때문에 미세 구조 관찰이 어려운 것으로 생각된다.

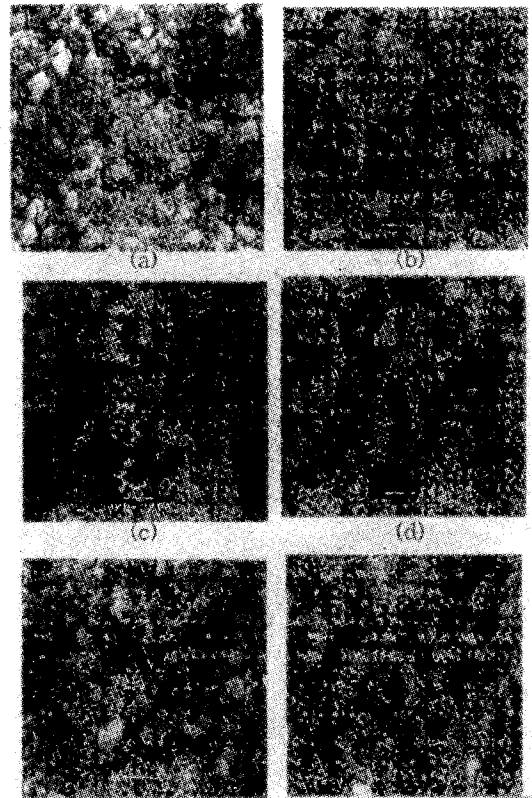
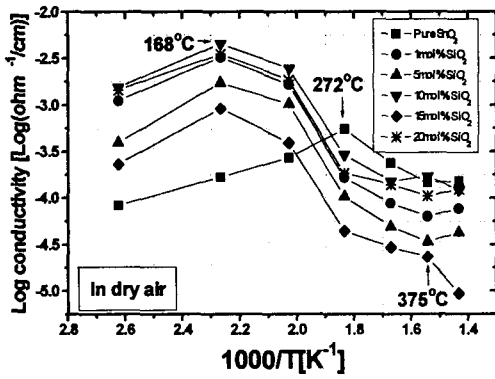
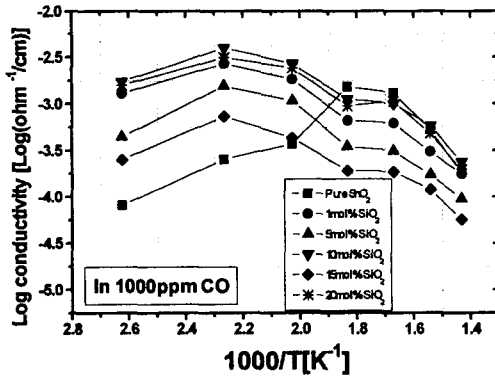


그림 2. SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체의 SEM 사진. a)순수 SnO<sub>2</sub>, b)1, c)5, d)10, e)15, f)20 mol% SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>.  
 Fig. 2. SEM photographs of SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composites with SiO<sub>2</sub> contents. a)Pure SnO<sub>2</sub>, b)1, c)5, d)10, (e)15, f)20 mol% SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>.

그림 3에서는 건조 공기와 1000ppm 일산화탄소 분위기에서의 온도에 따른 전기 전도도 곡선을 나타내었다. 본 실험에서 승온 과정에서 측정된 건조 공기 분위기의 순수 SnO<sub>2</sub>의 전기 전도도는 McAleer 등이 보고한 것과<sup>10)</sup> 동일한 변화 경향성을 보여주었는데, 272°C까지는 흡착되어 있던 산소 이온의 탈착으로 인해서 전기 전도도가 증가하다가 다시 OH<sup>-</sup>로 해리 되어 흡착되어 있던 수분이 증발함으로써 전기 전도도가 감소한 것으로 생각된다.



(a)



(b)

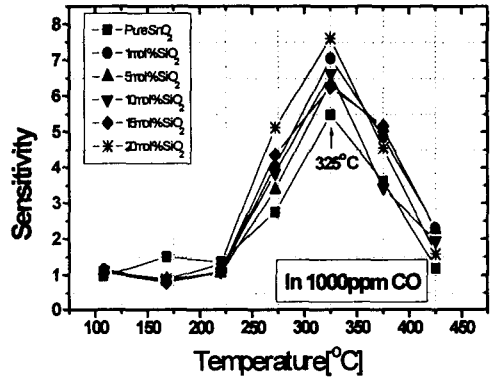
그림 3. 가스 분위기에 따른 전기전도도의 온도 의존성. a)건조공기, b)1000ppm 일산화탄소 분위기.

Fig. 3. The temperature dependence of electrical conductivity in various gas atmospheres. a)In dry air, b)In 1000ppm CO.

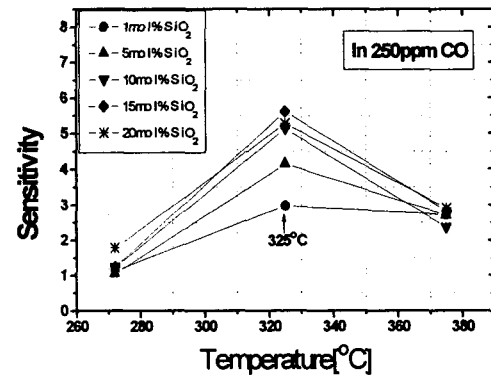
건조 공기 분위기에서의 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체 시편의 온도 증가에 따라 전기 전도도가 증가하다 감소하는 온도 구간이 약 168°C 부근으로 낮아졌고, 또한 전기 전도도가 다시 증가하는 구간이 McAleer가 보

고한 순수 SnO<sub>2</sub>의 온도 구간보다 낮아졌다. 이는 비교적 입자의 크기가 큰 SiO<sub>2</sub>의 첨가로 인해서 산소 이온의 흡착도에 영향을 주는 비표면적이 감소되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 1000ppm 일산화탄소 분위기에서 순수 SnO<sub>2</sub>와 복합체 시편에서의 전기 전도도의 초기 변화과정은 건조공기 분위기 일 때와 동일하였으나 수분이 증발함으로써 발생하는 전기 전도도의 감소구간이 본 실험에서의 측정 상한 온도인 425°C까지 계속하여 진행되었다.

그림 3에서 볼 수 있듯이, 건조 공기 분위기에서의 전기 전도도[그림 3(a)]는 1000ppm 일산화탄소 분위기의 전기 전도도[그림 3(b)]보다 감소했음을 나타내고 있는데, 이는 일산화탄소의 유입으로 인해서 흡착되어 있는 산소 이온과 반응하여 고체 표면



(a)



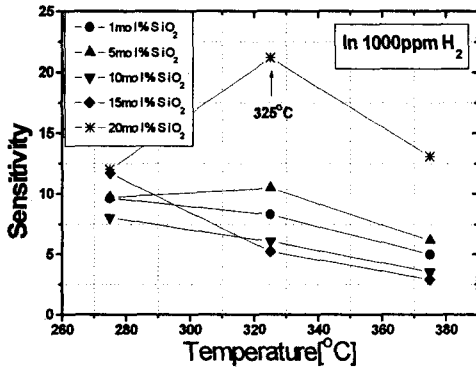
(b)

그림 4. 일산화탄소 감도의 복합체 조성에 따른 온도의존성. a)1000ppm, b)250ppm 일산화탄소에 대한 감도.

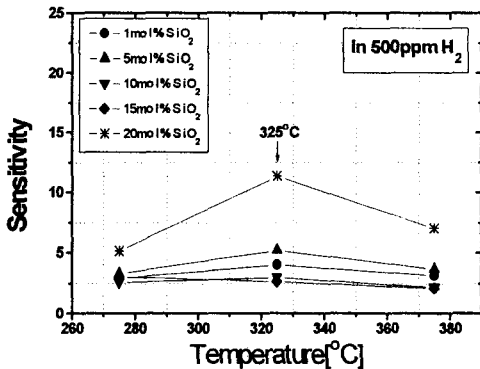
Fig. 4. The temperature dependence of CO gas sensitivity with various compositions. Sensitivity to a)1000ppm, b)250ppm CO.

에 전자를 제공함으로써 전기 전도도가 증가했기 때문이다. 그리고 이때 생기는 건조 공기 분위기에서의 저항( $R_{(dry\ air)}$ )과 환원성 가스 분위기에서의 저항( $R_{(reducing\ gas + dry\ air)}$ )의 비를 환원성 가스 감도 (Sensitivity)로 정의하고, 다음의 (1)식과 같이 표기하였다.

$$Sensitivity = \frac{R_{(dry\ air)}}{R_{(reducing\ gas + dry\ air)}} \quad (1)$$



(a)



(b)

그림 5. 수소 감도의 복합체 조성에 따른 온도 의존성. a)1000, b)500ppm 수소에 대한 감도.

Fig. 5. The temperature dependence of H<sub>2</sub> gas sensitivity with various compositions. Sensitivity to a)1000, (b)500ppm H<sub>2</sub>.

그림 4에서는 온도 변화에 따른 1000, 250ppm 일산화탄소 가스에 대한 감도를 나타내었다. 먼저 순수한 SnO<sub>2</sub>의 1000ppm 일산화탄소 가스의 감도는 약 1~5.49로 나타났고, 본 실험에서 제작된

SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 복합체 시편의 1000ppm 일산화탄소 가스의 감도는 약 1~7.62로 나타나서 약 1.5배정도 감도가 향상 되었다. 측정된 시편에서의 1000ppm 일산화탄소 감도의 최대 값은 모두 325°C 근처의 온도 구간에서 나타났고, 온도 증가에 따라 325°C 이상의 온도에서는 일산화탄소 감도의 저하 현상의 나타났다. 온도가 20mol% SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 복합체 시편의 감도가 가장 우수했다. 250ppm 일산화탄소 가스의 감도는 약 1~5.61로 측정되었고, 최대 감도는 약 5.61이고, 측정 온도는 1000ppm 일산화탄소의 농도에서 측정된 최대 감도를 갖는 온도 구간과 동일하였다.

그림 5는 온도에 따른 1000, 500ppm 수소 가스에 대한 감도 곡선이다. 275°C, 325°C, 375°C 각각의 온도에서 측정된 1, 5, 10, 15mol% SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 복합체 시편의 1000ppm 수소 가스의 감도는 약 2.93~11.70 이었으며, 500ppm 수소가스의 감도는 약 2.12~5.21로 나타났다. 그리고 20mol% SiO<sub>2</sub>가 첨가된 SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체시편의 경우에는 1000, 500ppm 수소 가스의 감도는 약 12.01~21.17 와 5.14~11.34로 15mol% 이하의 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 시편들에 비해서 약 2배정도 감도가 증가되었으며, 1000ppm 일산화탄소 최대가스 감도보다 동일한 농도의 수소 가스 최대 감도가 약 2.8배 증가했다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 SiO<sub>2</sub>를 첨가시킨 SnO<sub>2</sub>계 세라믹 복합체를 제작하여 일산화탄소 및 수소 가스에 대한 감응 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체 시편의 일산화탄소 및 수소에 대한 가스 감도의 최대치는 순수한 SnO<sub>2</sub> 보다 약간 향상되었고, 가스의 농도가 높을수록 감도는 증가를 했고, 모든 시편들의 일산화탄소 및 수소에 대한 감도의 최대치는 약 325°C 근방에서 나타났다. 20 mol% SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 복합체의 경우에는 비교적 일산화탄소 가스 감도가 높았을 뿐만 아니라, 특히 수소 가스 감도는 상당히 높게 나타나서 20mol% SiO<sub>2</sub>의 첨가는 수소 가스에 대한 감도를 급격하게 증가시켰다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Gopel, K. D. Schierbaum, "SnO<sub>2</sub> sensors : current status and future prospects", Sens. & Act., B 26-27, pp. 1-12, 1995.

2. N. Barsan, A. Tomescu, "The temperature dependence of the response of SnO<sub>2</sub>-based gas sensing layers to O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO", *Sens. & Act.*, B 26-27, pp. 45-48, 1995.
3. V. Weimar, W. Gopel, "A.C. measurements on tin oxide sensors to improve selectivities and sensitivities", *Sens. & Act.*, B 26-27, pp. 13-18, 1995.
4. I. Seyago, J. Gutierrez ., "The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to NO<sub>x</sub> and CO", *Sens. & Act.*, B 26-27, pp. 19-23, 1995.
5. V. I. Brynzari,, S. V. Dnitriev, G. S. Koritchenkov, "Electronic model of thin film gas sensor(TFGS) on the base of SnO<sub>2</sub>", *MIEL'95*, vol. 2, pp. 585-588, 1995.
6. G. Tournier, C. Pijolat, "Selective detection of CO and CH<sub>4</sub> with gas sensors using SnO<sub>2</sub> doped with palladium", *Sens. & Act.*, B 26-27, pp. 24-28, 1995.
7. P. K. Clifford and D. T. Tuma, "Characteristics of semiconductor gas sensors", *Sens. & Act.*, vol. 3, pp. 233-254, 1982.
8. Chao-Nan Xu, " Nature of sensitivity promotion in Pt-loaded SnO<sub>2</sub> gas sensors", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, pp. 148-150, 1996.
9. D. R. Orlik, M. I. Ivanovskaya, and A. Ch. Gurlo, "Properties of ceramic semiconductor sensors based on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Anal. Chem.*, vol. 52, No 1, pp. 59-62, 1997.
10. J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D. E. Williams, "Tin dioxide gas sensors", *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, vol. 1, pp. 1323-1346, 1987.