

ISSN 1225-8024(Print) ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지 J. Korean Inst. Surf. Eng. Vol. 49, No. 4, 2016. http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.4.382

# 산화코발트 나노입자의 첨가에 따른 산화니켈 기반 반도체 산화물의 에탄올 가스 검출 특성 향상

## 강우승\*

인하공업전문대학 금속재료과

# Ethanol Gas Sensing Properties of NiO-based Composite Oxide Semiconductor with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles

Wooseung Kang\*

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received August 16, 2016; revised August 30, 2016; accepted August 30, 2016)

#### Abstract

NiO nanoparticles were synthesized by hydrothermal method for the application to ethanol gas sensor. They were composited with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles to improve the sensitivity to ethanol gas. Scanning electron microscopy revealed that the synthesized NiO nanoparticles were plate-shaped with the approximate size and thickness of 60 - 120 nm and 20 nm, respectively. On the other hand, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles mixed with NiO was observed to be spherical with the size range of 30 - 50 nm. The sensitivities of NiO sensors composited with  $Co_3O_4$ nanoparticles at an optimal ratio of 8:2 were enhanced to approximately 1.44 - 1.79 times as high as those of as-synthesized NiO sensors for the ethanol concentration of 10 - 200 ppm at 200°C. The mechanism of the improved ethanol gas sensing of the NiO sensors composited with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles was discussed.

Keywords : NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, Ethanol, Gas sensor

#### 1. 서 론

나노물질은 그 고유한 물성으로 인하여 지난 수 십 년간 지속적인 연구가 되어져 왔다. 일반적인 벌 크 재료와 달리 나노물질의 경우 부피 대 표면적이 극대화 되는 특징을 지니고 있으며, 이러한 특징은 이 물질을 각종 촉매[1], 센서[2], 압전[3] 및 전극 재료[4] 등으로 이용될 수 있는 최적의 조건을 갖 게 한다. 또한 전자의 집단 거동으로 인하여 Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) 현상 을 나타내며 이를 이용한 각종 생체 센서 및 광학

\*Corresponding Author : Wooseung Kang Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College Tel: +82-32-870-2184; Fax: +82-32-870-2517 E-mail: wkang651@inhatc.ac.kr

소자의 제작이 가능하다[5]. 이 밖에 나노물질은 밴 드갭 조절[6], 투과도 변화[7], 그리고 양자 효과[8] 등 많은 특성을 포함하기 때문에 여러 분야에서 지 속적인 연구가 이루어지고 있다. 이러한 나노물질은 그 형상에 따라 0차원, 1차원, 그리고 2차원 물질로 분류할 수 있는데, 0차원 물질의 경우 나노입자[9] 혹은 buckyball[10], hollow sphere[11] 등이 있으며, 1차원 물질은 나노와이어[12]나 나노튜브[13] 등이 있다. 그리고 2차원 물질은 면을 이루는 물질로 박 막[13], 그래핀[14]등의 물질이 알려져 있다. 이 물 질들은 크기가 나노 수준으로 작아짐에 따라 같은 성분의 벌크 재료와는 다른 특징을 나타내게 되며, 이 특징을 바탕으로 이를 극대화시키는 노력을 통 해 나노물질로써 활용되게 된다. 특히, 나노입자는 여러 차원의 나노물질 중 가장 높은 부피 대 표면 적을 갖는 물질로, 각종 촉매 및 센서, 수소 저장

장치 등을 연구하는 분야에 유용하게 사용될 수 있다. 나노물질을 기반으로 전계효과 트랜지스터(FET) 형태의 가스 검출 센서를 이용하게 되면, 가스의 유 무에 따라 나노물질 표면의 공핍층의 크기가 변화 하게 된다[15]. 이 때, 나노물질이 FET의 채널 층 을 형성하게 되는데, 이 공핍층의 변화에 따른 저 항이 변화하면 이를 측정하여 검출하고자 하는 가 스의 존재 유무와 농도를 판단하게 된다. 따라서 극 소량의 가스부터 고농도의 가스까지 선형적으로 변 화하는 농도에 따른 저항 변화 특성이 매우 중요하 다. 또한, 특정 농도의 가스에 의해 변화하는 저항 값의 크기가 클수록 측정의 정확도가 높아지게 되 므로 이러한 특성 변화를 극대화하기 위한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 나노물질 중 나노입자를 사용하여 에탄올 가스를 측정함에 있어, 농도에 따 른 저항 변화를 측정하였고, 이러한 저항 변화를 극 대화하기 위한 방법을 연구하였다.

산화니켈은 약 3.6 - 4.0 eV의 광대역 밴드갭을 갖 는 p-type 산화물 반도체 물질로, 표면의 화학 가스 와 반응하여 저항 변화 값이 크게 나타나는 특성을 갖고 있어 매우 중요한 가스 검출 물질로 알려져 왔다[16]. 이러한 특징으로 인하여 다양한 형태의 산화니켈 나노물질이 합성되어 가스 검출 특성이 연구되어 왔다. 그러나 산화니켈의 경우, Vapor-Liquid-Solid (VLS) 법에 의한 나노와이어 성장이 어려우며, 만족할만한 나노물질의 합성이 잘 이루 어지지 않고, 다른 물질에 비하여 합성법이 다소 제 한적인 한계를 갖고 있다. 본 연구에서는 수열합성 법을 바탕으로 산화니켈 나노입자를 합성하여 가스 검출 성능을 평가하였다. 일반적으로 VLS 법에 의 한 성장에 비하여 수열합성법에 의한 합성은 순도 나 결정 특성 면에서 다소 불리한 것으로 알려져 있으나, 가스 검출 센서의 경우 다른 응용소자에 비 하여 이런 특성에 영향을 덜 받는 것으로 알려져 있으며, 일부 결함의 경우 가스 검출의 이점으로 작 용하기도 하므로, 이 특성을 이용하여 NiO를 이용 한 에탄올 가스 검출 특성을 연구하였다[17]. 또한, 이 가스 검출 특성을 극대화하기 위하여, 산화니켈 나노입자에 산화코발트 나노입자를 첨가하여 그 검 출 특성의 향상을 조사하였다.

# 2. 실험방법

산화니켈 나노입자를 수열합성법을 이용으로 합성 하였다. 먼저, 20 mM 니켈아세테이트 (Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>· 4H<sub>2</sub>O) 수용액 50 ml에 20 mM 수산화나트륨 (NaOH) 수용액 50 ml와 섞는다. 이후 청록색 형상의 젤(gel)

이 형성되면 이를 100 ml의 DI water와 섞어준다. 이 용액을 상온에 30분간 방치하면 아랫부분의 젤 (gel)과 윗부분의 용액사이의 층 분리가 일어나는데 윗부분의 용액을 제거하고 다시 DI water를 첨가하 여 방치한 후 윗부분의 용액을 제거한다. 이 작업 을 3~4회 반복한 후, 마지막으로 용액이 50 ml가 되도록 한 후, 이 용액을 autoclave에 넣는다. 이 autoclave를 150°C가 되도록 가열하고 10시간 동안 유지한다. 10시간 이후 autoclave를 상온으로 냉각 시킨 후 용액을 꺼내면, 투명한 용액에 침전되어 있 는 청록색 분말을 확인할 수 있다. 이 용액을 아스 피레이터를 사용하여 걸러내고 동시에 아세톤과 DI water를 사용하여 세척하였다. 분리된 분말은 50 ml 의 IPA에 넣어 보관하였다. 이렇게 하여 화학용액 반응으로 얻어진 젤 형상의 물질로부터 수열합성법 을 이용하여 산화니켈 분말을 제조하였다. 합성된 분말의 결정학적 특성은 X-선 회절계로 분석 확인 하였다.

산화니켈 나노입자 센서에 첨가하기 위하여 산화 코발트 나노입자를 합성하였다. 이 나노입자를 합 성하기 위해, 코발트(II) 아세테이트(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) 를 사용하여 산화니켈 나노입자를 만드는 방법과 동일하게 진행하였다. 그 결과 흑갈색의 침전이 발 생하였으며 이 물질 역시 세척하여 50 ml의 IPA에 보관하였다.

이렇게 합성된 나노입자를 이용하여 가스 검출 센서를 제작하였다. 먼저, 이 재료를 바탕으로 IDE (Interdigital Electrode) 칩을 photolithography 공정 으로 제작하였다. IDE 칩은 300 nm의 SiO<sub>2</sub>가 증착 된 Si/SiO<sub>2</sub> 기판을 사용하였으며 가로, 세로가 각각 10 nm, 10 nm가 되도록 하였고, 패터닝 된 source 와 drain의 간격은 30 µm가 되도록 하였다. IDE의 전극재료로는 Ti/Au (10 nm/100 nm)를 이용하였다. 이 IDE 패턴에 측정하고자 하는 나노입자 교반액 1 ml를 총 5회에 나누어 떨어뜨린 후 건조하였다. 이후 이 IDE 칩을 진공상태의 500℃에서 1시간동 안 열처리 하였다.

이 칩을 체임버에 장입하고 외부 전극과 연결한 후, 밀봉하였다. 밀봉된 체임버에는 직경 1/4 인치 의 튜브를 장치하여 검출하고자 하는 가스를 주입 하였다. 이 때, 이 튜브의 끝은 IDE 칩의 10 mm 전 방에 위치하게 하여 주입된 가스가 IDE 칩에 직접 적으로 분사되도록 하였다. 또한, 체임버의 한쪽 끝 에는 직경 2 인치의 배기구를 설치하여 공급된 가 스가 자연배기 되도록 하였다. 또한, 공급되는 검출 가스와 회복 가스는 가스의 종류와 농도에 관계없 이 200 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)



Fig. 1. SEM images of hydrothermally synthesized (a) nickel oxide nanoparticles (NC0), (b) cobalt oxide nanoparticles (NC10), and (c) mixed nanoparticles composed of 80% of nickel oxide and 20% of cobalt oxide (NC2).

으로 하였다. 이러한 가스 공급 속도와 배기구를 설 치하여, 가스 검출 실험 동안 체임버 내의 압력을 일정하게 하여 센서가 압력 변화에 영향을 받지 않 도록 하고 가스 농도에만 반응하도록 하였다. 그리 고 체임버에는 히터를 장치하여 센서의 검출 반응 시 온도 제어가 가능하도록 하였다.

체임버에 가스의 공급을 위하여 다음과 같은 공 급 장치를 설치하였다. 먼저, 합성공기와 합성공기 를 기본으로 하여 희석된 200 ppm의 에탄올 가스 를 준비하였다. 이 두 가지 가스를 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 유량을 변화시켜 농도 를 조절하였다. 이 때, 각각의 가스의 유량을 조절 하여 그 합이 200 sccm이 되도록 설정하였다. 한편, IDE 칩의 전기적 특성 변화를 측정하기 위하여 칩 을 sourcemeter (Keithley sourcemeter-2601)와 연결 하였다. 그리고 정확한 측정을 위하여 MFC와 sourcemeter는 PC를 통해 제어하였다. 실험 과정에 서 IDE 칩에 인가하는 전류는 1 V로 인가하였으며, 각각의 저항값 변화는 0.5초 단위로 측정하였다. 검 출된 가스 센서의 반응값(R)은 R,/R,로 계산하여 표 현하였는데, 여기서 R\_는 특정 농도의 가스가 공급 되었을 때의 IDE 칩의 저항을 나타내며, R,는 순수 한 합성 공기가 공급되었을 때에 나타나는 IDE 칩 의 저항을 나타낸다.

합성된 물질의 물성을 파악하기 위하여 다음과 같은 분석법이 사용되었다. 먼저 합성된 나노입자 의 형상을 파악하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, Hitach S-8010)을 사용하였고, 결정학적 특성을 확인하기 위하여 X-선 회절계(XRD, X-ray diffractometer, Phillips X'pert Pro MRD)를 이용한 분석을 수행하였다.

# 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 산화니켈 나노입자를 합성하고,여 기에 특정 성분의 산화코발트 나노입자를 첨가하였 다. 이 때, 산화니켈과 산화코발트의 혼합 비율은 부피비가 각각 10:0 (NC0), 9:1 (NC1), 8:2 (NC2), 7:3 (NC3), 6:4 (NC4), 0:10 (NC10)으 로 설정하였다.

그림 1은 이렇게 합성된 나노입자의 주사전자현미 경 사진이다. 주사전자현미경 사진을 촬영하기 위하 여 나노입자 용액을 기판에 떨어뜨리고 건조시킨 후 촬영하였다. 먼저, 그림 1(a)은 순수한 산화니켈 나노 입자의 형상을 관찰하기 위하여 NC0 샘플을 촬영한 사진이다. 합성된 입자는 직경이 약 60 - 120 nm 정 도이며 두께는 약 20 nm 전후의 판상 형태로 이루 어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 그림 1(b)는 합성 된 산화코발트의 NC10 샘플을 촬영한 사진이며, 직 경 약 30-50 nm의 입자가 균일하게 합성되어 있 는 것을 관찰할 수 있었다. 그림 1(c)는 두 물질이 혼합되어 있는 상태를 확인하기 위하여 샘플 NC2 를 촬영한 사진이다. 이 경우 두 물질의 혼합을 위 해, 산화니켈과 산화코발트 나노입자를 혼합하고 30 분간 초음파 교반한 후 그 형상을 관찰하였다. 이 사진에서 두 종류의 나노입자가 혼재되어 있는 형 태를 관찰할 수 있다. 사진에서 관찰되는 것처럼 산 화니켈 나노입자 사이사이에 산화코발트 나노입자 가 고르게 섞여 분포되어 있는 것을 확인할 수 있 었다.

그림 2는 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. 산화 니켈 나노입자와 산화니켈 나노입자에 산화코발트 나노입자가 첨가되었을 때의 XRD 패턴 변화를 관 찰하기 위해 NCO와 NC2 시편의 XRD 분석을 수 행하였다. 이 분석을 위해 주사전자현미경 관찰 때



Fig. 2. XRD patterns of nickel oxide (NC0) and mixed nanoparticles composed of 80% of nickel oxide and 20% of cobalt oxide (NC2).

와 마찬가지로, 나노입자 용액을 기판 위에 떨어뜨 리고 건조시켜서 분석을 수행하였으며, 이 때, 기판 의 영향을 최소화하기 위하여 기판은 유리 기판을 사용하였다. 또한, XRD 분석시 2Θ법을 사용하여 X선 입사각을 0.5°로 고정하였다. 그래프에서와 같 이 두 시편의 회절 피크를 관찰할 수 있는데, NC0 의 경우 산화니켈의 회절 피크인 (222), (400), (440), (622), (444) 피크가 잘 표현되어 있다(JCPDS No. 89-5881). 반면, NC2의 회절피크에서는 이 피 크에 더불어 산화코발트의 회절 피크인 (220), (222), (422), (440), (533) 피크가 나타나 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는, NC2의 경우 NC0와는 달리 산 화코발트 나노입자가 약간 섞여 있기 때문으로 추 정할 수 있다. 다만, 산화니켈에 비해 산화코발트의 양은 약 1/4 정도로 적기 때문에, 그 피크의 강도 는 매우 작게 나타남을 확인할 수 있었다.

그림 3(a)는 합성된 나노입자 센서의 에탄올 가 스에 대한 가스 검출 반응을 나타낸 그래프이다. 가 스 검출 실험을 위해, 각각의 시편을 200 ppm의 농 도에서 테스트 하였다. 각각의 실험에서 온도는 200°C로 고정하였고, 검출 가스와 회복 가스는 각 각 300 초, 600 초로 공급하였다. 그 결과, NCO, NC1, NC2, NC3, NC4, NC10의 해당 농도에서 에 탄올 가스의 검출 반응값은 각각 4.51, 6.81, 8.05 7.42, 6.96, 2.95 로 나타났으며, 이를 통해서 가스 의 검출 특성은 산화니켈과 산화코발트가 8:2로 혼 합되어 있는 NC2에서 가장 잘 나타난다는 것을 확 인하였다. 이를 토대로 농도를 변화시켜 가며 각각 의 에탄올 농도에서의 에탄올 가스 검출 특성을 조 사하였다. 이 특성을 실험하기 위하여, 순수한 산화 니켈인 NC0, 산화코발트 NC10, 그리고 최적의 검 출 특성을 보인 NC2 시편을 준비하였다. 이들 시 편을 기반으로 각각 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm,



Fig. 3. (a) Ethanol gas sensing properties of nanoparticles gas sensors, with several different concentration ratios of nickel oxide and cobalt oxide, exposed to 200 ppm ethanol gas at 200°C. (b) Dynamic response graphs of nickel oxide nanoparticles sensor (NC0), cobalt oxide nanoparticles sensor (NC10), and mixed nanoparticles sensor composed of 80% of nickel oxide and 20% of cobalt oxide (NC2).

100 ppm, 200 ppm의 5가지 가스 농도에 대하여 검 출 반응을 실험하여 그 특성을 평가하였다. 그림 3(b) 는 이 실험을 결과를 나타낸 그래프이다. 위쪽부터 빨간색 파란색 검은색 그래프는 각각 NC2, NC0, NC10을 나타낸다. 이 시편들은 에탄올의 농도에 대 하여 각각 NC2의 경우 3.12, 3.84, 5.61, 7.32, 8.05 의 저항 반응값을 나타내었다. 반면, NC0의 경우 2.11, 2.66, 3.20, 4.00, 4.51의 반응값을 나타내었으 며, NC10의 경우 1.39, 1.71, 2.31, 2.59, 2.95의 반



Fig. 4. Ethanol gas sensing properties of nickel oxide nanoparticles sensor (NC0), cobalt oxide nanoparticles sensor (NC10), and mixed nanoparticles sensor composed of 80% of nickel oxide and 20% of cobalt oxide (NC2) exposed to 200 ppm of ethanol gas as a function of operation temperature.

응값을 나타내었다. 이 값을 토대로 순수한 산화니 켈과 순수한 산화코발트에 비해 NC2의 경우에는 각각 약 79%, 53%의 에탄올 가스 검출 특성이 향 상되었음을 확인할 수 있었다.

그림 4는 그림 3의 200 ppm 에탄올 농도에서 온 도에 따른 검출 특성을 측정한 그래프이다. 이를 위 해 100°C부터 250°C 까지 각각 25°C씩 차이를 두 면서 가스 검출 특성을 측정하였다. 이 그래프에서 와 같이 모든 시편들은 200°C의 온도에서 최적의 검출 특성을 나타낸다. 또한, 그 온도 전후에서 검 출 특성이 나빠지는 것을 확인할 수 있었으며, 특 히 NC2의 경우 200°C가 넘게 되면 그 특성이 급 격히 나빠지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 최 적의 측정 환경을 위해 이 물질들을 이용한 측정 시에는 온도를 200°C로 설정하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

산화니켈과 산화코발트는 대표적인 p-type 산화물 반도체에 속한다. 이 물질들은 홀(hole)을 캐리어로 사용하는 물질들로, 산화성 가스와 접촉하면 저항 이 감소하고 환원성 가스와 반응시 저항이 증가하 는 특성을 지닌다. 에탄올의 경우 대표적인 환원성 VOC (Volatile Organic Compound) 가스의 하나로 이 경우 산화니켈 혹은 산화코발트와 접촉하면 이 들 물질의 저항을 증가시키게 된다[18].

산화니켈과 산화코발트의 에탄올 가스 검출시에 나타나는 특성은 다음의 두 가지로 설명이 가능하 다. 먼저, 나노입자의 표면에 흡착되어 있는 산소와 에탄올의 반응에 의한 표면에서의 공핍층 변화가

있다[19-21]. 공기 중에 노출되어 있는 나노입자는 표면에 산소를 흡착하게 된다. 흡착된 산소는 나노 입자의 전자를 흡착하여 이온이 되는데, 그 결과 표 면에서의 홀이 증가하게 되고, 홀을 캐리어로 사용 하는 산화니켈과 산화코발트의 경우, 저항이 감소 하게 된다. 이때, 에탄올이 공급되게 되면, 표면에 흡착되어 있는 산소가 에탄올과 반응하게 되고, 산 화니켈 표면에 흡착되어 있던 산소는 H2O(g) 혹은 CO<sub>2</sub>(g)가 되어 외부로 빠져나가게 되는데, 이 때, 이온화 되어 있던 산소의 전자가 방출되며 나노입 자 내부로 공급되고, 표면의 캐리어가 줄어들게 되 므로 p-type 나노입자의 경우 저항이 증가하게 된 다. 산화니켈이나 산화코발트 역시 이 경우 저항이 증가하게 되는데, 이 때, 농도가 증가하게 되면 탈 착되는 산소의 양이 늘어나게 되므로 저항값 증가 는 더욱 커지게 되는 것이다.

다른 이유로는 계면 현상을 들 수 있다[22-24]. 산 화니켈과 산화코발트의 경우 p-type의 산화물 반도 체 물질이다. 따라서 이 두 가지 물질을 혼합하였 을 때에는 NiO-NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 homo-junction 과 NiO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 같은 hetero-junction이 발생하게 된 다. 이 접합구조에서 가스 검출시 계면에는 hole barrier가 발생하게 되는데, 이 barrier는 공기 중에 서 산소 가스가 공급되면 감소하였다가 에탄올 가 스가 공급되어 산소가 감소하면 다시 증가하게 된 다. 따라서 이러한 계면에서의 hole barrier는 표면 공핍층의 변화와 함께 가스 검출의 주요한 원인으 로 작용함과 동시에, 이종 나노입자의 혼합물 가스 센서 제작시 검출 특성이 향상되는 원인이 되기도 한다. 일반적으로 단일 물질 기반의 센서에서는 homo-junction의 hole barrier가 발생하는데, 이종 간 화합물의 경우, 이와 더불어 hetero-junction의 hole barrier가 추가적으로 발생하게 된다. 이 실험에서는 산화니켈과 산화코발트의 junction이 생성되었으며, 이 때 발생하는 barrier의 크기가 homo-junction의 크기보다 크게 되어 가스 검출 특성의 향상에 기여 하게 된다. 그러나 산화코발트의 혼합 양이 계속 증 가하게 되면 상대적으로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 junction이 많아지게 되는데, 이와 동시에 가스 검출 특성이 하 락하게 된다. 이는, 같은 homo-junction이라 할지라 도 NiO-NiO junction에 비해 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 junction 의 hole barrier가 더 작기 때문에, 상대적으로 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 junction이 많아짐과 동시에 NiO-NiO junction이 감소되어 검출 특성이 하락되는 것 으로 판단된다. 또한, 그림 1의 전자현미경 사진에 서와 같이 산화니켈과 산화코발트의 크기가 확연히 다른 것이 관찰되는데, 이러한 크기에 의한 junction 이 발생하는 것도 기대할 수 있다. 상대적으로 매 우 작은 산화코발트가 산화니켈 입자 사이에 다량 위치하여, 단순한 산화니켈만 있을 때보다 junction 의 숫자를 급격히 증가시켜 hole barrier의 숫자 자 체를 증가시키게 되는데, 그 결과 저항 변화를 극 대화 시키게 되어 검출 특성을 향상시키게 되는 것 이다.

# 4. 결 론

이 논문에서는 두 가지 종류의 나노입자를 기반 으로 에탄올 가스 검출 센서를 제작하는 실험을 하 였다. 일반적으로 나노물질을 기반으로 가스 센서 의 제작시 검출 특성을 높이기 위한 여러 가지 방 안이 존재하는데, 이종 간 혼합물을 사용하게 되면 계면에 발생하는 heterojunction에 의해 가스 검출 특성이 향상됨을 관찰할 수 있다. 본 연구의 결과 200°C의 200 ppm 에탄올 가스 검출시 산화니켈, 산 화코발트, 이들의 혼합물 나노입자의 경우에 검출 반응 값은 각각 4.51, 2.95, 8.05로 나타나 혼합물 나노입자의 경우가 가장 높은 결과를 나타내었다. 또한 반응 값은 혼합물의 비율에 따라 달리 나타났 는데 여러 가지 비율 중 산화니켈과 산화코발트의 비율이 8:2 일 때 가장 높은 반응 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 나노입자의 heterojunction 때문인 것으로 판단되며, 8:2의 비율일 때 이 junction의 수가 가장 이상적인 것으로 확인할 수 있었다. 나노물질의 경우 분산이 잘 되지 않는 특 성을 지니고 있다. 이와 같은 실험의 경우 두 물질 간 분산의 정도에 따라 heterojunction 발생에 영향 을 줄 수 있을 것이다. 따라서 향후 이종 나노입자 들의 분산성에 영향을 미치는 변수에 대한 연구가 체계적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

# Acknowledgment

이 논문은 2016년 인하공업전문대학의 교내연구 비 지원에 의하여 연구되었음.

## References

- Miao Zhang, Moreno de Respinis, Heinz Frei, Time-Resolved Observations of Water Oxidation Intermediates on a Cobalt Oxide Nanoparticle Catalyst, Nat. Chem., 6 (2014) 362-367.
- [2] Ngai Yui Chan, Meng Zhao, JianXing Huang, Kit Au, Man Hon Wong, Hei Man Yao, Wei Lu, Yan

Chen, Chung Wo Ong, Helen Lai Wa Chan, Jiyan Dai, Highly Sensitive Gas Sensor by the  $LaAlO_3/$ SrTiO<sub>3</sub> Heterostruxcture with Pd Nanoparticle Surface Modulation, Adv. Mater., 26 (2014) 5962-5968.

- [3] Jin Wu, Xiaoli Zan, Shaozhou Li, Yayuan Liu, Chenlong Cui, Binghua Zou, Weina Zhang, Hongbo Xu, Hongwei Duan, Danbi Tian, Wei Huang, Fengwei Huo, In Situ Synthesis of Large-Area Single Sub-10 nm Nanoparticle Array by Polymer Pen Lithography, Nanoscale, 6 (2014) 749-752.
- [4] Hiroaki Yoshida, Naoaki Yabuuchi, Kei Kubota, Issei Ikeuchi, Arnd Garsuch, Martin Schulz-Dobrick, Shinichi Komaba, P2-Type Na<sub>2/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/</sub> <sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> as a New Positive Electrode for Higher Energy Na-Ion Batteries, Chem. Commun. 50 (2014) 3677-3680.
- [5] Peimei Da, Wenjie Li, Xuan Lin, Yongcheng Wang, Jing Tang, Gengfeng Zheng, Surface Plasmon Resonance Elnhanced Real-Time Photoelectrochemical Protein Sensing by Gold Nanoparticle-Decorated TiO<sub>2</sub> Nanowires, Anal. Chem. 86 (2014) 6633-6639.
- [6] Wenjin Yang, Baodan Liu, Bing Yang, Jianyu Wang, Takashi Sekiguchi, Staedler Thorsten, Xin Jiang, Psudobinary Solid-Solution: An Alternative Way for the Bandgap Engineering of Semiconductor Nanowires in the Case of GaP-ZnSe, Adv. Funct. Mater., 25 (2015) 2543-2551.
- [7] Pengfei Qiang, Zhongwei Chen, Peihua Yang, Xiang Cai, Shozao Tan, Pengyi Liu, Wenjie Mai, TiO<sub>2</sub> Nanowires for Potential Facile Integration of Solar Cells and Electrochromic Devices, Nanotechnol., 24 (2013) 435403-7.
- [8] M. Fickenscher, T. Shi,H.E. Jackson, L.M. Smith, J.M. Yarrison-Rice, C. Zheng, P. Miller, J. Etheridge, B.M. Wong, Q. Gao, S. Deshpande, H.H. Tan, and C. Jagadish, Optical, Structural, and Numerical Investigations of GaAs/AlGaAs Core-Multishell Nanowire Quantum Well Tubes, Nano Lett., 13 (2013) 1016-1022.
- [9] Emily P. Thi, Chad E. Mire, Amy C.H. Lee, Joan B. Ceisbert, Joy Z. Zhou, Krystle N. Agans, Nicholas M. Snead, Daniel J. Deer, Trisha R. Barnard, Karla A. Fenton, Ian MacLachlan, Thomas W. Geisbert, Lipid Nanoparticle siRNA Treatment of Ebola-Virus-Makona-Infected Nonhuman Primates, Nature, 521 (2015) 362-365.
- [10] Heng Chen, Liuyang Zhang, Matthew Becton, Hong Nie, Jinbao Chen, Xianqiao Wang, Molecular Dynamics Study of a CNT-Buckyball-Enabled Energy Absorption System, Phys. Chem. Chem.

Phys., 17 (2015) 17311-17321.

- [11] Chunyan Zhang, Jiasheng Lai, Juncheng Hu, Hydrothermal Synthesis of Mn-Doped CdS Hollow Sphere Nanocomposites as Efficient Visible-Light Driven Photocatalysts, RSC Adv., 5 (2015) 15110-15117.
- [12] Zhenxin Zhang, Toru Murayama, Masahiro Sadakane, Hiroko Ariga, Nobuhiro Yasuda, Norihito Sakaguchi, Kiyotaka Asakura, Wataru Ueda, Ultrathin Inorganic Molecular Nanowire Based on Polyoxometalates, Nat. Commun., 6 (2015) 7731-7740.
- [13] Iskandar N. Kholmanov, Carl W. Magnuson, Richard Piner, Jin-Young Kim, Ali E. Aliev, Cheng Tan, Tae Young Kim, Anvar A. Zakhidov, Giorgio Sberveglieri, Ray H. Baughman, Rodney S. Ruoff, Optical, Electrical, and Electromechanical Properties of Hybrid Graphene/Carbon Nanotube Films, Adv. Mater., 27 (2015) 3053-3059.
- [14] Josephine Socratous, Kulbinder K. Banger, Yana Vaynzof, Aditya Sadhanala, Adam D. Brown, Alessandro Sepe, Ullrich Steiner, Henning Sirringhaus, Electronic Structure of Low-Temperature Solution-Processed Amorphous Metal Oxide Semiconductors for Thin-Film Transistor Applications, Adv. Funct. Mater., 25 (2015) 1873-1885.
- [15] Songyue Chen, Albert van den Berg, Edwin T. Carlen, Sensitivity and Detection Limit Analysis of Silicon Nanowire Bio (Chemical) Sensors, Sens. Actuators B, 209 (2015) 486-489.
- [16] Xiaohong Sun, Xudong Hu, Yongchao Wang, Rui Xiong, Xin Li, Jing Liu, Huiming Ji, Xiaolei Li, Shu Cai, Chunming Zheng, Enhanced Gas-Sensing Performance of Fe-Doped Ordered Mesoporous NiO with Long-Range Periodicity, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 3228-3237.
- [17] Jinwei Li, Xin Liu, Jiashan Cui, Jianbo Sun, Hydrothermal Synthesis of Self-Assembled Hierarchical Tungsten Oxides Hollow Spheres and Their Gas Sensing Properties, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 10108-10114.

- [18] Liqiang Zhang, Zhenfei Gao, Chao Liu, Yunhan Zhang, Zhiqiang Tu, Xiaopeng Yang, Fan Yang, Zhen Wen, Liping Zhu, Rui Liu, Yongfeng Li, Lishan Cui, Synthesis of TiO<sub>2</sub> Decorated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Acicular Nanowire Arrays and Their Application as an Ethanol Sensor, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 2794-2801.
- [19] Chen Wang, Jiangyang Liu, Qiuyue Yang, Peng Sung, Yuan Gao, Fengmin Liu, Jie Zheng, Geyu Lu, Ultrasensitive and Low Detection Limit of Acetone Gas Sensor Based on W-Doped NiO Hierarchical Nanostructure, Sens. Actuators B, 220 (2015) 59-67.
- [20] Chengjun Dong, Xuechun Xiao, Gang Chen, Hongtao Guan, Yude Wang, Igor Djerdj, Porous NiO Nanosheets Self-Grown on Alumina Tube Using a Novel Flash SYnthesis and Their Gas Sensing Properties, RSC Adv. 5 (2015) 4880-4885.
- [21] Changhui Zhao, Jiecai Fu, Zhenxing Zhang, Erqing Xie, Enhanced Ethanol Sensing Performance of Porous Ultrathin NiO Nanosheets with Neck-Connected Networks, RSC Adv., 3 (2013) 4018-4023.
- [22] Cheng-Liang Hsu, Kuan-Chao Chen, Tsung-Ying Tsai, Ting-Jen Hsueh, Fabrication of Gas Sensor Based on p-Type ZnO Nanoparticles and n-Type ZnO Nanowires, Sens. Actuators B: Chem., 182 (2013) 190-196.
- [23] Sahar Hemmati, Azam Anaraki Firooz, Abbas Ali Khodadadi, Yadollah Mortazavi, Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO Sensors: Highly Sensitive and Selective to Ethanol, Sens. Actuators B: Chem., 160 (2011) 1298-1303.
- [24] Davide Barreca, Giorgio Carraro, Elisabetta Comini, Alberto Gasparotto, Chirara Maccato, Cinzia Sada, Giorgio Sbervglieri, Eugenio Tondello, Novel Synthesis and Gas Sensing Performances of CuO-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Functionalized with Au Nanoparticles, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 10510-10517.