

리 도핑된 NiO 합성 및 열전식 수소센서에의 적용

한지환, 한상도[†], 김병권

한국에너지기술연구원 센서소재연구센터
대전시 유성구 장동 71-2

Synthesis of Li-doped NiO and its application of thermoelectric gas sensor

Chi-Hwan Han, Sang-Do Han[†], Byung-kwon Kim

Sensors and Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research
71-2 Jangdong, Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

Li-doped NiO was synthesized by molten salt method. LiNO₃-LiOH flux was used as a source for Li doping. NiCl₂ was added to the molten Li flux and then processed to make the Li-doped NiO material. Li:Ni ratios were maintained from 5:1 to 30:1 during the synthetic procedure and the Li doping amount of synthesized materials were found between 0.086-0.190 as a Li ion to Ni ion ratio. Li doping did not change the basic cubic structural characteristics of NiO as evidenced by XRD studies, however the lattice parameter decreased from 0.41769nm in pure NiO to 0.41271nm as Li doping amount increased. Hydrogen gas sensors were fabricated using these materials as thick films on alumina substrates. The half surface of each sensor was coated with the Pt catalyst. The sensor when exposed to the hydrogen gas blended in air, heated up the catalytic surface leaving rest half surface (without catalyst) cold. The thermoelectric voltage thus built up along the hot and cold surface of the Li-doped NiO made the basis for detecting hydrogen gas. The linearity of the voltage signal vs H₂ concentration was checked up to 4% of H₂ in air (as higher concentrations above 4.65% are explosive in air) using Li doped NiO of Li ion/Ni ion=0.111 as the sensor material. The response time T₉₀ and the recovery time RT₉₀ were less than 25 sec. There was minimum interference of other gases and hence H₂ gas can easily be detected.

주요기술용어: Hydrogen sensor(수소센서), Li doped NiO(리튬 도핑된 니켈산화물), Molten salt synthesis(용융염법), Thermoelectric materials(열전물질)

1. 서 론

NTC (negative temperature coefficient thermistor)는 일찍부터 온도조절이나 온도측정에 많이 이용되어왔다¹⁾. 상용화된 대부분의 NTC 물질은 전이 금속 산화물인 NiO, Co₃O₄, Fe₂O₃, Mn₃O₄ 등의 고

[†]Corresponding author : sdhan@kier.re.kr

용체이다. 이들 중 NiO는 좋은 열전 산화물로, Li 혹은 Na의 도핑에 의해서 넓은 범위에서 높은 열전력(thermoelectric power)을 얻어낼 수 있다^{2,3)}.

최근에 Murayama 그룹에서 열전물질을 이용한 수소센서에 대한 연구결과를 발표하였다. 이러한 수소센서는 수소분위기에서 백금촉매에 의한 발열현상을 이용한다. 알루미늄 기질에 열전물질을 코팅한 뒤 열전물질의 반만을 백금촉매로 코팅하면 수소분위기에서 백금 촉매 부분만 열이 발생해 뜨거워져서 열전물질간 온도차에 의한 열전 전압을 측정하여 수소의 농도를 측정한다⁴⁻⁹⁾.

본 연구에서는 용융염법을 이용하여 다양한 양의 Li 도핑된 NiO를 합성하였고, 이를 수소감지용 열전센서에 적용하였다. Li 도핑을 위해서는 Li 용융염 중 가장 낮은 융점을 가지는 0.59LiNO₃-0.41LiOH(m. p. 183°C)를 이용하였다. 합성된 Li 도핑된 NiO는 XRD, SEM, 전도도 측정 등을 통하여 특성을 평가하였고, 스크린 법에 의해서 후막형 열전 센서를 제작하여, 수소감지 성능을 평가하였다.

2. 실험

Li 도핑된 NiO의 합성을 위해서 0.59LiNO₃-0.41LiOH (녹는점 183°C) 조성의 리튬염을 사용하였다. 적당한 양의 LiNO₃와 LiOH를 잘 섞어서 알루미늄 도가니에 넣은 후 전기로에서 480°C까지 승온 시켰다. 다양한 양의 NiCl₂(몰비로 Li이온의 1/5에서 1/30까지의 양)를 전기로 안의 리튬용융염내에 넣고 12시간 동안 반응시켰다. 그리고 상온까지 식힌

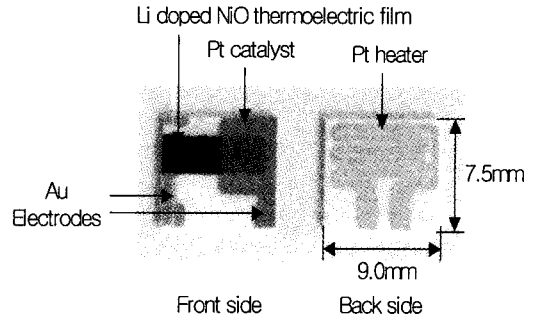


Fig. 1. Schematic diagram of the fabricated sensor.

후에 얻어진 분말을 증류수로 세 번 씻고, 120°C의 오븐에서 24시간 동안 말려서 시료를 준비하였다. 합성된 Li 도핑된 NiO의 결정구조분석을 위해서 X-선 회절법(Regaku사의 D/MAX 2000)을 이용하였다. 입자크기 및 표면구조 분석을 위해서는 전자현미경(FE-SEM, Hitachi S4300)을 이용하였다. 시료의 화학조성분석을 위해서는 유도결합플라즈마(ICP, Perkin Elmer사의 ICP-52S)를 이용하였다.

수소 감지용 열전센서를 제작하기 위해서는 알루미늄 기판을 사용하였다. 스크린 프린팅 법을 이용하여 알루미늄 기판위에 전극과 히터를 형성하였다. 형성된 전극위에 합성된 열전물질인 Li 도핑된 NiO를 스크린 프린팅하였고, 열전물질 표면의 반을 백금으로 증착하였다. 백금 증착은 플라즈마 이온 스퍼터(Hitachi 사의 ε-1030)를 이용하였다. 제작된 센서를 Fig. 1에 나타내었다.

제작된 열전수소센서의 수소감지성능은 가스 챔

Table 1 Synthesis condition, Li doping amount, cell parameters of the samples

Sample	Synthesis condition	Li amount in synthesized sample	Lattice parameter (a)*
LNO1	Li ion/Ni ion=5	Li ion/Ni ion=0.086(9)	4.158(8)
LNO2	Li ion/Ni ion=10	Li ion/Ni ion=0.111(1)	4.144(7)
LNO3	Li ion/Ni ion=20	Li ion/Ni ion=0.149(4)	4.131(9)
LNO4	Li ion/Ni ion=30	Li ion/Ni ion=0.190(4)	4.127(1)

*Cell parameter was calculated by Valpas program.

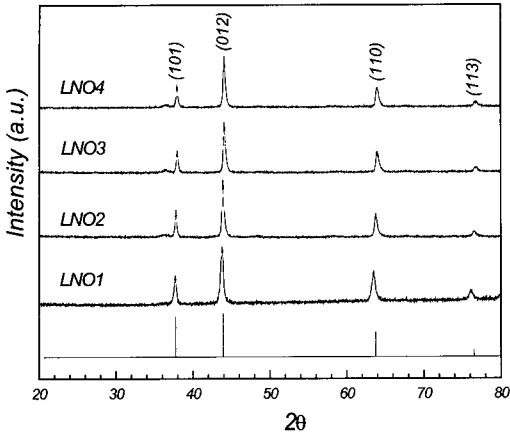


Fig. 2. XRD patterns of the synthesized Li-doped NiO.

버 내에 측정하고자 하는 농도의 수소를 주입하고, 공기 중에서의 센서의 전압(Va)와 수소가스 중에서의 센서의 전압(Vg)를 비교하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Li 도핑된 NiO의 합성에 있어서 용융염법의 장점은 낮은 온도에서 다양한 양의 Li 도핑된 NiO 물질을 쉽게 합성할 수 있다는 점이다. 합성에 사용된 0.59LiNO₃-0.41LiOH 용융염은 녹는점이 183 °C로 리튬염 중에서는 가장 낮은 녹는점을 가진다. 다양한 리튬염이 도핑된 NiO를 합성하기 위해서 리튬염의 양을 달리한 합성 조건으로 4개의 시료를 합성하였고, 합성조건과 화학조성, 격자상수를 Table 1에 나타내었다.

Li의 염과 Ni의 염의 비율을 5에서 30까지 변화시켜가면서 합성한 결과 Li이온과 니켈이온의 비가 0.086에서 0.190까지 Li이온이 도핑된 NiO를 얻을 수 있었다.

Fig. 2에 합성된 시료들의 전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 합성된 시료는 주사위와 같은 형태의 분말형태로 모든 시료가 비슷한 모양가지고 있었다. 그 크기는

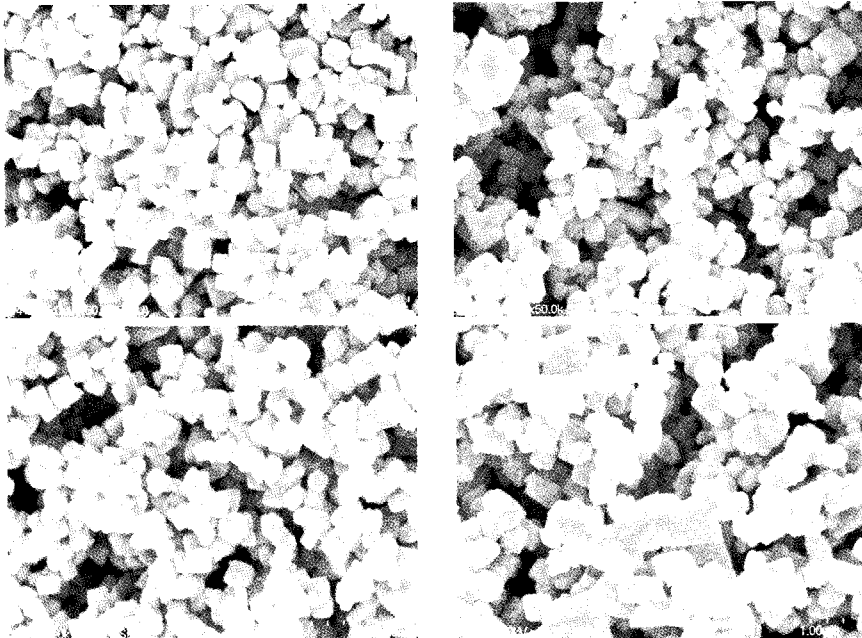


Fig. 3. FE-SEM photographs of synthesized Li-doped NiO.

100 ~ 200nm의 높은 입자분포를 보여주었다.

Fig. 3에 합성된 시료의 XRD결과를 나타내었다. 합성된 모든 시료는 단순입방정계 구조를 가

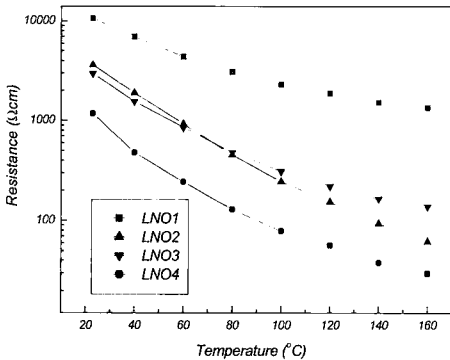


Fig. 4. Relation between the specific resistance of the Li-doped NiO against temperature.

졌고(Space group Fm3m), Li 도핑양이 증가할수록 격자상수가 줄어들었다. 이러한 현상은 격자내의 Ni³⁺ 이온의 증가로 설명된다. NiO는 p형 반도체 물질로서, 음이온인 O²⁻ 에 비해서 Ni²⁺ 가 좀 모자라는 구조로 일부의 Ni²⁺ 이온이 Ni³⁺ 이온이 되어 전하평형을 맞추게 된다. 따라서 NiO의 정확한 구조식은 Ni_{1-x}O이다. 격자내의 양이온 자리에 1가 양이온인 Li가 치환되면, 전하평형을 유지하기 위해서 Ni²⁺ 이온의 일부가 Ni³⁺ 이온으로 되고, 증가된 양이온과 음이온간의 상호 인력의 증가가 격자의 크기를 감소시키게 된다.

또한 1가 양이온인 Li의 치환으로 인하여 격자 내에는 정공(hole)이 늘어나게 되어 NiO물질의 비저항이 줄어든다. 치환되지 않았을 경우의 NiO의 비저항은 10⁸ Ωcm인데 원자 비율로 10%의 Li 이온이 치환되게 되면 비저항은 1 Ωcm까지 낮아진다.

Fig. 4에 합성된 시료들의 온도에 대한 비저항 변화를 나타내었다. NiO 내에 Li이온이 치환됨에 따라서 비저항이 낮아져, LNO4 시료의 경우에 비저항이 상온에서 10³ Ωcm까지 낮아졌다. 또한

온도가 증가함에 따라서도 시료들의 비저항 값은 낮아졌다. 온도변화에 의한 비저항 변화 비율은 시료마다 같지 않았으며, LNO2 시료의 경우에 가

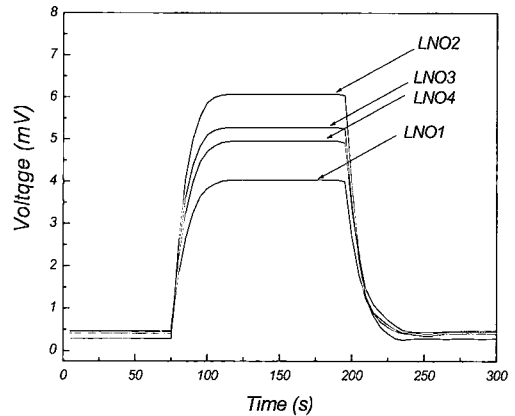


Fig. 5. Response profiles of the fabricated sensors against 3% H₂ gas.

장 큰 비저항 변화를 나타내었다.

합성된 각각의 시료를 이용하여 열전수소센서를 제작하였다. Li이온이 도핑되지 않은 NiO시료와의 비교테스트 결과 Li이온이 도핑되어 있을 경우에 낮은 비저항에 의해서 낮은 적용전압(Applied voltage)과 좋은 기준선 안정성(Baseline stability)을 보여주었다. 본 연구에서는 수소의 폭발하한계(LEL)가 4.65%임을 감안하여 3% 농도의 수소를 최적감지농도 목표로 삼았고, 4% 농도까지의 수소 감지 능력을 측정 하였다.

Fig. 5에 각각의 시료에 의해서 제작된 열전식 수소센서의 3% 농도의 수소에 대한 반응을 나타내었다. 각각의 센서의 온도는 100°C로 유지하였다. 수소기체에 의해서 가장 큰 전압변화를 나타낸 물질은 LNO2 시료였으며, LNO2시료 보다 더 많은 리튬이온이 치환되면 전압변화가 적어지는 것으로 나타났다. 이것은 온도변화에 의한 비저항 변화로 설명될 수 있다. Fig. 4에서 나타냈듯이 LNO2 시료가 온도변화에 대한 가장 큰 비저항변화를 보여준 시료였으며, 열전식 수소센서에 적용되었을 경우에도 예상대로 가장 큰 전압변화를

보여주었다. 열전식 수소센서의 수소기체에 대한 반응속도를 살펴보면, 전압변화가 90%에 도달하는 시간을 T90으로 정의할 경우에 모든 센서가

전압변화의 4.3%이었고 일산화탄소나 메탄에 대해서는 전압변화가 매우 작았기 때문에 수소에 대한 선택성이 좋은 것으로 판단되었다.

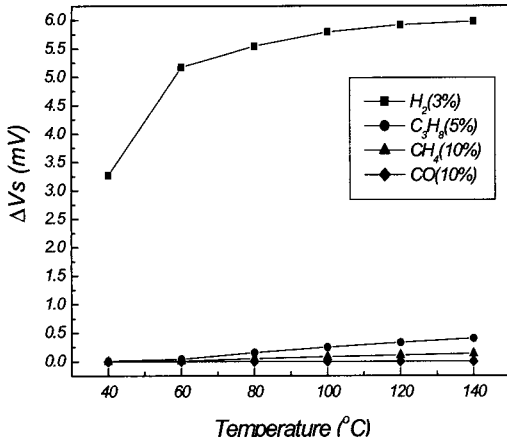


Fig. 6. Sensing behavior of the LNO₂ sensor against different gases vs. temperature.

25초 미만에 T90에 도달하였다. 또한 수소기체를 제거하였을 때 원래의 전압으로 되돌아가는데 걸리는 시간은 약 18초였다. 이 후의 실험은 가장 큰 전압변화를 보여준 LNO₂ 시료를 적용한 수소센서에 대하여 실시하였다.

센서의 온도가 수소감지에 미치는 영향을 알아보기 위해서 3%의 일정한 농도의 수소에 대해서 센서의 온도를 40°C에서 140°C로 변화시켜가면서 전압변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 다른 환원성 기체들에 대한 수소의 선택성을 알아보기 위해서 일산화탄소(5%), 메탄(10%), 프로판(10%) 기체들에 대한 전압변화도 측정하여 Fig. 6에 함께 나타내었다. 수소기체에 대한 전압변화는 온도가 가장 낮은 40°C일 때 가장 낮았고, 60°C에 급격히 증가하였고, 80°C부터는 완만히 증가하였다. 100°C 이상으로 온도를 높였을 경우에는 그 전압변화의 증가가 미미하였다. 따라서 열전식 수소센서의 적정 온도는 100°C로 판단되었다. 그리고 그림에서 알 수 있듯이 제작된 열전식 수소센서는 프로판에 대해서 약간의 전압변화를 나타내었지만 100°C를 기준으로 그 전압변화는 수소에 대한

4. 결 론

다양한 비율의 Li이온이 도핑된 NiO를 용융법을 이용하여 합성하였다. 합성된 Li 도핑된 NiO는 단순입방정계구조였고, 입자크기는 100 ~ 200nm이었다. Li이온의 도핑양이 증가할수록 시료의 비저항은 낮아졌고, 온도에 의한 저항 변화는 Li이온/Ni이온=0.111 만큼 도핑된 시료에서 가장 컸고, 수소감지 성능도 가장 좋았다. 3% 농도의 수소에 대한 전압변화는 센서온도 100°C에서 5.7mV 이었으며, 다른 환원성기체에 대해서는 전압변화가 거의 없어 수소기체에 대한 선택성이 매우 좋았다.

본 연구에서 제작된 Li도핑된 NiO를 적용한 열전식 수소센서는 접촉연소식이나 반도체식 센서에 비해서 작동온도가 낮아 전력소모가 적고, 수소에 대한 선택성이 매우 좋으며, 고농도 수소에 대한 감지 성능이 뛰어나 수소를 이용하는 분야의 안정성 확보를 위하여 널리 이용될 수 있을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- 1) R. Schmidt and A. W. Brinkman: "Preparation and characterisation of NiMn₂O₄ films", International Journal of Inorganic Materials, Vol. 3, 2001, pp. 1215-1217.
- 2) H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada: "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol.236, 1993, pp. 27-31.
- 3) W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda S. Sago: "Thermoelectric power generation using Li-doped NiO and (Ba, Sr)PbO₃ module", Journal of Power Sources, Vol. 103, 2001,

pp 80-85.

- 4) M. Matsumiya, F. Qui, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, S. Kanzaki: "Thin-film Li-doped NiO for thermoelectric hydrogen gas sensor", Thin solid films, Vol. 419, 2002, pp. 213-217.
- 5) M. Matsumiya, W. Shin, N. Izu, N. Murayama: "Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor", Sensors & Actuators B, Vol. 93, 2003, pp. 309-315.
- 6) W. Shin, N. Murayama: "High performance p-type thermoelectric oxide based NiO", Materials Letters, Vol.45, 2000, pp 302-306.
- 7) F. Qiu, W. Shin, M. Matsumiya, N. Izu, I. Matsubara, N. Murayama: "Miniaturization of thermoelectric hydrogen sensor prepared on glass substrate with low-temperature crystallized SiGe film", Sensors & Actuators B, Vol. 103, 2004, pp 252-259.
- 8) W. Shin, M. Matsumiya, F. Qiu, N. Izu, N. Murayama: "Thermoelectric gas sensor for detection of high hydrogen concentration", Sensors & Actuators B, Vol 97, 2004, pp 344-347.
- 9) F. Qui, W. Shin. M. Matsumiya, N. Izu, N. Murayama: "Hydrogen-sensing properties of multi-layer device Pt/SiGe sputtered on oxidized silicon substrate", Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, 2003, pp 575-582.
- 10) C. H. Han, Y. S. Hong, E. J. Kang, J. S. Shin, K. Kim: "Synthesis and electrochemical properties of HT-LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O₂ prepared by molten salt synthesis method using 0.59LiNO₃-0.41LiOH system", Korean, Journal of Chemical Engineering, Vol. 18, 2001, pp 765-769.