SnO₂ 나노 분말의 합성 및 가스 감응 특성

이지영¹, 유윤식², 유 일^{1,a}

¹ 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

² 동의대학교 방사선학과, 부산 IT융합부품연구소

Gas Sensing Characteristics and Preparation of SnO₂ Nano Powders

Ji-Young Lee¹, Yoon-Sic Yu², and Il Yu^{1,a}

¹ Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

² Radiological Science, Dong-Eui University, Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

(Received March 9, 2011; Revised June 9, 2011; Accepted June 10, 2011)

Abstract: SnO₂ nano powders were prepared by solution reduction method using tin chloride(SnCl₂ · 2H₂O), hydrazine(N₂H₄) and NaOH. The SnO₂ thick films for gas sensors were fabricated by screen printing method on alumina substrates and annealed at 300°C in air, respectively. XRD patterns of the SnO₂ nano powders showed the tetragonal structure with (110) dominant orientation. The particle size of SnO₂ nano powders at the ratio of SnCl₂:N₂H₄+NaOH= 1:6 was about 60 nm. The sensing characteristics were investigated by measuring the electrical resistance of each sensor in a test box. Sensitivity of SnO₂ gas sensor to 5 ppm CH₄ gas and 5 ppm CH₃CH₂CH₃ gas was investigated for various SnCl₂:N₂H₄+NaOH proportion. The highest sensitivity to CH₄ gas and CH₃CH₂CH₃ gas of SnO₂ sensors was observed at the SnCl₂:N₂H₄+NaOH= 1:8 and SnCl₂:N₂H₄+NaOH= 1:6, respectively. Response and recovery times of SnO₂ gas sensors prepared by SnCl₂:N₂H₄+NaOH= 1:6 was about 40 s and 30 s, respectively.

Keywords: SnO₂, CH₄, CH₃CH₂CH₃, Sensitivity

1. 서 론

가스센서는 가스의 흡·탈착 현상, 가스의 반응성, 그리고 선택투과막을 이용한 센서 등으로 나눌 수 있다. 또한, 소자의 형태에 따라 벌크형, 후막형, 박막형 등으로 분류할 수 있다. 가스의 흡·탈착을 이용한 가스 센서는 SnO₂, TiO₂, ZnO 등의 금속 산화물 반도체가 주로 이용되고 있다. 그 중 SnO₂는 산화물 반도체식 가스센서 중에서 환원성 가스를 감지하기 위

한 센서의 모물질로 높은 감도, 빠른 응답 특성, 감도의 재현성 그리고 화학적 안정성 때문에 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 SnO₂는 메탄이나 프로판 가스 와 같은 탄화수소계 가스의 경우 탄소 수에 따라 가스 감지 특성에 차이를 나타내며, 가스성분에 의한 전기전도도 변화를 검출하는 간단한 측정 원리 때문에 선택성이 떨어지는 단점이 있다 [1].

최근 SnO₂계 센서는 모물질에 귀금속이나 금속산화물 등의 촉매 첨가 등을 통한 메탄과 프로판 가스의 감도 및 선택성을 향상시키기 위한 연구들이 많이 행해졌다. 또한, CNT등과 같은 새로운 감응물질과

a. Corresponding author; 0324yu@deu.ac.kr

나노구조 및 입자 크기 제어를 통한 감도 연구가 진행되고 있다 [2].

따라서 본 연구에서는 SnCl_2 , Hydrazine, 그리고 NaOH의 비율을 조절하여 입자크기에 따른 순수한 SnO_2 나노 분말을 합성하여 입자크기에 따른 CH_4 및 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 대한 센서의 감응성을 연구하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험의 모식도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 나노 SnO_2 분말은 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), Hydrazine(Aldrich, N_2H_4 80% solution) 그리고 NaOH(Dusan, NaOH 50% 수용액)을 이용하여 $\text{SnCl}_2 \cdot [\text{N}_2\text{H}_4] + [\text{NaOH}]$ 의 비율 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10의 조성으로 합성하였다. 1:4 조성의 실험은 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 13.41 g을 증류수에 용해시켜 1 M의 수용액 80 ml를 제조하였다. 이 용액에 N_2H_4 80% 용액 15.76 ml를 급격히 첨가하여 짙은 갈색의 SnCl_2 -Hydrazine 착염을 형성시켰다. 착염 형성에 의한 발열로 용액의 온도가 증가되었으며, 이후 용액이 자연 냉각되었을 때, NaOH 50% 수용액 25.18 ml를 첨가하였다. 동일한 과정으로 1:2, 1:6, 1:8, 1:10 조성도 합성하였다. 합성된 나노 분말은 12시간 상온에서 유지시켜 침전시킨 후, 증류수로 5번 세척하였다. 나노 분말은 80°C 에서 8시간 건조 후, 450°C 에서 3시간 열처리하여 준비하였다. 센서 소자용 기판은 $1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 의 알루미늄을 사용하였고, 전극은 Ag와 Pt가 혼합된 물질을 알루미늄 기판위에 스크린 프린팅 하였다. 가스센서는 전극위에 감지막을 스크린 프린팅한 후, 80°C 에서 30분 건조와 300°C 에서 3시간 열처리 과정을 거쳐 제조하였다. 감지막용 페이스트는 나노 분말과 PVA를 4:6 혼합하여 제조하였다. 가스센서용 나노 분말 SnO_2 결정구조와 입형은 X선 회절기 (x-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)와 전계방출형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope system, FE-SEM)등을 이용하여 측정 하였다.

그림 2는 CH_4 및 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 에 대한 감도 측정 장치 계략도를 나타낸 것이다.

감도는 MFC (mass flow controller)를 이용하여 가스 농도를 5 ppm으로 고정하고, 상온에서 공기중의 가스와 가장 유사한 성분인 질소 가스를 기준 가스로 하여 측정하였다. 인가된 전압은 5 V이고, 센서의 감도 측정은 센서와 고정 저항을 직렬로 연결하여 측정가스 주입 전과 후의 센서 양단의 전압차를 측정한 후,

Fig. 1. Fabrication process for SnO_2 gas sensors.

Fig. 2. Schematic view of the measuring system.

후, NI (NationalInstrument 社)의 DAQ board (data acquisition board)를 이용하여 labview software를 통하여 측정된 전압을 저항으로 환산하여 계산 하였다. 대상 가스로는 CH_4 및 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 을 사용하였다. 감도(S)는 아래의 식 (1)을 이용하여 얻었고, R_a 는 가스 주입 전의 저항, R_s 는 가스 주입 후의 저항이다.

$$S = \frac{R_s}{R_a} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

그림 3은 $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율에 따른 SnO_2 나노 입자의 XRD 결과를 나타낸 것이다. JCPDS와 비교했을 때 나노 SnO_2 의 (110), (101), (211)방향의 피크는 $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율에 관계없이 정확하게 rutile 구조의 tetragonal 상이 나

Fig. 3. XRD patterns of SnO_2 for various $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$.

Fig. 4. SEM images of SnO_2 for various $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$. (a) 1:2, (b) 1:4, (c) 1:6, (d) 1:8, (e) 1:10.

Fig. 5. Sensitivity of SnO_2 sensor to 5 ppm CH_4 gas for various $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$.

타남을 확인할 수 있었다. 보고에 따르면 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액에 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 첨가함으로 침전물 $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ 생성된다 [3]. 하지만 본 연구에서 $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ 의 피크는 나타나지 않은 것으로 보아 NaOH 를 첨가함으로써 SnO_2 피크만 나타난 것으로 생각된다.

그림 4는 $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율변화에 따른 SEM 결과를 나타낸 것이다. 그림(a)와 (b)에서와 같이 $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율이 1:2~1:4에서 제조된 SnO_2 는 구형의 나노 입자가 잘 형성되지 않았으나, 1:6 이상의 경우 SnO_2 는 구형의 나노 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. SEM의 측정결과, 그림에서와 같이 $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율이 증가함에 따라 입자는 구형으로 나타났으며, 입자의 모양이 구형인 경우 많은 기공이 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율이 1:8인 경우, 입자들은 서로 응집되어 기공이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율이 1:6인 경우, SnO_2 나노 입자의 평균 크기는 약 60 nm로 나타났고, 그 이상의 비율에서는 입자의 크기 약 50 nm로 줄어들었다.

그림 5는 $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 비율 변화에 따른 SnO_2 나노 입자의 CH_4 가스 5 ppm에 대한 가스 감도 변화를 나타낸 것이다. $\text{SnCl}_2:\text{N}_2\text{H}_4+[\text{NaOH}]$ 의 비율이 증가함에 따라 SnO_2 가스센서의 가스 감도는 증가하였고, 비율이 1:8인 경우 감도가 가장 높게 나타났다. 그 이상에서는 감소하였다. 감도의 증가는 본

Fig. 6. Sensitivity of SnO₂ sensor to 5 ppm CH₃CH₂CH₃ gas for various SnCl₂:N₂H₄:NaOH.

연구에서 SnO₂ 나노 입자는 전체적으로 많은 기공을 포함하고 있으므로 감지 할 가스의 확산이 용이하다.

그 결과, SnO₂ 가스센서는 가스 흡착이 많아 감도가 증가한 것으로 생각된다. 하지만 1:8이상의 비율에서는 감도의 감소는 입자들이 서로 응집되어 SnO₂ 표면에 흡착될 수 있는 산소의 양이 감소하였기 때문이라고 생각된다.

그림 6은 SnCl₂:N₂H₄:NaOH 비율 변화에 따른 SnO₂ 나노 입자의 CH₃CH₂CH₃ 가스 5 ppm에 대한 가스 감도의 변화를 나타낸 것이다. SnO₂ 가스센서의 가스 감도도 CH₄ 가스와 비슷하게 SnCl₂:N₂H₄:NaOH의 비율이 증가함에 따라 증가하였고, 비율이 1:6인 경우 가장 높은 감도가 나타났다. 이 같은 결과는 앞의 결과와 비슷하게 나노 SnO₂는 전체적으로 많은 기공을 포함하고 있으므로 가스 흡착이 많아 감도가 증가한 것으로 생각된다.

그림 7과 8은 앞의 결과에 감도가 가장 높게 나타난 SnCl₂:N₂H₄:NaOH 비율이 1:8과 1:6의 CH₄ 가스와 CH₃CH₂CH₃ 가스 5 ppm에 대한 반응 시간 및 회복 시간을 각각 나타낸 것이다. 반응 시간은 가스 주입 후 최저 전압에 약 90%로 감소하는데 걸린 시간, 그리고 회복시간은 가스 제거 후 초기 전압의 90%가 되는 시간이다. 본 연구에서의 반응시간은 약 40초, 회복시간은 약 30초 정도로 나타났다. 이것은 기존의 센서에 비해 약간 느린 결과로 촉매를 첨가하지 않은 순수한 SnO₂ 분말로 센서를 제작하였기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7. Response and recovery time of SnO₂ sensor for SnCl₂:N₂H₄:NaOH=1:8.

Fig. 8. Response and recovery time of SnO₂ sensor for SnCl₂:N₂H₄:NaOH=1:6.

기존의 연구 [4]와 본 연구를 비교한 결과, SnO₂ 입자의 크기가 약 0.5 μ m인 기존의 연구는 동작온도 500°C에서 CH₄ 가스 5,000 ppm에 대한 감도의 경우 약 18 정도로 나타났지만, 입자의 크기가 60 nm인 본 연구의 경우, 실온에서 CH₄ 가스 5 ppm에 대한 감도는 약 180 정도로 높게 나타났다. 따라서 나노 입자로 제조된 가스 센서는 기존의 마이크로 입자 사이즈의 가스 센서 보다 감도 향상이 나타남을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

나노 SnO₂ 분말은 SnCl₂, Hydrazine(N₂H₄) 그리고

NaOH의 비율을 다르게 하여 제조하였다. XRD 결과, 나노 SnO₂의 (110), (101), (211)방향의 피크는 SnCl₂:[N₂H₄]+[NaOH]의 비율에 관계없이 정확하게 rutile 구조의 tetragonal 상이 나타남을 확인할 수 있었다. SnCl₂:[N₂H₄]+[NaOH]의 비율이 1:4까지의 SnO₂는 구형의 나노 입자가 잘 형성이 되지 않았지만, 비율이 1:6 이상의 경우 약 50~60 nm의 SnO₂는 구형의 나노 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 나노 SnO₂를 이용한 가스센서는 전극이 패터닝된 알루미늄 기판에 스크린 프린터를 이용하여 제조하였다. 나노 SnO₂ 분말의 CH₄ 가스와 CH₃CH₂CH₃ 가스에 대한 감도는 SnCl₂:[N₂H₄]+[NaOH]의 비율이 각각 1:8, 1:6인 경우 가장 높게 나타났다. 본 연구에서의 반응 시간은 약 40초, 회복시간은 약 30초 정도로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부(정보통신산업진흥원), 부산광역시 및 동의대학교의 지원을 받아 수행된 연구결과임.(08-기반-13, IT특화연구소:"부산IT융합부품연구소" 설립 및 운영)

REFERENCES

- [1] W. S. Lee, K. W. Choi, N. H. Kim, and J. S. Park, *J. KIEEME*, **17**, 1296 (2004).
- [2] D. W. Sin, B. C. Kim, H. K. Jeon, C. T. Lee, D. D. Lee, and J. S. Heo, *J. Kor. Sensors Soc.*, **222** (2002).
- [3] K. M. Kim, K. W. Kim, P. S. Cho, and J. H. Lee, *J. Kor. Sensors Soc.*, **14**, 297 (2005).
- [4] K. P. Seong, D. S. Choi, J. H. Kim, J. H. Moon, T. H. Myoung, and B. T. Lee, *J. Kor. Mater. Res.*, **10**, 778 (2005).