다공성 Cr_2O_3 나노육각기둥을 이용한 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 센서

정현묵 · 이종훈*

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Sensor Using Porous Cr_2O_3 Nano-Hexaprisms

Hyun-Mook Jeong and Jong-Heun Lee*

Abstract

Dense Cr-precursor nano-hexaprisms were prepared by heating the Cr-nitrate aqueous solution containing Hexamethylenetetramine and polyvinylpyrrolidone, which were converted into porous Cr_2O_3 nano-hexaprisms containing nanoparticles by heat treatment of Cr-precursors at 600°C for 2 h in air atmosphere. At the sensor temperature of 300°C , porous Cr_2O_3 nano-hexaprisms showed the high response (R_g/R_a , R_g : resistance in gas, R_a : resistance in air) to 100 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($R_g/R_a=69.8$) with negligible cross-responses to 100 ppm CO and 5 ppm C_6H_6 . The sensitive and selective detection of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in porous Cr_2O_3 nano-hexaprisms were discussed in relation to the morphology of nanostructures.

Keywords : Cr_2O_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Gas sensors, Selectivity

1. 서론

산화물 반도체형 가스센서는 감응물질의 표면과 피검 가스가 반응하여 발생하는 저항 변화를 통해 인화성가스와 독성 또는 폭발성 가스를 검출한다[1]. 가스 감응물질로 SnO_2 [2], ZnO [3], In_2O_3 [4], TiO_2 [5] 등의 n-형 산화물 반도체가 주로 연구되었다. 최근 p-형 산화물 반도체인 NiO [6], CuO [7], Co_3O_4 [8]와 p-형 반도체인 CNT[9] 등이 가스 감응 물질로 연구되고 있지만, 가스의 감도와 선택성의 확보에 있어 연구의 초기단계에 있다.

반도체형 가스센서의 감응물질은 높은 가스 감도, 빠른 응답속도와 회복속도를 가져야 하며 이를 위해 비표면적이 높고 가스 침투가 빠른 다공성 나노 구조가 유리하다[10].

Cr_2O_3 는 p-형 산화물 반도체형 가스센서 물질로 표면에 산소가음으로 대전된 상태로 흡착될 경우(O^-) 정공(hole)이 축적된 전도성의 shell 층이 형성되는데, 환원성 가스와 O^- 가 반응할 경우 전자가 방출되고, 정공과 재결합(recombination)하므로 센서의 저항을 높

이게 된다[11]. 현재 Cr_2O_3 는 전기방사방법[12], 침전법[13], MWCNT 템플릿을 이용한 합성법[14] 등에 의해 단일 가스 감응물질로 합성된 바 있으며, 합성된 Cr_2O_3 나노 구조체의 경우 일반적으로 환원성 가스에 대한 감도가 높지 않은 것으로 보고되고 있다. 따라서, 낮은 가스 감도가 p-형 반도체형 가스센서의 감응원리에 기인한 것인지, 또는 나노구조체의 응집에 의한 피검가스와의 반응 감소에 의한 것인지에 대해서 체계적인 연구가 필요하며, 높은 선택성 및 감도의 가스센서를 p-형의 Cr_2O_3 산화물 반도체로 구현하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 HMTA(Hexamethylenetetramine)의 분해에 의한 침전법으로 육각기둥모양의 Cr-전구체를 제조하고, 고온에서 열처리하여 다공질의 Cr_2O_3 나노 육각기둥 구조체를 합성했으며, 이를 이용하여 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 가스에 대해 높은 감도와 빠른 회복속도를 보이는 가스센서를 구현했다.

2. 실험 방법

2.1 Cr_2O_3 의 합성

제조 공정 모식도는 Fig.1에 나타내었다. 0.4001 g의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (98.0–103.0% Kanto Chemical Co., Inc., Japan)와 2,000 g의 Hexamethylenetetramine (ACS reagent, Sigma-Aldrich Co.,

¹고려대학교 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, Korea University)

Anam Dong, Seongbuk Gu, Seoul 136-713, Korea

*Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr

(Received : Sep. 4, 2012, Revised : Nov. 21, 2012, Accepted : Nov. 21, 2012)

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.

Ltd., USA)와 PVP (Polvinylpyrrolidone, MW $\geq$ 120,000, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA) 0.010 g을 증류수 100 ml에 첨가하여 혼합한 용액을 200 ml 부피의 비커에 옮긴 후, 130 $^{\circ}$ C에서 12 시간 동안 가열하여 합성했다. 합성 후 상온으로 냉각된 전구체를 원심분리기를 이용하여 증류수로 4회, 에탄올로 1회, 아세톤으로 1회 세척한 후, 70 $^{\circ}$ C에서 24 시간 동안 건조하였다. 건조된 Cr-전구체를 공기 중에서 600 $^{\circ}$ C의 온도로 2시간 동안 하소하여 Cr₂O₃ 분말을 얻었다.

Fig. 1. Flow sheets to prepare porous Cr₂O₃ nano-hexaprisms.

2.2 시편 분석

합성된 분말의 모양을 분석하기 위해 Field-emission 주사전자 현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi Co. Ltd., Japan)이 사용되었으며 X-선 회절분석기(Rigaku D/MAX-2500V/PC, Cu K line = 1.5418 Å)를 이용하여 분말의 상과 결정구조를 분석하였다.

2.3 센서 소자 제작 및 측정

합성된 Cr₂O₃ 나노 미분말을 증류수와 혼합하여 slurry형태로 만든 후, Au 전극이 패터닝된 알루미늄 기판 위에 도포하여 가스 감응 소자를 제작하였다. 상기 감응 소자의 기판 뒤에 장착된 내부 히터(Pt)를 이용해 500 $^{\circ}$ C에서 2 시간 동안 열처리를 하여 가스 감응 소자를 안정화 시켰으며, 가스에 반응시키기 전에 각각의 센서 동작온도에서 1 시간 동안 열처리 하여 안정화 시킨 후 가스감응 측정을 하였다. 가스의 유속은 500 cm³/min으로 고정하였고, 100 ppm 농도의 C₂H₅OH, CO와 5 ppm 농도의 C₆H₆ 등 3 종류의 환원성 가스에 대하여 250, 300, 350 $^{\circ}$ C에서 각각 가스 감응성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성된 분말의 모양과 상

합성 후 세척하여 얻어진 Cr-전구체는 폭 400–600 nm, 길이 300–500 nm의 기공이 없는 육각기둥 모양을 띠며 각각의 1차 입자들이 치밀하게 응집되어 2차 입자를 형성하고 있다(Fig. 2 (a), (b)). 이러한 전구체의 형성은 화학반응 중에 수산화이온을 공급하는 HMTA의 영향으로 판단된다. HMTA는 90 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 열분해반응을 통해 포름 알데히드 6개와 아민 4개로 분해된다. 상기 합성 온도(130 $^{\circ}$ C)에서 HMTA가 분해되어 발생된 아민은 물과 반응하여 이온화되면서 지속적으로 수산화이온을 공급한다[15]. 생성된 수산화이온은 크로뮴 이온과의 정전기적 결합을 통해 수산화 크로뮴 전구체를 형성하여 침전하게 된다. 육각기둥 모양의 경우 정확한 생성 과정을 확인할 수 없었으나 ZnO의 합성에서 HMTA가 Capping agent 역할을 한다는 연구 결과[16]가 보고된 바 있어 이와 유사한 작용을 한다고 판단된다. 또한 다량의HMTA가 분해되어 생성된 아민과 포름 알데히드가 액상공정을 통한 전구체의 합성과정에서 음이온과 양이온을 형성하여 정전기적 조립을 하고, 펩티드 결합을 형성함에 따라 육각기둥 모양을 형성하는 것으로 판단된다.

이 전구체는 600 $^{\circ}$ C에서 하소 후 Fig. 2(c),(d)와 같이 다공성을 가지는 나노 육각기둥 구조체로 변화되었다. 이는 하소 과정에서 표면과 내부에서 육각기둥형 구조체를 형성하고 있는 유기물질이 분해되면서 기공구조를 형성하는 과정으로 이해된다.

Fig. 2. SEM images of (a,b) as-prepared Cr₂O₃ precursors and (c,d) porous Cr₂O₃ nano-hexaprisms after heat treatment at 600 $^{\circ}$ C for 2 h.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of porous Cr₂O₃ nano-hexaprisms after heat treatment at 600 $^{\circ}$ C for 2 h.

Fig.4. Gas sensing transient to 100 ppm C₂H₅OH at 350°C.

형성된 나노 육각기둥 구조체는 다공성을 띠어 가스의 확산과 침투가 용이하므로 같은 부피의 구형 분자에 비해 가스와의 반응할 수 있는 표면적이 넓어 가스 감지에 있어 유리할 것으로 판단된다.

하소 후 분말의 XRD 패턴 분석 결과 Rhombohedral 구조를 갖는 Cr₂O₃로 확인되었다(Fig. 3).

3.2 가스 감응 특성 평가

가스 감응은 하소된 분말들을 통해 평가되었으며, 센서 소자의 안정화를 위하여 250, 300, 350°C 각각의 온도에서 1 시간 동안 열처리 후 가스 감응 평가 되었다. 피검 가스로는 환원성 가스인 100 ppm C₂H₅OH, 100 ppm CO 및 5 ppm C₆H₆ 을 사용하였다.

250°C 센서 동작온도에서 C₂H₅OH, CO, C₆H₆ 세 가스에 대한 감도는 Fig. 5에서와 같이 26.5, 3.3 및 3.1로 나타났다. 여기에서 감도는 R_g/R_a 로 정의했는데, R_g 는 가스 주입후의 저항 값(resistance in gas)이고, R_a 는 공기중의 저항값(resistance in air)이다. 250°C에서 C₂H₅OH 가스에 대한 90% 회복시간은 208초로 느리게 나타났다. 250°C의 감응온도에서 센서의 저항이 불안정한 거동을 보여 90% 반응시간은 측정하는 것이 불가능하였다. 이는 본 연구의 다공성 Cr₂O₃ 나노구조를 가스센서로 이용할 경우, 센서의 안정성 관점에서 300°C 이상의 동작온도가 필요함을 의미한다.

300°C 센서 동작온도에서 C₂H₅OH, CO, C₆H₆ 세 가스에 대한 감도는 각각 69.8, 4.9, 3.7로 다른 측정온도에 비해 높게 나타났다(Fig. 5). C₂H₅OH 가스에 대한 90% 반응시간과 90% 회복시간은 각각 87, 58초로 나타났다(Fig. 6). 반면 350°C 센서 동작온도에서 C₂H₅OH, CO, C₆H₆ 세 가스에 대한 감도는 63.1, 1.9, 2.1로 300°C에서 측정된 감도보다는 낮게 나타났지만(Fig. 5), C₂H₅OH 가스에 대한 90% 반응시간과 90% 회복시간은 78, 8초로 가장 빠른 것으로 나타났다(Fig. 6). Cr₂O₃ 나노구조가 350°C 에서 비교적 빠른 응답 및 회복 속도를 나타내는 것은 기공성의 나노구조를 통해 피검 가스의 확산이 용이하고, 가스 반응 및 흡착 등의 표면반응이 고온에서 촉진되기 때문으로 판단된다.

제작된 Cr₂O₃ 가스센서는 모든 동작온도에서 CO, C₆H₆ 가스에 대해서 5이하의 비교적 낮은 감도를 보였고, C₂H₅OH 가스에 대해서는 모든 센서 동작온도에서 20 이상의 비교적 높은 감도를 나타내었다. 이는 합성된 감응물질이 C₂H₅OH 가스의 선택적 감지에 적용될 수 있음을 보인다. 반응속도와 회복속도를 고려할 때, 비교적 높은 감도를 보이는 350°C에서 구동하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다.

Fig. 5. Gas responses to 100 ppm C₂H₅OH, 100 ppm CO, and 5 ppm benzene at 250-350°C.

Fig. 6. The 90% response and recovery times upon exposure to 100 ppm C₂H₅OH and air at 250-350°C.

일반적으로 알려진 Cr_2O_3 단일물질 가스센서는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 에 대해서 낮은 가스감응을 보이는데 비해 위 실험에서 합성된 Cr_2O_3 다공성 나노 구조체의 경우 비교적 높은 감도를 나타내었다. 이러한 감응특성은 분산성이 우수한 다공성 육각기둥 모양의 이차입자가 입자간의 응집을 막고, 수화물의 전구체가 열분해되면서 만들어진 나노기공성 구조가 피검가스의 확산과 침투를 촉진하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 향후에는 표면 전하축적층을 기반으로 한 p-형 가스센서의 감응기구를 기반으로 p-형 산화물 반도체의 모양, 응집상태 등이 가스감응성에 미치는 영향을 체계적으로 고찰해야 될 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 HMTA를 첨가물로 이용한 용액반응법에 의하여 육각기둥 모양의 크로뮴 전구체를 합성하였으며, 이를 600°C 에서 열처리하여 가스 침투와 확산이 용이한 다공성의 크로뮴 산화물 나노 구조체를 제조하였다. 가스감응 결과 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 센서 동작온도에서 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 가스에 대해 선택적인 감응을 나타내었으며 특히 350°C 에서 반응속도와 회복속도가 뛰어난 가스감응 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 및 한국연구재단 주관 글로벌 박사 펠로우십(Global Ph.D. Fellowship)사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology", *Sens. Actuators B*, Vol. 108, pp. 2-14, 2005.
- [2] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, "Highly sensitive and selective gas sensors using catalyst-loaded SnO_2 nanowires", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 21, No. 3, pp. 167-171, 2012.
- [3] K. -M. Kim, H. -R. Kim, K. -I. Choi, H. -J. Kim, and J. -H. Lee, "ZnO hierarchical nanostructures grown at room temperature and their $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensor applications", *Sens. Actuators B*, Vol. 155, pp. 745-751, 2011.
- [4] K. -I. Choi, H. -R. Kim, and J. -H. Lee, "Enhanced CO sensing characteristics of hierarchical and hollow In_2O_3 microspheres", *Sens. Actuators B*, Vol. 138, pp. 497-503, 2009.
- [5] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, and J. R. Morante, "Cr-doped TiO_2 gas sensor for exhaust NO_2 monitoring", *Sens. Actuators B*, Vol. 93, pp. 509-518, 2003.
- [6] N. G. Cho, H. -S. Woo, J. -H. Lee, and I. -D. Kim, "Thin-walled NiO tube networks functionalized with catalytic Pt for highly selective $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensors using electrospun fibers as a sacrificial template", *Chem. Commun.*, Vol. 47, pp. 11300-11302, 2011.
- [7] Y. -S. Kim, I. -S. Hwang, S. -J. Kim, C. -Y. Lee, and J. -H. Lee, "CuO nanowire gas sensors for air quality control in automotive cabin", *Sens. Actuators B*, Vol. 135, pp. 298-303, 2008.
- [8] K. -I. Choi, H. -R. Kim, K. -M. Kim, D. Liu, G. Cao, and J. -H. Lee, " $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensing characteristics of various Co_3O_4 nanostructures prepared by solvothermal reaction", *Sens. Actuators B*, Vol. 143, pp. 183-189, 2010.
- [9] J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding, and M. Hara, "Controlled fabrication of carbon nanotube NO_2 gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement", *Sens. Actuators B*, Vol. 108, pp. 398-403, 2005.
- [10] J. -H. Lee, "Highly resistive intergranular phases in solid electrolytes: an overview", *Monatsh Chem.*, Vol. 140, pp. 1081-1094, 2009.
- [11] N. Barsan, C. Simion, T. Heine, and S. Pokhrel, "Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors", *J. Electroceram.*, Vol. 25, pp. 11-19, 2010.
- [12] R. Hao, J. Yuan, and Q. Peng, "Fabrication and Sensing Behavior of Cr_2O_3 Nanofibers via In situ Gelation and Electrospinning", *Chem. Lett.*, Vol. 35, pp. 1248-1249, 2006.
- [13] N. Kohli, O. Singh, R. C. Singh, "Influence of pH particle size and sensing response of chemically synthesized chromium oxide nanoparticles to alcohols", *Sens. Actuators B*, Vol. 158, pp. 259-264, 2011.
- [14] G. An, Y. Zhang, Z. Liu, Z. Miao, B. Han, S. Miao, and J. Li, "Preparation of porous chromium oxide nanotubes using carbon nanotubes as templates and their application as an ethanol sensor",

Nanotechnology, Vol. 19, p. 035504, 2008.

- [15] K. Govender, D. S. Boyle, P.B. Kenway and P. O' Brien, "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution", *J. Mater. Chem.*, Vol. 14, pp. 2575-2591, 2004.

- [16] K. M. McPeak, T. P. Le, N. G. Britton, Z. S. Nickolov, Y. A. Elabd, and J. B. Baxter, "Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without Hexameth-ylenetetramine : Understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth", *Langmuir*, Vol. 27, pp. 3672-3677, 2011.

정 현 목 (Hyun-Mook Jeong)

- 2012년 2월 고려대학교 신소재공학부(공학사)
- 2012년 3월 ~ 고려대학교 신소재공학부 석·박통합과정
- 주관심분야 : 나노소자, 가스센서

이 종 훈 (Jong-Heun Lee)

- 1987년 서울대학교 무기재료공학과(공학사)
- 1989년 서울대학교 대학원 무기재료공학과(공학석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과(공학박사)
- 1993 ~ 1999년 삼성종합기술원 선임연구원
- 1999 ~ 2000년 National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan, STA fellow
- 2000 ~ 2003년 서울대학교 BK21 연구교수
- 2003 ~ 2008년 고려대학교 신소재공학부 부교수
- 2008년 ~ 고려대학교 신소재공학부 정교수