

SnO₂:Cu 나노 구조물의 CH₄, CH₃CH₂CH₃ 가스 감응 특성

이지영¹, 유윤식², 유 일^{1,a}

¹ 동의대학교 물리학과

² 동의대학교 방사선학과, 부산 IT융합부품연구소

Gas Sensing Behaviors of SnO₂:Cu Nanostructures for CH₄, CH₃CH₂CH₃ Gas

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

¹ Department of Physics, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

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

(Received August 24, 2012; Revised November 15, 2012; Accepted November 19, 2012)

Abstract: The effect of Cu coating on the sensing properties of nano SnO₂:Cu based sensors for the CH₄, CH₃CH₂CH₃ gas was studied. This work was focussed on investigating the change of sensitivity of nano SnO₂:Cu based sensors for CH₄, CH₃CH₂CH₃ gas by Cu coating. Nano sized SnO₂ powders were prepared by solution reduction method using stannous chloride(SnCl₂ · 2H₂O), hydrazine(N₂H₂) and NaOH and subsequent heat treatment. XRD patterns showed that nano SnO₂ powders with rutile structure were grown with (110), (101), (211) dominant peak. The particle size of nano SnO₂:Cu powders at 8 wt% Cu was about 50 nm. SnO₂ particles were found to contain many pores, according to SEM analysis. The sensitivity of nano SnO₂:Cu based sensors was measured for 5 ppm CH₄ gas and CH₃CH₂CH₃ gas at room temperature by comparing the resistance in air with that in target gases. The sensitivity for both CH₄ and CH₃CH₂CH₃ gases was improved by Cu coating on the nano SnO₂ surface. The response time and recovery time of the SnO₂:Cu gas sensors for the CH₄ and CH₃CH₂CH₃ gases were 18~20 seconds, and 13~15 seconds, respectively.

Keywords: Nano, Hydrazine, SnO₂:Cu, CH₄, CH₃CH₂CH₃

1. 서 론

최근, LNG, LPG 등의 가연성 가스의 사용량이 증가

되어 가연성 가스의 누출 빈도 또한 높아지고 있다. 따라서 가연성 가스의 누출 검지에 우수한 감지 특성을 가진 가스 감지소자가 절실히 필요하게 되었다.

금속 산화물계 가스 감지 물질은 저렴하고, 특성이 우수하고, 제조가 용이하여 가스센서에 널리 사용되고 있다. 그 중 SnO₂를 이용한 가스센서는 감지물질의 표면과 가스와의 반응 속도가 빠르고, 감도와 신뢰성 등이 다른 센서와 비교해서 우수하기 때문에 많

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

은 연구가 이루어지고 있다 [1].

SnO_2 를 모물질로 이용한 LNG 및 LPG 등을 측정하기 위한 CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 가스에 대한 연구는 불과 몇 년 전부터 행해지고 있다. 또한, CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 가스의 감도 및 선택성을 향상시키기 위한 방법으로는 모물질의 입자 크기 제어와 다양한 산화물 촉매 첨가 등이 있다. 예전의 CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 가스에 관한 연구는 보호층을 통한 감응 특성 향상 연구였지만 이것은 반응 및 회복 시간이 좋지 않은 단점이 나타났다 [6]. 따라서 최근에는 입자 크기 제어를 통한 나노 분말의 제조와 이들 나노 분말로 제조된 가스 감지 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [2].

촉매 Cu를 첨가한 SnO_2 가스센서는 H_2S , CO , CO_2 , H_2 등 다양한 가스에 대한 연구는 활발히 이루어졌지만 CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 가스에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이전에 보고한 하이dra진법으로 [3] 제작한 나노 SnO_2 분말에 산화물 촉매로 Cu를 0~10 wt% 농도로 부착하여 나노 SnO_2 :Cu 센서를 제작한 후, 촉매 Cu의 농도변화에 따른 CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 가스 농도 5 ppm에 대한 감응 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

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 SnCl_2 : $[\text{N}_2\text{H}_4]$: $[\text{NaOH}]$ 의 비를 1:6의 조성으로 합성하였다. 이전의 보고에 따르면 촉매를 첨가하지 않은 나노 SnO_2 는 SnCl_2 : $[\text{N}_2\text{H}_4]$: $[\text{NaOH}]$ 의 비가 1:6일 때 감도가 가장 우수한 것으로 알려져 있다 [4]. 본 연구는 이전의 결과처럼 SnCl_2 : $[\text{N}_2\text{H}_4]$: $[\text{NaOH}]$ 조성비를 1:6으로 고정하였다. 실험은 18.05 g의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시켜 1 M의 수용액 80 ml를 제조한 후, 이 용액에 80% N_2H_4 용액 23.64 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 37.77 ml를 첨가하였다. 합성된 나노 분말은 12시간 상온에서 유지시켜 침전시킨 후, 증류수로 5번 세척하였다. 세척한 나노 분말은 80°C에서 8시간 건조 후, 450°C에서 3시간 열처리하였다.

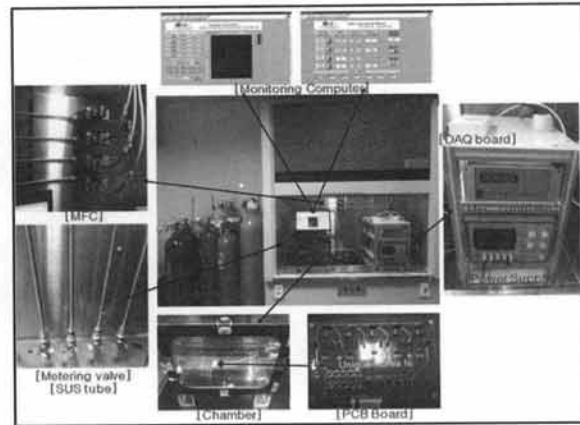


Fig. 1. Schematic diagram for measuring properties of sensors.

촉매가 부착된 SnO_2 는 증류수 400 ml에 SnO_2 분말을 넣어 교반시킨 후, 증류수 200 ml에 촉매 물질로 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Dae jung, 98%)를 0~10 wt% 변화시켜 교반된 나노 SnO_2 에 첨가하였다. 그리고 촉매 부착은 충분히 교반된 용액에 암모니아수를 약 2~3방울 정도 넣어 pH를 약 7에 맞추고 실온에서 10분 정도 교반하여 제조하였다. 제조된 분말은 80°C에서 8시간 건조 후, 450°C에서 30분 하소하여 나노 SnO_2 :Cu 분말을 얻었다.

센서 소자용 기판은 넓이 1.5 mm×1.5 mm, 두께 0.1 mm의 알루미나 기판을 사용하였다. 센서 전극은 알루미나 기판 위에 Pt와 Ag 혼합물을 스크린 프린팅 하여 80°C에서 3시간 동안 건조한 후, 전극 간격이 0.2 mm인 마스크로 노광하여 세척한 후, 550°C에서 8시간 동안 열처리하여 얻었다. 가스센서는 전극 위에 나노 사이즈 SnO_2 :Cu 분말과 PVA를 4:6의 비율로 혼합한 페이스트를 스크린 프린팅한 후, 300°C에서 3시간 열처리하여 제작하였다.

가스센서용 나노 SnO_2 의 결정구조와 입형은 X선 회절기 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU사)와 전계방출형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope system, FE-SEM) 등을 이용하여 측정하였다.

그림 1은 센서의 감도 측정 개요도를 나타낸 것이다. 센서의 감도는 MFC (mass flow controller)를 이용하여 CH_4 및 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 의 가스 농도를 5 ppm으로 고정하고, 상온에서 공기 중의 가스와 가장 유사한 성분인 질소 가스를 기준 가스로 하여 측정하였

다. 인가된 전압은 5 V이고, 센서의 감도 측정은 센서와 고정 저항을 직렬로 연결하여 측정가스 주입 전과 후의 센서 양단의 전압차를 측정하고, NI (National Instrument사)의 DAQ board (data acquisition board)를 이용하여 Labview software를 통하여 측정된 전압을 저항으로 환산하여 계산하였다. 감도 (S)는 아래의 식 (1)을 이용하여 얻었고, R_a 는 가스 주입 전의 저항, R_s 는 가스 주입 후의 저항이다.

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

일반적으로 박막형 가스센서는 온도에 많은 영향을 받는다. 하지만 후막형 가스센서의 경우, 상온에서도 측정이 가능하기 때문에 본 연구에서는 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 나노 SnO₂ 감지물질에 촉매 Cu를 0~10 wt%로 변화시켜 제조한 SnO₂:Cu 분말의 XRD 결과를 나타낸 것이다. JCPDS와 비교한 결과, SnO₂:Cu의 XRD는 SnO₂의 (110), (101), (211)면의 주피크와 일치하였다. 그리고 SnO₂ 외에 불순물이나 Cu의 회절 피크는 나타나지 않았다. 이 같은 결과는 Cu의 농도가 모물질의 농도에 비해 매우 미비하여 나타나지 않은 것으로 생각된다. 그리고 회절선의 강도만 약간의 차이가 있을 뿐 회절선의 피크의 위치 (2θ)는 대부분 동일함을 알 수 있었다.

그림 3은 촉매 Cu의 농도를 0~10 wt%로 변화시켜 제조한 나노 SnO₂:Cu 분말의 SEM 결과이다. 그 결과, Cu 농도에 관계없이 모두 구형으로 나타났고, 입자들이 서로 뭉쳐져 많은 기공들이 나타남을 확인할 수 있었다. 그리고 입자의 크기를 계산하기 위해 SEM 사진을 확대하여 10개의 입자들의 평균을 계산하였다. 그 결과, Cu를 첨가하지 않은 나노 SnO₂ 입자 크기는 약 60 nm로 나타났고, Cu를 8 wt% 첨가한 나노 SnO₂:Cu의 경우, 약 50 nm로 나타났다. Cu를 8 wt% 이상 첨가한 경우, 입자 크기는 약 65 nm로 나타났다. 이것은 Cu의 농도가 증가함에 따라 입자들이 서로 뭉쳐져 크게 나타난 것으로 생각된다.

또한, 그림(f)는 Cu 촉매가 8 wt% 첨가된 나노 SnO₂:Cu의 EDS를 나타낸 것이다.

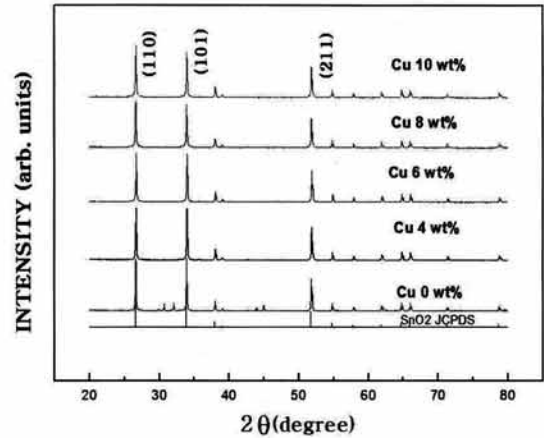


Fig. 2. XRD patterns of nano sized SnO₂:Cu for various Cu concentration; (a) Cu 0 wt%, (b) Cu 4 wt%, (c) Cu 6 wt%, (d) Cu 8 wt%, (e) Cu 10 wt%.

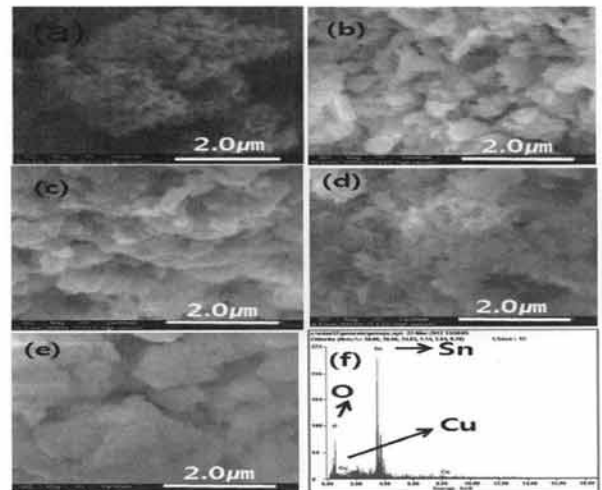


Fig. 3. SEM images and EDS of nano sized SnO₂:Cu for various Cu concentration; (a) 0 wt%, (b) 4 wt%, (c) 6 wt%, (d) 8 wt%, (e) 10 wt%, and (f) EDS at 8 wt%.

그림에서와 같이 SnO₂:Cu는 EDS 관찰 결과로부터 Cu 촉매가 첨가되어 있음을 확인할 수 있었다.

그림 4는 촉매 Cu를 0~10 wt%로 변화시켜 제조한 나노 SnO₂:Cu 가스센서의 CH₄ 가스 5 ppm에 대한 감응 특성을 나타낸 것이다. 촉매 Cu를 첨가하지 않은 나노 SnO₂ 센서의 경우, 감도는 약 60으로 나타났다. 하지만 촉매 Cu를 첨가함에 따라 감도가 증가하여 Cu를 8 wt% 첨가한 나노 SnO₂:Cu 센서의 감도

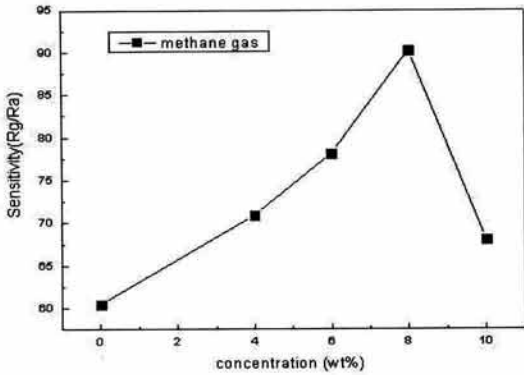


Fig. 4. Sensitivity of nano sized SnO₂:Cu to 5 ppm CH₄ gas for various Cu concentration.

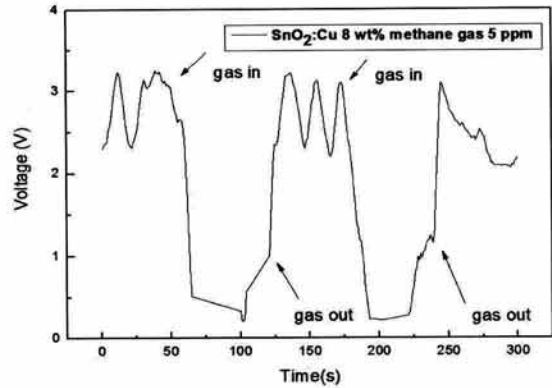


Fig. 6. Reproducibility of nano SnO₂:Cu (8 wt%) sensor for 5 ppm CH₄.

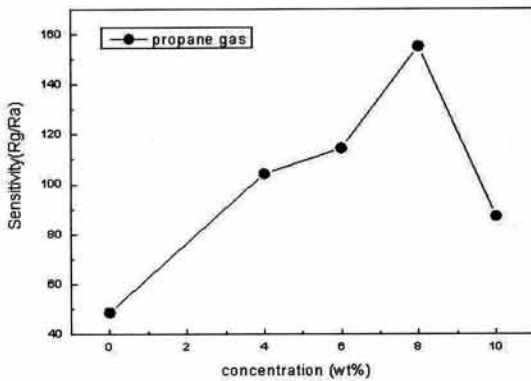


Fig. 5. Sensitivity of nano sized SnO₂:Cu to 5 ppm CH₃CH₂CH₃ gas for various Cu concentration.

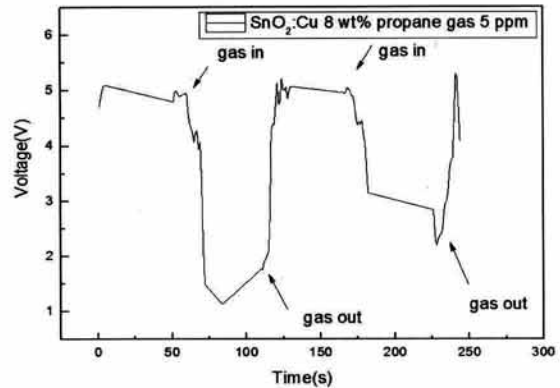


Fig. 7. Reproducibility of nano SnO₂:Cu sensor for 5 ppm CH₃CH₂CH₃.

는 약 90으로 촉매를 첨가하지 않은 경우보다 약 1.5 배 정도 증가하였다. 하지만 촉매의 농도가 10 wt% 인 경우, 감도는 감소하였다.

나노 SnO₂:Cu 후막 센서의 감도는 Cu의 농도가 8 wt% 까지는 감도가 증가하다 8 wt% 이상에서는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 촉매에 의한 피검가스의 활성화가 반도체 산화물의 전도도를 증가시키는 원인은 spillover 효과로 설명되어진다 [5]. Spillover 효과는 반도체 모물질에 분산되어 있는 촉매 입자에 의해 산소가 활성화되거나 해리되어 반도체 표면으로 이동하는 것을 말한다. 이 때 촉매에 의해 활성화되거나 해리된 산소들은 피검 가스와의 반응을 촉진시킨다. 따라서 나노 SnO₂에 Cu 촉매를 첨가함으로써 Cu를 첨가한 나노 SnO₂:Cu 가스센서는 CH₄ 가스 보다

CH₃CH₂CH₃ 가스에 대한 감응 특성이 더 좋은 것을 확인할 수 있었다. CH₄와 CH₃CH₂CH₃ 가스에서 감도가 가장 높게 나타난 촉매 8 wt%를 첨가한 SnO₂:Cu 센서의 반응 및 회복 특성을 살펴보았다.

그림 6과 7은 CH₄ 가스와 CH₃CH₂CH₃ 가스에 대한 반응 및 회복 특성을 나타낸 그림이다. 반응 시간은 가스를 주입한 후, 최저 전압의 90%될 때 시간이며, 회복 시간은 가스를 제거한 후 초기 전압의 90%에 도달하는 시간으로 정의하였다. CH₄ 가스에 대한 반응 시간은 약 20초, 회복 시간은 15초로 나타났고, CH₃CH₂CH₃ 가스에 대한 반응 시간은 약 18초, 회복 시간은 13초로 나타났다. 위의 결과와 같이 CH₃CH₂CH₃ 가스 보다 CH₄ 가스의 반응 및 회복 시간이 약간 느린 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

나노 SnO₂ 분말에 산화물 촉매로 Cu를 0~10 wt% 농도로 변화시켜 나노 SnO₂:Cu 센서를 제작하였다. SnO₂:Cu 분말의 XRD 결과, SnO₂:Cu의 XRD는 SnO₂의 (110), (101), (211)면의 주피크와 일치하였고, SnO₂ 외에 불순물이나 Cu의 회절 피크는 나타나지 않았다. 나노 SnO₂:Cu 분말의 SEM 결과, Cu 농도에 관계없이 모두 구형으로 나타났고, 입자들이 서로 뭉쳐져 많은 기공들이 나타남을 확인할 수 있었다. Cu를 8 wt% 첨가한 나노 SnO₂:Cu의 크기는 약 50 nm로 나타났다.

나노 SnO₂:Cu 가스센서의 CH₄ 가스와 CH₃CH₂CH₃ 가스 5 ppm에 대한 감응 특성을 측정한 결과, 촉매 Cu가 8 wt% 첨가된 SnO₂:Cu 센서의 감도는 촉매를 첨가하지 않은 경우 보다 증가하였고, CH₄ 가스의 경우, 약 90, CH₃CH₂CH₃ 가스의 경우, 약 150으로 나타났다.

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] K. M. Kang and J. U. Choi, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 40, 258 (2007).
- [2] K. H. Kim, J. G. Kim, and K. C. Park, *J. Kor. Sensors Soc.*, 19, 385 (2010).
- [3] J. Y. Lee, Y. S. Yu, and I. Yu, *J. KIEEME*, 24, 589 (2011).
- [4] J. Y. Lee, Y. S. Yu, and I. Yu, *Kor. J. Mater. Res.*, 21, 207 (2011).
- [5] S. R. Lee, *Master Thesis*, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (2002).
- [6] K. P. Seong, D. S. Choi, J. H. Kim, J. H. Moon, T. H. Myoung, and B. T. Lee, *J. Mater. Res.*, 10, 778 (2000).