

용액환원법에 의한 SnO₂ 2차원 나노구조의 합성과 가스 감응 특성

박홍철 · 김해룡 · 이종훈[†]
고려대학교 신소재공학과

SnO₂ Two-dimensional Nanostructures Prepared by Solution Reduction Method and Their Gas Sensing Characteristics

Hong-Chul Park, Hae-Ryong Kim and Jong-Heun Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, Korea University

(2008년 8월 5일 접수 : 2008년 8월 11일 최종수정 : 2008년 8월 12일 채택)

Abstract SnO nanosheets were prepared at room temperature through a reaction between an aqueous solution of SnCl₂, N₂H₄, and NaOH and were converted into SnO₂ nanosheets without a morphological change. The SnO nanosheets were formed through a dissolution-recrystallization mechanism. Uniform and well-dispersed SnO nanosheets with the round-shape morphology were attained when the solution was treated by ultrasonic sound immediately after the addition of NaOH. The SnO₂ nanosheets prepared by means of solution reduction under the ultrasonic treatment, and subsequent oxidation at 600°C showed a high level of gas sensitivity to C₂H₅OH and CH₃COCH₃.

Key words SnO, SnO₂, nanosheets, ultrasonic treatment.

1. 서 론

반도체형 가스센서는 고체전해질식 센서에 비해 가스 감응 선택성은 떨어지지만, 경제적인 가격의 센서를 초소형으로 제조할 수 있는 장점이 있어, 여러 가지 가스 감응 물질을 하나의 소형칩에 집적화하는 연구가 진행되고 있다. 대표적인 반도체형 가스 감응 물질에는 SnO₂, ZnO, In₂O₃, WO₃, TiO₂, CuO 등이 있다.

가스 감지반응은 입자의 표면에서 가스의 흡·탈착 과정에서 생기는 반응이므로 입자의 형태와 비표면적을 변화시킬 경우 감응성과 반응 속도를 조절할 수 있다.¹⁾ 따라서, 가스 감응물질의 모양 및 응집상태를 조절하는 것은 가스센서의 설계 시 중요한 인자가 된다. 높은 비표면적을 가지는 0-차원 나노구조인 나노입자²⁾의 경우 감도의 증가에는 효과적이지만, Van der Waals 인력에 의한 입자의 응집으로 가스 감응반응을 위한 가스 확산이 느려지기 쉽다.³⁾ 나노선,⁴⁾ 나노로드,⁵⁾ 나노튜브⁶⁾ 등의 1차원 나노구조와, 나노벨트,⁷⁾ 나노시트⁸⁾ 등의 2차원 나노구조는 표면적이 극대화되면서도 나노구조 사이의 응집을 현저히 방지할 수 있으므로, 가스 감응속도를 빠르게 하는 대안으로 고려될 수 있다.

본 연구에서는 이제까지 본격적으로 연구된 바 없는 2차원 나노구조인 나노시트 형태의 SnO 입자를 용액환원법을 이용하여 합성하였다. Cetyl Tri-methyl Ammonium Bromide (CTAB)의 첨가 또는 고출력 초음파 처리를 이용해 SnO 나노시트의 모양, 응집도 및 두께를 조절하였다. SnO 전구체를 산화시켜 SnO₂ 나노시트로 합성했으며, 입자의 모양, 응집도가 가스 감응 특성에 미치는 영향을 고찰했다.

2. 실험 방법

2.1 감지물질의 합성

실험방법을 Fig. 1에 나타내었다. 환원제와 분산제 및 분산효과를 얻기 위하여 각각 NaOH, CTAB and 초음파처리를 이용하였다. 전체적인 실험은 [SnCl₂] = 0.5 mol을 기준으로 [SnCl₂·2H₂O] : [N₂H₄·H₂O] : [NaOH] = 1 : 3 : 5의 조성으로 합성하였다. 첨가된 CTAB의 양은 0.5, 1, 3 mmol로 조절했다. Tin(II) chloride dihydrate (SnCl₂·2H₂O, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan) 5.63 g을 50 ml의 증류수에 용해시킨 후 0.5 mmol~3 mmol의 CTAB를 첨가하였다. 이 용액에 Hydrazine monohydrate (N₂H₄·H₂O 80% solution, Samchun Chemical Co., Inc., Korea) 4.695 g을 급격히 첨가하여 얻은 노란색의 SnCl₂-hydrazine 착염을 형성시켰다. 발열 반응에 의한 반응열로 용액의

[†]Corresponding author
E-Mail : jongheun@korea.ac.kr (J. H. Lee)

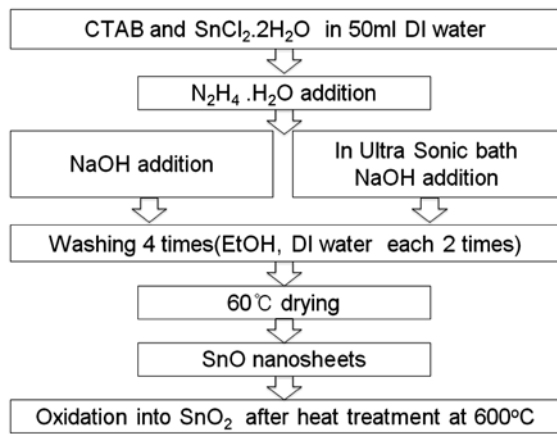


Fig. 1. Experimental procedure for preparation of sensing material.

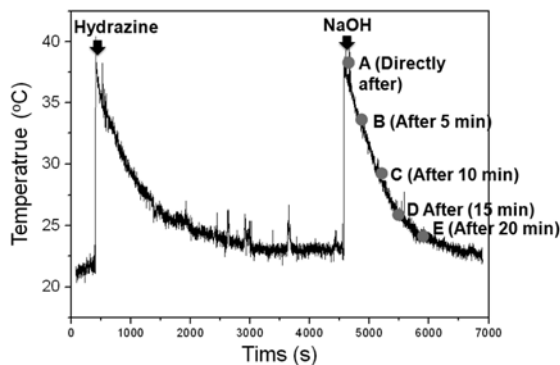


Fig. 2. Evolution of the solution temperature during the solution reduction reaction. ([SnCl₂] : [N₂H₄] : NaOH] = 1 : 3 : 5, [SnCl₂] = 0.5 mol, [CTAB] = 1.0 mmol)

온도가 40°C까지 증가하였으며(Fig. 2), 이후 용액이 상온으로 냉각되었을 때 NaOH 50% 수용액 10 g을 급격히 첨가했고, 이후 20분 정도의 반응 후 검정색 침전물이 형성되었다(Fig. 2의 반응점 E).

초음파처리가 반응물의 모양에 미치는 영향을 조사하기 위해 다음과 같이 실험했다. SnCl₂, CTAB, N₂H₄·H₂O 순으로 첨가 또는 반응시킨 후 용액이 상온으로 냉각 되었을 때 NaOH 10 g을 넣어주면서 5분간 초음파(600 kw, 33 MHz) 처리하였고 검정색 침전이 형성되었다.

합성된 침전물을 회수하여 에탄올 2회, 증류수 2회 세척한 후 60°C에서 건조하여 전구체 미분말을 합성하였다. 합성된 두 전구체를 600°C에서 2시간 열처리 한 이후 XRD, SEM을 이용하여 분말특성을 분석하고, 가스 센서를 제조하였다.

2.2 Sensor 소자 제조 및 소자의 특성 측정

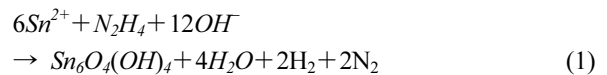
600°C 열처리에 의해 합성된 SnO₂ 판상 분말을 슬러리

형태로 만들어 Au 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 후막형태로 성형했다. 이후 24시간 건조시키고 600°C로 1시간 열처리를 하여 가스감응소자로 만들었다. 소자를 400°C의 측정로에 위치시키고 공기와 반응가스를 혼합하여 주입한 다음, 저항변화를 측정하였다. CO, NO₂, C₂H₅OH and CH₃COCH₃. 와 공기를 번갈아 주입해 가며 센서 저항의 변화를 측정하였다.

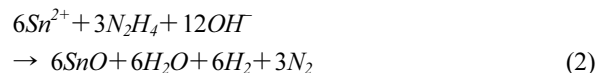
3. 결과 및 고찰

[SnCl₂] = 0.5 mol, [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5, [CTAB] = 1.0 mmol, 초음파처리 하지 않은 용액의 반응 시간에 따른 온도 변화곡선에서(Fig. 2) 점A, B, C, D, E의 중간상들의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. SEM 사진을 통하여 용액환원을 통한 SnO 나노시트의 형성을 확인 할 수 있었다. 합성된 판상입자의 크기는 4~7 μm 이고 두께는 150~200 nm 였다. 본 연구자들은 [SnCl₂] = 1 mol을 기준으로 [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 1 : 1, 1 : 4 : 4의 비율로 합성을 하였는데 1 : 1 : 1의 경우 일반적 인나노입자가 합성되었고, 1 : 4 : 4의 경우 SnO 나노시트가 합성되었다.⁸⁾ 이때, N₂H₄ 및 NaOH의 농도에 따른 반응식은 다음과 같다.

at [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 1 : 1



at [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 4 : 4



본 연구에서 합성된 침전은 [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5로 CTAB가 첨가되었지만 [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 4 : 4의 반응조건과 비교적 유사하고, 판상의 모양을 나타내는 것으로 보아 SnO상으로 추정되며, 이는 Fig. 5(a)의 XRD 분석으로 확인되었다.

용액환원법에 의하여 형성된 SnO 나노시트의 반응기구를 Fig. 4에 나타내었다. NaOH 가 첨가될 경우 SnCl₂-N₂H₄가 분해되면서 다량의 OH⁻ 기와 반응하여 수화물을 생성하는 것으로 판단된다. (Fig. 4(a)) 이후 Sn(OH)₂가 하이dra진에 의해 SnO로 환원되면서 나노시트가 합성 된다. 미분말 상태에서 나노시트의 모양으로 변화되는 것으로 보아 용해-재결정(dissolution-recrystallization)의 방식으로 SnO가 합성되는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 [SnCl₂] = 0.5 mol을 기준으로 하여 [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5 비율로 합성하였다. 환원물질인 [N₂H₄]가 SnCl₂에 비해 충분히 많아 (2)번 반응식에 의

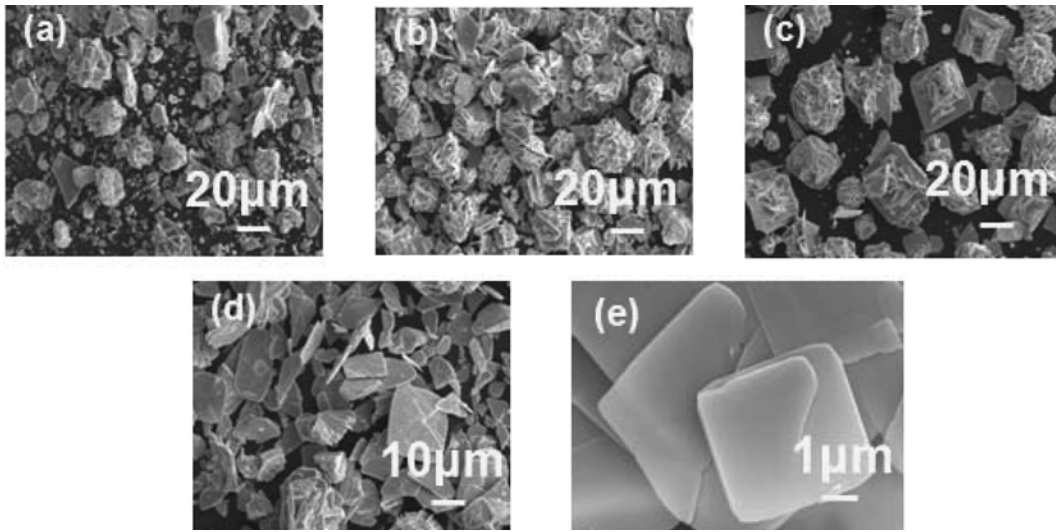


Fig. 3. SEM images of the reaction intermediate during the solution reduction reaction at (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, and (e) E. ($[\text{SnCl}_2] = 0.5 \text{ mol}$, $[\text{SnCl}_2] : [\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{NaOH}] = 1 : 3 : 5$, CTAB 1.0 mmol)

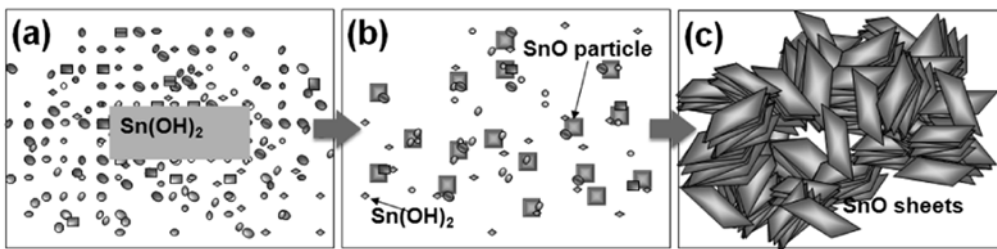


Fig. 4. The schematic diagram of formation mechanism of SnO nanosheets

하여 합성되는 것으로 판단된다. 한편, Polymer (CTAB)의 표면흡착에 의한 핵생성 억제 및 분산성 향상 효과는 크지 않은 것으로 판단된다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 불규칙한 응집체에서 반응시간이 경과함에 따라 점진적으로 시트모양으로 변환하는데, 이는 위에서 설명한 용해-재결정에 의한 환원반응이 SnO 시트의 형성기구를 증명해 준다.

Fig. 5는 합성된 SnO 전구체를 600°C 열처리 하여 얻어진 tetragonal SnO_2 상의 X-선 회전 모양을 나타낸 것으로 순수한 SnO_2 가 형성되었음을 알 수 있다.

한편, 센서의 감도는 센싱물질이 응집없이 잘 분산되어 표면적이 넓을 때 얻을 수 있다고 알려져 있으며, Yang 등,⁹⁾ Xiao 등,¹⁰⁾ Bhattacharyya 등,¹¹⁾ 등은 응집도의 조절을 통한 분산성의 향상에 관하여 연구결과를 발표하였다. 본 연구에서는 CTAB의 양에 의한 분산성을 관찰하기 위해 CTAB의 농도를 0.5, 1, 3 mmol로 변화시켰으며 CTAB 양의 변화에 따른 합성된 SnO 형태는 Fig. 6 SEM에서 알 수 있다. CTAB의 농도가 증가할수록 분산성은 더욱 감소하였다.

반응단계에서 초음파에너지를 공급하여 반응속도를 조절

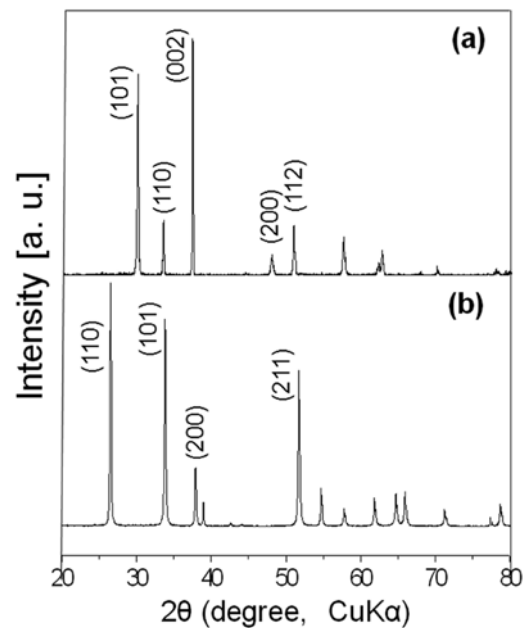


Fig. 5. XRD patterns of: (a) as-prepared SnO nanosheets and (b) SnO_2 nanosheets prepared by heat treatment of specimen (a) at 600°C for 2 h.

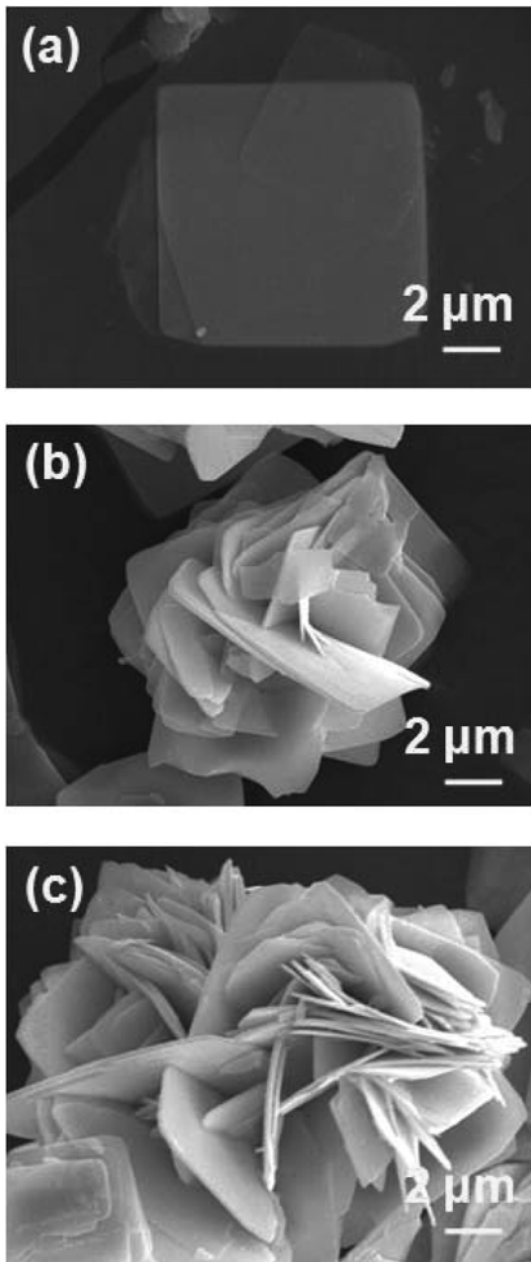


Fig. 6. SEM images of SnO₂ nanosheets prepared by the heat treatment of SnO nanosheets at 600°C. ([SnCl₂] = 0.5 mol, [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5) (a) CTAB 0.5 mmol, (b) CTAB 1.0 mmol and (c) CTAB 3.0 mmol

하고 분산성을 향상시킬 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다.¹²⁾ Fig. 7은 SnCl₂-N₂H₄ complex의 형성 후 NaOH를 첨가하는 과정에서 초음파처리(600 kw, 33 MHz)하여 SnO 나노시트를 얻고 이를 열처리해 합성한 SnO₂ 나노시트의 SEM 사진이다. 전체적으로 분산성이 향상된 것으로 판단되며 나노시트의 모서리부분이 둥근형태로 변화하였으며 CTAB 0.5 mmol에서 CTAB 3.0 mmol로 증가할수록 나노시트의 두께가 증가하고 있음을 알 수 있었다.

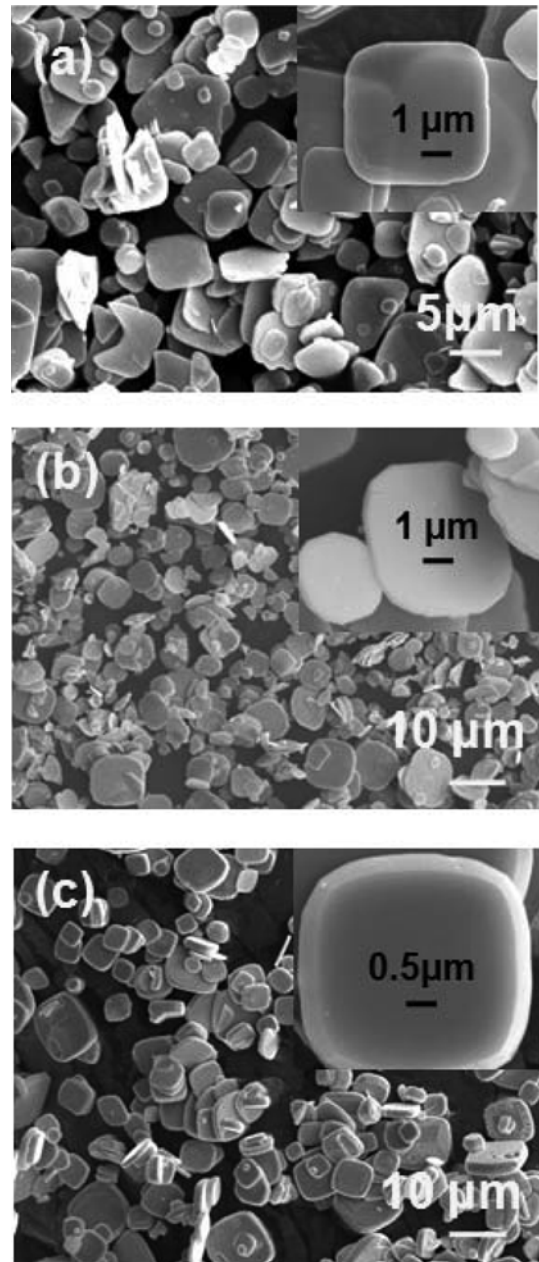


Fig. 7. SEM images of SnO₂ nanosheets prepared by the heat treatment of SnO nanosheets at 600°C. The solution was treated by ultrasound for 5 minutes as soon as NaOH was added. ([SnCl₂] = 0.5 mol, [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5) (a) CTAB 0.5 mmol, (b) CTAB 1.0 mmol and (c) CTAB 3.0 mmol

초음파 처리를 통하여 분산성이 증가된 SnO₂ 나노시트 ([SnCl₂] = 0.5 mol 기준, [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5, [CTAB] = 3.0 mmol, ultrasonic treatment)를 이용하여 여러 가지 가스에 대한 감응특성을 측정된 결과를 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다.

분산성이 향상된 2차원 구조의 나노시트는 CH₃COCH₃, C₂H₅OH, CO, NO₂ 가스와 같은 산화·환원성 가스에 대

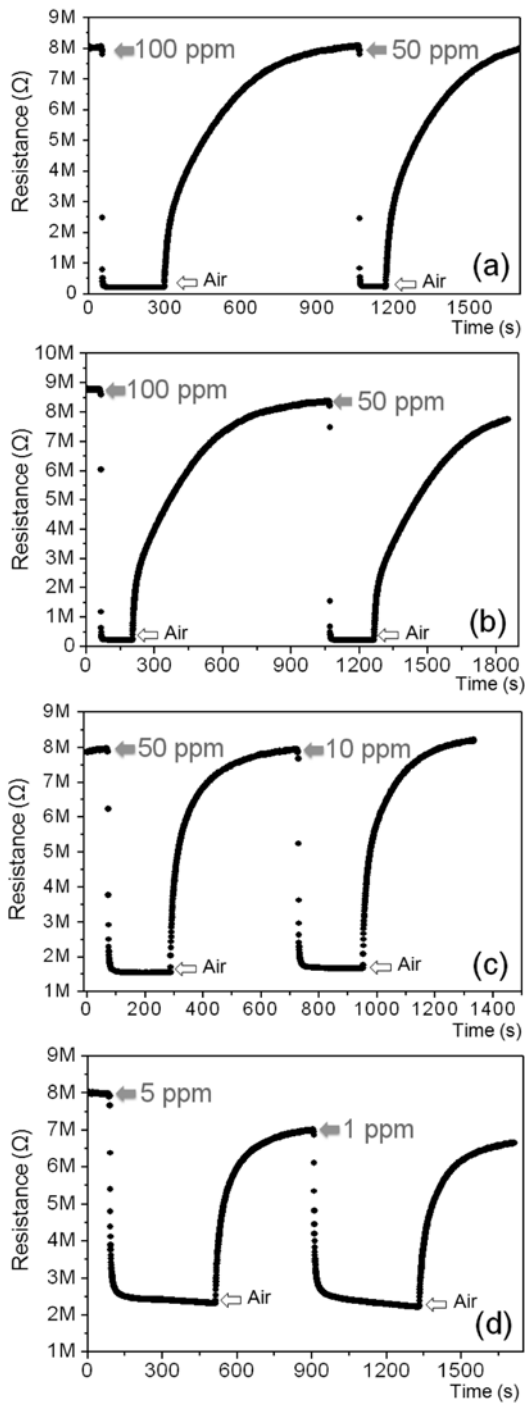


Fig. 8. Various sensing characteristics of sheet-like SnO₂ prepared by the heat treatment precursor sheet-like SnO with the molar ratio of [SnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] = 1 : 3 : 5, CTAB 3.0 mmol at 600°C (a) CH₃COCH₃, (b) C₂H₅OH, (c) CO and (d) NO₂ (sensing temperature: 400°C)

하여 감도를 나타내었다. 특히, CH₃COCH₃와 C₂H₅OH가스 100 ppm에 각각 38.6, 42의 높은 감도(Ra/Rg)를 보였으

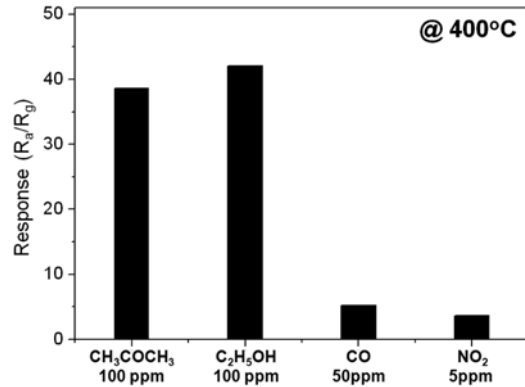


Fig. 9. Gas responses to 100 ppm CH₃COCH₃, 100 ppm C₂H₅OH, 50 ppm CO and 5 ppm NO₂ at 400°C.

며 CO 50 ppm 에는 5.2, NO₂ 5 ppm에는 3.6의 비교적 낮은 감도를 보여주었다. 이는 본 실험에서 합성된 SnO₂를 이용할 경우 CH₃COCH₃와 C₂H₅OH를 선택적으로 감지할 수 있음을 의미한다.

4. 결 론

SnCl₂, CTAB, N₂H₄, NaOH를 이용하여 용액환원법으로 SnO 나노시트를 얻었으며, 이를 열처리해 SnO₂ 나노시트를 합성했다. NaOH가 첨가된 이후 20분간 침전물은 불규칙한 모양에서 점진적으로 나노시트의 형상으로 변화되었다. 이는 SnO 나노시트가 용해-재결정의 환원반응으로 합성됨을 의미한다. CTAB의 첨가, 초음파 처리가 SnO 및 SnO₂ 나노시트의 모양, 크기, 응집도 등에 미치는 영향을 조사했다. 초음파를 처리할 경우 입자의 균일도가 향상되었으며 이를 이용하여 가스센서를 제작할 경우 CH₃COCH₃, C₂H₅OH에 대하여 선택적인 감지를 할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신연구진흥원의 IT 원천기술개발사업의 일환으로 수행하였습니다[2006-S-078-03]. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Yamazoe, Sens. Actuators B, **5**, 7 (1991).
2. Y. Shimizu, A. Jono, T. Hyodo and M. Egashira, Sens. Actuators B, **108**, 56 (2005).
3. B. -K. Kim and S. -D. Choi, Sens. Actuators B, **98**, 239 (2004).
4. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng and M. Moskovits,

- Adv. Mater. **15**, 997 (2003).
5. P. -S. Cho, K. -W. Kim and J. -H. Lee, J. Electroceram. **17**, 975 (2006).
 6. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, Science, **287**, 622 (2000).
 7. E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan and Z. L. Wang, Appl. Phys. Lett., **81**, 1869 (2002).
 8. C. S. Moom, H, R, Kim, G. Aucherlonie, J. Drennan and J. H. Lee, Sens. Actuators B, **131**, 556 (2008).
 9. G. -W. Yang and H. Li, Mater. Lett., **62**, 2189 (2008).
 10. Q. Xiao., S. Huangb, J. Zhang, C. Xiao and X. Tan, J. Alloys Comp., **459**, L18 (2008).
 11. S. Bhattacharyya and A. Gedanken, Micro-porous and Mesoporous Materials, **110**, 553 (2008).
 12. S. Wang, S. Xie, H. Li, S. Yan, K. Fan and M. Qiao, Chem. Commun., p. 507 (2005).