

화염 분무 열분해법에 의해 합성된 SnO₂ 나노입자의 가스 감응 특성

김홍찬¹, 신동욱², 홍성현^{1,a}

¹ 서울대학교 재료공학부

² 한양대학교 신소재공학부

Gas Sensing Property of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Flame Spray Pyrolysis

Hong-Chan Kim¹, Dongwook Shin², and Seong-Hyeon Hong^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering and Research Institute of Advanced Materials,
 Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 23, 2012)

Abstract: SnO₂ nanoparticles were synthesized by flame spray pyrolysis, which were directly deposited on Pt interdigitated substrates. Gas sensing performance was evaluated for various gases such as H₂, CO, H₂S, and NH₃, and it was compared with that of commercial SnO₂ nanopowder. The synthesis of SnO₂ nanoparticles was also conducted in various solvents. As a result, the primary particle size was changed with the solvent of precursor solution, and their H₂ sensing properties were significantly affected.

Keywords: Flame spray pyrolysis, Gas Sensor, SnO₂ nanoparticles, Porous film

1. 서론

최근 클린 에너지원으로 각광받고 있는 수소 가스 및 일산화탄소 (CO), 황화수소 (H₂S), 산화질소 (NO_x) 등의 환경 가스를 감지하는 기술이 요구되면서 [1-3] 특정 가스를 감지하는 가스센서에 대한 관심이 날로 증대하고 있다. 다양한 방식의 가스센서 중 반도체형 가스센서는 금속산화물의 전기 전도도의 변화를 측정하여 가스를 감지하는 방식으로, 가스의 흡·탈착에 의한 금속산화물의 전자공핍층 (electron depletion layer) 두께의 증가 및 감소에 그 원리를 두고 있다 [4]. 특히 많은 금속산화물 중 SnO₂는 현재까지 반도체형 가스센서로 주목받고 있는 물질로 다

양한 가스에 대해 적용이 되어 왔다 [5-7].

반도체형 가스센서에 사용되는 다양한 금속 산화물은 주로 나노입자의 형태로 적용될 경우에 우수한 감응특성을 나타낸다고 알려져 있다 [8]. 이는 전기 전도도의 변화를 유도하는 가스의 흡·탈착 면적이 나노 크기의 입자로 갈수록 급격히 넓어지기 때문이다. 또한, 나노구조물의 입자 크기 이외에도 나노구조물 안에 존재하는 기공의 크기 및 비율 또한 가스의 확산에 영향을 주어 가스 감응특성에 많은 영향을 준다고 알려져 있다 [9].

현재까지 나노 구조 금속산화물의 합성을 위해 졸-겔(sol-gel)법 [10], 수열합성법 (hydrothermal) [11], 화염 분무 열분해법 (flame spray pyrolysis) [12] 등의 다양한 방법이 적용되어 왔다. 그 중에서도 화염

a. Corresponding author: shhong@snu.ac.kr

분무 열분해법은 액적형태의 전구체 용액을 고온의 화염 안에서 반응시키는 방법으로 높은 반응 온도와 짧은 반응시간으로 인해 결정화된 작은 나노크기의 입자를 얻을 수 있다. 화염 분무 열분해법은 연료가스 및 산화가스의 유량, 전구체, 용매, 몰 농도 등의 공정 조건의 조절을 통해 다양한 상, 구조를 구현할 수 있다 [13-15].

본 연구에서는 결정화된 SnO₂ 나노입자를 화염 분무 열분해법을 이용하여 합성하고, 직접 백금 전극이 패터닝된 기판 위에 증착함으로써 다공성의 SnO₂막을 형성하였다. 제작된 다공성 SnO₂막을 이용하여 수소 가스에 대한 높은 감응도 및 빠른 반응속도를 보이는 우수한 수소 가스 감응특성을 확인하였다. 또한, 화염 분무 열분해법에 사용하는 전구체 용액의 용매를 변화시켜 입자의 크기를 성공적으로 조절할 수 있었으며, 수소 가스의 감응특성에의 영향에 대해 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 화염 분무 열분해법을 이용한 SnO₂ 나노입자의 합성 및 나노 입자 특성 평가

SnO₂ 나노입자의 합성을 위해, SnCl₄·5H₂O를 증류수에 0.2 M의 몰 농도로 용해시켜 전구체 용액을 준비하였다. 준비된 전구체 용액은 초음파 분무를 통해 액적상태로 변환된 후 아르곤 가스에 의해 수소 및 산소 가스에 의해 생성된 화염 속으로 빠르게 주입되었다. 또한, 전구체 용액의 용매를 추가적으로 변화시켜가며 SnO₂ 나노입자의 합성을 진행하였다. 각각 증류수, 메탄올, 에탄올, 프로판올의 용매에 SnCl₄·5H₂O를 0.1 M의 몰 농도로 용해시킨 후 같은 조건에서의 합성과정을 반복하였다. 합성된 SnO₂ 나노입자의 상은 X-선 회절 분석기 (XRD, M18XHF-SRA, MAC Science Co.)를 사용하여 확인하였으며, 미세구조는 전계방출 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-7410F, JEOL)을 사용하여 분석하였다. 또한, 정확한 입자 크기의 비교를 위해 투과전자현미경 (TEM, CM20, Philips) 분석을 수행하였다.

2.2 가스 센서의 제작 및 가스 감응 특성 측정

가스 감응 특성 측정을 위해, 백금 (Pt) 전극이

comb-like 형태로 올려진 Al₂O₃ 혹은 Si/SiO₂ 기판위에 화염 분무 열분해 공정을 통해 SnO₂ 나노입자를 직접 증착하였다. 증착 시, 기판의 온도는 170°C로 고정되었고, 증착 후 기판과의 접착성을 향상시키기 위해 600°C의 온도에서 1시간 동안 후 열처리를 진행하였다. 또한, 화염 분무 열분해법을 이용해 합성한 SnO₂ 나노입자와의 비교를 위해 Aldrich사의 상용화 SnO₂ 나노분말의 센서 시편을 drop-coating 방법을 통해 제작하였다.

위 과정을 통해 제작된 센서 시편들은 금(Au) 와이어를 백금 (Pt) 전극과 연결시켜 센서 저항의 측정을 위한 회로를 완성하였으며, 완성된 센서 시편을 전기로 내부에 배치된 퀴츠 튜브 안에 장입하였다. 가스 감응 특성은 각각 1,000 ppm의 수소 (H₂)가스 및 일산화탄소 (CO) 가스와 100 ppm 황화수소 (H₂S), 200 ppm 암모니아 (NH₃) 가스에 대해 진행되었으며, 순수한 대기gas와 번갈아 가며 주입하면서 센서의 저항을 측정하였다. 화염 분무 열분해를 이용하여 합성한 SnO₂ 나노입자와 상용화 나노분말은 다양한 가스에 대해 400°C의 작동온도에서 측정을 진행하였으며, 다양한 용매를 사용하여 합성한 SnO₂ 나노입자의 수소감응 특성을 200°C~600°C의 작동온도 범위에서 추가적으로 측정하였다. 가스감응특성은 감응도 및 반응속도를 평가하였으며, 감응도와 반응속도는 각각 순수 대기gas에서의 저항 대비 목표 감지gas에서의 저항의 비율과 90%의 저항변화에 소요되는 시간의 값으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화염 분무 열분해법으로 합성한 SnO₂ 나노입자의 가스 감응 특성

그림 1은 증류수를 용매로 사용한 전구체 용액을 이용하여 화염 분무 열분해법에 의해 형성된 SnO₂ 나노입자의 X-선 패턴이다. 모든 회절 피크들이 SnO₂ cassiterite상과 완전히 일치함을 확인하였고, 그 이외의 다른 상의 피크는 관찰되지 않았다. 이를 통해 화염 분무 열분해법을 사용하여 추가적인 열처리 과정 없이 결정화된 SnO₂ 나노입자가 형성됨을 확인할 수 있었다.

합성된 SnO₂ 나노입자는 별도의 증착과정 없이 화염 분무 열분해법을 기판위에 직접 진행하여 합성과

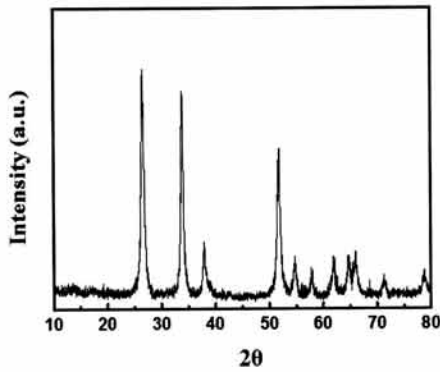


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the SnO₂ nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis using aqueous solution.

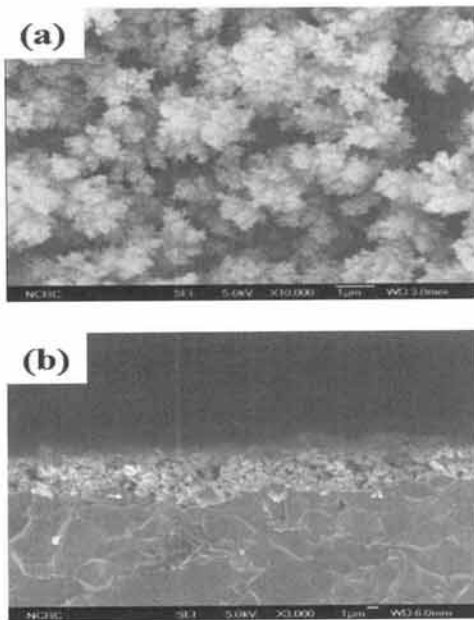


Fig. 2. FE-SEM images of SnO₂ nanoparticles directly deposited on Al₂O₃ substrate; (a) plan view, (b) cross-sectional view.

동시에 증착하였다.

그림 2는 직접적으로 증착된 다공성 SnO₂막의 FE-SEM 이미지를 보여준다. 대략 수십 나노미터 크기의 일차입자의 SnO₂ 나노입자를 확인할 수 있으며, 일차입자가 서로 약간의 응집을 이룬 다공성의 막이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 이처럼 수백 나노미터

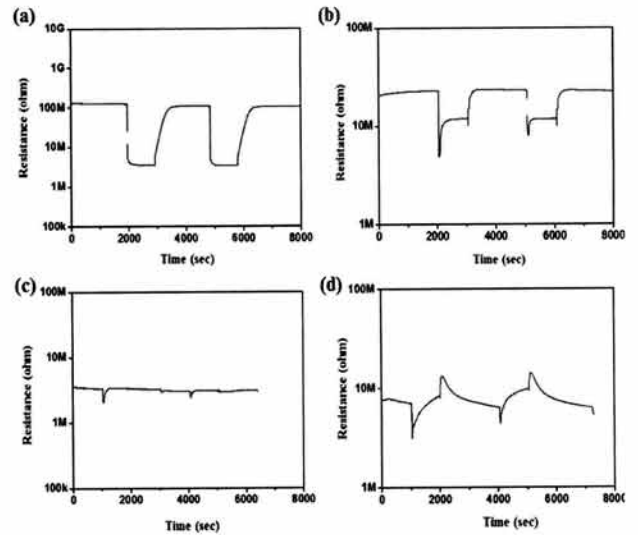


Fig. 3. Response transients of SnO₂ nanoparticles toward various gases; (a) H₂ 1,000 ppm, (b) CO 1,000 ppm, (c) H₂S 100 ppm, (d) NH₃ 200 ppm.

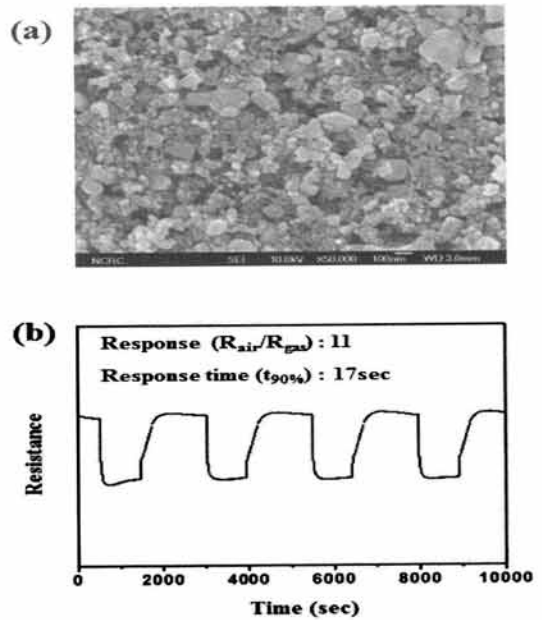


Fig. 4. (a) FE-SEM image of commercial SnO₂ nanopowder, (b) Response transient of commercial SnO₂ toward H₂ 1,000 ppm gas.

에서 마이크론 수준의 입자 크기를 나타내지 않고, 수십 나노미터 이하 크기의 입자들이 관찰되는 것을 통해 SnO₂ 나노입자의 형성이 용매의 완전한 휘발

뒤에 진행됨을 알 수 있다.

그림 3은 화염 분무 열분해법을 통해 직접 형성된 SnO₂ 다공성 막의 다양한 가스에 대한 가스감응 거동을 보여준다. 각각 수소 (H₂), 일산화탄소 (CO), 황화수소 (H₂S), 암모니아 (NH₃) 가스에 대하여 400°C의 작동온도에서 측정이 진행되었다. 그 결과, 모든 가스에 대해서 측정 대상 가스를 주입과 동시에 센서의 저항이 급격하게 감소하였으나 그 이후 수소 가스와 일산화탄소 가스에서만 저항이 큰 변화 없이 안정화 되었고, 특히 수소 가스의 경우 가장 안정적인 반응을 보여주었다. 반면에 황화수소 및 암모니아 가스의 경우 센서의 저항의 급격한 감소이후 저항이 안정되지 않고 다시 증가하여 원래의 저항 혹은 그 이상의 저항까지의 변화를 보여 정상적인 감응 거동이 나타나지 않음이 관찰되었다.

안정적인 감응 거동을 보이는 수소가스에 대한 감응특성과의 비교를 위해, 상용화 SnO₂ 나노분말의 수소 가스에 대한 감응특성을 측정하였다.

그림 4는 Aldrich사의 상용화 SnO₂ 나노분말의 morphology 및 400°C의 작동온도에서의 수소 가스에 대한 감응 거동을 보여준다. 상용화 SnO₂ 나노분말은 화염 분무 열분해법을 통해 합성된 나노입자에 비해 입자 크기의 분포가 훨씬 불균일한 동시에 다공성의 정도가 매우 떨어짐이 관찰되었다. 수소에 대한 감응 거동은 상용화 SnO₂ 나노분말 또한 안정적인 거동을 보이는 것으로 나타났으나, 감응도 및 반응속도를 포함하는 감응 특성 면에서 화염 분무 열분해법을 통해 합성된 나노입자에 비해 월등히 떨어짐을 알 수 있었다. 특히, 화염 분무 열분해법을 통해 합성한 나노입자는 수소가스에 대해 반응속도가 약 1초 내외로 상용화 SnO₂ 나노분말의 반응속도인 17초에 비해 월등히 빠른 것으로 관찰되었다. 이는 화염 분무 열분해법을 통해 직접 형성한 SnO₂막이 다공성 구조를 유지하여 가스 확산에 용이하기 때문에 빠른 반응속도를 나타내는 것으로 생각된다.

3.2 전구체 용액의 용매 변화에 따른 SnO₂ 나노입자의 특성 및 가스 감응 특성 변화

화염 분무 열분해법을 통해 합성된 SnO₂ 나노입자의 입자 크기 변화와 이에 따른 수소감응 특성의 변화를 관찰하기 위해, 증류수 이외에 다양한 알코올 계열의 용매를 사용하여 공정을 진행하였다.

그림 5는 용매의 변화에 따른 SnO₂ 나노입자의

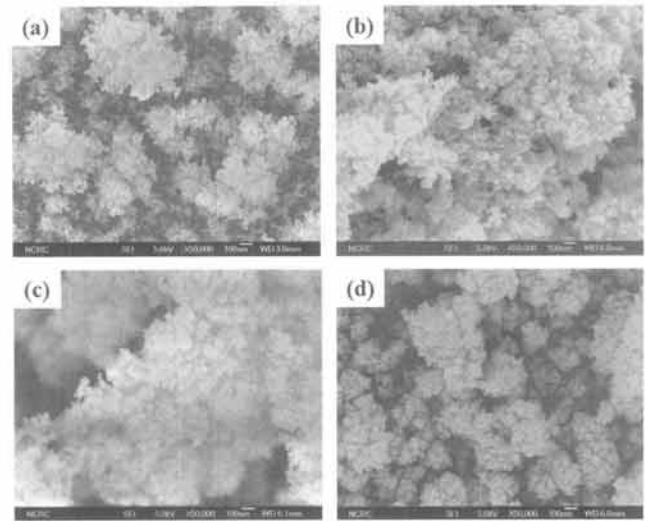


Fig. 5. FE-SEM images of SnO₂ nanoparticles synthesized using various solvents; (a) deionized water, (b) methanol, (c) ethanol, (d) propanol.

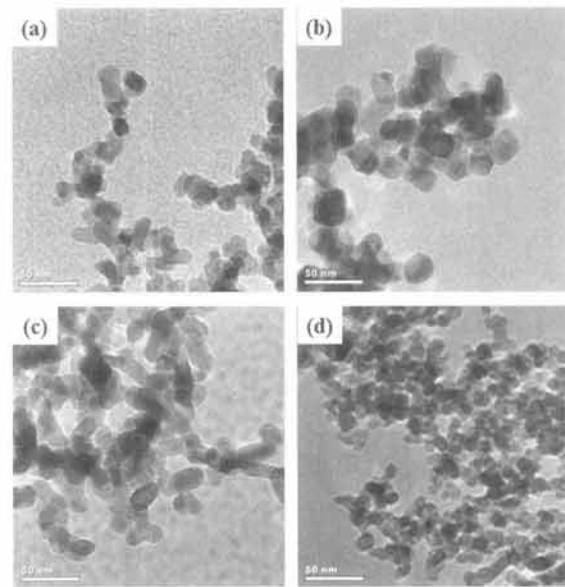


Fig. 6. TEM images of SnO₂ nanoparticles synthesized using various solvents; (a) deionized water, (b) methanol, (c) ethanol, (d) propanol.

FE-SEM 이미지를 보여준다. 알코올 용매를 사용한 경우, 수용액의 전구체 용액을 사용한 경우와 유사하게 수십 나노미터의 크기를 갖는 다공성 SnO₂ 나노입자의 형상이 모든 조건에서 관찰되었다. 좀 더 자세한 입자크기의 비교를 위해 TEM 분석을 수행하였

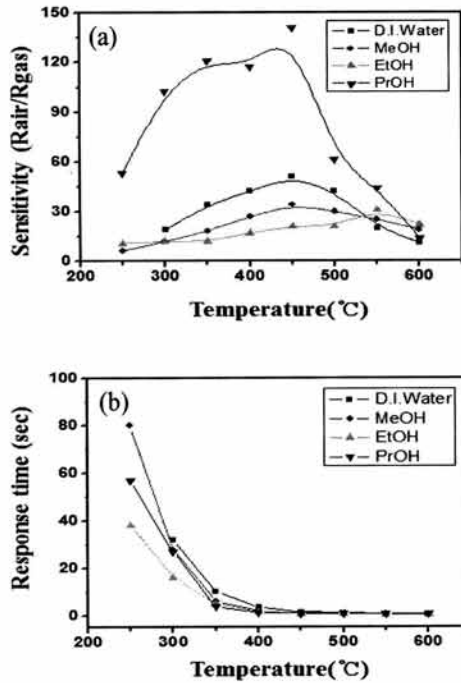


Fig. 7. Sensing properties of SnO₂ nanoparticles synthesized in various solvents toward 1,000 ppm H₂ gas as a function of operating temperature.

으며, 그림 6에서 각각의 용매를 사용하여 합성한 SnO₂ 나노입자의 TEM 이미지를 동일한 배율로 나타내었다. 그 결과, 입자 크기는 용매에 따라 조금씩 다르게 관찰되었으며, 용매가 메탄올, 에탄올, 프로판올 순으로 변화함에 따라 더 작은 입자 크기의 SnO₂ 나노입자가 관찰되었다. 일반적으로, 화염 분무 열분해법에서 알코올 계열의 용매는 연소열로 인해 화염의 온도를 약간 높이는 작용을 한다고 알려져 있다.

따라서, 더 긴 탄소 체인을 갖는 알코올 용매를 사용할 경우 높은 연소열로 인해 화염의 온도가 더 증가하고 이는 반응 과정 중 입자의 더 많은 충돌에 의해 더 큰 입자를 유도할 것으로 예측할 수 있다. 하지만 본 연구에서는 이와는 반대로 알코올 용매의 탄소 체인이 길어짐에 따라 입자의 크기가 감소하는 것으로 관찰되었고, 이는 본 연구에서 입자의 크기가 화염의 온도에 의한 영향보다는 용매의 휘발 후 발생하는 입자 충돌의 시간에 의해 더 영향을 받는 것으로 추측된다. 따라서 상대적으로 낮은 증기압을 갖는 프로판올을 용매로 사용할 경우 용매의 휘발 후 입자

충돌을 겪은 시간이 짧아짐에 따라 최종적으로 작은 크기의 입자가 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 용매 변화에 따른 입자크기가 가스감응특성에 주는 영향을 살펴보기 위해 다양한 작동온도에서의 수소감응특성을 관찰하였다.

그림 7은 1,000 ppm 농도의 수소가스에 대한 온도별 감응도 및 반응속도를 나타내고 있다. SnO₂ 나노입자의 입자 크기가 큰 메탄올, 에탄올 조건에 비해 작은 입자크기를 보이는 증류수, 프로판올 조건에서 수소가스에 대해 더 높은 감응도를 나타내는 것을 볼 수 있다. 특히, 10 nm 이내의 가장 작은 입자크기를 보이는 프로판올 조건의 경우 다른 용매를 사용한 경우에 비해 월등히 높은 감응도를 나타내었다. 한편, 화염 분무 열분해법을 사용하여 합성한 SnO₂ 나노입자는 400°C 이상의 작동온도에서 모두 1초 내외의 빠른 반응속도를 나타내었다. 이는 입자크기에 관계없이 다공성 구조를 유지하는 SnO₂막의 형성으로 인해 기공을 통한 가스 확산의 용이성 때문인 것으로 예상된다.

4. 결론

화염 분무 열분해법을 이용하여 결정화된 수십 나노미터 크기의 SnO₂ 나노입자를 합성하였고, 공정상에서의 직접적인 증착을 통해 다공성 구조의 막을 성공적으로 유지하였다. 제작된 SnO₂ 다공성 막은 H₂ 가스 및 CO 가스를 성공적으로 검출하였으며, 일반 상용화 SnO₂ 나노분말에 비해 월등히 높은 H₂ 가스 감응 특성을 나타내었다.

또한, 화염 분무 열분해법의 공정 조건 중 전구체 용액의 용매를 증류수 이외에 알코올 계열을 사용하여 입자 특성 및 수소 가스에 대한 가스 감응특성에 영향을 살펴보았다. 이를 통해 SnO₂ 나노입자의 크기를 조절하였으며, 프로판올 용매를 사용하는 경우 가장 작은 SnO₂ 입자 크기와 이에 따라 가장 우수한 수소 가스 감응 특성이 관찰되었다.

감사의 글

This work was supported by a grant from the fundamental R&D program for Core Technology of Materials funded by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea.

REFERENCES

- [1] K. Oto, A. Shinobe, M. Manabe, and H. Kakuuchi, *Sensor. Actuat.*, B77, 525 (2001).
- [2] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, *Sensor. Actuat.*, B105, 437 (2005).
- [3] J. H. Jeun, H. S. Ryu, and S. H. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, 156, J263 (2009).
- [4] N. Yamazoe, *Sensor. Actuat.*, B5, 7 (1991).
- [5] D. H. Kim, W. S. Kim, S. B. Lee, and S. H. Hong, *Sensor. Actuat.*, B147, 653 (2010).
- [6] W. S. Kim, B. S. Lee, D. H. Kim, H. C. Kim, W. R. Yu, and S. H. Hong, *Nanotechnology*, 20, 465603 (2009).
- [7] B. Wang, L. F. Zhu, Y. H. Yang, N. S. Xu, and G. W. Yang, *J. Phys. Chem.*, C112, 6643 (2008).
- [8] S. Shukla, S. Patil, S. C. Kuiry, Z. Rahman, T. Du, L. Ludwig, C. Parish, and S. Seal, *Sensor. Actuat.*, B96, 343 (2003).
- [9] M. H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J. S. Huh, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, *Sensor. Actuat.*, B137, 513 (2009).
- [10] Z. Jin, H. J. Zhou, Z. L. Jin, R. F. Savinell, and C. C. Liu, *Sensor. Actuat.*, B52, 188 (1998).
- [11] M. H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J. S. Huh, K. S. Shimanoe, and N. Yamazoe, *Sensor. Actuat.*, B137, 513 (2009).
- [12] H. D. Jang, C. M. Seong, Y. J. Suh, H. C. Kim, and C. K. Lee, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 1027 (2004).
- [13] A. Purwanto, W. N. Wang, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 4489 (2007).
- [14] J. S. Cho, D. S. Jung, J. M. Han, and Y. C. Kang, *Mater. Sci. Eng.*, C29, 1288 (2009).
- [15] L. Madler and S. E. Pratsinis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 1713 (2002).