

하이드라진 방법에 의한 ZnO 미분말의 합성 및 에탄올 감응성

김선중 · 이종훈[†]

고려대학교 신소재공학과

Preparation of ZnO Powders by Hydrazine Method and Its Sensitivity to C₂H₅OH

Sun-Jung Kim and Jong-Heun Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, Korea

(2008년 10월 14일 접수 : 2008년 11월 4일 최종수정 : 2008년 11월 10일 채택)

Abstract ZnO nanopowders were synthesized by the sol-gel method using hydrazine reduction, and their gas responses to 6 gases (200 ppm of C₂H₅OH, CH₃COCH₃, H₂, C₃H₈, 100 ppm of CO, and 5 ppm of NO₂) were measured at 300 ~ 400 °C. The prepared ZnO nanopowders showed high gas responses to C₂H₅OH and CH₃COCH₃ at 400 °C. The sensing materials prepared at the compositions of [ZnCl₂]:[N₂H₄]:[NaOH] = 1:1:1 and 1:2:2 showed particularly high gas responses ($S = R_a/R_g$, R_a : resistance in air, R_g : resistance in gas) to 200 ppm of C₂H₅OH ($S = 102.8 \sim 160.7$) and 200 ppm of CH₃COCH₃ ($S = 72.6 \sim 166.2$), while they showed low gas responses to H₂, C₃H₈, CO, and NO₂. The reason for high sensitivity to these 2 gases was discussed in relation to the reaction mechanism, oxidation state, surface area, and particle morphology of the sensing materials.

key words ZnO, gas sensor, hydrazine reduction, high sensitivity.

1. 서 론

Zinc Oxide는 대표적인 산화물 반도체로 광학소자, 압전소자 및 가스 센서소자로 널리 이용되고 있다.¹⁾ 산화물 반도체형 가스센서는 감응 입자와 피검 가스의 물리·화학적 흡착을 이용한 소자로 가스감응 반응에 감응 물질의 종류, 산화-환원 특성, 산·염기성, 비표면적, 기공도, 표면상태, 작동온도, 촉매특성 등 다양한 인자가 작용한다.²⁾ 가스 감응성을 향상시키기 위해서 나노입자를 이용한 비표면적의 증대, 나노 입자의 모양 조절 등이 제시되었으며, 현재까지 CVD³⁾, 습식법⁴⁾, 졸-겔⁵⁾, 열산화 반응법⁶⁾, 전기영동 증착법⁷⁾, 열증착법⁸⁾ 등 다양한 합성방법이 연구되었다.

하이드라진에 의한 용액환원법은 액상에서 균일한 산화물 입자를 얻는 합성 방법으로 높은 수율, 입자의 크기 및 분산도의 조절 용이성등이 장점으로 지금까지 Cu₂O⁹⁾, TiO₂¹⁰⁾, Ni¹¹⁾ 와 같은 입자 합성에 적용된 바 있다.

본 연구에서는 하이드라진을 이용한 졸-겔 법에 의해 나노-크기의 Zinc Oxide 미분말을 제조하고, 이들의 결정상과 미세구조를 조사하였다. 하이드라진과 NaOH 가

입자 크기와 기공도 및 비표면적에 미치는 영향을 조사하고, 300~400 °C에서 C₂H₅OH, CH₃COCH₃, H₂, C₃H₈, CO, NO₂ 의 6가지 가스에 대해 가스 감응성을 측정하였다. 합성된 ZnO 미분말은 다른 가스에 비해 C₂H₅OH 과 CH₃COCH₃ 에 대하여 매우 높은 감도를 보였는데 본고에서는 N₂ 흡탈착 분석을 통한 BET 비표면적 및 기공도 고찰, 잔류 이온의 영향 등을 통해 그 원인을 고찰했다.

2. 실험 방법

2.1. ZnO 미분말의 합성

ZnCl₂ (Kanto Chemical, 98%, Japan) 6.815 g을 54 °C 항온조에서 증류수 50mL에 녹여 수용액을 만든 뒤 N₂H₄-H₂O (80%, Samchun Chemical, Korea) 를 5.006 g 첨가하여 흰색 슬러리-용액을 만들었다. ZnCl₂ 수용액 과 N₂H₄-H₂O의 착염형성 반응으로 용액의 온도가 62 °C 까지 상승하였는데, 용액의 온도가 60 °C로 냉각되었을 때 NaOH (50%, Samchun Chemical, Korea) 9.199 g을 첨가하여 흰색 침전을 얻었다. 모든 실험은 magnetic stirrer 에서 진행되었다. 위 실험은 [ZnCl₂]:[N₂H₄]:[NaOH] = 1:2:2 인 경우이며 N₂H₄ 와 NaOH의 농도변화가 합성된 미분말의 모양 및 가스 감도에 미치는 영향에 대해 알

[†]Corresponding author

E-Mail : jongheun@korea.ac.kr (J. H. Lee)

아보기 위해서 $[ZnCl_2]:[N_2H_4]:[NaOH]$ 비를 1:1:1, 1:2:2, 1:4:4, 1:6:6 으로 변화시켰다. 침전물을 증류수와 에탄올로 5번 세척한 뒤 60 °C 건조기에서 24 h 건조하여 전구체를 얻고 이를 600 °C로에서 열처리하여 감응물질을 제조하였다. (Table. 1, Z1; $[ZnCl_2]:[N_2H_4]:[NaOH]=1:1:1$, Z2; $[ZnCl_2]:[N_2H_4]:[NaOH]=1:2:2$, Z4; $[ZnCl_2]:[N_2H_4]:[NaOH]=1:4:4$, Z6; $[ZnCl_2]:[N_2H_4]:[NaOH]=1:6:6$) 합성된 ZnO 미분말은 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Horiba EX-200) 과 X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX-2500V/PC, Cu K α line = 1.5418Å) 으로 미세구조와 결정구조를 각각 분석하였다. 또한 N2 흡탈착 비표면적 분석 장비 (Micromeritics, Tristar-3000)를 통해 BET 비표면적과 기공도를 분석하였다.

2.2 가스 감응성 측정

감응물질의 전구체를 증류수를 이용하여 슬러리로 만들고 Au 전극이 형성된 (전극간격: 0.3 mm) 알루미늄 기판 ($1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$) 위에 후막형태로 코팅하였다. 이후 24 h 건조하고 600°C에서 2 h 열처리하여 센서 감응막을 제조하였다. 센서소자를 온도조절계가 장착된 quartz

Table 1. Sample specification (after calcination)

Specification	$[ZnCl_2]$	$[N_2H_4]$	$[NaOH]$
Z1	1	1	1
Z2	1	2	2
Z4	1	4	4
Z6	1	6	6

로내에 설치하고 MFC로 500 ml/min 의 유속이 흐르도록 고정한 뒤 300~400 °C에서 C₂H₅OH 200 ppm, CH₃COCH₃ 200 ppm, H₂ 200 ppm, C₃H₈ 200 ppm, CO 100 ppm, NO₂ 5 ppm (모두 air balance, 건조가스) 총 6 가지 가스에 대한 가스감응성을 측정하였다. 저항 측정장비는 컴퓨터에 연결된 멀티미터 (Keithley k2000) 로 측정했다.

고순도 공기중의 저항을 R_a, 반응가스중의 저항을 R_g 라고 할 때, 감도는 환원성 가스인 C₂H₅OH, CH₃COCH₃, H₂, C₃H₈, CO 5가지에 대해서는 R_g/R_a, 산화성 가스인 NO₂ 에 대해서는 각각 R_g/R_a 로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Z1-Z6 전구체의 FE-SEM 이미지이다. 합성된 Z1의 전구체(Fig. 1(a))는 폭 200 nm ~ 수µm, 두께 100 nm의 판상이 응집된 형태를 보인 반면 Z2 전구체(Fig. 1(b))는 길이 150 nm, 두께 30 ~ 50 nm의 whisker 형태의 입자와 100 nm 이하 크기의 구형 입자들이 분산되어 있었다. Z4 전구체(Fig. 1(c))는 길이 300 nm, 두께 150 nm 정도의 rod 형태 입자들이 응집된 모양을 보였으며 Z6 전구체(Fig. 1(d))는 50 nm 두께, 500 nm ~ 수 µm의 sheet 모양이 응집된 형태를 보였다.

600°C에서 2 시간 하소한 Z1-Z6 분말은 열처리 후 입자가 모두 구형으로 변형되었으며 열 에너지에 의해 입성장이 일어나 100 ~ 500 nm 의 크기를 보였다.(Fig. 2) Z2에 비해 Z1, Z4은 입자가 많이 응집되었으며 Z6은 입자 크기도 크고 응집도 심한 것으로 나타났다.

X-ray diffraction 패턴 분석 결과 Z1~Z6는 Fig. 3와

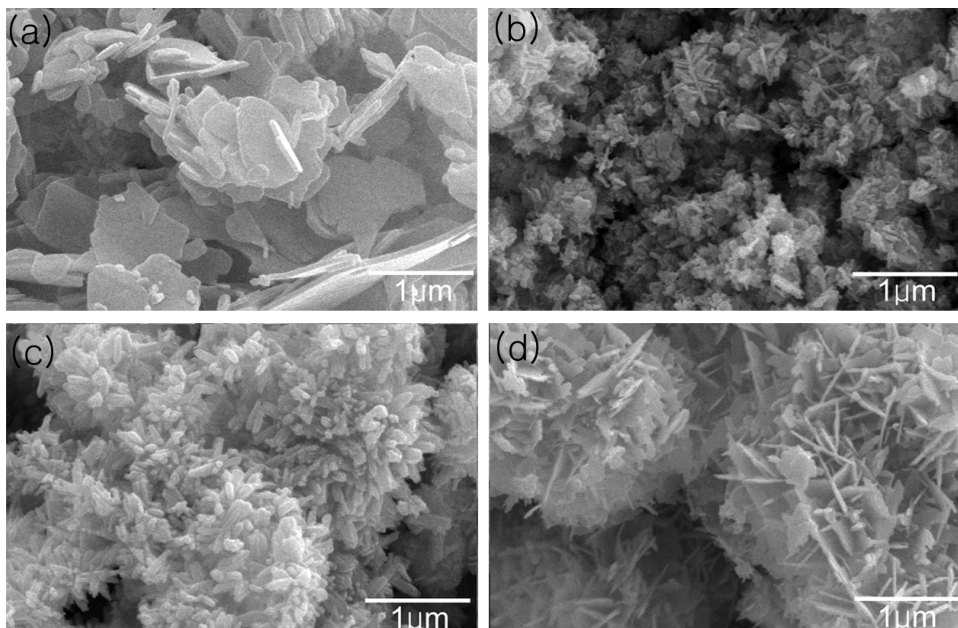


Fig. 1. FE-SEM images of as-prepared precursors of (a)Z1, (b)Z2, (c)Z4, and (d)Z6

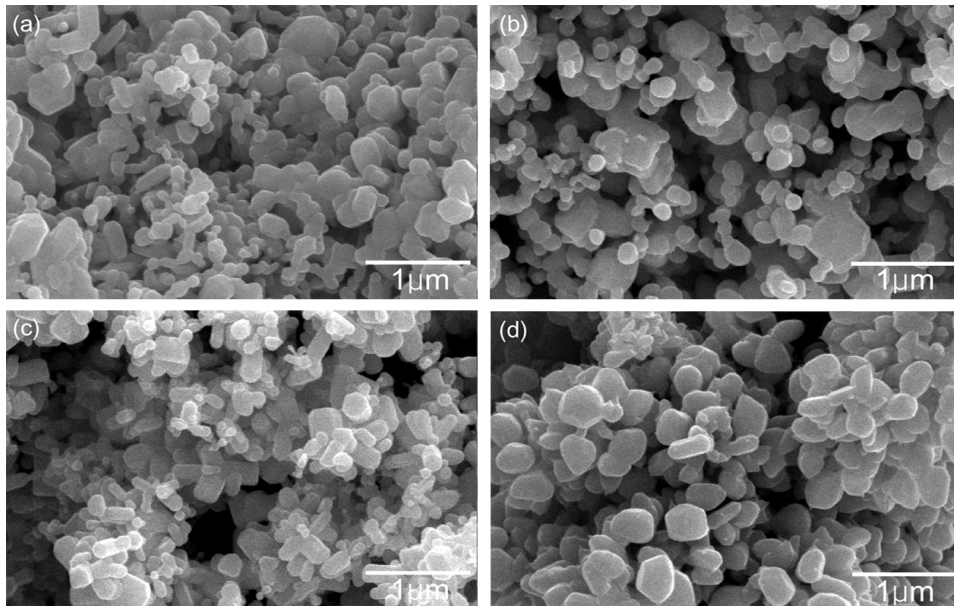


Fig. 2. FE-SEM images of ZnO sensing materials heat-treated at 600°C for 2h.; (a)Z1, (b)Z2, (c)Z4, and (d)Z6

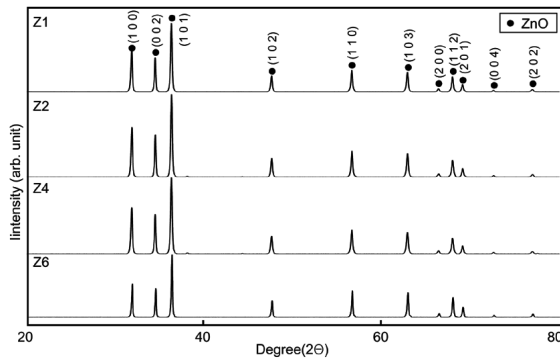


Fig. 3. XRD patterns of ZnO powders heat-treated at 600°C for 2h.

같은 peak 을 보였으며 이는 hexagonal 구조의 ZnO (JCPDS Card # 05-0664) 임을 확인할 수 있었다. 나노 크기의 미립자(1차입자, primary particle)는 van der waals 힘에 의해 응집되어 2차 입자(secondary particle)를 형성하며, 이러한 2차 입자는 가스확산에 관여하는 기공도에 큰 영향을 끼친다. 반면 1차 입자는 가스와 직접 반응하는 물질로 비표면적에 영향을 끼치는 입자의 크기가 매우 중요한 인자이다.²⁾ Scherrer eq.을 이용하여 응집되기 전의 결정립 크기(crystallite size)인 평균 1차 입자 크기(average primary particle size)를 계산하였다. 계산된 Z1-Z6 분말의 평균 1차 입자 크기는 각각 62.6, 50.2, 44.5, 63.1 nm 였다.

N₂ 흡탈착 장비로 4가지 감응물질의 surface area (m²/g)를 측정된 결과를 table. 2 과 같이 나타내었다. 비표면적은 Z2가 18.44 m²/g 으로 가장 컸으며, 이는 Z1, Z4, Z6 가 7.92 - 9.62 m²/g 의 값을 가지는 것에 비해 2배

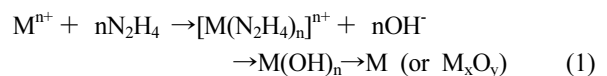
Table 2. BET specific surface area of samples.

	BET (m ² /g)
Z1	8.93
Z2	18.44
Z4	7.92
Z6	9.62

정도의 차이를 보여준다. Scherrer eq. 에서 계산된 1차 입자 크기는 Z6 > Z1 > Z2 > Z4 인 것에 비해 비표면적은 Z2 >> Z6 > Z1 > Z4 인 이유는 1차 입자간 응집에 의해 비표면적의 차이가 생긴 것으로 풀이된다.

농도 변화에 따라 ZnO 입자의 비표면적이 바뀌는 원인은 다음과 같이 추측된다. Muramatsu 와 Sugimoto 등에 의하면^{9,10)}, 하이드라진에 의한 용액환원법은 gel matrix 에서 sol 을 생성하는 방법이므로 입도가 균일한 입자를 얻을 수 있으며, 전구체들의 고상 네트워크들이 (precursory solid network) 반응 전단계의 금속 이온뿐만 아니라 반응 생성물인 금속 및 산화물 간의 응집을 막아 잘 분산된 반응 생성물을 얻을 수 있다고 보고된 바 있다.

일반적으로 하이드라진이 금속이온과 반응하여 금속 또는 금속 산화물이 되는 과정은 다음과 같은 것으로 받아들여지고 있다.^{11, 14-17)} (Eq.1)



하이드라진은 Zinc chloride 와 결합하여 bis-hydrazino zinc chloride ([Zn(N₂H₄)₂]Cl₂) 란 결정질의 구조(matrix)

를 가지는 착물을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} 그 후 순차적으로 NaOH에 의해 M(OH)_n 을 거쳐 금속이나 산화물이 합성되며 이 과정에서 소요되는 [ZnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH] 의 몰 비는 각각 1:2:2 이다. 하이브리드라진은 일반적으로 비대칭 형태의 비틀린 (staggered) 구조를 가지는데(Fig. 4) 이는 위의 matrix를 무너뜨리는 역할을 하는 것으로 추측된다. 따라서 Z4, Z6 미분말이 Z2 미분말보다 응집이 심해진 것으로 판단되며 Z1의 경우 충분한 matrix를 형성하지 못해 응집이 심해진 것으로 이해할 수 있다.

Fig. 5(a)-(d)는 300°C에서 Z1-Z6 시편의 C₂H₅OH 200 ppm, CH₃COCH₃ 200 ppm, H₂ 200 ppm, C₃H₈ 200 ppm, CO 100 ppm, NO₂ 5 ppm 6가지 가스에 대한 감도(CH₃COCH₃, H₂, C₃H₈, CO 에 대해서는 R_g/R_a, NO₂ 에 대해서는 R_g/R_a)를 나타낸 도표이다. 300°C에서는 Z1~Z4 감응물질 모두가 H₂, C₃H₈, CO, NO₂ 의 4가지 가스에 대해서 1~1.4 의 감도를 보인 반면, C₂H₅OH 과 CH₃COCH₃ 에 대해서는 3.4~5.0 의 감도를 보였다. Fig. 6은 400°C에서 위 6가지 가스에 대한 Z1~Z6의 감도를 나타낸 그림이다. 400°C에서는 300°C보다 전체적으로 높아진 감도를 보였는데 특히 Z1 과 Z2 감응물질은 C₂H₅OH 과 CH₃COCH₃ 에 대해서 72.6~166.2 의 높은 감도를 보였다. 400°C에서 Z1과 Z2의 C₂H₅OH 200 ppm, CH₃COCH₃ 200 ppm에 대한 gas response transient (Fig. 7(a) - (d)) 에서 볼 수 있듯이, 각 가스에 대한 90% 반응 속도는 Z2가 6초로 Z1의 13, 20초에 비해 2배 이상 빨랐다.

Z4, Z6은 반응시 OH가 많이 첨가되었기 때문에 Z1, Z2보다 낮은 산화상태 를 가진다. (Eq. 1) 따라서 Z4, Z6 시편은 화학양론적으로 Z1, Z2보다 산소가 결핍된 상태이며 이는 Z4, Z6 시편의 공기중 저항이 Z1, Z2 시편의 공기중 저항보다 매우 작은 것으로부터 확인할 수 있다. (Fig. 8) 환원성 가스가 감응물질 표면의 흡착산소와 반응하는 반도체형 산화물 가스센서의 감응기구에 비추어 볼 때, 산소공공이 적고 따라서 carrier 의 농도가 낮은 Z4, Z6 시편이 Z1, Z2 시편보다 위의 6가지 가스에 대해서 낮은 감도를 보이는 것으로 판단된다.

또한, 다른 가스에 비해 C₂H₅OH과 CH₃COCH₃에 대해 높은 감도를 보이는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. C₂H₅OH은 고온에서 촉매화학적으로 산화-탈수소 반응에 의한 아세트-알데히드화(oxidative dehydrogenation to acetaldehyde, Eq. 2 및 탈수에 의한 에틸렌화(dehydration to ethylene, Eq. 3의 두가지 반응과정을 거치는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾

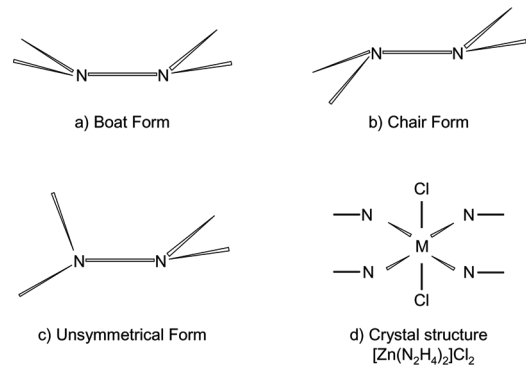
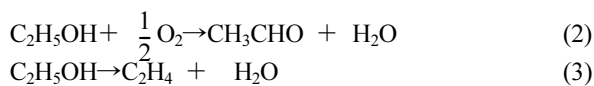


Fig. 4. The possible 3 conformations of hydrazine (a)-(c) and its chelate structure with Zn; (a) Boat form, (b) Chair Form, (c) Unsymmetrical Form, and (d) Crystal structure of bis-hydrazino zinc chloride ([Zn(N₂H₄)₂]Cl₂).¹²⁾

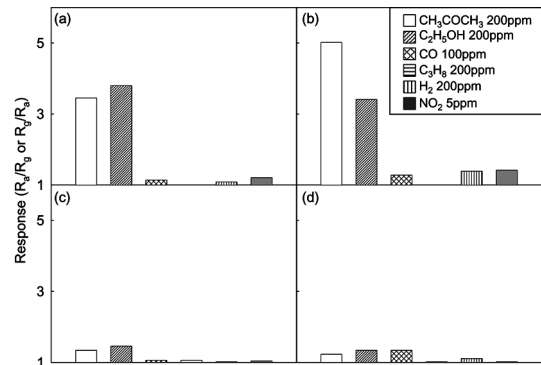


Fig. 5. Responses to various gases at 300°C; (a)Z1, (b)Z2, (c)Z4, and (d)Z6

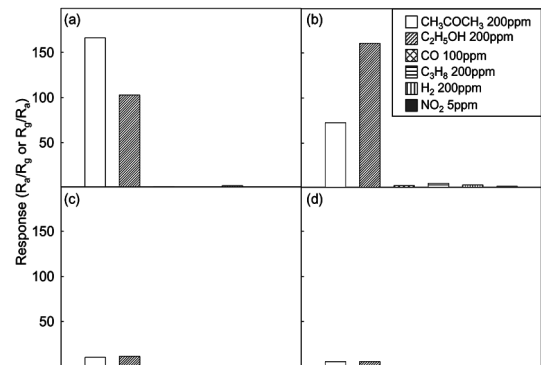


Fig. 6. Responses to various gases at 400°C; (a)Z1, (b)Z2, (c)Z4, and (d)Z6.

식 (2)의 반응은 염기성 산화물에서, 식 (3)의 반응은 산성 산화물에서 우세하게 일어나는 것으로 보고되고 있으며¹⁹⁻²⁰⁾ 두 반응은 최종적으로 각각 CO₂와 H₂O로 분해된다. ZnO는 Pauling 전기음성도가 1.65로 다른 금속 산화물에 비해 (c.f W 2.36, Fe 1.83, In 1.78) 염기성이 우세한 산화물이며 Eq. 2의 반응이 다른 산화물에 비해 우세하게 일어난다.

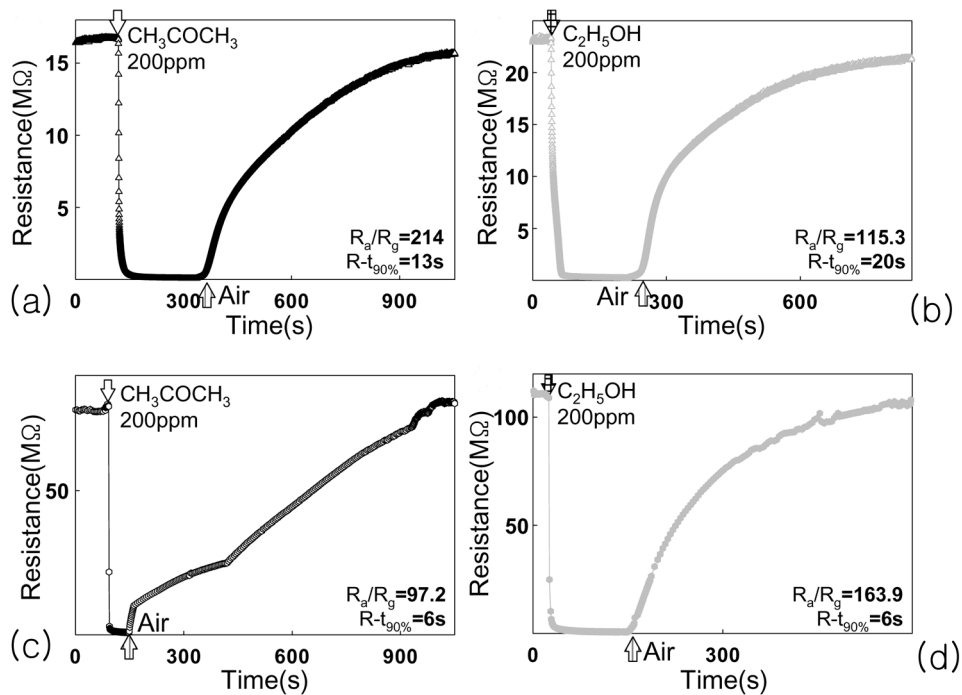


Fig. 7. Response transient of Z1 sensor to CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (a), (b) at 400°C , and Z2 sensor to CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (c), (d) at 400°C .

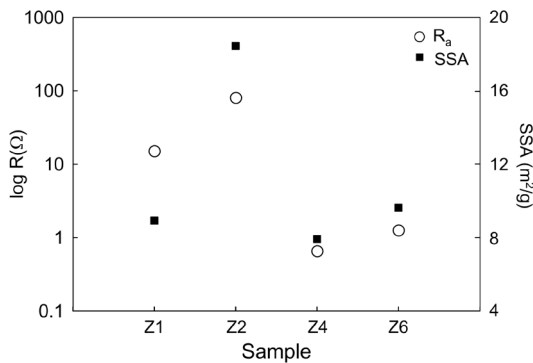
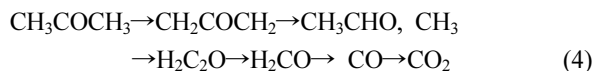


Fig. 8. Resistances in air and BET specific surface area of samples.

또한 Tsuboi²¹⁾에 따르면 CH_3COCH_3 는 다음과 같은 산화과정을 거친다.



고온에서는 흡착산소에 의한 산화물 표면의 전자 공핍층이 더 넓어지므로 더 많은 가스가 반응에 관여할 확률이 높아진다. 이러한 관점에서 다른 가스에 비해 많은 중간 부산물 가스를 발생시키는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 과 CH_3COCH_3 에 대해 더 높은 감도를 보이는 것으로 이해할 수 있다.

둘째로 비표면적에 따른 반응 사이트 수의 증감을 들 수 있다. 가스감응은 산화물입자 표면에서 발생하는 전

기화학적 반응에 의한 것이기 때문에 반응 사이트 수가 많을수록 감도가 증가하게 된다. 입자 크기에 가스 감도가 의존한다는 연구결과는²²⁻²⁴⁾ 많이 보고되어 왔지만, 본 연구에서는 입자크기 뿐만 아니라 비표면적도 중요한 인자임을 확인할 수 있었다.

XRD pattern을 통해 Scherrer eq.으로 계산된 평균 1차 입자 크기가 $Z6 > Z1 > Z2 > Z4$ 임에도 불구하고 가스감도는 $Z1, Z2 > Z4, Z6$ 인 것으로 나타났는데 이러한 결과는 가스 감도가 입자크기에만 의존하는 것이 아니라 비표면적에도 크게 영향을 받음을 보여준다. BET 측정결과 각각의 비표면적은 $Z2 > Z6 \approx Z1 \approx Z4$ 로 나타났으며, 평균 1차 입자 크기와 비표면적의 경향이 다른 것은 입자간 응집에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

하이드라진을 이용한 졸-겔 법으로 나노크기의 Zinc Oxide를 합성하였다. 하이드라진의 농도를 조절함으로써 입자 분산도와 기공도를 조절할 수 있었으며, 입자크기 뿐만 아니라 비표면적 및 기공도가 가스 감응에 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 합성된 ZnO는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 과 CH_3COCH_3 에 대해 매우 큰 감도를 보였으며 특히 $[\text{ZnCl}_2] : [\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{NaOH}] = 1:1:1, 1:2:2$ 인 감응물질은 400°C 에서 200 ppm H_2 , 200 ppm C_3H_8 , 100 ppm CO , 5 ppm NO_2 의 4 가지 가스에 대해서는

2.2~5.4의 감도를 보인데 비해, 200 ppm C₂H₅OH 과 200 ppm CH₃COCH₃ 에 대해서는 72.6~166.2 로 매우 높은 감도를 보였다. N₂H₄ 및 NaOH의 농도변화에 따른 가스감도 변화는 시편의 산화상태 및 비표면적의 변화에 기인한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천 기술개발 사업 및 교육과학기술부 국가지정 연구실 사업 (No. R0A-2008-000-20032-0)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. A. Wilson, R. P.J. Jourdain, Q. Zhang, R. A. Dorey, C. R. Bowen, M. Willander, Q. U. Wahab, M. Willander, S. M. Al-hilli, O. Nur, E. Quandt, C. Johansson, E. Pagounis, M. Kohl, J. Matovic, B. Samel, W. Wijngaart, E.W.H. Jager, D. Carlsson, Z. Djinic, M. Wegener, C. Moldovan, R. Iosub, E. Abad, M. Wendlandt, C. Rusu and K. Persson, *Mat. Sci. Eng. R*, **56**, 1 (2007).
2. N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **108**, 2 (2005).
3. Y. Liu, J. Dong, P. J. Hesketh and M. Liu, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2316 (2005).
4. C. C. Li, Z. F. Du, L. M. Li, H. C. Yu, Q. Wan and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 032101 (2007).
5. X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao and J.G. Zhao, *Sens. Actuators B*, **102**, 248 (2004).
6. B. L. Zhu, C. S. Xie, A. H. Wang, D. W. Zeng, W. L. Song and X. Z. Zhao, *Mater. Lett.*, **59**, 1004 (2005).
7. C. S. Rout, S. H. Krishna, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 586 (2006).
8. C. Xiangfeng, J. Dongli, A. B. Djuricic, and Y. H. Leung, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 426 (2005).
9. A. Muramatsu and T. Sugimoto, *J. Colloid. Interface Sci.*, **189**, 167 (1997).
10. T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, *J. Colloid. Interface Sci.*, **259**, 43 (2003).
11. J.-Y. Choi, Y.-K. Lee, S.-M. Yoon, H. C. Lee, B.-K. Kim, J. M. Kim, K.-M. Kim and J.-H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(11), 3020 (2005).
12. E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives: Preparation, Properties, Applications*, 2nd ed., Vol. 1, p. 307-519, Wiley-Interscience, N.Y., USA (2001).
13. F. Bottomley, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **24**, 617 (1970).
14. Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L.Q. Li and Y. T. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, **59**, 88 (1999).
15. Y. D. Li, L. Q. Li, H. W. Liao, and H. R. Wang, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2675 (1999).
16. L. Guo, C. Liu, R. Wang, H. Xu, Z. Wu and S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4530 (2004).
17. K.-M. Kim, J.-H. Lee, S.-M. Yoon, H.-C. Lee, Y.-K. Lee, and J.-Y. Choi, *J. Electroceram.*, **17**, 339 (2006).
18. T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **155**, 193 (2000).
19. S. C. Tsang and C. Bulpitt, *Sens. Actuators B*, **52**, 226 (1998).
20. B. B. Rao, *Mater. Chem. Physics*, **64**, 62 (2000).
21. T. Tsuboi, K. Ishii, and S. Tamura, in *Proceedings of the 17th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems*, (Heidelberg, Germany, July 25-30, 1999).
22. M. K. Kennedy, F. E. Kruis, H. Fissan, B. R. Mehta, S. Stappert and G. Dumpich, *J. Appl. Phys.*, **93**(1), 551 (2003).
23. E. R. Leite, I. T. Weber, E. Longo and J. A. Varela, *Adv. Mater.*, **12**(13), 965 (2000).
24. G. Zhang and M. Liu, *Sens. Actuators B*, **69**, 144 (2000).