

# 수열합성법을 이용한 ZnO 나노로드의 제조 및 이산화질소 감응 특성

조평석 · 김기원 · 이종훈

고려대학교 신소재 공학부, 서울 136-701

(논문접수일 : 2006년 5월 29일)

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 수산화나트륨, cyclohexylamine, 에탄올, 물이 혼합된 용액을 수열합성하여 ZnO 나노로드를 합성하고, 합성한 물질의 이산화 질소(NO<sub>2</sub>)와 일산화 탄소(CO)에 대한 감응특성을 조사하였다. 혼합 용액에 첨가되는 물의 양을 변화시켜 ZnO 나노로드의 형상과 응집현상을 조절할 수 있었다. 이는 물과 cyclohexylamine의 반응에 의해 발생하는 OH<sup>-</sup> 이온의 농도변화에 의한 것으로 해석된다. 물의 함량이 낮을 때에는 뭉쳐진 성게모양의 ZnO 나노로드를, 물의 함량이 많을 때에는 잘 분산된 ZnO 나노로드를 각각 합성할 수 있었다. 잘 분산된 ZnO 나노로드는 공기 중에서 50 ppm 의 CO에 노출되었을 때 주목할 만한 반응을 보이지 않는 반면, 1 ppm 의 NO<sub>2</sub>에 노출되었을 때에는 저항이 1.8배 증가하였다. 이러한 선택적 반응을 보이는 ZnO 나노로드는 자동차용 자동환기 시스템의 핵심부품인 매연센서의 감응물질로 사용될 수 있다.

주제어 : ZnO 나노로드, 자동차용 매연 센서, NO<sub>2</sub> 센서, 수열합성법

## 1. 서 론

자동차용 자동환기 시스템은 차량 외부의 대기오염 정도를 파악하여 자동차가 대기오염이 심한 지역을 통과할 경우, 오염된 공기가 차내로 유입되는 것을 자동으로 차단하여 차내 공기를 쾌적하게 유지하는 시스템이다. 대기오염의 주성분인 자동차 매연은 가솔린 기관에서 주로 발생하는 CO와 디젤 기관에서 주로 발생하는 NO<sub>2</sub>가 주 성분이므로, 효과적인 환기 시스템 구축을 위해서는 매우 낮은 농도의 CO (30~100 ppm)와 NO<sub>2</sub> (2~10 ppm)를 검출할 수 있는 센서가 필수적이다 [1].

SnO<sub>2</sub>, ZnO 등과 같은 n-형 산화물 반도체는 200~400℃의 온도로 가열될 경우, 공기 중의 산소가 감응물질 표면에서 음의 전하를 띄면서 흡착하므로 표면 부근에 저항이 큰 전자공핍층을 형성한다. 감응물질이 탄화 수소(C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>), 수소(H<sub>2</sub>), CO 등과 같은 환원성 가스에 노출되면, 환원성 가스는 음으로 대전된 흡착산소에 의해 산화되고, 이 과정에서 발생한 전자는 다시 물질 내부로 주입되어 저항이 감소하게 된다. 반대로 NO<sub>2</sub>와 같은 산화성 가스에 노출되었을 시

에는 산소의 표면 흡착을 더욱 증진시켜 저항이 증가하게 된다[2-4]. 가스 센서는 이러한 저항 변화를 감지하여 공기 중 유해가스의 존재 여부를 판단하게 된다. 상기와 같은 가스 감응 반응은 모두 물질 표면에서 일어나는 반응이므로, 큰 비표면적을 가지는 나노 물질을 제조하여 물질의 감응성을 향상시키려는 연구가 진행되었다[5~7].

일반적으로 대기의 매연에는 환원성 가스인 CO와 산화성 가스인 NO<sub>2</sub>가 공존하고 있으므로, 이 두 가스가 동시에 차량 내부로 들어 왔을 때에는 CO에 의한 저항 감소와 NO<sub>2</sub>에 의한 저항 증가가 서로 상쇄되어 오염 가스를 제대로 검출하지 못하고, 시스템이 오작동 할 수가 있다. 이러한 오작동을 방지하기 위해서는 CO와 NO<sub>2</sub>가 공존하는 상황에서도 CO나 NO<sub>2</sub>만을 선택적으로 검출할 수 있는 선택적 감응 능력이 요구된다.

가스센서의 감도 및 선택성은 감응물질의 입자크기, 모양, 응집도 등에 의해 조절될 수 있다. 본 연구에서는 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaOH, Cyclohexylamine, 증류수를 포함하는 에탄올 용액을 수열합성하여 다양한 형태의 ZnO 나노로드를 제조하고 각각의 CO 및

\* [전자우편] gyyeong@skku.edu

NO<sub>2</sub>의 감응 특성을 측정하였다. ZnO 나노로드의 합성시 증류수의 함량에 따른 ZnO 나노로드의 입자모양과 응집정도를 파악하고, 입자모양과 응집이 CO 및 NO<sub>2</sub> 감응에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

## II. 실험방법

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (14.87g, GR, Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan) 와 수산화 나트륨 (40g, GR, Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan) 을 증류수에 녹여 100 ml의 용액을 제조했다. 이 용액 3 ml와 5 ml의 Cyclohexylamine (GR, Junsei Chemical Co., Tokyo, Japan)을 30 ml의 에탄올에 넣고 혼합했다. 반응조건을 조절하기 위해서 각각의 용액에 증류수를 0, 1, 5, 7, 9 ml 넣고 이를 각각 Z-1-0, Z-1, Z-5, Z-7, Z-9 로 명명한다. 각 용액을 30분간 초음파 처리한 후, 수열 합성 용기에 넣고 밀봉하여 200 °C에서 10시간 동안 수열처리했다. 제조된 ZnO 나노로드를 에탄올로 5회 세척한 다음 90 °C에서 24시간 건조하여 Z-1-0, Z-1, Z-5, Z-7, Z-9 분말을 합성했다.

가스 감도 측정을 위해, Au 전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 각각의 분말을 스크린 프린팅한 다음, 700 °C에서 1시간 동안 열처리하여 센서를 제작했다. 센서를 고온의 로에 장착한 다음 300, 350, 400, 450 °C의 온도에서 NO<sub>2</sub> 1 ppm 과 CO 50 ppm 에 대한 가스 감도를 측정했다. NO<sub>2</sub>에 대한 감도는 R<sub>g</sub>/R<sub>a</sub>, CO에 대한 감도는 R<sub>a</sub>/R<sub>g</sub>로 각각 나타내었다. (R<sub>a</sub>: 공기 중 센서의 저항, R<sub>g</sub>: 가스와 공기가 혼합되어 있을 때 센서의 저항)

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수열합성법으로 제조된 ZnO나노로드의 SEM 사진을 나타낸다. 수열합성 시 1 ml와 5 ml의 증류수가 첨가된 ZnO 나노로드(Z-1, Z-5)는 각각의 나노로드가 성게 모양으로 응집되어 있었다. (Fig. 1(a), (b)) ZnO 나노로드의 지름은 약 100 nm 정도였고, 끝으로 갈수록 점점 가늘어 지는 형태를 보였다. 수열합성 시 증류수가 첨가되지 않은 ZnO 나노로드(Z-0) 역시 같은 형태를 나타내었다. 이와는 대조적으로 수열합성 시 증류수를 7 ml를 첨가할 경우(Z-

7) 잘 분산된 형태의 ZnO 나노로드를 합성할 수 있었다. (Fig. 1(c)) 이 때, ZnO 나노로드의 길이와 지름은 각각 2 μm, 150 nm 정도였다. 9 ml의 증류수를 포함한 용액으로 제조한 ZnO 나노로드(Z-9)의 경우, 부분적으로 약간의 응집현상이 보이긴 하였지만 대체적으로 Z-7과 비슷한 형상과 분산성을 나타내었다.

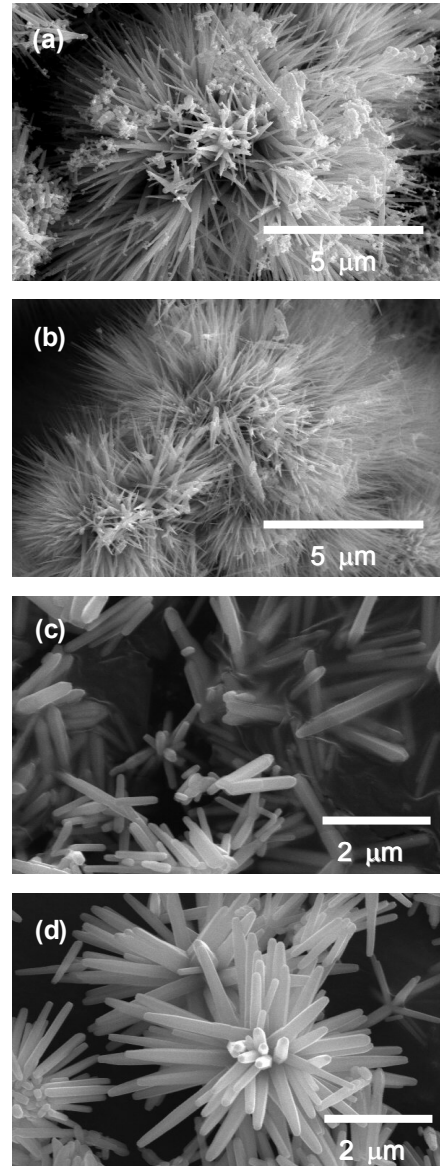


Fig. 1. The SEM image of ZnO nanorods prepared by Hydrothermal reaction at 200 °C for 10h. (a) the addition of 1 ml of distilled water, (Z-1 nanorods), (b) the addition of 5 ml of distilled water, (Z-5 nanorods), (c) the addition of 7 ml of distilled water, (Z-7 nanorods), and (d) the addition of 9 ml of distilled water, (Z-9 nanorods)

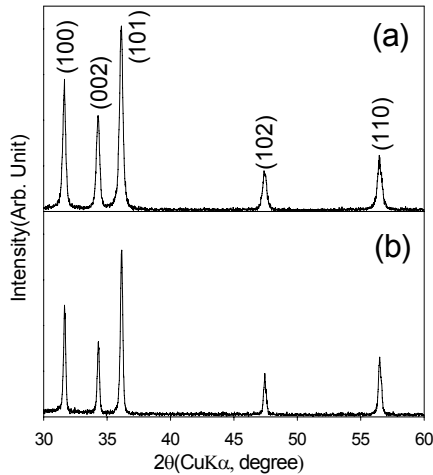
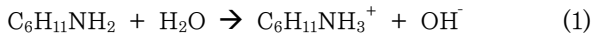


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal reaction at 200°C for 10 h. (a) the addition of 1 ml of distilled water (Z-1 nanorod) and (b) the addition of 7 ml of distilled water (Z-7 nanorod).

Fig. 2는 Z-1과 Z-7의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. Zn이나 Zn(OH)<sub>2</sub> 같은 2차상은 나타나지 않았으며, 육방정계 wurtzite구조의 ZnO상으로 나타났다. Scherrer equation [8]을 이용하여 (100), (002), (101) peak으로부터 입자의 크기를 계산한 결과는 각각 Z-1이 25.0 ± 2.1 nm, Z-7이 37.5 ± 0.4 nm였다. 증류수의 함유량에 따른 입자 크기의 변화는 수열합성 시의 pH 변화에 의한 것으로 설명된다. Cyclohexylamine을 포함한 용액에 증류수를 첨가할 시, 아래 반응에 따라 OH<sup>-</sup>의 농도가 증가하게 된다.



실제로 증류수가 1 ml첨가되었을 때 용액의 pH는 13.4였고, 증류수의 첨가량이 증가함에 따라 pH역시 증가하여 증류수 7 ml를 첨가하였을 시의 pH는 13.7이었다. 수열합성 반응 시, ZnO는 Zn(OH)<sub>2</sub> 또는 [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>에서 나온 Zn<sup>2+</sup> 이온이 OH<sup>-</sup>와 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다[9, 10].

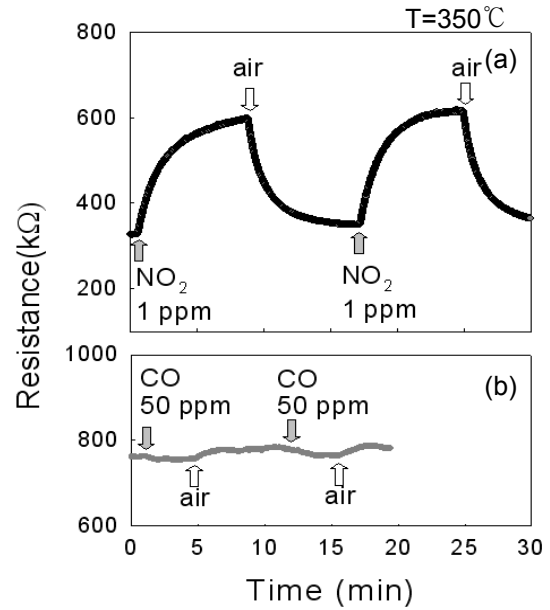
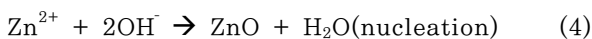
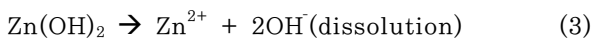
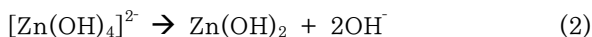


Fig. 3. (a) NO<sub>2</sub> and (b) CO response transient of the sensors fabricated by Z-7 nanorods.

용액의 pH가 증가하면 Zn(OH)<sub>2</sub>가 Zn<sup>2+</sup>로 녹는 (3) 반응이 어려워지고, 이에 따라 ZnO 나노로드의 핵생성이 어려워진다. 결국 물의 첨가에 따라 pH가 증가하게 되고, 이에 따른 ZnO 핵생성이 어려워짐으로 인해 입자의 크기가 증가했다고 설명할 수 있다.

서로 다른 입자 모양을 보이는 Z-1과 Z-7을 이용하여 센서를 제작한 후, NO<sub>2</sub>와 CO에 대한 가스 감응특성을 측정, 비교하였다. Fig. 3은 350°C에서 Z-7의 두 가스(NO<sub>2</sub>, CO)에 대한 가스 감응 곡선을 나타내고 있다. CO 50 ppm에 대한 감도와 안정성이 거의 없는 반면, NO<sub>2</sub> 1 ppm에 대해서는 안정적인 감응성을 보였다. NO<sub>2</sub> 1 ppm에 대한 저항변화는 1.8, 90% 반응시간이 3분으로 나타났다. ZnO 상용분말(Aldrich, Co. Ltd.)을 사용하여 NO<sub>2</sub> 1 ppm에 대한 가스 감응성을 측정하였을 때에는 가스감응에 의한 저항변화가 일정하지 않고, 가스감응 시간이 Z-7에 비해 길게 (6분 이상) 나타났다. 이는 본 연구에서 제조한 ZnO 나노로드가 안정적인 NO<sub>2</sub> 감응물질로 이용될 수 있음을 시사한다.

Fig. 4는 Z-1과 Z-7의 감응 온도에 따른 NO<sub>2</sub>와 CO의 감응성을 나타낸 것이다. 양쪽 센서 모두 CO 50 ppm에는 작은 가스 감도를 나타내는 반면, Z-7의 경우, 300°C와 350°C에서 NO<sub>2</sub> 1 ppm에 대하여 큰 가스 감도를 나타냄을 볼 수 있다. 따라서, Z-7센

서는 NO<sub>2</sub>와 CO가 혼재하는 상황에서 NO<sub>2</sub>의 선택적 감응이 가능할 것으로 판단된다. 300~450°C 온도 범위에서 CO에 대한 감도는 무시할 수 있는 정도였지만, 낮은 온도 범위(300~350°C)에서는 NO<sub>2</sub>에 대하여 비교적 높은 감도를 얻을 수 있었다. 300~350°C에서 NO<sub>2</sub>에 대한 선택적 감응은 재료자체의 성질에 기인한 것으로 생각되며, 스퍼터를 이용하여 만든 ZnO 박막에서도 나타나는 것으로 보고되고 있다[11, 12].

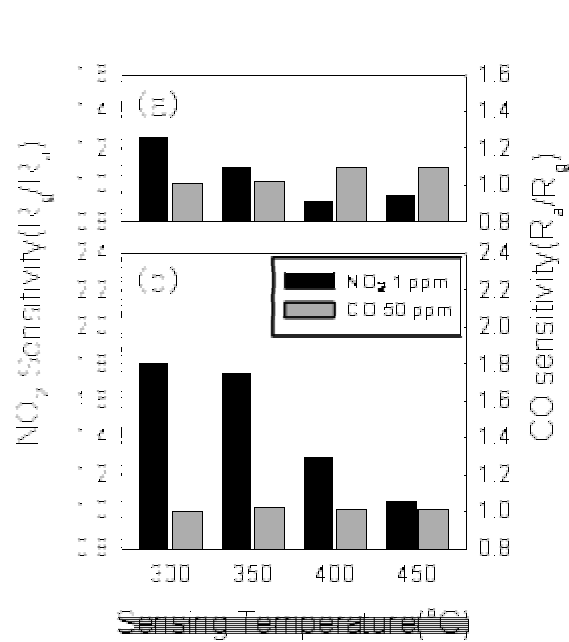


Fig. 4. NO<sub>2</sub> and CO sensing characteristics of the sensors fabricated by (a) Z-1 nanorods and (b) Z-7 nanorods.

반도체형 가스센서에서 저항 변화는 검지 가스와 감응물질의 표면에 흡착된 산소와의 반응에 의해 일어난다. 넓은 표면적을 가지는 작은 입자가 높은 가스 감응성을 보일 것이다. Z-1과 Z-7의 입자 크기를 비교하면  $25.0 \pm 2.1$  nm와  $37.5 \pm 0.4$  nm로 Z-1의 입자 크기가 더 작은 것을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 Z-7의 가스 감응성이 더 뛰어난 것은 나노로드의 분산성이 우수하기 때문으로 판단된다. Fig. 1(a)에서 보듯이, 작은 입자 크기를 가진 Z-1은 응집이 매우 심하다. 이러한 경우, 성게 모양의 ZnO(크기: 약 10 $\mu$ m)가 서로 연결되어 있으며, 전류는 성게 모양의 일부분인 나노로드의 접촉을 통해 흐르게 된다.

하지만, 이러한 형상으로는 전류가 통하는 나노로드의 접촉점이 매우 작아 전기전도가 용이하지 않다. 저항 변화가 주로 이루어지는 부분이 나노로드 접촉점에 존재하는 Schottky barrier임을 감안할 때, 나노로드의 응집으로 인한 성게모양은 가스 감응성 향상에 나쁜 영향을 미칠 것으로 판단된다. 이와는 대조적으로, 각각의 나노로드들이 잘 분산되어 있는 Z-7의 경우 나노로드끼리의 접촉부분이 많아지고 이로 인해 가스 감응에 의한 저항 변화가 커질 것으로 판단된다.

## IV. 결론

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 수산화 나트륨, cyclohexylamine, 에탄올, 물이 포함된 용액을 수열합성하여 여러 가지 형태의 ZnO 나노로드를 합성하고, 이들의 NO<sub>2</sub>와 CO에 대한 감응특성을 조사하였다. 증류수 첨가량이 작을 경우에는 성게모양의 ZnO 나노로드가 응집된 형태로 합성되었으며, 증류수의 첨가량이 증가됨에 따라 분산성이 우수한 ZnO 나노로드가 합성되었다. 증류수의 함량에 따른 입자모양, 응집 정도 차이는 물과 cyclohexylamine의 반응에 의해 발생된 OH<sup>-</sup> 이온의 농도변화에 의한 것으로 해석되었다. 잘 분산된 ZnO 나노로드는 CO에 대해서는 거의 반응을 보이지 않는 반면, 1 ppm의 NO<sub>2</sub>에 대해서는 높은 감도 ( $R_g/R_a=1.8$ , 작동온도: 350°C)를 보였다. 이는 NO<sub>2</sub>와 CO가 혼재된 상황에서 NO<sub>2</sub>의 선택적 검출을 요구하는 자동차용 자동환기 센서로의 응용에 적합할 것으로 판단된다.

## Acknowledgements

This work was supported by Grant No. R01-2005-000-10648-0 (2005) from the Basic Research Program of the Korean Science and Engineering Foundation.

## References

- [1] H. Nakagawa, S. Okazaki, S. Asakusa, K. Fukuda, H. Akimoto, S. Takahashi, and S. Shigemori, *Sensors and Actuators B* **65**,

- 133 (2000).
- [2] N. Yamazoe and N. Miura, *Chemical Sensor Technology*, edited by S. Yamauchi, (Kodansha and Elsevier, Tokyo, 1992), Vol.4, p.19.
- [3] C. C. Wang, S. A. Akbar and M. J. Madou, *J. Electroceramics* **2:4**, 273 (1998).
- [4] Y. Shimizu, T. Takeo and M. Egashira, *J. Euro. Ceram. Soc.* **24**, 1389 (2004).
- [5] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng and M. Moskovits, *Adv. Mater.* **15**, 997 (2003).
- [6] C. Li, D. D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang and J. Han, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1613 (2003).
- [7] O. K. Oomman, K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey and C. A. Grimmes, *Adv. Mater.* **15**, 624 (2003).
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2<sup>nd</sup> ed. (Addison-Wesley, Boston, 1978) p.102.
- [9] H. Zhang, D. Yang, Y. Ji, X. Ma and D. Que, *J. Phys. Chem. B* **108**, 3955 (2004).
- [10] H. Wei, Y. Wu, N. Lun and C. Hu, *Mater. Sci. & Eng. A* **393**, 80 (2005).
- [11] Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. W llenstein and H. Bottner, *Sensors and Actuators B* **93**, 435 (2003).
- [12] N. Koshizaki and T. Oyama, *Sensors and Actuators B* **66**, 119 (2000).

## **Preparation of ZnO nanorods by hydrothermal method and their NO<sub>2</sub> sensing characteristics**

Pyeong-Seok Cho, Ki-Won Kim and Jong-Heun Lee

*Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea*

(Received May 29, 2006)

ZnO nanorods were prepared by the hydrothermal reaction of a solution containing Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaOH, cyclohexylamine, ethanol and water, and their NO<sub>2</sub> and CO sensing behaviors were investigated. By the control of water concentration in solution, the morphology and agglomeration of ZnO nanorods could be manipulated, which is associated with the variation of [OH<sup>-</sup>] resulted from an interaction between water and cyclohexylamine. Sea-urchin-like and well-dispersed ZnO nanorods were prepared at low and high water content, respectively. Well-dispersed ZnO nanorods showed 1.8 fold change in resistance at 1 ppm NO<sub>2</sub> while there was no significant change in resistance at 50 ppm CO. This selective detection of NO<sub>2</sub> in the presence of CO can be used in automated car ventilation systems.

Keywords : ZnO nanorods, Air Quality Sensor, NO<sub>2</sub> sensor, hydrothermal synthesis

\* [E-mail] jongheun@korea.ac.kr