

Hydrazine 법에 의한 CuO 미분말의 합성 및 가스 감응성 평가

김선중 · 이종훈*

Preparation of nanocrystalline CuO powders by hydrazine method and their gas sensing characteristics

Sun-Jung Kim and Jong-Heun Lee[†]

Abstract

CuO is an important transition metal oxide with many practical applications such as catalysts, p-type semiconductor, solar cells, magnetic storage media and cathode materials. In this contribution, nanocrystalline CuO powders were prepared by solution reduction method using copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hydrazine (N_2H_4) and NaOH and subsequent heat treatment. The gas sensor using nanocrystalline CuO powders showed high sensitivities to acetone and ethanol.

Key Words : Hydrazine method, CuO, Reduction in solution

1. 서 론

반도체형 가스센서는 인화성가스와 독성가스등의 탐지에 널리 사용되고 있는데, 그동안 센서물질로 SnO_2 ^[1], ZnO ^[2], In_2O_3 ^[3], Fe_2O_3 ^[4], WO_3 ^[5] 등이 널리 연구되어 왔다. 최근에는 CNT, TiO_2 등과 같은 다양한 감응물질이 제시되고 있으며, 나노구조 제어와 촉매 첨가를 통한 감도 및 선택성 향상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Cu는 아주 오래전부터 사용되어 온 금속으로 높은 전기전도성과 가공성으로 모든 분야에서 널리 쓰이고 있는 금속이다. 이러한 우수한 특성으로 인해 반도체, 태양전지, 자성재료, 연료전지 소재재료등 다양한 분야에서 널리 연구되고 있다.

CuO는 p형 반도체 가스센서 물질로 SnO_2 에 CuO를 첨가하면 H_2S 에 뛰어난 감응을 보이는 것으로 보고되고 있고^[6], CuO에 ZnO를 heterocontact을 하여 제작된 센서가, CO, H_2 가스에 대해 감응성을 보인다는 연구도 보고된 바 있다^[7,8]. 지금까지 CuO를 단독적으로 센서물질에 적용한 연구는 Zhang 등에 의해 소개된 바 있으나^[9], 감도가 매우 작고 선택성이 좋지 않은 문제

점 등이 있었다.

본 연구에서는 Hydrazine법을^[10] 이용하여 순수한 CuO 나노 미분말을 합성하였으며, 알콜, 아세톤, CO, C_3H_8 , NO_2 , H_2 등의 여러 가지 가스에 대한 센서의 감응성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 감지 물질 제조

실험의 모식도를 그림 1에 나타내었다. 실험은 $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] : [\text{N}_2\text{H}_4] : [\text{NaOH}]$ 의 비를 1:4:4, 1:8:8의 두가지 조성으로 합성하였다(이상의 조성을 각각 CuO-1:4:4, CuO-1:8:8이라 하겠다.). 먼저 CuO-1:4:4 조성의 실험을 진행하였다. Copper(II) chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 13.41 g을 증류수에 용해시켜 1 M의 푸른색의 CuCl_2 수용액 80 ml를 제조했다.

이 용액에 Hydrazine monohydrate(N_2H_4 80% solution, Samchun Chemical Co., Inc., Korea) 용액 15.76 ml를 급격히 첨가하여 짙은 갈색의 CuCl_2 -hydrazine 착염을 형성시켰다. 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도가 60 °C까지 증가되었으며, 이후 용액이 40 °C로 냉각되었을 때 Sodium Hydroxide 50% solution(NaOH 50% 수용액, Samchun Chemical, Co., Inc., Korea) 25.18 ml를 첨가했고 자주색의 침전이 형성되었다.

고려대학교 신소재공학부 (Department of Materials Science & Engineering, Korea University)

*Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr

(Received : December 26, 2006, Accepted : January 5, 2007)

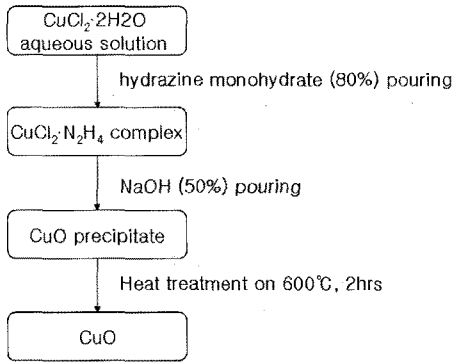


그림 1. 감지 물질 제조 공정
Fig. 1. Experimental procedure for preparation of sensing material.

동일한 과정으로 CuO-1:8:8도 합성하였다. 1 M의 푸른색의 CuCl₂ 수용액 80 ml에 Hydrazine monohydrate 31.51 ml를 급격히 첨가하여 황갈색의 CuCl₂-hydrazine 착염을 형성시켰으며 이때 착염형성에 의한 발열로 용액의 온도는 68 °C였다. 이 용액이 40 °C로 냉각되었을때 50.37 ml를 첨가했고 질은 자주색의 침전이 형성되었다. 위와 같이 합성된 두 물질을 증류수로 각각 5번 이상 세척한 후에 건조시켜 CuO-1:4:4와 CuO-1:8:8의 전구체 미분말을 합성하였다.

합성된 두 전구체를 600 °C에서 5시간 승온, 2시간 열처리 한 이후 XRD, SEM을 이용하여 분말특성을 분석하고, 가스센서를 제조하였다.

2.2. Sensor 소자 제조 및 소자의 특성 측정

600 °C 열처리에 의해 합성된 CuO 나노 미분말을 슬러리형태로 만들어 Au 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 후막형태로 성형했다. 이후 24시간 건조시키고 600 °C로 2시간 열처리를 하여 가스감응소자로 만들었다. 소자를 그림 2와 같이 200-400 °C의 측정로에 위치시키고 공기와 반응가스를 혼합하여 주입한 다음, 저항변화를 측정하였다. 알콜, 아세톤, CO, C₃H₈, NO₂, H₂ 등 여러 가지 가스와 공기를 번갈아 주입해 가며 센서 저항의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에서와 같이 600 °C에서 열처리된 미분말의 XRD를 분석하였는데, 두 분말 모두 monoclinic상의 CuO임을 확인할 수 있었다.

그림 4에서 보듯이 SEM 분석결과 CuO-1:4:4 분말은 대략 200-400 nm의 입경을 나타낸 데 비해 CuO-

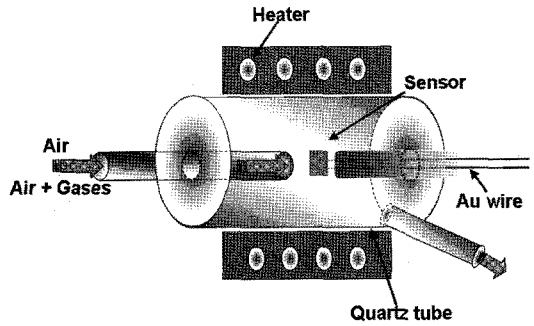


그림 2. 센서 소자의 특성 측정 장비 모식도
Fig. 2. Schematic diagram of gas sensing characteristic measurement.

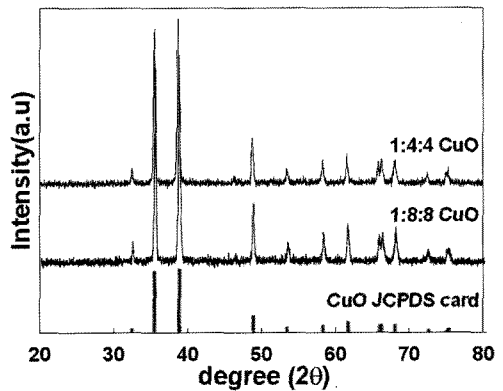


그림 3. 합성된 CuO 분말의 XRD 패턴
Fig. 3. XRD pattern of CuO powder.

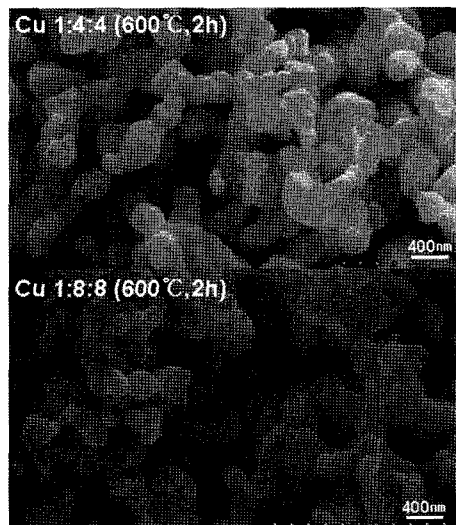


그림 4. 합성된 CuO 분말의 SEM 사진
Fig. 4. SEM Image of CuO powder.

1:8:8 분말은 100 nm-400 nm 정도로 CuO-1:4:4 분말에 비해 약간 작은 입자크기를 보였다. 두 분말 모두 일차입자 사이에 약간의 necking이 일어난 것이 관찰되었다. 한편, CuO-1:4:4 분말에 비해 CuO-1:8:8 분말이 부분적으로 더 심한 응집현상을 보였으며, CuO-1:4:4이 CuO-1:8:8에 비해 기공이 많은 것으로 판단된다.

상기의 두 미분말로 센서소자를 제조하여 200-400 °C에서 여러 가지 가스에 대한 감응성을 측정하였다. 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p-type 반도체형 특성을 나타내었다. 따라서, 가스감도를 R_g/R_a 로 정의하였다(R_g : 가스 중에서의 소자저항, R_a : 공기 중에서의 소자저항).

위의 같이 두가지 센서물질로 제조된 센서에 대해 200-400 °C에서 여러가지 가스에 대한 감응성을 측정 한 결과는 그림 5와 같다.

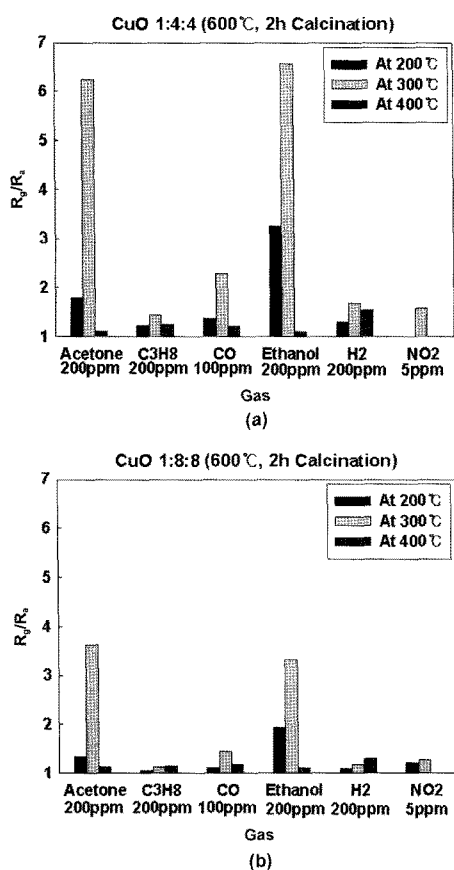


그림 5. 가스, 온도에 따른 감응성: (a) CuO-1:4:4, (b) CuO-1:8:8

Fig. 5. Response of CuO powders to various gases and temperature: (a) CuO-1:4:4, (b) CuO-1:8:8.

감지 물질 모두 200-300 °C에서 아세톤과 에탄올 200 ppm에 대해 다른 물질에 비해 상대적으로 높은 감도를 나타내었다. 특히, CuO-1:4:4 분말은 300 °C에서 아세톤과 에탄올 200 ppm에 대해 6 이상의 높은 감도를 보이는 반면 CO 100 ppm, C₃H₈ 200 ppm, NO₂ 5 ppm, H₂ 200 ppm에 대해서는 2 이하의 낮은 감도를 나타내었다. 이상의 결과는 CuO 나노 미분말이 알콜 및 아세톤의 선택적 감응에 적용될 수 있음을 보여준다.

Zhang 등은^[9] Cu(CH₃COO)₂·H₂O의 DMF dimethylformamide)용액에 환원제인 NaBH₄를 첨가한 후 90 °C에서 가열하여 단분산의 Cu₂O 미분말을 합성하고, 이를 500 °C에서 열처리하여 CuO 가스센서를 제조한 바 있다. 제조된 Cu₂O 및 CuO 미분말의 단분산성은 우수했지만, 210 °C의 감응온도에서 에탄올 200 ppm에 대해 1.6 정도의 가스감도를 나타내었다. 이는 본 연구에서 제조된 CuO가 기존의 CuO에 비해 높은 가스 감도를 나타낸다는 것을 잘 보여준다.

그림 6은 300 °C에서 에탄올에 대해 두 물질의 감응

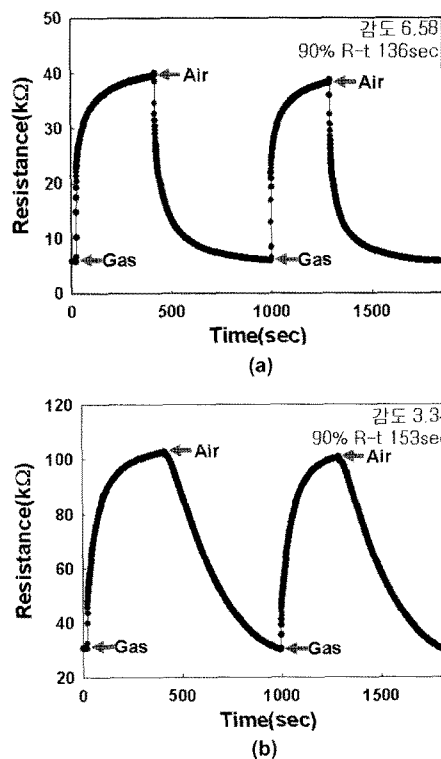


그림 6. 300 °C에서 에탄올 200 ppm에 대한 센서의 감응 특성: (a) CuO-1:4:4, (b) CuO-1:8:8

Fig. 6. Sensing characteristics about ethanol 200 ppm at 300 °C: (a) CuO-1:4:4, (b) CuO-1:8:8

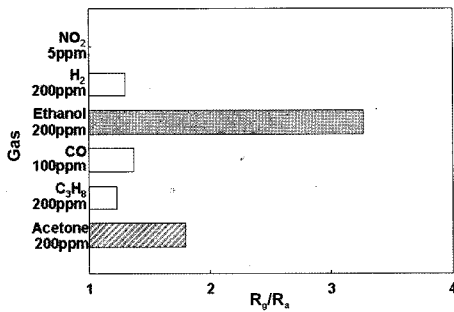
특성을 측정한 그래프이다. CuO-1:4:4은 감도가 6.58이며 90% 반응속도는 136초 정도를 보였고, CuO-1:8:8는 감도가 3.34, 90% 반응속도는 153초 정도로 나타났다.

위와 같이 90% 반응속도는 크게 차이가 나지 않지만 감도는 약 2배의 비교적 큰 차이를 보였다. 또한 CuO-1:8:8는 CuO-1:4:4에 비해 회복시 저항의 안정화가 오래 걸리는 경향이 있는 것으로 판단된다. 따라서 센서의 감응속도 및 회복속도를 같이 고려할 경우 CuO-1:4:4의 채용이 바람직할 것으로 판단된다.

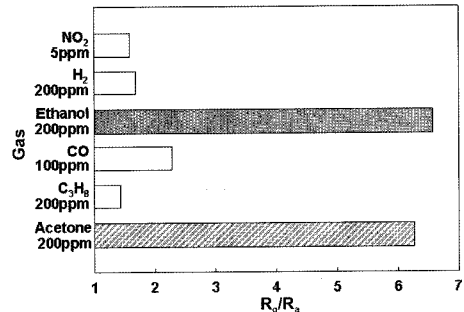
표 1과 그림 7에서 온도별로 여러 가지 가스에 대해 감응성을 비교해 보았다. CuO-1:8:8의 경우 200°C에서는 전반적으로 2 이하의 비교적 낮은 감도를 보였고, 90% 반응속도도 150~200초 정도를 나타냈다. 300°C에서는 아세톤과 에탄올 200 ppm에 대해 각각 3.63, 3.34의 감도를 보였으며 각 가스에 대한 90% 반응속도는 150초 이상이 걸렸다. 하지만 CuO-1:4:4은 200°C에서 아세톤과 에탄올에 대해 각각 1.79, 3.26이고 다른 가스에 대해서는 1.5 이하의 낮은 감도를 보인다. 또, 300°C에서는 아세톤과 에탄올에 대해 각각 6.26, 6.57

표 1. 제조된 CuO 미분말 센서의 감응특성
Table 1. Sensing characteristics of CuO powders

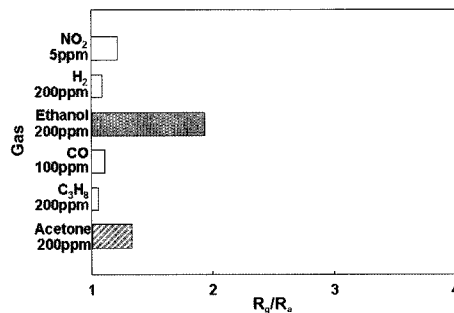
Gas (ppm)	200 °C		300 °C	
	R_g/R_a	90% R-Time (s)	R_g/R_a	90% R-Time (s)
1:4:4				
Acetone (200)	1.79	52.50	6.26	97.00
C ₃ H ₈ (200)	1.23	79.30	1.44	92.00
CO (100)	1.37	12.00	2.29	73.75
Ethanol (200)	3.26	238.50	6.58	136.22
H ₂ (200)	1.30	99.70	1.69	82.50
NO ₂ (5)	-	-	1.59	58.00
1:8:8				
Acetone (200)	1.33	242.30	3.63	165.05
C ₃ H ₈ (200)	1.06	151.40	1.12	192.00
CO (100)	1.11	144.40	1.45	140.90
Ethanol (200)	1.93	270.00	3.34	152.50
H ₂ (200)	1.09	200.00	1.17	160.75
NO ₂ (5)	1.22	33.00	1.26	119.75



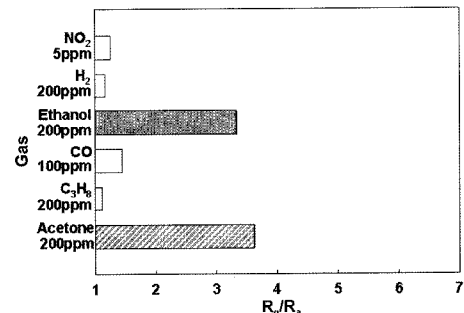
(a) CuO-1:4:4 at 200 °C



(b) CuO-1:4:4 at 300 °C



(c) CuO-1:8:8 at 200 °C



(d) CuO-1:8:8 at 300 °C

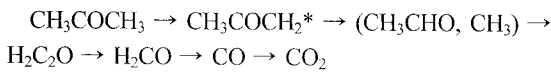
그림 7. 가스, 몰비에 따른 감응성: (a) 200 °C에서 CuO-1:4:4, (b) 300 °C에서 CuO-1:4:4, (c) 200 °C에서 CuO-1:8:8, (d) 300 °C에서 CuO-1:8:8

Fig. 7. Response of CuO powders to various gases and mol ratio: (a) CuO-1:4:4 at 200 °C, (b) CuO-1:4:4 at 300 °C, (c) CuO-1:8:8 at 200 °C, (d) CuO-1:8:8 at 300 °C.

의 감도를 보여 다른 가스들보다 2배 이상 큰 감도를 보이며 90% 반응속도도 100초 내외로 CuO-1:8:8에 비해 비교적 빠른 반응속도를 보였다.

이상의 결과는 hydrazine법에 의해 제조된 CuO 미분말이 에탄올과 아세톤 가스에 대해 선택적으로 감응한다는 것을 뒷받침한다.

본 연구자들은^[11] SnO₂-ZnO 복합박막이 에탄올에 대해 250°C에서 선택적으로 반응하다가, 감응온도가 400°C로 증가함에 따라서 에탄올과 아세톤에 대한 감도가 같아지는 것을 관찰한 바 있다. Tsuboi 등은^[12] 아세톤의 산화과정 중 다음의 중간상이 생성된다고 보고했다.



이는 반응온도가 고온이 될 경우 에탄올과 아세톤의 식별이 불가능함을 의미하며 본 연구의 결과와 일치하는 경향을 나타낸다.

고온에서 에탄올과 아세톤의 감도가 유사한 것은 두 물질이 고온에서 유사한 중간상(CH₃CHO)을 형성하고, 이에 따라 가스감도가 같아지는 것으로 해석된다. 저온의 경우 에탄올과 아세톤의 산화정도에 차이가 있어서 가스감도의 변화가 있는 것으로 해석될 수 있다.

향후 미세구조의 제어나 다른 귀금속 촉매와의 혼합 등 반응속도 향상 및 센서특성 향상에 대한 연구가 좀더 필요하겠지만, p-type 센서물질로써의 응용 가능성과, n-type 과의 접합에 의한 센서소자 제조^[13] 등 다양한 응용을 기대해 본다.

4. 결 론

용액환원법에 의하여 CuO 나노 미분말을 합성하였으며, 제조된 미분말의 가스감응성을 조사하였다. 입도분포가 균일한 CuO 미분말이 제조되었으며, 센서로 제조되었을 경우 200-300°C에서 알콜 및 아세톤에 대해 선택적인 감응성을 나타내었다. 특히 감응온도가 200°C일 경우 알콜에 대한 선택성을 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부(에너지 관리공단) 신재생에너지 기술개발 사업(2005-N-PV03-P-02) 및 정통부 및 정보통신 연구진흥원의 정보통신 선도기반기술개발사업의 연구결과로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] D. D. Vuong, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, "Preparation of grain size-controlled tin oxide sols by hydrothermal treatment for thin film sensor application", *Sens. & Actuators B*, vol. 103, pp. 386-391, 2004.
- [2] J. F. Chang, H. H. KuO, I. C. Leu, and M. H. Hon, "The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor", *Sens. & Actuators B*, vol. 84 pp. 258-264, 2004.
- [3] C. Cantalini, W. Wlodarski, H. T. Sun, M. Z. Atashbar, M. Passacantando, and S. Santucci, "NO₂ response of In₂O₃ thin film gas sensors prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation techniques", *Sens. & Actuators B*, vol. 65, pp. 101-104, 2000.
- [4] J. S. Han, T. Bredow, D. E. Davey, A. B. Yu, and D. E. Mulcahy, "The effect of Al addition on the gas sensing properties of Fe₂O₃-based sensors", *Sens. & Actuators B*, vol. 75, pp. 18-23, 2001.
- [5] Y. G. Choi, G. Sakai, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, "Wet process-based fabrication of WO₃ thin film for NO₂ detection", *Sens. & Actuators B*, vol. 101, pp. 107-111, 2004.
- [6] M. N. Romyantseva, M. Labeau, J. P. Senateur, G. Delabouglise, M. N. Boulova, and A. M. Gaskov, "Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H₂S", *Mater. Sci. & Eng. B*, vol. 41, pp. 228-234, 1996.
- [7] J. D. Choi and G. M. Choi, "Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor", *Sens. & Actuators B*, vol. 69, pp. 120-126, 2000.
- [8] S. Aygun and D. Cann, "Hydrogen sensitivity of doped CuO/ZnO heterocontact sensors", *Sens. & Actuators B*, vol. 106, pp. 837-842, 2005.
- [9] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, and Y. Li, "Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors", *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 867-871, 2006.
- [10] 김강민, 김기원, 조평석, 이종훈, "Hydrazine 법에 의한 SnO, SnO₂ 미분말의 합성", *센서학회지*, 제14권, 제5호, pp. 297-301, 2005.
- [11] K. W. Kim, P. S. Cho, S. J. Kim, J. H. Lee, C. Y. Kang, J. S. Kim, and S. J. Yoon, "The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition", *Sens. & Actuators B*, In press.
- [12] T. Tsuboi, K. Ishii, and S. Tamura, "Thermal oxidation of acetone behind reflected shock wave", in *Proceedings of the 17th International Colloquium*

on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, Heidelberg, Germany, July 25-30, 1999.

[13] G. Mangamma, V. Jayaraman, T. Gnanasekaran, and

G. Periaswami, "Effects of silica additions on H₂S sensing properties of CuO-SnO₂ sensors", *Sens. & Actuators B*, vol. 53, pp. 133-139, 1998.



김 선 중

- 2006년 고려대학교 신소재공학부(공학사)
- 2006년~고려대학교 신소재공학부 석사재학 중



이 종 훈

- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 졸업(공학사)
- 1989년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사)
- 1993년~1999년 삼성종합기술원 선임연구원
- 1999년~2000년 National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan, STA fellow
- 2000년~2003년 서울대학교 BK21 연구교수
- 2003년~고려대학교 신소재공학부 부교수