

## Pt, Ni, Cr이 도포된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유의 합성과 가스 감응특성

김보영<sup>1</sup> · 이철순<sup>1</sup> · 박준식<sup>2</sup> · 이종훈<sup>1,+</sup>

### Preparation of Pt-, Ni- and Cr-Decorated SnO<sub>2</sub> Tubular Nanofibers and Their Gas Sensing Properties

Bo-Young Kim<sup>1</sup>, Chul-Soon Lee<sup>1</sup>, Joon-Shik Park<sup>2</sup>, and Jong-Heun Lee<sup>1,+</sup>

#### Abstract

The Pt-, Ni- and Cr-decorated tubular SnO<sub>2</sub> nanofibers for gas sensors were prepared by the electrospinning of polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofibers containing Pt, Ni, and Cr precursors, the sputtering of SnO<sub>2</sub> on the electrospun PVP nanofibers, and the removal of sacrificial PVP parts by heat treatment at 600°C for 2 h. Pt-decorated tubular SnO<sub>2</sub> nanofibers showed high response ( $R_g/R_a=210.5$ ,  $R_g$ : resistance in gas,  $R_a$ : resistance in air) to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH at 350°C with negligible cross-responses to other interference gases (5 ppm trimethylamine, NH<sub>3</sub>, HCHO, *p*-xylene, toluene and benzene). Cr-decorated tubular SnO<sub>2</sub> nanofibers showed the selective detection of *p*-xylene at 400°C. In contrast, no significant selectivity to a specific gas was found in Ni-decorated tubular SnO<sub>2</sub> nanofibers. The selective and sensitive detection of gases using Pt-decorated and Cr-decorated tubular SnO<sub>2</sub> nanofibers were discussed in relation to the catalytic promotion of gas sensing reaction.

**Keywords:** SnO<sub>2</sub> nanofiber, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensor, Xylene sensor, Electrospinning, Catalyst, Selectivity

#### 1. 서 론

미량의 폭발성가스, 환경가스, 독성가스 등의 검지는 사회 안전 확보를 위한 중요과제이다. 가스의 미량검지를 위해서 감도 및 선택성이 우수한 가스센서가 요구되고 있다. 산화물 반도체형 가스센서는 감응물질의 표면과 피검 가스가 반응하여 발생하는 저항 변화를 통해 가스를 검출한다[1]. 가스 감응물질로 SnO<sub>2</sub>[2], ZnO[3], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[4], TiO<sub>2</sub>[5] 등의 n-형 산화물 반도체가 주로 연구되어 왔다. 200~400°C의 고온에서 n-형 산화물 반도체 표면에 산소가 흡착되어 음으로 대전되므로(O<sup>-</sup> 또는 O<sup>2-</sup>), 고 저항의 전자공핍층이 반도체 표면에 형성된다. 환원성가스와 음으로 대전된 표면산소가 반응할 경우 전자가 반도체형 가스센

서에 주입되므로, 가스 농도에 비례하는 저항의 감소를 센서신호로 얻을 수 있다.

높은 가스 감응특성을 달성하기 위해서는 가스의 확산이 원활하면서도 비표면적이 큰 나노 구조가 유리하다. 나노섬유(nanofiber)[6], 나노선 네트워크(nanowire networks)[7,8] 중공구조(hollow spheres)[4], 계층구조(hierarchical structures)[3,4,8,9] 등 나노 구조간의 응집이 작은 경우, 빠른 응답속도와 높은 가스 감응특성을 동시에 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.

전기방사법은 나노섬유 제조에 용이한 공정이며, 전기 방사에 의해 제조된 나노섬유는 큰 비표면적과 높은 기공성, 우수한 기공들의 연결 구조 등으로 가스센서의 성능을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 Ni, Cr, Pt 등의 촉매가 내부에 도포된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 전기방사와 Sputtering공정을 결합하여 합성했으며, 이들의 가스 감응성을 평가했다. Cr-이 첨가된 SnO<sub>2</sub> 나노튜브는 xylene에 대한 선택성을 나타내었으며, Pt가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 나노튜브는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 가스에 대해 높은 감도와 선택성을 나타내었다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 Pt, Ni, Cr이 도포된 SnO<sub>2</sub> 나노섬유의 합성

내부에 Pt가 도포된 SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 합성하기 위하여 PtCl<sub>2</sub>

<sup>1</sup> 고려대학교 공과대학 신소재공학부(Department of Materials Science and Engineering, Korea University) Anam Dong, Seongbuk Gu, Seoul 136-713, Korea

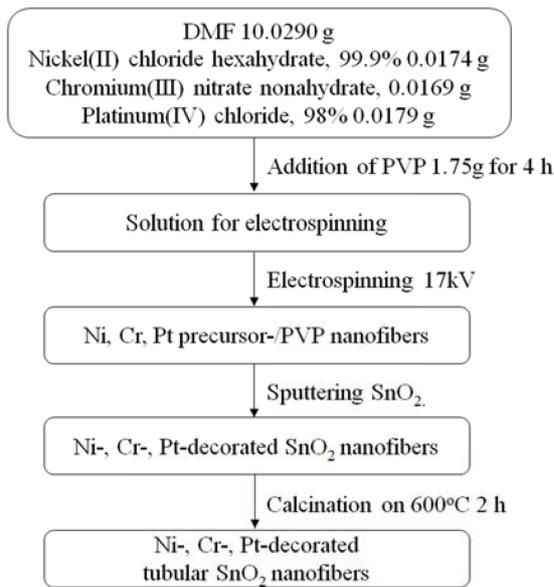
<sup>2</sup> 전자부품연구원 차세대융합센서연구센터(Smart Convergence Sensor Research Center, Korea Electronics Technology Institute)

25 Saenari-ro Bundang Seongnam Gyeonggi, 463-816, Korea

+Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr

(Received : May. 26, 2014, Revised : May. 29, 2014, Accepted : May. 30, 2014)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

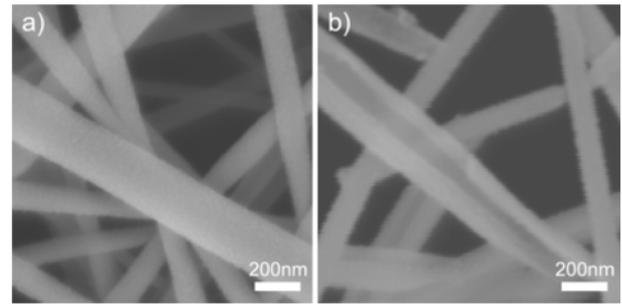


**Fig. 1.** Flow sheets to prepare Ni-, Cr, and Pt-decorated SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers.

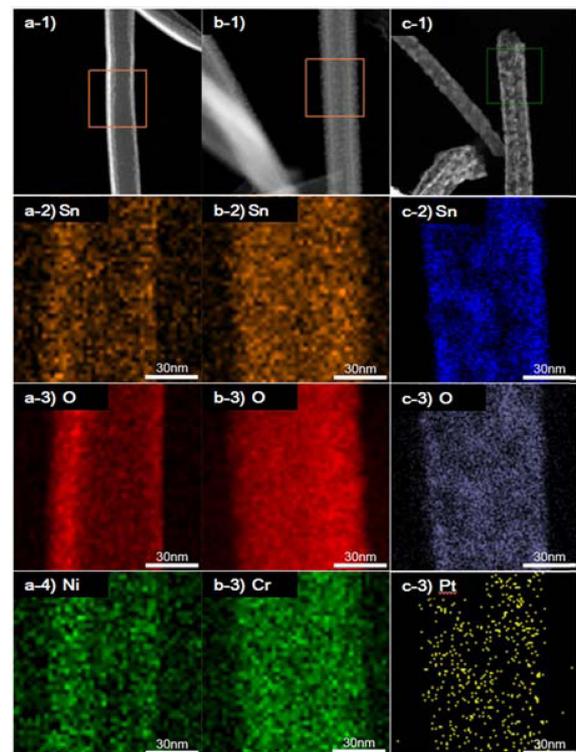
(98%, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA) 0.035 g을 N,N-Dimethylformamide (99.5%, Samchun Co., Ltd., USA) 20 g에 용해시킨 후 PVP (polyvinylpyrrolidone, MW $\geq$ 1,300,000, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA) 3 g을 첨가하여 24 시간 동안 교반했다. Cr-precursor/PVP와 Ni-precursor/PVP 전기방사 용액도 위와 같은 방법으로 제조하였다. Cr 및 Ni 원료와 첨가된 양은 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 Pt, Cr 및 Ni 용액을 주사기에 넣고 25-gauge 바늘에 0.015 mL/h의 속도로 용액을 주입하며 바늘과 모집판 사이(거리 15 cm)에 17 kV를 인가해, Ni, Cr, Pt가 각각 첨가된 PVP 나노섬유를 제조하였다. Ni, Cr, Pt가 포함된 PVP 나노섬유 표면에 Ar플라즈마를 이용한 rf sputtering 방법으로 20 nm 두께의 SnO<sub>2</sub> 박막을 형성하였다. 이후 고온 열처리(열처리 온도 600°C, 열처리 시간 2 h, 공기분위기) 과정으로 내부의 PVP 성분을 제거하여, 내부에 소량의 Ni, Cr, Pt가 도포된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 합성했다. 내부에 Pt, Cr 및 Ni이 도포된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유의 구조와 촉매의 형상을 분석하기 위하여 Field-emission 주사전자현미경(FE-SEM, S-4700 Hitachi Co., Ltd., Japan) 과 투과전자현미경(HR-TEM, Tecnai F20)이 사용되었다

## 2.2 센서 소자 제작 및 측정

Ni, Cr, Pt가 내부에 도포된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 증류수와 혼합하여 slurry 형태로 만든 후, Au 전극이 패터닝 된 알루미늄 기판 위에 도포했다. 상기의 감응 소자를 기판 후면에 설치된 히터를 이용하여 450°C에서 3시간 열처리시켜 잔류수분을 제거하였다. 가스감응 특성을 측정하기 전 각각의 센서 동작온도에서 1 시간 동안 센서를 안정화시켰다. 가스의 유속은 500 cm<sup>3</sup>/min으



**Fig. 2.** Scanning electron microscopy image of (a) as-spun Ni-precursor/PVP nanofibers and (b) Pt-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers after heat treatment at 600°C for 2 h.



**Fig. 3.** TEM images and EDS elemental mapping of (a) Ni-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, (b) Cr-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, and (c) Pt-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers after heat treatment at 600°C, 2 h.

로 고정하였고, 5 ppm의 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HCHO, trimethylamine (TMA), NH<sub>3</sub>, benzene, toluene, *p*-Xylene 각각의 7가지 가스들에 대하여 300, 350, 400°C의 동작온도에서 가스 감응특성을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

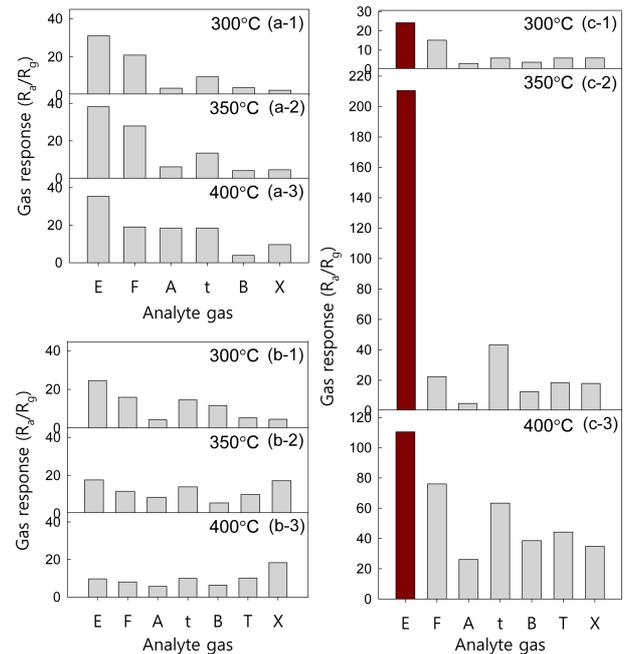
### 3.1 합성된 나노섬유의 모양

촉매제와 PVP가 포함된 섬유(Fig. 2a)를 전기방사로 합성한 이후 SnO<sub>2</sub>를 증착시키고 열처리 한 결과 옆면이 잘린 대롱모양의 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유가 제조되었다(Fig. 2b). 합성된 금속촉매/PVP 나노섬유 및 열처리 이후의 옆면이 잘린 촉매 첨가 SnO<sub>2</sub> 나노섬유의 직경은 약 200 nm이었다. 옆면이 잘린 잘린 모양은 스퍼터링 중 윗면은 증착되지만 아래쪽은 가려서 증착이 되지 않는 shadowing 효과에 기인한 것으로 판단된다. TEM과 EDS 분석을 통해 Ni, Cr, Pt의 나노섬유내 분포를 조사했다(Fig. 3). 세가지 섬유 모두 대부분 옆면이 잘린 튜브형 모양을 나타내었으며, Ni, Cr, Pt 성분이 SnO<sub>2</sub> 나노섬유 내부에 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 본 방법을 활용할 경우 SnO<sub>2</sub>를 증착시키는 양을 조절하여 튜브의 두께를 조절할 수 있을 것으로 기대되며, 다양한 금속전구체를 포함하는 PVP 나노섬유를 이용하여, 여러 가지 촉매가 균일하게 첨가된 튜브형 나노섬유 가스센서를 설계할 수 있을 것으로 기대된다. 이는 가스센서의 감도, 선택성 등의 설계에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 가스 감응 특성 평가

Ni, Cr, Pt 가 내부에 코팅된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유의 가스감응성을 300, 350, 400°C에서 측정했다(Fig. 4). Ni-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유는 300, 350, 400°C에서 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도( $R_g/R_g$ )가 각각 31.1, 38.2, 35.3 이다(Fig. 4a). 전 온도에서 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도는 동일 농도의 HCHO, NH<sub>3</sub>, TMA, benzene, toluene, *p*-xylene에 대한 감도 보다 높았다. 그러나, 모든 온도에서 5 ppm HCHO에 대한 감도가 상대적으로 높아 ( $R_g/R_g=19.0\sim 28.0$ ) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대해 매우 우수한 선택성을 얻을 수 없었다.

Cr-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유의 경우에는 300°C에서는 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도( $R_g/R_g=24.6$ )가 가장 높았으며(Fig. 4b-1), 400°C에서는 5 ppm *p*-xylene에 대한 감도( $R_g/R_g=18.3$ )가 가장 크게 나타났다(Fig. 4b-3). 일반적으로 benzene, xylene, toluene과 같은 BTX가스는 분자량이 크고 반응성이 작아, 표면에 흡착된 O와 반응하여 산화하기 위해 상대적으로 고온의 가스 감응온도가 필요하다. 따라서, BTX 가스들에 대한 감도의 최대치를 보이는 온도가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도의 최대치를 보이는 온도가 일반적으로 높다. 또 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가제는 methyl기에 대한 촉매 활성이 높아 xylene과 toluene에 대한 가스 선택성을 높이는 것으로 보고되고 있다[10]. 따라서, 400°C의 감응온도에서 Cr-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유가 xylene에 대해 가장 큰 감도를 보이는 것은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 methyl기에 대한 촉매활성과, 가스 감응반응 온도의 저하 등에 의한 복합적인 효과로 판단된다. 반면, 400°C에서 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도가 상대적으로 낮은 것은 산화촉매(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 의해 피검가스가 감응표면에 도달하기 전에 감도가 낮은 CO<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>O 등으로 일부 변환되었기 때문으로 판단된다. 상기 결

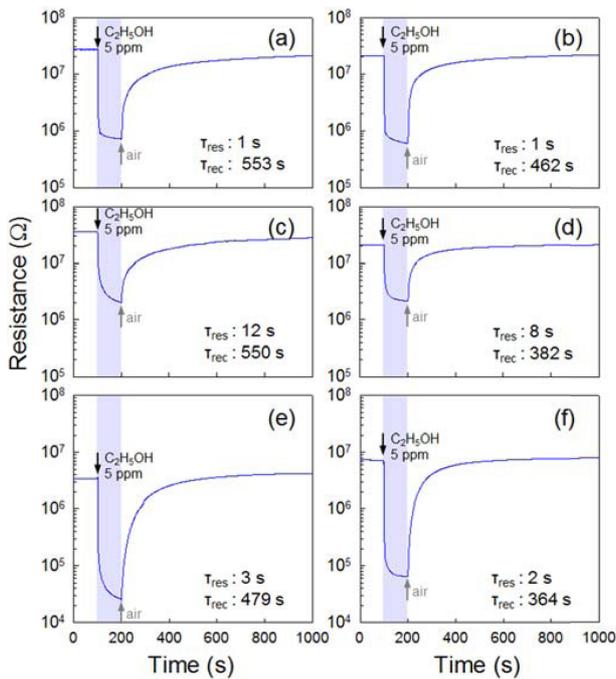


**Fig. 4.** Gas responses of (a) Ni-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, (b) Cr-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, and (c) Pt-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (E), HCHO (F), NH<sub>3</sub> (A), TMA (t), benzene (B), toluene (T), *p*-xylene(X) at 300, 350, and 400°C, respectively.

과는 새집증후군을 유발하는 것으로 알려진 대표적인 실내오염 원인 xylene 가스를 ppm 단위로 선택성있게 검출할 수 있는 가능성을 제시한다.

Pt-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유는 Ni-첨가 나노섬유와 같이 전 온도에서 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대해 가장 높은 감도를 나타내었다(Fig. 4c). 특히 센서 동작온도가 350°C에서 가장 높은 감도( $R_g/R_g=210.5$ )와 선택성을 보였다(Fig. 4c-2). 가스의 선택성을 정량적으로 조사하기 위해서 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도( $S_{\text{ethanol}}$ )과 동일한 농도의 타가스( $S_{\text{gas}}$ )에 대한 감도의 비를 계산했다. HCHO, NH<sub>3</sub>, TMA, benzene, toluene, *p*-xylene에 대해  $S_{\text{ethanol}}/S_{\text{gas}}$  값은 각각 9.4, 4.9, 43.9, 16.8, 11.7, 11.5를 나타내었다. 이는 Pt-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 선택성이 매우 우수함을 보여 준다. Pt는 피검가스와 표면산소의 반응을 촉진하는 대표적인 촉매물질로 알려져 있으며, Pt를 첨가할 경우 SnO<sub>2</sub>[11], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[12], WO<sub>3</sub>[13] 등의 다양한 가스 센서의 가스 감도를 크게 증가시키는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 Pt의 첨가가 특히 350, 400°C에서의 가스감도를 증가시켰다. 400°C의 온도에서는 상대적으로 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH을 제외한 타가스에 대한 감도도 크게 증가하여 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 선택성이 저하된 것으로 판단된다(Fig. 4c-3). 따라서, Pt 첨가는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대한 감도를 350°C에서 큰 폭으로 증가시켜 고감도, 고선택성의 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 센서를 가능하게 하는 것으로 해석된다.

가스 감응 및 회복의 속도를 측정하기 위해, 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH



**Fig. 5.** Dynamic sensing transients to 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: (a) Ni-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, 350°C, (b) Ni-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, 400°C, (c) Cr-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, 350°C, (d) Cr-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, 400°C, (e) Pt-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, 350°C, and (f) Pt-decorated SnO<sub>2</sub> nanofibers, 400°C.

에 노출시킨 후 정상상태 센서 저항의 90%에 도달하는 90% 응답시간( $t_{res}$ ) 및 공기에 노출되었을 때 정상상태 저항의 90%에 도달하는 90% 회복시간( $t_{rec}$ )을 측정했다(Fig. 5). 세 가지 센서 모두 90% 응답시간은 수초대로 매우 짧게 나타났다. 이는 튜브형의 나노섬유 표면에 피검가스가 확산하고 이후 표면산소와 반응하는데 단시간이 소요됨을 의미한다. 반면, 90% 회복시간은 수백 초로 길게 나타났다. 짧은 반응시간을 고려할 때, 가스의 확산은 비교적 빠른 것으로 판단되므로, 장시간의 회복반응은 산소의 표면흡착, 원자화, 이온화에 걸리는 시간이 길기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Ni, Cr, Pt 가 포함된 PVP 나노 섬유를 전기방사법으로 합성한 후, 표면에 SnO<sub>2</sub> 층을 sputtering으로 코팅하고 열처리하여 내부가 Ni, Cr, Pt 로 코팅된 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유를 합성하고, 이들의 가스 감응성을 평가했다. Cr-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유는 400°C에서 p-xylene에 대해 선택적인 가스 감응을 나타내었다. xylene가스의 선택성은 Cr의 촉매활성과 고온에 의한 xylene의 가스 감응 촉진에 기인한 것으로 판단된다. Pt-첨가 튜브형 SnO<sub>2</sub> 나노섬유는 350°C에서 5 ppm의 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에 대해 매

우 높은 감도와 선택성을 동시에 나타내었으며, sub-ppm 수준의 미량의 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 가스를 재현성 있게 측정하는 데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부(MKE) 및 한국산업기술평가 관리원(KEIT)의 SW융합형부품 기술개발사업(10043800)과 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연협력 기술개발사업(No. R1105552)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

#### REFERENCES

- [1] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 108, pp. 2-14, 2005.
- [2] 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. Actuator B-Chem.*, Vol. 103, pp. 386-391, 2004.
- [3] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, and Z. Tian, "Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 66, pp. 277-279, 2000.
- [4] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C. D. Kohl, and M. Tiemann, "Ordered mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Synthesis by structure replication and application as a methane gas sensor", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19, pp. 653-661, 2009.
- [5] A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, and J. R. Morante, "Cr-doped TiO<sub>2</sub> gas sensor for exhaust NO<sub>2</sub> monitoring", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 93, pp. 509-518, 2003.
- [6] Y. J. Choi, I. S. Hwang, J. G. Park, K. J. Choi, J. H. Park, and J. H. Lee, "Novel fabrication of a SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity", *Nanotechnology*, Vol. 19, p. 095508, 2008.
- [7] I. S. Hwang, S. J. Kim, J. K. Choi, J. J. Jung, D. J. Yoo, K. Y. Dong, B. K. Ju, and J. H. Lee, "Large scale fabrication of highly sensitive SnO<sub>2</sub> nanowire network gas sensors by single step vapor phase growth", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 165, pp. 97-103, 2012.
- [8] J. H. Lee, "Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 140, pp.319-336, 2009.
- [9] H. R. Kim, K. I. Choi, J. H. Lee, and S. A. Akbar, "Highly sensitive and ultra-fast responding gas sensors using self-assembled hierarchical SnO<sub>2</sub> spheres", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 136, pp. 138-143, 2009.
- [10] H. J. Kim, J. W. Yoon, K. I. Choi, H. W. Jang, A. Umar, and J. H. Lee, "Ultrasensitive and sensitive detection of xylene and toluene for monitoring indoor air pollution using Cr-doped NiO hierarchical nanostructures", *Nanoscale*, Vol. 5, pp. 7066-7073, 2013.
- [11] K. Y. Dong, J. K. Choi, I. S. Hwang, J. W. Lee, B. H. Kang, D. J. Ham, J. H. Lee, and B. K. Ju, "Enhanced H<sub>2</sub>S sensing

- characteristics of Pt doped SnO<sub>2</sub> nanofibers sensors with micro heater”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 157, pp. 154-161, 2011.
- [12] W. Zheng, X. Lu, W. Wang, Z. Li, H. Zhang, Z. Wang, X. Xu, S. Li, and C. Wang, “Assembly of Pt nanoparticles on electrospun In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers for H<sub>2</sub>S detection”, *J. Colloid and Interface Sci.*, Vol. 338, pp. 366-370. 2009
- [13] J. W. Shin, S. J. Choi, D. Y. Youn, and I. D. Kim, “Exhaled VOCs sensing properties of WO<sub>3</sub> nanofibers functionalized by Pt and IrO<sub>2</sub> nanoparticles for diagnosis of diabetes and halitosis”, *J. Electroceram.*, Vol. 29, pp. 106-116. 2012.