

수열처리에 의한 TiO₂ 나노 튜브 센서의 가스 검지 특성

서민현 · 오상진* · 테츠야 키다** · 켄고 시마노에** · 허중수*

경북대학교 센서 및 디스플레이공학과

*경북대학교 금속신소재공학과, **큐슈대학교 에너지 물질공학과

Characteristics of TiO₂ Nanotube Gas Sensor Prepared by Hydrothermal Treatment

Min-Hyun Seo, Sang-Jin Oh*, Tetsuya Kida**, Kengo Shimanoe** and Jeung-Soo Huh*†

Department of Sensor and Display Engineering, Kyungpook National University,

*Department of Materials Science & Metallurgy, Kyungpook National University,

**Department of Energy and Material Sciences, Kyushu University

(2007년 7월 26일 받음, 2007년 8월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Preparation and morphology control of TiO₂ nano powders for gas sensor applications are investigated. TiO₂ nanopowders with rutile and anatase structures were prepared by controlling the pH value of a precursor solution without any heat treatment. The mean particle size of TiO₂ powders were below 10 nm. The prepared TiO₂ nano powders were hydrothermal treated by NaOH solution. The sample was washed in HCl solution. As a result and TiO₂ nanotubes were formed. The lengths of TiO₂ nanotube were 1 μm and the diameters were 10 nm. Crystal structure and microstructure of TiO₂ nanotube were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). As-prepared TiO₂ nanotube powders have several advantages of nano particle size and high surface area and could be a prominent candidate for nano-sensors. The sensitivity of TiO₂ nanotube sensor was measured for toluene and NO in this study.

Key words TiO₂, TiO₂ nanotube, TiO₂ gas sensor.

1. 서 론

산업 발전과 더불어 대두된 대기오염 문제로 인하여 여러 가지 유해 가스 종들을 감지하기 위한 가스센서의 필요성이 증가하고 있다. 그러므로 환경측정용, 자동차용, 의료용, 국방용, 산업용 등의 각종 응용분야에서 요구되는 기능과 목적을 위해 빠른 응답속도, 고감도, 안정성, 재현성, 선택성 및 경제성 등을 충족시키는 가스센서가 요구되고 있다. 반도체식 가스센서는 가스에 대한 감도가 높고 빠른 응답속도를 가지며 제작이 용이할 뿐만 아니라 적당한 첨가제의 적용으로 특정가스에 대한 선택성의 부여가 가능하다는 장점을 지니고 있다. 반도체식 가스센서는 주로 반도체의 성질을 가진 산화물을 사용하여 산화물 표면에서 일어나는 각종 가스의 흡착 및 탈리에 의한 산화물 표면의 전기 전도도의 변화를 이용하고 있다.¹⁾ 가스 센서용 산화물 반도체 재료로 가장 많이 이용되고 있는 SnO₂²⁾를 비롯하여, TiO₂, ZnO³⁾, WO₃⁴⁾, In₂O₃⁵⁾

등이 개발 연구되어오고 있다. 본 연구에서는 TiO₂의 여러 구조들 중에서 높은 밴드갭을 가지고 있고 전자와 재결합 확률이 적기 때문에 전자재료로 더 많이 사용되고 있는 anatase구조를 갖는 TiO₂ 분말을 이용하여 나노튜브 형태를 갖는 미세분말을 제작하고 가스에 대한 감응 특성을 조사하였다.⁶⁾

2. 실험 방법

습식 분말 제조법 중의 하나인 공침법을 이용하여 나노 크기의 입자를 갖는 TiO₂ 미세분말을 제조하였다.⁷⁻⁹⁾ 출발 원료로 Titanium chloride(1.0 M solution in toluene, Aldrich, USA)를 이용하였다. 수용성 염인 Titanium chloride에 공침 반응을 유도하기 위해 탈이온수를 1:2의 비율로 섞은 후 무색의 침전물을 얻었다. NaOH 수용액으로 pH를 조절하여 anatase와 rutile의 침전물을 제조하고 세척과정을 통해 염소 이온 및 불순물을 제거하고 건조공정과 하소(calcination)공정을 거쳐 나노 크기를 갖는 TiO₂ 미세분말을 제조하고 각각의 anatase와 rutile의 TiO₂

†Corresponding author

E-Mail : jshuh@knu.ac.kr (J. S. Huh)

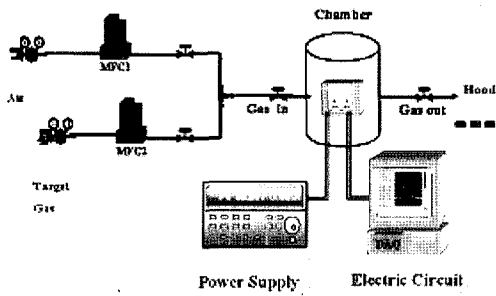


Fig. 1. Schematic of the measurement system.

나노 크기의 미세분말을 NaOH 수용액을 이용하여 수열 처리하고 세척공정을 거친 후 HCl 수용액에 섞어서 초음파기를 이용하여 1시간동안 반응시킨 후 세척을 하고 건조공정과 하소(calcination)공정을 거쳐 나노 튜브 형태를 갖는 TiO₂ 미세분말을 제조하였다.¹⁰⁾ 얻어진 미세분말을 이용하여 6×5mm² 크기의 감지막을 스크린 인쇄법으로 후막을 형성하고 센서를 제작하고 제작된 소자의 가스감지 특성을 조사하기 위하여 가스측정 system을 제작하였다. 시험대상 가스로는 Toluene가스와 NO 가스를 사용하였고 2개의 MFC(mass flow controller)를 이용하여 가스의 농도를 조절하였으며 air를 반송가스로 사용하였다. 주입된 가스의 농도에 따른 센서의 저항변화분을 DAQ(data acquisition board)를 이용하여 취득하고 Lab View로 실시간 모니터링 하였다. 감도(sensitivity)는 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$S(\%) = \frac{R_a + R_g}{R_g} \times 100 \quad (1)$$

여기서 S는 감도를 의미하고 R_{air}와 R_{gas}는 각각 공기 중의 센서저항과 가스 반응 시의 센서저항을 나타내며 본 연구에서 사용한 측정장비의 모식도를 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세분말 및 후막의 분석

그림 2는 공침법으로 합성된 침전용액에 NaOH 수용액으로 pH를 단계별로 조절하여 얻어진 미세분말을 XRD로 확인하고 그 결과를 그래프로 나타내었다. pH 0.1~0.3에서는 rutile구조의 미세분말이 제조되었고 pH 1.8~2.3에서는 anatase의 구조를 갖는 미세분말이 제조되었다. 이 결과는NaOH 수용액으로 pH를 조절하여 나노 크기의 입자를 갖는 TiO₂의 rutile과 anatase의 구조의 미세분말을 선택적으로 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

그림 3은 본 실험에서 제조된 rutile과 anatase의 구조를 갖는 TiO₂ 미세분말의 결정구조를 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다. JCPDS 데이터와 본 실험에서 제

조한 rutile과 anatase의 XRD 분석결과의 모든 피크가 일치함을 확인할 수 있다. 그리고 그림 4는 FE-SEM을 이용하여 분석한 나노 크기의 TiO₂ 미세분말의 사진이다. 입자의 크기는 수십 나노 미터 정도의 직경을 갖고 있음을 확인할 수 있다.

공침법과 NaOH 수용액으로 pH를 조절하여 제조한 나노 크기의 TiO₂ 미세분말을 이용하여 수열처리법을 통해 얻은 TiO₂ 미세분말을 분석하였다. 수열처리전의 분말의 입자모양과는 다른 나노 로드 형태로 2차 성장된 모습을 확인할 수 있다. 이것은 TiO₂ 미세분말을 NaOH 수용액으로 수열처리를 하면 Ti-O-Ti의 구조에서 Ti-O-Na와 Ti-OH를 포함한 Na₂Ti₂O₅·H₂O의 구조로 바뀌면서 나노로드의 형태로 성장한 것으로 여겨진다. 나노 로드

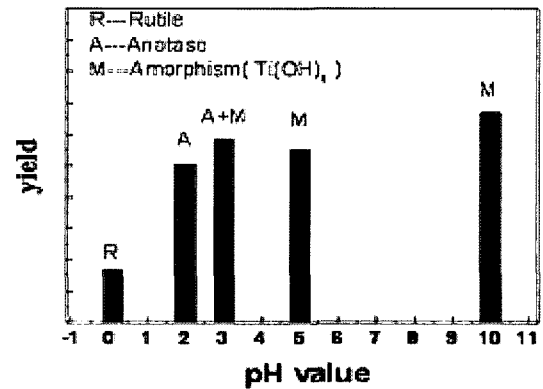


Fig. 2. Precipitating in aqueous TiCl₄ solution with different pH value.

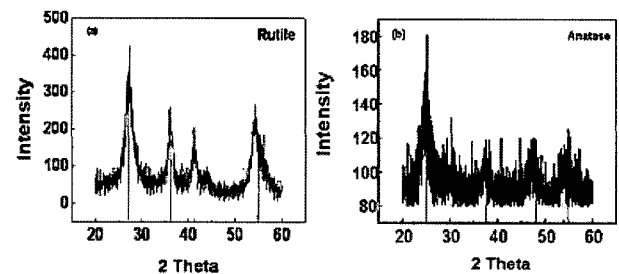


Fig. 3. XRD patterns of TiO₂ powders (a)Rutile (b)Anatase.

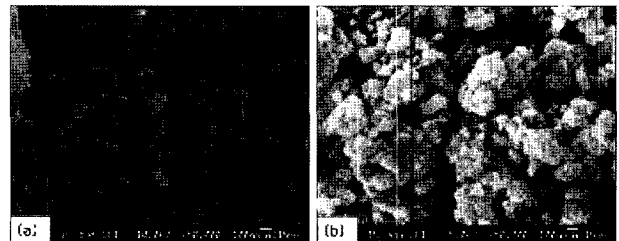


Fig. 4. FE-SEM images of TiO₂ nanopowders (a)Rutile, (b)Anatase.

의 직경은 수십 나노의 크기를 갖고 있으며 길이는 수백 나노의 크기를 확인할 수 있다. 수열처리를 마친 미세분말을 FE-SEM으로 관찰하여 그림 5에 나타내었다.

그림 6은 수열처리를 마친 TiO₂ 미세분말의 입자를 TEM을 이용하여 분석하였다. 분석결과 NaOH 수용액을 이용한 열처리와 HCl 수용액을 이용한 세척과정을 거치면서 단순한 로드 형태가 아닌 튜브 형태의 구조로 2차 성장을 하였다는 결과를 알 수 있었다. 이것은 나노 크기의 TiO₂ 미세분말을 NaOH 수용액으로 수열처리 과정을 거치면서 생긴 Na 층이 HCl 수용액으로 세척하는 과정에서 제거되는 Na 층에 의해 파괴되는 분말의 구조를 유지하기 위하여 Ti 층이 원형으로 말리면서 튜브 형태의 구조로 성장하였고 이 튜브들은 단일구조의 튜브가 아닌 여러 겹의 구조를 가진 겹 구조의 튜브 형태로 성장하였다는 것을 TEM 분석을 통하여 확인할 수 있다.

그림 7은 수열처리를 이용한 나노 튜브 구조의 TiO₂ 미세분말을 합성하는 과정에서 NaOH 수용액으로 수열

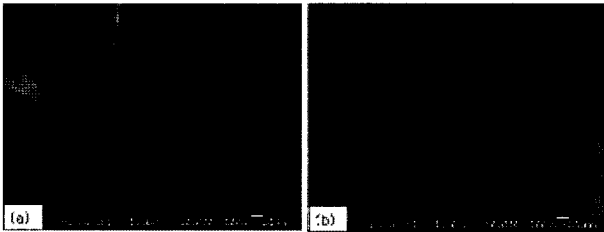


Fig. 5. FE-SEM images of TiO₂ particles by hydrothermal treatment (a)Rutile, (b)Anatase.

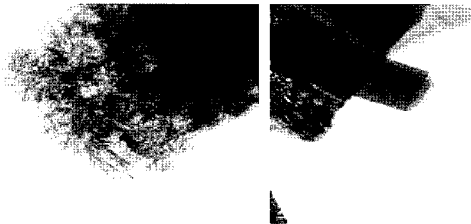


Fig. 6. TEM images of TiO₂ particles by hydrothermal treatment.

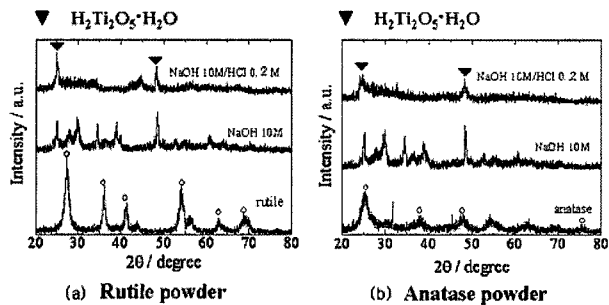


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂ particles after the hydrothermal treatment. (a)Rutile, (b)Anatase.

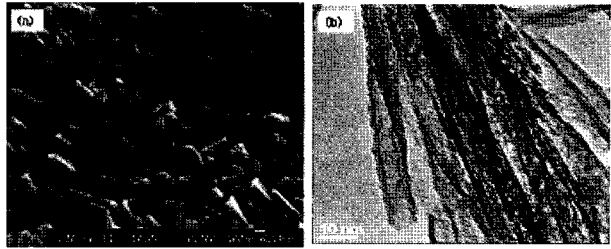


Fig. 8. FE-SEM & TEM images of TiO₂ nano-tube particles at 600°C for 1h. (a)FE-SEM image, (b)TEM image.

처리를 마친 미세분말과 HCl 수용액으로 세척을 마친 분말의 XRD 분석 결과이다. NaOH 수용액으로 수열처리를 마친 데이터에서는 Na 등의 불순물이 함께 나타났으며 HCl 수용액으로 세척을 마친 XRD분석자료에서는 rutile과 anatase 모두에서 H₂Ti₂O₅·H₂O 로 성장하였음을 확인할 수 있다.

그림 8은 나노 튜브 구조의 TiO₂ 미세분말을 이용하여 후막센서를 제작하고 600°C에서 1시간동안 소결을 한 후 FE-SEM을 이용하여 분석하였다. 분석결과 소결 후에도 나노 튜브의 구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 본 실험에서 제작한 TiO₂ 나노 튜브 센서가 가스의 감지를 위한 온도조건에서 결정구조의 재성장없이 튜브 구조를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.2. 가스 검지 특성

이산화티탄(TiO₂)의 특징에 관한 서론에서 언급했던 anatase 형이 rutile 형보다 더 높은 밴드갭을 가지고 있고 전자와 재결합 확률이 더 적기 때문에 전자재료로서 많이 사용되고 있다는 특징을 이용하여 본 실험에서는 anatase 형의 나노 크기의 미세분말을 이용한 센서 (A)와 anatase 형의 나노 튜브 구조의 미세분말을 이용한 센서 (B)를 제작하고 비교 실험하였다.

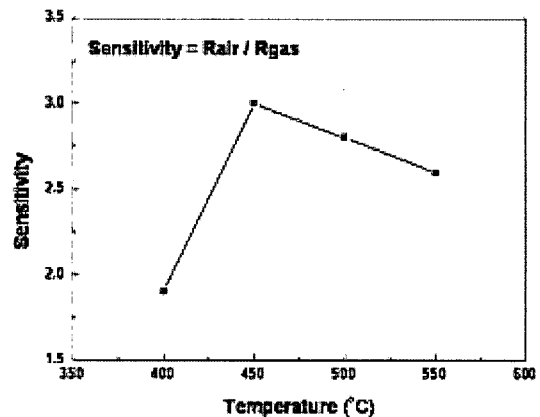


Fig. 9. Sensitivity of nanotube sensor (B) for 50 ppm Toluene with different temperatures.

가스측정의 최적온도를 알아보기 위하여 나노 튜브 센서를 톨루엔 가스 50 ppm 에 대해 400°C~550°C에서 감도를 측정하여 그림 9에 나타내었다. 실험결과 450°C의 온도에서 가장 좋은 감도를 나타내었다.

그림 10은 나노입자센서(A)와 나노튜브센서(B)를 이용하여 톨루엔 50 ppm 에 대해 450°C의 온도에서 측정된 감도를 그래프로 나타내었다. 나노입자센서(A)에서는 약 4%의 낮은 감도를 보였으며 센서 (B)에서는 약 66%의 감도를 나타내었으면 빠른 반응시간과 함께 빠른 회복성을 보여주었다.

그림 11은 450°C의 온도에서 톨루엔 가스에 대한 농도에 따른 센서의 감도를 측정하였다. 실험에 이용한 센서로는 앞선 50 ppm 의 톨루엔 가스의 측정에서 높은 감도와 회복성을 보여준 나노튜브센서 (B)를 이용하였다. 그 결과 톨루엔 가스 10 ppm 에서는 33%의 감도를 나타내었고 30 ppm 에서는 53%, 50 ppm 에서는 66 %의 감도를 나타내었다. 이것은 농도변화에 따라서 센서가 효율적으로 감지하고 있다는 것을 보여준다.

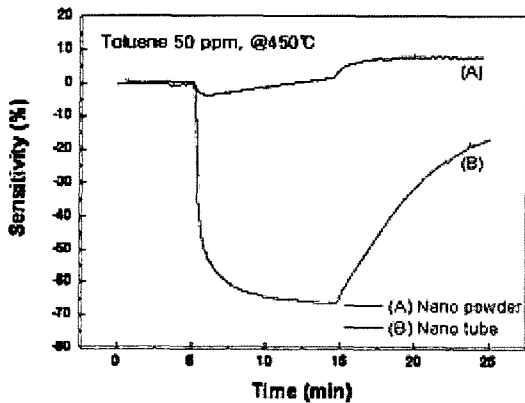


Fig 10. Sensitivity of nanoparticle sensor (A), nanotube sensor (B) for 50 ppm Toluene at 450°C.

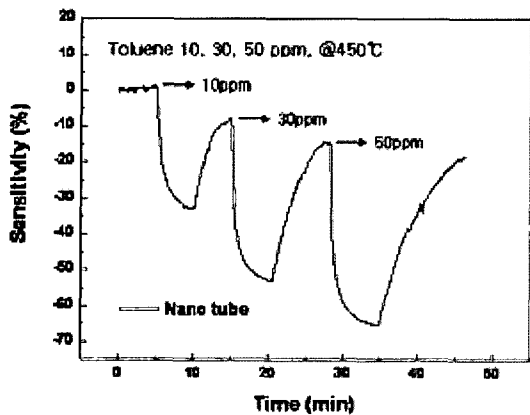


Fig. 11. Sensitivities of nanotube sensor (B) under concentration of Toluene in the range 10, 30, 50 ppm at 450°C.

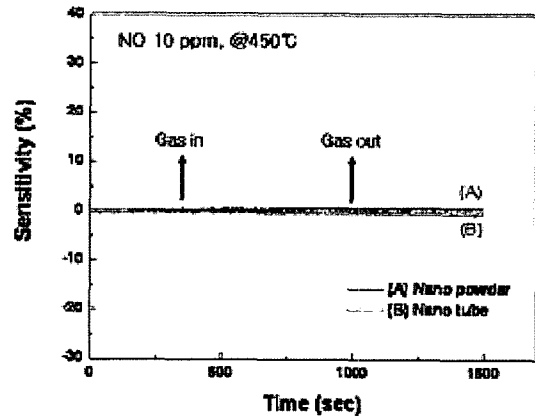


Fig. 12. Sensitivity of nanoparticle sensor (A), nanotube sensor (B) for 10 ppm NO at 450°C.

그림 12는 NO 10 ppm 에 대해 450°C의 온도에서 측정된 결과를 그래프로 나타내었다. 톨루엔의 측정과는 다르게 나노입자센서 (A)와 나노튜브센서 (B)의 두 센서 모두에서 가스에 대한 아무런 반응이 일어나지 않았다. 이것은 제작된 두 종류의 TiO₂ 센서가 특정가스에 대한 선택성을 보여주는 것이라 본다.

4. 결 론

이상의 실험 결과를 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공침법과 pH조절을 이용한 결과 pH 0.1 ~ 0.3에서는 rutile구조의 미세분말이 제조되었고 pH 1.8 ~ 2.3에서는 anatase의 구조를 갖는 미세분말이 제조되었다. 그리고 이 미세분말들의 직경은 약 10 nm의 크기로 분석되었다.
- 2) 제조한 나노 크기의 TiO₂ 미세분말을 이용하여 NaOH 수용액과 HCl 수용액을 이용한 수열처리법을 통해 나노 튜브의 구조를 갖는 TiO₂ 미세분말을 제조하였고 이 나노 튜브의 직경은 약 10 nm, 길이는 수백 nm 로 분석되었다.
- 3) NO가스에 대한 측정에서는 두 센서 모두에서 반응을 보이지 않았으며 톨루엔 가스에 대한 측정에서는 나노크기의 미세분말을 이용하여 제작된 센서(A)보다 나노 튜브의 구조를 갖는 미세분말을 이용하여 제작한 센서 (B)가 감도가 더 크고, 반응속도가 더 빠르게 나타났다.

감사의 글

본 논문은 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였습니다 [2007-S-078-02, 나노선 나노튜브를 이용한 환경 검지 정보 시스템]. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **5**, 7 (1991).
2. G. Martinelli, M. C. Carotta, *Sensors and Actuators B*, **7**, 717 (1992).
3. J. D. Choi, G. M. Choi, *Sensors and Actuators B*, **69**, 120 (2000).
4. D. S. Lee, S. D. Han, J. S. Huh, and D. D. Lee, *Sensors and Actuators B*, **60**, 57 (1999).
5. A. Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, U. Weimar, W. Gopel, and A. Dieguez, *Sensors and Actuators B*, **44**, 327 (1997).
6. M. R. Prairie, L. P. Evans, B. M. Stange and S. L. Marinez, *Envi. Sci. Tech.*, **27**, 1776, (1993).
7. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, F. Levy, *Sensors and Actuators B*, **26**, 71 (1995).
8. A. Curulli, F. Valentini, G. Padeletti, M. Viticoli, D. Caschera and G. Palleschi, *Sensors and Actuators B*, **111**, 441 (2005).
9. M. Z. Atashbar, S. Singamaneni, *Sensors and Actuators B*, **111**, 13 (2005).
10. C. C. Tasi, H. Teng. *J. Am. Chem. Soc.* **18**, 367 (2006).