

전기방사법으로 제조된 Cu₂O-PVP 나노사의 전기적 특성

Electrical Characteristics of Cu₂O-PVP Nanofibers Fabricated by Electrospinning

곽기열¹, 조경아¹, 윤정권¹, 김상식^{1,a}
(Kiyool Kwak¹, Kyoungah Cho¹, Jungwon Yun¹, and Sangsig Kim^{1,a})

Abstract

Hybrid nanofibers made of Cu₂O and polyvinyl pyrrolidone were fabricated by electrospinning on glass substrates. The current magnitude of the Cu₂O-PVP hybrid nanofibers is 10 times larger than that of pure PVP nanofibers. In addition, Cu₂O-PVP nanofibers possess high sensitivity to air at room temperature than pure PVP nanofibers.

Key Words : Cu₂O, Polymer, Electrospinning, Nanofiber, Gas sensor

1. 서론

최근 전기방사법으로 일차원의 고분자 나노사를 제작하여 가스센서로 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2]. 가스센서물질로 일차원의 고분자 나노사를 이용하게 되면, 박막의 가스센서에 비해 나노사의 큰 체적당 표면적비로 인해 센서의 감도를 높일 수 있다는 장점이 있다[3,4]. 현재까지는 단일 소재를 이용한 가스 센서의 제작 및 연구가 대다수이나 유기물-무기물 복합소재를 이용하게 되면 여러 종류의 가스를 동시에 검지할 수 있는 멀티 가스센싱 시스템을 구축할 수 있리라 여겨진다. 즉, 휘발성 유기기체에 대한 감도가 무기물에 비해 우수한 고분자와 극성 유기가스에 대한 감도가 우수한 금속 산화물 반도체를 융합하여 가스센서를 제작한다면, 휘발성과 극성 가스를 동시에 검지할 수 있리라 생각된다. 전기방사법은 고분자와 금속산화물이 융합된 일차원의 나노사를 제작하는데 용이한 방법이다. 따라서, 본 연구에서는 금속 산화물 반도체와 고분자 나노사 구조를 융합한 무기물-유기물 하이브리드 나노사

를 전기 방사법으로 제작하여 가스 센서로써의 활용가능성을 알아보려고 한다[5,6]. 금속 산화물 반도체 물질로는 p형 산화물 반도체 물질인 cuprous oxide (Cu₂O)를 이용하였으며, 고분자 물질로는 polyvinyl pyrrolidone (PVP)를 이용하였다.

2. 실험

PVP (분자량 1,300,000; Sigma-Aldrich)는 10 %의 농도가 되도록 증류수에 녹여 준비하였다. Cu₂O 용액은 Cu(NO₃)₂ · H₂O와 글루코오스를 염기성용액에서 반응시켜 합성하였고, X-ray diffraction (XRD)법을 이용하여 합성을 확인하였다. Cu₂O-PVP 혼합용액은 Cu₂O:PVP 용액의 부피비로 7:3, 8:2, 9:1의 비율로 만들었다. 혼합한 용액의 점도는 실온에서 점도계 (Viscometer SV-10)를 이용하여 측정하였다. Cu₂O-PVP 혼합용액은 전기방사법을 이용하여 유리기판위에 Cu₂O-PVP 나노사로 제작되었다. 전기방사의 조건은 직경 니들이 0.1 mm, 높이가 8 cm, 전압은 5-10 kV이었다. 제작된 나노사의 형태는 주사전자현미경 (Hitachi S-4300)으로 관찰하였다. 주위환경에 따른 나노사의 전기적 특성변화를 확인하기 위해서 핑거패턴의 금전극을 열증착법으로 형성한 기판위에 나노사를 제작하여 실온에서 semiconductor parameter analyzer 4155C를 이용하여 측정하였다.

1. 고려대학교 전기전자전공학과, 나노과학연구소
(서울시 성북구 안암동 5가 1)

a. Corresponding Author : sangsig@korea.ac.kr

접수일자 : 2009. 6. 15

심사완료 : 2009. 7. 3

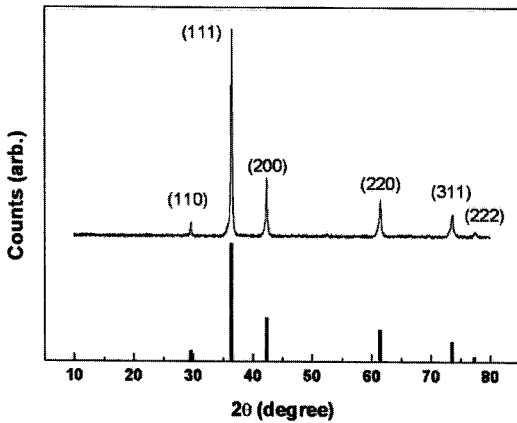


그림 1. 합성된 Cu₂O의 XRD 패턴.
 Fig. 1. The XRD pattern of the synthesized Cu₂O.

3. 결과 및 고찰

합성된 Cu₂O의 X선 회절 패턴이 레퍼런스 JCPDS #5-667과 일치하는 것을 그림 1에 나타내었다.

순수한 PVP 나노사와 Cu₂O-PVP 나노사의 전기적 특성을 비교하기 위해서 Cu₂O와 PVP 용액을 이용하여 혼합용액을 만들고 나노사 제작을 시도하였으나, Cu₂O와 PVP의 용액을 7:3의 부피비로 혼합한 용액 (88.7 cP)의 경우에는 전기방사법으로 나노사가 형성되지 않았다. 전기방사법으로 나노사를 제작하기 위해서는 나노사의 전구체 용액이 어느 정도이상의 점도를 가져야 한다. 그림 2는 본 연구에서 사용된 혼합 전구체용액의 점도와 하이브리드 나노사의 전기적 특성을 보여준다.

순수한 PVP 용액의 점도가 135 cP였으나 2:8로 Cu₂O용액이 혼합되었을 때는 점도가 98.8 cP로 감소하였다. 즉, 전구체 혼합용액에서의 Cu₂O 용액비율이 증가함에 따라 혼합용액의 점도는 감소하였다. 반면 순수한 PVP 나노사보다 2:8의 비율로 Cu₂O가 혼합된 용액으로 제작된 하이브리드 나노사의 경우에 전도성이 약 10 배 이상 향상되었다.

그림 3은 순수한 PVP 나노사와 2:8의 비율로 Cu₂O가 혼합된 용액으로 제작된 하이브리드 나노사의 주사전자현미경 이미지이다. 나노사들은 직선으로 형성되었으며, Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사의 평균직경은 500 nm으로, 순수한 PVP 나노사의 평균직경(700 nm)보다 얇게 관찰되었다. 이것은

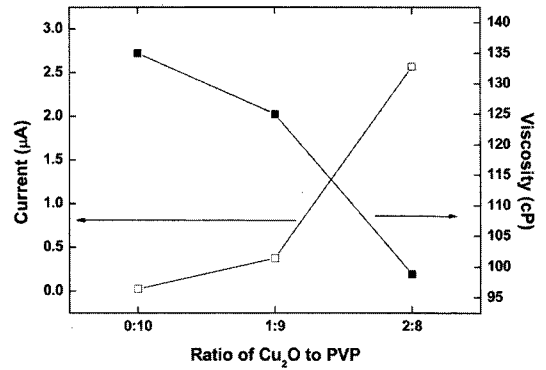


그림 2. Cu₂O와 PVP를 혼합한 용액의 점도와 제작한 나노사의 2.5 V 전압에서의 전류값.
 Fig. 2. The current of Cu₂O-PVP hybrid nanofibers at a bias of 2.5 V and the viscosity of the mixed solutions of PVP and Cu₂O.

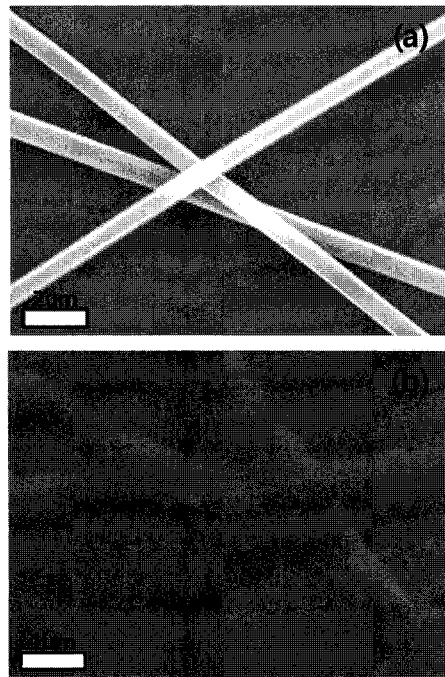


그림 3. 전기방사법으로 합성한 나노사의 주사전자현미경 이미지. (a) PVP 나노사 (b) 2:8 Cu₂O-PVP 나노사
 Fig. 3. SEM images of nanofibers fabricated by electrospinning. (a) pure PVP nanofibers (b) 2:8 Cu₂O-PVP hybrid nanofibers

전기방사법으로 나노사를 제작할 때, 나노사의 직경이 사용된 혼합 용액들의 점도와 관련이 있는 것으로 생각된다. Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사의 전구체 용액의 점도는 98.8 cP였으며, PVP 나노사의 전구체 용액의 점도는 135 cP로, Cu₂O-PVP 용액의 농도가 PVP 용액의 농도보다 낮아 동일한 전압에서 전기방사법으로 나노사가 형성될 때 더 가는 직경의 나노사가 얻어진 것으로 보인다.

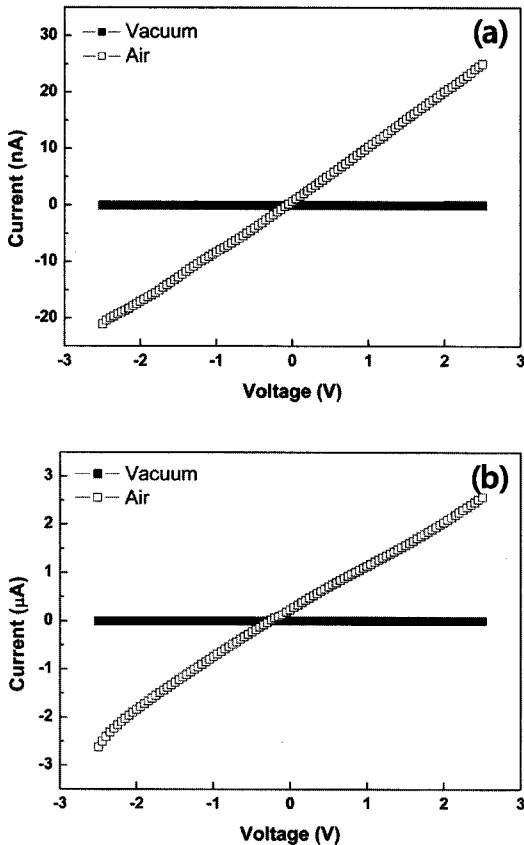


그림 4. (a) PVP 나노사 (b) Cu₂O-PVP 나노사의 전기적 특성.

Fig. 4. The I-V curves of PVP nanofibers (a) and 2:8 Cu₂O-PVP hybrid nanofibers (b).

주위 환경에 따른 나노사의 전기적 특성변화를 알아보기 위해 진공과 대기 상태에서 전기적 측정을 실시하였다. 그림 4는 진공과 대기 상태에서 측정된 순수한 PVP 나노사와 Cu₂O-PVP 나노사의 전류-전압 그래프이다. 동일 전압에서 전류를 측정하였을 때 대기 상태에서는 Cu₂O-PVP 하이브리드

나노사가 PVP 나노사에 비해 약 10 배 이상 증가된 전류값을 가졌다. 또한, 진공과 대기상태의 전류비 ($I_{\text{공기}}/I_{\text{진공}}$)도 순수한 PVP 나노사의 경우에는 약 2.4×10^3 이였지만 Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사의 경우에는 약 1.1×10^5 로 45배보다 더 큰 값을 가졌다. 이러한 결과는 Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사가 순수한 PVP 나노사 보다 주위 환경에 대해 더 민감하게 반응한다는 것을 의미하며, 이는 단일 고분자

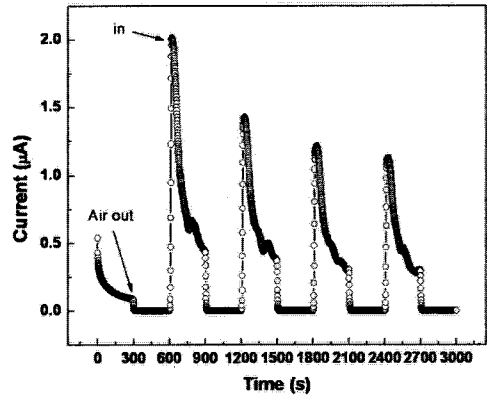


그림 5. 공기주입에 따른 2:8 Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사의 전류변화.

Fig. 5. Current transients of Cu₂O-PVP hybrid nanofibers.

나노사로 제작된 센서보다 금속산화물이 함유된 하이브리드 나노사로 제작된 센서가 보다 향상된 반응성을 가질 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사가 가스센서로써 활용가능한지를 알아보기 위하여, 가스 존재여부에 따른 전류값의 변화를 상온에서 살펴보았다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사는 진공상태에서 전류가 수 pA가 될 정도로 급격히 감소하나, 공기가 주입되면 전류는 수십 μA 까지 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 실험 횟수가 증가할수록 전류의 최대값이 감소하는 것은 측정된 온도가 상온이기 때문에, 이전 실험에서 흡착된 공기들이 전부 탈착되지 못했기 때문으로 생각되어진다.

4. 결론

본 연구에서는 Cu₂O-PVP 하이브리드 나노사를 전기방사법으로 제작하고 그 전기적 특성을 순수

한 PVP 나노사와 비교하였다. Cu_2O 를 함유한 하이브리드 나노사가 단일성분의 나노사보다 10배 이상 큰 전류값을 가졌으며 반응비도 약 43배 이상 향상되었다. 본 연구의 결과로부터 유기물과 무기물의 혼합소재를 이용하여 전기방사법으로 형성된 일차원의 나노사가 민감한 가스센서의 소재로 활용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 나노원천기술개발사업 (CINS), 국가지정연구실사업 (NRL), 세계수준의 연구중심대학 육성사업 (WCU)과 한국학술진흥재단이 지원하는 중점연구소지원사업, 한국산업기술개발원이 지원하는 중기거점기술개발사업, 중소기업청이 지원하는 중소기업기술혁신개발사업, 한국산업기술평가원이 지원하는 핵심기반기술개발사업 (시스템IC2010)의 연구비에 의하여 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] R. Rojas and Nicholas J. Pinto, "Using electrospinning for the fabrication of rapid response gas sensors based on conducting polymer nanowires", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 8, No. 6, p. 951, 2008.
- [2] S. Ji, Y. Li, and M. Yang, "Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 133, No. 2, p. 644, 2008.
- [3] A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, and R. B. Kaner, "Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 139, No. 1-2, p. 53, 2007.
- [4] Z.-F. Li, Frank D. Blum, Massimo F. Bertino, C.-S. Kim, and Sunil K. Pillalamarri, "One-step fabrication of a polyaniline nanofiber vapor sensor", Vol. 134, No. 1, p. 31, 2008.
- [5] Mahendra D. Shirsat, Mangesh A. Bangar, Marc A. Deshusses, Nosang V. Myung, and A. Mulchandani, "Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor", Vol. 94, No. 8, p. 83502, 2009.
- [6] X. Song, Z. Wang, Y. Liu, C. Wang, and L. Li, "A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$ nanofibers", Vol. 20, No. 7, p. 75501, 2009.