

CNT:ZnO 가스 센서의 제조와 특성 연구

윤소진¹, 유 일^{1,a}

¹ 동의대학교 물리학과

Characteristics and Preparation of CNT:ZnO Gas Sensors

So-Jin Yoon¹ and Il Yu^{1,a}

¹ Department of Physics, Dong-Eui University Busan 614-714, Korea

(Received April 22, 2014; Revised May 24, 2014; Accepted May 29, 2014)

Abstract: The effects of ZnO coating on the sensing properties of CNT:ZnO based gas sensors were studied for H₂S gas. The nano ZnO sensing materials were grown by hydrothermal reaction method. CNT:ZnO was prepared by ball-mill method. The mole range of nano ZnO coating on CNT surface was from 0 to 10%. The CNT:ZnO gas sensors were fabricated by a screen printing method on alumina substrates. The structural and morphological properties of the CNT:ZnO sensing materials were investigated by XRD, EDS, SEM and TEM. The XRD patterns showed that CNT:ZnO powders with hexagonal structure were grown with (002) dominant peak. The diameter of CNT from TEM was about 28 nm.

Keywords: CNT, ZnO, H₂S, Ball-mill

1. 서 론

최근 급격한 산업의 발달 그리고 인구와 교통량의 증가로 CH₄, NH₃, H₂S, HCl, LPG, LNG 등의 가연성 기체와 SO₂, Cl₂, CO, NO_x 등의 유독성 기체가 생산되어 저장, 운송, 사용, 폐기 과정에서의 누설사고가 많이 발생한다. 이에 따라 유독성 기체와 가연성 기체 등의 기체 누설 사고를 미연에 방지할 수 있도록 고감도, 고선택성, 내구성, 저소비 전력 등 기체감지 특성이 우수한 기체 센서의 연구가 활발히 진행

되고 있다 [1].

탄소나노튜브는 뛰어난 전기적 특성, 우수한 열전도 특성, 넓은 표면적, 화학적 안정성, 강한 기계적 강도 때문에 각종 전자소자로의 응용 가능성이 검토되고 있고, 또한 첨단 산업분야에 폭넓게 이용될 수 있는 나노과학기술 분야의 핵심 소재로 관심이 집중되고 있다. 그 중에서도 탄소나노튜브는 현재 고감도 기체 센서로서의 가능성이 활발하게 연구되어지고 있다 [2].

반도체식 기체 센서는 세라믹 반도체 표면에 기체가 접촉했을 때 전기 전도도와 저항의 변화를 이용하여 환원성 기체뿐만 아니라 산화성 기체를 검출하는 것이 가능하다. 또한, 반도체식 기체 센서는 기체 감응도와 신뢰성이 매우 우수하고 제작과 구동이 용이한 장점이 있으며, 촉매를 사용하면 특정 기체에 대한 선택성을 높일 수 있다 [3].

a. Corresponding author; 0324yu@deu.ac.kr

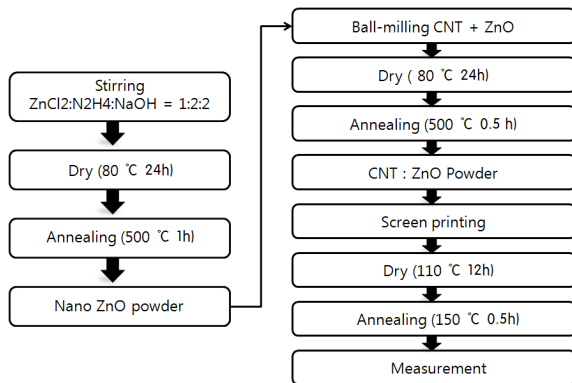


Fig. 1. Fabrication process for CNT:ZnO gas sensors.

가스 센서로 많이 이용되고 있는 재료는 열적, 화학적으로 안정한 ZnO, SnO₂, WO₃, TiO₂ 등이 있다. 특히 ZnO는 여러 가지 형태의 나노 구조물 형성이 용이하고, 센서의 주요한 특성인 선택성과 감도의 향상이 기대되기 때문에 유독성 및 가연성 가스의 감지에 많이 사용되고 있다 [4].

본 연구에서는 탄소나노튜브를 이용하여 H₂S 가스에 대한 감응 특성을 연구하기 위하여 나노 ZnO와 탄소나노튜브를 Ball-mill을 통해 혼합한 후, CNT:ZnO 가스 센서를 후막공정으로 제작하여 나노 ZnO의 입자 크기와 농도 변화에 따른 H₂S 가스의 가스감응 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 구형 나노 ZnO 분말의 제조

나노 ZnO 분말은 ZnCl₂ (Kanto Chemical, 98%, Japan), N₂H₄ (Aldrich, N₂H₄ 80% solution)과 NaOH (Dusan, NaOH 50% solution)을 사용하여 수열합성법으로 제조하였다. [ZnCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH]의 무게비는 1:2:2 비율로 하였다 [5]. 나노 ZnO는 ZnCl₂ 6.815 g을 약 55°C 항온조에서 증류수 50 mL에 녹여 수용액을 만든 뒤 N₂H₄-H₂O를 5.006 g 첨가하여 슬러리 용액을 만들었다. ZnCl₂ 수용액과 N₂H₄-H₂O의 착염 형성에 의해 용액의 온도가 상승한 후, 온도가 서서히 냉각되었을 때 NaOH 9.199 g을 첨가하여 침전물 상태로 제조하였다. 나노 ZnO 감지 물질은 제조된 침전물을 에탄올과 증류수로 5회 정도 세척하고

80°C 건조기에서 24시간 동안 건조한 후, 500°C에서 열처리하여 제조하였다.

2.2 나노 ZnO가 첨가된 CNT:ZnO 제조

그림 1은 감지물질 및 센서의 제조공정도를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CNT에 나노 ZnO가 부착된 CNT:ZnO의 제작은 CNT와 0~10 mol%로 변화시킨 나노 ZnO 감지물질을 250 cc 용량의 폴리프로필렌 용기 속에 넣고, 5 mm 지름의 ZrO₂ Ball과 증류수와 함께 200 rpm의 속도로 24시간 동안 Ball-mill한 후, 80°C의 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 얻어진 분말은 약 500°C에서 열처리를 통하여 제조하였다.

CNT:ZnO의 결정구조 및 형태는 X선 회절기 (X-ray diffraction, XRD RIGAKU사), 전계방출형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)과 전계방출형 투과전자현미경 (field emission transmission electron microscopy, FE-TEM)을 사용하여 측정하였다.

2.3 센서의 제작 및 특성 평가

센서소자용 전극은 Pt와 Ag가 혼합된 paste를 알루미늄 기판 (15 mm × 15 mm × 0.1 mm) 윗면에 스크린 프린팅한 후, 80°C에서 3시간 동안 건조하여 준비하였다. 제조과정 상 기판 위의 전극은 0.2 mm 간격으로 패터닝되었다. 패터닝 전극 마스크를 노광하여 세척한 후, 550°C에서 8시간 동안 열처리하여 제작하였다.

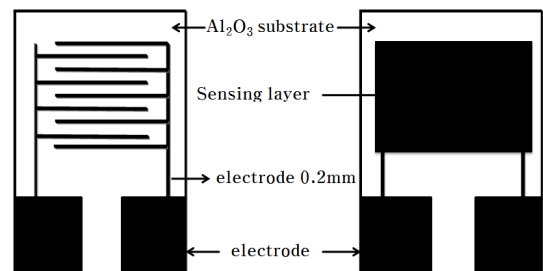


Fig. 2. Sensor structure and electrode pattern on alumina substrate.

CNT:ZnO 후막센서의 제작은 전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 CNT:ZnO 분말과 유기 바인더를 1:6

비율로 혼합한 paste를 슬러리 상태로 만든 후, 스크린 프린팅하여 110°C에서 12시간 건조한 후, 150°C에서 30분 동안 열처리하여 제조하였다.

그림 2는 알루미늄 기판 위에 스크린 프린팅된 전극의 패턴과 CNT:ZnO 감지 물질의 이미지를 나타낸 것이다. CNT:ZnO 가스 센서의 H₂S 가스에 대한 감도 측정은 (mass flow controller, MFC)를 이용하여 먼저 air를 chamber 내에 흘려준 후, 캐리어 가스로 N₂를 동시에 흘려 chamber 내의 가스의 농도를 5 ppm으로 고정하고 감도는 식 (1)과 식 (2)로부터 얻었다.

$$R_s = \left(\frac{V}{V_R} - 1\right)R \quad (1)$$

여기서 R_s는 챔버 내 가스 주입 후의 센서 저항, R은 가변저항이며 V는 5 volt의 기전력, V_R은 전위 차이이다.

$$S = \frac{R_s}{R_a} \quad (2)$$

여기서 S는 센서의 감도, R_a는 챔버 내 가스 주입 전의 센서 저항이다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 CNT에 나노 ZnO가 부착된 CNT:ZnO의 ZnO 0~10 mol% 농도 변화에 따른 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CNT:ZnO의 XRD 패

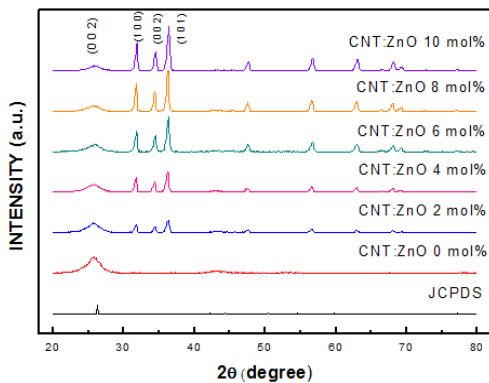


Fig. 3. XRD patterns of CNT:ZnO for various ZnO concentration.

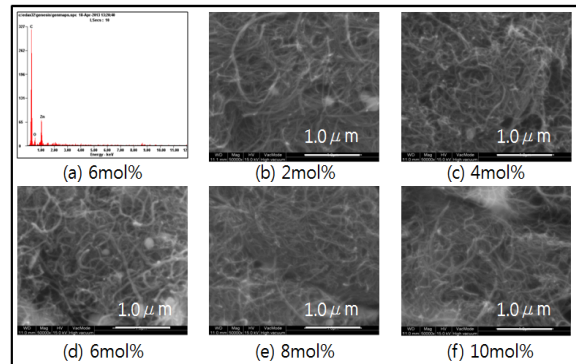


Fig. 4. FE SEM images of CNT:ZnO with respect to ZnO concentration; (a) 6 mol%, (b) 2 mol%, (c) 4 mol%, (d) 6 mol%, (e) 8 mol%, and (f) 10 mol%.

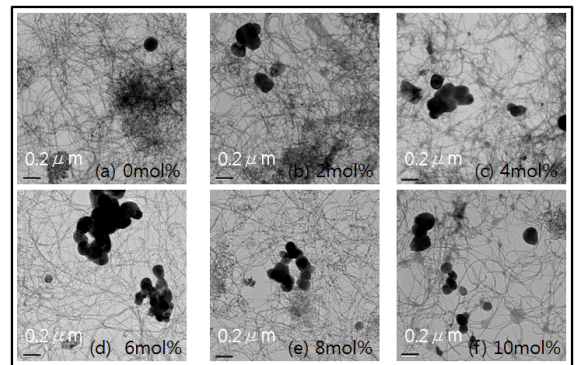


Fig. 5. FE TEM images of CNT:ZnO with respect to ZnO concentration; (a) 0 mol%, (b) 2 mol%, (c) 4 mol%, (d) 6 mol%, (e) 8 mol%, and (f) 10 mol%.

턴은 JCPDS 카드 (JCPDS No. 41-1487, 23-0064, 36-1451)와 비교에서 일치하였고, 그림에서 26° 근처의 (002)면은 탄소나노튜브와 관련된 hexagonal 구조의 carbon 상으로 나노 ZnO의 농도와 상관없이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그림에서 (100),(002),(101)면은 육방정계 wurtzite 구조의 ZnO 상과 관련된 피크로 ZnO의 농도가 증가함에 따라 피크의 세기는 증가하였다.

그림 4는 Ball-mill법으로 제조된 나노 ZnO의 농도 변화에 따른 CNT:ZnO의 형상을 EDS와 FE-SEM을 통해 관찰한 이미지이다. CNT:ZnO의 EDS spectrum 분석 결과, CNT:ZnO는 C, Zn, O로 구성되어 있는 것을 관찰할 수 있었고, 다른 불순물이 첨가되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

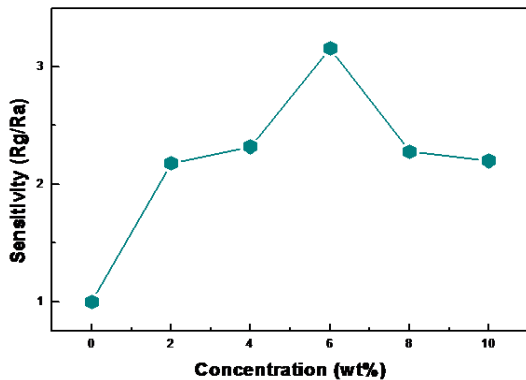


Fig. 6. Sensitivity of CNT:ZnO sensor for various ZnO concentration.

SEM 이미지를 확대하여 관찰한 결과, 나노 ZnO의 입자 사이즈는 약 210 nm로 나타났다. 탄소나노튜브 표면에 부착된 나노 ZnO는 ZnO의 농도가 증가함에 따라 CNT 주변에 서로 응집되고 있는 모습을 확인할 수 있었다.

그림 5는 나노 ZnO의 농도변화에 따른 CNT:ZnO의 FE-TEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 탄소나노튜브는 내부가 비어있는 다중벽으로 구성되어 있고 약 28 nm의 직경을 갖는 것을 확인할 수 있었고, ZnO 입자들은 서로 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

그림 6은 나노 ZnO의 농도 변화에 따라 Ball-mill 방법으로 제작된 CNT:ZnO를 이용한 후막 가스 센서의 촉매 ZnO의 농도 변화에 따른 H₂S 가스 5 ppm에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 CNT:ZnO 가스 센서는 ZnO의 농도가 증가함에 따라 감도가 향상되었고, CNT의 농도가 6 wt%일 때 감도가 가장 우수한 것으로 나타났다. 앞의 SEM과 TEM의 결과에서 CNT 표면에 부착된 나노 ZnO는 ZnO의 농도가 증가함에 따라 CNT 주변에 서로 응집되고 있는 모습을 확인할 수 있었다. 이 같은 결과로부터 CNT:ZnO 가스 센서의 감도 증가는 ZnO 촉매의 첨가로 감지 물질의 비표면적이 증가하여 감도가 향상된 것으로 생각된다. 그러나 ZnO의 농도가 6 wt% 이상 첨가한 CNT:ZnO 가스 센서의 감도는 오히려 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 ZnO를 6 wt% 이상 첨가한 시료는 CNT 주변의 ZnO가 서로 응집되면서 비표면적이 감소하여 감도가 감소한 것이라 판단된다.

4. 결론

CNT:ZnO를 이용한 후막 가스 센서는 Ball-mill법으로 CNT:ZnO 감지물질을 제조한 후, 알루미늄 기판위에 후막공정을 통하여 센서를 제작하였다. XRD 결과로부터 CNT:ZnO는 ZnO의 농도와 상관없이 Hexagonal 구조의 Carbon 상과 Wurtzite 구조의 ZnO상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. SEM 결과, 나노 사이즈 ZnO는 농도가 증가함에 따라 탄소나노튜브 입자표면에 응집되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. TEM 결과, 탄소나노튜브는 다중벽으로 구성되어 약 28 nm의 직경을 갖는 것을 확인할 수 있었다. CNT:ZnO 가스 센서의 H₂S 가스 측정 결과, 나노 ZnO를 6 mol% 첨가했을 때 감도가 가장 높게 관찰되었다. 본 연구에서 촉매로 나노 ZnO를 첨가하여 제작한 CNT:ZnO 가스 센서는 감도가 우수하다고 알려진 기존의 CNT 가스 센서 보다 상온에서 3배 이상 감도가 높게 나타났고, 촉매 농도 변화에 따른 감도 특성을 확인하였다.

향후, CNT:ZnO 가스 센서의 재현성에 대한 연구와 고 감도 가스 센서로의 촉매와 CNT 제조공정에 관한 연구가 좀 더 진행된다면 본 연구 결과는 상온에서도 동작 가능한 저비용 고감도 가스 센서의 제작에 유용하게 활용될 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2014학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음 (2014AA252).

REFERENCES

- [1] C. Y. Jo, K. C. Park, and J. G. Kim, *J. of the Korean Sensors Society*, **18**, 54 (2009).
- [2] M. J. Kim, K. H. Yun, and J. S. Huh, *J. of the Korean Sensors Society*, **13**, 137 (2004).
- [3] J. B. Yu, S. H. Do, H. G. Byun, and J. S. Huh, *J. of Sensor Science and Technology*, **21**, 446 (2012).
- [4] Y. W. Park, H. Y. Shin, and S. J. Yoon, *J. of the Korean Sensors Society*, **19**, 356 (2010).
- [5] S. J. Kim and J. H. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 628 (2008).