



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 5, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.5.238>

Au 나노입자가 코팅된 TiO₂ 나노와이어의 에탄올가스 검출 특성

강우승*

인하공업전문대학 금속재료과

Ethanol Sensing Properties of TiO₂ Nanowires Sensor Decorated with Au Nanoparticles

Wooseung Kang*

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

(Received October 7, 2015 ; revised October 15, 2015 ; accepted October 20, 2015)

Abstract

TiO₂ nanowires were synthesized by hydrothermal method for the application to ethanol gas sensor. TiO₂ nanowires were decorated with Au nanoparticles to improve the sensitivity to ethanol gas. Scanning electron microscopy and Transmission electron microscopy revealed that the synthesized nanowires had diameters and lengths of approximately 100 - 200 nm and a few micrometers, respectively. Size of the Au nanoparticles decorated on the TiO₂ nanowires was observed to be in the range of 10 - 20 nm. X-ray diffraction confirmed that the decorated nanowires were composed of anatase-, rutile-TiO₂, and Au. The sensitivities of TiO₂ nanowires sensors decorated with Au were approximately 1.1 - 3.65 times as high as those of as-synthesized TiO₂ sensors for the ethanol concentration of 5 - 100 ppm at 200°C. The mechanism of the improved ethanol gas sensing of the TiO₂ nanowires decorated with Au nanoparticles is discussed.

Keywords : TiO₂, Nanowires, Gas sensor, Ethanol, Au nanoparticles

1. 서 론

최근 수 십 년 동안, 1차원 구조를 기반으로 형성된 나노 물질 가스 센서에 대한 연구가 여러 분야에서 이루어지고 있다. 이는 이 구조의 물질이 갖는 매우 높은 부피 대 표면적의 비 때문인데, 이러한 특징으로 인하여 검출하고자 하는 물질이 나노 물질의 표면과 반응할 수 있는 면적이 매우 높아지게 된다¹⁾. 그 결과 박막이나 벌크 물질에 비하여 이러한 구조를 갖는 물질의 가스 검출 반응은 적게는 수 배에서 높게는 수 백 배에 이르기까지 그 민감도가 증가하는 것을 알 수 있다²⁾. 이렇게 높아

지는 검출 특성 때문에 여러 가지 형태의 1차원 나노 물질의 합성이 연구되었고, 나노선, 나노튜브, 나노로드 등과 같은 물질들의 합성이 이루어졌다. 또한 이 물질을 바탕으로 여러 가지 가스의 검출이 이루어 졌으며, 단순히 합성된 형태에 그치는 것이 아니라, 이를 바탕으로 민감도를 더욱 향상시키기 위한 노력 또한 꾸준히 이루어져 왔다³⁻⁵⁾.

에탄올 가스 센서는 여러 분야에서 꾸준히 연구되어져 왔는데, 이 가스의 경우 화학 공업 분야, 의학 분야를 비롯하여 식품 산업과 와인 제조업, 음주 측정 등에 광범위하게 사용되기 때문이다⁶⁾. 이러한 에탄올 가스를 검출하기 위한 물질로는 산화인듐⁷⁾, 산화아연⁸⁾, 산화주석⁹⁾ 등이 있다. 이러한 물질은 에탄올과 반응하여 저항의 변화가 높게 나타나는 물질로 잘 알려져 있다. 그러나 이러한 물질은 에탄올 검출 반응에 있어 제한적인 요소를 갖

*Corresponding Author : Wooseung Kang

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College
E-mail : wkang651@inhac.ac.kr

고 있는데, 에탄올에 대한 선택성이나 검출 반응을 위한 온도가 너무 높다는 것이다. 비록 에탄올에 대하여 민감도가 매우 높아서 매우 미량에서도 안정적인 검출 특성을 나타낸다 하더라도 다른 가스와의 선택성이 없다면 에탄올의 검출 반응을 확신할 수 없기 때문에 그 사용이 불가능 하며 또한 에탄올 가스의 경우 고온에서 산소와 반응하여 물과 이산화탄소를 형성하므로 그 반응 온도가 너무 높게 된다면 그 검출에 대한 민감도는 역시 제한적으로 될 수밖에 없다¹⁰⁻¹²⁾. 따라서 효율적이고 우수한 성능의 에탄올 검출 센서 물질은 에탄올에 대한 매우 높은 선택성을 갖고 있으며, 가능한 낮은 온도에서 검출 반응이 나타나야 한다. 또한, 저 농도에서도 안정적인 반응 특성을 나타내야 하며, 그 반응 값이 농도의 변화에 대하여 선형적인 특성을 나타내야 한다.

이산화 티타늄(TiO₂)은 광촉매¹³⁾, 태양 전지¹⁴⁾, 전기화학 재료¹⁵⁾, 가스 센서¹⁶⁾ 등에서 매우 독특한 특성을 나타내는 물질이다. 또한 TiO₂를 기반으로 하는 나노물질은 합성하기가 매우 간단하며, 그 물질의 가격이 비교적 저렴하여 산업적인 측면으로 응용이 유망하다. 또한, 합성을 위한 전구체로 사용되는 TTIP (Titanium Tetra-Iso-Propoxide)의 경우 상온에서도 안정적이기 때문에, 취급시 위험도가 상대적으로 낮다. 특히 이러한 TiO₂의 경우, 에탄올 가스 센서로 응용시 기존 물질이 갖고 있는 낮은 선택성과 높은 동작 온도 등의 문제를 해결할 수 있는 특성을 갖고 있다. 이와 같은 특성으로 인하여, 에탄올 검출을 위한 TiO₂ 합성에 관한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. TiO₂를 기반으로 하는 나노 물질을 합성하는 방법으로는, Sol-gel¹⁷⁾, Electrospinning¹⁸⁾, Hydrothermal¹⁹⁾, VLS²⁰⁾, Anodizing²¹⁾ 등의 방법이 있다. 이 중, hydrothermal 법은 매우 넓은 범위에서 균일한 나노선을 만드는 방법으로 사용되고 있다. 따라서 이 방법을 통하여 수 십 nm 두께와 수 μm 길이를 갖는 나노로드를 합성할 수 있다.

나노선과 같은 물질을 기반으로 하는 가스 센서는 그 검출 특성이 매우 우수하다. 하지만, 에탄올과 같은 VOC (Volatile Organic Compounds, 휘발성 유기 화합물) 가스의 경우 그 양이 매우 미량일 때도 검출을 요구하는 경우가 있다²²⁾. 특히 의료 분야에서 사용되는 가스 센서의 경우 높게는 ppm 단위에서 낮게는 수 십 ppb 단위까지 안정적으로 검출할 수 있는 센서가 요구된다²³⁾. 따라서 기존의 나노선 센서보다 더욱 민감하게 반응하도록 센서의 성능을 개선할 필요가 요구되며, 이 경우 다양한 방

법으로 나노선의 가스 검출 특성을 증대시킬 수 있다. 이러한 방법으로는 코어-셸(core-shell) 법²⁴⁾, 금속입자 기능화(metal particle functionalization) 법²⁵⁾, 그리고 도핑(doping)²⁶⁾ 등의 방법이 연구되고 있는데 이러한 가공법을 통하여 기존의 나노선에 비하여 수십 배 이상의 검출 특성을 갖는 센서의 제작이 가능하다.

본 연구에서는 이러한 특성을 바탕으로 수열법을 사용하여 TiO₂ 나노선을 합성하였다. 그리고 이 물질에 Au 나노 입자를 코팅하였다. 이후 합성된 나노선을 기반으로 다양한 농도와 온도에서의 에탄올 검출 반응 특성을 조사하였다. 또한, 이 나노선의 에탄올 가스와의 반응에 대한 선택성을 확인하기 위하여 특정 농도의 다른 휘발성 유기 화합물 가스의 검출 특성에 대해서도 연구하였다.

2. 실험방법

TiO₂ 나노선을 합성하기 위하여 수열법을 사용하였다. 나노선을 합성하기 위한 기판으로 5 Ω FTO (Fluorine doped Tin Oxide) glass를 사용하였다. 이 glass를 가로, 세로가 각각 10 mm, 10 mm가 되도록 자르고, DI Water : IPA : Acetone 을 각각 1 : 1 : 1로 섞은 용액에 넣고 10분간 초음파 세척하였다. 이후 이 시편을 흐르는 DI Water에 1분간 세척한 후 N₂로 건조하였다. 수열 합성을 위하여 30 ml의 DI Water에 30 ml의 HCl (38%)을 첨가하였다. 이후, 이 용액에 0.75 ml의 TTIP를 첨가한 후 잘 섞어주었다. 이 용액을 100 ml 용량의 Teflon 용기에 넣고 앞서 준비된 시편을 넣은 후 잘 밀봉하였다. 이 용기를 Autoclave에 넣고 150°C의 온도에서 10시간 동안 유지시켰다. 이후 이 용기를 상온으로 냉각시킨 후 시편을 꺼내어 흐르는 DI Water에 1분 동안 세척한 후, N₂로 건조하고, 열처리 하였다. 열처리를 위하여 수평 관상 로에 시편을 장입하고 밀봉한 후 5 mTorr의 진공을 유지하고 500°C로 가열하였다. 해당 온도가 되었을 때 100 sccm의 O₂를 주입하여 1 Torr의 진공도를 만들고 1시간 동안 유지한 후, 가스의 공급을 중단하고 5 mTorr의 진공에서 상온으로 냉각하였다. 냉각이 완료되면 진공을 제거하고 시편을 꺼내었다.

이렇게 합성된 나노선에 Au 나노입자를 코팅하기 위하여 50 mM의 HAuCl₄ 용액을 준비하였다. 이 용액의 용매는 IPA를 사용하여 용액에 나노선의 표면에 골고루 퍼지도록 하였다. 이 용액을 나노선이 합성된 시편에 떨어뜨리고 3000 rpm으로 스펀코팅한 후 150°C에서 1분간 건조하였다. 이 작업을 5회

반복하여 충분한 양의 HAuCl_4 가 나노선의 표면에 코팅되게 하였다. 이후 이 시편을 수평 관상 로에 장입하고 열처리 하였다. 시편의 열처리를 위해서 챔버의 내부 진공도를 5 mTorr로 만들고 500 °C의 온도에서 1시간 동안 유지하였다. 그리고 챔버의 온도를 상온까지 냉각시킨 후 진공을 제거하고 시편을 꺼내었다.

합성된 시편의 물성 분석을 위하여 다양한 기법을 사용하였다. 먼저, 나노선의 형상과 표면 상태를 분석하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-8010)을 사용하였다. 나노선의 결정 구조와 표면에 코팅된 입자의 형상을 파악하기 위해서는 TEM (Transmission Electron Microscopy, Jeol-2100F) 분석을 수행하였다. 이 분석을 위한 시편을 제작하기 위하여, 합성된 시편을 5 ml의 IPA에 넣고 10분간 초음파 교반 하였다. 이후, 이 용액을 TEM grid에 0.2 ml 씩 떨어뜨리며 건조시켰다. 충분한 양의 샘플을 grid 위에 형성시키기 위하여 위와 같은 작업을 10회 반복하였고, 완성된 grid는 진공 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 또한, 합성된 박막의 결정 방향을 분석하기 위하여 0.5° 각도의 저각 박막 XRD (X-ray Diffractometry, Philips X'pert MRD Diffractometer) 분석을 수행하였다. XRD 분석을 위해서 $\text{Cu-K}\alpha$ 를 X-선 타겟으로 사용하였으며, 분당 4°의 속도로 스캔하였다.

합성된 나노선을 기반으로 가스 센서를 제작하기 위하여 IDE (Interdigital electrode) 칩(chip)을 제작 하였다. 먼저 300 nm의 SiO_2 를 코팅한 Si 기판에 사진식각공정(photolithography)을 통하여 폭 10 μm 의 패턴을 형성하였다. 전극 물질로는 e-beam evaporator를 사용하여 Ti/Pt 층을 각각 10 nm/100 nm 두께로 코팅하였다. 이렇게 형성된 패턴 위에 TiO_2 나노선 현탁액을 떨어뜨려 채널을 형성하였다. 현탁액을 제조하기 위하여 합성된 시편을 5 ml의 IPA에 넣고 5분간 초음파 교반하였다. 이후 이 용액 0.2 ml를 떨어뜨린 후 150°C에서 1분간 건조하였다. 충분한 양의 TiO_2 나노선을 떨어뜨리기 위하여 이와 같은 작업을 10회 반복하여 TiO_2 IDE 칩을 완성하였다.

완성된 IDE 칩의 가스 검출 특성을 측정하기 위하여 Keithley sourcemeter 2612A에 IDE 칩을 연결하고 챔버에 장입하였다. 챔버 내에 튜브를 장치하여 IDE 칩 전면 1 cm에서 검출하고자 하는 가스를 200 sccm의 속도로 분사하였다. 동시에 1V의 전압을 인가하며, 챔버의 온도를 200°C의 온도로 승온시키고 초당 2회 씩 저항 변화를 측정하고 기록하였다. 챔버에는 200 ppm의 에탄올 가스와

99.999%의 합성 공기를 연결하여 특정 농도의 가스를 공급하였다. 각각의 농도에서 검출 가스의 공급 시간은 100초, 회복 시간은 300초로 설정하였다. 기록된 저항을 바탕으로 가스에 대한 센서의 반응성을 계산 하였는데, 이 반응성은 $(R_a - R_g)/R_g * 100$ (%)로 계산하였다. 이 때, R_a 는 공기가 공급되었을 때의 센서의 저항 값을 나타내고, R_g 는 특정 농도의 검출 가스가 공급되었을 때의 센서의 저항 값을 나타낸 것이다. 각각의 저항 값은 공급된 가스와 반응과 공기의 공급에 의해 회복되었을 때의 저항 변화의 90% 변화 지점에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 나노선의 형상을 분석하기 위하여 SEM 분석을 하였다. 그림 1(a)는 합성된 나노선의 평면도(top view) 사진이다. 이 사진을 통하여 합성된 나노선을 관찰할 수 있다. 그러나 수열법으로 합성된 나노선은 FTO 표면을 종자(seed) 층으로 하여 1차원 성장을 하였기 때문에 평면도로 촬영된 사진에서는 나노선의 끝단 부분만 관찰 될 뿐 나노선의 전체적인 형상이 나오지 않기 때문에, 나노선의 길이나 직경, 그리고 성장 방향 등을 관찰하기 위해서는 시편의 측면 사진이 필요하다. 그림 1(b)는 합성된 나노선의 측면 사진을 촬영한 것이다. 이 사진에 따르면 합성된 나노선은 직경 약 100-200 nm와 길이 약 2-3 μm 의 분포를 나타내었고, 대부분의 나노선이 비슷한 형상으로 고르게 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 나노선은 높은 밀도로 성장되어 있으며, 그 방향은 전반적으로 1차원 배향이 되어 있음을 관찰할 수 있었다.

그림 2(a)는 Au 나노입자가 코팅된 TiO_2 나노선 박막 시편의 XRD 분석을 수행한 그래프이다. 이 그래프의 결과를 분석하면, Anatase 구조의 TiO_2 (JCPDS No. 89-4921)와 Rutile 구조의 TiO_2 (JCPDS

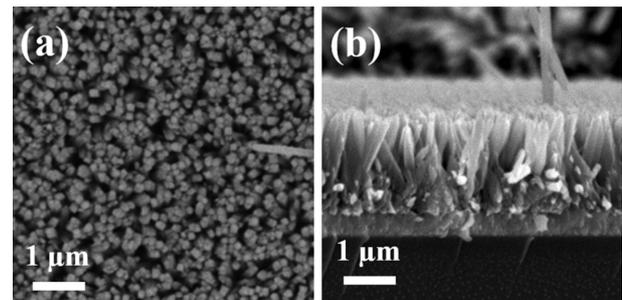


Fig. 1. SEM images of TiO_2 nanowire arrays decorated with Au nanoparticles on FTO substrate (a) top view and (b) side view.

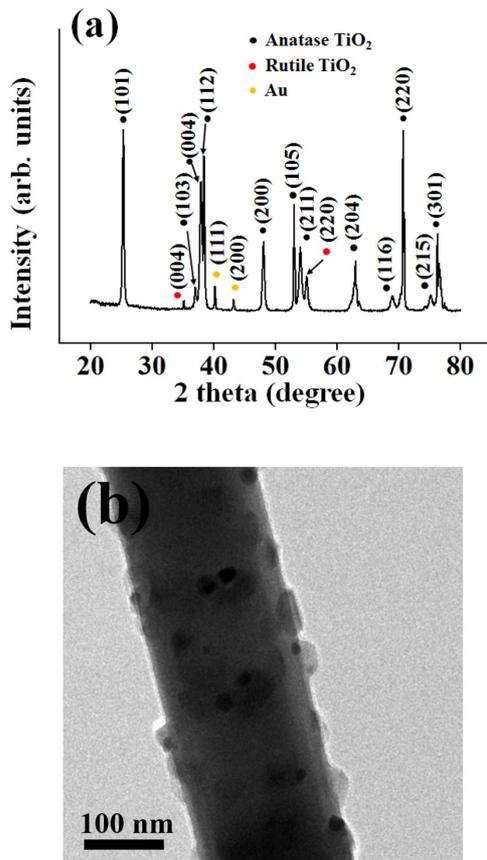


Fig. 2. (a) XRD patterns of Anatase-, and Rutile-structured TiO_2 nanowires decorated with Au nanoparticles. (b) TEM image of TiO_2 nanowire decorated with Au nanoparticles.

No. 89-4920) 그리고 Au (JCPDS No. 89-3697)의 회절 피크가 혼합되어 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 나노선의 합성과 열처리 과정에서 두 결정 구조의 TiO_2 가 형성되고, 이에 Au 나노입자를 코팅하면서 나타난 피크로 설명이 가능하다. 대부분의 경우, Anatase로 형성된 결정이 지배적으로 존재하는 가운데, Au 나노입자가 매우 미량으로 존재하기 때문에, Rutile 결정과 Au 결정의 회절 피크는 Anatase 결정의 회절 피크에 비해서 그 강도가 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 과정에서 종자 층(seed layer)으로 사용된 FTO의 회절 피크는 관찰되지 않았는데, 이를 통해, 나노선이 기판에 고밀도로 형성되어 FTO 기판이 표면으로 드러나는 경우는 없다는 것을 나타낸다. 일반적으로, 나노선을 합성할 때, 수열법으로 형성된 결정은 VLS 법에 의해 형성된 결정에 비하여 그 결정성이 다소 나쁘게 합성 되는 것으로 보이나, 이 경우 결정 피크가 매우 높고 상대적으로 노이즈가 잘 관찰되지 않는 것으로 확인되어 열처리 과정을 거치면서 그 결정성이 매우 좋아진다고 분석할 수 있었다²⁷⁾. 그

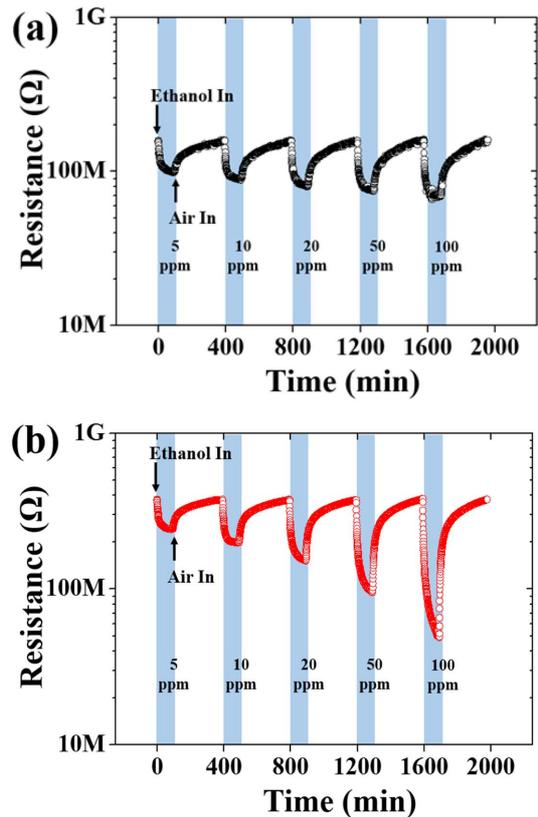


Fig. 3. Dynamic responses of (a) the as-synthesized TiO_2 nanowires and (b) Au nanoparticles decorated TiO_2 nanowires sensors to ethanol gas with the concentration of 5 - 100 ppm at 200°C .

림 2(b)는 Au 나노입자가 코팅된 TiO_2 나노선의 TEM 사진을 나타낸 것이다. 이 사진을 관찰한 결과, SEM 사진에서는 잘 나타나지 않았던 표면에서의 Au 나노입자가 잘 나타나 있음을 확인할 수 있었다. 사진에서 관찰된 것처럼, 나노선이 형성되어 있고, 그 표면에 검은 색으로 형성된 입자가 Au 나노입자인데, 이 나노입자의 크기는 직경이 약 10 - 20 nm 정도로 관찰되었다.

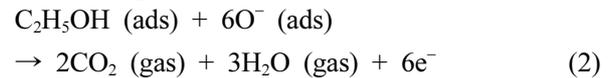
그림 3은 합성된 나노선을 바탕으로 에탄올 가스 검출을 수행한 그래프이다. 이 실험을 위해서 단순 합성된 TiO_2 나노선과 이 나노선에 Au 나노입자를 코팅한 나노선을 준비하였다. 이 시편으로 IDE 칩을 제작한 후 에탄올 가스 검출 실험을 수행하였다. 이 실험을 위하여 에탄올 검출에 있어 최적의 효율을 나타내는 온도를 측정하여 그 결과를 바탕으로 200°C 의 온도에서 에탄올 가스 검출을 수행하였다. 원하는 온도를 유지하기 위하여, 검출 장치의 체임버로 석영 수평 관상로를 준비하였고, 이 석영관을 가열하여 온도를 유지하였다. 또한, 설정한 온도가 실제 온도와 일치하는지 확인하기 위하여, 관 내부

로 열전대를 설치하여, IDE 칩의 온도와 실제 설정 온도가 일치하는지 확인하였다. 이 실험을 수행하기 위하여 공급된 에탄올 가스는 각각 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm 으로 설정하였다. 타겟 가스의 공급에 의한 반응과 공기가스에 의한 회복은 각각 100 초와 300 초로 설정하였는데, 이는 이 센서의 반응에 있어서, 타겟 가스와의 검출 반응 속도에 비해, 공기가스로의 회복 시간이 훨씬 길게 나타났기 때문이다. 그림 3(a)는 이렇게 설치된 장치에 의해 측정된 단순 합성된 TiO₂ 나노선 센서의 에탄올 가스 검출 특성 그래프이다. 이 그래프에 따르면 특정한 농도의 가스가 공급됨에 따라 센서의 저항은 각각 41.64%, 64.02%, 78.42%, 89.96%, 115.93% 변화하였다. 그림 3(b)는 TiO₂ 나노선 표면에 Au 나노입자를 코팅한 후 에탄올 가스 검출 특성을 측정한 그래프이다. 이 경우 가스가 공급됨에 따라 그 저항 값은 45.80%, 80.08%, 115.42%, 228.16%, 423.33% 만큼 변화하였다. 이 결과를 바탕으로 계산하면 공급되는 가스 농도가 5 ppm에서 100 ppm으로 증가 했을 때, 그 저항 값의 변화는 각각 1.10, 1.25, 1.47, 2.54, 3.65 배 만큼 더 차이가 나는 것으로 나타났다. 따라서 농도가 증가함에 따라 에탄올 반응 특성은 Au 나노입자가 있을 경우에 더욱 민감해 진다는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 TiO₂ 나노선이 공기 중에 있을 때, 공기 중의 산소가 나노선의 표면에 흡착하여 O₂⁻, O⁻, 그리고 O²⁻와 같은 화학종을 형성하게 된다. 그리고 이 반응이 일어나는 과정에서, 나노선 표면으로부터 산소 입자가 TiO₂의 전도대에 존재하는 전자를 빼앗게 되고 나노선 표면에는 전자의 감소가 일어나게 되는데, TiO₂의 경우 전자를 carrier로 사용하는 n-type 산화물 반도체로, 이 carrier의 감소는 결국 나노선 표면에 공핍층을 형성하게 된다. 이 때, 나노선의 표면에 존재하는 Au 나노입자에 의해 나노선 표면에 있는 전자의 추출이 더욱 가속화 되고, 나노선 표면의 산소 입자는 이 전자를 흡착하여 더욱 빠른 속도로 이온화 되게 된다. 그 결과, 나노선 표면에 있는 더욱 많은 전자가 산소 입자로 흡착되어 사라지고, 나노선 표면의 공핍층은 더욱 확장되게 되며, 이는 공기 중에 존재하는 나노선의 저항을 더욱 증가시키는 요인으로 작용한다. 그 결과 나노선의 표면에 Au 나노입자가 존재하는 경우, 단순 합성된 나노선에 비하여 그 저항이 더욱 증가하게 되며, 이는 그림 3의 그래프에서 확인할 수 있다. 이 그래프에서 단순 합성된 TiO₂ 나노선의 경우 공기 중에서 그 저항이 157.27 MΩ인데 반해, Au 나노입자를 코팅한 나노선의 경우 그 저항이 373.17

MΩ에 이르는 것으로부터 확인할 수 있다.

이후, 이 나노선 센서에 에탄올 가스를 공급하게 되면, 센서의 저항은 다시 낮아지게 된다. 공급된 에탄올 가스는 나노선의 표면에 흡착되어 다음과 같은 반응을 일으키게 된다.



이 반응이 일어나는 과정에서, 생성물은 6개의 전자를 생성하게 되고, 이 전자는 다시 나노선 표면으로부터 나노선으로 흡착되어 나노선의 carrier를 생성하게 된다. 이러한 반응의 결과 나노선의 공핍층은 감소하게 되고, 저항은 다시 낮아지게 되는 것이다. 이 때, 나노선의 표면에 Au 나노입자가 존재하게 되면, 표면에 존재하는 산소 화학종 입자의 수가 많아질 뿐 아니라, 에탄올의 분해 반응에 Au 나노입자가 촉매로서 작용하게 되고, 그 결과 에탄올의 산화 반응은 더욱 촉진되게 된다. 따라서 생성되는 전자의 양 역시 더욱 많아지게 되고, 나노선의 공핍층 감소 역시 더욱 증가하게 된다²⁸⁾.

그림 4는 온도에 따른 나노선의 에탄올 검출 반응성을 나타낸 그래프이다. 일반적으로 에탄올 가스의 검출을 위해서는 가능한 낮은 온도에서 실험을 진행하는 것이 유리하다. 온도가 높아지면 나노선 결정의 변화, 표면이 아닌 곳에서의 에탄올과 산소의 반응에 의한 농도의 변화 및 수분 생성, 고온에서의 장치의 불안정 등이 발생할 수 있다. 따라서 검출을 위한 온도는 가급적이면 낮은 게 좋으며, 또한 검출을 위한 가장 최적의 온도를 설정하는 것

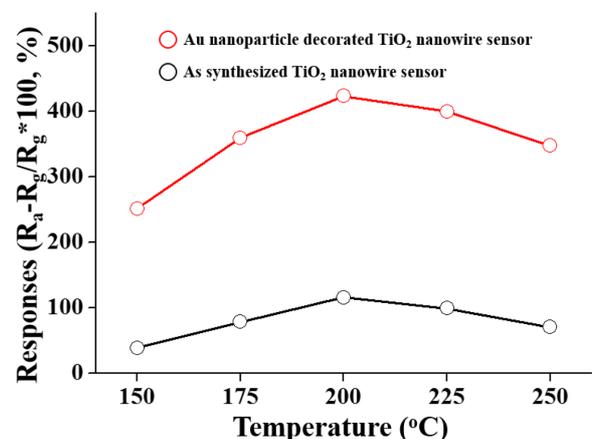


Fig. 4. Responses of the as-synthesized TiO₂ nanowires sensor and Au nanoparticles decorated TiO₂ nanowires sensor to ethanol gas of 100 ppm as a function of the operation temperature.

이 중요하다. TiO₂는 다른 종류의 물질에 비하여, 비교적 낮은 온도인 섭씨 200°C 부근에서 에탄올 가스 검출이 가능한 물질로 알려져 있으며, 이를 위하여 150°C부터 250°C까지 25°C의 온도 변화를 시키면서 온도에 따른 최적의 가스 검출 특성을 파악하였다. 검출을 위해서 200 sccm의 100 ppm 농도의 에탄올 가스를 100 초 동안 공급하였다. 그 결과 두 종류의 센서에서는 각각 온도가 200°C에 해당할 때 가장 높은 반응성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 200°C의 온도에서 벗어날수록, 그 반응성이 낮아지는 것으로 보아, 설정한 온도 이하와 이상의 온도에서는 검출 특성의 측정이 의미가 없을 것으로 판단된다²⁹⁾. 또한 단순 합성된 TiO₂ 나노선에 비해 Au 나노입자를 코팅한 TiO₂ 나노선의 우수한 에탄올 검출반응성을 재확인 할 수 있었다.

그림 5는 나노선의 휘발성 유기 화합물 가스에 대한 검출 특성을 분석한 그래프이다. 검출 특성을 파악하기 위하여 센서의 온도는 200°C로 유지하였고, 휘발성 유기 화합물 가스는 종류에 관계없이 모두 100 ppm 농도의 가스를 200 sccm의 속도로 공급하였다. 모든 종류의 가스에서 Au 나노입자가 코팅된 나노선이 단순 합성된 나노선에 비해서 그 검출 반응성이 높게 나타났다. 그러나 두 종류의 센서 모두에서 에탄올 가스가 공급 되었을 때 가장 높은 반응성을 나타내었다. 이러한 결과는, 표면에 코팅된 나노입자에 의해 공기 중에서 기본적으로 나노선 표면에서 생성되어 흡착된 산소 화학종이 많기 때문이며, 나노입자의 촉매 반응에 의해 공급되는 휘발성 유기 화합물 가스들의 산화 반응이 활발하게 일어나기 때문이다. 또한 이들 가스 중에서 에탄올 가스가 TiO₂의 표면에 가장 잘 흡착되므로 에탄올에 대한 검출 특성이 가장 활발한 것으로 판단된다³⁰⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO₂ 나노선을 합성하여 그 표면에 Au 나노입자를 코팅하였다. 그리고 그 시편을 바탕으로 센서를 제작하여 에탄올에 대한 가스 검출 특성을 조사하였다. 그 결과, 200°C의 온도에서 가장 높은 수준의 가스 검출 특성이 나타났으며, 에탄올 가스 검출에 특별한 반응 특성이 나타났음을 확인하였다. 또한, 다른 휘발성 유기 화합물 가스에 비하여 에탄올에 더욱 높은 반응 결과를 나타내어, 에탄올에 대한 선택성이 매우 높은 물질임을 확인할 수 있었다.

이 실험에서 나노선의 표면에 Au 나노입자를 코

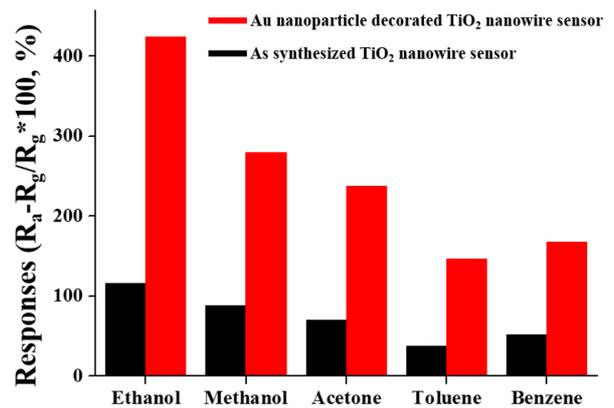


Fig. 5. Responses of the as-synthesized TiO₂ nanowires sensor and Au nanoparticles decorated TiO₂ nanowires sensor to various gases of 100 ppm at 200°C.

팅하였을 때, 단순 합성된 나노선에 비하여 가스 농도에 따라서 1.1배에서 3.65배 이상 높은 검출 특성을 나타내었다. 이 결과로 Au 나노입자를 코팅하면 에탄올 가스의 농도 변화에 더욱 민감하게 반응하는 가스 검출 센서를 제작할 수 있는 것을 확인하였다. 그러나 10 ppm 이하의 농도에서는 Au 나노입자 코팅의 효과가 미약하게 나타나서 더욱 정밀한 에탄올 가스 검출 센서의 제작을 위해서는 10 ppm 이하의 농도에서도 더욱 민감하게 반응하는 가스 검출 물질을 연구해야 할 것이다. 또한, 200 °C의 온도는 기존의 센서에 비해 저온이나, 가능한 더욱 낮은 온도에서 검출이 가능한 센서의 연구도 동시에 수반되어야 할 것이다. 특히 상온에서 검출이 가능한 센서의 경우, 장치의 간소화가 가능하고 검출시 발생할 수 있는 여러 부수적인 오류의 배제가 가능하기 때문에, 상온에서의 검출 센서 개발이 더욱 중요하게 요구될 것이다.

Acknowledgment

이 논문은 2015학년도 인하공업전문대학 교내연구비지원에 의하여 연구되었음.

References

1. J. B. K. Law, and J. T. L. Tong, Nanotechnol. 19 (2008) 205502.
2. D. Manno, G. Micocci, R. Rella, A. Serra, A. Taurino, and A. Tepore, J. Appl. Phys. 82 (1997) 54.
3. M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J.R. Heath, Nature Mater. 6 (2007) 379.
4. E. N. Dattoli, A. V. Davydov, and K. D. Benkstein, Nanoscale 4 (2012) 1760.

5. E. Brunet, T. Maier, G. C. Mutinati, S. Steinhauer, A. Kock, C. Gspan, and W. Grogger, *Sens. Actuators B: Chemical* 165 (2012) 110.
6. M.M. Rahman, A. Jamal, S.B. Khan, and M. Faisal, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9503.
7. Y. Li, J. Xu, J. Chao, D. Chen, S. Ouyang, J. Ye, and G. Shen, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 12852.
8. Y.J. Li, K.M. Li, C.Y. Wang, C.I. Kuo, and L.J. Chen, *Sens. Actuators B: Chem* 161 (2012) 734.
9. I.S. Hwang, J.K. Choi, H.S. Woo, S>J. Kim, S.Y. Jung, T.Y. Seong, I.D. Kim, and J.H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 3140.
10. M. Ahsan, M.Z. Ahmad, T. Tesfamichael, J. Bell, W. Wlodarski, and N. Motta, *Sens. Actuators B: Chemical* 173 (2012) 789.
11. L. Shi, and H. Lin, *Langmuir* 27 (2011) 3977.
12. J. Pan, R. Ganesan, H. Shen, and S. Mathur, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 8245.
13. X. Ma, Y. Wu, Y. Lu, J. Xu, Y. Wang, and Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16963.
14. P.P. Boix, G. Laramona, A. Jacob, B. Delatouche, I. Mora-Sero, and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 1579.
15. P. Si, S. Ding, J. Yuan, X.W. Lou, and D.H. Kim, *ACS Nano* 5 (2011) 7617.
16. Z. Lou, F. Li, J. Deng, L.L. Wang, and T. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 12310.
17. S. Lee, I.S. Cho, J.H. Lee, D.H. Kim, D.W. Kim, J.Y. Kim, H. Shin, J.K. Lee, H.S. Jung, N.G. Park, K. Kim, M.J. Ko, and K.S. Hong, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1958.
18. T. Krishnamoorthy, V. Thavasi, M. Subodh G, and S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2807.
19. W.Q. Wu, B.X. Lei, H.S. Rao, Y.F. Xu, Y.F. Wang, C.Y. Su, and D.B. Kuang, *Sci. Report* 3 (2013) 1352.
20. M. Xu, P. Da, H. Wu, D. Zhao, and G. Zheng, *Nano Lett.* 12 (2012) 1503.
21. H. Wender, A.F. Feil, L.B. Diaz, C.S. Ribeiro, G.J. Machado, P. Migowski, D.E. Weibel, J. Dupont, and S.R. Teixeira, 3 (2011) 1359.
22. Y. Paska, T. Stelzner, S. Christiansen, and H. Haick, *ACS Nano* 5 (2011) 5620.
23. B. Wang, H. Haick, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5748.
24. C. Wongchoosuk, K. Subannajui, C. Wang, Y. Yang, F. Guder, T. Kerdcharoen, V. Cimalla, and M. Zacharias, *RSC Adv.* 4 (2014) 35048.
25. X. Zou, J. Wang, X. Liu, C. Wang, Y. Jiang, Y. Wang, X. Xiao, J.C. Ho, J. Li, C. Jiang, Y. Fang, W. Liu, and L. Liao, *Nano Lett.* 13 (2013) 3287.
26. G. Zhu, H. Xu, Y. Liu, X. Xu, Z. Ji, X. Shen, and Z. Xu, *Sens. Actuators B: Chemical* 166-167 (2012) 36.
27. X.H. Xia, J.P. Tu, Y.J. Mai, X.I. Wang, C.D. Gu, and X.B. Zhao, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9319.
28. S. Park, S. Kim, S. Park, W.I. Lee, and C. Lee, *Sensors* 14 (2014) 15849.
29. V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, A. Vomiero, L. Borgese, E. Bontempi, and G. Sberveglieri, *Nanotechnol.* 23 (2012) 235706.
30. P. Hu, G. Du, W. Zhou, J. Cui, J. Lin, H. Liu, D. Liu, J. Wang, and S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 3263.