

MWCNT/ZnO 복합체 필름을 이용한 가스센서의 NO_x 가스 검출 특성 분석

김현수¹, 이원재², 박용서¹, 장경욱^{1,a}

¹ 가천대학교 전기공학과

² 가천대학교 전자공학과

The Analysis of NO_x Gas Detection Characteristics for the Gas Sensor Using the MWCNT/ZnO Composites Film

Hyun-Soo Kim¹, Won-Jae Lee², Yong-Seo Park¹, and Kyung-Uk Jang^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

² Department of Electronics Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received April 6, 2016; Revised April 13, 2016; Accepted April 15, 2016)

Abstract: In this study, we fabricated NO_x gas sensor by using multi-walled carbon nanotubes(MWCNT)/zinc oxide(ZnO) composite film. Carbon nanotubes (CNTs) have good electronic, chemical-stability, and sensitivity characteristics. And zinc oxide (ZnO) is a wide band gap and large exciton binding energy semiconductor. In particular, gas sensors require characteristics such as high speed, sensitivity, and selectivity. The fabricated gas sensor was used to detect NO_x gas for different values of the NO_x gas concentrations. The gas sensor that absorbed NO_x gas molecules showed a increasing in resistance. The sensitivity of the gas sensor was increased by increasing the gas concentrations. Additionally, while changing the temperature inside the chamber for the MWCNT/ZnO composite film gas sensor, we obtained the sensitivity. And the comparison analysis to ZnO film gas sensor for detecting NO_x gas. From the experiment result, we confirmed improvement of NO_x gas detection characteristics using the MWCNT/ZnO composite film.

Keywords: Multi-walled carbon nanotube, Zinc oxide, MWCNT/ZnO composite film gas sensor, Sensitivity, NO_x gas

1. 서 론

오늘날 자동차, 항공기, 선박 등 교통산업의 발전됨에 따라 일상생활에서 많은 편의를 누릴 수 있게 되었지만, 이에 따라 배출되는 질소산화물 (NO_x), 이산화탄

소 (CO₂), 휘발성 유기화합물 (VOC) 등 대기오염 물질의 발생 증가로 인한 지구 온난화, 인간의 건강에 끼치는 악영향 등은 인간이 해결해야 할 문제로 남아있다. 특히, 질소와 산소의 결합물인 질소산화물은 연소 과정에서 공기 중의 질소가 고온 (1,300°C 이상)으로 산화되어 발생하는데, 이는 인간이 호흡을 통해 질소산화물을 흡입하게 되면 호흡곤란, 두통 등의 다양한 질병을 유발할 수 있으며, 대기 환경에서는 산성비의 원인이 될 뿐 아니라 태양광선과 반응하여 오존을 생성하게 되어 대기오염을 발생시킨다.

a. Corresponding author; kujang@gachon.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (DOI: <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.

이와 같은 문제로 인해 과거부터 최근에 이르기까지 대기 중의 오염물질을 감지하거나, 각종 휘발성 연료를 사용하는 운송수단이 배출하는 배기가스를 감지 등의 환경 모니터링 도구의 일환으로 ‘가스센서’는 꾸준히 연구되고 있으며 그 필요성 또한 부각되고 있다 [1].

기존의 가스센서는 금속산화물 (metal oxide)을 이용한 반도체식 가스센서를 많이 사용해 왔지만, 금속산화물 가스센서는 오염 가스를 감지하기 위해서 고 농도의 오염 가스를 요구하며, 높은 온도 (약 200°C)에서 유해 가스 감지가 이루어지기 때문에 높은 소비전력을 요구한다. 이에 따라 다수의 연구진들로부터 상온에서의 오염 가스 감지 및 저농도에서의 환경에서도 오염 가스를 감지할 수 있는 가스센서를 제작하기 위한 많은 관심과 연구개발이 이루어지고 있다 [2-6].

이에 따라 본 연구에서는 우수한 전도 특성과 화학적 안정성을 지녔으며 소형화 및 대량생산이 가능한 카본 나노 튜브 (carbon nanotubes, CNT)를 열적 화학 기상 성장 법 (thermal chemical vapor deposition)을 통해 제조된, MWCNT (multi-walled carbon nanotube)와 산화아연 (zinc oxide, ZnO)을 이용하여 MWCNT/ZnO 복합체 필름을 제작하였으며, 상온 및 온도 변화에 따른 NO_x 가스 검출 특성을 산화아연 가스센서와 비교 분석하였다. 또한, 챔버 내 NO_x 가스 농도에 따른 가스센서의 검출 특성을 실험하였다 [7-15].

2. 실험 방법

본 실험에서는 Thermal CVD 법에 의해 제조된 MWCNT 분말을 사용하였으며, 4[mg]의 MWCNT 분말과 20[mL]의 에탄올 용제를 혼합하여 분산체를 제작하였다. 제작된 분산체를 2[kgf/cm²]의 압력으로 스프레이 기법을 이용하여 유리 기판 위에 성막을 하였으며, 스프레이 된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 150 °C의 핫플레이트 위에서 열처리하였다 [16]. 그 후 대향 타겟 스퍼터 (facing targets sputtering, FTS)를 이용하여 MWCNT필름 위에 ZnO를 증착하였다 [17]. 또한, MWCNT/ZnO 복합체 필름을 가스 센서로 사용하기 위하여 DC 스퍼터를 이용하여 Au 전극을 증착하였으며, 증착된 드레인-소스 전극 간극은 30[μm]로 제작하였다. 그림 1의 (a)는 가스 센서의 제작 순서를 나타내고 있으며, (b)는 가스 측정 시스템을 보이고 있다.

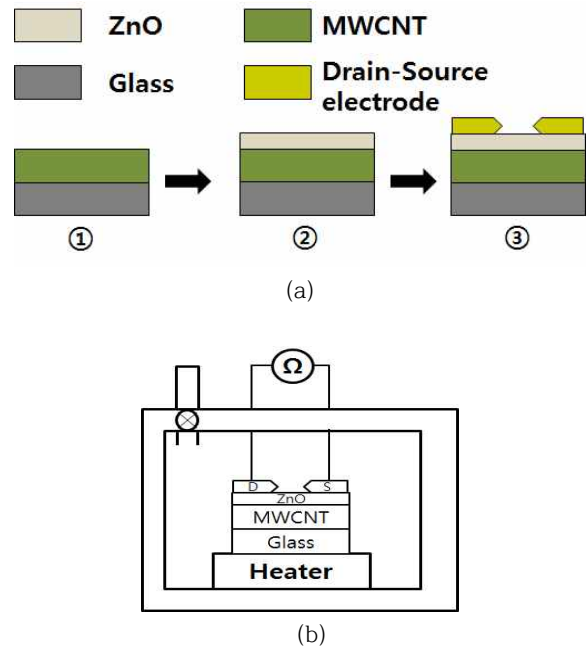


Fig. 1. (a) Schematic structure of the processes in the fabrication of the NO_x gas sensor, (b) gas sensor measurement system.

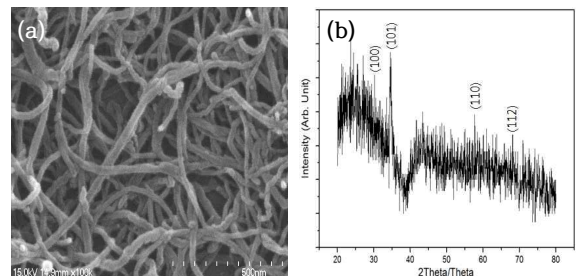


Fig. 2. (a) SEM image of MWCNT nanostructure, (b) raman spectra of MWCNT nanostructure.

그림 2의 (a)는 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4700, Japan)을 사용하여 MWCNT/ZnO의 미세구조를 보이고 있으며, (b)는 ZnO의 XRD (X-ray diffraction) 패턴을 나타내고 있다. MWCNT의 물성으로는 직경 30 [nm], 순도가 93 [%] 이상이며, 비표면적은 200 [m²/g] 등의 물성 특성을 보였다. 제작된 가스센서는 정지형 가스 검출시스템에 장착하여 온도 (20~60°C) 및 NO_x 가스 농도에 따른 가스센서의 민감도를 측정하였다 [18,19].

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 챔버 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT/ZnO 가스센서를 장착하였다. 온도별 NO_x 가스 20 [ppm]을 주입 후 가스센서의 검출 특성을 분석하였으며, 가스 검출 특성이 가장 뛰어난 60°C 환경에서 8 [ppm]씩 총 80 [ppm]까지 단계별로 주입에 따른 가스센서의 민감도를 관찰하였다 [20,21].

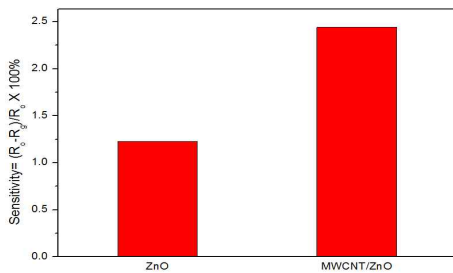


Fig. 3. Sensitivity of gas sensor for NO_x gas 20 [ppm] as the ZnO fim and MWCNT/ZnO film.

그림 3은 챔버 내 온도를 상온 조건으로 하여 MWCNT/ZnO 가스 센서와 ZnO 가스센서의 NO_x 가스 20 [ppm] 검출 특성을 식 (1)을 이용하여 나타내었다 [22].

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100\% \quad (1)$$

R₀: 가스센서의 초기 저항 [kΩ]

R_g: NO_x 주입 후 가스센서의 저항 [kΩ]

MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 가스 민감도는 ZnO 필름 가스 센서의 민감도보다 뛰어난 걸 확인할 수 있었다. 그 이유는 복합체 필름들의 다수 캐리어 농도의 영향이 커진 것으로 판단된다. 즉, n형 반도체인 ZnO 층의 다수 캐리어인 전자와 p형 반도체인 MWCNT 층의 다수 캐리어인 정공의 농도가 증가되어 소수 캐리어들은 서로 다른 반도체 층으로 확산이 되어 n, p형 반도체들의 다수 캐리어농도의 증가가 상온에서의 NO_x 가스 검출 특성을 높인 것으로 판단된다. 그림 4(a)는 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 온도 변화에 따른 민감도를 보이고 있으며, (b)는 세 개의 온도 조건 중 민감도가 높은 60°C를 기준으로

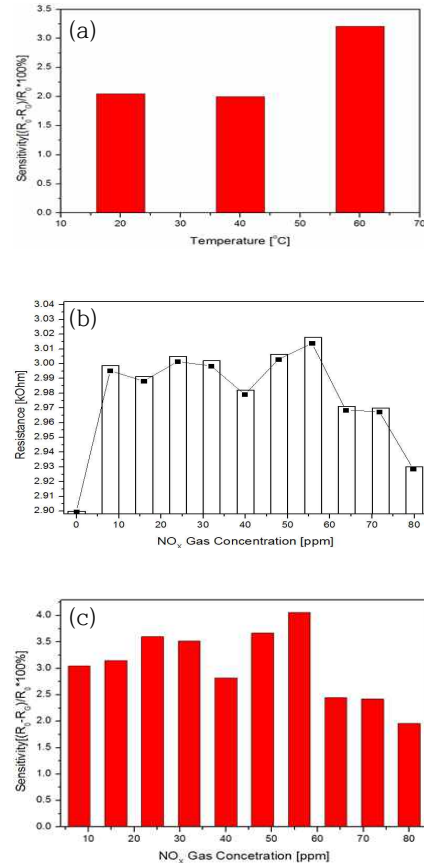


Fig. 4. (a) Sensitivity of gas sensor for NO_x gas 20 [ppm] with the variation of temperature, (b) gas sensor resistance from the variation of gas concentrations, and (c) sensitivity as the result from sensor resistance.

NO_x 가스 농도 변화에 따른 저항을 나타내었다. 온도 변화에 따른 가스센서의 민감도 상승은 온도가 가스센서에 두 가지 사실로 가스센서에 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 첫 번째 요인은 온도가 증가할수록 NO_x 가스의 확산이 활발히 진행되어 가스센서에 보다 많은 가스 분자가 흡착이 이루어져 민감도에 영향을 끼친다. 두 번째로는 온도 상승 시 센서 필름에 전달되는 에너지 또한 증가되어 ZnO 층의 전도대 (conduction band, CB)에 전자의 이동이 증가되어 가스센서 민감도에 영향을 끼치는 것으로 판단된다. MWCNT/ZnO 복합체 가스센서의 메커니즘은 식 (2)에 나타내었다.



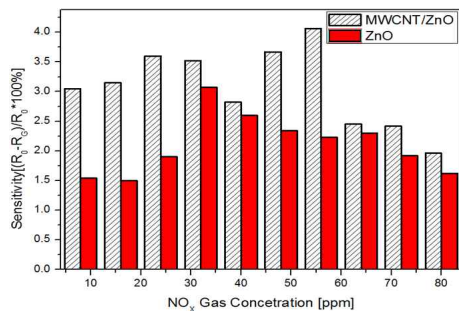


Fig. 5. Analysis of comparison from the variation of NO_x gas concentrations by MWCNT/ZnO composite film gas sensor (diagonal line bar) and ZnO film gas sensor (red bar).

이처럼 온도 증가 시 센서 표면에 전자밀도는 증가되어 NO_x 가스 흡착 시 센서의 표면은 산소 음이온에 의해 저항은 증가된다. 그림 4(c)는 저항 변화에 따른 가스센서의 민감도를 나타내었다. NO_x 가스 농도가 증가될수록 가스센서의 민감도는 상승하였으나, 64 [ppm] 이상의 가스 주입 시 민감도는 감소되는 것을 확인하였다. 이는 Au 전극간 가스 분자의 흡착이 증가되어 가스센서는 포화되는 것으로 사료된다 [23-25].

그림 5는 챔버 내 60°C로 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서와 ZnO 필름 가스센서의 NO_x 가스 농도 변화에 따른 가스센서의 민감도를 나타내었다.

그림 5에서 보는 바와 같이 챔버 내 NO_x 농도 변화에 따른 가스센서의 민감도를 비교하였을 때 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 민감도가 높은 것이 확인되었다. 특히, NO_x 가스 30 [ppm] 이내의 저농도를 챔버 내 각 가스센서에 주입하였을 때의 민감도는 MWCNT/ZnO 복합체 가스센서가 뛰어난 것으로 확인되었으며, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 ZnO 필름 가스센서와 달리 복합체 필름은 각 p 또는 n 타입 필름 층의 다수 캐리어 농도 증가로 인하여 낮은 NO_x 가스 농도에서도 좋은 민감도를 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

화학적으로 안정되고, 높은 전기 전도성을 갖는 다중 벽 탄소 나노 튜브와 높은 밴드 갭 에너지를 지닌 산화아연을 이용하여 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서를 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적

특성 및 ZnO 필름 가스센서와의 NO_x 가스 검출을 통해 비교 분석을 하였다. NO_x 가스 농도별 주입 시 분석된 민감도를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

기존의 ZnO 가스센서의 단점인 상온에서의 가스 검출 특성을 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서를 통해 검출하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 서로 다른 타입의 반도체 층을 접촉하여 각 층의 다수 캐리어 농도를 증가시켜 기존의 ZnO 필름의 가스센서보다 높은 민감도를 얻을 수 있었다. 특히, NO_x 가스의 농도가 낮을 경우 보다 높은 민감도 특성을 보이고 있기 때문에 자동차 배기관, 공장 굴뚝에서 내뿜는 NO_x 가스를 초기에 검출이 가능할 것으로 기대된다.

이처럼 MWCNT/ZnO 복합체 필름을 이용한 가스센서는 기존의 반도체식 가스센서의 한계인 상온에서의 가스 검출 및 저농도에서의 가스 검출을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] J. G. Kim, S. C. Kang, E. J. Shin, D. Y. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47 (2012).
- [2] P. S. Su and T. T. Pan, *Mat. Chem. Phys.*, **125**, 351 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.001>]
- [3] S. H. Lee and J. S. Im, S. C. Kang, and T. S. Bae, *Chem. Phys. Lett.*, **497**, 191 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.002>]
- [4] J. G. Park and K. J. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **13**, 38 (2000).
- [5] G. Wiegler and J. Heitbaum, *Sens. Act. B*, **17**, 93 (1994). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87035-7](http://dx.doi.org/10.1016/0925-4005(94)87035-7)]
- [6] D. E. Williams, *Sens. Act. B*, **57**, 1 (1999). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00133-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1)]
- [7] S. Iijima, *Nature*, **38**, 556 (1991).
- [8] K. Lee, J. W. Lee, K. Y. Dong, and B. K. Ju, *Sens. Act. B: Chem.*, **135**, 214 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.031>]
- [9] S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert, and T. Frauenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5059 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja003751+>]
- [10] S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. S. Islam, *Sens. Act. B: Chem.*, **194**, 213 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.050>]
- [11] J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imsaka, and M. Hare, *Sens. Act. B: Chem.*, **114**, 943 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.043>]
- [12] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M.M.C. Cheng, *Sens. Act. B: Chem.*, **157**, 310

- (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035>]
- [13] S. Ji, H. Wang, T. Wang, and D. Yan, *Adv. Mater.*, **25**, 1755 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204134>]
- [14] E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J. J. Pireaux, and E. Llobet, *Thin Solid Films*, **515**, 8322 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.017>]
- [15] T. Ueda, S. Katsuki, N. Heidari Abhari, T. Ikegami, F. Mitsugi, and T. Nakamiya, *Surf. Coat. Technol.*, **520**, 5325 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.009>]
- [16] H. S. Kim and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 325 (2013).
- [17] J. S. Yang, H. Y. Seong, M. J. Keum, Y. W. Park, C. H. Ka, and K. H. Kim, *Trans. KIEE*, **7**, 18 (2001).
- [18] J. O. Lee, *Chem. Eng. Mater.*, **12**, 13 (2009).
- [19] H. S. Kim, S. H. Lee, and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 707 (2013).
- [20] B. A. Albiss, W. A. Safhaneh, I. Jumah, and I. M. Obaidat, *Sens. J. IEEE*, **10**, 1807 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2010.2049739>]
- [21] E. Ahn, H. Jung, N. L. Hung, D. Oh, H. Kim, and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**, 11 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.3740/MRSK.2009.19.11.631>]
- [22] M. K. Kwon and Y. T. Hong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 38 (2009).
- [23] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, and S. Wu, *Sens. Act. B: Chem.*, **139**, 411 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.014>]
- [24] L. Wang, S. Wang, H. Zhang, Y. Wang, J. Yang, and W. Huang, *New J. Chem.*, **38**, 2530 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3nj01562a>]
- [25] A. Abdellah, A. Abdelhalim, F. Loghin, P. Köhler, Z. Ahmad, G. Scarpa, and P. Lugli, *Sens. J. IEEE*, **13**, 4014 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2013.2265775>]