

화이버 가스 센서 제작 및 NOx 가스 검출 특성 분석

손주형¹, 김현수³, 윤영기², 장경욱¹ 

¹ 가천대학교 전기공학과

² 가천대학교 컴퓨터공학과

³ 청강문화산업대학교 스마트미디어학과

Fabrication of Fiber Gas Sensor and Analysis of NOx Gas Detection Characteristics

Ju Hyeong Son¹, Hyun Soo Kim³, Young Ki Yoon², and Kyung Uk Jang¹

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

² Department of Computer Science, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

³ Department of Smart Media, ChungKang College of Cultural Industries, Icheon 17390, Korea

(Received May 9, 2019; Revised May 22, 2019; Accepted May 23, 2019)

Abstract: In this study, we produced a light, flexible, wearable gas sensor by depositing MWCNTs (Multi-walled Carbon Nanotubes) into nylon. MWCNTs are widely used as a gas sensor material due to their excellent mechanical, electrical and physical characteristics. We produced a gas sensor to detect NOx gases by depositing nylon yarn in a MWCNT solution. The MWCNT solution was made by mixing 3 mg MWCNT in 5 ml of ethanol. Nylon yarn was placed in the manufactured solution and ultrasonic waves were applied using an ultrasonicator for 3 h, resulting in MWCNT deposition. The MWCNT-deposited nylon yarn was dried at room temperature for 24 h. The MWCNT-thin-film-coated nylon yarn was masked 1 mm apart, and gold was then deposited on the masked nylon yarn to create the gas sensor. The sensor then was installed in a chamber with a controlled atmospheric environment and exposed to NOx gas. The changing signal from the sensor was amplified to analyze its gas detection characteristics.

Keywords: Multi-walled carbon nanotube, Wearable gas sensor, Detection mechanism, Sensitivity, NOx gas

1. 서론

미세먼지 및 지구온난화 등 대기오염으로 인한 지구 환경 문제는 인간의 건강에 큰 영향을 미친다. 매년 자동차 보급의 증가로 인한 대기 오염가스 배출량이 증가하고 있는 실정이다. 자동차는 고온에서 연료를 연소시키며 이 과정 중에 질소산화물, 일산화탄소, 탄화수소 등이 발생하며 이 가운데 질소산화물은 대기환경에서

자외선에 의해 광화학 반응해 산화물을 일으켜 오존을 생성시키며 또한, 대기 중의 물 분자와 반응하여 산성비의 원인이 된다. 인간이 질소산화물을 흡입하게 되면 기관지염 등 호흡기 질환의 원인이 되기도 한다 [1].

이와 같은 문제로 인하여 대기오염물질을 감지하는 환경 모니터링 시스템이 필요하므로 센서의 필요성이 부각된다. 최근 사물인터넷의 시장이 급격하게 증가하면서 실시간으로 주변 환경을 감지할 수 있는 웨어러블 장치들이 개발되고 있으며, 많은 연구들이 진행 중에 있다. 이에 센서는 가볍고 유연하며 휴대할 수 있으며 상온에서 동작하는 장치들이 요구되고 있다.

본 연구는 웨어러블 가스센서 제작을 위해 화학적·기계적·전기적 특성이 우수한 탄소나노튜브와 나일론

✉ Kyung Uk Jang; kujang@gachon.ac.kr

실을 사용하여 웨어러블 가스센서를 제작하였고, 제작된 가스센서를 이용하여 질소산화물 가스를 검출하고 특성을 분석하였다 [2,3].

Thermal chemical vapor deposition (TCVD)을 통해 제작된 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)를 활용하여 간단한 제작 공정을 통해 가스센서를 제작하였다. NOx 가스 검출은 20°C, 40°C, 60°C 각각의 온도별로 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm 농도에서 실험을 진행하였다. 제작된 가스센서는 SEM (scanning electron microscopy), Raman spectrum을 이용하여 구조적 특성을 분석하였고, 컴퓨터를 활용하여 가스센서의 저항 특성의 변화를 확인하였으며, 실험 결과를 통해 센서의 sensitivity, 분자의 흡착에너지를 분석하였다 [4,5].

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

본 실험에서는 thermal CVD법에 의해 제작된 MWCNT 분말을 사용하였으며 MWCNT의 물리적 성질은 직경 20 nm, 순도 > 95% 이상, 비표면적은 105~200 m²/g 특성을 가진다. Substrate로 사용될 나일론 실은 구조가 치밀하고 하얀색의 실을 사용하였다.

2.2 웨어러블 가스센서 제작 공정

그림 1은 가스센서 제작 공정을 보여주고 있다. 그림 1에서 보이는 바와 같이 나일론실은 MWCNT를 증착하기 위해 에탄올에 20분, 아세톤에 20분 동안, 증류수에 20분 Ultra sonicator에서 초음파를 통해 세척하였다. MWCNT 분산체를 제작하기 위해 에탄올 5

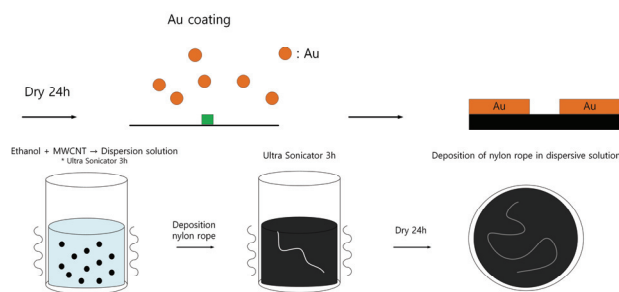


Fig. 1. Gas sensor manufacturing process.

ml당 MWCNT 3 mg 비율로 혼합하였으며 MWCNT를 분산시키기 위하여 Ultra sonicator에 3시간 동안 초음파를 인가하였다.

제작된 MWCNT 분산체에 세척된 나일론실을 침적하여, Ultra sonicator에 3시간 동안 초음파를 인가시켰다. 이후 상온에서 24시간 동안 건조시켰다. 다음 공정으로는 평평한 유리기판 위(지름: 15 cm, 높이: 2 cm)에 건조시킨 MWCNT가 증착된 실을 올려놓고 MWCNT 분산체를 17.7 cm³ 부피만큼 넣고 상온에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 MWCNT 박막처리가 된 실은 에탄올, 아세톤, 증류수에 각각 20분씩 세척시킨 유리기판 위에 고정하였다. 고정시킨 MWCNT 박막처리가 된 실 위에 1 mm 간격으로 마스킹 한 후에 Au를 증착하였다. Ion coater를 활용하여 진공상태에서 Au를 180 nm 두께로 MWCNT 박막처리가 된 실 위에 전극을 증착하여 가스 센서를 제작하였다. 그림 2는 분산된 MWCNT의 미세구조 및 성분을 분석한 그림이다. 그림 2(a), (b)는 MWCNT 분산체의 SEM 이미지를 나타내고 있다. MWCNT가 에탄올에 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 증착된 MWCNT의 Raman spectrum을 나타내고 있다. 1,600 cm⁻¹에서의 피크(G-band), 1,280

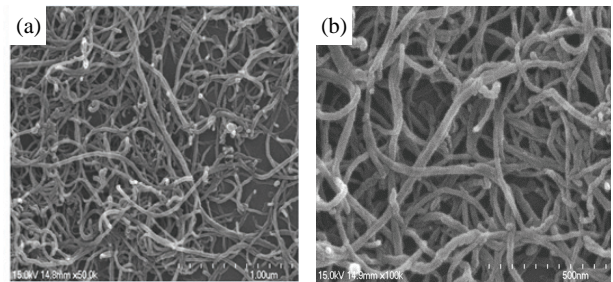


Fig. 2. SEM image of MWCNT.

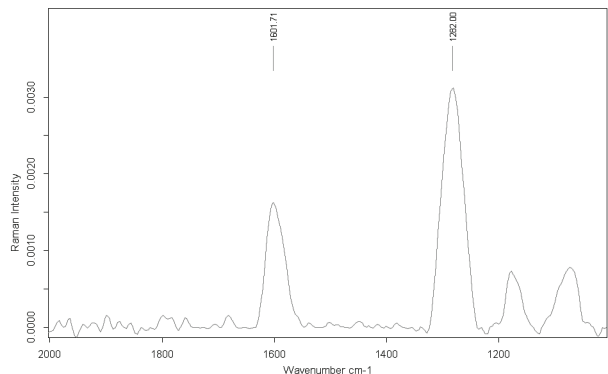


Fig. 3. MWCNT의 Raman spectrum.

cm⁻¹에서의 피크(D-band)는 MWCNT에 의해 생긴 피크이다 [6].

2.3 가스 검출 방법

그림 4는 가스 검출 방법을 도식화한 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 제작된 가스센서, 온도 조절을 위한 히터와 온도 센서를 설치하였으며, 히터와 온도 센서는 온도 조절기에 가스 검출 센서는 컴퓨터에 연결시켰다. 온도 조절기는 챔버 내의 온도 조절을 컴퓨터에서는 센서의 변화하는 전기적 신호를 수집하였다. 수집된 신호를 처리하여 센서의 민감도를 검출하였다.

가스 검출 온도 및 농도는 20°C, 40°C, 60°C 각각의 온도에서 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm NOx 가스 농도별로 실험을 진행하였다. 또한, NOx 가스 투입 후 10분 동안 반응을 관찰하였으며, 10분 이후에는 질소 가스를 투입하여 챔버 내의 대기 분위기를 초기의 값으로 복구하였다. 10분간의 가스 인가에 따른 센서의 전기적 신호변화를 통해 sensitivity, 가스분자의 흡착 에너지를 분석하였다. 가스 검출 실험 이후에는 센서에 흡착된 NOx 가스분자를 제거하기 위해 챔버 중에서 센서를 60°C로 가열하였다.

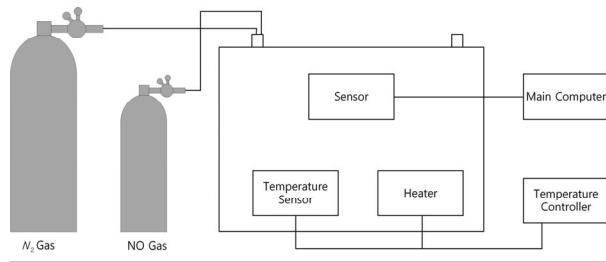


Fig. 4. Gas detection method.

3. 결과 및 고찰

그림 5는 온도가 313 K일 때의 가스농도 100 ppm에서의 검출 특성이다. 그림 6(a)는 챔버 내의 온도가 293 K일 때의 가스농도 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm에서 센서의 가스분자와의 반응으로 인한 민감도를 나타내고 있다. 그림 6(b)는 챔버 내의 온도가 313 K, 그림 6(c)는 챔버 내의 온도가 333 K일 때의 센서의 민감도 결과이다. 센서와 가스분자와의 반응은 평균적으로 챔버 내의 가스 주입 후 2분가량이 지나면 반

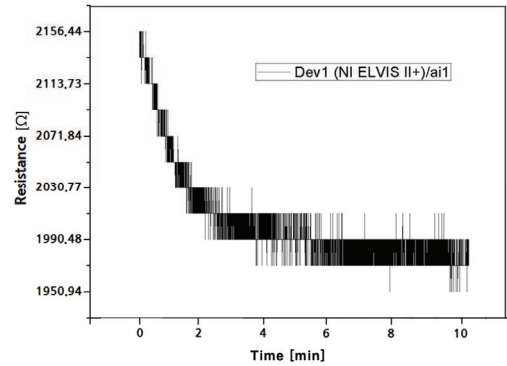


Fig. 5. 313 K, 100 ppm NOx detection characteristics.

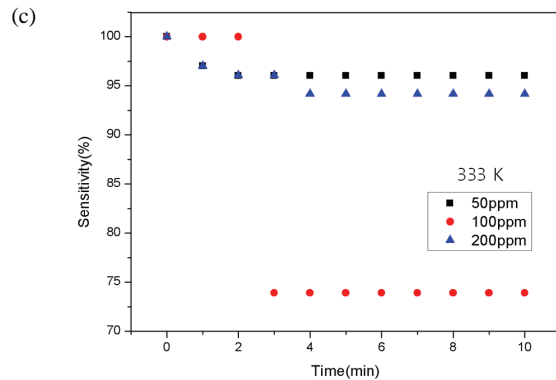
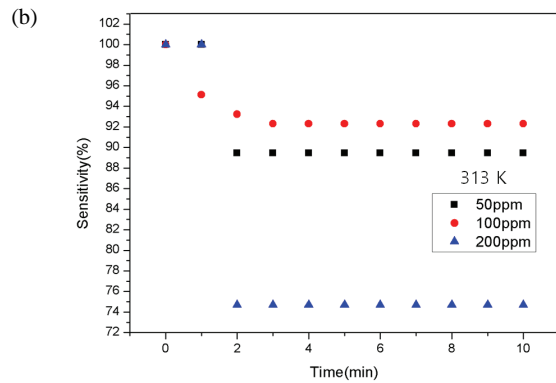
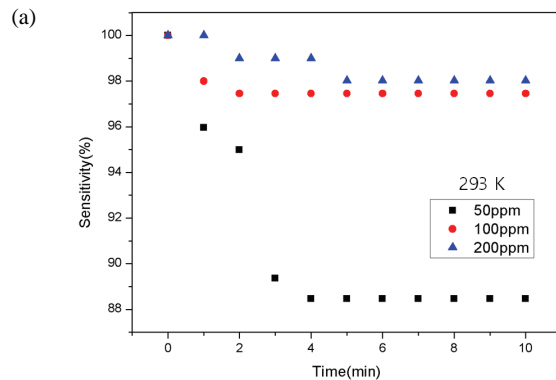


Fig. 6. NOx gas detected at (a) 293 K, (b) 313 K, and (c) 333 K.

응이 끝나게 되며 센서의 저항은 감소하였다. 대략 100 Ω 정도가 하락하며 크기는 700 Ω까지 감소하였다 [7]. 가스센서의 sensitivity는 식 (1)을 활용하였다 [8].

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

R_0 : 가스센서 초기 저항 [Ω]
 R_g : NOx 가스주입 후 가스센서의 변화된 저항 [Ω]

그림 7은 가스센서 표면에서의 NOx 가스분자의 흡착과 그로 인한 센서의 저항 변화 원리를 도시적으로 나타내고 있다. 센서의 표면은 대기 중의 산소와 반응하여 산소이온이 생성된다. 생성된 산소이온은 NOx 가스와 반응하여 가스센서의 저항을 변화시킨다.



가스센서 표면에서의 산소 이온 형성은 식 (2)와 같다. 대기 중의 산소분자와 센서 표면에 존재하는 전자가 반응을 하여 표면에 산소 이온이 형성된다. 센서가 NOx 가스에 노출되면 NOx 가스분자는 센서의 표면에서 산소 이온과 반응하여 NOx 가스분자를 형성하고 전자를 방출하게 된다 [9]. 이로 인해 센서는 전자의 수가 늘어 저항이 하락하게 된다. 이와 반대로 센서가 가스분자와의 반응으로 전자를 잃게 된다면 센서의 저항은 증가될 것으로 판단된다.

챔버 내의 온도가 상승하면 NOx 가스분자와 센서 표면의 산소 이온의 반응이 활발하게 진행된다. NOx 가스농도 100 ppm일 때 293 K, 313 K, 333 K로 온

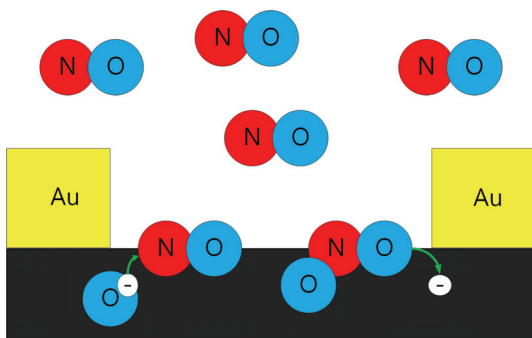


Fig. 7. Schematic diagram of gas detection mechanism.

도가 상승하면 센서 저항의 감소량이 (63.68, 165.96, 705.88 Ω) 증가하게 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 센서의 민감도는 온도의 증가에 따라 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었다 [10].

표 1은 온도 변화에 따른 가스센서의 저항 변화량을 나타내고 있다.

그림 8에서 보는 바와 같이 온도가 증가하면 센서의 저항도 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 온도상승 시 센서 내의 자유전자의 운동에너지가 증가하여 원자핵과 자유전자의 충돌 가능성이 증가하므로 전자의 이동을 방해해서 증가하는 것으로 판단된다.

$$E = k T \ln \frac{A}{J} \quad (4)$$

E : 활성화 에너지 [J/mol],
 k : 볼츠만의 상수 [J/K], T : 절대온도 [K],
 A : 상수, J : 전류밀도 [A/m²]

가스센서의 온도변화 및 가스농도 변화에 따른 센서의 전도성 변화를 아레니우스 식을 활용하여 센서와 NOx 가스분자와의 활성화 에너지를 식 (4)를 통해 분석하였다. $\ln(1/J)$ 는 $1/R$ 에 비례관계가 있다. 이는 반응

Table 1. Variation of resistance to gas sensor according to temperature change.

Temperature	Concentration		
	50 ppm	100 ppm	200 ppm
293 K	115.05 Ω	63.68 Ω	63.12 Ω
313 K	177.87 Ω	165.96 Ω	781.64 Ω
333 K	74.76 Ω	705.88 Ω	199.49 Ω

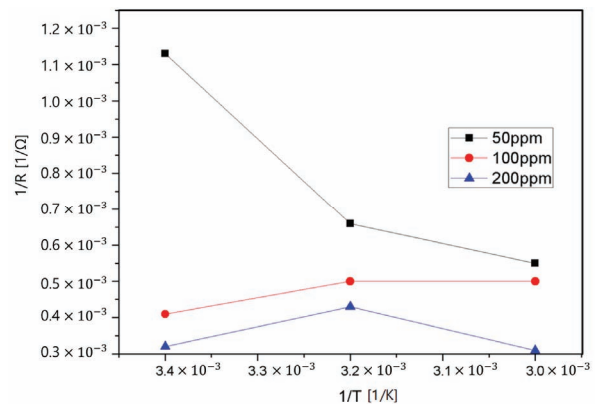


Fig. 8. Arrhenius diagram of sensors by gas concentration.

Table 2. Activation energy by gas concentration at 293 K.

Concentration		
50 ppm	100 ppm	200 ppm
2.85×10^{-5} [eV]	1.03×10^{-5} [eV]	0.81×10^{-5} [eV]

Table 3. Activation energy by temperature at 50 ppm of gas concentration.

Temperature		
293 K	313 K	333 K
2.85×10^{-5} [eV]	1.78×10^{-5} [eV]	1.57×10^{-5} [eV]

속도와 전류밀도는 비례하여 전류밀도 증가 시 반응속도도 증가할 것으로 판단된다. 또한, 전류밀도는 $1/R$ 에 비례한다. 그리하여 $\ln I/J \propto 1/R$ 로 생각할 수 있다. 표 2는 온도가 293 K일 때의 가스농도에 따른 활성화 에너지를 나타내고 있다. 표 3은 가스농도가 50 ppm일 때의 온도별 활성화 에너지를 나타내고 있다.

센서가 NO_x 가스분자와 흡착될 시 활성화 에너지는 표 2에서 보는 바와 같이 온도가 동일할 때 가스농도가 증가하면 활성화 에너지는 감소함을 알 수 있다. 또한, 표 3에서 보는 바와 같이 가스농도가 동일할 때 온도가 증가한다면 활성화 에너지는 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 온도의 증가로 인한 센서의 민감도가 증가하는 것을 설명할 수 있다. 온도가 증가하면 활성화 에너지가 감소하여 활성화 에너지보다 더 큰 에너지를 갖는 NO_x 가스분자의 수가 많아진다. 그러므로 가스센서의 표면에서 반응하는 흡착 NO_x 가스분자 수가 많아지기 때문에 민감도가 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 MWCNT를 나일론 실 위에 증착하여 웨어러블 가스센서를 제작하였다. 웨어러블 가스센서 제작에 있어 MWCNT가 분산체에 실을 침적시키는 방법으로 제작하였다. 제작된 가스센서를 통해 NO_x 가스를 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm 농도와 20°C, 40°C, 60°C 온도에서 가스 검출 실험을 하였다. 가스센서가 변화하는 전기적 신호처리를 통해 검출 특성을 분석하였다.

챔버 내의 온도가 20°C씩 증가할 때 가스농도 100 ppm에서의 가스센서의 표면과 NO_x 가스분자의 반응이 증가하여 센서의 저항이 63.68 Ω, 165.96 Ω, 705.88

Ω 더 크게 감소하였다. 이러한 이유는 온도가 증가한다면 센서의 표면에서 산소이온 활성화 에너지가 감소하여 더 많은 가스분자가 센서와 반응을 일으킬 수 있기 때문으로 판단된다. 또한, 가스주입 후 2분가량이 지나면 센서의 저항은 가스분자와의 흡착이 포화되어 변화하지 않는다. NO_x 가스분자가 센서와 반응하여 센서의 자유전자가 증가하면서 센서의 저항이 감소하는 것으로 판단된다.

향후 웨어러블 센서의 활용성을 높이기 위해 센서의 선형성과 센서의 가스 검출 시 외부로 표출할 수 있는 네트워크 시스템 연구가 필요하다고 판단된다.

ORCID

Kyung Uk Jang

<https://orcid.org/0000-0002-0599-8370>

REFERENCES

- [1] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, and S. J. Klippenstein, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **67**, 31 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peecs.2018.01.002>]
- [2] Z. Gao, Z. Lou, S. Chen, L. Li, K. Jiang, Z. Fu, W. Han, and G. Shen, *Nano Res.*, **11**, 511 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1661-9>]
- [3] D. Maity, K. Rajavel, and R.T.R. Kumar, *Sens. Actuators, B*, **261**, 297 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.152>]
- [4] R. Benlikaya, P. Slobodian, K. Proisl, U. Cvelbar, and I. Morozov, *Sens. Actuators, B*, **283**, 478 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.160>]
- [5] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, *Nano Lett.*, **8**, 36 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl071822y>]
- [6] I. S. Zaine, N.A.M. Napiah, A. M. Yusof, A. N. Alias, A.M.M. Ail, and S. H. Khalid, *Appl. Mech. Mater.*, **661**, 8 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.661.8>]
- [7] T. Ueda, M.M.H. Bhuiyan, H. Norimatsu, S. Katsuki, T. Ikegami, and F. Mitsugi, *Physica E*, **40**, 2272 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.12.006>]
- [8] Y. J. Yun, W. G. Hong, N. J. Choi, B. H. Kim, Y. Jun, and H. K. Lee, *Sci. Rep.*, **5**, 10904 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep10904>]
- [9] H. S. Kim and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 521 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.7.521>]
- [10] Y. M. Wang, A. V. Hanza, and E. Ma, *Acta Mater.*, **54**, 2715 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.02.013>]