

팔라듐/탄소나노튜브 버키페이퍼를 이용한 상온감지 수소가스 센서

한마음^{1,*} · 김재건^{2,3,*} · 김영삼^{1,3} · 정동건³ · 공성호^{1,2,+} · 정대웅^{3,+}

Room Temperature Hydrogen Gas Sensor using Pd/Carbon Nanotubes Buckypaper

Maeum Han^{1,*}, Jae Keon Kim^{2,3,*}, Yeongsam Kim^{1,3}, Dong Geon Jung³, Seong Ho Kong^{1,2,+}, and Daewoong Jung^{3,+}

Abstract

In this paper, we report the sensing performance of H₂ gas sensors composed of Pd/carbon nanotube (CNT) buckypaper at room temperature. The CNT buckypaper was made using a simple filtration process and subsequently deposited with Pd as the sensing material. The sensitivity of the sensor increased with respect to the gas concentration. To investigate the effect of Pd thickness, Pd layers of different thickness were deposited on the buckypaper, and the response of the sensor was evaluated. The proposed sensor exhibits excellent sensing properties with optimized Pd thickness at room temperature (25°C). Pd nanoparticles significantly impact the sensitivity and selectivity of the sensor because of the spillover effect. In addition, the sensor is highly suitable for bendable and wearable devices owing to its structural flexibility.

Keywords: Gas sensors, Carbon Nanotubes, Buckypaper, Palladium

1. 서 론

수소는 환경오염과 화석 연료 고갈 문제로 차세대 에너지원으로 주목 받고 있다. 이에 최근 산업 및 연구 응용 분야에 수소 가스에 대한 연구 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 수소는 높은 에너지 밀도와 낮은 에너지 손실률로 직접 연소를 통해 쉽게 전기 에너지로 변환될 수 있으며, 사용 후 부산물로 물만 생성하기 때문에 청정 에너지원이다. 그리고 태양광, 풍력, 수력 등 대부분의 재생에너지는 계절과 날씨 등에 따라 발전 편차가 큰 단점이 있지만, 수소에너지는 대량생산과 장기저장이 가능해 신재생 에너지로 각광받고 있다. 그러나 수소는 무취, 무색 및

인화성(폭발 하한 4 vol% 및 폭발 상한 75 vol%)의 특성으로 인해 심각한 안전 위험을 초래할 수 있다. 또한, 폭발 시 폭발 범위가 크며 수소의 화염은 무색으로 식별이 어렵고 확산 및 전파 속도가 크기 때문에 수소 누출의 조기 감지를 위한 수소 센서 개발이 필수적이다[1-3].

현재 금속 산화물 및 탄소 재료 기반의 다양한 유형의 수소 센서가 사용되고 있다. 하지만 이러한 센서 중 금속 산화물 기반의 가스센서는 200 내지 600°C 이상의 고온의 작동온도를 필요로 하며, 이로 인해 상당한 전력 소모 및 안전 문제가 야기된다[4]. 또한 센서에 적용된 전력은 점화원으로 작용할 수 있어 수소가 누출될 때 폭발 위험이 높아진다. 따라서 수소가스의 상온 감지 모니터링을 위한 센서 기술 개발 및 제작에 대한 수요가 증가하고 있다[5-6].

최근 많은 연구자들은 높은 전기전도도, 열전도도와 기계적 특성으로 인해 탄소나노튜브(CNT)기반 가스 센서에 대해 연구·보고 하고 있다[7,8]. 일반적으로 공기 중에서 CNT는 P형 특성을 나타낸다. 이에 환원성 가스에서는 전자가 CNT로 이동하고 산화성 가스에서는 CNT에서 전자를 빼앗기는 것으로 결국 CNT의 전기적 특성이 바뀌는 현상으로 가스를 감지 할 수 있다. 또한 CNT는 표면적이 매우 넓고, 탄소로 이루어져 있어 우수한 온도 안정성을 가진다. 그러나 탄소 입자 간의 응집력이 매우 강하기 때문에 분산이 어려워 소자제작을 위한 복합체를 제조할 경우, 불균일한 물성으로 낮은 재현성 및 감도를 가지게 된다. 그에 반해 CNT 버키페이퍼라고 불리는 CNT 시트는 여과 방법을 통해 쉽게 종이 형태의 고밀도 CNT 시트를 제작할 수

¹ 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University)

80 Daehakro, Bukgu, Daegu, 41566, Korea

² 경북대학교 센서및디스플레이공학과 (Department of Sensor and Display Engineering, Graduate School, Kyungpook National University)

80 Daehakro, Bukgu, Daegu, 41566, Korea

³ 한국생산기술연구원 안전시스템연구그룹(Safety-System R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH))

Daegu, 42994, Korea

*Corresponding author: dvjung@kitech.re.kr, shkong@knu.ac.kr

+These authors contributed equally to this work

(Received: Oct. 20, 2020, Revised: Nov. 24, 2020, Accepted: Nov. 25, 2020)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

있다. 버키페이퍼는 가볍고 유연하면서도 높은 표면적으로부터 고밀도, 고강도 및 우수한 열적·전기적 전도도 특성을 갖고 있다. 이에 버키페이퍼를 이용한 가스센서는 더 높은 감도와 반복적 특성을 나타낼 수 있다. 그리고 유연성도 가지고 있어 웨어러블 소자에의 응용에도 적합하다[9,10].

이러한 CNT기반의 가스 센서에서 센서 반복사용을 위해 가스 반응 후 초기 저항값으로 복귀가 되어야 하지만 기체 입자가 탈착되지 않거나 상당한 시간이 소요되는 문제점이 있다. 문제점을 해결하기 위한 방법으로 화학적 처리, 열 처리, 금속 물질 증착 등을 통해 반복성 및 감도를 향상시킬 수 있다[9,11]. 이 중 나노 크기의 금속 입자를 탄소 표면에 증착하는 방법이 흔히 사용되고 있으며, 특히 팔라듐(Pd)은 다른 금속들에 비하여 수소분자 해리반응의 활성화 에너지가 낮아 상온에서도 수소를 잘 흡수할 수 있으며 가스 흡·탈착을 도와 수소가스 센서 분야 연구에 많이 응용되고 있다. 그리고 선택적으로 수소를 흡수해서 빠르게 팔라듐수소화물을 형성하며 전기저항의 변화를 동반하여 반응성 및 선택성을 증가시키며 빠른 응답 및 회복 특성을 나타내게 된다[12-14].

따라서 본 연구에서는 상온에서 수소 기체의 안정적인 흡·탈착 및 가스 반응 표면적을 극대화하기 위해 CNT 버키페이퍼와 Pd를 이용하여 수소센서를 제작하였으며, 수소농도 및 Pd 증착 두께에 따른 감응특성을 평가하였다. 수소가스센서의 실험은 상온 분위기에서 진행하였으며 실험 결과는 Pd/CNT 버키페이퍼 센서가 CNT 센서보다 높은 감도 특성을 보였으며, 상온에서도 수소가스에 안정적으로 반응하는 것을 확인 하였다. 또한 수소 가스 농도가 증가할수록 가스에 대한 감도특성도 증가하였으며, Pd 증착 두께를 조절하여 감도 및 선택성에 대해 실험분석을 수행하였다. 또한 제작된 버키페이퍼 센서의 유연한 특성을 이용해 웨어러블 센서에 응용가능성 또한 확인해보았다.

2. 연구 방법

2.1 탄소나노튜브 버키페이퍼 센서 제작

다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)(평균 길이 및 직경은 각각 6-13 μm and 2.5-20 nm, Sigma-Aldrich)를 이용하여 가스센서를 제작하였다. 먼저 MWCNT를 메탄올 용액과 0.15 g: 500 ml의 비율로 혼합하고, 혼합물을 초음파 교반기에서 30분 동안 교반하여 슬러지를 형성하였다. MWCNT의 분산은 초음파 장비를 사용하여 1시간 동안 진행 하였으며, 분산된 용액 100 ml를 8 μm 여과지 (Grade 40, Whatman)를 사용하여 진공 여과하여 메탄올을 분리하고, 얻어진 MWCNT를 압축하였다. 마지막으로 30°C의 핫플레이트에서 10분간 경화하여 메탄올을 완전히 제거하였다. 이렇게 제작된 버키페이퍼는 제작공정이 기능화 또는 전처리 과정 없이 제작됨으로 공정이 간단하다는 장점을 가지며, Fig.

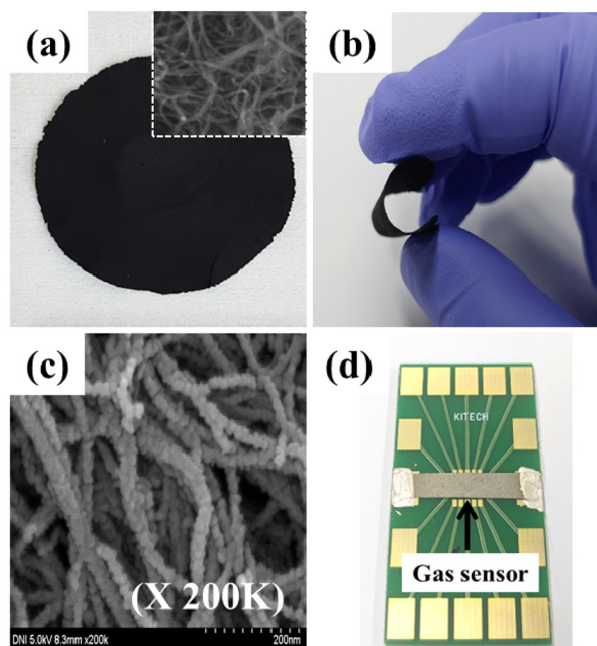


Fig. 1. (a) The fabricated MWCNT buckypaper, (b) Flexible buckypaper, (c) SEM image of pd decorated MWCNT buckypaper, (d) The fabricated Pd/CNT buckypaper gas sensor. The inset shows SEM image of the MWCNT buckypapers.

1과 같이 고밀도의 얇고 유연한 CNT 시트의 형태로 제작되었다.

그 후 전자빔 증착법 (SRN-200, Sorona Inc.)를 사용하여 버키페이퍼 표면에 Pd를 20 nm 증착하였다. 증착 두께는 전자빔 증착 챔버의 센서를 통해 제어되었으며, Fig. 1(c)에서 보듯이 Pd이 버키페이퍼에 견고하게 증착된 것을 확인하였다. 그리고 저항변화를 측정하기 위해 Fig. 1(d)와 같이 Pd가 증착된 버키페이퍼를 잘라서 실버페이스트를 사용하여 인쇄 회로 기판 (FR4 PCB)에 고정하였다.

2.2 측정시스템

Fig. 2는 가스 측정 시스템의 모식도이며, 제작된 센서의 가스측정은 건조한 공기(Dry Air)와 수소(H_2) 가스의 농도를 조절하면서 진행하였다. 가스는 별도의 가스라인을 통해 가스 입출구가 있는 가스 챔버에 도입되었으며, 질량 흐름 컨트롤러 (MFC)를 사용하여 유량을 정밀하게 제어하였다. 센서의 전기 저항 변화를 시간과 농도에 따라 실시간으로 데이터수집장치(34970A, Keysight Inc.)을 사용하여 측정/저장 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소가스 감응 특성

제작된 센서의 수소가스에 대한 가스 감응 특성을 측정하기

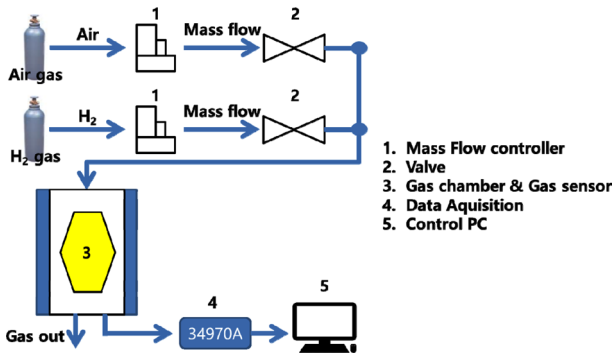


Fig. 2. Schematic of the gas measurement system.

위하여 상온에서 실험을 진행하였다. 수소가스와 건조 공기의 총 유량을 100 sccm으로 설정하였으며, 수소가스 농도는 0.02~0.18 vol%로 MFC를 통해 제어하였다. 센서의 가스 반응은 다음 공식을 사용하여 계산된다.

$$\text{Response}(\%) = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100 = \frac{(R - R_0)}{R_0} \times 100 \quad (1)$$

R은 H₂가스 노출에 대한 센서의 저항값이고, R₀는 H₂가스 주입 전 air분위기에서 가스 센서의 저항값이다. Fig. 3는 상온에서 Pd가 증착된 CNT 버키페이퍼와 증착되지 않은 센서의 가스 응답특성이다. 센서의 전기 저항은 H₂가스가 유입됨에 따라 증가하고, 농도가 증가할수록 센서의 전기 저항값은 증가하였다. Pd가 증착된 센서는 H₂가스에 대해 상대적으로 높은 반응 특성을 보였으며, Pd가 증착되지 않은 센서는 상온에서 거의 반응을 나타내지 않았다. 이는 높은 활성화 에너지와 낮은 H₂가스 흡착으로 인해 거의 반응성을 나타내지 않은 것으로 간주된다[3].

Pd/CNT 버키페이퍼 센서의 향상된 감도는 spillover 라는 효과와 관계있다. 센서에 H₂가스를 주입하게 되면 수소가스 분자가 Pd층에서 해리되면서 PdH_x가 형성되고, Pd 표면에서 CNT로 전하이동을 일으킨다. 일반적으로 CNT는 P형 반도체의 특성을 가지고 있으며, Pd층에서 주입된 전자가 CNT의 전공과 재결합이 이루어지며 저항이 증가하게 된다. 따라서 제작된 센서의 가스 흡착속도와 전하이동을 증가시켜 효과적으로 감응특성이 향상됨을 알 수 있었다[15,16]. 그리고 기존의 CNT 기반 가스 센서들에서 주요 문제점인 가스 주입 차단 후, 초기 저항값으로 복귀 되지 않거나 느리게 복귀되는 경우가 있다. 하지만 Pd/CNT 버키페이퍼 센서는 추가적인 처리 없이도 완전히 초기 값으로 복귀되는 것이 관찰되었다[17]. 만약 센서에 Pd 층이 없으면 가스와 CNT 사이의 높은 활성화 에너지로 인해 탈착 시 더 높은 에너지가 필요하여 초기 값으로 돌아가는데 더 긴 시간이 필요하지만, Pd는 H₂와의 반응 시 활성화 에너지를 낮춰줌으로써 상온에서도 탈착을 촉진 시킴으로 우수한 복귀 특성을 가진것으로 보인다.

다음으로 센서의 Pd층의 두께에 따른 가스 감응 특성을 평가

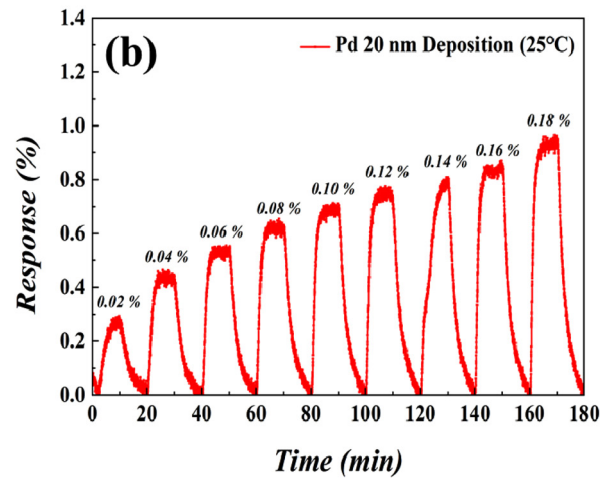
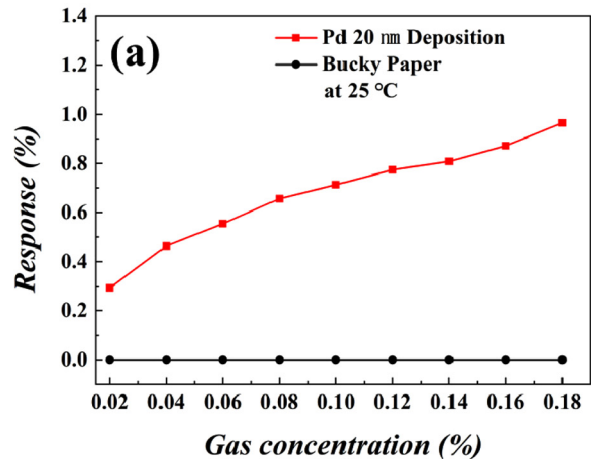


Fig. 3. (a) Sensitivities of the sensors with/without Pd layer, (b) Sensitivities as a function of time with respect to different concentration of H₂ gas.

하기 위하여 CNT 버키페이퍼에 Pd를 20~80 nm 두께로 증착하여 센서를 제작하였다. Fig. 4은 제작된 센서들의 가스 감응 특성을 보여주며, H₂가스의 농도가 증가할수록 감도는 증가하였다. 특히 60 nm 두께의 Pd를 증착한 센서에서 가장 높은 감도를 나타낸 반면 Pd 층의 두께가 80 nm에서는 오히려 감도가 낮아지는 특성을 관찰하였다.

이전의 가스센서들에 관한 연구들에서 상대적으로 넓은 표면적은 가스 반응 면적을 증가시켜, 결국 가스 센서의 감도가 향상된다고 보고 되고 있다[18]. Kim 그룹은 그래핀에 Pd를 증착하여 센서를 제작하였으며, Pd층의 두께를 조절함으로써 수소 가스에 대한 감도를 평가해보았다. Pd층의 두께가 증가할수록 수소가스에 대한 감도가 증가하였고, 특정 두께 이상에서 감도가 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 그 이상의 두께에서는 센서의 주요 전자 전도 경로가 그래핀에서, 두꺼워진 Pd층을 통해 이동하게 됨으로써 가스 감도가 낮아지게 된다고 보고하고 있다[19].

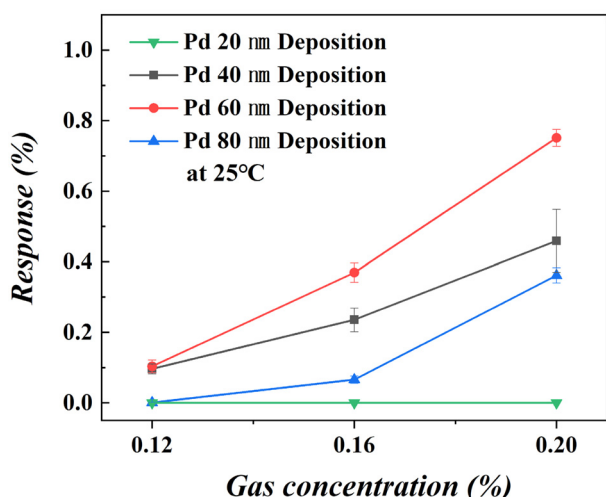


Fig. 4. Sensitivities of the sensor with respect to Pd thickness.

따라서 본 연구에서 제작된 센서에서 Pd 층의 두께가 60 nm 보다 커지게 되었을 때 전자 주요 전도 경로가 CNT에서 Pd 층으로 변경되어 이동하게 되어 감도가 낮아지게 된 것으로 사료된다. 이러한 Pd층 두께의 최적화를 통해 가스 감지를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

3.2 가스 선택성 평가

특정가스에 대한 센서의 선택성은 센서의 중요한 특성 중 하나이다. 일반적으로 CNT는 수소가스뿐만 아니라 다른 가스들과도 반응을 하며, 특히 상온에서 NH₃와 NO₂와도 반응을 하는 것으로 알려져 있다. 이에 상용화를 위해서는 센서의 수소가스 선택성을 향상 시키는 것이 매우 중요하다.

Fig. 5는 5가지 가스에 대한 Pd/CNT 버키페이퍼 센서의 감도를 나타낸다. 수소가스와 가장 높은 반응성을 보였으며 다른 가스에 비해 약 7배 높은 감도가 측정되었다. 이는 상온에서 수소가스와 선택성 및 반응성이 우수한 Pd을 증착함으로써 센서

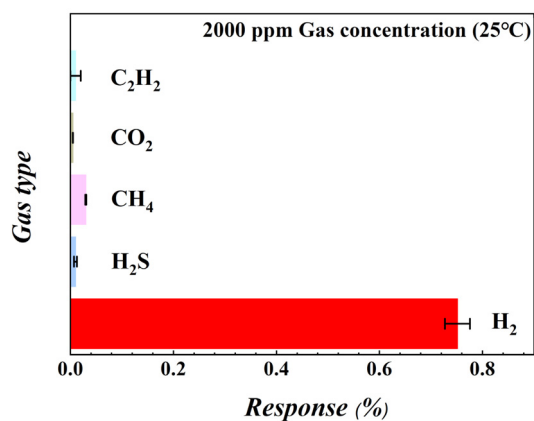


Fig. 5. Selectivities of the sensor under different gases.

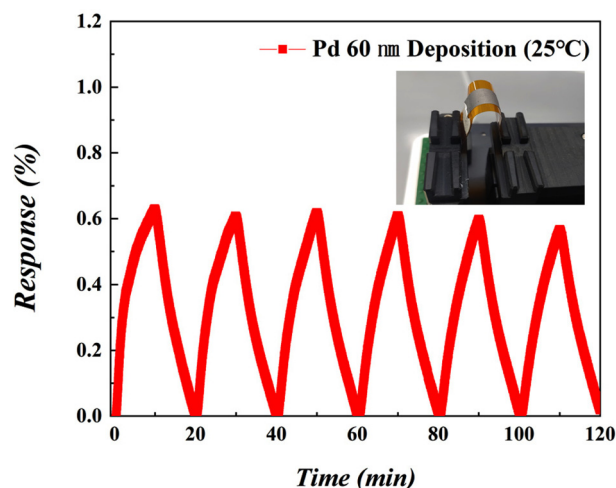


Fig. 6. Sensitivities of the Pd-CNT buckypaper sensor before and after performing bending tests.

의 표면에서 수소가스와 반응할 수 있도록 높은 감도 및 선택성을 가진 것으로 보인다.

3.3 센서 유연성 평가

웨어러블 디바이스 제품의 증가로 감도와 형태의 변화없이 유연한 센서에 대한 요구가 증가하여, 유연성에 대한 특성 평가도 중요하게 인식되고 있다. 기존의 금속 또는 금속 산화물 기반 센서에서는 유연성 실험 후 영구 변형이 일어나 웨어러블 기기에 사용이 어려웠다. 그리고 CNT는 나노소재의 특성으로 인해 반복적이고 동일한 실험시 나노물질 형태의 변경으로 출력 값이 변하는 특성을 나타내기 때문에 반복 실험을 통한 센서의 특성 검증이 필요하다. 유연성을 평가하기 위하여 벤딩 테스트 진행 후 2000 ppm 농도의 수소 가스를 이용하여 센서 감도 특성을 확인하였다. 벤딩 테스트는 곡률반경 8 mmR 조건으로 반복 실험을 진행 하였다. 테스트 전후 센서의 수소가스에 대한 감도를 비교해 보면 신뢰성 있는 저항 값 변화가 관찰되었다. 이는 제작된 버키페이퍼가 매우 높은 밀도로 구조적 안정성과 유연성을 가지고 있으며, Pd층과의 단단한 결합으로 큰 변화 없이 안정적인 특성을 나타낼 수 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 상온에서 동작가능한 Pd/CNT 버키페이퍼 센서를 제작하였으며, Pd층의 두께에 대한 영향을 연구하였다. 먼저 순수한 CNT 버키페이퍼 센서에서는 수소가스에 대한 반응이 거의 없었지만, Pd층을 증착한 Pd/CNT 버키페이퍼는 상대적으로 높은 감도를 확인하였다. 이는 버키페이퍼의 표면에 흡착되는 수소가 Pd의 spillover 현상에 의해 전하이동을 원활하

게 한 것으로 보인다. 이후 전자빔 증착법을 사용하여 버키페이퍼 표면에 Pd를 두께별로 증착한 후 수소가스에 대한 감도를 상온에서 측정하였다. Pd층의 두께가 증가할수록 감도도 향상되었으며 특정 두께이상일 때에는 감도가 낮아지는 특성도 확인하였다. 이를 통해 Pd두께조절을 함으로써 수소가스에 대한 감도를 최적화 할 수 있었으며 수소가스에 대한 높은 선택성도 나타내었다. 또한 표면 밀도가 높고 유연한 버키페이퍼를 사용함으로써 유연성도 신뢰성있는 결과를 확인하였으며, 웨어러블 소자에도 적용가능 할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업의 지원으로 수행한 연구입니다. 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2019R1F1A1061182).

REFERENCES

- [1] J. S. Noh, J. M. Lee, and W. Lee, Low-dimensional palladium nanostructures for fast and reliable hydrogen gas detection, *Sensors*, Vol. 11, pp. 825-851, 2011.
- [2] R. Chen, X. Ruan, W. Liu, and C. Stefanini, "A reliable and fast hydrogen gas leakage detector based on irreversible cracking of decorated palladium nanolayer upon aligned polymer fibers, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 40, pp. 746-751, 2015.
- [3] S. H. Lim, B. Radha, J. Y. Chan, M. S. M. Saifullah, G.U. Kulkarni, and G.W. Ho, "Flexible palladium-based H₂ sensor with fast response and low leakage detection by nanoimprint lithography, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 5, pp. 7274-7281, 2013.
- [4] D. Sett and D. Basak, "Highly enhanced H₂ gas sensing characteristics of Co:ZnO nanorods and its mechanism, *Sens. Actuators B*, Vol. 243, pp. 475-483, 2017.
- [5] A. Gupta, S. S. Pandey, M. Nayak, A. Maity, S. B. Majumder, and S. Bhattacharya, "Hydrogen sensing based on nanoporous silica-embedded ultra dense ZnO nanobundles, *RSC Adv.*, Vol. 4, pp. 7476-7482, 2014.
- [6] N. S. A. Eom, H. B. Cho, Y. Song, W. Lee, T. Sekino, and Y. H. Choa, "Room-temperature H₂ gas sensing characterization of graphene-doped porous silicon via a facile solution dropping method, *Sensors*, Vol. 17, No. 12, pp. 2750(1)-2750(7), 2017.
- [7] Y. Seekaew, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul and C. Wongchoosuk, Room temperature toluene gas sensor based on TiO₂ nanoparticles decorated 3D graphene-carbon nanotube nanostructures, *Sens. Actuators B*, Vol. 279, pp. 69-78, 2019.
- [8] D. Jung and M. Han and G. S. Lee, Gas sensor using a multi-walled carbon nanotube sheet to detect hydrogen molecules, *Sens. Actuators*, Vol. 211, pp. 51-54, 2014.
- [9] R. Afrin and N.A. Shah, "Room temperature gas sensors based on carboxyl and thiol functionalized carbon nanotubes buckypapers, *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 60, pp. 42-49, 2015.
- [10] J. DeGraff, R. Liang, M. Q. Le, J. Capsal, F. Ganet, and P. Cottinet, "Printable low-cost and flexible carbon nanotube buckypaper motion sensors, *Mater. Des.*, Vol. 133, pp. 47-53, 2017.
- [11] J. Sippel-Oakley, H. Wang, B.S. Kang, S. Wu, F. Ren, A. G. Rinzler, and S. J. Pearton, "Carbon nanotube films for room temperature hydrogen sensing, *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 2218-2221, 2005.
- [12] A. Katoch, S.W. Choi, H.W. Kim, and S. S. Kim, "Highly sensitive and selective H₂ sensing by ZnO nanofibers and the underlying sensing mechanism, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 286, pp. 229-235, 2015.
- [13] S. Majumdar, P. Nag, and P. S. Devi, "Enhanced performance of CNT/SnO₂ thick film gas sensors towards hydrogen, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 147, pp. 79-85, 2014.
- [14] T. C. Lin and B. R. Huang, "Palladium nanoparticles modified carbon nanotube/nickel composite rods (Pd/CNT/Ni) for hydrogen sensing, *Sens. Actuators B*, Vol. 162, pp. 108-113, 2012.
- [15] S. C. Kang, J. S. Im, and Y. Lee, "Hydrogen sensing property of porous carbon nanofibers by controlling pore structure and depositing Pt catalyst", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 22, No. 3, pp. 243-248, 2011.
- [16] T. Y. Chung, C. S. Tsao, H. P. Tseng, C. H. Chen, and M. S. Yu, "Effects of oxygen functional groups on the enhancement of the hydrogen spillover of Pd-doped activated carbon", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 441, pp. 98-105, 2015.
- [17] E. H. Espinosa, R. Lonescu, B. Chambon, C. Sotter, E. Bittencourt, C. A. Felten, J. Pireaux, X. Correig, and E. Llobet, "Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing", *Sens. Actuator B*, Vol. 207, pp. 137-142, 2007.
- [18] C. Ndaya, N. Javahiraly, and A. Brioude, "Recent advances in palladium nanoparticles-based hydrogen sensors for leak detection", *Sensors.*, Vol. 19, pp. 4478(1)- 4478(41), 2019.
- [19] M. Chung, D. Kim, D. Seo, T. Kim, H. Im, H. Lee, J. Yoo, S. Hong, T. Kang, and Y. Kim, "Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration", *Sens. Actuator B*, Vol. 169, pp. 387-392, 2012.