

P3HT가 도핑된 황화납 양자점 기반의 고감도 이산화질소 가스 센서

권진범¹ · 하윤태¹ · 최수지¹ · 백수빈¹ · 정대웅^{1,+}

High-sensitivity Nitrogen Dioxide Gas Sensor Based on P3HT-doped Lead Sulfide Quantum Dots

JinBeom Kwon¹, YunTae Ha¹, SuJi Choe¹, Soobeen Baek¹, and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

With the increasing concern of global warming caused by greenhouse gases owing to the recent industrial development, there is a growing need for advanced technology to control these emissions. Among the various greenhouse gases, nitrogen dioxide (NO₂) is a major contributor to global warming and is mainly released from sources, such as automobile exhaust and factories. Although semiconductor-type NO₂ gas sensors, such as SnO₂, have been extensively studied, they often require high operating temperatures and complicated manufacturing processes, while lacking selectivity, resulting in inaccurate measurements of NO₂ gas levels. To address these limitations, a novel sensor using PbS quantum dots (QDs) was developed, which operates at low temperatures and exhibits high selectivity toward NO₂ gas owing to its strong oxidation reaction. Furthermore, the use of P3HT conductive polymer improved the thin film quality, reactivity, and reaction rate of the sensor. The sensor demonstrated the ability to accurately measure NO₂ gas concentrations ranging from 500 to 100 ppm, with a 5.1 times higher sensitivity, 1.5 times higher response rate, and 1.15 times higher recovery rate compared with sensors without P3HT.

Keywords: NO₂, Nitrogen dioxide, Quantum dots, PbS, QDs

1. 서 론

최근 전세계적인 산업 발전 및 자동차, 선박과 같은 운송수단의 증가로, 온실가스에 의한 지구온난화 문제가 꾸준히 대두됨과 동시에 이를 관리하기 위한 가스 센서에 대한 수요가 점차 증가하고 있다. 특히, 이산화질소는 이산화탄소에 비해 지구온난화에 약 300배 이상의 영향을 미치는 온실가스로 보고되고 있어 이를 관리하기 위한 이산화질소 가스 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 또한, 이산화질소 가스는 입자가 매우 미세하여 폐포에 직접 침투하여 기관지염과 폐렴을 일으키고 다량으로 노출될 경우 알츠하이머병에 걸릴 확률이 높아지는 것으로 보고되고 있어 각별한 주의가 요구되고 있다 [4]. 최

근 SnO₂, ZnO, WO₃ 등의 산화물 반도체 가스센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5,6]. 산화물 반도체 가스 센서는 가스에 노출되었을 때 가스와 반응하여 발생하는 반도체 저항의 변화를 감지한다[7,8]. 그러나 저농도의 NO₂ 가스를 검출하기 위해서는 고온의 후처리 공정과 300°C 이상의 고온 동작 조건이 필요하며, 경우에 따라 산화물 반도체의 이종 접합(heterojunction)이 필요하며, 특히 여러 가스에 동시에 반응할 수 있어 가스에 대한 선택성이 낮다는 문제점이 존재한다[9]. 본 연구에서는 PbS 양자점(QDs)을 이용하여 저온에서 동작 가능하며 높은 선택성의 이산화질소 센서를 개발하였다. PbS QD는 NO₂ 가스에 대한 높은 산화력으로 인하여, 선택도와 민감도가 높으며 용액 공정을 통해 저렴한 비용으로 쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다[10]. 또한 PbS 양자점에 poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)를 적용하여 박막 형성을 용이하게 할 뿐만 아니라 반응 속도와 감도를 향상시켰다. P3HT는 p-type 전도성 고분자로 정공이동도가 우수하고 박막 표면의 품질을 향상시킬 수 있어 수광센서와 태양전지에 널리 사용된다[11-14]. P3HT가 없는 NO₂ 가스 센서와 비교하여 P3HT가 있는 최적화된 센서는 5.1배 더 높은 감도뿐만 아니라 1.5배 더 높은 반응 속도와 1.15배 더 높은 회복 속도를 나타내는 것을 확인하였다.

¹ 한국생산기술연구원 (Korea Institute of Industry Technology)
Advanced mechatronics R&D Group, Korea Institute of Industry Technology,
320 Techno sunhwan-ro, Yuga-eup, Dalseong-gun, Daegu, Korea
⁺Corresponding author: dwjung@kitech.re.kr
(Received: Apr. 3, 2023, Revised: Apr. 11, 2023, Accepted: May. 3, 2023)

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.

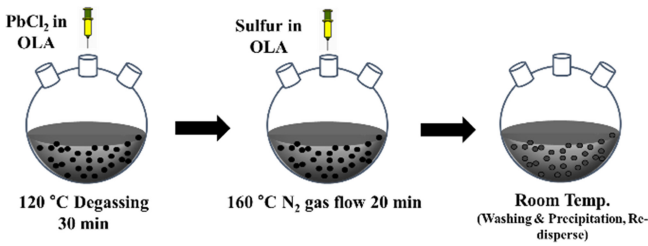


Fig. 1. Schematic of the synthesizing PbS QDs.

2. 연구 방법

2.1 P3HT 도핑된 PbS 양자점 합성

먼저 sulfur(S) 0.36 mmol과 oleylamine(OLA) 0.24 mL를 섞은 혼합물을 상온에서 30분간 교반 한다. 다음으로, lead chloride(PbCl₂) 1~3 mmol과 OLA 5 mL의 혼합물을 3-neck 플라스크에 주입하여 비활성 기체인 N₂ 가스 분위기에서 상온으로 30분간 교반 한 후, 160°C로 1시간 동안 가열하고 냉각하였다. 이후, 20분 동안 진공 상태에서 degassing 과정을 거친 후 120°C로 온도를 감소시켰다. 이어서 준비된 S-stock 용액과 225 μL의 trioctylphosphine(TOP)을 N₂ 가스 흐름 하에서 3-neck 플라스크에 빠르게 주입하고 양자점 합성을 위한 반응 온도인 100°C로 감소시켰다. 30분 동안 반응을 진행시킨 후, 3-neck 플라스크를 실온으로 냉각시켰다. 합성 과정에서 반응하지 않은 잔여물을 제거하기 위해 에탄올 20 mL를 주입하여 세정을 진행하였으며, 이를 4000 rpm에서 10분 동안 원심 분리 하였다. 마지막으로, 정제된 PbS 양자점을 10 mg/mL의 농도로 비극성 용매인 톨루엔에 분산시켰다. P3HT와 PbS 양자점을 1:1과 1:4의 비율로 도핑하기 위해 준비된 PbS 양자점 용액에 P3HT를 각각 10 mg/mL와 2.5 mg/mL의 비율로 주입하고 24시간 동안 교반 하였다.

2.2 이산화질소 가스 센서 제작 방법

NO₂ 가스 센서는 Fig. 2와 같이, photolithography 및 물리적 기상 증착법을 통해 interdigitated 패턴으로 Au 전극이 증착된 실리콘 웨이퍼 위에 용액 공정을 통해 제작되었다. Au 전극이 패터닝(patterning)된 Si 웨이퍼의 오염물과 PR을 제거하기 위해 기판을 아세톤, 메탄올, 증류수로 세정한 뒤 UV/오존 처리를 진행하였다. 다음으로, NO₂ 가스 감지막을 형성하기 위해 PbS 양자점과 P3HT가 도핑된 PbS 양자점 용액을 Table 1의 조건에 따라 세정된 기판 위에 드롭 캐스팅하였다. 마지막으로 95°C의 온도에서 30분 동안 어닐링(annealing)과정을 거친 후, 실온에서 1시간 동안 냉각되었으며, 조건에 따라 완성된 이산화질소 가스 센서를 Fig. 3에 제시하였다.

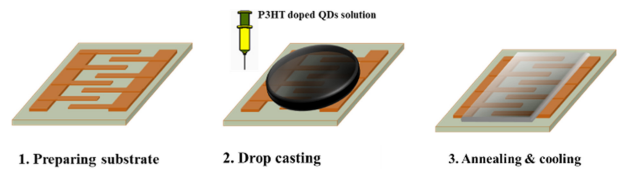


Fig. 2. Schematic of the fabrication of NO₂ gas sensor.

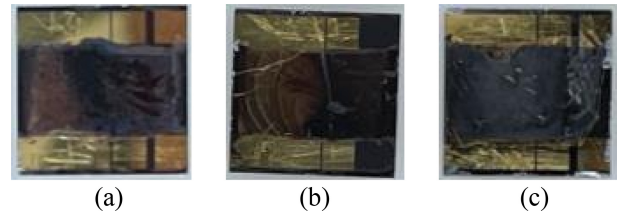


Fig. 3. Fabricated NO₂ gas sensor (a) Sample 1, (b) Sample 2, and (c) Sample 3.

Table 1. Fabrication conditions of the NO₂ gas sensor.

| Fabrication conditions | |
|------------------------|------------------------|
| Sample 1 | Only PbS QDs |
| Sample 2 | P3HT : PbS QDs = 1 : 1 |
| Sample 3 | P3HT : PbS QDs = 1 : 4 |

3. 결과 및 고찰

3.1 PbS 양자점 특성 분석

합성된 PbS 양자점의 흡광도 특성과 코어 크기를 확인하기 위해 PbS 양자점을 UV-VIS-NIR 분광계(Spectrometer)와 TEM(transmission electron microscopy)으로 측정하였다. Fig. 4 (a), (b)에서 보는 바와 같이 합성된 PbS 양자점은 파장(λ) 1203 nm에서 흡수 피크를 가지는 것을 확인 하였으며 코어 크기는 4.8 nm임을 확인하였다. 또한, XRD 분석 결과를 Fig. 4 (c)에 나타내었으며, 본 연구에서 합성된 PbS 양자점은 보고되고 있는 XRD peak와 동일한 결과를 가지는 것을 확인하였다[15]. PbS 양자점은 수 나노 크기의 화합물 반도체로써, 입자 크기에 따라 가스 센서의 감지막 형성 시, 표면적 및 박막의 균일도가 변화한다. 본 연구에서는, 4.8 nm 크기의 PbS 양자점을 이용하여 p-type 전도성 폴리머인 P3HT를 도핑하고 이산화질소 가스 센서 감지막을 형성 및 최적화를 진행하였다.

3.2 이산화질소 가스 센서 특성 분석

제작된 PbS 양자점 기반 이산화질소 가스 센서의 특성을 확인하기 위해 가스 농도에 따른 실시간 응답도를 측정하였다. 소스 측정 장치(Source measure unit)를 사용하고 세라믹 히터를 사용하여 온도 조건을 100°C로 설정하였다. NO₂ 가스의 반응

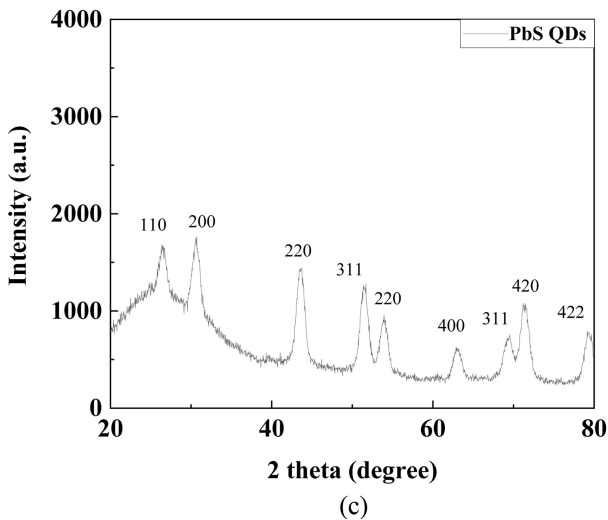
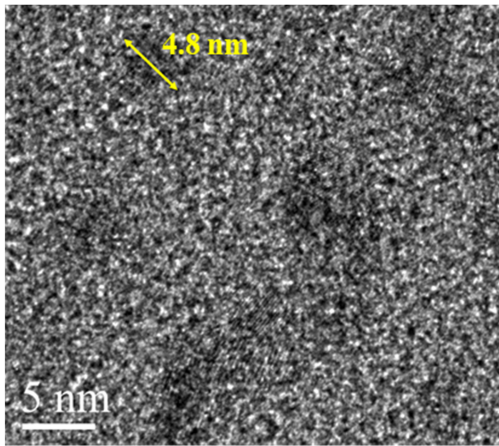
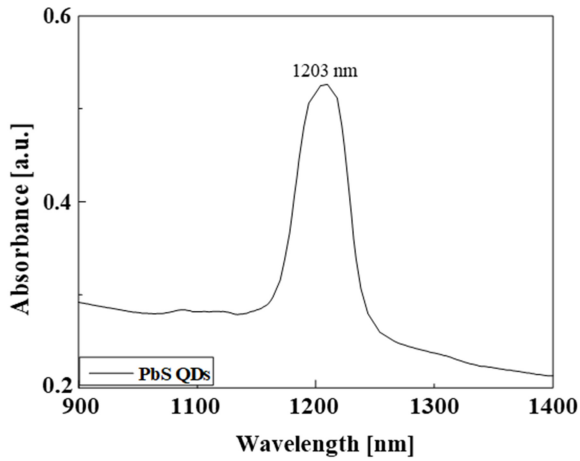


Fig. 4. (a) Absorption spectra, (b) TEM image, and (c) XRD analysis of the synthesized PbS QDs.

성을 확인하기 위하여 500~100 ppm 농도의 NO₂ 가스를 10분 동안 주입하여 반응시켰고, 센서의 회복을 위해 N₂ 가스를 10분간 주입하였다. 총 가스 유량은 500 sccm이고 센서의 감도는

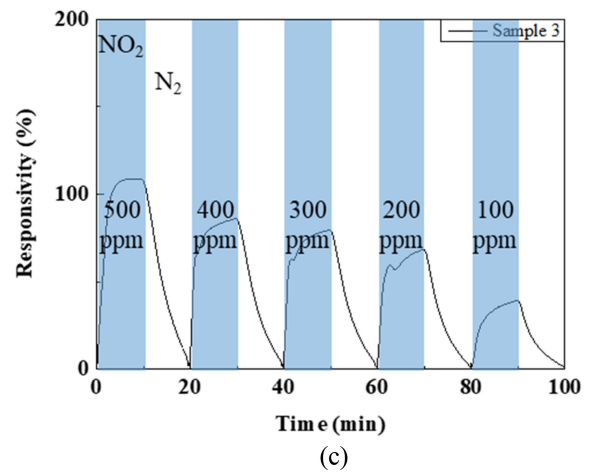
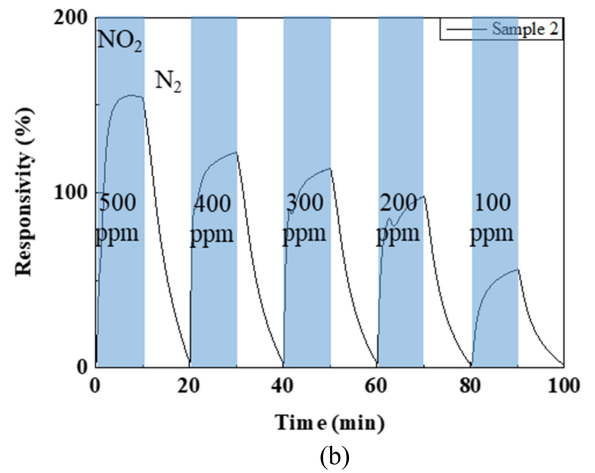
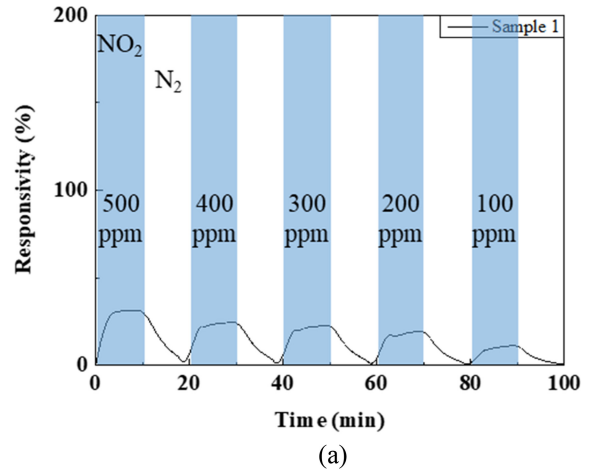


Fig. 5. The resistance property according to NO₂ gas concentration, (a) Sample 1, (b) Sample 2, and (c) Sample 3.

(1)에 의해 계산되었다.

$$\text{Responsivity (\%)} = (R_1 - R_0) / R_0 * 100 \quad (1)$$

Fig. 5에서와 같이 500, 400, 300, 200, 100 ppm에서 각 Sample의 감도를 비교한 결과 PbS 양자점만을 사용한 Sample 1의 감

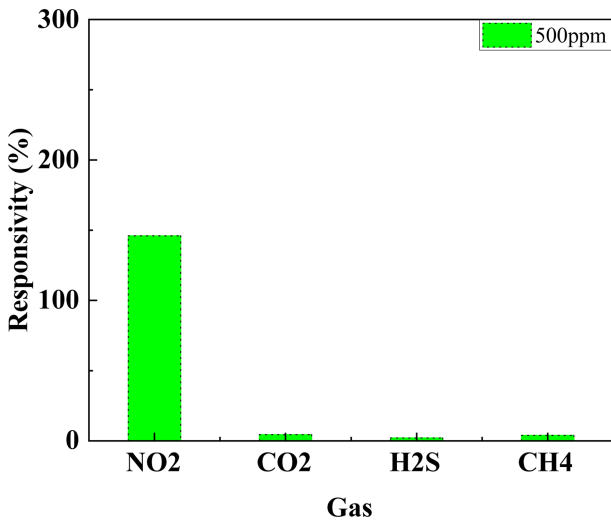


Fig. 6. Comparison of NO₂, CO₂, H₂S, CH₄ gas response characteristics of the fabricated sensors.

도는 각각 30, 25, 24, 22, 12%로 확인되었다. P3HT가 도핑된 PbS 양자점(P3HT : PbS QDs = 1:1)를 사용한 Sample 2는 각각 153, 126, 120, 101, 62%인 것으로 확인되었다. P3HT가 도핑된 PbS 양자점(P3HT : PbS QDs = 1:4)를 사용하는 Sample 3은 각각 107, 87, 78, 73, 41%이다. 또한, 반응속도와 회복속도를 확인하기 위하여 NO₂ 가스와 N₂ 가스 주입시점부터 응답도의 90%에 해당하는 시점까지의 시간을 각각 측정하였다. Sample 1, 2, 3의 평균 반응 속도는 각각 181초, 149초, 134초였고, 평균 회복 속도는 각각 478초, 446초, 423초였다. 따라서 P3HT가 도핑된 PbS 양자점을 사용한 센서는 도핑 되지 않은 센서보다 최대 5.1배 높은 감도, 1.4배 빠른 응답 시간, 1.15배 빠른 복구 시간을 가지는 것을 확인할 수 있다. PbS 양자점은 NO₂ 가스와 강한 binding energy를 가진다. 이에 의해 PbS 양자점 층이 NO₂ 가스와 반응 시, PbS 양자점 층의 전자가 NO₂ 가스에 포획(capture) 되어 센서 내부의 저항이 증가하게 되고, 동시에 높은 선택성을 가지게 된다[16]. P3HT는 높은 정공 이동도 특성으로 인해 PbS 양자점과 NO₂의 반응으로 생성된 정공의 전극으로의 이동도를 향상시킨다. P3HT의 작용기 또한 NO₂ 가스와 반응하여 정공을 형성하여 저항을 더욱 증가시킨다. 따라서 P3HT가 도핑된 PbS 양자점을 사용하는 센서는 PbS 양자점만 사용하는 센서보다 향상된 감도와 응답 및 회복 속도를 가진다. 또한, NO₂ 가스에 대한 선택성을 확인하기 위하여, 500 ppm의 NO₂, CO₂, H₂S, CH₄ 가스에 대한 반응성 측정하고 비교하였다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이, CO₂, H₂S, CH₄ 가스에 대한 센서의 응답도는, 각각 4.5, 2.1, 4 %로 확인되었으며, 이는 146 %의 NO₂ 가스 대비 최대 3%에 불과한 응답도를 가지는 것을 확인하였다. 따라서, 제작된 PbS 양자점 기반의 이산화질소 가스 센서는, 이산화 질소 가스에 대한 높은 선택성을 가지고 있는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는, PbS 양자점과 P3HT가 도핑된 PbS 양자점을 합성하였고, 이를 이용하여 상온에서 높은 선택성 및 감도를 가지는 NO₂ 가스 센서를 제작하였다. 흡광도, TEM image, XRD 분석을 통하여, 1203 nm의 흡수 피크 파장과 4.8 nm의 코어 사이즈를 가지는 PbS 양자점이 합성된 것을 확인하였다. 제작된 가스 센서의 특성을 확인하기 위하여, 500~100 ppm의 NO₂ 가스를 농도별로 주입하며 실시간으로 응답도를 측정하였다. 제작된 센서는, Sample 1은 30, 25, 24, 22, 12%, Sample 2는 153, 126, 120, 101, 62%, Sample 3은 107, 87, 78, 73, 41%의 감도를 가지는 것을 확인하였다. 기체에 대한 반응속도와 회복 속도를 측정한 결과 Sample 1, 2, 3의 반응속도는 각각 181초, 149초, 134초였으며, 회복 속도는 각각 478초, 446초, 423초였다. P3HT가 도핑된 센서는 도핑 되지 않은 센서보다 최대 5배 높은 감도, 1.5배 빠른 반응 시간, 1.15배 빠른 회복 시간을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로, PbS 양자점은 NO₂ 가스에 대한 높은 선택성과 반응성으로 인하여 NO₂ 가스 감지에 우수한 성능을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, p-type 전도성 폴리머인 P3HT는 우수한 정공이동도 특성으로 인해 PbS 양자점 NO₂ 가스 센서의 감도, 반응 및 회복 속도를 크게 향상시킬 수 있는 것을 확인하였다. 따라서, P3HT가 도핑된 PbS 양자점 기반 이산화질소 가스 센서는, 실시간 NO₂ 가스 감지가 필요한 산업 현장 및 측정 분야에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 연구개발특구진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (2020-DD-UP-0348). 본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 지원으로 수행한 연구입니다.

REFERENCES

- [1] A. Dey, "Semiconductor metal oxide gas sensors: A review", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 229, pp. 206-217, 2018.
- [2] J. P. Cheng, J. Wang, Q. Q. Li, H. G. Liu, and Y. Li, "Review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 44, pp. 1-22, 2016.
- [3] Y. O. Khaniabadi, G. Goudarzi, S. M. Daryanoosh, A. Borgini, A. Tittarelli, and A. D. Marco, "Exposure to PM10, NO₂, and O₃ impacts on human health", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Vol. 24, pp. 2781-2789, 2017.
- [4] W. Yan, Y. Yun, and T. Ku, "NO₂ inhalation promotes Alzheimer's disease-like progression: cyclooxygenase-2-

- derived prostaglandin E2 modulation and monoacylglycerol lipase inhibition-targeted medication”, *Sci. Rep.*, Vol. 6, No. 1, pp. 22429-22445, 2016.
- [5] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, and A. Umar, “Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review”, *Nanomicor Lett.*, Vol. 7, pp. 97-120, 2015.
- [6] M. Batzill, “Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO₂”, *Sens.*, Vol. 6, No. 10, pp. 1345-1366, 2006.
- [7] J. -M. Duc  r  , A. Hemeryck, A. Est  ve, M. D. Rouhani, G. Landa, P. M  nini, C. Tropis, A. Maisonnat, P. Fau, and B. Chaudret, “A Computational Chemist Approach to Gas Sensors: Modeling the Response of SnO₂ to CO, O₂, and H₂O Gases”, *J. Comput. Chem.*, Vol. 33, No. 3, pp. 247-258, 2012.
- [8] Z. Li, W. Zeng, and Q. Li, “SnO₂ as a gas sensor in detection of volatile organic compounds: A review”, *Sens. Actuator A Phys.*, Vol. 346, pp. 113845-113863, 2022.
- [9] S. Maeng, S. W. Kim, D. H. Lee, S. E. Moon, K. C. Kim, and A. Maiti, “SnO₂ Nanoslab as NO₂ sensor: Identification of the NO₂ Sensing Mechanism on a SnO₂ surface”, *Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6, No. 1, pp. 357-363, 2014.
- [10] F. Mitri, A. De Iacovo, M. D. Luca, A. Pecora, and L. Colace, “Lead sulphide colloidal quantum dots for room temperature NO₂ gas sensors”, *Sci. Rep.*, Vol. 10, No. 1, pp. 12556-12564, 2020.
- [11] P. Sonar, K. P. Sreenivasan, T. Maddanimath, and K. Vijayamohan, “Comparative behavior of CdS and CdSe quantum dots in 286 poly(3-hexylthiophene) based nanocomposites”, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 41, No. 1, pp. 198-208, 2006.
- [12] M. E. Gemayel, A. Narita, L. F. Dossel, R. S. Sundaram, A. Kiersnowski, W. Pisula, M. R. Hansen, A. C. Ferrari, E. Orgiu, X. Feng, K. Mullen, and P. Samori, “Graphene nanoribbon blends with P3HT for organic electronics”, *Nanoscale.*, Vol. 6, No.12, pp. 6301-6314, 2014.
- [13] H. Liu, M. Li, O. Voznyy, L. Hu, Q. Fu, D. Zhou, Z. Xia, E. H. Sargent, and J. Tang, “Physically flexible, rapid-response gas sensor 290 based on colloidal quantum dot solids”, *Adv. Mater.*, Vol. 26, No. 17, pp. 2718-2724, 2014.
- [14] S. H. Jin, Naidu, H. S. Jeon, S. M. Park, S. C. Kim, J. Lee, and Y. S. Gal, “Optimization of process parameters for high-efficiency polymer 292 photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, Vol. 91, No. 13, pp. 1187-1193, 2017.
- [15] J. Kwon, S. Kim, J. Lee, C. Park, O. Kim, B. Xu, J. Bae, and S. Kang, “Uncooled Short-Wave Infrared Sensor Based on PbS Quantum Dots Using ZnO NPs”, *Nanomater.*, Vol. 9, No.7, pp. 926-934, 2019.
- [17] X. Xin, Y. Zhang, X. Guan, J. Cao, W. Li, X. Long, and X. Tan, “Enhanced Performances of PbS Quantum-Dots-Modified MoS₂ Composite for NO₂ Detection at Room Temperature”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, No. 9, pp. 9438-9447, 2019.