Au 나노입자가 코팅된 그래핀 기반 CO₂ 가스센서의 제작과 그 특성

배상진¹ · 김강산² · 정귀상^{1,*}

Fabrication of CO₂ Gas Sensors Using Graphene Decorated Au Nanoparticles and Their Characteristics

Sang-Jin Bae¹, Kang-San Kim², and Gwi-Sang Chung^{1,*}

Abstract

This paper describes the fabrication and characterization of graphene based carbon dioxide (CO₂) gas sensors. Graphene was synthesized by thermal decomposition of SiC. The resistivity CO₂ gas sensors were fabricated by pure graphene and graphene decorated Au nanoparticles (NPs). The Au NPs with size of 10 nm were decorated on graphene. Au electrode deposited on the graphene showed Ohmic contact and the sensors resistance changed following to various CO₂ concentrations. Resulting in resistance sensor using pure graphene can detect minimum of 100 ppm CO₂ concentration at 50°C, whereas Au/graphene can detect minimum 2 ppm CO₂ concentration at same at 50°C. Moreover, Au NPs catalyst improved the sensitivity of the graphene based CO₂ sensors. The responses of pure graphene and Au/graphene are 0.04% and 0.24%, respectively, at 50°C with 500 ppm CO₂ concentration. The optimum working temperature of CO₂ sensors is at 75°C.

Keywords : Carbon dioxide, Gas sensors, Graphene, Au nanoparticle

1. 서론

최근 화석연료의 사용 증가로 대기 오염물질의 하나인 이산화탄소(CO₂)의 배출량이 증가되고 있다. 따라서, 지구 온난화 및 사람들의 건강을 포함한 다양한 응용 프로그램이 요구되며 CO₂ 가스 농도의 지속적인 모니터링을 위해 저렴하고 상온에서 동작이 가능한 센서가 필요하다[1].

현재 상용화된 CO₂ 가스센서는 비분산 적외선 방식, 반도체 방식, 고체전해질 방식 등의 여러 종류가 있다. 비분산 적외선 방식은 4.25 μ m의 CO₂ 가스가 흡수하는 파장 영역에서 흡수 정도를 통해 농도를 환산하는 방식이다. 그러나, 발광소자 및 검출소자, 광로의

소형화가 어렵다는 단점이 있다. 고체전해질은 이온전도체인 고체 전해질을 이용하여 가스 분압의 변화를 검출하는 방식이며 가스 선택성이 나쁘다. 한편, 반도체식 CO₂ 가스센서는 산화성, 환원성 가스에 대한 높은 반응성, 빠른 반응속도, 저비용과 소형화 등의 장점 때문에 지금까지 금속산화물 반도체의 나노구조물을 주로 검지물질로 사용하고 있지만, 장시간 사용시 발생하는 저항변화로 인한 안정성이 나빠지고 전기적 특성 변화가 발생하는 단점이 있다[2].

지난 몇 년 동안에 탄소나노튜브(CNT)는 CO_x의 저농도(ppb 범위) 범위까지 검지할 수 있는 유망한 검지 물질로 간주되었다. CNT 기반 가스센서의 높은 감도는 우수한 전기적 특성, 작은 크기, 높은 표면적 부피 비율과 CNT의 대용량 가스흡착이 가능하지만, 가스 검출 후 회복시간이 느리다[3, 4]. 최근 탄소원자의 2차원(2D) 구조인 그래핀은 CNT(1D)보다 독특하고 더 우수한 전기적, 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 유망한 CO₂ 가스검지 물질로 확인되었으며 기계적 박리법을 이용한 고성능 CO₂ 가스센서가 보고되었다[5]. 그래핀은 2D 평면구조로 인해 높은 표면적 부피 비율, 화학/열 안정성, N/MEMS의 반도체 공정이 가능하기 때문에 가스센서에 대단히 적합하다. 또한, 높은 전기전도도 특성으로 CNT뿐만 아니라 산화물 나노구조물을 이용하는 경우보다 가스센서 신호 잡음이 적기 때문에 단일 원자 또는 분자 수준의 농도까지 검지가 가능하다. 그래핀 기반

¹울산대학교 전기공학부(School of Electrical Engineering, University of Ulsan)93 Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

²도카이 카본 코리아(Tokai Carbon Korea)

Anseong, Gyeonggi-do, 456-843, Korea

*Corresponding author : gschung@ulsan.ac.kr

(Received : Jan. 10, 2013, Revised : Feb. 4, 2013, Accepted : Feb. 19, 2013)

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

가스센서의 검지 매커니즘은 일반적으로 도너와 업셉터의 역할을 하는 가스 분자가 그래핀 표면에 흡/탈착을 통해 그래핀의 전도성의 변화로 나타난다[3]. 최근, 그래핀 표면에 Pt, Pd와 Au 등의 금속 촉매를 코팅하여 검지가스의 가스 선택성과 감도향상을 위한 가스센서가 활발히 연구되고 있다. 그래핀에 촉매로써 코팅된 금속 나노입자는 표면적을 효율적으로 증가시키고 일함수를 변화시킴으로써 가스센서의 감도와 가스 선택성을 향상시킬 수 있다[6, 7].

본 연구에서는 표면적 증가에 따른 감도의 향상을 위해 10 nm Au 나노입자를 그래핀 표면에 증착하여 전기저항식 CO₂ 센서를 제작하여 특성을 비교 분석하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 상압화학기상증착법(APCVD)을 통해 비정질 3C-SiC를 이중결정성장했으며 스퍼터링과 금속 열처리공정으로 형성된 그래핀을 SiO₂ 기판으로 전사하여 스퍼터링을 통해 Au 전극을 증착하였다[8]. 감도 향상을 위해 Au colloid (10 nm, 752584 Aldrich)를 그래핀 표면에 도포했으며, 여기서 PLL (Poly-L-Lysine solution, P6282 Sigma)은 그래핀과 Au의 접합면으로써 사용하였다. 그래핀 표면과 Au 입자의 접착력을 향상시키기 위해 400°C에서 30분간 금속열처리를 실시했다. Au/그래핀과 Au가 코팅되지 않은 그래핀을 이용하여 전기저항식 CO₂ 센서를 제작하였고, Keithly probe station (4200 scs)으로 CO₂ 가스 센서의 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 그래핀 표면에 Au나노입자의 증착 전후에 대한 전기저항식 CO₂ 가스센서의 I-V 곡선으로 순수 그래핀과 Au/그래핀은 선형적인 옴의접합 특성을 나타냈다. 초기 저항은 각각 165와 144 Ω 으로 그래핀에 코팅된 Au 나노입자는 2차 채널이 형성되어 전자의 이동을 향상시켜 저항이 감소되는 것으로 사료된다.

또한, Au가 코팅된 그래핀은 표면의 자유전자를 트래핑하여 그래핀 표면에 O₂ 또는 습도의 흡착을 방지하는 보호막 역할을 하기 때문에 채널의 전도성이 증가된 것으로 사료된다[9].

Fig. 2(a)는 SiO₂ 기판으로 전사된 그래핀의 라만 스펙트럼을 나타낸 것으로 그래핀의 결함을 나타내는 D 밴드와 특성을 나타내는 G 밴드 그리고 층수와 관련된 2D 밴드의 피크로 구성되어 1350 cm⁻¹, 1584 cm⁻¹ 그리고 2700 cm⁻¹에서 각각 형성된다[10]. 본 연구에서 사용된 그래핀은 D 밴드 크기가 상대적으로 작아 결함이 적고, 그래핀의 결정성 피크인 G 밴드가 크게 나타났다. I_G/I_D의 값은 약 2.25였으며, 기준에 보고된 raphene oxide (GO)와 Reduced Graphene Oxide (RGO)에 비해 높은 수치를 보였다[11].

Fig. 1. I-V curves of resistivity CO₂ sensors using pure graphene and Au/graphene, respectively.

Fig. 2. (a) Raman spectra of graphene with and without AuNPs, respectively and (b) XRD spectra of Au metal catalyst decorated on graph.

그래핀 표면에 Au가 코팅된 경우, G 밴드를 기준으로 D 밴드 비율은 증가하고, G 밴드에 비해 2D 밴드의 비율은 감소하였다. D 밴드의 비율이 높아진 이유는 카본구조에서 빈자리가 발생되고, Au 나노입자가 증착되는 동안 그래핀의 육각 구조가 외부의 스트레인

으로 인해 일그러졌기 때문에 사료된다[12, 13]. Fig. 2(b)는 Au가 코팅된 그래핀의 XRD 결과로 Au (JCPDS 01-071-4615)의 (111), (200), (220) 그리고 (311) 결정면은 $2\theta = 38.09^\circ$, 44.36° , 64.56° 그리고 77.67° 에 각각 나타났으며 그래핀(JCPDS 03-065-6212)의 (002), (101) 결정면은 $2\theta = 26.67^\circ$, 44.36° 에서 각각 나타났다. 그래핀에 코팅된 Au 나노입자의 주결정면(111)은 $2\theta = 38.09^\circ$ 에서 나타난 것을 확인하였다.

Fig. 3은 10 nm Au가 코팅된 그래핀의 표면을 FE-SEM 이미지로 측매로서 사용된 Au가 그래핀 표면에 클러스터를 이루지 않고 10 nm의 크기로 고루 분포되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 3. SEM image of 10nm Au catalyst decorated on graphene surface.

Fig. 4는 전기저항식 CO₂ 가스센서를 50°C, 500 ppm 분위기에서 흡착에 의한 반응 및 탈착에 의한 회복 응답 특성을 반복적으로 나타낸 것이다. 주입된 CO₂를 차단하였을 경우, 25초 이내에 CO₂가 탈착되었음을 알 수 있다. 감도는 CO₂ 농도별 센서출력을 알 수 있으며 다음의 식으로 정의하였다.

$$\text{Response } S(\%) = \left(\frac{R_{\text{CO}_2} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

여기서, R_{CO_2} 는 CO₂ 가스 주입 후의 저항이며 R_{a} 는 CO₂가스를 주입하지 않은 대기중에서의 저항을 나타낸다. 순수 그래핀에 비하여 10nm Au 나노입자가 코팅된 그래핀의 감도는 약 5배 정도 높은 0.24%였다. CO₂ 가스센서의 그래핀은 정공이 다수캐리어인 p타입으로 CO₂가 그래핀 표면에 흡착하면, 아래의 반응식에 의해 전자가 발생되어 저항이 감소하게 된다 [3, 14].

Fig. 4. Repeatabilities of response of pure graphene and Au/graphene CO₂ gas sensors with 500 ppm CO₂ at 50°C, respectively.

Fig. 5. Response of CO₂ sensors with various CO₂ concentrations at 50°C.

Fig. 5는 50°C에서 CO₂ 농도 변화에 따른 응답특성을 나타내는 것으로 순수 그래핀과 Au가 코팅된 그래핀 모두 CO₂ 농도의 감소에 따른 그래프의 변화는 뚜렷하게 확인할 수 있었으나, 10 nm Au가 코팅된 그래핀은 초기값으로의 이동은 보이지 않았기 때문에 흡착된 CO₂의 완전한 탈착은 이루어 지지 않은 것으로 사료된다. 500 ppm에서의 순수 그래핀과 10 nm Au가 코팅된 그래핀의 응답시간(최대저항의 90%에 도달하는 시간)은 각각 9와 28초로 촉매를 사용한 경우에는 반응성의 증가로 인해 응답시간이 지연된 것으로 사료된다. 또한, 10 nm Au를 사용한 경우, 2 ppm의 저농도까지 감지 가능하였다. 따라서, 그래핀은 신호의 잡음이 적기 때문에 감도는 낮지만, 산화물 감지 물질보다 낮은 농도의 CO₂ 감지가 가능하다[15].

Fig. 6은 상온에서 순수 그래핀과 10 nm Au가 코팅된 그래핀에 대한 감도를 나타낸 것으로 기존에 보고된 연구의 경우에 SnO₂, ZnO 등을 이용한 CO₂ 가스센서는 상온에서 감지가 어렵지만, 그래핀 기반 CO₂ 가스센서는 500 ppm에서 0.02%의 낮은 변화량을 나타냈다. 반면, 10 nm Au가 코팅된 그래핀의 감도는 동일 농도에서 순수 그래

핀에 비해 증가했으며 감도의 변화량은 500 ppm에서 약 0.065%로 순수 그래핀에 비해 3배 높았다. 이것은 순수 그래핀과 CO₂의 화학적 반응이 강하지 않으며 Au에 의해 CO₂ 반응이 향상되었음을 의미한다 [16].

Fig. 6. Response of pure graphene and Au catalyst decorated graphene with CO₂ concentrations at room temperature.

Fig. 7. Response of graphene and Au catalyst decorated graphene at 500 ppm CO₂ with various temperatures.

Fig. 7은 온도에 따른 순수 그래핀과 10 nm Au가 코팅된 그래핀의 감도를 나타낸 것으로 순수 그래핀의 감도는 100°C일때 약 0.182%로 가장 높은 감도를 보였으며, 10 nm Au가 코팅된 그래핀의 감도는 75°C일때 약 0.437%로 가장 높은 감도를 보인다. 기존 SnO₂, ZnO 등 검지물질질을 이용한 CO₂가스센서는 온도가 높아질수록 감도가 높아지는 경향을 보이지만, 그래핀 기반 CO₂ 가스센서는 특정온도에서 CO₂의 흡착 반응을 하지만, 온도를 높을수록 CO₂의 흡착 반응이 좋지 않은 것으로 사료된다[5].

4. 결론

본 연구는 비정질 3C-SiC 열처리법으로 합성한 그래핀을 전사

한 그래핀과 Au 나노입자가 코팅된 그래핀에 Au 전극을 형성하여 CO₂ 가스센서를 각각 제작하여 특성을 비교하였다. 순수 그래핀 자체로도 CO₂ 검지가 가능했지만, 약한 반응으로 인해 낮은 감도, 반응 및 회복시간을 보였다. 그러나, Au 나노입자 촉매가 코팅된 경우에 감도는 75°C에서 500 ppm의 CO₂ 감도를 약 4배 정도 향상되었다. 특히, Au 촉매는 나노입자 구조로 순수 그래핀보다 반응할 수 있는 표면적이 넓기 때문에 높은 응답을 보였다.

따라서, 본 연구에서 제작된 그래핀 기반 CO₂ 가스센서는 기존의 CO₂ 가스센서의 동작온도인 200~400°C의 범위에 비해 낮은 온도에서도 저농도 범위의 검지가 가능하기 때문에 환경오염 및 배기가스 등의 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 산학협동재단의 산학협력사업과 중소기업청의 산학연공동기술개발 사업으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] A. E. Hoyt, A. J. Ricco, J. W. Bartholomew, and G. C. Osbourn, "SAW sensors for the room-temperature measurement of CO₂ and relative humidity", *Anal. Chem.*, Vol. 70, pp. 2137-2145, 1998.
- [2] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, "Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring", *Sensors*, Vol. 10, pp. 5469-5502, 2010.
- [3] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nat. Mater.*, Vol. 6, pp. 652-655, 2007.
- [4] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", *Science*, Vol. 287, pp. 622-625, 2000.
- [5] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M. M.C. Cheng, "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 157, pp. 310-313, 2011.
- [6] M. G. Chung, D. H. Kim, D. K. Seo, T. Kim, H. U. Im, H. M. Lee, J. B. Yoo, S. H. Hong, T. J. Kang, and Y. H. Kim, "Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 169, pp. 387-392, 2012.

- 2012.
- [7] M. Gautam and A. H. Jayatissa, "Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles", *Solid-State Electron.*, Vol. 78, pp. 159-165, 2012.
- [8] S. Kim and G. S. Chung, "Synthesis of graphene using 3C-SiC thin films with thermal annealing conditions", *J. Sensor Sci. & Tech.*, Vol. 21, No. 5, pp. 385-388, 2012.
- [9] B. H. Chu, C. F. Lo, J. Nicolosi, C. Y. Chang, V. Chen, W. Strupinski, S. J. Pearton, and F. Ren, "Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 157, pp. 500-503, 2011.
- [10] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor", *Nat. Nanotech.*, Vol. 3, pp. 210-215, 2008.
- [11] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, Kevin. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.
- [12] A. N. Sidorov, G. W. Stawinski, A. H. Jayatissa, F. P. Zamborini, and G. U. Sumanasekera, "A surface-enhanced Raman spectroscopy study of thin graphene sheets functionalized with gold and silver nanostructures by seed-mediated growth", *Carbon*, Vol. 50, pp. 699-705, 2012.
- [13] Y. K. Kim, H. K. Na, Y. W. Lee, H. Jang, S. W. H, and D. H. Min, "The direct growth of gold rods on graphene thin films", *Chem. Commun.*, Vol. 46, pp. 3185-3187, 2010.
- [14] K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siri Wong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, and S. Phanichphant "Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 160, pp. 580-591, 2011.
- [15] S. Basu and P. Bhattacharyya, "Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 173, pp. 1-21, 2012.
- [16] B. Bahrami, A. Khodadadi, M. Kazemeini, and Y. Mortazavi, "Enhanced CO sensitivity and selectivity of gold nanoparticles-doped SnO₂ sensor in presence of propane and methane", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 133, pp. 352-356, 2008.