


Ag:CNT 인쇄박막 액체 센서의 위험유해물질 검출 특성

고동완¹, 최준석¹, 이상태², 장지호¹ 

¹ 한국해양대학교 전자소재공학과

² 한국해양대학교 해양플랜트운영학과

HNS Detection Properties of Printed Ag:CNT Film as Liquid Sensor

Dongwan Ko¹, Junseck Choi¹, Sangtae Lee², and Jiho Chang¹

¹ Major of Electronic Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

² Department of Offshore Plant Management, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received February 21, 2019; Revised March 5, 2019; Accepted March 6, 2019)

Abstract: We fabricated a printed Ag:CNT film as a liquid sensor for the detection of HNS (hazardous and noxious substances) in seawater. The paste required for printing was prepared using Ag powder, MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes), and an organic binder. The heat treatment process for binder removal was optimized. In order to confirm that the sensor was operational, the resistance change characteristics in brine (3.5%) and methanol (99.8%) were assessed at 20°C. EDL (electrical double layer) formation and redox reactivity were confirmed as the most important reactions affect each electrical property of sensor in brine and methanol. From these results, it was determined that printed Ag:CNT film can be applied as a sensor to detect HNS in seawater.

Keywords: Ag, MWCNT, Screen printing, Liquid sensor, Hazardous and noxious substances

1. 서론

최근 대형 해난 사고가 연달아 발생하여 해상환경과 안전에 대한 국민적 관심이 높아지고 해양 환경에 대한 경각심이 높아지고 있다. 또한 국가적으로도 해상 환경 및 안전관리체계를 정비하기 위하여 많은 노력이 기울여지고 있다. 하지만 해상으로 수송되는 위험유해물질(HNS)에 대한 효과적인 사고 대응 체계는 아직 부족한 실정이다. 위험유해물질은 종류가 다양하고 유독성 및 화재, 폭발 등에 의한 복합적 위험성이 있어 심각한 환경오염과 인명피해의 우려가 있다 [1]. 특히, 해상에 유출되면 해수를 따라 널리 확산되는 특성이 있어

신속한 초기대응과 원인물질(화학물질)을 파악하는 것이 매우 중요하다 [2]. 특히 위험유해물질의 경우 폭발성, 가연성 물질이 포함되므로 기존의 센서와 다르게 히터 작동 없이 검출할 수 있는 기능이 필요하고 해수 중에서 활용하므로 유지보수가 간편하여야 하는 등 다양한 요구조건을 만족시켜야 한다. 종래 ITO (indium tin oxide) 인쇄박막을 이용한 상온 중 해수에 유출된 암모니아를 검출 가능한 액체센서에 대한 연구가 진행 중이지만 [3], 위험유해물질은 그 종류가 다양하기 때문에 다양한 물질에 대한 연구가 필요한 상황이다. 또한 위험유해물질의 일종인 메탄올 검출이 가능한 Ag-LaFeO₃ 기반의 가스센서는 수 ppm의 메탄올 가스에 대하여 높은 감도를 보이지만, 100°C 이상의 온도에서만 동작하며, 해수 중 동작에 대한 보고는 없었다 [4]. 따라서 해상 유출사고 발생 시 빠른 대처가 가능하며 해수 중 위험유해물질을 직접 검출 가능한 센서에 대한 연구가 필요하다.

연구대상 물질로서는 산업 및 연구과정에서 널리 활용

✉ Jiho Chang; jiho_chang@kmou.ac.kr

용되는 물질로 해상 운송량 5위이며 사고 이력도 있는 메탄올을 선택하였다 [5]. 또한 메탄올은 해수 중 부유성, 용해성 및 무색의 특성을 띠고 있어 위험유해물질 사고 발생 시 확산 속도가 빠르고 수면에서의 관찰이 힘들다는 문제점이 있다 [2].

본 연구는 해수에 유출된 메탄올을 상온에서 검출 가능하고, 해수에 대한 선택성을 갖는 센서 개발을 목표로 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 센서용 박막 제작을 위하여 인쇄전자 공정을 이용하였다. 인쇄용 기판으로는 1 mm 두께의 석영(SiO_2)을 사용하였다. 석영 기판은 박막 인쇄 전에 아세톤, 메탄올, 증류수(DI water)를 사용하여 각각 15 분간 유기세척을 하였다. 인쇄에 사용한 페이스트는 은 분말(Ag powder, 입경 = 20~30 nm)과 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Wall Carbon Nano Tube, MWCNT)를 혼합하여 제작하였다. 페이스트의 접착성과 인쇄의 유동성을 부여하는 바인더는 α -테르피네올(α -Terpineol)과 에틸셀룰로스(ethyl cellulose)를 19:1의 무게비로 혼합한 점성을 갖는 유기용액을 사용하였다. 또한 바인더용 파우더 재료의 분산을 위하여 계면활성제인 span-80을 이용하였다.

페이스트 제작은 은 분말, 다중벽 탄소나노튜브, 바인더, span-80을 11/1/10/22의 무게비로 혼합하고 고르게 섞어 제작하였다. 이때 선행연구에서 보고하였지만, CNT를 첨가하는 이유는 은 입자 간 캐리어의 이동도를 향상시켜 센서의 감도와 회복특성을 향상시키기 위함이다 [6].

인쇄 공정은 스크린(screen)프린팅, 오프셋(offset)프린팅, 잉크젯(inkjet)프린팅, 임프린트(imprint) 등의 방법이 있는데, 본 실험에서는 인쇄박막의 면적과 요구되는 인쇄 정밀도 등을 고려하여 스크린프린팅 방법을 이용하였다. 인쇄된 센서 검출부의 면적은 $17 \times 17 \text{ mm}^2$ 가 되게 하였다.

인쇄된 박막의 바인더 제거를 위해 열처리 공정을 통하여 바인더에 포함된 유기용매와 계면활성제를 제거하였다. 바인더 제거 공정을 최적화하기 위하여 시간은 90분으로 고정한 후, 적절한 공정온도를 알아보기 위하여 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리를 진행하였다. 열처리를 하지 않은 인쇄박막의 평균두께는 약 $13 \mu\text{m}$ 였고, 바인더 제거 공정을 진행한 시료는 박막 두께의 변

화를 관찰하였다. 센서 구동 확인을 위한 전극은 상용은 페이스트(CANS사의 ELCOAT P-100)를 사용하였고, 경화공정은 일반적으로 알려진 대로 100°C 에서 30 분간 진행하였다.

인쇄박막의 분석은 주사전자현미경을 이용하여 표면 관찰과 박막 두께 측정을 하였고, Keithley 2400 Source Meter를 이용하여 전기적 특성을 평가하였다. 위와 같은 조건으로 제작한 박막을 이용하여 염수 중 메탄올 감지가 가능한 센서를 제작하였다. 센서의 구동은 1 V의 외부 바이어스를 인가하여 측정하였다. 센서의 감도는 저항 변화율로 정의하여($S = R/R_0$) 열처리 조건에 따른 센서의 특성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Ag:CNT 인쇄박막의 표면 형상, 두께, 저항, 감도 변화의 관점에서 박막의 열처리 조건을 최적화시켰다. 열처리 온도의 최적화가 필요한 이유는 일반적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 인쇄박막의 전기적 특성은 향상될 것으로 예상되지만, CNT의 경우는 오히려 고온에서 산화하여 분해될 것으로 예상되기 때문이다 [7].

그림 1은 열처리 온도에 따른 박막의 표면 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 낮은 온도에서 열처리한 시료에서는 어두운 색으로 보이는 바인더와 밝은 색으로 보이는 은 입자가 혼재된 상태가 관찰되었다 [그림 1(a)~(c)]. 열처리 온도가 올라감에 따라 점차 바인더가 분해되어 제거되면서 더 많은 은 입자가 노출되었다 [그림 1(d)~(e)]. 열처리 온도 350°C 에서는 일부 노출된 CNT도 볼 수 있었다 [그림 1(f)]. CNT는 400°C 이상에서 산화되기 시작하는 것으로 알려져 열처리 온도는 350°C 로 제한하였다 [7]. 참고로, 종래의 연구에 의하면 계면활성제인 span-80은 100°C , α -테르피네올은 $100 \sim 180^\circ\text{C}$, 에틸셀룰로스는 $320 \sim 390^\circ\text{C}$ 에서 분해된다 [8]. 따라서 그림 1에서 보이는 결과는 종래의 연구 결과와 동일한 경향을 보여주고 있는 것으로 판단된다. 또한 바인더가 분해됨에 따라 인쇄박막의 전기저항도 감소할 것으로 예상되었다.

그림 2는 바인더 제거 공정을 거친 인쇄박막의 두께 변화와 전기적 특성의 상관관계를 보여준다. 예상대로 열처리 온도가 증가함에 따라 전기저항과 박막의 두께도 감소하였다. 일반적으로 박막의 전기저항은 $R = \rho L/A$ 로 표시된다 [9] (ρ 는 비저항, L 은 길이, A 는 단면

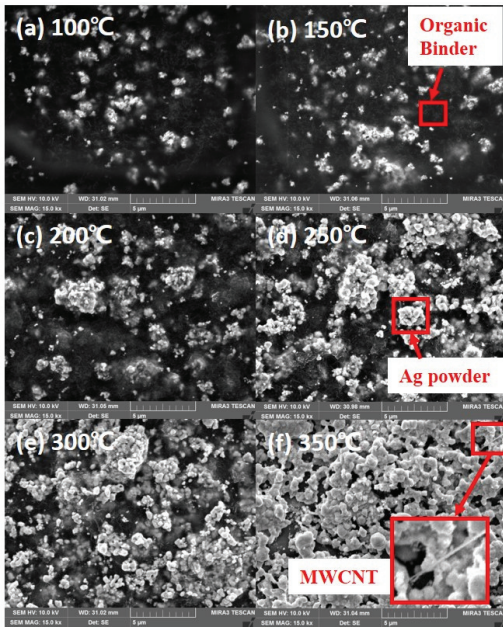


Fig. 1. SEM images of surface shape according to heat treatment temperature variation. The dark area and bright area are binder and silver, respectively. MWCNT was also observed from the sample annealed at 350°C.

적). 위 식에 의하면, 박막의 두께가 단순 감소한다면 박막의 전기저항은 커져야 함을 보여주고 있다. 하지만 그림 2의 결과는 열처리 온도 증가에 따라 박막 두께가 감소할 뿐만 아니라 Ag:CNT 인쇄박막의 저항도 함께 감소했다. 이러한 결과는 그림 1의 결과를 근거로 열처리 온도 증가에 따라 바인더가 분해되어 은 입자들 간의 용착도가 증가하여 비저항이 감소하기 때문에 나타난 변화로 설명할 수 있다.

그림 3은 바인더 제거 공정의 열처리 온도 변화에 따른 센서의 감도 변화를 보여주고 있다. 본 실험에서 감도는 $S = R/R_0$ 로 정의하였으며, 여기서 R_0 는 액체와 접촉하기 전의 초기저항값, R 은 액체에 접촉한 후의 저항값이다. 메탄올에 접촉하면서 센서 감도의 변화가 관찰되었다. 우선 낮은 온도 범위(100~150°C)에서 열처리한 시료는 메탄올과 접촉 시 감도가 감소하였다. 그러나 그보다 높은 온도 범위에서 열처리한 시료는 메탄올과 접촉 시 감도가 증가하였다. 이들 중 200°C에서 열처리한 경우 가장 높은 감도를 관찰할 수 있었다.

박막의 표면이 액체와 접촉하였을 때 박막의 저항 변화의 주된 원인은 전기이중층(electrical double layer)의 형성과 표면의 산화환원 반응에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다 [10]. 이러한 저항 변화에 대해서 고찰

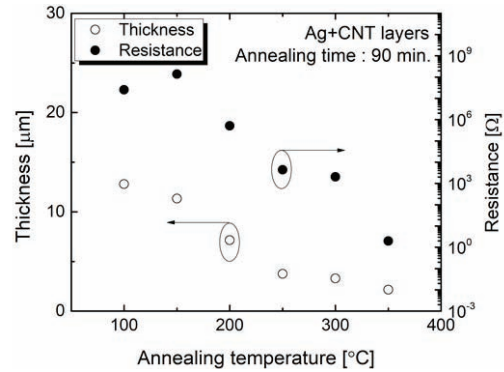


Fig. 2. Thickness and resistance variation of printed films according to annealing temperature.

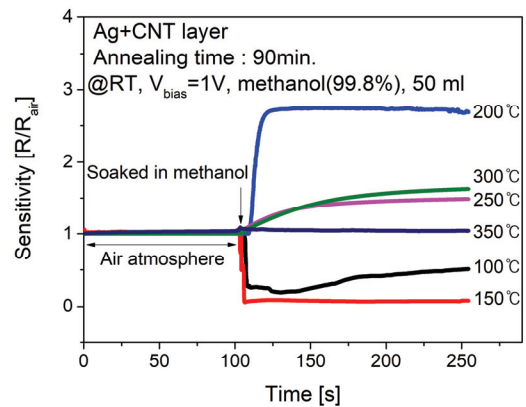


Fig. 3. Sensitivity variation of printed film under the applied bias of 1 V. When it soaked into methanol, each film reveals relevant sensitivity according to heat treatment temperature.

해 보면, 본 실험의 경우 인쇄박막의 두께는 ~10 μm, 폭은 ~17 mm로 박막의 실질저항은 면저항(R_s)이라고 볼 수 있으며, 이 R_s 는 다음과 같이 나타낼 수 있다 [11].

$$R_s = \frac{1}{\int_0^x \mu q N(x) dx} \quad (1)$$

이때 μ 는 캐리어의 이동도, q 는 캐리어의 전하, $N(x)$ 는 깊이 방향으로의 순전하밀도이다. 따라서 표면의 산화환원 반응이나 전기이중층의 형성에 의해서 μ , $N(x)$ 가 변화하면 결과적으로 인쇄박막의 저항 변화가 관찰될 것이다.

위의 식 (1)은 박막의 표면이 액체와 접촉했을 때 발생하는 박막의 이동도나 캐리어 농도분포의 변화로 인하여 저항이 변화하는 현상(그림 3)을 설명할 수 있다.

즉, 낮은 온도범위에서 열처리한 시료는 표면이 상당부분 유기바인더로 덮여 있으므로 산화환원 반응은 억제되고 유전체의 유전율에 의해 박막 내 $N(x)$ 가 증가할 것이므로, 전기저항 R 이 감소하고 결과적으로 감도 S 가 감소한다. 반면 유기바인더가 제거된 경우는(열처리 온도가 높은 경우), 전기이중층 형성에 의해 $N(x)$ 가 증가하는 효과도 있겠지만, 그보다 금속표면에서 발생하는 산화 반응에 의해서 박막 내 유효전하 농도의 감소가 더 큰 영향을 갖게 되면 저항 R 은 증가하고 결과적으로 감도 S 가 증가하는 것이라 설명할 수 있다.

본 연구에서 제작한 시료의 센서동작을 확인하기 위하여 그림 3에서 가장 높은 감도를 나타낸 200°C 에서 열처리한 시료를 사용하였다. 실험은 대기 중 상온에서 진행되었다. 그림 4는 본 연구에서 제작한 인쇄박막의 염수와 메탄올에 대한 저항 변화를 나타냈다. 우선 염수와 메탄올을 각각 50 ml씩 준비하여 각각의 액체에 제작한 센서의 검출부를 접촉시켜 저항 변화를 관찰하였다. 염수(brine)의 농도는 일반적인 해수의 염분 농도를 고려하여 3.5%로 설정하였다. 염수[그림 4(a)]에

대해서는 접촉 초기에 저항이 급격하게 감소하였다가 다시 약간 증가하여, 공기 중의 초기저항보다 낮은 저항으로 안정화되는 결과가 관찰되었다. 메탄올[그림 4(b)]에 대해서는 그림 3에서 관찰한 결과와 동일하게 초기부터 저항이 증가하여 일정시간 후 저항이 안정화되는 결과를 확인하였다.

이러한 대비되는 결과가 얻어진 이유를 고찰하였다. 먼저 염수는 전해질이지만 메탄올은 비전해질이기 때문에 염수에서는 상대적으로 전기이중층의 영향이 클 것이며, 메탄올에서는 산화환원 반응만이 인쇄박막의 전기저항 변화의 주요 원인으로 작용할 것으로 예상하였다. 보다 자세히 설명하면, 염수 중 인쇄박막 표면이 노출되면 전기이중층 형성에 의해 박막 내 전하유도가 일어난다 [12]. 물론 앞의 그림 3의 결과에서 살펴보았듯, 200°C 에서 열처리한 시료의 경우는 박막 내 유효전하 농도 $N(x)$ 가 증가하여 저항은 감소한다. 동시에 산화환원 반응에 의해 $N(x)$ 가 조절되고, 두 가지 반응의 균형에 의해서 최종적인 저항의 변화가 결정된다. 반면 비전해질인 메탄올이 인쇄박막 표면에 노출되면 전기이중층의 영향은 상대적으로 미미할 것이고 주로 산화환원 반응에 의해서 인쇄박막 내 유효전하 농도 $N(x)$ 가 결정될 것이다. 이때 그림 4(b)의 결과는 $N(x)$ 가 감소하는 것을 보여준다.

이러한 설명에 따르면 염수와 메탄올에 대한 반응 메커니즘의 차이는 염수 중 메탄올 농도에 따라 달라질 것이므로, 염수 중 메탄올 농도를 확인할 수 있는 센서로 사용할 수 있다는 의미가 된다. 이러한 반응의 차이에 대해서 보다 더 확실히 알아보기 위해서 염수와 메탄올의 온도를 변화시켜 반응의 활성화 에너지 변화를 구해보았다. 그림 5에서 염수에 대해서는 18.8 meV, 메

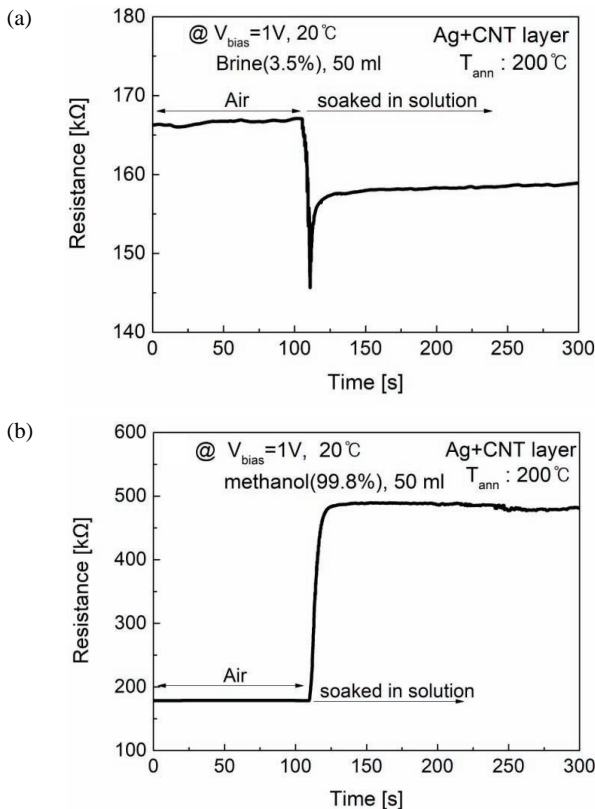


Fig. 4. Resistance variation of printed film soaked in (a) brine and (b) methanol, respectively. Contradictory resistance change is observed.

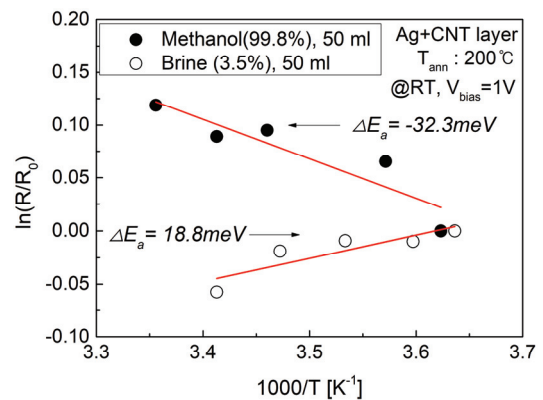


Fig. 5. Temperature variation of sensor reaction about (○) brine and (●) methanol.

탄올에 대해서는 -32.3 meV의 활성화 에너지가 측정되었다. 이때 R 은 각 온도에서 측정한 박막의 저항이며, R_0 는 0°C 의 액체 중 측정한 박막의 저항이다.

그림 5의 결과에서 온도가 $0\sim 25^\circ\text{C}$ 의 범위에서 변화할 때 염수 중에서는 양의 기울기를, 메탄올 중에서는 음의 기울기가 관찰되었다. 이때 온도 범위는 실제 해수의 온도 변화의 범위를 참고하여 설정하였다. 이 결과는 해수와 비전해질 속에서 센서 표면에 일어나는 반응의 주요한 메커니즘이 서로 다름을 시사한다. 또한 이러한 결과는 이 차이를 이용하면 해수 중 메탄올 농도를 측정할 수 있는 센서로 응용할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 앞에서 염수 중 인쇄박막의 저항 변화를 전기이중층의 형성과 산화환원 반응의 균형에 의한 것으로 설명하였다. 이러한 관점에서 그림 5의 결과는 본 실험에서 설정한 온도 범위에서는 전해질 속에서 전기이중층의 형성은 온도 변화에 민감한데 산화환원 반응의 경우에는 온도에 비교적 둔감하게 반응하기 때문에 발생하는 것으로 설명할 수 있다.

실제로 염수 중 메탄올이 유출된 상황을 모사해서, 센서의 동작을 확인해 보았다. 그림 6은 상온에서 200 ml의 염수 중 센서를 동작시킨 후 20 ml의 메탄올을 첨가하여 저항 변화를 관찰한 결과이다. 염수 중 센서를 접촉시키면 그림 4(a)에서 보였던 것과 같이 저항의 감소가 관찰되었다(단 계측시간 간격을 달리하여 아래쪽 방향의 deep은 생략되었다). 그 후 메탄올을 첨가하면 초기에는 용액의 농도 변화에 따른 갑작스러운 저항 감소가 관찰되지만, 곧 그림 4(b)에서 관찰하였던 바와 같이 저항이 증가하여 결과적으로 초기 저항값보다 크게 증가하였다.

또한 순수한 메탄올 속에서 저항 변화율은 278%이었던 데 비해서, 염수 중 20 ml의 메탄올을 첨가한 경우

에는 142%로 향후 체계적인 실험을 통하여 정량화시킬 수 있으며 센서 응용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 Ag:CNT 인쇄 박막을 이용하여 해수 중 위험유해물질 검출을 위한 액체센서를 제작하였다. 열처리 온도에 따른 인쇄박막의 표면, 박막의 저항, 센서의 감도의 변화를 조사하였다. 200°C 조건에서 열처리 한 박막은 유기바인더와 은 입자가 모두 존재하는 표면이 얻어졌고, 이 경우 센서의 감도(저항 변화율)는 약 300% 정도로 가장 크게 나타났다. 이 시료를 이용하여 염수와 메탄올에 대한 검출 특성을 조사한 결과, 염수에 대해서는 전기이중층과 산화반응에 의한 이중적 특성이 관찰되었고 저항 변화율이 93%로 감소하는 형태의 출력을 확인하였다. 메탄올에 대해서는 주로 산화반응에 의해 저항 변화율이 287%로 증가하는 출력을 확인하였다. 이러한 상반된 반응 특성을 이용하여 상온의 염수 중에 메탄올이 유출되었을 때 검출할 수 있는 가능성을 확인하였다.

ORCID

Jiho Chang

<https://orcid.org/0000-0001-8736-8745>

감사의 글

본 연구는 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업입니다(NRF-2015R1D1A1A01060555). 또한, 2019년 해양수산부의 재원으로 해양수산환경기술개발사업[위험유해물질(HNS) 사고 관리기술개발] 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] E. B. Lee, J. H. Yun, and S. T. Chung, *Journal of Navigation and Port Research*, **36**, 857 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.5394/KINPR.2012.36.10.857>]
- [2] ITOFP, *Response to Marine Chemical Incidents*, <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-17-response-to-marine-chemical-incidents/> (2014).
- [3] S. Lee, J. Y. Jung, M. Lee, and J. Chang, *Sens. Mater.*, **29**,

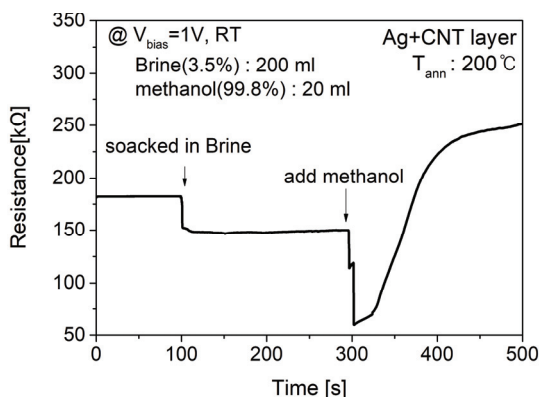


Fig. 6. Sensitivity variation of Ag:CNT printed layer sensor.

- 57 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.18494/SAM.2017.1375>]
- [4] Q. Rong, Y. Zhang, C. Wang, Z. Zhu, J. Zhang, and Q. Liu, *Sci. Rep.*, **7**, 12110 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12337-z>]
- [5] I. Cunha, S. Moreira, and M. M. Santos, *J. Hazard. Mater.*, **285**, 509 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.005>]
- [6] J. Koo, S. H. Lee, S. M. Cho, and J. Chang, *J. Korean Phys. Soc.*, **71**, 335 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.71.335>]
- [7] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, *J. Nanopart. Res.*, **8**, 615 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9113-6>]
- [8] T. Kim, S. Kwon, H. Yoon, C. Chung, and J. Kim, *Colloids Surf., A*, **313**, 448 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.136>]
- [9] M. L. DeJong, *Phys. Teach.*, **35**, 286 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1119/1.2344686>]
- [10] S. Lee, S. Cho, C. Kim, H. Kim, H. Yang, J. Oh, and J. Chang, *J. Korean Soc. Mar. Eng.*, **40**, 325 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.5916/jkosme.2016.40.4.325>]
- [11] M. B. Heaney, *Electrical Conductivity and Resistivity*, https://www.researchgate.net/publication/309188334_Electrical_Conductivity_and_Resistivity (2003).
- [12] L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2520 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b813846j>]