

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/105012 A1

- (51) 국제특허분류:
B82B 1/00 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)
G01N 27/407 (2006.01) B82Y 15/00 (2011.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013707
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 15일 (15.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0186846 2014년 12월 23일 (23.12.2014) KR
10-2015-0034024 2015년 3월 11일 (11.03.2015) KR
10-2015-0148273 2015년 10월 23일 (23.10.2015) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김일두 (KIM, Il-Doo); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 장지수 (JANG, Ji Su); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 김상준 (KIM, Sang-Joon); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 최선진 (CHOI, Seon-Jin); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 양성보 (YANG, Sungbo); 06099 서울시 강남구 선릉로 125길 14 삼성빌딩 2층 피엔티특허법률사무소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

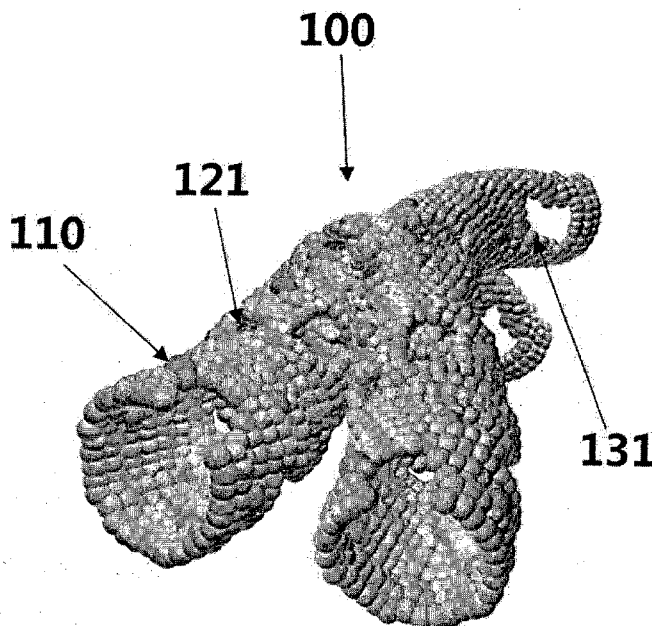
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: MEMBER FOR GAS SENSOR, HAVING A METAL OXIDE SEMICONDUCTOR TUBE WALL WITH MICRO-PORES AND MACROPORES, GAS SENSOR, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 미세기공과 거대기공이 금속산화물 반도체 튜브 벽에 형성된 가스센서용 부재, 가스센서 및 그 제조방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a member for a gas sensor, a gas sensor using the same, and a method for manufacturing the same and, specifically, to a member for a gas sensor, using a one-dimensional porous metal oxide nanotube composite material having a double average pore distribution, in which micropores (0.1 nm-50 nm) and macropores (50 nm-300 nm) are simultaneously formed in a surface of nanotubes by decomposition of a spherical polymer sacrifice layer template and continuous crystallization and diffusion of a metal oxide, and a nanoparticle catalyst embedded in apoferritin is uniformly bound to an inside, an outer wall, and an inner wall of one-dimensional metal oxide nanotubes through high-temperature thermal treatment, to a gas sensor, and to a method for manufacturing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 가스센서용 부재, 이를 이용한 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 구 형태의 고분자 희생층 템플릿의 분해 및 연속적인 금속산화물의 결정화 및 확산에 의해 나노튜브 표면에 미세기공 (0.1 nm-50 nm) 및 거대기공 (50 nm-300 nm)이 동시에 형성되고, 아포페리틴에 내장된 나노입자 촉매가 고온 열처리를 통해 1차원 금속산화물 나노튜브 내부 및 외벽과 내벽에 균일하게 결합된 이중의 평균 기공 분포를 갖는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 소재를 이용한 가스센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

【명세서】**【발명의 명칭】**

미세기공과 거대기공이 금속산화물 반도체 튜브 벽에 형성된 가스센서용 부재, 가스센서 및 그 제조방법

【기술분야】

본 발명은 가스의 확산과 반응이 빠르게 일어나는 최적의 감지소재 구조 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 전기방사로 제조된 금속염전구체/고분자 복합 나노섬유 내부에 포함된 단백질에 둘러 쌓인 금속입자와 구형 고분자 희생층 템플릿이 동시에 고온 열분해되는 과정에서 형성된 미세기공과 거대기공을 동시에 포함하는 촉매입자가 기능화된 이중의 평균 기공 분포를 갖는 금속산화물 반도체 나노튜브 및 이를 이용한 가스센서용 부재, 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

최근 사회적으로 건강관리에 대한 관심이 증가함에 따라 질병진단을 위한 날숨 속 휘발성 유기화합물 가스 검출 및 실내 공기질 측정을 위한 유해 환경 가스들을 검출하는 금속산화물 반도체 기반의 가스센서 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 금속산화물 반도체 기반의 가스센서는 금속산화물 표면에 흡착되어 있는 산소 이온들과 감지하고자 하는 특정 가스의 상호작용에 의한 흡착 및 탈착 과정에서 변화하는 전기저항을 측정하여 가스를 감지한다. 특히, 금속산화물 가스센서는 소형화가 쉽다는 장점을 가지고 있기 때문에, 최근에 상용화 관점에서 모바일 기기나 웨어러블 기기에 상기 가스센서를 실장하려는 연구가 시도되고 있다.

또한, 가격이 저렴하다는 장점 또한 가지고 있어 유해환경가스 경보기, 알코올 음주 측정기, 대기오염도 측정기, 테러방지용 가스센서 등 사회전반에 걸쳐 활발하게 응용되고 있다. 특히, 최근에는 금속산화물 센서의 뛰어난 감지능력을 이용하여 인체의 날숨에서 배출되는 극미량의 생체 대사와 관련있는 아세톤, 암모니아, 일산화질소, 황화수소, 톨루엔 등 휘발성 유기화합물 기체를 감지함으로써 당뇨병, 신장질환, 천식, 구취, 폐암 등 다양한 질병을 진단할 수 있는 가능성이 제기되고 있다. 하지만 실제로 이러한 생체지표(biomarker) 기체들을 이용하여 조기에 질병을 진단하기 위해서는 10 ppb(part per billion) 내지 10 ppm(part per million)의 범위로 매우 낮은 농도의 생체지표 기체를 수 초 이내의 빠른 속도와 고감도로 감지해낼 수 있어야 한다. 특히, 날숨 속에 포함되어 있는 수천 종류의 혼합기체들 속에서 특정 타겟(target) 생체지표기체와 고감도로 반응을 해야 하기 때문에 측정하고자 하는 가스와의 선택성이 높은 감지소재를 개발하는 것이 무엇보다 중요하다.

금속산화물 반도체 기반의 가스센서가 초고감도/고선택성을 갖추기 위해서 최근에 나노입자, 나노섬유, 나노튜브 구조를 포함하는 다양한 나노구조체를 기반으로 하는 가스센서의 개발이 연구되고 있다. 상기에 언급했듯이, 금속산화물 기반의 가스센서는 감지물질 표면과 감지기체와의 표면반응에 의한 것이므로 감지기체 분자들이 반응할 수 있는 감지물질의 표면적이 넓을수록 더욱 높은 감도 특성을 기대할 수 있다. 이러한 관점에서 나노구조체 감지소재는 후막 필름(thick film)이나 박막(thin film) 형태의 소재에 비해서 가스들과 반응하는 면적이

상대적으로 넓기 때문에 우수한 가스 감지 특성을 가질 수 있으며, 가스 분자들이 충분히 감지소재 내부로 빠르게 확산하여 들어갈 수 있는 다공성 구조를 갖기 때문에 초고속 반응특성을 유도할 수 있다. 특히, 미세기공 및 거대기공을 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브의 경우 박막구조의 나노섬유 보다 2-10 배 이상의 표면적 증대를 기대할 수 있어 높은 감지특성을 예측할 수 있고, 튜브 표면에 다양한 크기의 기공이 분포하므로, 치밀한 나노섬유 및 나노튜브 구조와 비교하여 가스분자들의 이동이 자유로워 센서특성을 극대화할 수 있다. 추가적으로, 촉매 나노입자가 서로간의 응집 없이 1차원 다공성 나노튜브에 균일하게 결합된다면, 소량의 촉매량으로도 촉매효과를 극대화시킬 수 있다. 또한 촉매의 효과를 극대화 시키기 위해서는 촉매가 치밀한 감지소재 내부에 내장되어 있어서 가스와의 반응이 잘 이루어 지지 못하는 구조보다, 감지소재의 표면에 촉매들이 노출이 된 형태로 기능화 되어 가스와의 촉매반응을 극대화 할 수 있는 것이 가장 이상적이다. 이러한 촉매들은 크게 두 가지로 분류할 수 있는데, 백금(Pt), 금(Au) 등과 같은 금속촉매를 이용하여 표면반응에 참여하는 가스들의 농도를 증가시켜 가스센서 특성을 높이는 화학적 증감(chemical sensitization) 방법, 또는 팔라듐(Pd), 니켈(Ni), 코발트(Co), 은(Ag) 등과 같이 PdO, NiO, Co₂O₃, Ag₂O 와 같은 금속산화물을 형성하여 나타나는 산화수 변화를 이용하여 감도를 향상시키는 전자적 증감(electronic sensitization) 방법이 있다.

상기에 설명한 바와 같이, 다양한 나노구조체의 개발과 더불어 다양한 나노입자 촉매들이 결합된 감지소재를 활용하는 연구가 지속되고 있음에도

불구하고, 수백 ppb 미만의 극 미량의 가스를 고속으로 정밀하게 측정할 수 있는 금속산화물 반도체 기반 감지소재는 아직 상용화 되지 않은 실정이며, 조기에 질병을 진단하는 날숨센서의 실현을 위해서는 무엇보다 극미량의 가스를 감지할 수 있는 감지소재 개발과, 다종 가스들에 대한 선택성을 부여하여 감지된 결과의 패턴을 명확하게 인식하는 것이 중요하다.

나노구조를 가지는 감지소재의 합성관점에서 살펴보았을 때, 화학적 증착 방법, 물리적 증착 방법 그리고 화학적 성장 방법을 통하여 나노구조체를 제조하는 방법들이 다수 연구되어 왔다. 그렇지만 이러한 방법들은 나노구조체를 합성함에 있어 복잡하고 번거로운 공정과정들을 포함하고 있어 대량생산이 어려운 점, 공정비용이 비싸다는 점, 공정시간이 오래 걸린다는 점 등, 많은 문제점들을 가지고 있어 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있다.

또한, 감지소재에 결합되는 나노입자 촉매의 관점에서 살펴보았을 때, 촉매들은 감지소재의 모든 영역에 균일하게 응집없이 잘 분산되어 있어야 가장 효과적인 촉매작용을 유도할 수 있다. 이러한 측면에서, 기존의 센서분야에서 널리 쓰이던 폴리올(polyol) 공정법을 이용한 나노입자 합성 및 감지소재와 촉매 입자간의 혼합에 의한 결합과정 중에 촉매 나노입자들 간의 응집을 피하기 어려워 센서특성의 최적화가 어려운 상황이다.

이러한 기존 감지체 합성의 단점들을 극복하기 위하여, 간단하고 효과적인 제조방법으로 표적이 넓으면서 가스의 빠른 확산과 반응을 유도할 수 있는 미세기공과 거대기공이 공존하는 이상적인 나노구조체와, 수 나노크기의 나노입자

촉매들이 서로 응집되지 않도록 고분산성을 갖고 감지체에 기능화시킬 수 있는 공정기술이 필요하다. 또한, 상기에 설명한 두 가지 측면을 동시에 만족시킴으로써 실제 인체의 날숨 속에 포함된 극소량의 생체지표 기체들을 선택적으로 감지하고 패턴을 인식하여, 궁극적으로 질병이 있는 환자를 구분할 수 있는 센서개발을 위한 공정기술이 필요하다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 실시예들은, 희생층 템플릿 역할을 하여 거대기공을 형성시키는 구형의 고분자 콜로이드(colloid)를 전기방사용액에 분산시키고, 전기방사 이후 고온 열처리를 통해, 구형의 고분자 템플릿(>200 nm) 열분해를 거쳐 나노튜브 표면에 거대기공(50 nm-300 nm)을 형성시키며, 순차적으로 튜브 형성과정에서 발생하는 금속산화물의 확산현상을 통한 거대기공 가리움 효과(covering) 및 단백질 템플릿(12 nm)의 열분해를 통한 나노튜브 표면에 미세기공(0.1 nm-50 nm)을 동시에 형성시키는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 전기방사 합성법을 제공한다. 또한, 고분산성의 단백질 기반 나노입자 촉매를 전기방사 용액에 분산시켜, 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 거대기공(50 nm-300 nm)과 미세기공(0.1 nm-50 nm)을 가지는 이중의 평균 기공 분포를 갖는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 전기방사 제조방법을 제공한다.

특히, 200 nm 이상의 크기를 가지는 고분자 희생층 템플릿을 사용하여 고온 열처리를 거쳐 희생층 템플릿 고분자의 분해를 통해 거대기공을(50 nm-300 nm)

섬유 표면에 형성하며, 순차적으로 금속산화물 나노튜브를 형성하기 위해 금속산화물의 확산이 표면에 형성된 거대기공 방향으로 일어나면서 거대기공의 일부를 채워주게 되어 0.1 nm-50 nm 크기 분포를 가지는 미세기공을 나노튜브 표면에 추가적으로 형성하며, 단백질 기반의 고분산성 나노입자 촉매를 이용해서 균일한 촉매분포 및 미세기공 형성의 도움을 줌으로써 고감도와 고선택성을 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브에 촉매가 균일하게 분포하는 감지소재 합성기술 및 이를 이용한 가스센서 응용 기술을 제시한다. 본 발명에서 사용한 아포페리틴(apo-ferritin)이라는 단백질 템플릿(protein template)은 8 nm 정도의 빈 공간을 가지고 있는 구형의 중공 단백질 물질로, 아포페리틴 단백질 속의 비어있는 내부에 나노입자 촉매를 포함시키고, 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 입자들로부터 기능화된 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브의 전기방사 합성 방법을 제공할 수 있다.

특히, 고온 열처리 이후에 금속 나노입자 촉매를 포함하고 있음에도 불구하고 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 현상을 통해 넓은 표면적을 가지는 금속산화물 나노튜브 구조를 합성하며, 나노입자 촉매 또한 나노튜브를 구성하는 껍질(shell)에 균일하게 분산되어 가스센서 특성의 중요한 지표가 되는 비표면적 증대 부분과 촉매 효과를 동시에 만족시킬 수 있는 초 고감도 나노튜브 감지소재 합성 기술 및 이를 이용한 가스센서 응용 기술을 제시한다.

이는 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 매우 작은(1 nm-3 nm) 크기의 나노입자 촉매가 서로 응집 없이 금속산화물 내부와 외부에 고르게

분산되어 결착됨과 동시에 다수의 미세기공(0.1 nm-50 nm) 및 거대기공(50 nm-300 nm)을 포함하는 금속산화물 나노튜브 구조를 단일 전기방사 및 후열처리 공정으로 손쉽게 합성하여 극 미량의 가스를 검출해 낼 수 있는 가스센서용 부재, 이를 이용한 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 한 측면에 있어서, 표면 전하특성으로 분산성이 매우 뛰어난 나노입자 촉매를 합성하고, 분산성이 뛰어난 구 형태의 고분자 희생층 템플릿 콜로이드를 전기방사 용액에 동시에 적용하여 단일공정으로 손쉽게 나노입자 촉매가 균일하게 결착되어 있으며, 미세기공 및 거대기공이 동시에 형성된 다공성 1차원 금속산화물 나노튜브를 포함하는 감지소재 및 이를 이용한 가스센서용 부재 제조 방법을 제공한다. 본 실시예들에 따른 감지소재 및 이를 이용한 가스센서용 부재 제조 방법은 (a) 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함된 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 촉매가 균일하게 분산된 분산용액을 합성하는 단계; (b) 상기 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함된 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 촉매가 균일하게 분산된 분산용액을 구형 고분자 희생층 템플릿 분산용액과 혼합하고, 이들을 금속산화물 전구체(금속염 전구체)와 고분자가 녹아 있는 용액과 함께 혼합하여, 전기방사 용액을 제조하는 단계; (c) 상기 전기방사 용액을 전기방사법을 이용하여 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유의 내부 및 표면에 적어도 하나 이상의 구형 고분자 희생층 템플릿과 아포페리틴 단백질의 내부 중공 구조 속에 포함된 금속 나노입자 촉매가 복수 개로 균일하게

분포된 복합 나노섬유를 형성하는 단계; (d) 고온열처리를 통한 희생층 템플릿 고분자의 분해를 통해 거대기공(50 nm-300 nm) 섬유 표면에 형성하며, 순차적으로 금속산화물 나노튜브를 형성하기 위해 금속산화물의 확산이 표면에 형성된 거대기공 방향으로 일어나면서 거대기공의 일부를 채워주게 되어 0.1 nm-50 nm 크기 분포를 가지는 미세기공을 나노튜브 표면에 형성하며, 복합 나노섬유 안에 있던 단백질 기반의 나노입자 축매 또한 바깥방향으로 확산하여 다공성 나노튜브에 균일하게 결합되는 단계; (e) 상기 이중 표면 기공 분포를 갖는 나노입자 축매가 나노튜브를 구성하는 껍질의 내부 및 안쪽 면과 바깥쪽 면에 균일하게 결합되어 있고, 미세기공과 거대기공을 가지는 다공성 금속산화물 나노튜브를 분산시키거나 분쇄하여, 반도체식 가스센서 측정용 센서 전극위에 드랍 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 디스펜싱 중 적어도 하나의 코팅공정을 이용하여 저항변화식 반도체 가스센서를 제작하는 하는 단계; 를 포함하는 환경유해가스 및 질병진단을 위한 생체지표 가스의 검출이 가능한 가스센서용 이중 표면 기공 분포를 갖는 축매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법을 포함한다.

여기서, 상기 (a) 단계에서, 아포페리틴은 소장의 점막세포에 존재하는 철 성분을 포함하고 있는 페리틴(ferritin)이라는 단백질에서 철 성분을 제거한 8 nm 정도의 속이 빈 구조(중공 구조)를 갖는 단백질로, 전체 크기는 12 nm 를 가진다. 아포페리틴 중공구조 내부에는 다양한 금속이온들이 확산되어 내부로 들어갈 수 있으며, 이를 환원 시킴으로써 여러 종류의 나노입자 축매들을 손쉽게 합성할 수 있다. 아포페리틴 내부에 치환될 수 있는 금속 염의 종류와 형태는 매우 다양할 수

있으며, 대표적인 염(salt) 형태의 촉매는, copper(II) nitrate, copper(II) chloride, cobalt(II) nitrate, cobalt(II) acetate, lanthanum(III) nitrate, lanthanum(III) acetate, platinum(IV) chloride, platinum(II) acetate, gold(I, III) chloride, gold(III) acetate, silver chloride, silver acetate, Iron(III) chloride, Iron(III) acetate, nickel(II) chloride, nickel(II) acetate, ruthenium(III) chloride, ruthenium acetate, iridium(III) chloride, iridium acetate, tantalum(V) chloride, palladium(II) chloride 등이 있으며, 금속이온을 포함하는 염의 형태라면 특별한 금속염의 종류에 제한을 두지 않으며, 단일 금속염을 이용하는 경우, 단일 금속입자가 아포페리틴의 중공부에 형성이 되며, 두개의 금속염을 동시에 이용하여 합성을 하는 경우, 동종간의 결합력이 강하여 상이 서로 분리(segregation)된 형태를 갖을 수 있고, 이종간의 결합이 용이하여 강한 결합력을 갖는 금속 합금 (metal alloy) 형태로 아포페리틴의 중공부에 형성된 나노입자 촉매를 합성할 수 있다. 여기서 합성된 아포페리틴 중공구조 속에 내장되어 있는 나노입자 촉매의 경우 겉 표면이 표면 전하를 갖는 단백질로 둘러싸여 있기 때문에 서로의 응집 없이 효과적으로 분산된 상태를 유지할 수 있다는 특징이 있다.

또한, 상기 (b) 단계는 전기방사를 진행하기 위한 전기방사 용액을 제조하는 단계로, 전기방사 과정시 나노섬유를 효과적으로 합성하기 위한 템플릿으로 작용하는 고분자와 금속산화물 전구체를 용매에 녹여 방사용액을 제조할 수 있다. 여기서 사용되는 대표적인 고분자로는, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA),

폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌 옥사이드(polypropylene oxide, PEO),
 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체,
 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(polycarbonate, PC),
 폴리염화비닐(polyvinylchloride, PVC), 폴리카프로락톤(polycaprolactone),
 폴리비닐플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 등이 있으며, 대표적인
 금속염으로는 금속염들이 포함된 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트,
 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 설파이드 등의 형태를
 포함한다. 추가적으로, 상기 (a) 단계에서 합성된 아포페리틴 단백질에 둘러 쌓인
 나노입자 촉매 용액과 분산성이 뛰어난 구 형태의 고분자 희생층 템플릿
 콜로이드를 전기방사용액에 균일하게 분산시켜 콜로이드 형태의 전기방사 용액을
 제조할 수 있다. 상기 거대 기공의 형성을 위해 사용되는 구 형태의 희생층
 템플릿의 경우 고온 열처리시 제거될 수 있는 템플릿을 뜻하며, 템플릿의 종류에는
 특별한 제약을 두지 않는다. 구체적으로, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA),
 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA),
 폴리스티렌(PS) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF),
 폴리아크릴에시드(PAA), 폴리다이아닐다이메틸암모늄 클로라이드(PDADMAC),
 폴리스티렌설포네이트(PSS) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 될 수
 있다. 또한, 희생층 템플릿은 50 nm-1 μ m 의 범위에서 크기를 가지며,
 바람직하게는 전기방사 용액과 함께 혼합 되었을 때, 분해되지 않고 분산되는
 특징을 가지며, 희생층 콜로이드가 용매에 녹는 고분자라 할 지라도, 콜로이드

표면에 전하를 띄는 이온 혹은 전하를 띄는 이온 계면활성제(anionic or cationic surfactants)를 형성시켜 용매에 녹지 않는 고분자 콜로이드가 사용될 수 있다.

또한, 상기 (c) 단계는 전기방사 기법을 이용하여 아포페리틴 속 금속 나노입자(금속 나노입자 촉매)와 구 형태의 고분자 희생층 템플릿(polymeric beads)이 균일하게 결합된 금속염/고분자 복합 나노섬유를 합성하는 단계이다. 상기 복합 나노섬유의 형상은 내장된 고분자 희생층 템플릿에 의해 울퉁불퉁한(rugged) 형상을 가지는 것이 특징이다.

상기 (d) 단계에서는 고온 열처리를 통하여 고분자/금속산화물 전구체 복합 나노섬유를 구성하는 고분자가 분해되어 제거되고, 동시에 나노입자 촉매를 둘러싸고 있는 아포페리틴 단백질 껍질과 구 형태의 고분자 희생층 템플릿이 제거된다. 구체적으로 나노섬유 표면에 생성된 거대기공은 200 nm 이상 크기를 가지는 고분자가 고온열처리를 통해 분해되면서 생성된 것이며, 순차적으로 금속산화물 나노튜브가 형성되는 과정에서 금속산화물이 결정화되고 바깥방향으로 확산하면서 거대기공을 부분적으로 덮게 되어 다수의 미세기공이 형성된다. 이외에도 복수개의 고분자 희생층 템플릿 사이사이에 묻혀있는 아포페리틴 입자들이 분해되면서 미세기공을 형성하는데 기여를 하기도 한다. 특히, 열처리 과정에서 승온속도는 나노튜브 구조를 형성함에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 승온속도를 10 °C/min으로 빠르게 열처리를 진행하는 경우, 나노입자 촉매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질이 분해되면서 얻어진 금속 나노입자 촉매를 금속산화물 나노튜브 구조에 포함하는 이중 기공분포(미세기공과 거대기공이 동시에

공존하는 분포)를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 더욱 효과적으로 합성할 수 있다. 반면 상대적으로 느린 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 열처리를 거치는 경우, 나노튜브 구조가 잘 형성되지 않을 수 있다.

상기 (e) 단계에서는, 상기 (d) 단계에서 얻어진 이중기공 분포를 갖는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 용매에 분산시킨 분산용액을 미리 준비된 센서 전극(전기전도도 및 전기저항변화를 측정할 수 있는 평행한 전극이 형성된 알루미늄 절연체 기판) 위에, 드랍 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 디스펜싱 등과 같은 코팅 공정법을 이용하여, 코팅하는 단계일 수 있다. 여기서, 나노입자 촉매를 포함하고 이중기공 분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 균일하게 코팅할 수 있는 방법이라면, 특별히 코팅방법에 제약을 두지는 않는다.

상기 제작된 이중 기공분포를 갖는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 구조는 내벽과 외벽 사이의 두께가 10 nm 내지 50 nm 의 길이 범위에서 정해 질 수 있으며, 나노튜브의 직경은 50 nm 내지 $5\text{ }\mu\text{m}$ 길이 범위를 가질 수 있다. 나노튜브의 길이는 $1\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $100\text{ }\mu\text{m}$ 의 길이 범위를 가질 수 있다. 또한, 튜브 절면에 0.1 nm - 50 nm 범위를 가지고 있는 복수개의 미세기공 및 50 - 300 nm 크기범위를 가지는 거대기공들을 포함하고 있다.

또한, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 측면에 있어서, 분산성이 매우 뛰어난 나노입자 촉매를 합성하고, 이를 손쉬운 단일 공정 방법으로 합성된 1차원 금속산화물 나노튜브의 내부와 외부에 균일하게 결합시켜, 넓은 표면적을 가짐과 동시에 균일하게 분포된 나노입자 촉매를 포함하는 감지소재 및 이를

이용한 가스센서용 부재 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 앞서 설명한 고분자 템플레이트와 촉매입자를 혼합함이 없이, 고분산성을 갖는 촉매입자를 단독으로 나노튜브에 결착시킨 가스센서용 부재 제조 방법에 관한 것이다. 본 실시예들에 따른 감지소재 및 이를 이용한 가스센서용 부재 제조 방법은 (a) 아포페리틴을 이용하여 나노입자 촉매를 합성하는 단계; (b) 아포페리틴의 중공 구조 안에 포함된 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 혼합 전기방사 용액을 제조하는 단계; (c) 전기방사기술을 이용하여 금속산화물 전구체/고분자 복합섬유 표면 또는 내부에 아포페리틴의 중공 구조 안에 포함된 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 형성하는 단계; (d) 빠른 승온속도로 고온 열처리를 통하여 나노입자 촉매를 감싸고 있는 단백질 성분의 아포페리틴과 고분자 물질을 열분해를 통해 제거시키고, 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 과정을 통하여 나노입자 촉매를 껍질에 포함하는 1 차원 금속산화물 나노튜브 구조를 형성하는 단계; (e) 상기의 금속 나노입자 촉매가 결착된 금속산화물 나노튜브 물질을 에탄올에 분산시켜, 가스센서 측정용 전극 위에 드롭 코팅(drop-coating) 하여 가스센서를 제조하는 단계; 를 포함하며 (f) 상기 나노입자 촉매가 결착된 금속산화물 나노튜브 센서를 서로 다른 나노입자 촉매 또는 서로 다른 금속산화물 감지소재의 조합으로 적어도 2종 이상 제조하여 센서 어레이를 구성하는 단계; 를 더 포함할 수 있다. 상기 공정과정을 통하여 1차원 나노튜브의 표면 및 내부에 균일하게 분산된 나노입자 촉매를 포함하는 구조를 한 번의 전기방사를 통해 제조하는 방법을 포함한다.

여기서, 상기 (a) 단계는 상기 미세기공 및 거대기공을 포함하는 나노튜브를 제작하는 과정 중 나노입자 축매를 합성하는 과정과 동일하다.

또한, 상기 (b) 단계는 전기방사를 진행하기 위한 방사용액을 제조하는 단계로, 나노섬유를 용이하게 형성하기 위한 템플릿(template)으로 작용하는 고분자와 전구체로 작용하는 금속염을 용매에 녹여 방사용액을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌 옥사이드(polypropylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐(polyvinylchloride, PVC), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리비닐플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 등이 있으며, 대표적인 금속염으로는 금속염들이 포함된 아세테이트, 클로라이드, 아세틸아세토네이트, 나이트레이트, 메톡시드, 에톡시드, 부톡시드, 이소프로폭시드, 설파이드 등의 형태를 포함한다. 또한, 상기 (a) 단계에서 제조된 나노입자 축매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질을 전기방사 용액에 첨가하여 전기방사 용액을 제조할 수 있다. 전기방사 용액을 제조 할 경우, 나노입자 축매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질의 농도는 0.001 wt% - 50 wt% 의 범위에서 다양하게 조절 될 수 있다. 아포페리틴 단백질의 농도에 따라 금속산화물 나노튜브의 껍질에 포함된 나노입자 축매의 함량이 조절된다.

또한, 상기 (c) 단계는 전기방사 기법을 이용하여 금속염/고분자 복합 나노섬유를 합성하는 단계이며, 상기 (a) 단계에서 합성된 나노입자 촉매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질의 우수한 분산성 때문에, 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유의 내부에 골고루 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 단백질이 분포되는 특징을 가질 수 있다.

또한, 상기 (d) 단계에서는 고온 열처리를 통하여 고분자/금속산화물 전구체 복합 나노섬유를 구성하는 고분자가 분해되어 제거되고, 금속산화물 전구체는 산화과정과 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 과정을 거침으로써, 1차원 구조의 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브 구조를 형성할 수 있다. 특히, 열처리 과정에서 승온 속도는 나노튜브 구조를 형성함에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 승온속도를 10℃/분으로 빠르게 열처리를 진행하는 경우, 나노입자 촉매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질이 분해되면서 얻어진 금속 나노입자 촉매를 겹질 구조에 포함하는 금속산화물 나노튜브를 더욱 효과적으로 합성할 수 있다. 반면 상대적으로 느린 4℃/분으로 열처리를 거치는 경우, 나노튜브 구조가 잘 형성되지 않을 수 있다.

또한 여기서, 상기 (e) 단계에서는, 상기 (d) 단계에서 얻어진 나노입자 촉매가 결합된 다결정 금속산화물 나노튜브들을 용매에 분산시킨 분산용액을 미리 준비된 센서 전극(전기전도도 및 전기저항변화를 측정할 수 있는 평행한 전극이 형성된 알루미늄 절연체 기판) 위에, 드랍 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 디스펜싱 등과 같은 코팅 공정법을 이용하여, 코팅하는 단계일 수 있다. 센서기판

위에 나노입자 촉매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질이 분해되면서 얻어진 금속 나노입자 촉매를 껍질 구조에 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브를 균일하게 코팅할 수 있는 방법이라면, 특별히 코팅방법에 제약을 두지는 않는다.

또한 여기서, 상기 (f) 단계는, 상기 (e) 단계에서 합성된 나노입자 촉매가 포함된 금속산화물 나노튜브 구조를 가지는 센서에서 서로 다른 나노입자 촉매와 서로 다른 1차원 구조를 가지는 금속산화물 나노튜브의 조합으로 다종의 나노입자 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재를 포함하는 2종류 이상의 복합 감지소재 어레이 센서를 구성할 수 있다.

상기 제작된 1차원 금속산화물 나노튜브 구조는 내벽과 외벽 사이의 두께가 10 nm 내지 50 nm 의 길이 범위에서 정해 질 수 있으며 나노튜브의 길이는 1 μm 내지 500 μm 의 길이 범위를 가질 수 있다.

여기서 상기 제작된 감지소재의 경우 나노입자 촉매가 금속산화물 나노튜브를 구성하는 껍질 부분에 집중적으로 균일하게 포함되어 있어 촉매의 특성을 극대화 시킴과 동시에 감지소재의 감도를 극대화할 수 있다.

상기의 제조법으로 만들어진 나노입자 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재에서 나노입자 촉매의 중량 비율은 금속산화물 나노튜브 중량 대비 0.001 wt% - 50 wt% 의 범위에서 선택될 수 있으며 사람의 날숨 속에 포함하는 특정 가스들을 감지하여 질병의 유무를 판단할 수 있을 뿐만 아니라, 실내 및 실외의 유해한 환경가스를 감지할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 실시예들은 표면에 양의 전하를 띄고 있어 서로간의 반발력으로 인해 분산성이 떨어진 단백질 템플릿을 이용하여 1 nm-3 nm 크기의 나노입자 촉매들을 형성하며, 형성된 나노입자 촉매들을 전기방사 용액에 혼합시키며, 구 형태의 템플릿 콜로이드 또한 전기방사 용액에 혼합시켜 전기방사 함으로써 복합 나노섬유에 구 형태의 템플릿과 촉매를 균일하게 분포시키는 것을 특징으로 한다. 또한, 고온 열처리 공정에서 빠른 승온 속도를 이용하여 오스트왈드 라이프닝 현상과 고분자 분해 현상을 이용하여 나노입자 촉매가 균일하게 결착되어 있고 금속산화물 표면에 이중기공 분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 구조를 형성하는 것을 특징으로 한다. 가스센서 특성에 중요한 요소인 촉매효과 및 반응 표면적을 넓히는 형상제어를 통해 10 ppb 정도의 극미량의 가스를 검출해 낼 수 있는 높은 감도 특성과 함께, 다양한 물질 조성 변화를 통해 다양한 가스에 대한 검출이 가능하도록 우수한 선택성을 가지며, 전기방사 및 열처리 공정을 조절함으로써 간단한 공정법으로 촉매결착과 기공을 다수 포함하는 나노튜브 형상제어 과정을 동시에 진행함으로써 대량 생산이 가능한 가스센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조방법을 개시할 수 있는 효과를 갖는다.

본 발명의 실시예들에 따르면, 복수개의 원형 내지 타원 형태의 미세기공 및 거대기공을 다수 포함하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 합성함에 있어, 구 형태의 고분자 희생층 템플릿을 이용하고, 고분자 분해시기와 금속산화물의 결정화 및 확산과정의 시간차이를 이용하여 단일 공정으로 나노튜브 표면에 미세기공들과 거대기공들을 포함하는 1차원 다공성 나노튜브 구조를 형성하고, 복수개의 고분자들

사이에 뭉쳐져 있는 단백질 템플릿을 이용하여 일반적인 박막구조보다 수십 배 이상의 넓은 비표면적을 갖고, 뾰족한 구조의 튜브구조보다도 수배 이상의 넓은 비표면적을 갖는 다공성 튜브 구조를 형성한다. 튜브 표면에 존재하는 기공들을 통해 가스분자들의 유동을 원활하게 하여, 가스분자들과 금속산화물 나노튜브 표면 사이의 흡착과 탈착을 용이하게 하여 센서특성을 향상시키는 효과를 갖는다. 또한, 아포페리틴 내부에 포함된 나노입자 촉매를 전기방사 용액에 포함시켜, 전기방사 후 고온 열처리를 거쳐 나노입자 촉매를 둘러싸고 있던 단백질은 모두 제거되고, 1 nm 내지 3 nm 범위의 크기를 갖는 나노입자들은 오스트왈드 라이프닝 과정 중 확산과정을 통하여, 다공성 나노튜브 내벽과 외벽 그리고 기공을 통해 새롭게 형성된 표면으로 노출되어 촉매반응 효과를 극대화 시킬 수 있다. 8 nm 크기의 내부 중공 크기를 갖는 단백질은 제거되는 과정에서 초미세 기공을 추가적으로 나노튜브의 표면에 형성 시킬 수 있다. 상기에서 언급한대로 가스센서 부재의 형상제어와 촉매반응 효과를 통해 센서특성을 극대화 시킴으로써 극미량의 가스를 검출해 낼 수 있는 높은 감도 특성과 함께, 특정 가스를 검출해 낼 수 있는 우수한 선택성을 가지며, 대량 생산이 가능한 가스 센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조 방법을 개시할 수 있는 효과를 갖는다.

본 발명의 실시예들에 따르면, 1차원 금속산화물 나노튜브 구조를 갖는 중공 섬유를 제작하는데 있어, 열처리 조건을 조절하여, 단일공정으로 나노튜브 구조를 형성함으로써, 일반적인 박막구조보다 6배 이상 큰 비표면적을 갖고, 튜브 안쪽으로 가스의 이동을 용이하게 하여 미량의 가스에 대한 감도를 향상시키는 효과를

갖는다. 또한 아포페리틴 내부에 포함된 나노입자 촉매를 전기방사 용액에 포함시켜, 전기방사 후 고온 열처리를 거쳐 나노입자 촉매가 금속산화물 나노튜브 내벽과 외벽에 고르게 응집 없이 결착된 감지소재를 이용한 가스센서를 제조하여 촉매반응을 극대화 시킬 수 있다. 상기에서 언급한대로 가스센서 부재의 표면적과 촉매반응 효과를 극대화 시킴으로써 극미량의 가스를 검출해 낼 수 있는 높은 감도 특성과 함께, 특정 가스를 검출해 낼 수 있는 우수한 선택성을 가지며, 대량 생산이 가능한 가스 센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조 방법을 개시할 수 있는 효과를 갖는다.

【도면의 간단한 설명】

본 발명에 관한 이해를 돕기 위해 상세한 설명의 일부로 포함되는, 첨부도면은 본 발명에 대한 실시예를 제공하고, 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술적 사상을 설명한다.

도 1 은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자 촉매가 균일하게 결착되어 있고, 복수개의 원형 내지 타원 형태의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 가스센서용 부재의 모식도

도 2 는 본 발명의 일 실시예에 따른 아포페리틴을 이용하여 합성된 나노입자 촉매를 포함하고 복수개의 원형 내지 타원 형태의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 구조를 이용한 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

도 3 은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사법을 이용하여 나노입자

촉매를 포함하고 복수개의 원형 내지 타원 형태의 기공들을 포함하고 있는 이중 기공분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 구조의 제조 공정을 보여주는 그림이다.

도 4 는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 표면에 구형태의 희생층 템플릿과 금속산화물 결정화 및 확산에 의해서 미세기공이 생기는 원리를 보여주는 그림이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 중공구조의 단백질을 통해 미세기공이 생기는 원리를 보여주는 그림이다.

도 6 은 본 발명의 일 실시예에 따른 희생층 템플릿 역할을 하는 구 형태의 고분자 희생층 템플릿의 주사전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 7(a)와 도 7(b)는 본 발명의 실시예 1에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 입자들의 투과전자현미경(TEM) 사진을, 도 7(c)는 입자의 표면 전하를 분석하는 제타포텐셜(zeta potential) 데이터를, 그리고 도 7(d)는 Pt 나노입자 촉매들의 크기 분포도를 각각 나타내고 있다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 중공 구조의 아포페리틴 단백질을 포함하고 구형태의 고분자 희생층 템플릿을 포함하는 금속산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 복합 방사 용액을 전기방사하여 얻어진 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 9(a)와 도 9(b)는 본 발명의 실시예 2에 따른 주석 산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 와 아포페리틴을 이용하여 합성한 Pt 나노입자와 구

형태의 고분자 희생층 템플릿 콜로이드를 각각 첨가하여 만든 방사 용액을 전기방사하고, 고온 열처리를 통하여 얻은 Pt 나노입자 촉매가 포함되어 있고 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브의 주사전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 10(a-c)는 본 발명의 실시예 2에 따른 Pt 나노입자 촉매가 포함되어 있고 복수개의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브의 투과전자현미경(TEM) 사진, 도 10(d)는 SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴 및 도 10(e)는 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 사진을 나타내고 있다.

도 11(a)와 도 11(b)는 본 발명의 실시예 2에 따른 Pt 나노입자 촉매가 포함되어 있고 복수개의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브의 열중량 분석(TGA) 그래프 및 광전자분광기(XPS) 분석그래프를 각각 나타내고 있다.

도 12 는 본 발명의 일 비교예 1에 따른 금속산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 복합 방사 용액을 전기방사하고 빠른 승온속도 조건에서 고온 열처리를 통하여 얻은 금속산화물 나노튜브의 주사전자현미경(SEM)사진이다.

도 13(a)와 도 13(b)는 본 발명의 비교예 2에 따른 구 형태의 고분자 희생층 템플릿을 포함하고 있는 금속산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 복합 나노섬유를 빠른 승온속도 조건에서 고온 열처리를 거쳐 얻어진 이중기공 분포를

가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브의 주사전자 현미경 사진이다.

도 14 (a) 는 본 발명의 일 실시예 2에 따른 Pt 나노입자 촉매가 포함되어 있고 복수개의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브와 비교예 1 에 따른 순수한 주석 산화물 나노튜브 구조, 비교예 2 에 따른 복수개의 원형 및 타원 형태의 기공을 가지는 이중기공 분포를 갖는 1차원 다공성 주석 산화물 나노튜브 구조의 350 °C에서 아세톤 가스(100 ppb-5 ppm)에 대한 반응성 그래프이다. 도 14 (b) 는 본 발명의 일 실시예 2에 따른Pt 나노입자 촉매가 포함되어 있고 복수개의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 감지소재의 아세톤 감지한계특성을 보여주는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예 2에 따른 Pt 나노입자 촉매가 포함되어 있고 복수개의 미세기공 및 거대기공들을 포함하고 있는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 구조를 갖는 가스센서의 350 °C에서 아세톤(CH_3COCH_3), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 황화수소(H_2S), 일산화질소(NO), 일산화탄소(CO), 펜탄(C_5H_{12}) 및 암모니아(NH_3)와 같은 생체지표 가스에 대한 1 ppm 에서의 반응성 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시예에 따른 10명의 건강한 사람의 날숨을 포집하는 과정과, 조절하여 실제 당뇨병 환자의 날숨과 유사하게 모의 당뇨병환자의 날숨을 제작하는 과정을 보여주는 그림이다.

도 17은 본 발명의 실시예에 따른 상기에서 제작한 센서물질들의 어레이(array)를 이용하여 날숨들을 분석하고, 주성분분석(PCA)를 통해서 건강인의

날숨과 모의당뇨환자의 날숨이 구분되는 것을 보여주는 그림이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예4에 따른 나노입자 촉매가 1차원 금속산화물 나노튜브 내부와 외부에 균일하게 결합된 가스 센서용 부재의 모식도.

도 19는 본 발명의 일 실시예4에 따른 아포페리틴을 이용하여 합성된 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브 구조를 이용한 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예4에 따른 전기방사법을 이용하여 나노입자 촉매를 포함하는 1차원 금속산화물 나노튜브 구조의 제조 공정을 보여주는 그림이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예에 따른 Pt 나노입자 촉매와 Au 나노입자 촉매가 각각 중공 구조의 내부에 포함된 아포페리틴 단백질을 포함하는 주석산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 복합 방사 용액을 전기방사하여 얻어진 나노섬유의 주사전자현미경 사진이다.

도 22는 본 발명의 비교예3에 따른 주석산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 복합 방사 용액을 전기방사하고 고온 열처리를 통하여 얻은 주석산화물 나노섬유의 주사전자현미경 사진이다.

도 23은 본 발명의 일 비교예 4에 따른 주석산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 복합 방사 용액을 전기방사하고 빠른 승온속도 조건에서 고온 열처리를 통하여 얻은 주석산화물 나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 24는 본 발명의 실시예 3에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 입자들과 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 입자들의 투과전자현미경 사진이다.

도 25는 본 발명의 실시예 4에 따른 주석 산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈(PVP) 와 아포페리틴을 이용해 합성한 Pt 나노입자와 Au 나노입자를 각각 첨가하여 만든 방사 용액을 전기방사하고, 빠른 승온속도 조건에서 고온 열처리를 통하여 얻은 Pt 나노입자 촉매가 포함된 주석산화물 나노튜브와 Au 나노입자 촉매가 포함된 주석산화물 나노튜브의 주사전자현미경 사진이다.

도 26은 본 발명의 실시예 4에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석 산화물 나노튜브 구조의 투과전자현미경 사진 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 사진이다.

도 27은 본 발명의 실시예 4에 따른 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브 구조의 투과전자현미경 사진 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 사진이다.

도 28은 본 발명의 일 실시예 4에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석 산화물 나노튜브와 비교예 4에 따른 순수한 주석 산화물 나노튜브 구조, 비교예 3에 따른 주석 산화물 나노섬유 구조의 350 °C에서 아세톤 가스(1-5 ppm)에 대한 반응성 그래프이다.

도 29는 본 발명의 실시예 4에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석 산화물 나노튜브와 비교예 4에 따른 순수한 주석 산화물 나노튜브 구조, 비교예 3

에 따른 주석 산화물 나노섬유 구조의 350 °C에서 황화수소 가스(1-5 ppm)에 대한 반응성 그래프이다.

도 30은 본 발명의 실시예4에 따른 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석 산화물 나노튜브와 비교예 4 에 따른 순수한 주석 산화물 나노튜브 구조, 비교예 3 에 따른 주석 산화물 나노섬유 구조의 350 °C에서 톨루엔 가스(1-5 ppm)에 대한 반응성 그래프이다.

도 31은 본 발명의 실시예4에 따른 Pt나노입자 촉매가 결합된 1 차원 나노튜브 구조의 주석 산화물을 이용한 가스센서의 350 °C 에서 아세톤(CH_3COCH_3), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 황화수소(H_2S), 일산화질소(NO), 일산화탄소(CO), 펜탄(C_5H_{12}) 및 암모니아(NH_3)와 같은 생체지표 가스에 대한 1 ppm 에서의 반응성 그래프이다.

도 32는 본 발명의 실시예 4에 따른 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브와 비교예 4 에 따른 순수한 주석 산화물 나노튜브 구조, 비교예 3 에 따른 주석 산화물 나노섬유 구조의 300 °C 에서 황화수소 가스(1-5 ppm)에 대한 반응성 그래프이다.

도 33은 본 발명의 실시예4에 Au나노입자 촉매가 결합된 1 차원 나노튜브 구조의 주석 산화물을 이용한 가스센서의 300 °C 에서 아세톤(CH_3COCH_3), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 황화수소(H_2S), 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)및 암모니아(NH_3)와 같은 생체지표 가스에 대한 1 ppm 에서의 반응성 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 이하에서는 특정 실시예들을 첨부된 도면을 기초로 상세히 설명하고자 한다.

본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되는 것은 아니며, 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

이하, 희생층 폴리머의 분해과정 시간과 금속산화물의 확산과정 시간차이를 이용하여 미세기공과 거대기공이 동시에 존재하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브에 단백질 기반 고분산성 나노입자 축매가 기능화된 감지재료를 이용한 가스센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조방법에 대해서 첨부된 도면을 참조하여 자세히 설명한다.

본 발명의 실시예들은 아포페리틴으로 합성한 나노입자 축매를 포함하며, 희생층 템플릿으로 사용되는 구 형태의 폴리스티렌 콜로이드가 포함된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 고온 열처리 공정 중에 폴리스티렌 고분자가 분해되는 과정과 금속산화물의 결정화 및 확산 과정이 순차적으로 발생하는 현상을 이용하여 미세기공(0.1 nm-50 nm) 및 거대기공(50 nm-300 nm)이 금속산화물 나노튜브에 생성됨과 동시에 나노입자 축매가 균일하게 분포하는 1차원 다공성 나노튜브 가스센서 부재에 대한 내용이다. 기존에 금속산화물을 이용한 가스센서 연구에 경우 금속산화물 감지소재의 센서특성을 향상시키기 위해서 비표면적을

넓힘으로써 많은 양의 가스와 반응할 수 있는 구조를 만들어 감지특성을 향상시키는 연구들이 진행되었으며, 이와 더불어 금속 또는 금속 산화물 촉매를 감지물질에 결합시켜 촉매반응을 활성화 하는 연구들이 진행되어 왔다. 즉, 센서특성을 향상시키기 위한 두 가지 중요한 요소는 감지물질의 형상 및 촉매활성화 역할이라는 것을 알 수 있다. 하지만 지금까지의 연구들은 비표면적을 넓히기 위한 공정과 촉매를 감지물질에 결합시키는 공정이 별도로 필요할뿐더러 각 공정들이 모두 상당히 복잡하다는 단점이 있다. 구체적으로, 수 nm 크기의 나노입자 촉매들을 균일하게 합성하는 공정은 여러 전처리 과정들이 필요하며, 금속산화물 나노튜브 또는 기공이 존재하는 금속산화물 나노튜브 합성의 경우 비교적 복잡하고 시간과 비용이 많이 소모될 수 있다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하여 최적의 감지물질을 설계하기 위하여, 본 발명에서는 아포페리틴이라는 단백질 템플릿을 이용하여 1 nm-3 nm 크기 정도의 균일한 크기분포를 갖는 나노입자 촉매들을 손 쉽게 합성하고, 200 nm-1000 nm 사이의 다양한 크기 분포를 가지는 구 형태의 폴리스티렌 콜로이드와 함께 금속산화물 전구체/고분자 혼합 전기방사 용액과 혼합한 후 전기방사기법을 이용하여, 나노입자 촉매와 구 형태의 폴리스티렌 희생층 템플릿이 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유 표면 및 내부에 균일하게 결합되게 하였다. 그리고, 상기 합성된 복합 나노섬유를 고온열처리 과정에서, 희생층 폴리머의 분해과정과 금속산화물의 결정화 및 확산과정이 순차적으로 일어나는 것을 이용하여 미세기공(0.1 nm-50 nm)과 거대기공(50 nm-300 nm)을 생기게 하고 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 1차원

다공성 금속산화물 나노튜브 구조를 형성함으로써 단일 공정으로, 손쉽게 비표면적이 넓고 나노입자 촉매가 응집 없이 균일하게 결합되어 촉매활성이 극대화된 이중 기공분포를 가지는 1차원 다공성 나노튜브 감지소재를 대량으로 합성할 수 있는 특징을 가진다. 여기서, 나노튜브 내벽과 외벽에 생기는 0.1 nm-50 nm 크기 범위를 갖는 미세기공들과 50 nm-300 nm 의 범위를 갖는 거대기공들은 나노튜브의 비표면적을 넓혀줄 뿐만 아니라 감지소재로의 기체 유동을 극대화시켜 줌으로써 감지특성을 향상시킨다. 특히, VOCs 기체들을 효과적으로 감지하기 위해서는 0.1 nm-50 nm 크기의 범위를 갖는 미세기공이 중요한 역할을 하는데, 상기 개발된 감지물질은 미세기공(0.1 nm-50 nm)의 개수가 거대기공(50 nm-300 nm)과 비교하여 수 배 이상의 분포수를 가지고 있어 감지물질로서 탁월한 조건을 보유하고 있다. 이와 더불어, 나노튜브의 내/외부 표면과 기공으로 노출된 표면에 서로의 응집 없이 균일하게 분포하는 나노입자 촉매는 가스들이 감지소재와 반응할 때 나타나는 촉매의 효과를 최소한의 촉매의 양으로 극대화할 수 있다. 기공을 다수 포함하는 나노튜브 구조의 형상학적 개념과 응집 없이 균일하게 분포하는 촉매활성 개념으로 상호간 협력 관계(synergistic effect)를 기대할 수 있어, 기존의 감지물질과 비교하여 최상위 수준의 고감도 가스센서 감지소재를 제작할 수 있는 것을 특징으로 한다. 특히, 수백 나노미터(nm) 크기의 희생층 폴리머 템플릿을 사용함에도 불구하고 물질의 자연적 현상을 이용하여 0.1 nm-50 nm 크기범위의 미세기공 및 50 nm-300 nm 크기의 거대기공을 나노튜브 표면에 형성시킬 수 있다. 상기와 같은 특징을 갖는 가스센서용 부재를 제작하기 위하여 효율적이고 손쉬운

공정으로 가스 센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조 방법을 구현하는 것을 특징으로 한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예2에 따른 나노입자 촉매(110) 및 복수개의 미세기공(121) 및 거대기공(131)을 포함하는 1차원 다공성 나노튜브(100)를 이용한 가스센서용 부재의 모식도를 도시하고 있다. 아포페리틴 중공구조 내부에 포함되어 있는 나노입자 촉매 및 구 형태의 희생층 템플릿 콜로이드를 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액에 첨가하여 제작된 전기방사용액을 전기방사하여 구 형태의 희생층 템플릿과 아포페리틴 속 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 합성한다. 상기와 같은 방법으로 형성된 복합 나노섬유를 고온 열처리를 통해서, 희생층 템플릿 및 아포페리틴 단백질 껍질이 제거되면서 0.1 nm-50 nm 크기범위의 미세기공 및 50 nm-300 nm 크기의 거대기공을 형성시키고, 금속산화물 입자들이 섬유표면으로 모여들게 됨으로써 금속산화물 입자들이 거대기공을 채움으로써 미세기공을 형성시키고, 나노입자 촉매들 또한 표면으로 모여들어 튜브구조 내부와 외부에 균일하게 나노입자 촉매가 결합된 형태인 미세기공과 거대기공을 포함하는 1차원 다공성 나노튜브를 형성시킬 수 있는 것을 특징으로 한다.

여기서 아포페리틴의 중공 구조 내부에 합성될 수 있는 금속들은 이온형태로 존재하는 형태이면 특별한 제약을 두지 않는다. 구체적으로, copper(II) nitrate, copper(II) chloride, cobalt(II) nitrate, cobalt(II) acetate, lanthanum(III) nitrate, lanthanum(III) acetate, platinum(IV) chloride, platinum(II) acetate, gold(I, III)

chloride, gold(III) acetate, silver chloride, silver acetate, iron(III) chloride, iron(III) acetate, nickel(II) chloride, nickel(II) acetate, ruthenium(III) chloride, ruthenium acetate, iridium(III) chloride, iridium acetate, tantalum(V) chloride, palladium(II) chloride 등이 있으며 이러한 전구체를 이용하여 Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cr, Ir, Au, Ag, Zn, W, Sn, Sr, In, Pb, Fe, Cu, V, Ta, Sb, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge 등의 입자 중에서 하나 내지는 둘 이상으로 구성되는 나노입자 촉매를 얼로이(alloy) 형태로 합성할 수 있다. 얼로이 나노입자 촉매의 경우 금속-금속, 금속-금속산화물, 또는 금속산화물-금속산화물 형태군에서 선정된 하나의 이중 나노입자 촉매가 사용 될 수 있다. 대표적인 금속-금속산화물 나노촉매로는 Pt/IrO₂, Pt/RuO₂, Pt/Rh₂O₃, Pt/NiO, Pt/Co₃O₄, Pt/CuO, Pt/Ag₂O, Pt/Fe₂O₃, Au/IrO₂, Au/RuO₂, Au/Rh₂O₃, Au/NiO, Au/Co₃O₄, Au/CuO, Au/Ag₂O, 등이 있으며, 금속-금속 나노촉매로는 Pt-Au를 들 수 있으며, 금속산화물-금속산화물 촉매의 경우는 n-type 금속산화물인 TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂, IrO₂, In₂O₃, V₂O₃, MoO₃ 및 p-type 금속산화물인 Ag₂O, PdO, RuO₂, Rh₂O₃, NiO, Co₃O₄, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, V₂O₅, Cr₂O₃, 중에서 선택된 2가지 종으로 구성된 금속산화물 촉매일 수 있다. 이렇게 중공구조의 아포페리틴 템플릿을 이용하여 나노입자 촉매를 합성할 경우, 나노입자를 일정한 크기의 분포를 갖도록 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 금속 전구체의 양을 조절하여 나노입자 촉매의 크기를 조절할 수 있다. 또한, 나노입자 촉매들은 아포페리틴이라는 단백질 껍질에 둘러싸여 있는데, 아포페리틴 표면은 pH 7-8.5 부근에서 양전하를 띄므로 전기방사용액 내에서 서로 뭉치지 않고 잘

분산된다는 장점을 가지고 있다. 가스센서 감지소재 내에서 작용하는 나노입자 촉매들의 역할을 자세히 살펴보면, 금속산화물의 표면과 공기층 사이에서 산소분자의 분해반응을 촉진함으로써 표면 반응에 참여하는 흡착산소이온의 농도를 증가시키는 화학적 증감효과 역할을 하는 백금(Pt), 금(Au) 같은 귀금속 종류의 나노입자 촉매가 있을 수 있고, 감지특성 향상에 영향을 주는 PdO, Co₃O₄, NiO, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, ZnO, SnO₂, V₂O₅, V₂O₃ 등과 같은 산화과정을 통해 촉매반응을 일으키는 전자적 증감 효과를 나타내는 나노입자 촉매가 있을 수 있다.

상기에서 설명한, 이중기공분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물을 합성하기 위해서 사용되는 구 형태의 희생층 템플릿의 경우 고온 열처리시 제거될 수 있는 템플릿을 뜻하며, 템플릿의 종류에는 특별한 제약을 두지 않는다. 구체적으로, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴에시드(PAA), 폴리다이아닐다이메틸암모늄 클로라이드(PDADMAC), 폴리스티렌설포네이트(PSS) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 될 수 있다. 또한, 희생층 템플릿은 50 nm-1 μ m 의 범위에서 크기를 가지며, 전기방사 용액과 함께 혼합 되었을 때, 분해되지 않고 분산되는 특징을 가지며, 희생층 콜로이드가 용매에 녹는 고분자라 할 지라도, 콜로이드 표면에 전하를 띄는 이온 혹은 전하를 띄는 이온 계면활성제(anionic or cationic surfactants)를 형성시켜

용매에 녹지 않는 고분자 콜로이드가 사용될 수 있다.

상기에서 설명한 아포페리틴을 이용하여 합성한 나노입자 촉매와 구 형태의 희생층 템플릿을 전기방사 용액에 분산시켜 전기방사 기법을 이용하면 희생층 템플릿과 아포페리틴 중공구조 속 나노입자 촉매가 균일하게 분포하고 울퉁불퉁한(rugged) 구조를 가지는 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 제조할 수 있다. 이렇게 만들어진 복합 나노섬유는 고온 열처리를 통하여 희생층 고분자의 분해과정과 금속산화물의 결정화 및 확산과정이 순차적으로 일어나는 현상을 이용하여 미세기공 및 거대기공을 형성하고, 튜브생성시 나노입자 촉매의 확산현상을 통해 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 1차원 다공성 나노튜브를 합성할 수 있다. 미세기공 및 거대기공을 갖고, 나노입자 촉매를 포함하는 1차원 다공성 나노튜브의 경우, 나노튜브 구조의 직경은 50 nm 에서 5 μ m 의 직경범위를 가지고(외경이 50 nm 내지 2 μ m 의 크기 범위에 포함되고, 내경이 40 nm 내지 1.95 μ m의 크기 범위에 포함될 수 있음), 내벽과 외벽 사이의 두께(겉질의 두께)는 10 nm 내지 50 nm 의 범위를 가지고, 길이는 1 μ m 에서 100 μ m 의 범위를 가지는 것을 특징으로 한다.

상기 나노 구조체를 구성하는 금속산화물 반도체 이중기공 분포를 가지는 1차원 다공성 나노튜브는 가스의 흡착 및 탈착에 의하여 전기저항 및 전기전도도의 값이 변화할 수 있다면 특별한 물질에 제약을 두지 않는다. 구체적으로는 ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, Ca₂Mn₃O₈, V₂O₅, Cr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃,

Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃, Ag₂V₄O₁₁, Ag₂O, Li_{0.3}La_{0.57}TiO₃, LiV₃O₈, InTaO₄, CaCu₃Ti₄O₁₂, Ag₃PO₄, BaTiO₃, NiTiO₃, SrTiO₃, Sr₂Nb₂O₇, Sr₂Ta₂O₇, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₇ 등에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 복합 소재로 구성된 이중기공 분포를 가지는 1차원 다공성 나노튜브 일 수 있다.

상기 제작된 나노입자 촉매(110), 미세기공(121)과 거대기공(131)을 포함하는 이중기공분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브(100)를 이용한 가스센서용 부재를 이용하여 인체 날숨 속에 생체지표로 작용하는 특정 생체지표 가스를 선택적으로 감지함으로써 인체의 질병을 조기에 진단할 수 있으며, 유해 환경 가스들을 실시간 모니터링할 수 있는 환경센서로도 응용이 가능한 초고감도/고선택성 센서를 구성할 수 있다. 특히, 나노튜브 표면에 기공을 형성함으로써 감지소재로의 기체유동을 극대화시킴으로써, 모든 구역의 감지소재가 효과적으로 가스에 반응할 수 있는 최적의 구조를 형성하였다. 또한, 표면이 넓고 표면적이 증대된 다공성 튜브구조를 제작함으로써 소량의 촉매로도 감지소재의 센서특성을 최대화 시킬 수 있는 큰 장점을 가지고 있어, 다종의 가스 센서용 부재를 쉽고 빠르게 만들 수 있을 뿐만 아니라 저렴한 가격으로 대량생산할 수 있는 장점을 가지고 있다.

도 2 는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사법을 통한 나노입자 촉매를 포함하고 다수의 기공을 포함하는 이중기공 분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 반도체 나노튜브를 이용한 가스센서용 부재의 제조 방법의 순서도를

보여주고 있다. 도 2의 순서도에 따르면, 가스센서용 부재 제조방법은, 중공구조를 가지는 아포페리틴 템플릿을 이용하여 나노입자 촉매를 합성하는 단계(S210), 상기 합성된 나노입자 촉매와 구 형태의 희생층 템플릿을 금속산화물 전구체/고분자 전기방사 용액에 교반시켜 혼합 전기방사 용액을 제조하는 단계(S220), 전기방사를 통해 구 형태의 희생층 템플릿과 나노입자 촉매가 균일하게 분포하는 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 합성하는 단계(S230), 고온 열처리를 통하여 구 형태의 고분자 희생층 템플릿을 분해시켜 거대기공(50 nm-300 nm)을 형성하고, 고분자 분해시기와 금속산화물 확산과정이 순차적으로 발생하는 것을 이용하여 미세기공(0.1 nm-50 nm)을 형성시키는 단계(S240)와 지속적인 고온 열처리를 통해, 나노입자 촉매가 균일하게 기능화 되어있는, 미세기공 및 거대기공을 가지는 금속산화물 나노튜브를 합성하는 단계(S250)로 구성되어 있다. 하기에서는 상기 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.

첫 번째로, 아포페리틴을 이용하여 나노입자 촉매를 합성하는 단계(S210)를 살펴본다. 본 단계(S210)에서 사용되는 아포페리틴은 말 비장(equine spleen)에서 추출된 페리틴을 포함하며, 사람 또는 돼지의 간이나 비장 등 추출 부위와 상관없이 얻어진 페리틴을 이용하여 내부에 존재하는 철 이온을 제거한 아포페리틴이 사용될 수 있다. 중공 구조를 가지고 있는 아포페리틴의 보관방법의 경우 염분(saline) 용액을 포함하여, 여러 농도의 염화나트륨(NaCl) 용액이 아포페리틴을 보관하는 용액으로 쓰일 수 있으며, 4 °C 이하의 냉장보관을 필요로 한다. 또한, 아포페리틴 내부에 금속염을 내장시키기 위해서는 pH 2-3 의 산성인 상태 또는 pH 7.5-8.5

범위(또는 pH 7.5-9의 범위)의 염기성 용액상태가 바람직하며 금속염이 아포페리틴 내부로 충분히 확산할 수 있도록 1시간에서 24시간 정도 금속염이 녹아있는 용액 속에 아포페리틴을 담가둔다. 아포페리틴이 함유된 염분 용액 등 보관용액의 농도는 0.1-200 mg/ml의 범위를 갖도록 한다. 금속 염 용액을 제조시, 사용되는 용매는 에탄올(ethanol), 물(water), 클로로포름(chloroform), N,N'-디메틸포름아미드(N,N'-dimethylformamide), 디메틸설파이드(dimethylsulfoxide), N,N'-디메틸아세트아미드(N,N'-dimethylacetamide), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 등과 같은 상용성 용매를 사용할 수 있으며, 금속염이 용해가 되는 용액이라면 특정 용매에 제한을 두지 않는다. 아포페리틴 속 내장되는 나노입자 촉매의 종류는 Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cr, Ir, Au, Ag, Zn, W, Sn, Sr, In, Pb, Fe, Cu, V, Ta, Sb, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge 등이 있으며, 이 중에서 하나 내지는 둘 이상으로 구성되는 나노입자 촉매를 열로이(alloy) 형태로 합성할 수 있다. 열로이 나노입자 촉매의 경우 금속-금속, 금속-금속산화물, 또는 금속산화물-금속산화물 형태군에서 선정된 하나의 이중 나노입자 촉매가 사용 될 수 있다. 대표적인 금속-금속산화물 나노촉매로는 Pt/IrO₂, Pt/RuO₂, Pt/Rh₂O₃, Pt/NiO, Pt/Co₃O₄, Pt/CuO, Pt/Ag₂O, Pt/Fe₂O₃, Au/IrO₂, Au/RuO₂, Au/Rh₂O₃, Au/NiO, Au/Co₃O₄, Au/CuO, Au/Ag₂O, 등이 있으며, 금속-금속 나노촉매로는 Pt-Au를 들 수 있으며, 금속산화물-금속산화물 촉매의 경우는 n-type 금속산화물인 TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂, IrO₂, In₂O₃, V₂O₃, MoO₃ 및 p-type 금속산화물인 Ag₂O, PdO, RuO₂, Rh₂O₃, NiO, Co₃O₄, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, V₂O₅, Cr₂O₃, 중에서 선택된 2가지

중으로 구성된 금속산화물 축매일 수 있다. 아포페리틴의 중공 구조 내부에 포함된 금속염을 환원시켜주는 역할을 하는 환원제로는 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride, NaBH_4)를 포함하여 포름산(formic acid, HCOOH), 옥살산(oxalic acid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), 리튬 알루미늄 하이드라이드(lithium aluminum hydride, LiAlH_4) 등의 일반적으로 사용하는 환원제가 사용될 수 있으며, 금속염을 환원시켜 금속 나노입자 축매를 형성할 수 있는 환원제라면 특별한 제약 없이 사용될 수 있다. 환원제를 이용하여 아포페리틴 속의 금속염을 환원시킨 용액은 원심분리를 통하여 나노입자 축매를 포함하는 아포페리틴 단백질을 걸러내게 되며 이때 사용되는 원심분리기의 회전속도는 10,000 rpm-13,000 rpm 정도가 바람직하다.

다음으로, 상기 합성된 아포페리틴 중공 구조 속 내장되어 있는 나노입자 축매와 구 형태의 희생층 템플릿을 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액을 제조하는 단계(S220)에 대하여 살펴본다. 본 단계(S220)에서는 상기에서 제작된 아포페리틴 중공구조 속 나노입자 축매와 희생층 템플릿 콜로이드를 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액에 첨가하여 나노입자 축매 및 희생층 템플릿 콜로이드가 방사용액 속에 균일하게 분산되도록 교반시켜 주어 혼합 방사용액을 제조한다. 여기서, 방사용액 제조시에 사용되는 용매의 종류로는 N,N'-디메틸포름아미드(N,N'-dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), N,N'-디메틸아세트아미드(N,N'-dimethylacetamide), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 비이온수(DI water), 에탄올(Ethanol) 등과 같은 상용성 용매를 사용할 수 있지만 금속산화물 전구체와 고분자를 동시에 용해시킬 수 있는 용매를

선택하여야 한다. 또한 여기서 사용되는 고분자 및 희생층 템플릿은 고온 열처리시 제거가 되는 물질이라면 특정 물질에 제한을 두지 않으며, 대표적으로 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌 옥사이드(polypropylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐(polyvinylchloride, PVC), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리비닐플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 등과 같은 고분자들이 있다.

추가적으로, 본 단계에서 사용되는 금속산화물 전구체는 용매에 용해되어야 하며 고온 열처리시, SnO_2 , WO_3 , CuO , NiO , ZnO , Zn_2SnO_4 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , LaCoO_3 , V_2O_5 , IrO_2 , TiO_2 , Er_2O_3 , Tb_2O_3 , Lu_2O_3 , Ag_2O , SrTiO_3 , $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-7}$ 등과 같은 가스의 흡착 및 탈착시 저항변화가 생기는 반도체 금속산화물 나노섬유 내지는 나노튜브를 형성할 수 있는 금속염을 포함하는 전구체라면 특정한 금속염에 제한을 두지 않는다.

방사용액을 형성하기 위한 금속산화물 전구체와 고분자의 중량 비율은 1:1-2 정도를 갖는 것이 바람직하며 고분자와 아포페리틴을 이용하여 합성된 나노입자 촉매와의 비율은 1:0.00001-0.1 정도가 바람직하고, 1:0.000001-1 의 범위에 포함될 수 있다. 또한, 단계(S220) 에서 사용되는 구 형태의 희생층 템플릿은 고분자 대비 중량비율 1:1-2 정도가 바람직하고, 0.wt%-50 wt%의 범위에 포함될

수 있다. 또한, 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 촉매의 중량비율은 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 이루는 금속산화물 전구체 대비 0.001 wt% 내지 50 wt%의 농도 범위에 포함될 수 있다. 50 nm-1 μ m 범위의 크기를 가지는 구 형태의 희생층 템플릿의 크기는 만들고자 하는 기공의 크기를 염두 하여 선정하는 것이 바람직하며, 아포페리틴 속 금속염의 종류는 감지하고자 하는 가스의 선택성을 고려하여 선정해주어 다양한 특성을 가지는 가스센서용 부재를 제조할 수 있다.

단계(S220)에서 혼합 전기방사 용액을 제조하는 과정은 먼저, 금속산화물 전구체를 용매에 용해시켜 주고 미리 만들어진 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴과 구 형태의 희생층 템플릿을 차례로 용액에 분산시켜 준다. 여기서 분산시키는 방법으로는 회전속도 500 rpm에서 1시간 이상 교반시키는 방법이 있다. 이렇게 제조된 용액에 전기방사가 용이하도록 일정점도를 부여해주기 위하여, 고분자를 알맞은 비율로 첨가하여 고분자가 용액에 모두 용해될 때까지 충분히 교반시켜 준다. 교반조건은 상온에서 50 °C 이하에서 교반시켜 주는 것이 바람직하고, 5시간에서 48 시간 내외로 하여 충분히 교반시켜 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴과 희생층 템플릿 콜로이드가 금속산화물 전구체 및 고분자 용액 속에 균일하게 혼합되도록 한다.

상기 준비된 전기방사용 혼합용액을 전기방사하여 구 형태의 희생층 템플릿과 아포페리틴 속 나노입자 촉매가 균일하게 분포하고 울퉁불퉁한(rugged) 형태의 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 제작하는 단계(S230)를

수행한다.

단계(S230)을 수행하기 위하여 전기방사를 실시함에 있어, 상기 준비된 나노입자 촉매 및 구 형태의 희생층 템플릿을 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 혼합방사용액을 시린지(syringe)에 채운 후, 시린지 펌프를 이용하여 일정한 속도로 시린지를 밀어줌으로써 일정한 양의 방사용액이 토출되도록 한다. 전기방사 시스템은 고전압기, 접지된 전도성 기판, 시린지, 시린지 노즐을 포함하여 구성될 수 있으며, 시린지에 채워진 용액과 전도성 기판 사이에 5 kV 내지는 30 kV 내외로 고전압을 걸어주어 전기장이 형성되게 하며, 형성된 전기장으로 인해 시린지 노즐을 통해 토출되는 방사용액이 나노섬유 형태로 길게 뽑아져 나오도록 전기방사를 실행하여 준다. 길게 뽑아져 나오는 형태의 방사용액은 방사용액 속에 포함되어 있는 용매가 증발 및 휘발되면서 고체 형태의 고분자 섬유가 얻어짐과 동시에 그 안쪽에 금속산화물 전구체, 아포페리틴 속 나노입자 촉매 및 구 형태의 희생층 템플릿을 포함하는 복합 섬유가 제작되게 된다. 토출되는 속도는 0.01 ml/min 내지는 0.5 ml/min 내외로 조절 될 수 있으며 전압과 토출량의 조절을 통해서 원하는 직경을 갖고 울퉁불퉁한 구조를 가지는 금속산화물 전구체/고분자/나노입자 촉매 복합 나노섬유를 제작할 수 있다.

단계(S240)을 통해 상기 제작된 복합 나노섬유를 고온 열처리를 통해서 금속산화물 나노튜브 구조를 형성함과 동시에 금속산화물 나노튜브 표면에 미세기공과 거대기공들이 분포하고 이러한 나노튜브 구조에 나노입자 촉매들이 균일하게 분포하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 제조할 수 있다. 500-

800 °C 범위에서의 고온열처리를 통해서 희생층 템플릿으로 쓰였던 구 형태의 고분자 물질과 아포페리틴이 모두 제거되면서 거대기공(50 nm-300 nm) 및 미세기공(0.1 nm-50 nm)을 형성하며, 고분자 분해 후 일어나는 금속산화물의 결정화 및 확산과정을 통해서 거대기공들의 일부를 채워줌으로써 나노튜브 표면에 복수개의 미세기공(0.1 nm-50 nm)을 형성한다.

추가적으로, 단계(S250)을 통해 아포페리틴 속 나노입자 축대는 아포페리틴이 제거되면서 열처리 공정 중에 다공성 나노튜브 내벽과 외벽 그리고 내부에 균일하게 결착된다. 단계(S250)을 통해서 최종적으로 형성된 구조는 나노입자 축대가 튜브의 내벽과 외벽 및 내부에 균일하게 결착되어 있고, 복수개의 미세기공 및 거대기공을 가진 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 구조이다.

도 3 은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사법을 이용한 나노입자 축대를 포함하고 이중기공 분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 이용한 가스센서용 부재의 제조방법에 따른 제조 공정 순서를 개략적으로 도시하고 있다.

제 1과정인 단계(S310)는 상기 제작된 구형의 희생층 템플릿과 아포페리틴 속 나노입자 축대가 균일하게 결착된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 고온 열처리 중간과정을 나타낸 공정으로써, 구 형의 희생층 템플릿과 아포페리틴이 제거되면서 다양한 크기의 기공을 형성함과 동시에 오스트 왈드 라이프닝 현상을 통해서 금속산화물 튜브가 만들어지는 중간과정을 보여주는 단계이다.

제 2 과정인 단계(S320)는 최종 고온 열처리 이후에 모든 구 형태의 희생층 템플릿, 아포페리틴 및 복합섬유 내에 고분자 매트릭스가 제거되고 금속산화물의

결정화 및 확산이 일어나면서 최종적으로 미세기공 및 거대기공들이 나노튜브 내벽과 외벽에 다수 존재하며, 나노입자 촉매들이 모두 확산이 일어나 나노튜브 겉면과 내부에 균일하게 결합된 이중 기공분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브가 합성되게 된다.

도 4 는 고온 열처리 과정 중에 나노튜브 표면에 형성되는 복수개의 미세기공 및 거대기공의 형성 메커니즘을 설명하고 있다. 구체적으로, 고온 열처리 과정 중에 희생층 폴리스티렌 템플릿이 분해되고 거대기공을 형성하며, 이후에 금속산화물이 결정화 및 확산이 일어나 거대기공을 채움으로써 미세기공들이 생성된다.

도 5 는 나노섬유에 분포된 폴리스티렌 템플릿 사이에 모여있는 12 nm 크기의 단백질 템플릿이 밀집되어 있고, 밀집되어있는 단백질 템플릿이 고온열처리 과정에서 분해되면서 미세기공을 형성하는데 기여를 하는 과정에 대해서 설명하고 있다. 여기서 분산이 뛰어난 단백질 템플릿은 폴리스티렌 템플릿 사이의 좁은 공간에 밀집될 수 있다.

상기와 같이, 본 발명의 실시예들에 따른 희생층 템플릿, 전기방사기법과 금속산화물 및 고분자 템플릿의 분해시간 차이를 이용한 나노입자 촉매를 포함하고 미세기공 및 거대기공을 다수 포함하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 이용한 가스센서 부재의 제작방법은 가스와의 반응 표면적이 넓은 1차원 나노튜브 구조를 형성함과 동시에 기공을 형성함으로써 감지소재 내에서의 기체의 유동을 극대화시켜 가스감지 효과를 향상시키고, 기존의 촉매와는 달리 단백질의 특성을

이용하여 균일하게 분산된 화학적/전자적 증감 효과를 가지는 촉매를 결합시킴으로써 가스센서의 반응속도 특성, 감도특성, 그리고 선택성을 크게 개선할 수 있다.

하기에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 실시예 및 비교예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명이 하기 예에 제한되어있는 것은 아니다.

실시예 1: 아포페리틴을 템플릿으로 이용한 Pt 나노입자 촉매 제조

중공구조를 가지고 있는 아포페리틴 내부에 3 nm 이하의 Pt 나노입자 촉매를 합성하기 위하여 하기와 같은 합성 과정을 거친다.

아포페리틴 용액(Sigma Aldrich)은 35 mg/ml 의 농도로 0.15 M NaCl 수용액에 분산되어 있다. 상기와 같은 아포페리틴 용액에 NaOH 같은 염기성 수용액을 첨가하여 pH를 8.5 정도로 맞추어 Pt 금속이온들이 아포페리틴 내부로 확산할 수 있는 최적의 조건을 만들어 준다. 여기서 사용되는 염기성 용액은 NaOH 이외에도 염기성을 띄는 수용액이라면 큰 제한을 두지 않는다. 아포페리틴 내부로 들어가는 Pt 금속이온의 전구체는 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 이며, $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 16 mg을 1 g의 DI water에 용해시켜 수용액 형태로 제작한다. 여기서 제작된 금속염 전구체 수용액을 pH가 조절된 아포페리틴 용액에 스포이드를 이용하여 한 방울씩 천천히 떨어뜨려 혼합한다. 혼합 용액은 Pt 금속이온들이 중공구조의 아포페리틴 내부로 확산되어 들어가도록 1시간 동안 교반시켜 준다. 상기에서 언급된 교반조건은 100 rpm 회전수로 약 1 시간, 상온에서 진행하는 것을 뜻한다. 충분히 교반을 거친 뒤,

환원제를 이용하여 아포페리틴 내부에 존재하는 금속이온들을 환원시켜 Pt 나노입자 촉매들이 아포페리틴 내부에서 합성될 수 있도록 한다. 여기서 사용되는 환원제로는 대표적으로, NaBH_4 수용액이 있다. 이때, 사용되는 환원제 NaBH_4 는 40 mM 농도로 수용액 형태로 만든 뒤 0.5 ml를 첨가하여 준다.

상기와 같은 방법으로 합성된 아포페리틴 중공구조 내부에 존재하는 Pt 나노입자 촉매들이 분산된 수용액은 환원제 및 금속염의 리간드들이 많이 함유되어 있기 때문에, 원심분리기를 통하여 합성된 Pt 나노입자 촉매만을 추출해야 한다. 이때, 원심분리기의 조건은 12,000 rpm 정도가 바람직하며 10분 이상 원심분리를 해주는 것이 바람직하다. 원심분리를 이용하여 추출된 아포페리틴 속 Pt 나노입자 촉매들은 DI water에 분산시켜 주면, 최종적으로 아포페리틴 내부에 Pt 나노입자가 분산된 형태로 있는 수용액을 제조할 수 있다.

도 7(a)와 도 7(b)는 상기의 과정을 통해서 합성된 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴의 투과전자 현미경(TEM) 사진, 도 7(c)은 표면전하 상태 및 도 7(d)는 크기 분포를 나타내고 있다. 투과전자 현미경 사진을 통해서 Pt 나노입자들이 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있고, 이는 단백질 껍질의 표면이 양의전하(+)를 띄어 서로간의 반발력에 의한 분산효과라고 설명할 수 있다. 또한, 나노입자 촉매들이 1-3 nm의 직경분포를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

실시예 2: Pt 나노입자 촉매가 튜브의 내벽과 외벽에 균일하게 결합되어있고 미세기공 및 거대기공 분포를 가지는 1차원 다공성 주석 산화물(SnO_2) 나노튜브(100) 구조 제작

우선적으로, 금속산화물 전구체인 틴 클로라이드 다이하이드레이트(tin chloride dehydrate) 0.25 g을 DMF 1.35 g, 에탄올 1.35 g 혼합 용매에 첨가하여 상온에서 용해시킨다. 다음으로, 도 6에 나타낸 것과 같은 희생층 템플릿 역할을 하는 구 형태의 폴리스티렌(직경 200 nm) 콜로이드 0.3 g을 금속염 전구체가 녹아있는 용액에 첨가하여 충분히 분산시켜 준다. 본 실시예 2에서 사용된 폴리스티렌 콜로이드는 음이온 계면활성제가 표면에 형성되어 있어, 분산성이 뛰어나며, 용매인 DMF에 녹지 않는 것이 특징이며, 후에 열처리 과정에서 제거되어 거대 기공을 형성 할 수 있게 된다. 본 실시예 2에서는 200 nm 크기의 폴리스티렌 고분자 비드를 콜로이드 템플릿으로 사용하였지만, 고분자 템플릿의 종류에는 특별한 제약을 두지 않는다. 구체적으로, 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴에시드(PAA), 폴리다이아닐다이메틸암모늄 클로라이드(PDADMAC), 폴리스티렌설포네이트(PSS) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 될 수 있다. 또한, 희생층 템플릿은 50 nm-1 μ m 의 범위에서 크기를 가지며, 전기방사 용액과 함께 혼합 되었을 때, 분해되지 않고 분산되는 특징을 가지며, 희생층 콜로이드가 용매에 녹는 고분자라 할 지라도, 콜로이드 표면에 전하를 띄는 이온 혹은 전하를 띄는 이온 계면활성제(anionic or cationic surfactants)를 형성시켜 용매에 녹지 않는 고분자 콜로이드가 사용할 수 있다. 폴리스티렌 콜로이드 템플릿의 분산조건은 회전수 500 rpm 에서 10 분정도 교반시키는 것을 의미하며,

상기에서 사용된 폴리스티렌의 직경은 200 nm 로 제한되지 않으며, 다양한 직경을 가지는 폴리스티렌 콜로이드 용액을 사용할 수 있다. 추가적으로, 상기 실시예 1에서 합성된 Pt 나노입자 촉매 수용액 200 mg을 혼합용액(폴리스티렌 콜로이드 + 금속염 + 혼합용매)에 첨가하여 주어 혼합시킨다. 이렇게 합성된 구 형태의 폴리스티렌 고분자와 아포페리틴 속 나노입자 촉매들이 균일하게 혼합된 용액에 점도를 높여주기 위하여 분자량 1,300,000 g/mol을 가지는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 고분자를 0.35 g 첨가하여 상온에서 24시간 동안 500 rpm의 회전수로 교반하여 방사용액을 제조한다. 제조된 전기방사 용액은 시린지(Henke-Sass Wolf, 10 mL NORM-JECT®)에 담아주고 실리지 펌프에 연결하여, 0.1 ml/min 토출 속도로 전기방사 용액을 밀어내어 주고, 방사과정에서 사용되는 노즐(needle, 25 gauge)과 나노섬유가 모이는 집전체 사이의 전압을 14 kV로 하여 전기방사를 진행한다. 이때, 나노섬유의 집전판으로는 스테인레스 스틸판을 사용하였고, 노즐과 집전체 사이의 거리는 26 cm 로 설정하였다.

도 8은 전기방사 과정 이후 얻어진 금속산화물 전구체, 폴리비닐피롤리돈 고분자, 구 형태의 폴리스티렌 희생층 템플릿 및 아포페리틴 중공 구조 속 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 복합 나노섬유의 주사전자현미경 사진이다. 1차원의 나노섬유가 형성됨을 확인할 수 있으며, 구 형태의 폴리스티렌이 포함되어 나노섬유의 구조가 울퉁불퉁한 구조를 가짐을 확인하였다. 합성된 나노섬유의 직경은 200 nm-300 nm 사이의 값을 가지고 있다.

상기와 같은 방법으로 제조된 금속산화물 전구체, 폴리비닐피롤리돈 고분자, 구 형태의 폴리스티렌 희생층 템플릿 및 아포페리틴 중공 구조 속 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 복합 나노섬유는 600 °C 에서 1 시간 동안 유지 시켜주었고, 40 °C/min 의 온도 하강 속도로 상온까지 냉각 시켰다. 열처리는 Ney사의 Vulcan 3-550 소형 전기로를 이용하여 공기 분위기에서 열처리를 진행하였다. 열처리 과정을 통하여 나노입자 촉매를 감싸고 있던 아포페리틴 단백질과 고분자들은 모두 분해된다. 또한, 공기분위기에서 열처리를 하였기 때문에 나노섬유 표면의 금속산화물 금속염 전구체가 우선적으로 금속산화물 입자로 핵 생성과 입자성장 과정을 거치면서 산화되고 오스트왈드 라이프닝 현상을 통하여 나노섬유 내부에 있던 금속염 전구체들도 산화가 되면서 나노섬유 표면으로 확산하게 되어 나노튜브를 형성하며, 동시에 폴리스티렌 템플릿이 열처리를 통해 제거되고, 금속산화물이 확산과정을 통해 거대기공을 부분적으로 채워짐으로써 나노튜브 표면에 미세기공 및 거대기공을 형성하게 된다. 또한 Pt 나노입자 촉매 또한 매우 작은 크기를 가지고 있기 때문에 나노튜브 표면으로 주석산화물 입자들과 함께 확산해 나감으로써 주석산화물 나노튜브 내벽과 외벽에 균일하게 결합된다. 결과적으로 주석산화물 나노튜브 구조 표면에 다수의 기공이 분포하고 Pt 나노입자 촉매들이 균일하게 분포하는 1차원 다공성 나노튜브 구조를 형성하게 된다.

도9(a)와 도 9(b)는 실시예 1에서 합성된 Pt 나노입자 촉매를 포함하고 이중 표면 기공분포를 가지는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 형성된 나노튜브의 직경은 50 nm-5 μ m 정도의 크기를

가지며 튜브의 외벽과 내벽 사이의 두께는 10-50 nm 범위의 두께를 가진다. 또한, 나노튜브 표면에 형성된 미세기공의 크기는 0.1-50 nm 범위를 가지며 거대기공은 50-300 nm 크기를 가지고 있다.

도 10(a-c) 는 실시예 1에서 합성된 Pt 나노입자 촉매를 포함하고 이중 표면 기공분포를 가지는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브의 투과전자 현미경 사진을 보여주고 있다. 고배율의 투과전자현미경 분석을 통해서 Pt 나노입자 촉매들이 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 내에 존재함을 보여주고 있으며, 도 10(d)의SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 통해 Pt 입자들이 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 내에서 결정성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 투과전자 현미경 사진을 통해서 주석산화물 나노튜브 표면에 5-150 nm 사이의 크기를 가지는 다양한 기공들이 분포함을 확인할 수 있다. 추가적으로, 도 10(e)의TEM 분석을 통한 성분분석(EDS) 사진을 통해 형성된 주석산화물 나노튜브 구조 안에 Pt 나노입자 촉매들이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

도 11(a) 와 도 11(b)는 합성된 Pt 나노입자 촉매를 포함하고 거대 및 미세기공 분포를 가지는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브의 열중량분석(TGA)과 광전자분광기 분석(XPS)분석을 각각 나타내고 있다. 열중량 분석(TGA)을 통해서 300 °C 부근에서 희생층 템플릿 고분자가 제거되면서 거대기공(50-300 nm) 을 형성함을 확인할 수 있었고, 400 °C 이상 부근에서 순차적으로 금속산화물의 결정화 및 확산이 일어나면서, 거대기공을 막아줌으로써 미세기공(0.1-50 nm) 을 형성함을 알 수 있다. 광전자분광기 분석(XPS)을 통해서 Pt 나노입자들이 산화된

상태인 PtO 와 Pt 금속형태가 공존함을 확인할 수 있었다.

비교예 1. 나노입자 촉매를 포함하지 않은 순수한 주석산화물 나노튜브 제작

상기 실시예 2와 비교되는 비교예 1은 Pt 나노입자 촉매를 포함하지 않으며 원 내지 타원 형태의 기공을 포함하지 않는 순수한 주석산화물 나노튜브 합성에 관한 것이다. 구체적으로, 주석산화물 전구체인 틴 클로라이드 디하이드레이트(tin chloride dehydrate) 0.25 g을 혼합용매(DMF 1.35 g + 에탄올 1.35 g)에 용해시키고 혼합용액의 점도를 부가하기 위하여 중량평균 1,300,000 g/mol을 가지는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.35 g을 첨가하여 충분히 교반시켜준다. 여기서 언급한 교반조건은 회전속도 500 rpm에서 적어도 5시간 이상 교반시켜주는 것을 의미한다. 이렇게 형성된 주석산화물 전구체/고분자 혼합 전기방사 용액은 전기방사용 시린지(Henke-Sass Wolf, 10 mL NORM-JECT®)에 담아주고 시린지 펌프에 연결하여, 0.1 ml/min의 토출 속도로 방사용액을 밀어주며 전기방사가 이루어 진다.

전기방사 시에 이용되는 니들(needle)은 25 gauge를 사용함과 동시에 노즐과 나노섬유를 수집하는 집전체와의 거리는 26 cm로 유지시키면서 14 kV 정도의 고전압을 걸어주어 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 제작하였다.

상기의 합성된 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유는 고온 열처리를 통하여 고분자를 제거하여 주고 주석산화물 전구체의 산화과정을 통해서 주석산화물 형성하게 된다. 고온 열처리 조건은 600 °C에서 1시간 동안 이루어졌으며, 승온속도는 10 °C/min으로 일정하게 유지시켜 주었고, 온도의

하강속도는 40 °C/min으로 일정하게 유지시켰다. 여기서 승온속도를 10 °C/min으로 상대적으로 빠르게 해준 점은 나노튜브 구조를 형성하는데 중요한 역할을 한다는 특징이 있다.

도 12는 비교예 1을 통하여 제작된 순수한 주석산화물 나노튜브 구조의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 합성된 주석산화물 나노튜브의 직경은 50 nm-5 μ m의 범위를 가지고 있으며 나노튜브의 내벽과 외벽 사이의 두께는 10-50 nm 사이의 값을 가지고 있음을 확인하였다.

비교예 2. 나노입자 촉매를 포함하지 않은 순수한 주석산화물 1차원 다공성 나노튜브 제작

상기 실시예 2와 비교되는 비교예 2는 아포페리틴 내부에 내장되어 있는 Pt 나노입자 촉매를 첨가하지 않으며, 구형의 폴리스티렌 희생층 템플릿을 첨가하여 원 및 타원 형태의 기공을 가지는 순수한 주석산화물 1차원 다공성 나노튜브 합성에 관한 것이다. 구체적으로, 주석산화물 전구체인 틴 클로라이드 디하이드레이트(tin chloride dehydrate) 0.25 g을 혼합용매(DMF 1.35 g+ 에탄올 1.35 g)에 용해시킨다. 추가적으로 200 nm의 크기를 가지는 구 모양의 희생층 템플릿 역할을 하는 폴리스티렌 콜로이드 0.3 g을 첨가하여 분산시킨다. 여기서 말하는 분산조건은 회전속도 500 rpm에서 적어도 1시간 이상 교반시켜주는 것을 의미한다. 상기 제조된 주석산화물 전구체/폴리스티렌 복합용액에 점도를 부여하기 위하여 평균분량 1,300,000 g/mol을 가지는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.35 g을 첨가하여 충분히 교반시켜준다. 여기서 말하는 교반조건은 회전속도 500 rpm

조건에서 적어도 10 시간 이상 교반시켜줌을 의미한다. 충분히 교반시킨 금속전구체/폴리스티렌 희생층 템플릿/고분자 전기방사용액은 전기방사용 시린지(Henke-Sass Wolf, 10 mL NORM-JECT®)에 담아주고 시린지 펌프에 연결하여, 0.1 ml/min의 토출 속도로 방사용액을 밀어주며, 전기방사 시에 이용되는 니들(needle)은 25 gauge를 사용함과 동시에 노즐과 나노섬유를 수집하는 집전체와의 거리는 26 cm로 유지시키면서 14 kV 정도의 고전압을 걸어주어 주석산화물 전구체/폴리스티렌 희생층 템플릿/고분자 복합 나노섬유를 제작하였다.

상기에 합성된 주석산화물 전구체/고분자 희생층 템플릿/고분자 복합 나노섬유는 고온열처리를 통해서 고분자가 제거되고 구 형태의 폴리스티렌 희생층이 분해되면서 원 내지 타원 형태의 거대기공을 형성하게 되고, 이후 주석산화물의 결정화 및 확산과정을 통해 거대기공을 부분적으로 채워줌으로써 미세기공을 형성하여 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브를 형성하게 된다. 여기서 말하는 고온열처리 조건은 600 °C 에서 1시간 동안 이루어졌다.

도 13(a)와 도 13(b)는 비교예 2를 통하여 제작된 원 내지 타원 형태의 기공을 포함하는 순수한 주석산화물 나노튜브 구조의 주사전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 제작된 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브는 50 nm-5 μ m의 직경을 가지고 있으며 나노튜브의 내벽과 외벽 사이에 두께는 10-50 nm 범위 값을 가지는 것을 확인하였다. 여기서, 미세기공의 크기는 0.1-50 nm 사이의 값을 가지며, 거대기공은 50-300 nm 의 크기를 갖는다. 아포페리틴이라는 단백질 템플릿의 주석산화물 입자성장 방해 역할이 없으므로 실시예 2와 다르게 상대적으로 큰

기공의 크기를 가짐을 확인할 수 있다.

실험예 1. Pt 나노입자 촉매가 튜브 내벽과 외벽에 균일하게 결합되고 원 및 타원 형태의 기공을 다수 포함하고 있는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브, 기공을 가지고 있는 주석산화물 1차원 다공성 나노튜브 그리고 순수한 주석산화물 나노튜브를 이용한 가스 센서 제조 및 특성 평가

상기의 실시예 1, 2 와 비교예 1, 2 로 제작된 가스센서용 감지소재를 날숨센서로 제조하기 위하여, Pt 나노입자 촉매들을 포함하며 미세기공 및 거대기공을 다수 포함하는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브, 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 및 주석산화물 나노튜브를 각각 6 mg을 에탄올 100 μ l에 분산시킨 뒤, 1시간동안 초음파 세척을 통하여 분쇄 과정을 거친다. 분쇄 과정에서 상기에 합성된 다공성 나노튜브 구조가 길이 방향으로 더욱 짧아진 다공성 나노튜브 구조를 나타내기도 한다.

Pt 나노입자 촉매가 결합되어있고 원 내지 타원 형태의 기공을 다수 포함하고 있는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브, 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 그리고 주석산화물 나노튜브를 150 μ m의 간격으로 떨어져 있는 두 평행한 금(Au) 전극이 형성된 3 mm $\times$ 3 mm 크기의 알루미나 기판 상부에 드랍 코팅(drop coating) 방법을 이용하여 코팅하였다. 코팅과정은 마이크로 피펫을 이용하여 에탄올에 분산되어 있는 3 μ l 의 Pt 나노입자 촉매가 결합된 1차원 다공성 나노튜브, 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 그리고 주석산화물 나노튜브 혼합용액을 센서전극이 있는 알루미나 기판위에 도포한 후, 60 $^{\circ}$ C 핫플레이트

상에서 건조시키는 과정을 거쳤으며, 이러한 과정을 4-6회 반복하여 알루미늄 센서기판 상부에 충분한 양의 감지물질이 도포되도록 하였다.

또한, 나뉜 센서로서의 시뮬레이션 특성평가를 위하여 제작된 가스센서 측정은 사람의 호기에서 나오는 기체의 습도와 유사한 RH 85-95%의 상대 습도에서 각각 당뇨 진단, 구취 진단 및 폐암 진단을 위한 지표가스인 아세톤(CH_3COCH_3), 황화수소(H_2S), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 가스의 농도를 5, 4, 3, 2, 1, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 ppm으로 변화시킴과 동시에 센서의 구동 온도는 350 °C에서 유지시키며 각 가스에 대한 반응도 특성을 평가하였다. 또한, 본 실험예1에서는 휘발성 유기 화합물 가스의 대표적인 예인 아세톤(CH_3COCH_3), 황화수소(H_2S), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 가스뿐만 아니라 천식, 만성폐쇄성폐질환, 신장병 및 심장질환의 생체지표인 일산화질소(NO), 일산화탄소(CO), 암모니아(NH_3) 및 펜탄(C_5H_{12}) 가스 등에 대해서도 감지특성을 평가하여 선택적 가스감지 특성을 규명하였다.

추가적으로, 실제 나뉜 환자와 당뇨환자를 감지할 수 있는 능력을 평가하기 위해, 10명의 건강인 나뉜과 당뇨병 환자와 비슷한 나뉜을 갖도록 모의 당뇨환자의 나뉜을 제작하였다. 제작한 나뉜을 직접 센서 어레이를 통해 감지하였으며, 측정된 센서결과를 주성분 분석(PCA) 기법을 이용하여 당뇨환자와 건강인의 나뉜을 비교 분석하였다.

도 14(a)는 350 °C 에서 아세톤 가스의 농도가 5, 4, 3, 2, 1, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 ppm으로 감소할 때의 반응정도($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$, 여기서 R_{air} 는 공기가 주입될 때의 금속산화물 소재의 저항값을 뜻하고, R_{gas} 는 아세톤 가스가 주입될 때의 금속산화물

소재의 저항값을 뜻한다)를 시간에 따라 나타낸 것이다. 또한, 도 14(b)는 선형근사식을 이용하여 Pt 나노입자 촉매가 결합된 1차원 다공성 나노튜브의 감지한계를 나타낸 그래프 또한 나타나있다.

도 14에 나타난 바와 같이, 아포페리틴 중공구조 내부에 내장된 Pt 나노입자 촉매가 열처리되면서 결합된 Pt나노입자 촉매가 결합된 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 감지소재는 5 ppm 아세톤 가스에 대하여 촉매를 포함하지 않는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 보다 21.1배 높은 감지특성을 보여주고 있으며, 순수한 주석산화물 나노튜브에 비해서는 38 배 높은 감지특성을 보여주고 있다. 또한, 아세톤 농도 5, 4, 3, 2, 1, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 ppm 에서 측정된 센서 결과를 토대로 선형 근사식을 이용하여 얻어진 Pt 나노입자 촉매가 결합된 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브의 감지한계는 아세톤 농도 10 ppb 일 때 감도(R_{air}/R_{gas})가 2.1을 나타내는 것을 알 수 있다.

도 15는 350 °C에서 아포페리틴 내부에 내장된 백금(Pt) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Pt 나노입자 촉매를 포함하고 다수의 원형 및 타원형의 기공을 다수 포함하는 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 센서를 이용하여 당뇨병과 체지방분해의 생체지표 가스로 알려진 아세톤 가스 대비 다른 질병의 생체지표 가스인 황화수소, 톨루엔, 일산화질소, 일산화탄소, 암모니아, 펜탄 가스에 대하여 농도 1 ppm에서 반응도 값을 나타낸 것이다.

도 15에 나타난 바와 같이, 이중기공 분포를 갖고 Pt 나노입자 촉매가 결합된 1차원 다공성 주석산화물 나노튜브 감지소재로 제작된 센서는 다른 질병의

생체지표 가스인 황화수소, 톨루엔, 펜탄, 일산화탄소, 암모니아, 일산화질소 가스에 비하여 특징적으로 당뇨병과 체지방 분해의 생체지표 가스인 아세톤에 대해 우수한 선택적 감지특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도 16은 10명의 건강인의 날숨을 테들러백(Tedler bag)에 포집하고, 농축된 아세톤 가스를 정량적으로 주입하여, 사람의 날숨 속에 아세톤 농도가 약 2 ppm 존재하도록 10명의 모의 당뇨병환자의 날숨을 제작하는 과정을 보여주고 있다. 도 16에서와 같이 정량적으로 기체를 흡입하고 배출하는 펌프(diaphragm pump)를 이용하여, 날숨 속에 아세톤의 농도가 약 2 ppm 존재하도록 제작할 수 있었다.

도 17은 실제로 포집된 10명의 건강한 사람 날숨과 모의 당뇨병환자의 날숨을 백금 나노입자 촉매가 결합된 미세기공 및 거대기공이 분포하는 다공성 주석산화물 나노튜브, 백금 나노입자가 결합된 주석산화물 나노튜브 및 미세기공 및 거대기공이 분포하는 주석산화물 나노튜브 감지소재로 이루어진 센서 어레이에 주입하고, 얻은 센싱 결과 값을 주성분분석(PCA)법을 통해서 분석한 결과이다. 도 17에서와 같이 10명의 건강인 날숨과 모의 당뇨병환자의 가스의 구역이 서로 확연하게 구분되는 것을 알수 있으며, 이를 통해 본 발명에서 개발한 소재를 이용하여, 날숨을 통한 당뇨병환자 진단의 가능성을 확인하였다.

상기 실험예에서는 생체지표 가스를 예시로 하여 가스센서 감지소재의 센서 특성을 보여주었다. 하지만, 유해환경 가스들인 H₂, NO_x, SO_x, HCHO, CO₂ 등에 대해서도 우수한 센서 감지특성을 기대할 수 있으며, 아포페리틴 내부에 내장된 Pt 나노입자 촉매 이외에도 촉매물질로 널리 쓰이는 Au, Pd, Rh, Cr, Co, Ni 등 다양한

형태의 촉매입자를 합성하여 촉매의 종류를 다르게 함에 따라, 아세톤 이외에도 다른 유해기체에 대해서도 탁월한 선택성을 갖는 가스센서를 제조할 수 있을 것이라고 기대한다. 또한, 감지소재 매트릭스 역할을 하는 금속산화물의 종류를 다양하게 하여 다종 촉매 입자들이 원형 내지 타원형태의 기공을 다수 포함하는, 이중 기공분포를 가지는 1차원 다공성 다종 금속산화물 나노튜브를 이용하여, 초고감도와 고선택성을 갖는 나노센서 어레이를 제조할 수 있다. 상기 아포페리틴 템플릿으로부터 얻어진 나노입자 촉매가 결합된 이중 기공 분포를 가지는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 감지소재는 탁월한 유해환경 가스 센서 및 날숨 속 휘발성 유기화합물 가스 분석 및 진단을 위한 헬스케어용 가스 센서에 사용될 수 있다.

이하에서는, 아포페리틴을 이용해 합성한 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 반도체 나노튜브 구조를 이용한 가스센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조 방법에 대해서 첨부된 도면을 참조하여 자세히 설명한다.

본 발명은 아포페리틴으로 합성한 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 열처리 과정에서 승온속도를 조절함으로써 나노튜브 껍질의 표면과 내부에 균일하게 나노입자 촉매들이 분포된 나노튜브 구조를 합성하는 것을 특징으로 한다. 기존에 금속산화물을 이용한 가스센서의 감지특성을 향상시키기 위해서 비표면적을 넓히고 기공도를 향상시켜 더 많은 양의 가스가 반응하여 감지특성을 향상시키는 연구들이 진행되었으며, 이와 더불어 금속 또는 금속 산화물 촉매를 감지물질에 결합시켜 촉매반응을 활성화 하는 연구들이

진행되어 왔다. 하지만 이러한 연구들은 기공을 형성하거나 비표적을 넓히기 위한 공정과 촉매를 나노섬유에 결합시키는 공정이 별도로 필요하다는 단점을 가지고 있다. 특히 금속 또는 금속산화물 나노입자 촉매를 합성하여 나노섬유에 균일하게 결합시키는 공정과 수 nm 크기의 나노입자 촉매들을 합성하는 공정은 상당히 복잡하다는 단점이 있으며, 비표면적을 넓히기 위해 튜브구조를 합성하거나 기공을 형성하는 공정 또한 비교적 복잡하고 시간과 비용이 많이 소모 될 수 있다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 본 발명에서는 아포페리틴을 이용하여 손쉽게 0.1 nm 내지 8 nm의 사이즈의 나노입자 촉매를 합성하고 이를 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액과 혼합한 후 전기방사를 수행하여, 나노입자 촉매가 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유 표면 및 내부에 균일하게 결합되게 하였다. 그리고 승온속도를 조절하여 고온 열처리 과정을 통해 나노입자 촉매를 감싸는 단백질 템플레이트를 제거함과 동시에 고분자 또한 제거시키면서 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 현상을 통한 나노입자 촉매를 포함한 금속산화물 나노튜브 구조를 형성함으로써 단일 공정으로, 손쉽게 비표면적이 넓은 나노튜브 구조에 나노입자 촉매들이 균일하게 응집 없이 결합된 감지소재를 대량으로 합성할 수 있는 특징을 가진다. 여기서 나노입자 촉매들이 나노튜브 내부와 외부에 균일하게 분포된 금속산화물 반도체 나노튜브는 촉매가 균일하게 분포함으로써 가스들이 감지소재와 반응할 때 나타나는 촉매의 효과를 극대화할 수 있으며, 더불어 열처리 승온속도 조절을 통해 형성된 나노튜브 구조는 가스들의 튜브 내부 침투가 용이할 뿐 아니라, 향상된 비표면적에 의하여 가스의 효과적인

표면반응을 유도하여 고감도 가스센서 감지소재를 제작할 수 있는 것을 특징으로 한다. 특히, 아포페리틴 단백질 내부에 다양한 금속 또는 금속산화물 나노입자들을 합성할 수 있어 특정 가스에 선택성을 가지는 가스센서를 제작할 수 있다는 특징이 있다. 상기와 같은 특징을 갖는 가스센서용 부재를 제작하기 위하여 효율적이고 손쉬운 공정으로 가스 센서용 부재, 가스 센서 및 그 제조 방법을 구현하는 것을 특징으로 한다.

도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자 촉매(1821)를 포함하는 금속산화물 반도체 나노튜브 구조(1810)를 이용한 가스센서용 부재(1800)의 모식도를 도시하고 있다. 나노입자 촉매가 중공 구조의 내부에 형성된 아포페리틴 단백질을 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액과 함께 전기방사하여 제작된 복합 나노섬유를 승온 속도를 빠르게 하여 고온 열처리 과정을 거치면, 주석산화물 입자들이 표면으로 모여들게 되고 속이 빈 구조의 나노튜브(1810)를 형성시키며, 튜브구조 내부와 외부에 균일하게 나노입자 촉매(1821)들이 결합되어 있는 구조를 형성시킬 수 있는 것을 특징으로 한다.

여기서 아포페리틴의 중공 구조 내부에 합성될 수 있는 금속들은 이온형태로 존재하는 형태이면 특별한 제약을 두지 않는다. 구체적으로, Copper(II) nitrate, Copper(II) chloride, Cobalt(II) nitrate, Cobalt(II) acetate, Lanthanum(III) nitrate, Lanthanum(III) acetate, platinum(IV) chloride, platinum(II) acetate, gold(I, III) chloride, gold(III) acetate, silver chloride, silver acetate, Iron(III) chloride, Iron(III) acetate, Nickel(II) chloride, Nickel(II) acetate, Ruthenium(III) chloride,

Ruthenium Acetate, Iridium(III) chloride, iridium acetate, Tantalum(V) chloride, Palladium(II) chloride 등이 있으며 이러한 전구체를 이용하여 Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cr, Ir, Au, Ag, Zn, W, Sn, Sr, In, Pb, Fe, Cu, V, Ta, Sb, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge 등의 나노입자 촉매를 합성할 수 있다. 이렇게 아포페리틴을 템플릿으로 이용하여 0.1 nm 내지 8 nm의 크기 범위에서 전구체의 양을 조절하여 나노입자 촉매의 크기를 조절할 수 있으며, 나노입자 촉매들이 중공 구조를 갖는 아포페리틴 단백질 껍질들로 둘러 쌓여 있기 때문에 전기방사 용액 속에서도 뭉치지 않고 잘 분산된다는 매우 큰 장점을 가지고 있다. 가스센서 감지소재 내에서 작용하는 나노입자 촉매들의 역할을 자세히 살펴보면, 금속산화물의 표면과 공기층 사이에서 산소분자의 분해반응을 촉진함으로써 표면 반응에 참여하는 흡착산소이온의 농도를 증가시키는 화학적 증감효과 역할을 하는 백금(Pt), 금(Au) 같은 귀금속 종류의 나노입자 촉매가 있을 수 있고, 감지특성 향상에 영향을 주는 PdO, Co₃O₄, NiO, Cr₂O₃, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, ZnO, SnO₂, V₂O₅, V₂O₃ 등과 같은 산화과정을 통해 촉매반응을 일으키는 전자적 증감 효과를 나타내는 나노입자 촉매가 있을 수 있다.

상기에서 설명한 아포페리틴을 이용하여 합성한 나노입자 촉매(1821)를 나노튜브 구조의 내부와 외부에 결합시키면 단백질 껍질로 둘러싸인 나노입자 촉매를 이용하기 때문에 일반적으로 폴리올 공정 방법으로 합성된 나노입자 촉매들과 비교하여 응집 현상이 없고 분산을 잘 시킬 수 있게 된다. 이런 특징으로 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액을 제조할 시 상기 나노 촉매입자를

첨가하여 함께 방사하게 되면 나노입자 촉매들은 금속산화물 전구체/고분자 나노섬유의 외부와 내부에 고르게 결착 시킬 수 있다. 여기서 10 °C/min 승온 속도를 가지는 고온 열처리를 통하여 핵생성과 입자성장 및 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 과정을 통해 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브 구조를 형성할 수 있다. 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브 구조의 직경은 50 nm 에서 5 μ m 의 직경범위를 가지고, 내벽과 외벽 사이의 두께는 10 nm 내지 50 nm 의 범위를 가지고, 길이는 1 μ m 에서 100 μ m 의 범위를 가지는 것을 특징으로 한다.

상기 나노 구조체를 구성하는 금속산화물 반도체 나노튜브는 가스의 흡착 및 탈착에 의하여 전기저항 및 전기전도도의 값이 변화할 수 있다면 특별한 물질에 제약을 두지 않는다. 구체적으로는 ZnO, SnO₂, WO₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO, TiO₂, CuO, In₂O₃, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, PdO, LaCoO₃, NiCo₂O₄, Ca₂Mn₃O₈, V₂O₅, Cr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃, Ag₂V₄O₁₁, Ag₂O, Li_{0.3}La_{0.57}TiO₃, LiV₃O₈, InTaO₄, CaCu₃Ti₄O₁₂, Ag₃PO₄, BaTiO₃, NiTiO₃, SrTiO₃, Sr₂Nb₂O₇, Sr₂Ta₂O₇, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₇ 등에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 복합 소재로 구성된 나노튜브 일 수 있다.

상기의 나노입자 촉매(1821)를 포함하는 금속산화물 반도체 나노튜브(1810)를 이용한 가스센서용 부재(1800)를 이용하여 인체의 날숨 속에 생체지표로 작용하는 특정가스를 감지함으로써 인체의 질병을 조기에 진단할 수

있으며, 유해 환경 가스들을 모니터링할 수 있는 환경센서로도 응용이 가능한 초고감도 센서를 구성할 수 있다. 또한, 나노입자 촉매의 양을 정량적으로 조절하면서 나노튜브에 결합되는 나노입자 촉매의 결합량을 정량적으로 조절할 수 있어, 효과적으로 촉매특성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 열처리 과정 중에서 승온속도를 조절함으로써 나노섬유 안이 모두 차 있는 구조부터 나노튜브 구조까지 효과적으로 섬유의 표면적을 조절할 수 있어, 다종의 가스 센서용 부재를 쉽고 빠르게 제작할 수 있다는 장점도 가질 수 있다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사법을 통한 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 반도체 나노튜브를 이용한 가스센서용 부재의 제조 방법의 순서도를 보여주고 있다. 도 19의 순서도에서 보여지다시피, 가스센서용 부재의 제조 방법은, 아포페리틴을 이용하여 나노입자 촉매를 합성하는 단계(S1910), 상기 합성된 나노입자 촉매를 금속산화물 전구체/고분자 전기방사 용액에 첨가하여 복합 전기방사용액을 제작하는 단계(S1920), 상기 복합 전기방사용액을 전기방사 장비를 이용하여 아포페리틴을 이용해 만들어진 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 제작하는 단계(S1930) 그리고 승온속도를 10 °C/min으로 비교적 빠르게 하여 고온 열처리를 통해 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 금속산화물 나노튜브를 제작하는 단계(S1940)를 포함하여 구성될 수 있다. 하기에서는 상기의 각 단계에 대한 보다 상세히 설명한다.

우선적으로, 아포페리틴을 이용하여 나노입자 촉매를 합성하는 단계(S1910)를 살펴본다.

본 단계(S1910)에서 사용되는 아포페리틴은 말 비장(equine spleen)에서 추출된 페리틴을 포함하며, 사람의 간이나 비장 등 추출 부위와 상관 없이 얻어진 페리틴을 이용해 내부 공간에 철 이온을 제거한 아포페리틴이 사용될 수 있다. 단백질로 둘러싸인 구조를 가지는 페리틴 안에서 철이온을 제거하는 방법으로는 화학적 방법 또는 전기적 방법 모두 가능하다. 내부에 빈공간을 가지고 있는 중공구조 형태의 아포페리틴을 유지하기 위한 용액은 염분(saline) 용액을 포함, 여러 농도의 염화나트륨(NaCl) 용액이 사용될 수 있으며, 4 °C이하의 냉장보관을 필요로 한다. 또한, 아포페리틴 내부에 금속염을 내장시키기 위해서는 pH 범위가 8.0-9.5 범위의 염기성 용액상태가 바람직하며 금속염이 아포페리틴 내부로 충분히 확산할 수 있도록 1시간에서 24시간 정도 금속염이 녹아있는 용액속에 아포페리틴을 담가둔다. 아포페리틴이 함유된 염분 용액 등 보관 용액의 농도는 0.1 - 200 mg/ml의 범위를 갖도록 한다. 금속 염 용액을 제조시, 사용되는 용매는 에탄올(ethanol), 물(water), 클로로포름(chloroform), N,N'-디메틸포름아미드(N,N'-dimethylformamide), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), N,N'-디메틸아세트아미드(N,N'-dimethylacetamide), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone)과 같은 상용성 용매를 사용할 수 있으며, 금속염이 용해가 가능한 용매이면 특정 용매에 제한을 두지 않는다. 상기에서와 설명한 바와 같이 아포페리틴 속 내부에 생성되는 금속염의 종류와 형태는 이온상태의 전구체 형태이면 특별한 제한을 두지는 않는다. 금속염은 Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cr, Ir, Au, Ag, Zn, W, Sn, Sr, In, Pb, Fe, Cu, V, Ta, Sb, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge 등을 아포페리틴

내부에 포함시킬 수 있는 염형태의 전구체가 바람직하며 고온 열처리 이후에는 단백질을 제거되며 나노입자 촉매들은 금속 또는 금속산화물 촉매 입자로 바뀌는 특성을 가진다. 이때 산화가 잘 이루어지는 금속 입자의 경우 쉽게 금속산화물 입자로 바뀌게 된다. 이러한 금속산화물 입자는 n-type 또는 p-type의 반도체 특성을 지닐 수도 있다. 아포페리틴의 중공 구조 내부에 포함된 금속 염을 환원시켜주는 역할을 하는 환원제로는 소듐 보로하이드라이드(Sodium borohydride, NaBH_4)를 포함하여 포름산(formic acid, HCOOH), 옥살산(oxalic acid, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), 리튬 알루미늄 하이드라이드(lithium aluminum hydride, LiAlH_4) 등의 일반적으로 사용하는 환원제가 사용될 수 있으며, 금속염을 환원시켜 금속 나노입자 촉매를 형성할 수 있는 환원제라면 특별한 제약 없이 사용될 수 있다. 환원제를 이용하여 아포페리틴속 금속염을 환원시킨 용액은 원심분리를 통하여 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 단백질을 걸러내게 되며 이때 사용되는 원심분리기의 회전속도는 10,000 rpm - 13,000 rpm 정도가 바람직하다.

이어서, 상기 합성된 아포페리틴을 이용하여 합성된 금속 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액을 제작하는 단계(S1920)에 대하여 설명한다.

본 단계(S1920)에서는 상기에서 제작된 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 단백질을 금속산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액에 첨가하여 나노입자 촉매 입자들이 균일하게 방사용액 속에 분산되어 있는 형태의 혼합 방사용액을 제조한다. 여기서, 용매는 N,N'-디메틸포름아미드(N,N'-dimethylformamide),

디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide), N,N'-디메틸아세트아미드(N,N'-dimethylacetamide), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone), 순수(DI water), 에탄올(Ethanol) 등과 같은 상용성 용매를 사용할 수 있지만 금속산화물 전구체와 고분자를 동시에 용해시킬 수 있는 용매를 선택하여야 한다. 또한, 여기서 사용될 수 있는 고분자는 용매와 같이 녹을 수 있으며 고온 열처리를 통해 제거 될 수 있는 고분자라면 특정 고분자에 제한을 두지 않는다. 구체적으로, 본 단계(S1920)에서 사용될 수 있는 고분자로는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌 옥사이드(polypropylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리염화비닐(polyvinylchloride, PVC), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리비닐플루오라이드(polyvinylidene fluoride) 등과 같은 고분자들이 있다.

본 단계에서 사용되는 금속산화물 전구체는 용매에 녹고 고온 열처리를 통하여 SnO₂, WO₃, CuO, NiO, ZnO, Zn₂SnO₄, Co₃O₄, Cr₂O₃, LaCoO₃, V₂O₅, IrO₂, TiO₂, Er₂O₃, Tb₂O₃, Lu₂O₃, Ag₂O, SrTiO₃, Sr₂Ta₂O₇, BaTiO₃, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₇ 등과 같은 가스센서 특성이 있는 반도체 금속산화물 나노섬유 내지는 나노튜브를 형성할 수 있는 금속염을 포함하는 전구체라면 특정한 금속염에 제약을 두지 않는다.

방사용액을 형성하기 위한 고분자와 금속산화물 전구체의 비율은 1:0.5~2

정도를 갖는 것이 바람직하며 고분자와 아포페리틴을 이용해 합성된 나노입자 촉매와의 비율은 1:0.00001 내지 1:0.1의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 아포페리틴 속에 들어가는 금속 염의 종류는 감지하고자 하는 가스의 감지특성 및 선택성을 고려하여 선택되어야 바람직하며, 금속 염을 바꾸어 가면서 다양한 특성을 가지는 가스센서용 부재를 제조할 수 있다.

단계(S1920)에서 전기방사 용액을 제조하는 과정은 먼저 금속산화물 전구체를 용매에 용해시켜주고 미리 만들어진 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 용액을 첨가하여 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴이 균일하게 잘 분산하도록 용액을 혼합하여준다. 충분히 혼합시켜 준 뒤에 고분자를 알맞은 비율로 첨가하여 고분자가 용액에 모두 용해될 때까지 교반시켜 준다. 교반 조건은 상온에서 50 °C 이하에서 교반시켜 주는 것이 바람직하고, 5시간에서 48 시간 내외로 하여 충분히 교반시켜 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴과 금속산화물 전구체 및 고분자가 용액 속에 균일하게 혼합되도록 한다. 상기 합성된 전기방사용액을 전기방사하며, 전기방사를 통해 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 단백질이 포함된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 제작하는 단계(S1930)를 수행한다.

단계(S1930)를 수행하기 위하여 전기방사 기법을 실시함에 있어, 상기에 준비된 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 단백질이 포함된 금속산화물 전구체/고분자를 포함하는 방사용액을 채울 수 있는 시린지(syringe)에 채운 후, 시린지 펌프를 이용하여 일정한 속도로 시린지를 밀어줌으로써 일정한 양의

방사용액이 토출되도록 한다. 전기방사 시스템은 고전압기, 접지된 전도성 기판, 시린지, 시린지 노즐을 포함하여 구성될 수 있으며, 시린지에 채워진 용액과 전도성 기판 사이에 5 kV 내지는 30 kV 내외로 고전압을 걸어주어 전기장이 형성되게 하며, 형성된 전기장으로 인해 시린지 노즐을 통해 토출되는 방사용액이 나노섬유 형태로 길게 뽑아져 나오도록 전기방사를 실행하여 준다. 길게 뽑아져 나오는 형태의 방사용액은 방사용액 속에 포함되어 있는 용매가 증발 및 휘발되면서 고체 형태의 고분자 섬유가 얻어짐과 동시에 그 안쪽에 금속산화물 전구체 및 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 단백질이 함유된 복합 섬유가 제작되게 된다. 토출되는 속도는 0.01 ml/분 내지는 0.5 ml/분 내외로 조절 될 수 있으며 전압과 토출량의 조절을 통해서 원하는 직경을 갖는 금속산화물 전구체/고분자/나노입자 촉매 복합 나노섬유를 제작할 수 있다.

마지막으로 상기 제작된 복합 나노섬유의 고온 열처리를 통하여 나노입자 촉매들이 균일하게 응집 없이 포함된 금속산화물 나노튜브 구조를 제작하는 단계(S1940)에서는 열처리 과정 중에 승온속도를 조절해 줌으로써 금속산화물 나노튜브 구조를 형성할 수 있다. 400-800 °C의 온도 범위에서의 열처리를 통하여 고분자와 나노입자 촉매를 둘러싸고 있는 단백질은 모두 분해되어 제거되며, 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 과정을 통해 나노섬유 내부에 있던 금속산화물 전구체와 나노입자 촉매들이 나노섬유 표면 쪽으로 확산하여 최종적인 열처리 후에 금속산화물 나노튜브 구조를 이룰 수 있다. 이 과정 중에서 승온속도를 10 °C/분 정도로 상대적으로 빠르게 함으로써 나노입자 촉매들이

금속산화물 나노튜브의 껍질 구조 부분에 집중적으로 분산된 금속산화물 나노튜브 구조(1810)를 제작할 수 있다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기방사법을 이용한 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 반도체 나노튜브를 이용한 가스센서용 부재의 제조방법에 따른 제조 공정 순서를 개략적으로 도시하고 있다.

제 1 과정인 단계(S2010)는 금속산화물 전구체(주석 전구체)/고분자, 그리고 아포페리틴의 내부에 내장된 나노입자 촉매를 포함하는 복합방사용액(2010)을 전기방사기법을 이용하여 나노섬유를 제작하는 예를 나타내고 있다. 상기과 같은 과정을 통해 제작된 도 20에 나타난 나노섬유(2030)는 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴(2020)이 고르게 분산되어 있는 모습이 나타나 있다.

제 2 과정인 단계(S2020)는 단계(S2010)에서 합성된 복합 나노섬유를 고온 열처리하는 과정을 나타내고 있다. 열처리를 하는 과정에서 승온속도는 10 °C/min으로 비교적 빠른 속도로 600 °C까지 열처리하여 고분자와 나노입자 촉매를 둘러싸고 있는 단백질을 모두 제거하고 금속산화물과 나노입자 촉매들이 나노섬유 겉으로 모두 확산이 되어 금속나노입자 촉매를 균일하게 포함하고 있는 금속산화물 반도체 나노튜브(2040)가 합성되게 된다.

이러한 도 20의 실시예에서는 주석 산화물 전구체를 이용하여 주석 산화물 나노튜브 구조를 제조하는 예를 설명하였으나, 금속산화물 전구체 같은 경우에는 상기에 설명한 바와 같이 금속염 중 하나를 포함하는 형태이면 큰 제약을 두지 않는다.

상기와 같이, 본 발명의 실시예들에 따른 전기방사기법과 열처리 승온속도 조절을 이용한 나노입자 촉매(1821)를 포함하는 금속산화물 반도체 나노튜브(1810)를 이용한 가스센서 부재(1800)의 제작방법은 가스와의 반응 표면적이 넓은 1차원 나노튜브 구조를 형성함과 동시에 기존의 촉매와는 달리 단백질의 특성을 이용하여 균일하게 분산된 화학적/전자적 증감 효과를 가지는 촉매를 결합시킴으로써 가스센서의 반응속도 특성, 감도특성, 그리고 선택성을 크게 개선할 수 있다.

하기에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 실시예 및 비교예는 단지 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명이 하기 예에 제한되어있는 것은 아니다.

실시예 3: 아포페리틴을 템플레이트로 이용한 Pt 및 Au나노입자 촉매 제조

중공구조를 가지고 있는 아포페리틴 내부에 백금(Pt), 금(Au) 나노입자 촉매를 합성하기 위하여 하기와 같은 합성 과정을 거친다.

35 mg/ml의 농도로 0.15M NaCl 수용액에 분산되어 있는 1 ml의 아포페리틴 용액에(Sigma Aldrich) NaOH를 이용하여 pH를 8.6으로 맞추어 아포페리틴 내부에 금속염이 확산되어 들어갈 수 있도록 조건을 만들어준다. 여기서 pH를 조절하기 위하여 사용되는 물질은 염기성을 띄는 용액이라면 큰 제한을 두지 않는다. 다음으로, Pt 및 Au나노입자 촉매를 합성하기 위하여 필요한 Pt 전구체로는 $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 를 사용하며 Au 전구체로는 $H_2AuCl_6 \cdot H_2O$ 를 사용하였다. $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ 16 mg과 $H_2AuCl_6 \cdot H_2O$ 16mg을 DI water에 각각 용해시켜 수용액

형태로 제작한다. 상기와 같이 만들어진 두 가지의 금속염 전구체 수용액을 pH가 조절된 아포페리틴 용액 속으로 각각 천천히 떨어뜨려 주면서 교반하여 주면, Pt 및 Au 염들이 각각 아포페리틴의 중공 안쪽으로 확산되어 내장된다. 여기서 말하는 교반조건은 100 rpm 회전수로 약 한 시간, 상온에서 진행하는 것을 뜻한다. 충분히 금속염이 아포페리틴 내부로 내장된 후에는 NaBH_4 환원제를 이용하면 아포페리틴 중공 내부에 있던 금속이온들이($\text{Pt}^{4+}/\text{Au}^{4+}$) 금속으로(Pt/Au) 환원되어 나노입자 촉매를 형성하게 된다. 이때 사용되는 환원제 NaBH_4 는 40 mM 농도로 수용액 형태로 만든 뒤 0.5 ml를 첨가하여 준다.

상기와 같은 방법으로 아포페리틴을 이용하여 합성된 Pt 나노입자 촉매와 Au 나노입자 촉매가 분산된 두 개의 수용액은 환원제 및 금속염에 함께 있는 리간드들이 많이 함유되어 있기 때문에, 원심분리기를 이용하여 합성된 금속 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴만 추출해주게 된다. 원심분리기의 조건은 10,000 rpm에서 12,000 rpm 정도가 바람직하며 10분 이상 원심분리를 해주는 것이 바람직하다. 원심분리기를 통해서 추출된 Pt 및 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴은 다시 물에 분산시켜 주면, 최종적으로 아포페리틴 내부에 Pt 및 Au 나노입자 촉매가 분산된 형태로 있는 수용액을 제조할 수 있다.

도 24는 상기의 과정으로 제조된 Pt 나노입자 촉매와 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴의 투과전자현미경 사진을 나타낸다. 합성된 Pt 및 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴은 2-5 nm 정도의 직경을 가지고 있으며 구형의 모양을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

실시예 4: Pt 및 Au나노입자 촉매를 포함하는 주석 산화물(SnO₂)

나노튜브(2040) 구조 제작

먼저 주석산화물 전구체인 틴 클로라이드 다이하이드레이트(tin chloride dihydrate) 0.25 g을 DMF 1.35 g, 에탄올 1.35 g을 포함하는 혼합 용매에 첨가하여 상온에서 녹여준다. 다음으로 실시예 3에서 제조된 Pt 나노입자 촉매와 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴(2020) 수용액 200 mg 을 두 개의 주석산화물 전구체/혼합용매 전기방사 용액에 각각 첨가하여 혼합하여 준다. Pt 나노입자 촉매 및 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 입자와 주석 전구체가 균일하게 혼합된 용액들의 점도를 높여주기 위하여 분자량 1,300,000 g/mol을 가지는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 고분자를 0.35 g을 각각 첨가하여 상온에서 24시간 동안 500 rpm의 회전수로 교반하여 방사용액을 제조한다. 이렇게 제조된 전기방사 용액을 시린지(Henke-Sass Wolf, 10 mL NORM-JECT®)에 담아주고 시린지 펌프 에 연결하여, 0.1 ml/분의 토출속도로 전기방사 용액을 밀어내고, 방사할 때 사용되는 노즐(needle, 27 gauge)과 나노섬유가 모이는 집전체 사이의 전압을 14 kV로 하여 전기방사를 진행한다. 나노섬유의 집전판으로는 스테인레스 스틸판을 사용하였고, 노즐과 집전체 사이의 거리는 15 cm로 설정하였다.

도 21은 전기방사 후 얻어진 Pt나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈 복합 나노섬유 및 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 전구체/폴리비닐피롤리돈 복합 나노섬유 주사전자현미경 사진이다.

1차원의 나노섬유가 합성된 것을 확인할 수 있고, 직경은 200 nm - 300 nm 사이의 값을 가지고 있다.

상기와 같은 방법으로 제조된 Pt 나노입자 촉매가 결합된 금속산화물 전구체/고분자 복합섬유 및 Au 나노입자 촉매가 결합된 금속산화물 전구체/고분자 복합섬유를 각각 승온속도를 10 °C/min으로 하여 600 °C에서 한 시간 동안 유지를 시켜주었고, 이어서 40 °C/min의 하강 속도로 상온까지 냉각시켰다. 열처리는 Ney사의 Vulcan 3 - 550 소형 전기로를 이용하여 공기 분위기에서 열처리를 진행하였다. 고온 열처리 과정을 통하여 나노입자 촉매를 둘러싸고 있던 아포페리틴 단백질과 고분자는 모두 분해 되어 제거된다. 또한 공기분위기에서 열처리를 하였기 때문에 나노섬유의 표면에서 우선적으로 주석염 전구체가 주석산화물 입자로 핵생성과 입자성장 과정을 거치면서 산화되고 오스트왈드 라이프닝 현상을 통해 나노섬유 내부에 있던 주석염 전구체들도 산화가 되면서 나노섬유 표면으로 확산을 해나가게 되어 주석산화물 나노튜브를 형성하게 되며, 나노섬유에 포함되어 있던 Pt 나노입자 촉매와 Au 나노입자 촉매들 또한 함께 나노튜브 표면으로 확산을 하게 되어 Pt 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 주석산화물 나노튜브 및 Au 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 주석산화물 나노튜브 구조를 형성하게 된다.

도 25는 실시예 4에서 제조된 열처리 후에 얻어진 Pt 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브 및 Au 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 형성된 나노튜브 구조의 외경은 50 nm - 2 μ m 정도의 크기를 가지며 내경은 40 nm - 1.9 μ m 정도의 크기를 가진다. 튜브의

두께는 10 - 100 nm 정도의 두께를 가지고 있다.

도 26은 실시예 4에서 제조된 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브의 투과전자 현미경 사진을 보여주고 있다. 투과전자 현미경 격자분석은 Pt 나노입자 촉매들이 주석산화물 나노튜브 내에 존재함을 보여주고 있으며, SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 통해 Pt나노입자 촉매들이 주석산화물 나노튜브 내에서 결정화를 이루고 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 TEM 분석을 통한 성분분석(EDS) 사진을 통해 형성된 주석산화물 나노튜브 구조 안에 Pt 나노입자 촉매들이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

도 27은 실시예 4에서 합성된 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브의 투과전자 현미경 사진을 보여주고 있다. 투과전자 현미경 격자분석을 통해 Au 나노입자 촉매들이 주석산화물 나노튜브 내에 존재함을 보여주고 있으며, SAED(Selected Area Electron Diffraction) 패턴을 통해 Au나노입자 촉매들이 주석산화물 나노튜브 내에서 결정화를 이루고 있다는 것을 보여주고 있다. 또한 TEM 분석을 통한 성분분석(EDS) 사진을 통해 형성된 주석산화물 나노튜브 구조 안에 Au 나노입자 촉매들이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

비교예 3. 나노입자 촉매를 포함하지 않은 순수한 주석산화물 나노섬유 제작

상기 실시예2와 비교되는 비교예로는 아포페리틴 내부에 내장되어 있는 나노입자 촉매를 첨가하지 않은 순수한 주석산화물 나노섬유를 형성한 것이다. 구체적으로, 중량 평균 분자량 1,300,000 g/mol을 가지는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.35 g과 주석산화물 전구체인 틴

클로라이드 디하이드레이트(tin chloride dihydrate) 0.25 g을 DMF 1.35 g, 에탄올 1.35 g 의 혼합 용매에 상온조건에서 24시간 정도 500 rpm 조건에서 녹여준다. 모두 교반시킨 후에 상기의 주석산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액을 전기방사용 시린지(Henke-Sass Wolf, 10 mL NORM-JECT®)에 담아주고 시린지 펌프에 연결하여, 0.1 ml/min의 토출속도로 방사용액을 밀어준다. 전기방사 시에 사용되는 노즐(needle)은 27 gauge를 사용하며, 주사바늘과 나노섬유를 수득하는 집전체 사이에 거리는 15 cm 정도이며 14 kV의 전압을 인가하여 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유 웹을 제조한다. 상기 제작된 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 고온열처리 과정을 통해서 고분자는 제거시켜주며, 주석산화물 전구체는 산화과정을 거쳐 주석산화물을 형성한다. 고온 열처리 과정은 600 °C 에서 1시간 동안 이루어졌으며, 승온 속도는 4 °C/min으로 일정하게 유지시켜 주었고 온도의 하강속도는 40 °C /min으로 일정하게 유지시켰다.

도 22는 비교예 3을 통하여 제작된 나노입자 촉매가 첨가되지 않은 순수한 주석산화물 나노섬유의 주사전자 현미경 사진을 나타낸다. 제작된 주석산화물 나노섬유는 50 nm-2 μ m 정도의 직경을 가지고 있으며 원통구조의 나노섬유 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

상기 제작된 순수한 주석산화물 나노섬유는 상기 실시예 4에서 제작된 Pt 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브 및 Au 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브와 함께 다종 가스에 대한 감지특성을 비교하는데 사용하였다.

비교예 4 나노입자 촉매를 포함하지 않은 순수한 주석산화물 나노튜브 제작

상기 실시예 4와 비교되는 비교예 4는 아포페리틴 내부에 내장되어있는 Pt 및 Au나노입자 촉매를 첨가하지 않고 순수한 주석산화물 나노튜브의 합성에 관한 것이다. 구체적으로, 중량 평균 분자량 1,300,000 g/mol을 가지는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.35 g과 주석산화물 전구체인 틴 클로라이드 디하이드레이트(tin chloride dihydrate) 0.25 g을 DMF 1.35g, 에탄올 1.35g 의 혼합 용매에 상온조건에서 24시간 정도 500 rpm 조건에서 녹여준다. 모두 교반시킨 후에는 상기의 주석산화물 전구체/고분자 혼합 방사용액을 전기방사용 시린지(Henke-Sass Wolf, 10 mL NORM-JECT®)에 담아주고 시린지 펌프에 연결하여, 0.1 ml/min의 토출속도로 방사용액을 밀어주며 전기방사 시에 이용되는 니들(needle)은 27 gauge를 사용함과 동시에 노즐과 나노섬유를 수집하는 집전체와의 거리는 15 cm로 유지시키면서 14 kV 정도의 고전압을 걸어주어 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 제작하였다.

상기의 합성된 주석산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유는 고온 열처리를 통하여 고분자를 제거하여 주고 주석산화물 전구체의 산화과정을 통해서 주석산화물을 형성하게 된다. 고온 열처리 조건은 600 °C에서 1시간 동안 이루어졌으며 승온속도는 10 °C/min으로 일정하게 유지시켜 주었고 온도의 하강속도는 40 °C/min으로 일정하게 유지시켰다. 여기서 승온속도를 10 °C/min으로 해준 점은 비교예 3의 승온속도 4 °C/min 보다 빠른 속도로 온도를 높여준 특징이 있으며 나노튜브 구조를 형성하는데 중요한 역할을 한다는 특징이 있다.

도 23은 비교예4를 통하여 제작된 순수한 형태의 주석산화물 나노튜브

구조의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 제작된 순수한 주석산화물 나노튜브는 외경이 50 nm - 2 μ m 정도의 크기를 가지며 내경은 40 nm- 1.9 μ m 정도의 크기를 가진다. 튜브의 두께는 10 - 100 nm 정도의 두께를 가지고 있다.

실험예 2. 백금(Pt) 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, 금(Au) 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, 순수한 주석산화물 나노튜브 그리고 순수한 주석산화물 나노섬유를 이용한 가스 센서 제조 및 특성 평가

상기의 실시예 3, 4와 비교예 3, 4로 제작된 가스센서용 감지소재를 날숨 센서로 제조하기 위하여, 고온열처리를 통해 부분적으로 산화가 이루어진Pt 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, 고온열처리를 통해 부분적으로 산화가 이루어진 Au 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, 순수한 주석산화물 나노튜브 및 순수한 주석산화물 나노섬유를 각각 5 mg을 에탄올 100 μ l에 분산시킨 뒤, 1시간동안 초음파 세척을 통하여 분쇄 과정을 거친다. 분쇄 과정에서 상기에 합성된 나노튜브 구조나 나노섬유 구조가 길이 방향으로 더욱 짧아진 나노튜브 구조나 나노 로드(nano rod) 구조를 나타내기도 한다.

Pt 나노입자 촉매 또는 Au 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브(1810), 순수한 주석산화물 나노섬유 그리고 순수한 주석산화물 나노섬유를 300 μ m의 간격으로 떨어져 있는 두 평행한 금(Au) 전극이 형성된 3 mm $\times$ 3 mm 크기의 알루미나 기판 상부에 드랍 코팅(Drop coating) 방법을 이용하여 코팅하였다. 코팅 과정은 마이크로 피펫을 이용하여 상기에 제작된 에탄올에 분산되어있는 2 μ l의 Pt 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, Au 나노입자 촉매가 결합된

주석산화물 나노튜브, 순수한 주석산화물 나노튜브 및 순수한 주석산화물 나노섬유 혼합용액을 각각 센서전극 부분이 있는 알루미늄 기판 위에 도포한 후, 60 °C 핫플레이트 상에서 건조시키는 과정을 거쳤다. 이러한 과정을 4~6회 반복하여 충분한 양의 Pt 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, Au 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브, 순수한 주석산화물 나노튜브 및 순수한 주석산화물 나노섬유가 알루미늄 센서기판 상부에 코팅되도록 하였다.

또한, 날숨센서의 특성평가를 위해서 제작된 가스센서는 사람의 입에서 나오는 기체의 습도와 유사한 상태인 85~95 RH%의 상대 습도에서 각각 당뇨 진단, 구취 진단 및 폐암 진단을 위한 지표가스인 아세톤(CH_3COCH_3), 황화수소(H_2S), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 가스의 농도를 5, 4, 3, 2, 1 ppm으로 변화시킴과 동시에 센서의 구동 온도는 350 °C에서 유지시키며 각 가스에 대한 반응도 특성을 평가하였다. 또한, 본 실험예2에서는 휘발성 유기 화합물 가스의 대표적인 예인 아세톤(CH_3COCH_3), 황화수소(H_2S), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 가스뿐만 아니라 천식, 만성폐쇄성폐질환, 신장병 및 심장질환의 생체지표인 일산화질소(NO), 일산화탄소(CO), 암모니아(NH_3) 및 펜탄(C_5H_{12}) 가스 등에 대해서도 감지특성을 평가하여 선택적 가스감지 특성을 평가하였다.

도 28은 350 °C에서 아세톤 가스의 농도가 5, 4, 3, 2, 1 ppm으로 감소할 때의 반응정도($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$, 여기서 R_{air} 는 공기가 주입될 때의 금속산화물 소재의 저항값을 뜻하고, R_{gas} 는 아세톤 가스가 주입될 때의 금속산화물 소재의 저항값을 뜻한다)를 시간에 따라 나타낸 것이다.

도 28에 나타난 바와 같이, 아포페리틴 내부에 내장된 백금(Pt) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브(1810) 센서는 아세톤 가스에 대하여 순수한 주석산화물 나노튜브 보다 8.27배 더 높은 반응특성을 나타냄을 알 수 있고, 순수한 주석산화물 나노섬유 보다는 18.95배 더 높은 반응특성을 나타냄을 알 수 있다.

도 29는 350 °C에서 황화수소 가스의 농도가 5, 4, 3, 2, 1 ppm으로 감소할 때의 반응도 값을 시간에 따라 나타낸 센서 테스트 결과이다.

도 29에 나타난 바와 같이, 아포페리틴 내부에 내장된 백금(Pt) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브(1810)로 제작한 센서가 황화수소 가스에 대하여 순수한 주석산화물 나노튜브 보다 4.23배 더 높은 반응특성을 나타냄을 알 수 있고, 순수한 주석산화물 나노섬유 보다는 11.03배 더 높은 반응특성을 나타냄을 알 수 있다.

도 30은 350 °C에서 톨루엔 가스의 농도가 5, 4, 3, 2, 1 ppm으로 감소할 때의 반응도 값을 시간에 따라 나타낸 센서 테스트 결과이다.

도 30에 나타난 바와 같이, 아포페리틴 내부에 내장된 백금(Pt) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브(1810) 센서는 황화수소 가스에 대하여 순수한 주석산화물 나노튜브 보다 1.12배 더 높은 반응특성을 나타냄을 알 수 있고, 순수한 주석산화물 나노섬유 보다는 1.76배 더 높은 반응특성을 나타냄을 알 수 있다.

도 31은 350 °C 에서 아포페리틴 내부에 내장된 백금(Pt) 나노입자 촉매가

열처리 되면서 결합된 Pt 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브 센서를 이용하여 당뇨병과 체지방분해의 생체지표 가스로 알려진 아세톤 가스대비 다른 질병의 생체지표 가스인 황화수소, 톨루엔, 일산화질소, 일산화탄소, 암모니아, 펜탄 가스에 대하여 농도 1 ppm에서 나타나는 반응도 값을 나타낸 것이다.

도 31에 나타난 바와 같이, Pt 나노입자 촉매가 결합된 주석산화물 나노튜브(1810)로 제작된 센서는 다른 질병의 생체지표 가스인 일산화질소, 황화수소, 일산화탄소, 암모니아, 톨루엔, 및 펜탄 가스에 대비하여 특징적으로 당뇨병과 체지방 분해의 생체지표 가스인 아세톤에 대하여 매우 우수한 선택적 감지특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

도 32는 실시예3로부터 얻어진 아포페리틴 내부에 내장된 금(Au) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브 센서의 황화수소 가스 농도변화(1-5 ppm)에 따른 센서 감도 변화를 나타내는 그래프이다.

도 33은 300 °C 에서 아포페리틴 내부에 내장된 금(Au) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브 센서를 이용하여 구취의 생체지표 가스로 알려진 황화수소 가스대비 다른 질병의 생체지표 가스인 톨루엔, 아세톤, 암모니아, 에탄올 가스에 대하여 농도 1 ppm에서 나타나는 반응도 값을 나타낸 것이다.

상기의 실험예에서는 휘발성 유기 화합물 가스를 예시로 하여 가스센서 감지소재의 센서특성을 보여주었다. 또한 유해환경 가스들인 H₂, NO_x, CO, SO_x

등에 대해서도 우수한 센서 감지특성을 기대할 수 있으며, 아포페리틴 내부에 내장된 백금(Pt) 또는 금(Au) 나노입자 촉매가 열처리 되면서 결합된 Pt 나노입자 촉매 내지는 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브를 감지소재로 이용하여 제작한 센서에서 촉매의 종류를 다르게 하여 줌에 따라, 아세톤과 황화수소에 대한 탁월한 선택성을 갖는 가스센서를 제조함을 확인할 수 있었다. 또한 금속산화물 소재의 종류를 달리하여 줌으로써, 추가적인 선택성 변화 특성을 기대할 수 있어, 다종 촉매입자들이 결합된 다종 금속산화물 나노튜브들을 이용하여, 고감도와 고선택성을 갖는 나노센서 에레이를 제조할 수 있다. 상기 아포페리틴 템플레이트로부터 얻어진 나노입자 촉매가 결합된 금속산화물 나노튜브 감지소재는 탁월한 유해환경 가스 센서 및 날숨 속 휘발성 유기화합물 가스 분석 및 진단을 위한 헬스케어용 가스 센서에 사용될 수 있다.

[부호의 설명]

100: 나노입자 촉매를 포함하고 원형 내지 타원 형태의 기공을 다수 포함하는 이중기공 분포를 갖는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 가스센서용 부재

110: 고온 열처리 이후 아포페리틴 껍질이 제거되고 부분적으로 산화된 상태의 나노입자 촉매

121: 고온 열처리 이후, 구 형태의 폴리스티렌 희생층 템플릿이 분해되고, 금속산화물의 결정화 및 확산에 의해 부분적으로 거대기공이 채워지면서 생성된 원형 내지 타원 형태의 메세기공

131: 고온 열처리 이후, 구 형태의 폴리스티렌 희생층 템플릿이 분해되어 생성된 거대기공

1800: 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브 가스센서용 부재

1810: 나노입자 촉매를 포함하는 금속산화물 나노튜브

1821: 고온 열처리 이후 아포페리틴 껍질이 제거되고 부분적으로 산화된 상태의 나노입자 촉매

2010: Pt 나노입자 촉매 또는 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴이 내장된 주석산화물 전구체/고분자 전기방사 용액

2020: 아포페리틴을 이용해 합성된 Pt 나노입자 촉매

2030: Pt 나노입자 촉매 또는 Au 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 입자를 포함하는 주석전구체/고분자 나노섬유

2040: 부분적으로 산화된 Pt 나노입자 촉매 또는 Au 나노입자 촉매를 포함하는 주석산화물 나노튜브

2050: 고온 열처리 이후 아포페리틴 껍질이 제거되고 부분적으로 산화된 Pt 나노입자 촉매 또는 Au 나노입자 촉매

【발명의 실시를 위한 형태】

이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 기재된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이

아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의해서 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

구형 고분자 희생층 템플릿 및 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함되고 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 촉매가 복수 개로 내부와 겉면에 분산된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유의 열처리 과정 중에, 상기 금속 나노입자 촉매가 금속산화물 나노튜브에 균일하게 분포됨과 동시에 거대기공과 미세기공이 금속산화물 나노튜브 표면에 형성되어 이중 평균 표면 기공 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자 촉매가 금속산화물 나노튜브를 구성하는 껍질의 내부 및 안쪽 면과 바깥쪽 면에 균일하게 결합되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 거대기공의 직경은 50 nm 내지 300 nm의 범위에 포함되고,

상기 미세기공의 직경은 0.1 nm 내지 50 nm의 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 거대기공을 형성할 때 사용되는 구형 고분자 희생층 템플릿은 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴 폴루오라이드(PVDF), 폴리아크릴에시드(PAA), 폴리다이아닐다이메틸암모늄 클로라이드(PDADMAC), 폴리스티렌설포네이트(PSS) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 포함되고, 전기방사 용액과 함께 혼합 되었을 때, 분해되지 않고 분산되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 거대기공을 형성할 때 사용되는 구형 고분자 희생층 템플릿은 희생층 콜로이드가 용매에 녹는 고분자라 할 지라도, 콜로이드 표면에 전하를 띄는 이온 혹은 전하를 띄는 이온 계면활성제(anionic or cationic surfactants)를 형성시켜 용매에 녹지 않는 고분자 콜로이드를 포함하며, 고분자 희생층 템플릿의 크기는 50 nm-1 μ m 의 범위에서 선택되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 열처리 과정 중에 상기 구형 고분자 희생층 템플릿의 분해과정과 상기 금속산화물의 결정화 및 확산과정 사이에 시간차이가 존재하여, 상기 구형 고분자

희생층 템플릿의 분해과정에 의해 금속산화물 나노튜브 표면에 생성된 거대기공들이 상기 금속산화물의 결정화 및 확산과정을 통해 부분적으로 채워지는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 구형 고분자 희생층 템플릿과 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함되고 단백질에 의해 둘러 쌓인 상기 금속 나노입자 촉매 사이의 중량비율(wt%)은, 1:0.000001-1 의 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재

【청구항 8】

제1항에 있어서,

다공성 금속산화물 나노튜브는 SnO_2 , WO_3 , Co_3O_4 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO , In_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_3 , MoO_3 , Fe_3O_4 , V_2O_5 , Zn_2SnO_4 , LaCoO_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , HoO_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , LiV_3O_8 , SrTiO_3 , ZrO_2 , CuO , InTaO_4 , Nd_2O_3 및 Sm_2O_3 중에서 선택된 1종의 단일 소재 내지는 또는 2종 이상의 복합체를 이루는 금속산화물을 포함하는 것을 특징으로 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 구형 고분자 희생층 템플릿의 중량비율은 나노섬유를 구성하는 고분자

매트릭스 대비 0.1 wt% 내지 50 wt% 의 농도 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함되고 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 축매의 중량비율은 상기 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 이루는 금속산화물 전구체 대비 0.001 wt% 내지 50 wt%의 농도 범위에 포함되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 단백질은, 외경 12 nm와 내경 8 nm로 이루어진 중공구조의 아포페리틴을 포함하고, 상기 구형 고분자 희생층 템플릿을 포함하는 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유에서 상기 구형 고분자 희생층 템플릿들 사이에 밀집되고,

상기 열처리 과정을 통해 밀집된 구역에 중공구조를 구성하는 상기 단백질의 껍질이 열분해 되어 제거됨에 따라 미세기공들을 형성함으로써 상기 구형 고분자 희생층 템플릿에 의해 형성된 상기 거대기공과 상기 미세기공의 이중 평균 표면 기공 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자 촉매 및 상기 구형 고분자 희생층 템플릿은, 겹면이 전하를 띠고 있어, 상기 금속 나노입자 촉매들간의 응집과 상기 구형 고분자 희생층 템플릿간의 응집 없이 상기 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유의 내부와 표면에 균일하게 분산되는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재가 포함하는 나노튜브는, 외경이 50 nm 내지 2 μm 의 크기 범위에 포함되고, 내경이 40 nm 내지 1.95 μm 의 크기 범위에 포함되며, 겹질의 두께가 10 nm 내지 50 nm의 크기 범위에 포함되고, 5 nm 내지 1 μm 의 평균 간격으로 모든 방향의 겹면에 상기 미세기공(직경이 0.1 nm 내지 50 nm의 범위에 포함됨) 및 상기 거대기공(직경이 50 nm 내지 300 nm의 범위에 포함됨)을 포함하는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자 촉매는, Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cr, Ir, Au, Ag, Zn, W, Sn, Sr, In, Pb, Fe, Cu, V, Ta, Sb, Sc, Ti, Mn, Ga 및 Ge 중에서 선택된 1종 또는 2 종 이상의 나노입자 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 1차원 다공성 금속산화물

나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 15】

아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함된 단백질에 의해 둘러 쌓인 하나의 단일상 나노입자 내지는 이중 나노입자 촉매가 복수개로 균일하게 분산된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유를 열분해함으로써 단백질 껍질 및 고분자가 제거되어 얻어진 나노입자 촉매가 나노튜브 구조의 표면 및 내부에 균일하게 결착되는 것을 특징으로 하는, 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 나노튜브 구조는 상기 열분해의 과정에서 금속산화물 전구체가 오스트왈드 라이프닝(Oswald Ripening) 과정을 통해 결정화되면서 형성되는 것을 특징으로 하는, 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 17】

제 15 항에 있어서,

상기 아포페리틴 내부에 치환할 수 있는 금속염의 종류는 Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Cr, Ir, Au, Ag, Zn, W, Sn, Sr, In, Pb, Fe, Cu, V, Ta, Sb, Sc, Ti, Mn, Ga, Ge 등과 같은 금속 또는 금속산화물의 형태로 제작 가능한 하나 또는 둘 이상으로 구성되는 금속염을 특징으로 하며, 대표적으로 copper(II) nitrate, copper(II)

chloride, cobalt(II) nitrate, cobalt(II) acetate, lanthanum(III) nitrate, lanthanum(III) acetate, platinum(IV) chloride, platinum(II) acetate, gold(I, III) chloride, gold(III) acetate, silver chloride, silver acetate, iron(III) chloride, iron(III) acetate, nickel(II) chloride, nickel(II) acetate, ruthenium(III) chloride, ruthenium acetate, iridium(III) chloride, iridium acetate, tantalum(V) chloride, palladium(II) chloride 등을 포함하여 합성된, 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

[청구항 18]

제 15 항에 있어서,

아포페리틴의 중공 구조 내에 포함된 이중 나노입자 촉매는 열처리 후에 Pt/IrO₂, Pt/RuO₂, Pt/Rh₂O₃, Pt/NiO, Pt/Co₃O₄, Pt/CuO, Pt/Ag₂O, Pt/Fe₂O₃, Au/IrO₂, Au/RuO₂, Au/Rh₂O₃, Au/NiO, Au/Co₃O₄, Au/CuO, Au/Ag₂O, 등이 포함되는 금속-금속산화물 형태, 또는 Pt, Au, Ag, Fe, Ni, Ti, Sn, Si, Al, Cu, Mg, Sc, V, Cr, Mn, Co, Zn, Sr, W, Ru, Rh, Ir, Ta, Sb, In, Pb, Pd 등 중에서 선택된 금속-금속 이중의 조합으로 구성되는 나노입자 촉매, 또는 n-type 금속산화물인 TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂, IrO₂, In₂O₃, V₂O₃, MoO₃ 및 p-type 금속산화물인 Ag₂O, PdO, RuO₂, Rh₂O₃, NiO, Co₃O₄, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, V₂O₅, Cr₂O₃, 중에서 선택된 2가지 종으로 구성된 금속산화물-금속산화물 형태군에서 선정된 하나의 이중 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 19】

제15항에 있어서,

상기 나노입자 촉매가 복수개로 균일하게 분산된 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유에서 고분자와 상기 나노입자 촉매를 포함하는 아포페리틴 사이의 비율은 1:0.000001 내지 1:0.1의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는, 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 20】

제15항에 있어서,

상기 아포페리틴은, 중공 구조 형태의 단백질로 이루어진 물질로, 하나 또는 둘 이상의 금속이온을 치환 가능하고, 환원 과정을 거쳐 0.1 nm 내지 8 nm의 직경 크기를 갖는 나노입자 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 21】

제15항에 있어서,

상기 아포페리틴의 중공 구조 내부에 포함된 나노입자 촉매는, 상기 아포페리틴의 겉면이 전하를 띄는 단백질 껍질로 이루어져, 상기 나노입자 촉매들간의 응집 없이 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유 내부와 표면에 균일하게 분산되는 것을 특징으로 하는, 나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 22】

제15항에 있어서,

상기 나노튜브 구조는 외경의 크기가 50 nm 내지 2 μm 의 길이 범위를 갖고,
내경의 크기가 40 nm 내지 1.9 μm 의 길이 범위를 갖고,

상기 나노튜브 구조를 구성하는 껍질의 두께는 10 nm ~ 100 nm의 범위를
가지며, 1 μm 내지 300 μm 의 길이 범위를 갖는 것을 특징으로 하는, 나노입자
축매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 23】

제15항에 있어서,

상기 다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재가 포함하는 다결정
금속산화물 나노튜브를 구성하는 결정립 입자의 크기가 0.2 nm 내지 100 nm의
범위를 갖는 것을 특징으로 하는, 나노입자 축매를 포함하는 다결정 금속산화물
나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 24】

제15항에 있어서,

분산 및 분쇄과정을 통하여 길이방향으로 더 짧아진 튜브 형상 및
나노튜브가 파쇄되어 형성된 나노입자 축매를 포함하는 2차원의 금속산화물
파쇄면을 더 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는, 나노입자 축매를 포함하는
다결정 금속산화물 나노튜브 복합 센서소재.

【청구항 25】

제15항의 나노입자 축매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브 복합
센서소재를 1종 내지는 2종 이상의 어레이 가스센서용 감지소재로 포함하는

가스센서.

【청구항 26】

(a) 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함된 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 촉매가 균일하게 분산된 제1 분산용액을 합성하는 단계;

(b) 상기 제1 분산용액을 구형 고분자 희생층 템플릿이 분산된 제2 분산용액과 혼합하고, 혼합된 분산용액을 금속산화물 전구체와 고분자가 녹아 있는 용매와 함께 혼합하여, 전기방사 용액을 제조하는 단계;

(c) 상기 전기방사 용액을 전기방사법을 이용하여 금속산화물 전구체/고분자 복합 나노섬유의 내부 및 표면에 상기 구형 고분자 희생층 템플릿과 상기 아포페리틴의 내부 중공 구조 속에 포함된 단백질에 의해 둘러 쌓인 금속 나노입자 촉매가 복수 개로 분포된 복합 나노섬유를 형성하는 단계; 및

(d) 상기 복합 나노섬유의 열처리 과정 중에 나노섬유를 구성하는 고분자 매트릭스와 상기 구형 고분자 희생층 템플릿 및 상기 금속 나노입자 촉매를 둘러싸고 있는 단백질을 포함하는 유기물들이 동시에 제거되어 원형 내지는 타원형 모양의 이중 표면 기공 분포를 갖고, 상기 금속 나노입자 촉매가 나노튜브를 구성하는 껍질의 내부 및 안쪽 면과 바깥쪽 면에 균일하게 결합된 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중 평균 표면 기공 분포를 갖는 촉매가 결합된 금속산화물 나노튜브 복합 감지소재의 제조방법.

【청구항 27】

제26항에 있어서,

(e) 상기 1차원 다공성 금속산화물 나노튜브를 분산시키거나 분쇄하여 드랍 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 디스펜싱 중 적어도 하나의 코팅공정을 이용하여 반도체식 가스센서 측정용 센서 전극 위에 코팅함으로써 저항변화식 반도체 가스센서를 제작하는 단계를 더 포함하고,

상기 저항변화식 반도체 가스센서를 통해 환경유해가스 및 질병진단을 위한 생체지표 가스의 검출이 가능한 것을 특징으로 하는 이중 평균 표면 기공 분포를 갖는 촉매가 결합된 금속산화물 나노튜브 복합 감지소재의 제조방법.

【청구항 28】

제26항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

아포페리틴 내부에 금속염을 치환시키고 치환된 금속염을 환원제를 이용하여 환원시킴으로써 상기 금속 나노입자 촉매가 아포페리틴 내부에 생성되는 과정으로서,

상기 아포페리틴을 포함하는 용액은, pH 2 내지 3의 범위 내지 pH 7.5 내지 9의 범위에 포함되며, 0.1 mg/ml 내지 150 mg/ml 범위의 염분 비율을 갖는 것을 특징으로 하는 이중 평균 표면 기공 분포를 갖는 촉매가 결합된 금속산화물 나노튜브 복합 감지소재의 제조방법.

【청구항 29】

제26항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

고분자가 열처리를 통해 분해될 때 이산화탄소와 수증기 가스가 발생하는 현상을 이용하여, 10 °C/min 내지 50 °C/min 범위 사이의 승온 속도를 가지는 열처리 과정을 통해 고분자를 급속 분해를 시킴으로써, 단위 시간당 방출되는 이산화탄소와 수증기의 양을 증가시켜, 상기 금속 나노입자 촉매들이 나노튜브 외부와 내부에 균일하게 결합되는 것을 특징으로 하는 이중 평균 표면 기공 분포를 갖는 촉매가 결합된 금속산화물 나노튜브 복합 감지소재의 제조방법.

【청구항 30】

나노입자 촉매를 포함하는 다결정 금속산화물 나노튜브를 이용한 가스센서용 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법에 있어서,

(a) 아포페리틴의 중공 구조 내부에 나노입자 촉매를 합성하는 단계;

(b) 나노입자 촉매를 중공 구조의 내부에 포함하고 있는 아포페리틴, 금속산화물 전구체, 고분자가 용매에 혼합되어 분산된 전기방사 용액을 제조하는 단계;

(c) 상기 전기방사 용액을 전기방사법을 이용하여 금속산화물 전구체/고분자 나노섬유의 표면 및 내부에 아포페리틴에 내장된 나노입자 촉매가 균일하게 분포된 복합 나노섬유를 형성하는 단계; 및

(d) 열처리 과정을 통해 금속산화물 나노튜브의 껍질(shell) 안쪽면과 겉면 그리고 껍질 내부에 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 다결정 금속산화물 나노튜브를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 가스센서용 촉매-

금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법.

【청구항 31】

제30항에 있어서

(e) 상기 다결정 금속산화물 나노튜브를 분산시키거나 분쇄하여, 반도체식 가스센서 측정용 센서 전극위에 드랍 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, 디스펜싱 중 적어도 하나의 코팅공정을 이용하여 코팅하는 단계를 더 포함하고,

환경유해가스 및 질병진단을 위한 생체지표 가스를 검출하는 것을 특징으로 하는, 가스센서용 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법.

【청구항 32】

제30항에 있어서

상기 (a) 단계는,

상기 아포페리틴 내부에 금속염을 치환시켜 상기 나노입자 촉매를 상기 아포페리틴 내부에 내장시키고,

상기 아포페리틴을 포함하는 용액은, pH 8.0-9.0 범위의 염기성을 나타내며, 0.1 mg/ml - 150 mg/ml 범위의 염분 비율을 갖는 것을 특징으로 하는, 가스센서용 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법.

【청구항 33】

제30항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 열처리 과정을 통해 상기 고분자 및 상기 아포페리틴의 겉면을

둘러싸고 있는 단백질이 제거되고, 상기 금속산화물 전구체를 산화시킴과 동시에 상기 열처리 과정 중 승온속도를 조절함으로써, 오스트왈드 라이프닝(Ostwald ripening) 현상을 통해 상기 나노입자 촉매가 결합된 1 차원의 상기 금속산화물 나노튜브를 형성하는 것을 특징으로 하는, 가스센서용 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법.

【청구항 34】

제30항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

상기 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 나노튜브를 제작하기 위해 상기 승온속도를 분당 10℃ 내지 분당 50 ℃ 범위 사이에서 조절하는 것을 특징으로 하는, 가스센서용 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법.

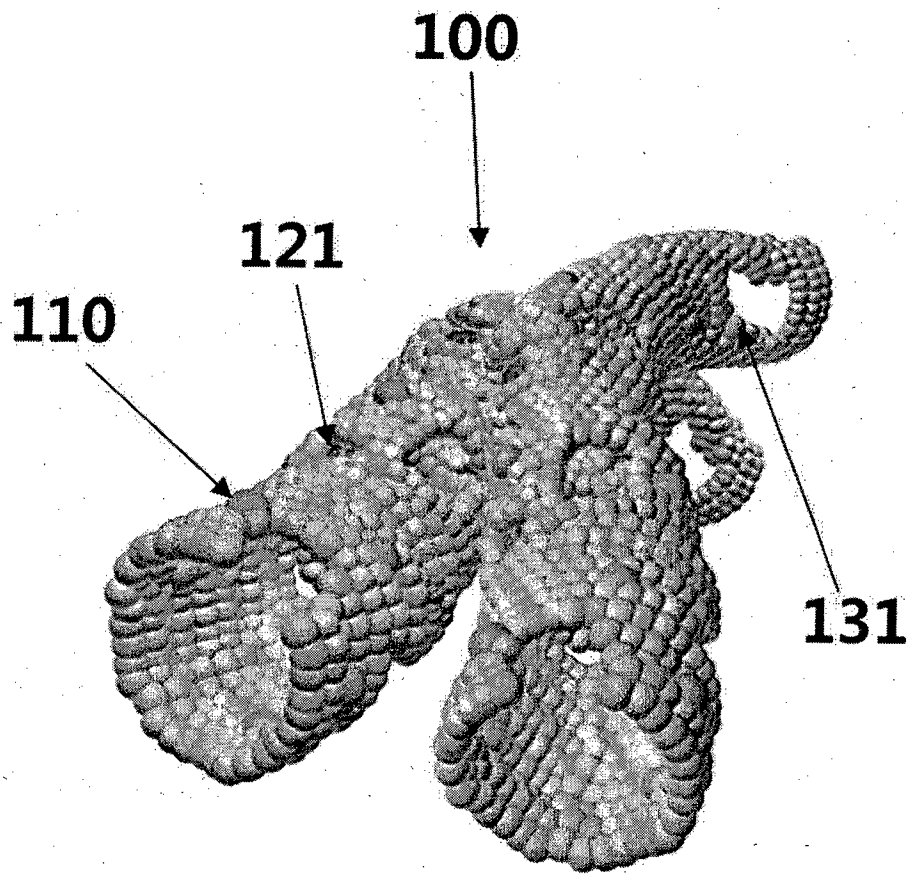
【청구항 35】

제 30항에 있어서,

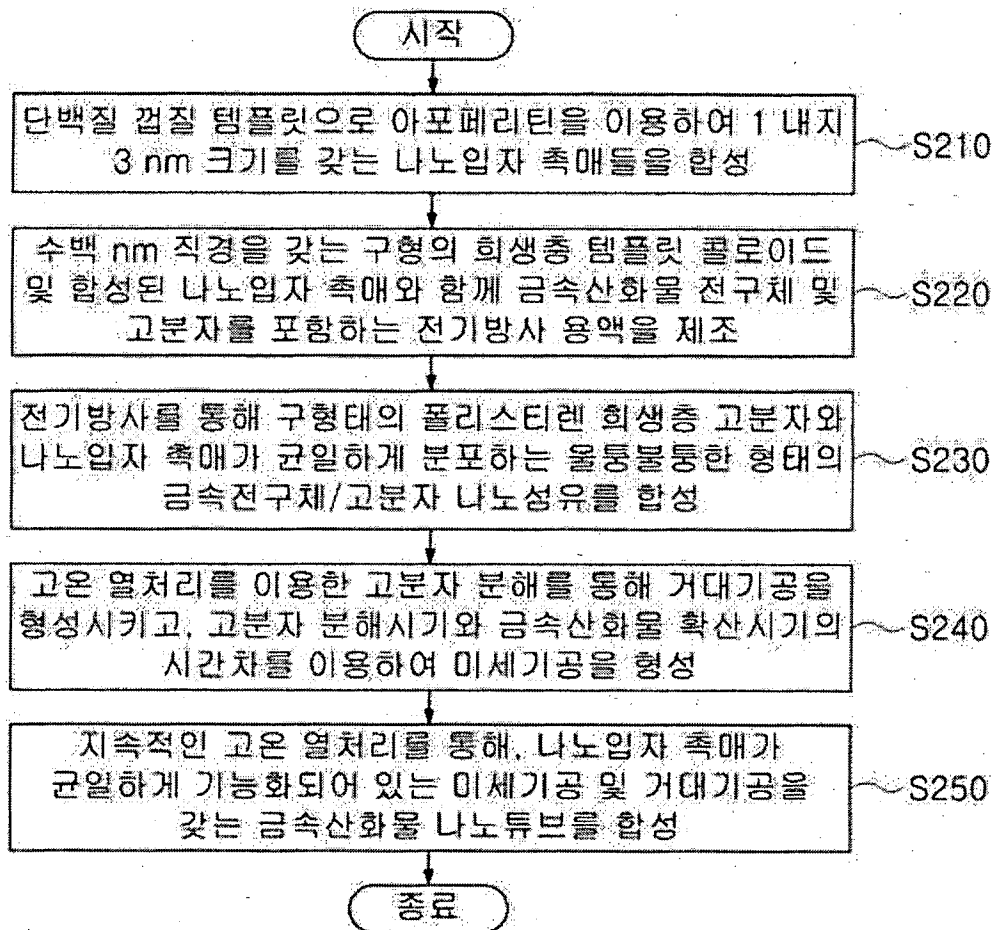
상기 (a) 단계는,

상기 아포페리틴의 내부에 특정 금속이온을 치환하는 경우, 상기 특정 금속이온이 상기 아포페리틴의 내부에 확산되도록 1시간 이상 24시간 이하의 시간범위 동안 대기하는 것을 특징으로 하는, 가스센서용 촉매-금속산화물 나노튜브 복합 감지소재 제조방법.

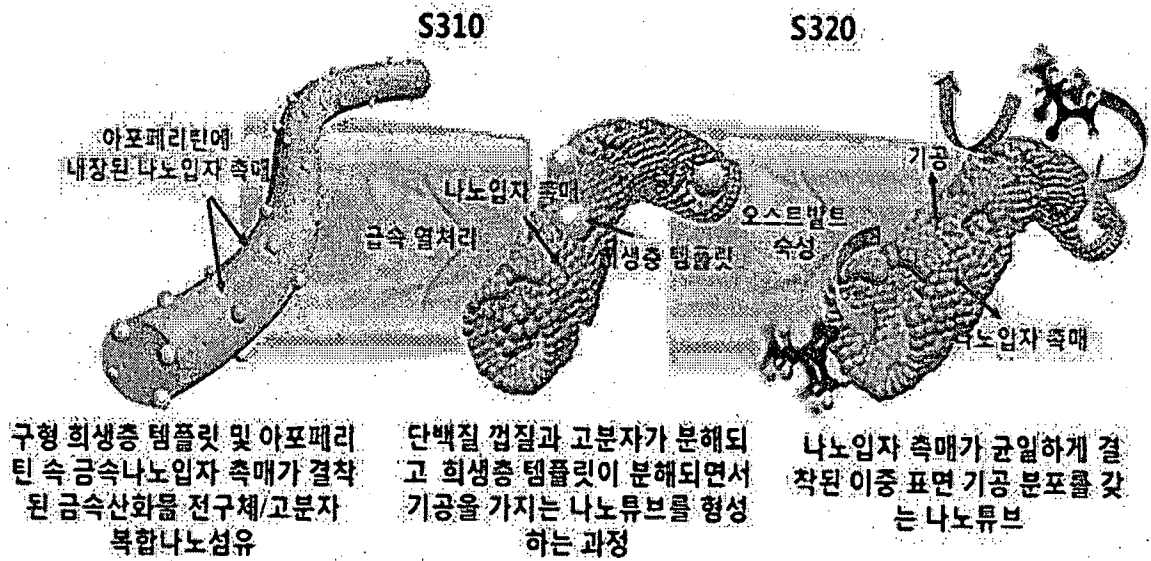
【도 1】



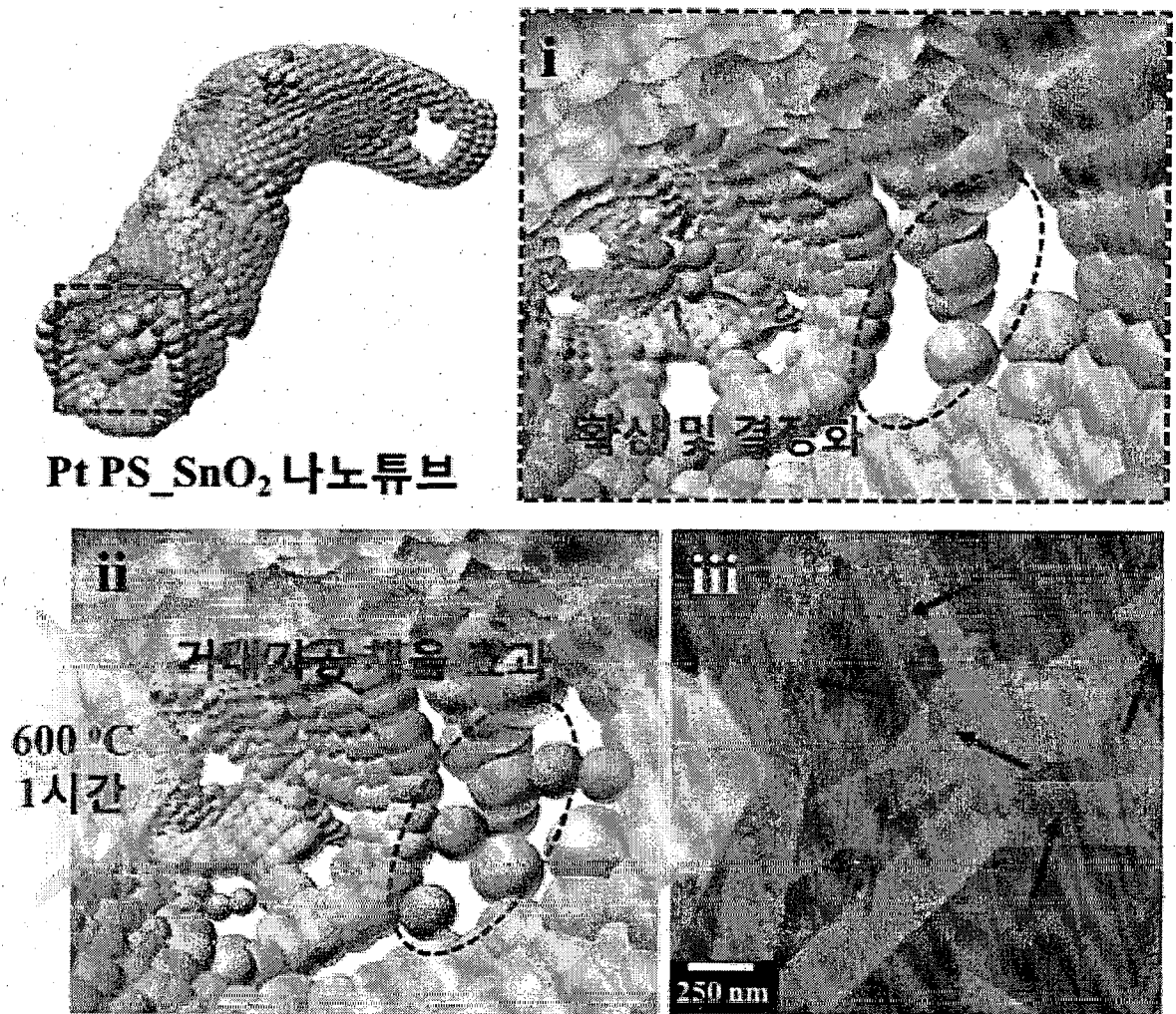
【도 2】



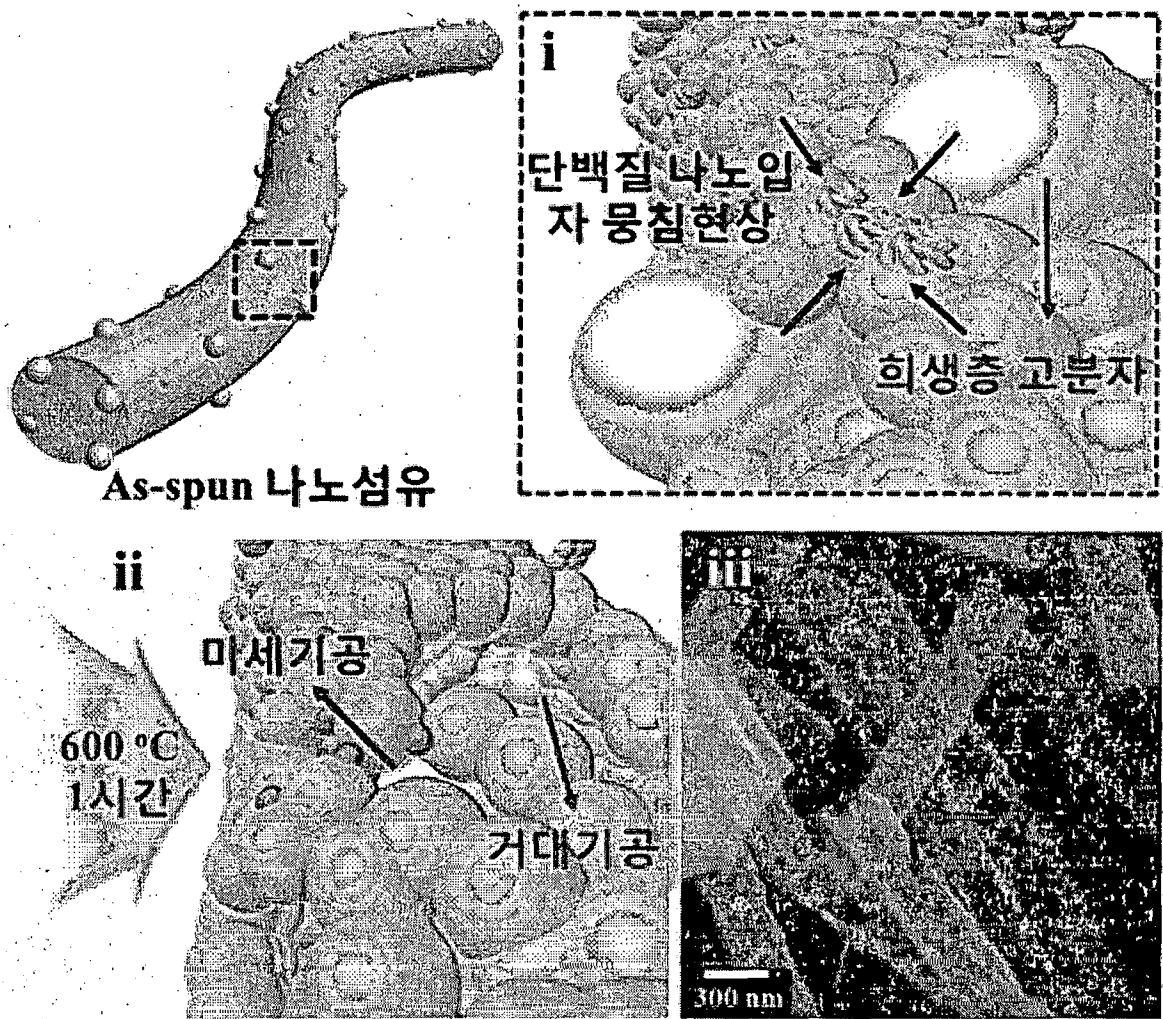
【도 3】



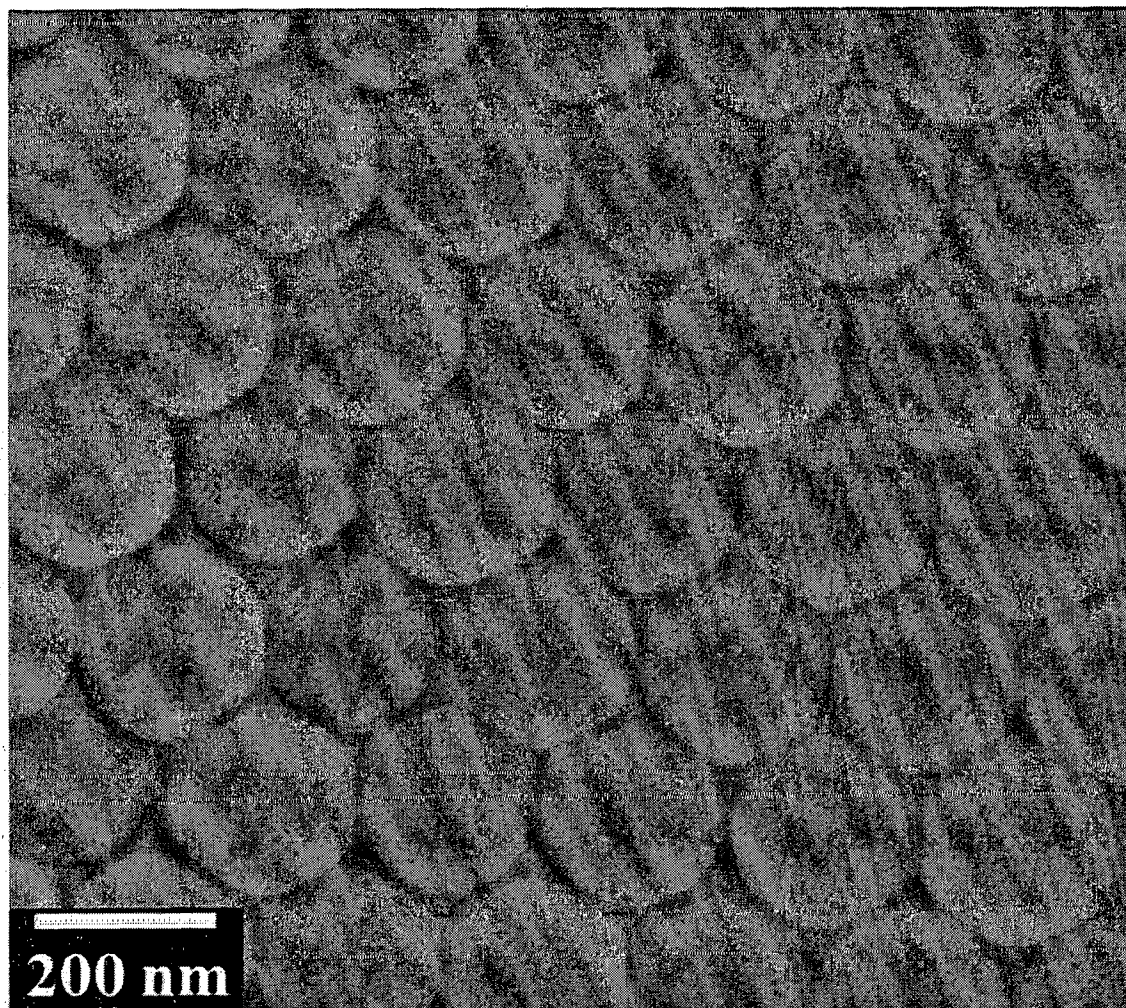
【도 4】



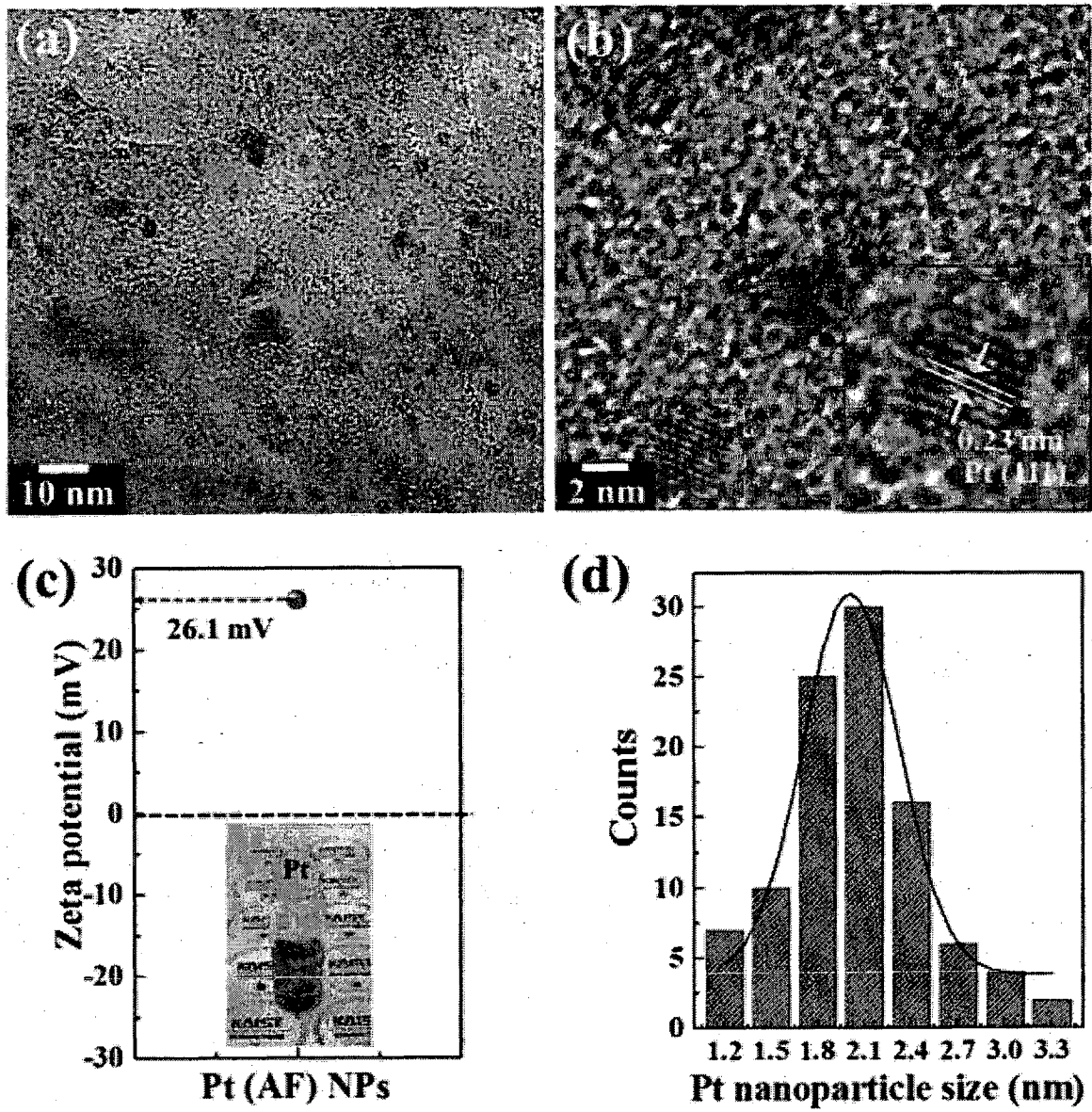
【도 5】



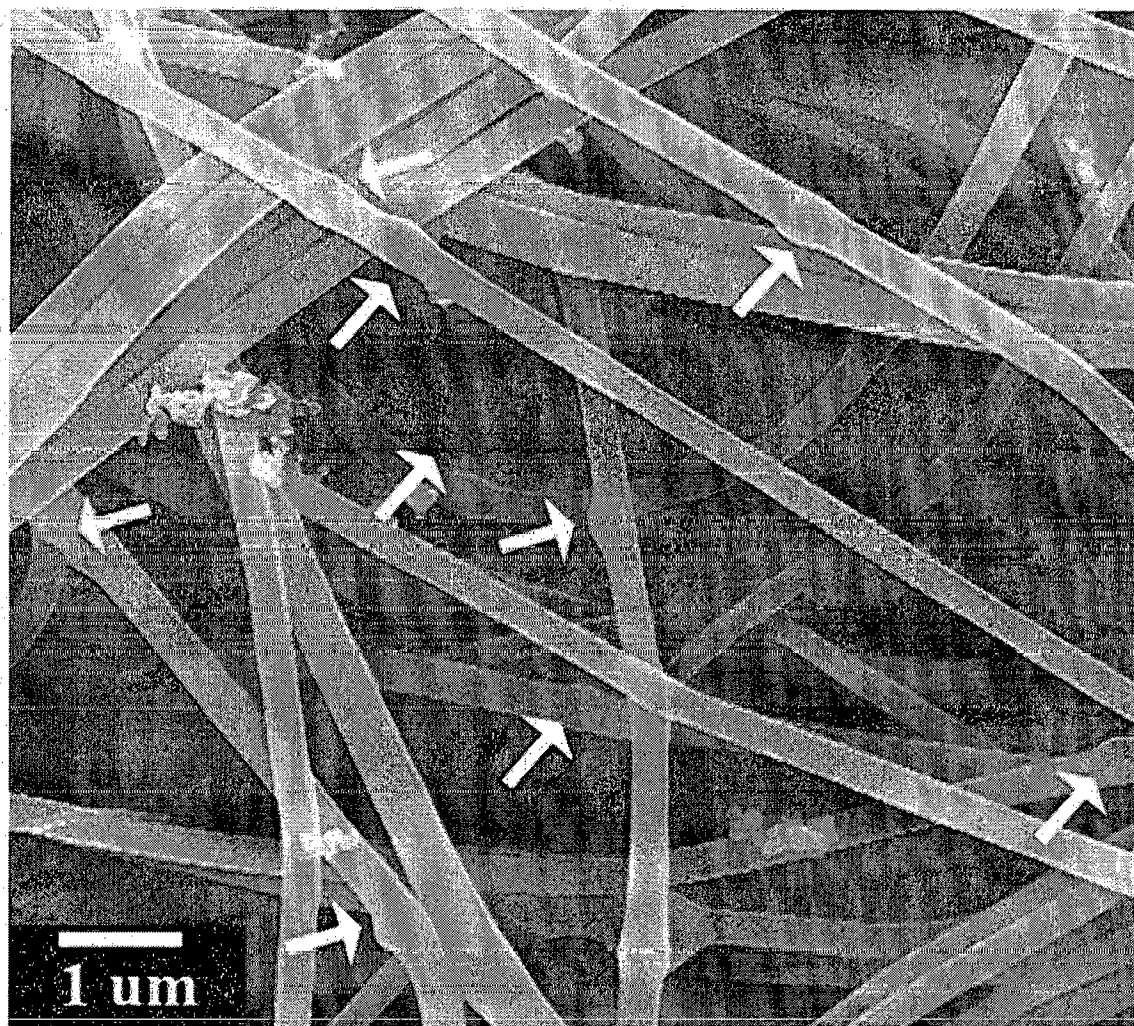
【도 6】



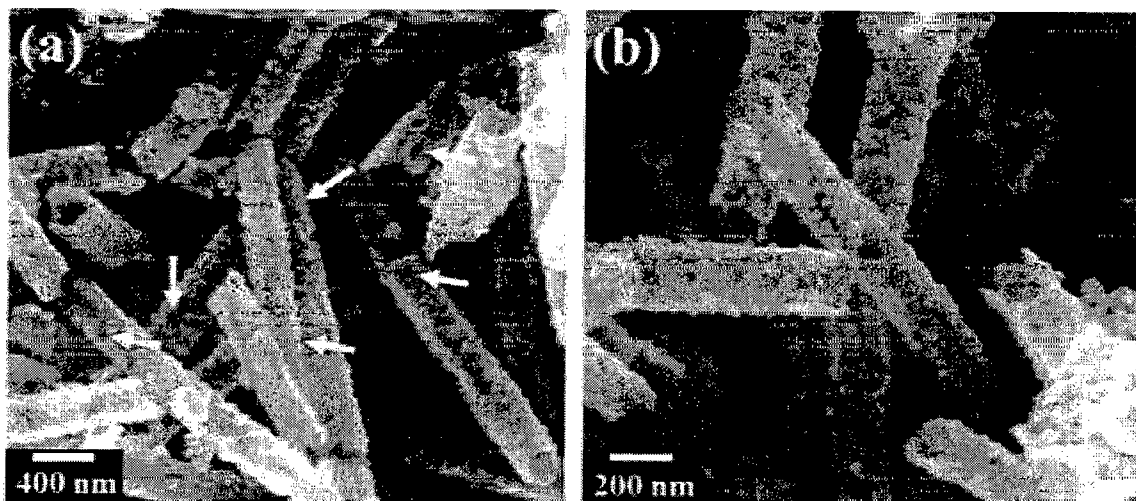
【도 7】



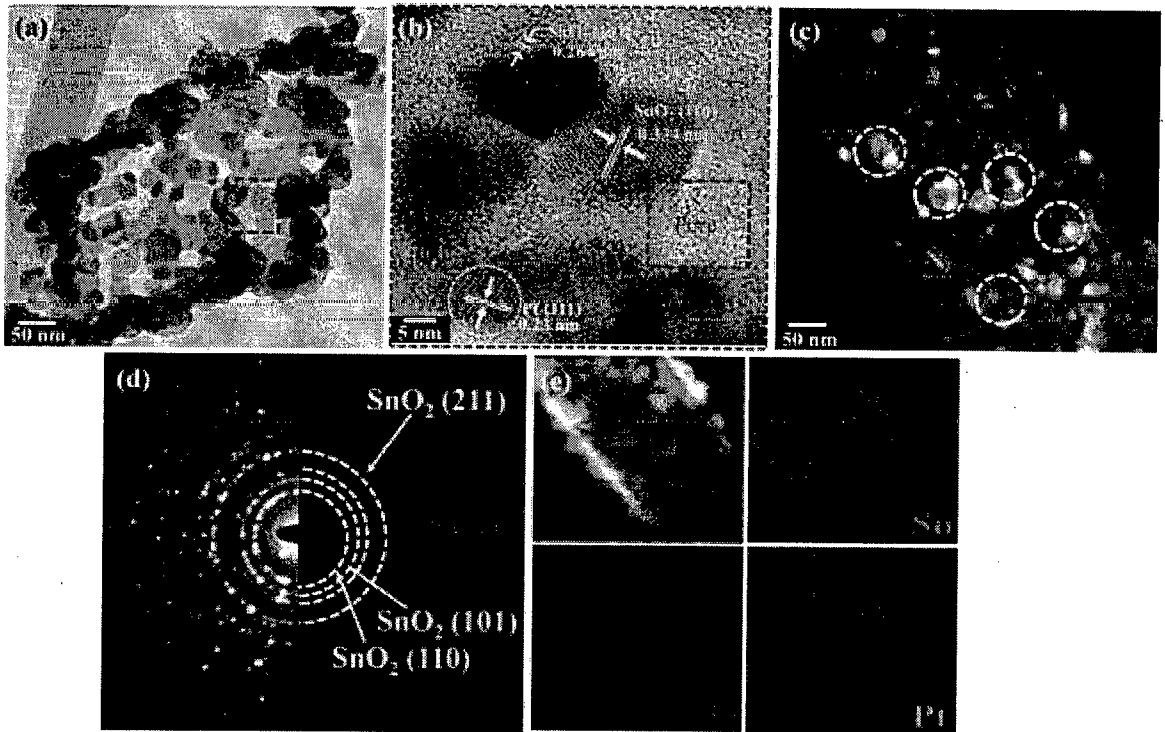
【도 8】



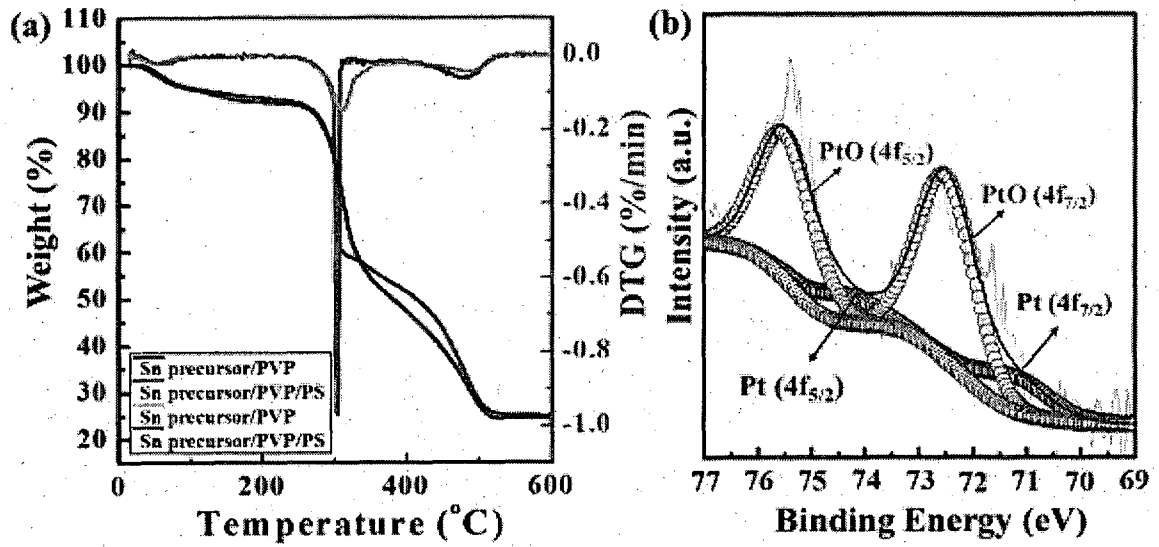
【도 9】



【도 10】



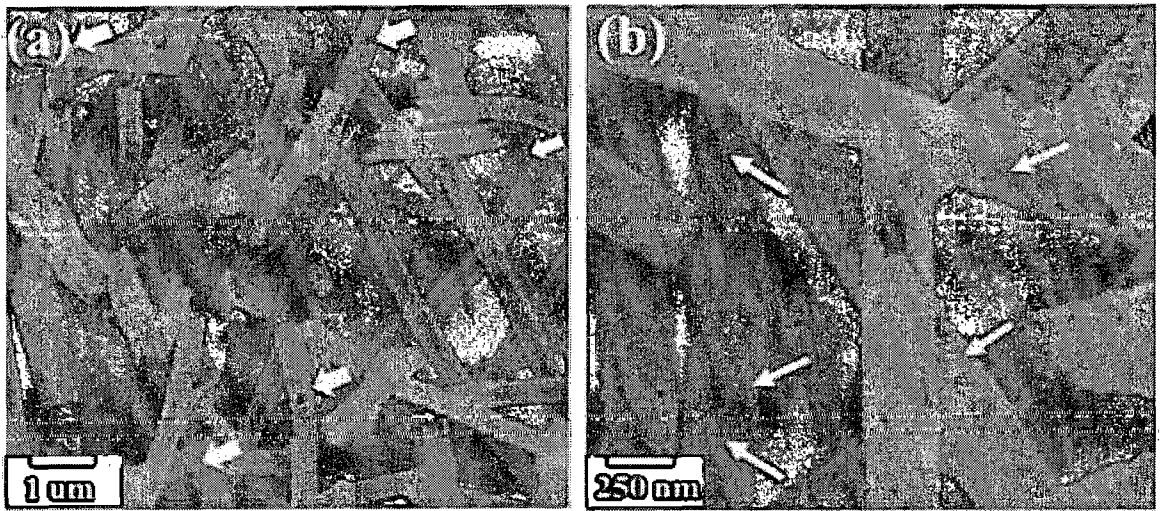
【도 11】



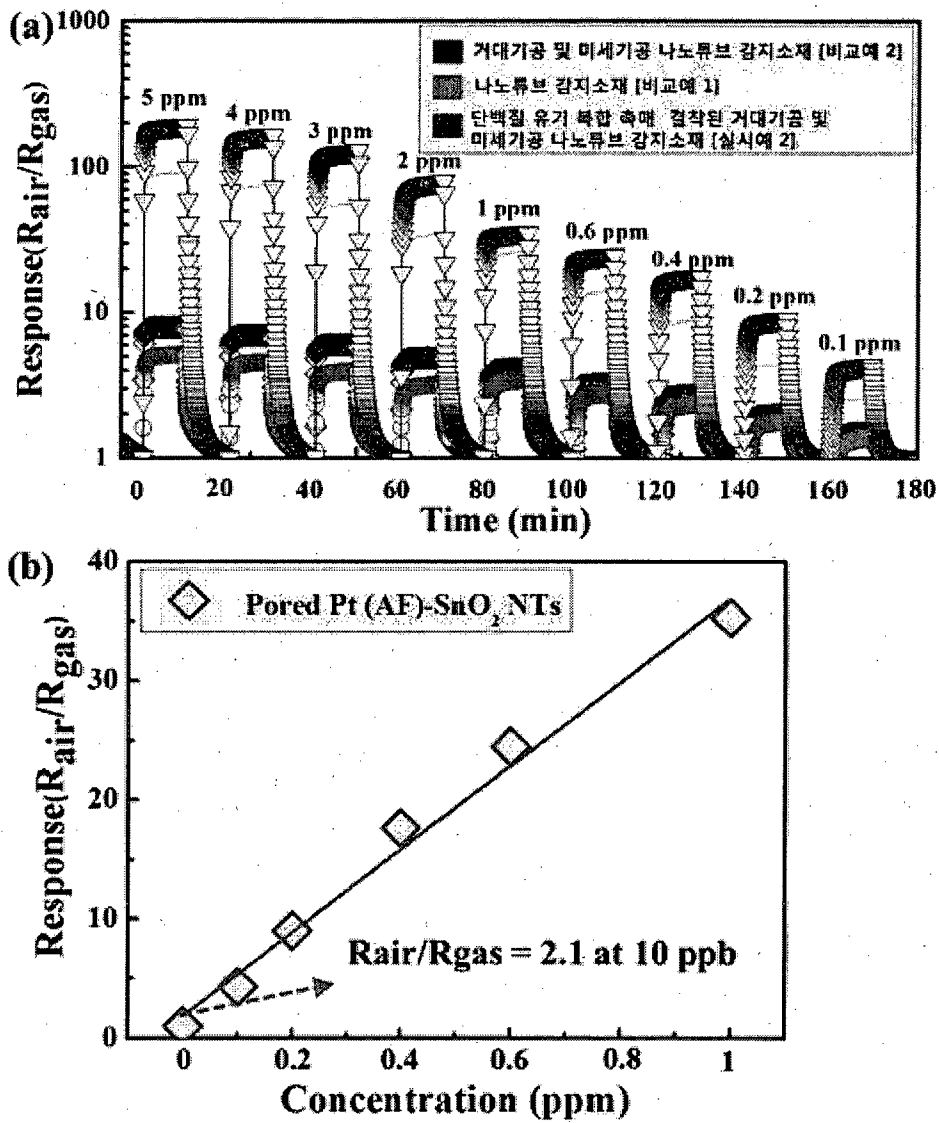
【도 12】



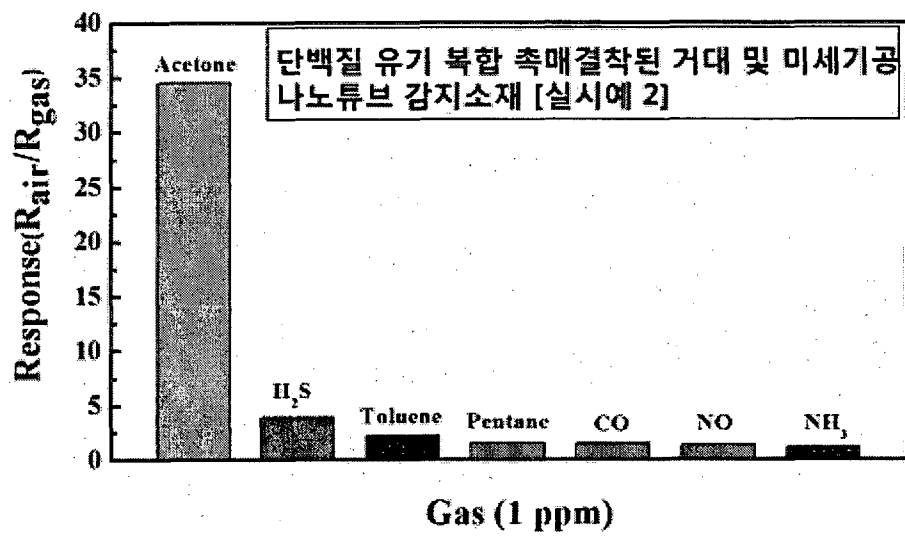
【도 13】



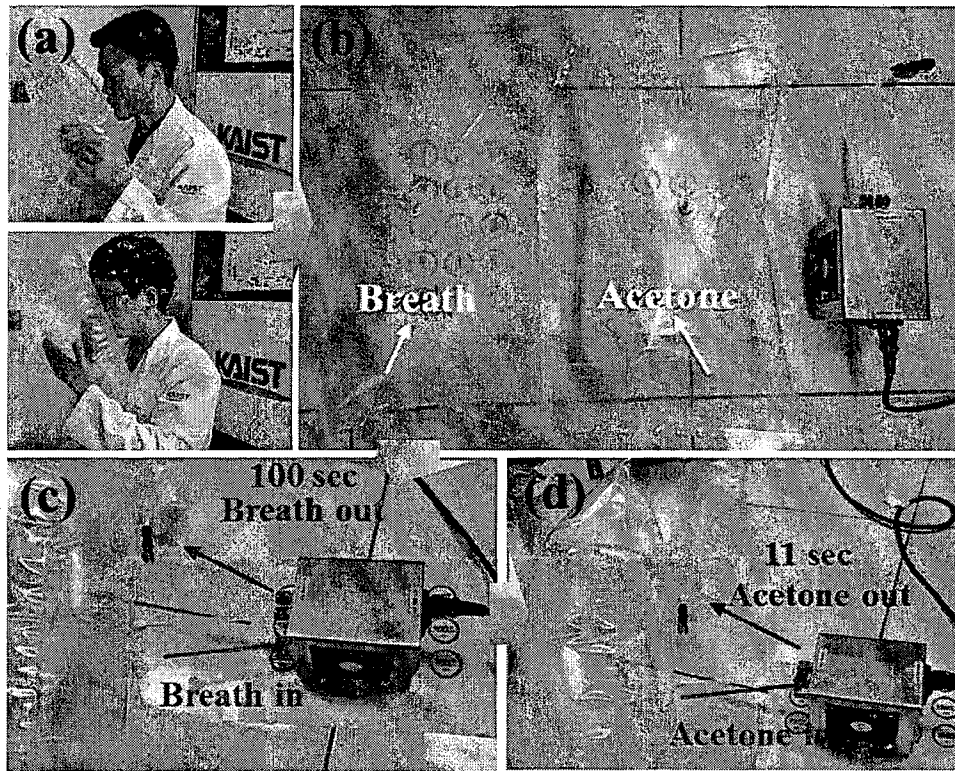
【도 14】



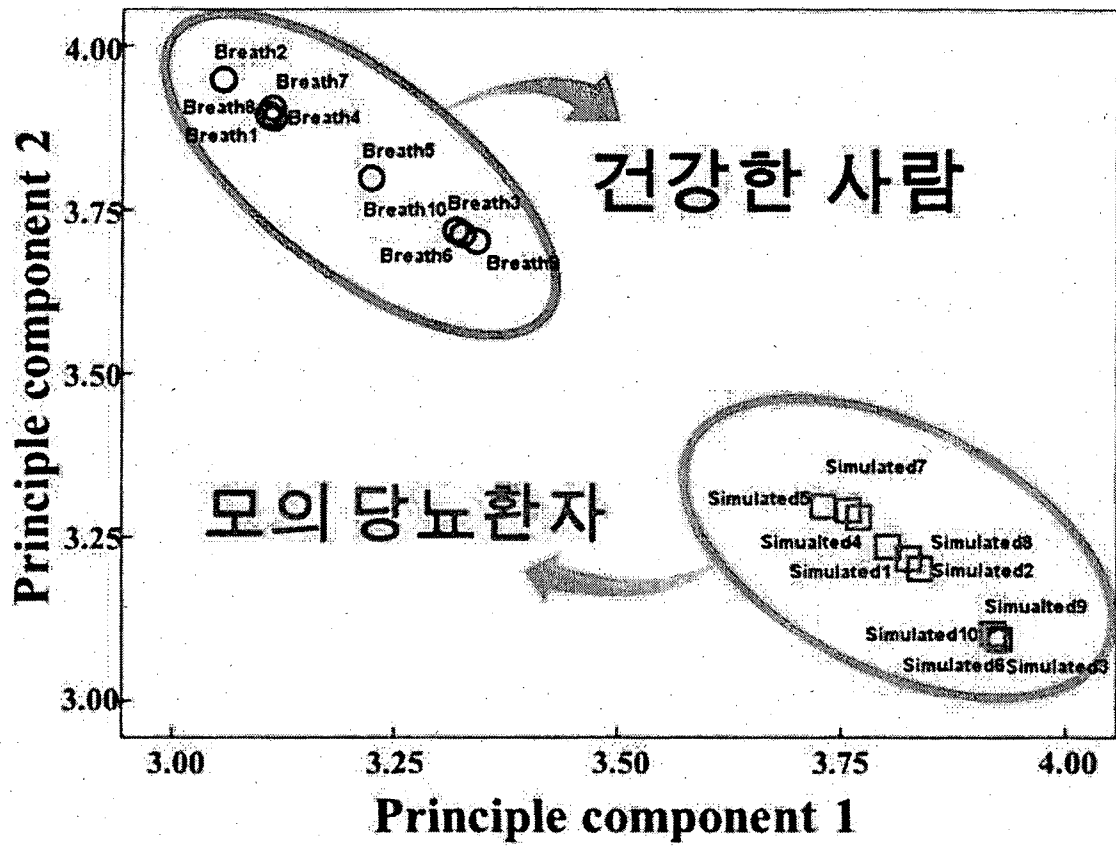
【도 15】



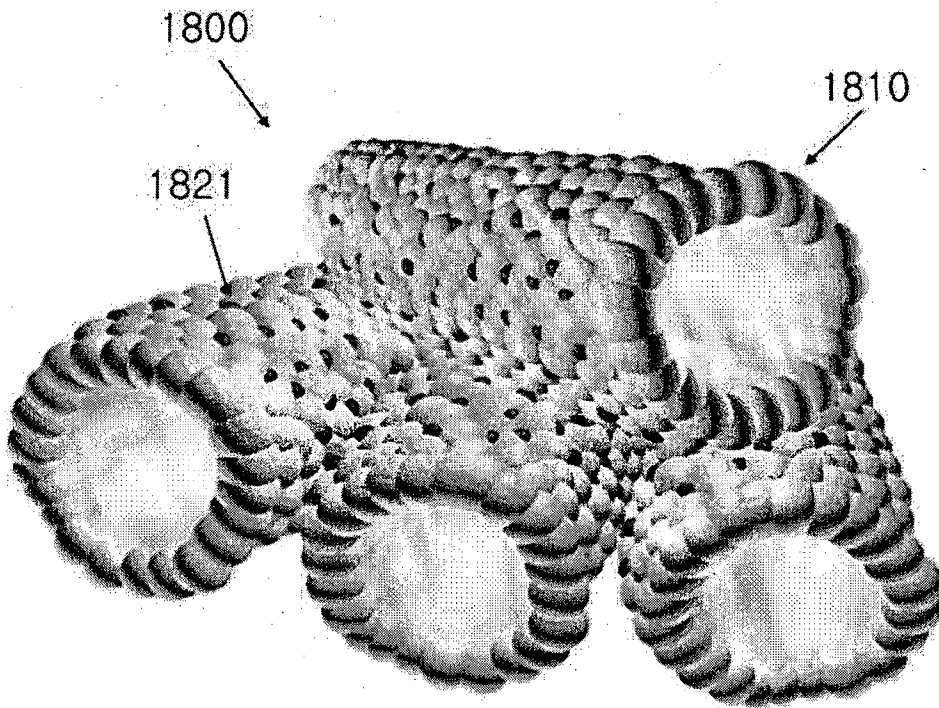
【도 16】



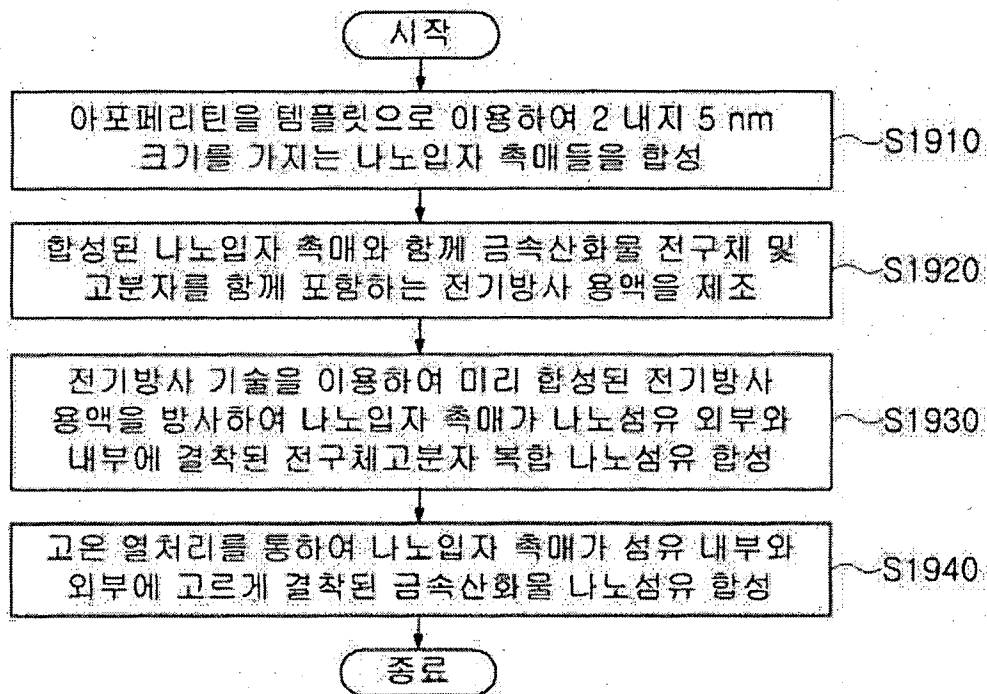
【도 17】



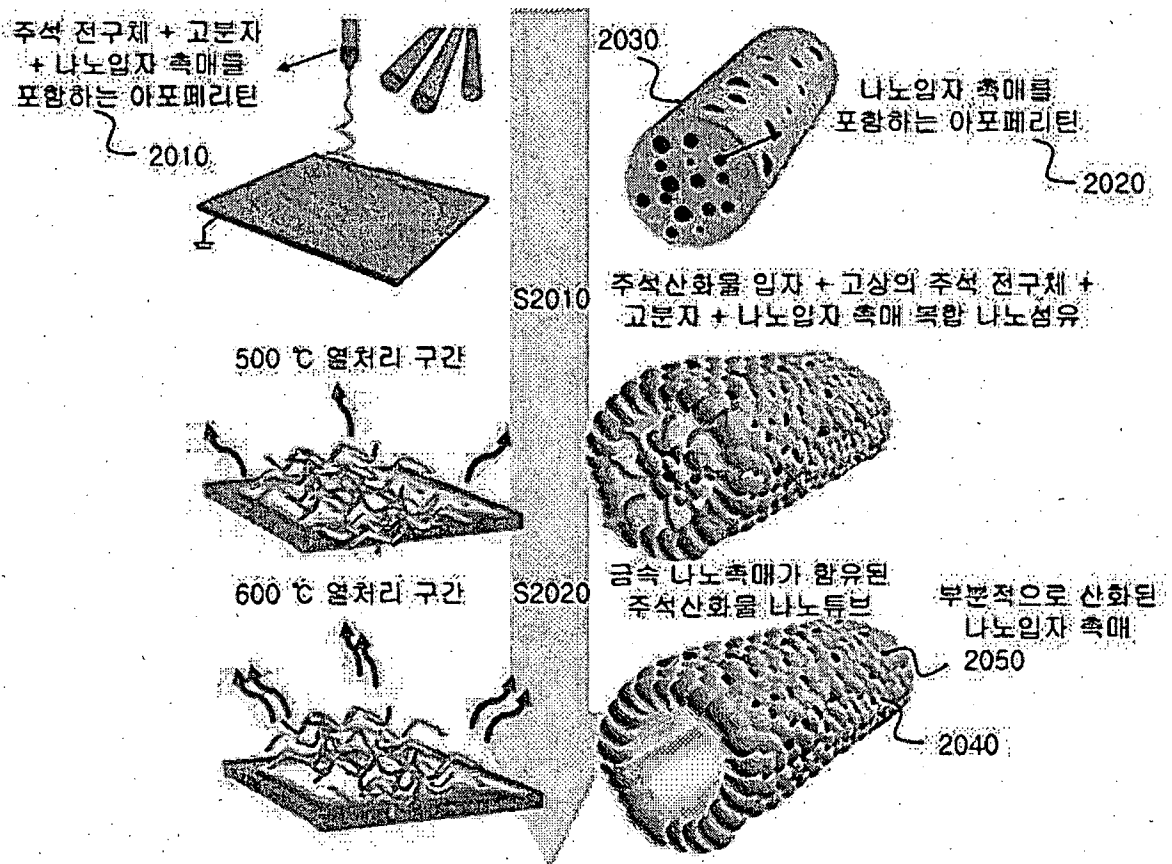
【도 18】



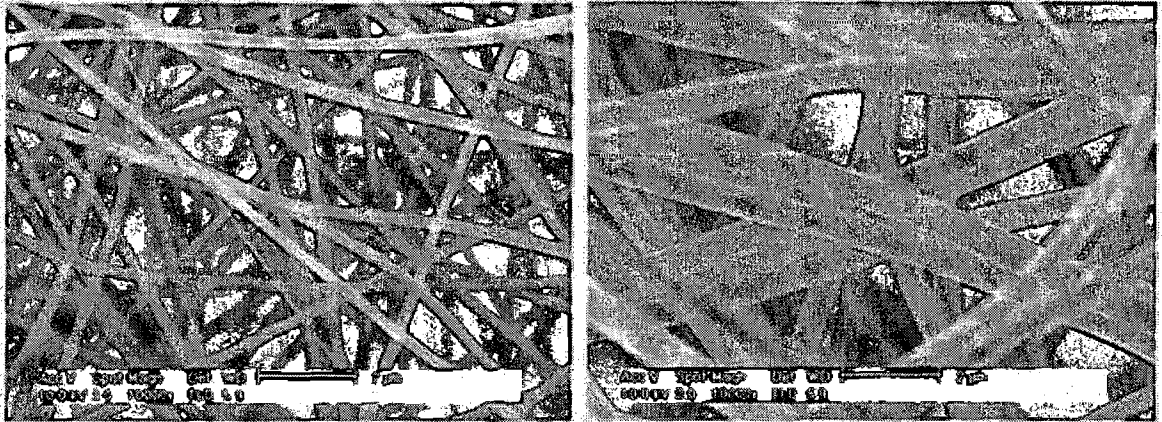
【도 19】



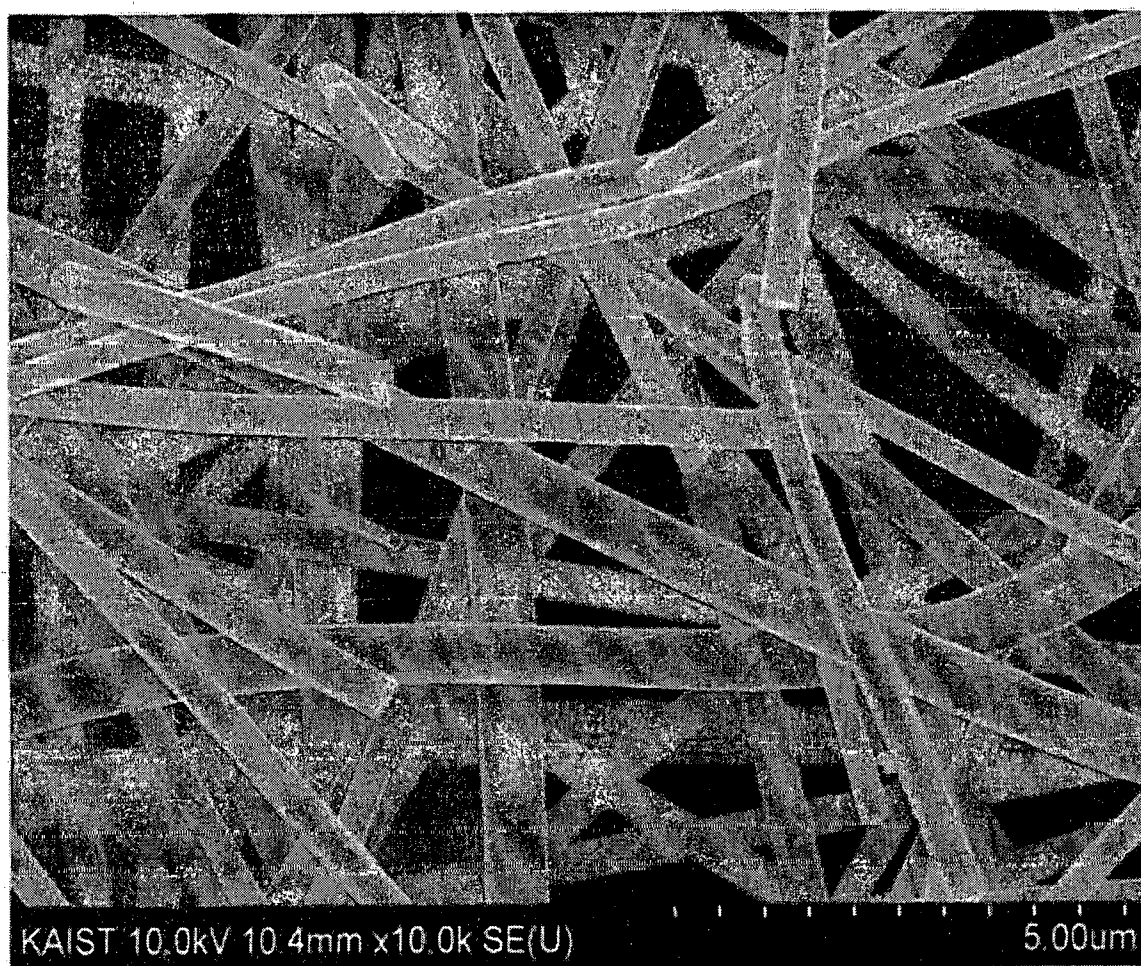
【도 20】



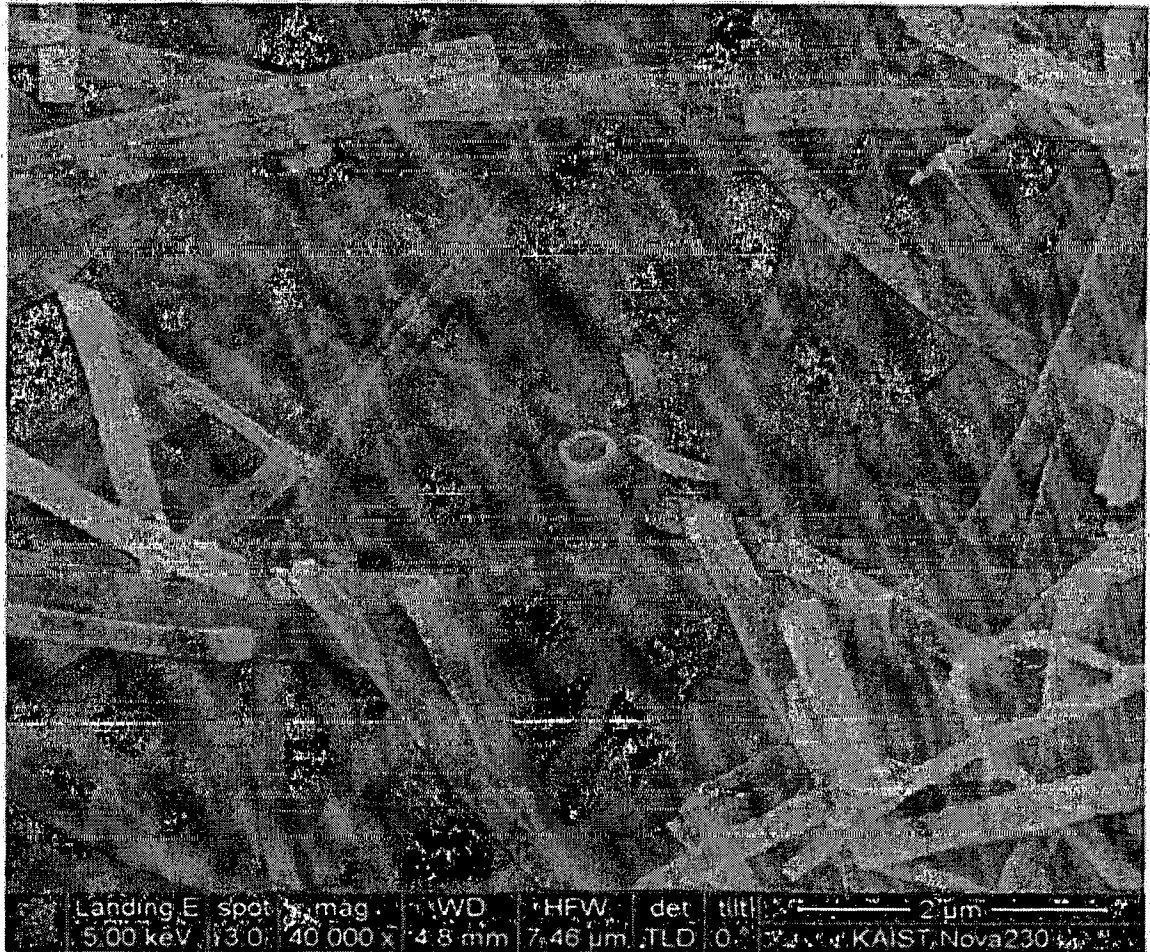
【도 21】



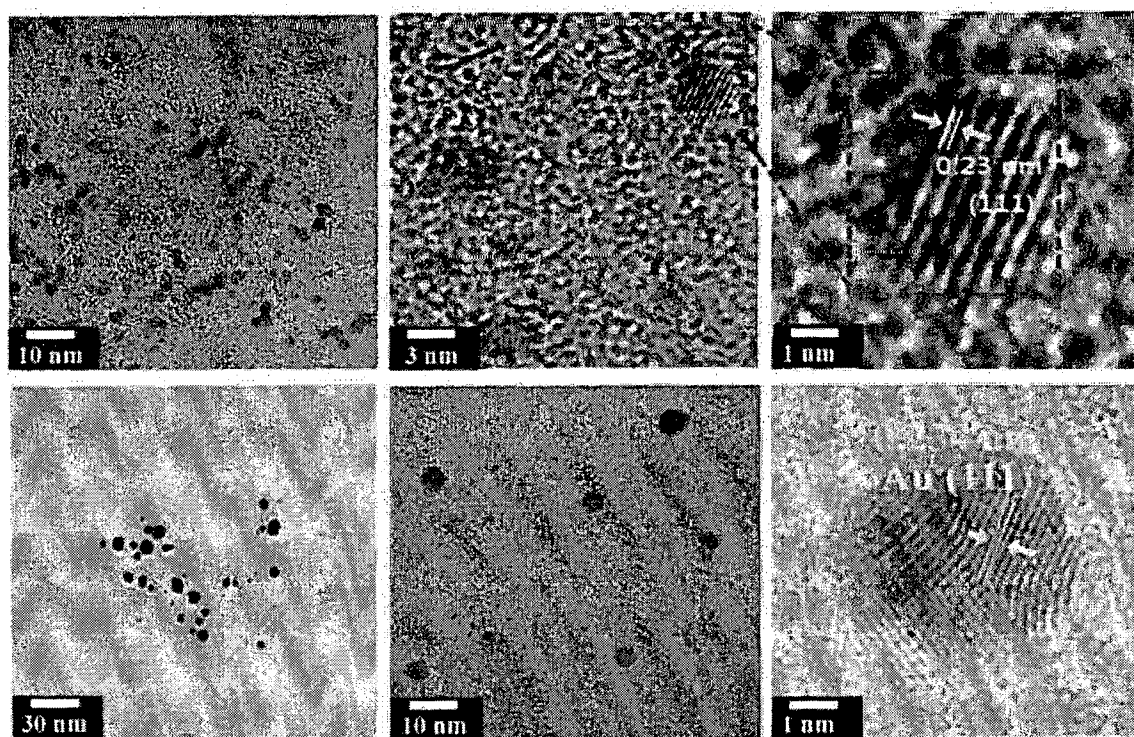
【도 22】



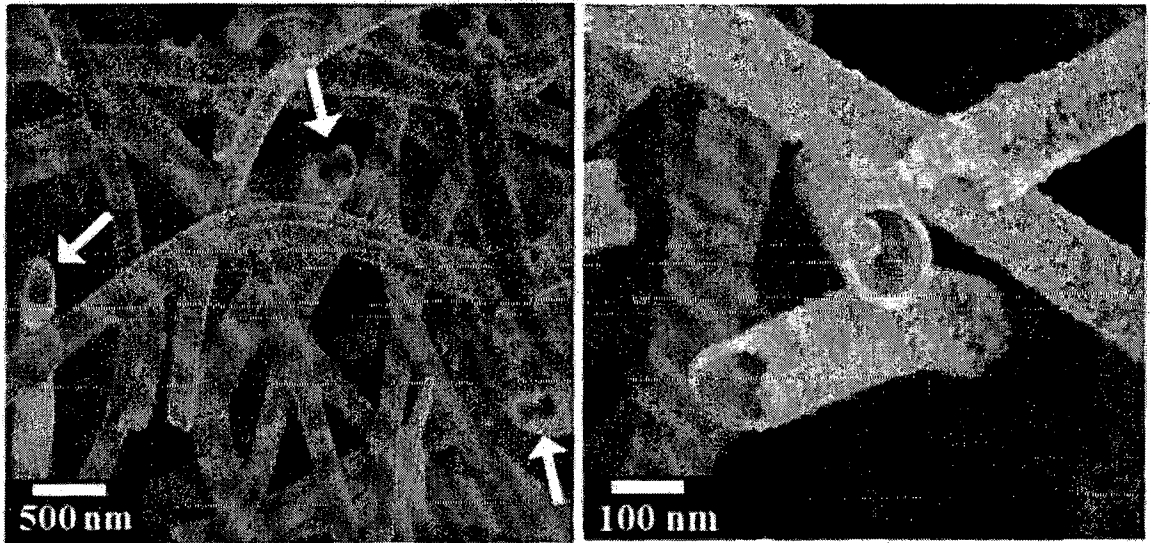
【도 23】



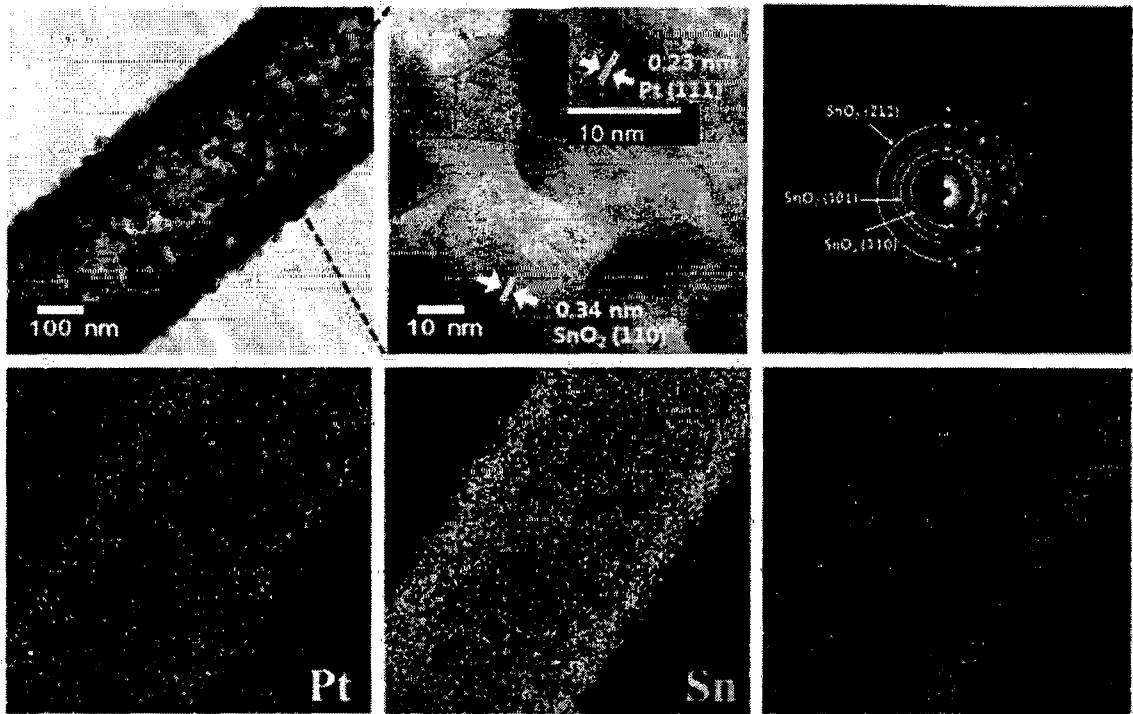
【도 24】



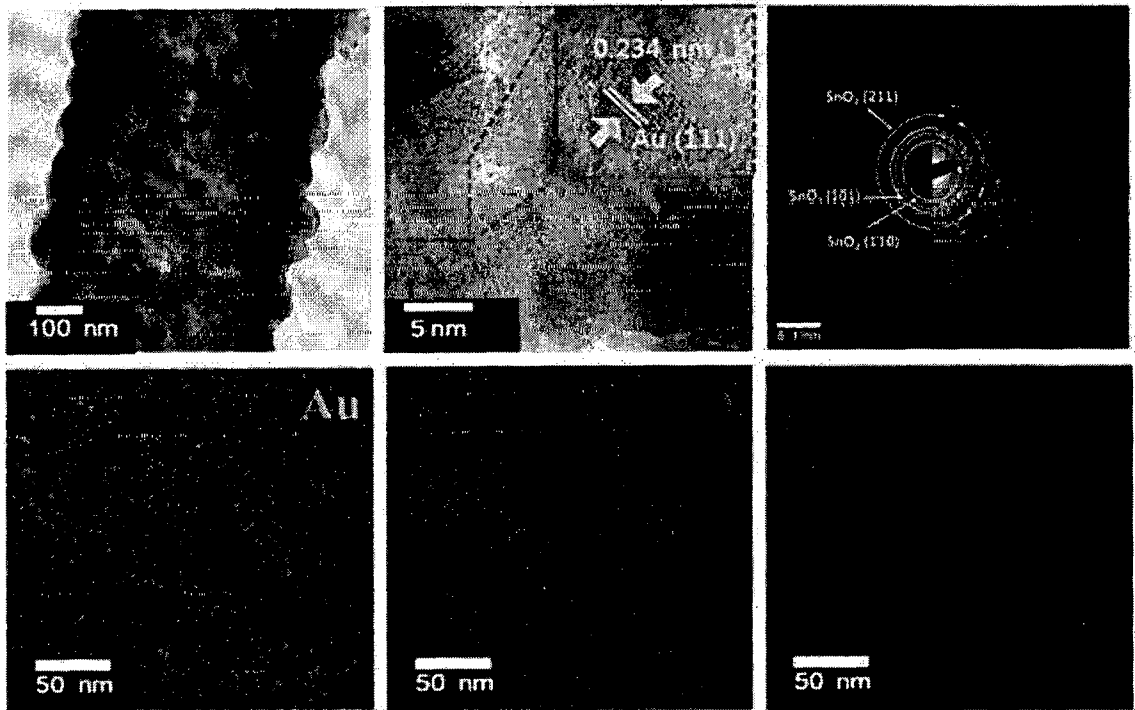
【도 25】



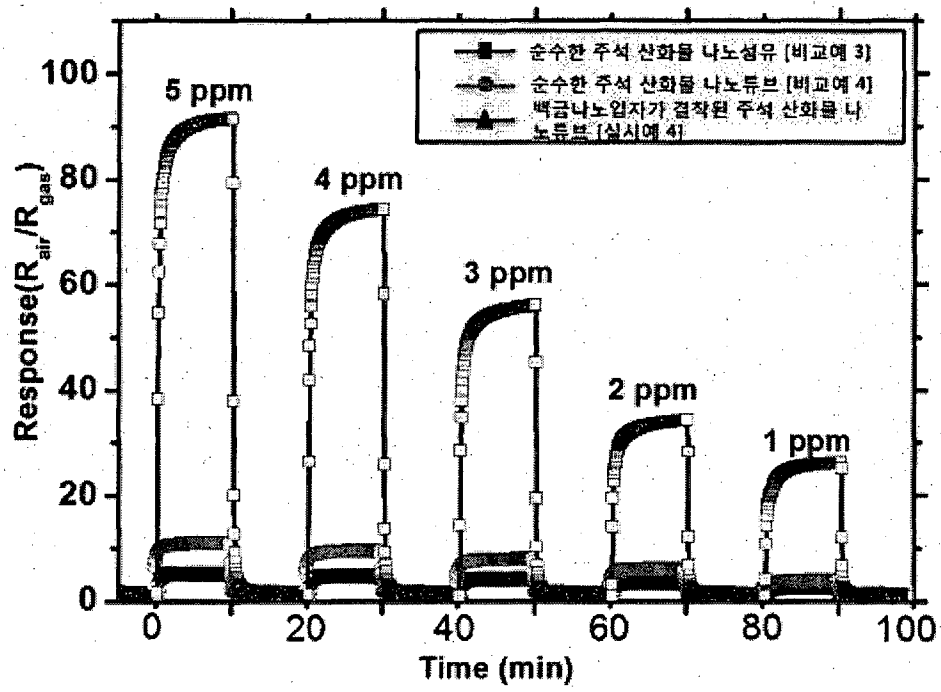
【도 26】



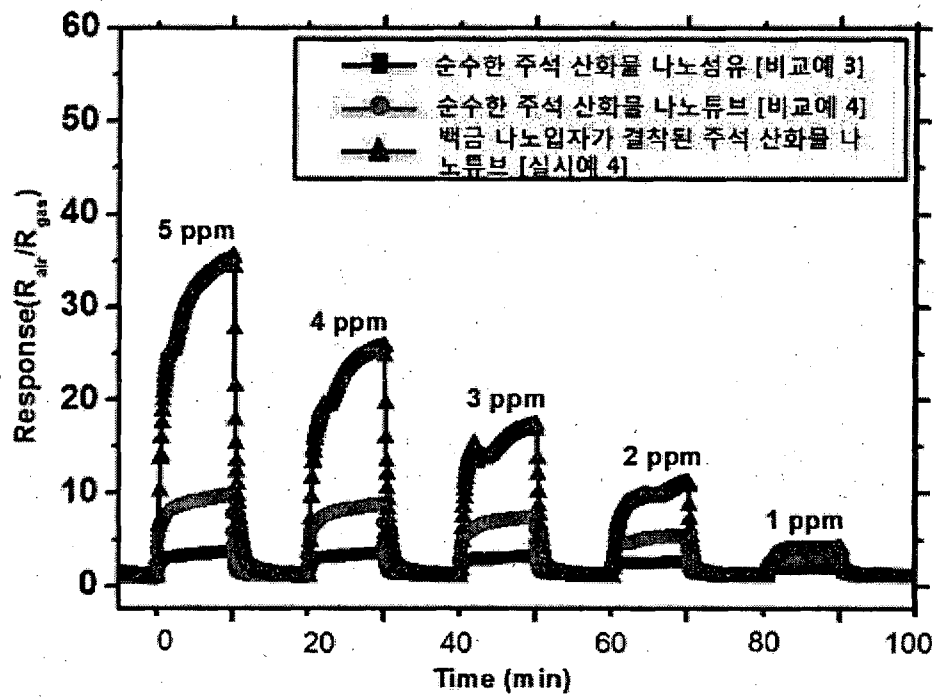
【도 27】



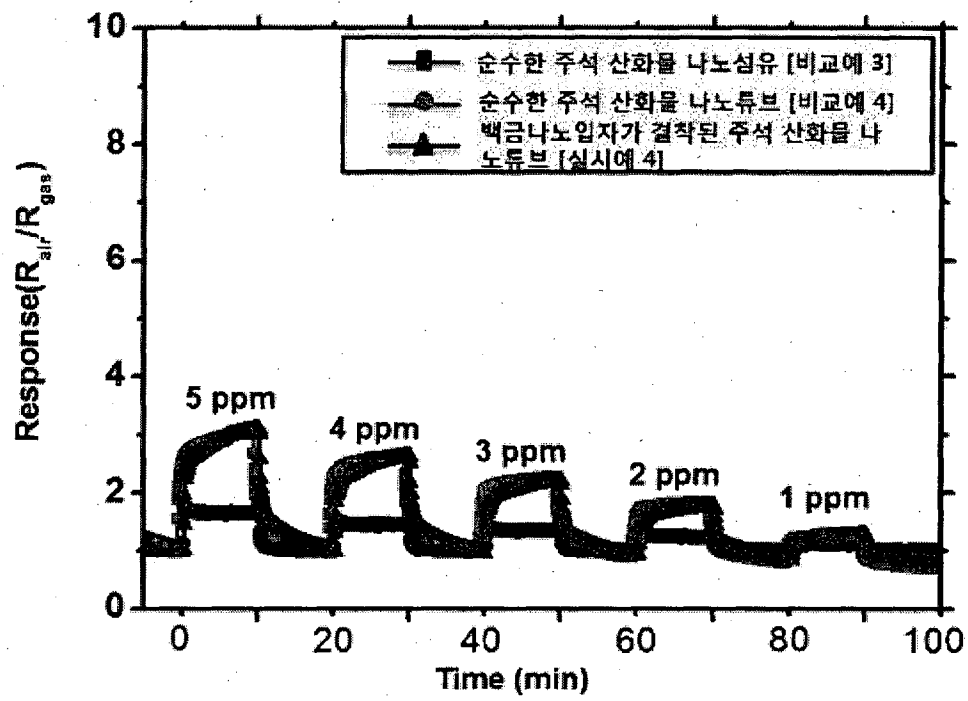
【도 28】



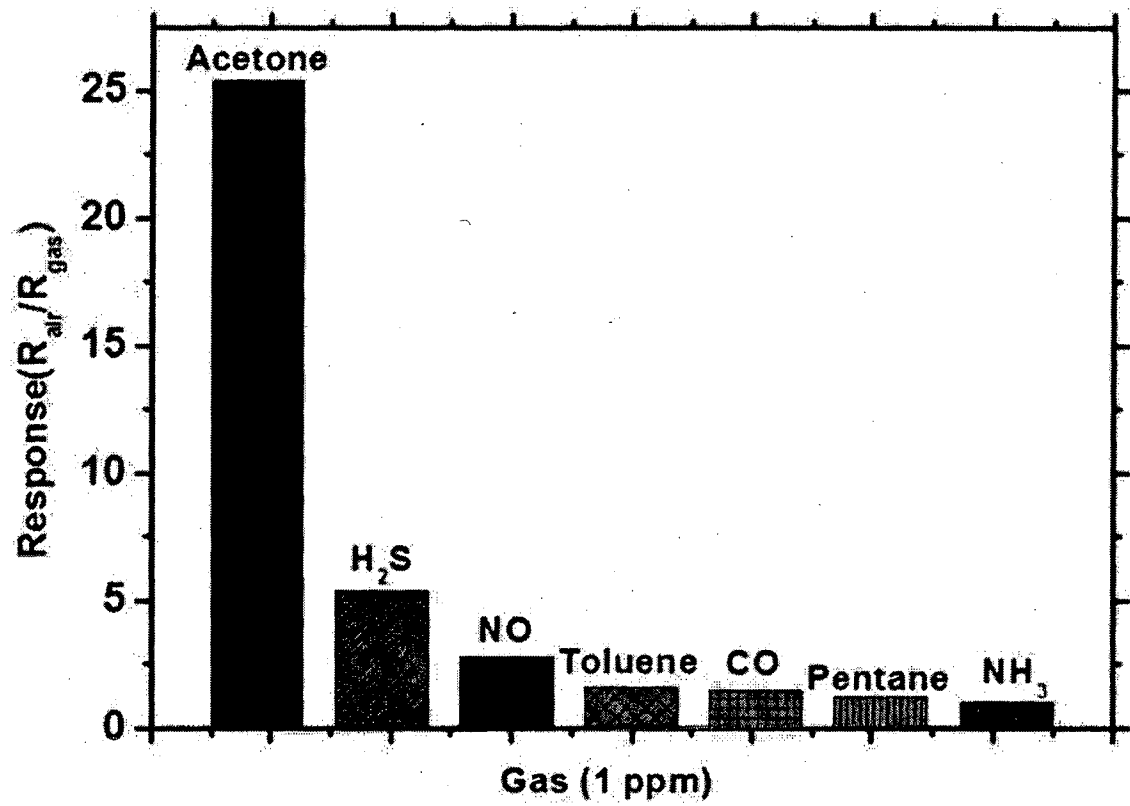
【도 29】



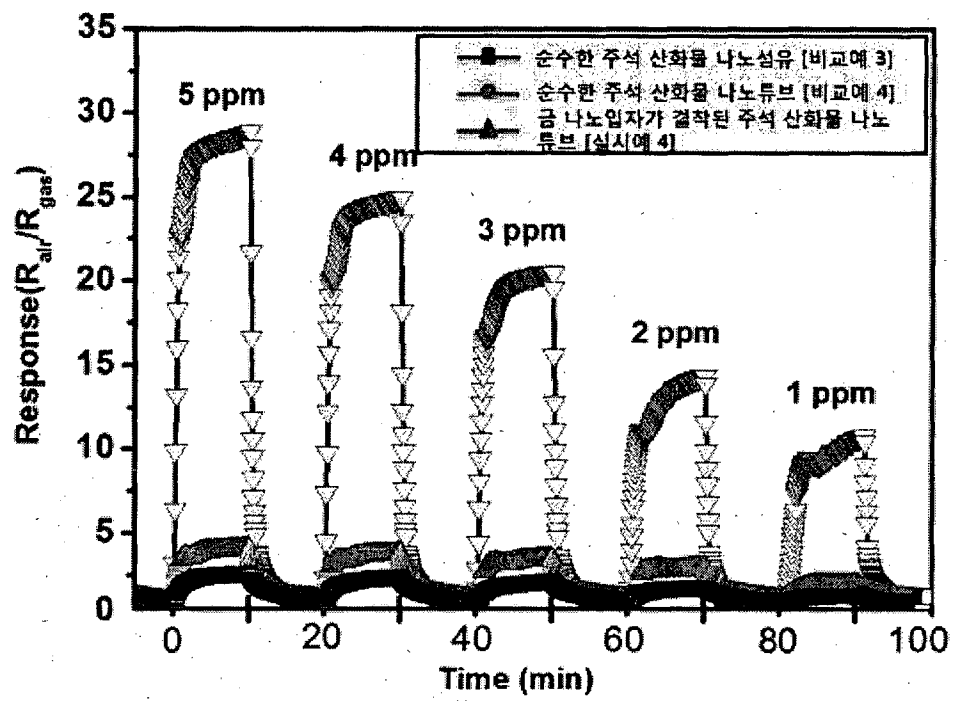
【도 30】



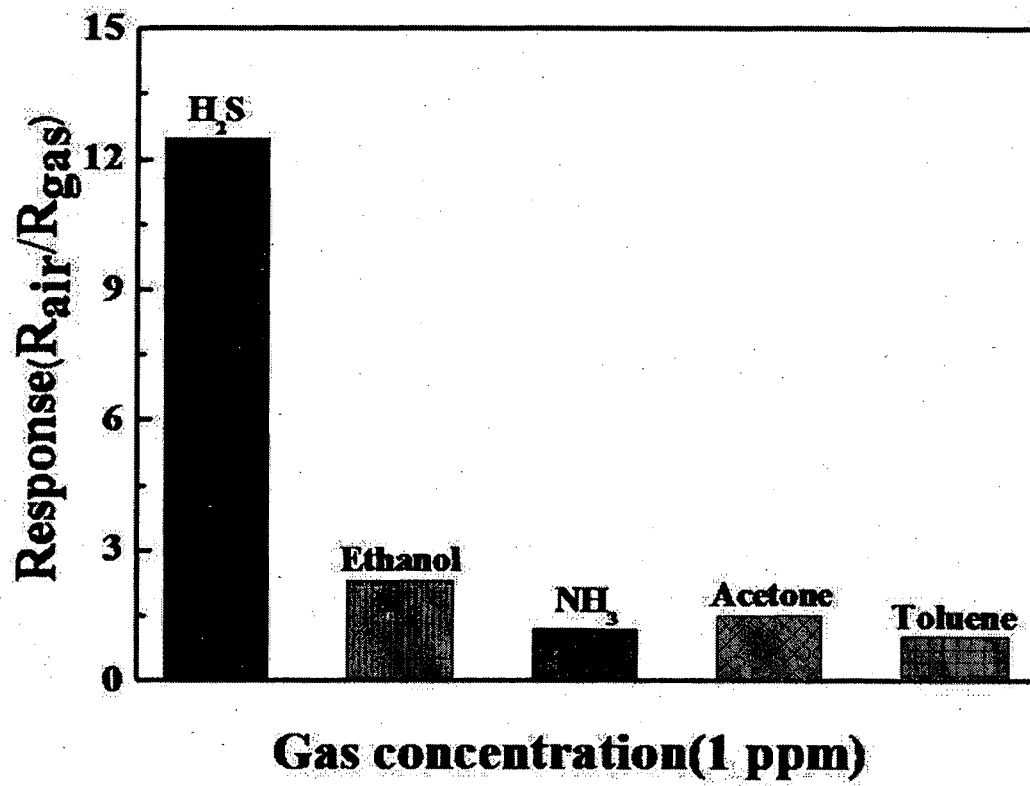
【도 31】



【도 32】



【도 33】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013707**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B82B 1/00(2006.01)i, G01N 27/407(2006.01)i, G01N 27/30(2006.01)i, B82Y 15/00(2011.01)n**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B82B 1/00; G01N 27/30; B82B 3/00; G01N 27/12; G01N 33/497; G01N 27/407; B82Y 15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: apoferritin, metal nanoparticle, catalyst, metal oxide, nano fiber, pore, nano tube, sensor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM, Sang Jun et al., "Highly Sensitive and Fast Responding Exhaled Breath Sensor using WO ₃ Nanofibers Functionalized by Apoferritin-Encapsulated Pt Nanoparticles", European Health Psychology Society 2014, 29 April 2014, Poster See the entire document.	15-17,19-23,25,30 32-35
Y		18,24,31
A		1-14,26-29
Y	KR 10-1400605 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 May 2014 See paragraphs [0051], [0093], [0094]; and claims 1, 2, 12, 17-20.	18,24,31
A	QIU, H et al., "Ferritin-Templated Synthesis and Self-Assembly of Pt Nanoparticles on a Monolithic Porous Graphene Network for Electrocatalysis in Fuel Cells", ACS Appl. Mater. Interfaces, [Epub.] 18 January 2013, vol. 5, no. 3, pages 787-787. See the entire document.	1-35
A	KR 10-2014-0136070 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 November 2014 See claims 1, 13.	1-35
A	KR 10-2014-0015897 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 February 2014 See claims 1, 12, 15.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 APRIL 2016 (11.04.2016)

Date of mailing of the international search report

19 APRIL 2016 (19.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1400605 B1	27/05/2014	NONE	
KR 10-2014-0136070 A	28/11/2014	KR 10-1552326 B1	14/09/2015
KR 10-2014-0015897 A	07/02/2014	KR 10-1408105 B1	19/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B82B 1/00(2006.01)i, G01N 27/407(2006.01)i, G01N 27/30(2006.01)i, B82Y 15/00(2011.01)n****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B82B 1/00; G01N 27/30; B82B 3/00; G01N 27/12; G01N 33/497; G01N 27/407; B82Y 15/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 아포페리틴, 금속 나노입자, 촉매, 금속산화물, 나노섬유, 기공, 나노튜브, 센서

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	김상준 등, "HIGHLY SENSITIVE AND FAST RESPONDING EXHALED BREATH SENSOR USING WO3 NANOFIBERS FUNCTIONALIZED BY APOFERRITIN-ENCAPSULATED PT NANOPARTICLES FOR THE DIAGNOSIS OF DIABETES", European Health Psychology Society 2014, 2014.04.29., 포스터 전체문헌 참조.	15-17, 19-23, 25, 30, 32-35
Y A		18, 24, 31 1-14, 26-29
Y	KR 10-1400605 B1 (한국과학기술원) 2014.05.27 단락 [0051], [0093], [0094]; 및 청구항 1, 2, 12, 17-20 참조.	18, 24, 31
A	QIU, H 등, "Ferritin-Templated Synthesis and Self-Assembly of Pt Nanoparticles on a Monolithic Porous Graphene Network for Electrocatalysis in Fuel Cells", ACS Appl. Mater. Interfaces, [Epub.] 2013.01.18., 5권, 3호, 페이지 787-787. 전체문헌 참조.	1-35
A	KR 10-2014-0136070 A (한국과학기술원) 2014.11.28 청구항 1, 13 참조.	1-35
A	KR 10-2014-0015897 A (한국과학기술원) 2014.02.07 청구항 1, 12, 15 참조.	1-35

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 11일 (11.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 19일 (19.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1400605 B1	2014/05/27	없음	
KR 10-2014-0136070 A	2014/11/28	KR 10-1552326 B1	2015/09/14
KR 10-2014-0015897 A	2014/02/07	KR 10-1408105 B1	2014/06/19