(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0016088
(43) 공개일자 2017년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/10 (2006.01) *B01J 23/52* (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01) *G01N 33/497* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/10 (2013.01)
B01J 23/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0109410
(22) 출원일자 2015년08월03일
심사청구일자 2015년08월03일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이종흔
서울특별시 강남구 영동대로 230 5-602(대치동, 우성1차아파트)
정현묵
서울특별시 성북구 안암로 35-5 101호(안암동4가)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 9 항

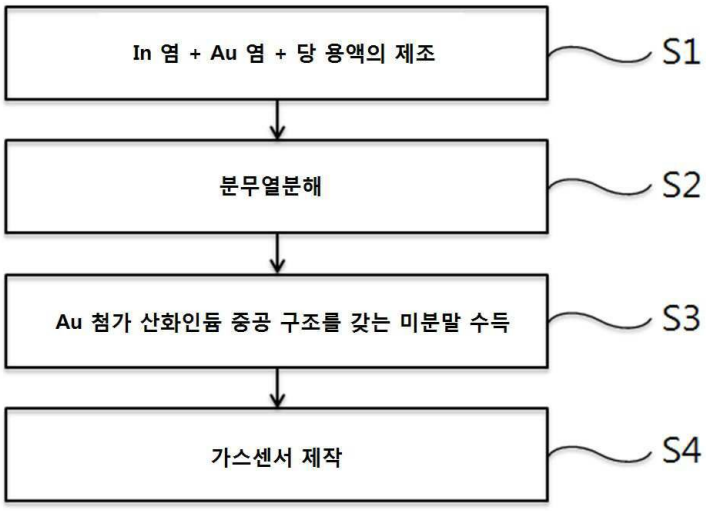
(54) 발명의 명칭 **산화인듐 중공구조 및 금 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체, 그 제조방법 및 이를 포함하는 에탄올 검출용 가스센서**

(57) 요 약

본 발명은 산화인듐 중공구조 및 금 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체, 그 제조방법 및 이를 포함하는 에탄올 검출용 가스센서에 관한 것으로서, 구체적으로는, 중공 구조를 갖는 In_2O_3 담체; 및 상기 담체에 담지된 Au 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체, 그 제조방법 및 이를 포함하는 에탄올 검출용 가스센서에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 에탄올 가스에 대해서 초고감도, 고선택성 및 고속응답 특성을 나타내는 에탄올 검출용 가스센서를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 15/00 (2013.01)
G01N 33/4972 (2013.01)
(72) 발명자
윤지욱
서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교안암캠퍼스(자연계) 창의관 616호 (안암동5가)
김준식
서울특별시 도봉구 도봉로155길 45-8 1층(도봉동)
김재혁
대전광역시 유성구 가정로 43 110동 1505호(신성동, 삼성한울아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10047868
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 핵심소재원천기술개발사업
연구과제명 운전자 음주여부를 3초이내로 감지하기 위한 반도체식 가스센서 어레이 및 복합센서/모듈 개발
기 여 율 1/2
주관기관 (주)센텍코리아
연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013R1A2A101006545
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 질병 자가진단용 고신뢰성 날숨가스 감응 산화물 소재설계
기 여 율 1/2
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

중공 구조를 갖는 In_2O_3 담체; 및

상기 담체에 담지된 Au 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Au 촉매는 상기 In_2O_3 담체를 기준으로 0.03 중량% 내지 3.00 중량%의 함량으로 담지된 것을 특징으로 하는 에탄올 검출용 복합체.

청구항 3

In 염, Au 염 및 당을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

상기 용액을 분무열분해 장치를 통해서 분사하여 분무열분해 반응을 수행하는 단계; 및

상기 분무열분해 반응 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함하는 에탄올 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 In 염은 $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (x = 2, 6 또는 9) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Au 염은 $AuCl_3$이고; 상기 당은 수크로오스, 글루코오스 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 에탄올 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 Au 염은 상기 In 염을 기준으로 0.03 중량% 내지 3.00 중량%의 함량으로 상기 용액 중에 포함되는 것을 특징으로 하는 에탄올 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 분무열분해 반응은 상기 용액을 2 L/m 내지 50 L/m의 분사 속도로, 600 ℃ 내지 1100 ℃로 가열된 전기로 내부로 분사시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 에탄올 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 따른 에탄올 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 에탄올 검출용 가스센서.

청구항 8

상기 에탄올 검출용 복합체 및 바인더를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액을 기판 상에 코팅, 건조 및 열처리하는 단계를 포함하는 에탄올 검출용 가스센서의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 코팅은 드롭-코팅 공정에 의해서 수행되며, 상기 건조는 70 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 수행되고, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 900 ℃에서 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 에탄올 검출용 가스센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화인듐 중공구조 및 금 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체, 그 제조방법 및 이를 포함하는 에탄올 검출용 가스센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체식 가스센서는 가스 감도가 뛰어나고, 경제적인 가격으로 소형 집적화가 가능하다는 장점이 있어 모바일 및 소형기기에 탑재 가능하며, 좁은 실내 환경 및 차량 내부와 같은 공간적 제약이 큰 곳에 사용하기 유리하다. 특히, 반도체형 가스센서는 음주자의 호기 (날숨)에 포함되어 있는 알콜을 검지하는 음주측정기에 활용될 수 있고, 운전자의 혈중 알콜 농도와 호기 중 알콜 농도는 상관관계가 있으므로, 운전자의 호기가 일정수준 (100~200 ppm) 이상인지의 여부를 판단하여, 음주운전 여부를 판단할 수도 있다.

[0003] 현재는 음주운전을 방지하기 위해서 경찰이 음주운전자로 의심되는 사람에게 혈중 알콜 농도를 운전자의 호기로부터 측정하는 것이 일반적이다. 그러나, 이 경우 효과적으로 음주운전을 방지하기 어려운 측면이 있는 바, 세계 각국에서는 교통사고의 방지를 위해 자동차 시동키에 음주측정센서를 부착하여, 운전자가 호기로부터 음주상태가 아님을 확인한 이후에 자동차의 시동이 가능하게 하는 장비를 부분적으로 활용하고 있다. 그러나, 이 경우에도, 호기를 불어넣는 부분의 위생적 관리가 어렵고, 운전자가 시동을 걸 때마다 번거로운 검사를 장시간에 걸쳐 해야되는 문제가 발생한다.

[0004] 상기 문제를 해결하기 위해서, 운전자의 음주 여부를 별도의 측정행위 없이도 정확히 판단하기 위해서 최근 비접촉 자동차 시동 제어용 음주 측정 장치의 활용이 검토되고 있다. 이러한 장치는, 음주자가 운전석에 탑승하여 자동차 문을 닫은 후 수초 이내에 음주자의 호기, 땀, 피부 호흡으로부터 배출된 미량의 알콜을 검지하여 자동차의 시동가능 여부를 자동으로 제어한다. 특히, 운전석 부근에 센서를 위치시키고, 자동차 문을 닫고 일정시간이 경과한 후에 에탄올 농도를 측정할 경우, 운전석 탑승자만의 음주 상태를 확인할 수 있으므로, 별도의 측정행위 없이도 차량에 탑승한 운전자의 음주 여부를 신속히 판별하고 이를 통해 차량 운전을 제어할 수 있으므로, 음주운전으로 인한 사회적 비용을 크게 개선할 수 있다. 그러나, 이 경우에도 음주자의 호기, 땀, 피부 호흡으로부터 배출된 알콜의 양이 작을 뿐만 아니라, 배출된 알콜이 자동차 실내의 기존공기와 혼합되어 희석되므로 알콜의 농도는 수 ppm 이내로 현저히 감소하게 된다. 따라서, 기존의 호기형 음주 측정센서는 수백 ppm 정도의 알콜을 측정해도 사용이 가능하지만, 비접촉 자동차 시동 제어용 음주 측정 장치에 활용되기 위한 센서는 수 ppm 또는 서브-ppm 수준의 미량 알콜에 대해서도 초고감도를 나타내야 한다.

[0005] 또한, 차량 내에서 지속적으로 발생하는 톨루엔, 자일렌 등과 같은 휘발성 유기화합물과, 자동차 연료의 연소로부터 생성되어 차량 내로 유입되는 일산화탄소, 산화질소 등의 가스가 운전자의 음주 여부 판별시 피검가스인 에탄올에 대한 방해가스로 작용하게 되므로, 이러한 방해신호를 최소화시키는 것이 필요하다. 더 나아가, 차량 내에 탑승한 운전자가 시동을 걸기까지 불편을 느끼지 못하도록 빠른 시간 (일반적으로 수초) 내에 측정이 완료되어야 하므로, 빠른 응답속도 및 회복속도를 보이는 가스 센서가 요구된다.

[0006] 관련하여, 산화인듐 나노 기공성 구형 구조를 이용한 가스센서로서, 가스 감응층이 나노 기공성 중공 구조 또는 나노 기공성 계층 구조를 가지는 In_2O_3로 이루어진 가스센서가 개시된 바 있으며, 이는 특히 H_2S 및 CO에 대해서 고감도, 빠른 응답속도 및 빠른 회복속도를 나타내는 것을 특징으로 한다 (특허문헌 1). 또한, 특수한 구조를 갖는 In_2O_3를 이용하여 가스 선택성을 향상시키고자 하는 다양한 연구들도 보고된 바 있다 (비특허문헌 1 내지 3).

[0007] 그러나, 현재까지 비접촉 자동차 시동 제어용 음주 측정 장치에 적용하기에 최적화된 에탄올 검출용 가스센서는 보고된 바 없으며, 구체적으로, i) 차량 내에서 희석된 미량의 에탄올도 검출할 수 있을 정도의 높은 감도를 나타내고, ii) 차량 내 다양한 방해가스에 의한 검출 오류를 방지할 수 있을 정도로 에탄올에 대해서 높은 선택성을 나타내며, iii) 차량에 적용가능한 정도로 높은 응답속도 및 회복속도를 나타내는 에탄올 검출용 가스센서가 요구되고 있다.

[0008] 첫째로, 음주자의 호기, 땀, 피부 호흡으로부터 배출된 알콜은 확산되면서 자동차 실내 공기와 혼합되어 희석된다. 따라서, 음주 운전자가 탑승한 상태에서 알콜의 농도는 2 ppm 이하로 내려가게 되므로, 2 ppm 이하의 에탄올에도 큰 감도를 나타내는 감응소재가 필요하다. 둘째로, 자동차 내부에 존재하는 다양한 방해가스에 대해 센서의 오동작 가능성이 낮아야 한다. 자동차 내부는 시트, 데쉬보드 등에서 자일렌, 톨루엔 등의 휘발성 유기화합물이 발생하고, 타 자동차에서 배출된 배기가스 중의 질소산화물, 일산화탄소, 탄화수소 등 다양한 가스가 유입된다. 따라서, 상기 방해가스에는 감도가 낮고, 수 ppm 이하의 에탄올에 대해서는 감도가 큰 선택성이 요구된다. 셋째로, 가스센서의 응답속도가 신속해야 한다. 운전석 부근에 센서를 위치시키고, 자동차 문이 닫힌 후부터 가스센서의 신호를 측정할 경우, 에탄올의 확산시간에 따른 센서의 신호변화가 발생한다. 조수석 또는 뒷좌석에 음주상태의 승객이 탑승할 경우, 센서와 거리가 멀기 때문에 에탄올의 확산에 5초 이상이 소요되지만, 운전석에 음주상태의 운전자가 탑승할 경우에는 센서와의 거리가 가깝기 때문에 3초 이내의 시간에서 센서 부근의 가스 농도가 증가하게 된다. 따라서, 운전자의 음주상태와 승객의 음주상태를 구별하기 위해서는, 센서의 응답속도가 수 초 이내의 쾌속응답성을 나타내야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 등록특허공보 제10-0993171호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: X. Li, RSC Adv. 5 (2015) 545-551

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Y. Wang, RSC Adv. 5 (2015) 9884-9890

(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: S. An, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 979-984

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하여, 비접촉 자동차 시동 제어와 같은 다양한 방식으로 차량에 적용이 가능한 에탄올 검출용 가스센서를 제공하고자 하며, 특히 에탄올 가스에 대해서 초고감도, 고선택성 및 고속응답 특성을 나타내는 에탄올 검출용 가스센서를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,

[0013] 중공 구조를 갖는 In_2O_3 담체; 및

[0014] 상기 담체에 담지된 Au 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체를 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Au 촉매는 상기 In_2O_3 담체를 기준으로 0.03 중량% 내지 3.00 중량%의 함량으로 담지될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,

[0017] In 염, Au 염 및 당을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

[0018] 상기 용액을 분무열분해 장치를 통해서 분사하여 분무열분해 반응을 수행하는 단계; 및

[0019] 상기 분무열분해 반응 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함하는 에탄올 검출용 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 In 염은 $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (x = 2, 6 또는 9) 및 그 혼합물로 이루어진 군으

로부터 선택된 것이며; 상기 Au 염은 $AuCl_3$이고; 상기 당은 수크로오스, 글루코오스 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 Au 염은 상기 In 염을 기준으로 0.03 중량% 내지 3.00 중량%의 함량으로 상기 용액 중에 포함될 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 분무열분해 반응은 상기 용액을 2 L/m 내지 50 L/m의 분사 속도로, 600 ℃ 내지 1100 ℃로 가열된 전기로 내부로 분사시킴으로써 수행될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 에탄올 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 에탄올 검출용 가스센서를 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은,

[0025] 상기 에탄올 검출용 복합체 및 바인더를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및

[0026] 상기 용액을 기판 상에 코팅, 건조 및 열처리하는 단계를 포함하는 에탄올 검출용 가스센서의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 코팅은 드롭-코팅 공정에 의해서 수행되며, 상기 건조는 70 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 수행되고, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 900 ℃에서 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 에탄올 가스에 대해서 초고감도, 고선택성 및 고속응답 특성을 나타내는 에탄올 검출용 가스센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 에탄올 검출용 가스센서를 제조하기 위한 개략적인 공정도를 도시한 도면이다.

도 2a 내지 2d는 실시예 1에 따라서 제조된 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체 (2a), 및 비교예 1 (2b), 비교예 2-1 (2c), 비교예 2-2 (2d)에 따라서 제조된 에탄올 검출 물질들에 대한 SEM 사진들을 도시한 도면이다.

도 3a 내지 3d는 동작온도 400 ℃, 425 ℃ 및 450 ℃에서 실시예 1 (3a), 비교예 1 (3b), 비교예 2-1 (3c) 및 비교예 2-2 (3d)의, 에탄올 1 ppm, 톨루엔 1 ppm, 자일렌 1 ppm, NO_2 2 ppm, CO 30 ppm에 대한 가스 감응 측정을 통한 감도를 비교한 그래프이다.

도 4a 및 4b는 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2-1 및 비교예 2-2에 따라서 제조된 가스센서들의 동작온도별 에탄올 90% 응답속도 (4a) 및 90% 회복속도 (4b)를 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2-1 및 비교예 2-2에 따라서 제조된 가스센서들의, 에탄올 1 ppm 및 자일렌 1 ppm에 대한 감도와 에탄올의 자일렌 대비 선택성을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 6a 및 6b는 실시예 1에 따라서 제조된 가스센서의 400 ℃에서 농도변화에 따른 저항 변화 (6a) 및 에탄올 농도에 따른 감도 변화 (6b)를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1에 따라서 제조된 가스센서의 각 농도별 에탄올 감도를 기존의 연구들과 비교한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0031] 본 발명에서는 비접촉 자동차 시동 제어용 음주 측정 장치에 적용가능할 정도의 미량의 에탄올 (예를 들어, 2 ppm 이하의 미량)을 검출할 수 있는 우수한 검출 감도를 지니고, 차량 내부에 존재하는 다양한 방해가스 존재하에서도 에탄올에 대해서 탁월한 선택성을 지니며, 운전자의 음주상태와 승객의 음주상태를 구별하여 시동 제어를 작동시킬 수 있을 정도로 신속한 응답시간을 갖는 에탄올 검출용 가스센서를 제공하고자 한다.

[0032] 이를 위해서 본 발명은,

[0033] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서,

[0034] 중공 구조를 갖는 In_2O_3 담체; 및

[0035] 상기 담체에 담지된 Au 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체를 제공한다.

[0036] 즉, 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체는 중공 구조의 In_2O_3 담체를 포함하는 바, 이러한 중공 구조는 응집성이 적고, 가스 확산에 유리하며, 비표면적이 매우 우수하여 본 발명에 따른 복합체의 에탄올 검출 감도를 월등한 수준으로 향상시킬 수 있다. 더 나아가, 이러한 중공 구조는 가스 확산성이 우수하여 에탄올 감응의 신속성 및 가역성을 증대시키는 데에도 기여하는 바, 본 발명에 따른 가스센서가 빠른 응답속도 및 회복속도를 나타내도록 하는 데에도 기여한다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체는 이러한 중공 구조의 In_2O_3 담체에 담지된 Au 촉매를 포함하는 바, 첨가된 Au 촉매는 에탄올 가스에 대한 감도를 높일 뿐만 아니라, 하기 실시예의 데이터로부터 입증되는 바와 같이, 다른 방해가스 대비 에탄올 가스에 대한 선택성을 높이는데 기여하게 된다.

[0038] 특히, 상기 Au 촉매는 상기 In_2O_3 담체를 기준으로 0.03 중량% 내지 3.00 중량%의 함량으로 담지될 수 있는데, Au 촉매의 담지량이 0.03 중량% 미만인 경우에는 에탄올 가스에 대한 감도 저하 및 선택성 저하를 초래할 수 있어서 바람직하지 않고, 반대로 3.00 중량%를 초과하는 경우에는 가스센서 제작에 고비용이 소요될 뿐만 아니라, 기저 저항이 낮아져 전체적인 가스에 대한 감도 저하를 초래한다는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 에탄올 검출용 복합체의 제조방법을 제공하며, 본 발명에 따른 방법은,

[0040] In 염, Au 염 및 당을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

[0041] 상기 용액을 분무열분해 장치를 통해서 분사하여 분무열분해 반응을 수행하는 단계; 및

[0042] 상기 분무열분해 반응 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함한다.

[0043] 도 1에는 본 발명에 따른 에탄올 검출용 가스센서를 제조하기 위한 개략적인 공정도를 도시하였으며, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 방법에서는 먼저 탈이온수 등의 용매에 In 염, Au 염 및 당을 첨가하고 교반시킴으로써 균일한 용액을 제조하는 단계를 수행한다 (S1). 이때, 상기 In 염으로는, $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (x = 2, 6 또는 9) 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용가능하고, 상기 Au 염으로는 $AuCl_3$을 사용가능하며, 상기 당으로는 수크로오스, 글루코오스 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용할 수 있다.

[0044] 또한, 결과물인 에탄올 검출용 복합체 중 In/Au 함량비를 맞추기 위해서, 상기 Au 염은 상기 In 염을 기준으로 0.03 중량% 내지 3.00 중량%의 함량으로 상기 용액 중에 포함될 수 있다.

[0045] 이어서, 다음 단계로, 상기 제조된 용액에 대해서 분무열분해 반응을 수행하게 된다 (S2). 이러한 분무열분해 반응을 수행하게 되면, 용액 중에 존재하는 In 염 및 Au 염이 분사될 때, 함께 존재하는 수크로오스가 고온에서 급속히 분해되면서 In 금속 입자들이 중공 구조를 유지하며 산화된다. 구체적인 분무열분해 반응의 조건으로서, 2 L/m 내지 50 L/m의 용액 분사 속도, 및 600 ℃ 내지 1100 ℃의 전기로 내부 온도를 유지하게 된다. 이때, 용액 분사 속도가 2 L/m 미만인 경우에는 수크로오스의 열분해 반응 시간이 길어서 중공 구조가 형성되지 않는 문제점이 있으며, 50 L/m를 초과하는 경우에는 수크로오스의 열분해 반응 시간이 짧아서 중공 구조가 깨지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다. 또한, 전기로 내부의 온도가 600 ℃ 미만인 경우에는 수크로오스가 분해되지 않는 문제점이 있으며, 1100 ℃를 초과하는 경우에는 과다한 열에 의해 수크로오스의 분해 속도가 매우 빨라 중공 구조가 깨지는 문제점이 있어서 바람직하지 않다.

[0046] 상기 과정들을 거치게 되면 In_2O_3 중공 구조 내부에 Au 촉매가 담지된 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체를 제조할 수 있으며 (S3), 제조된 복합체는 에탄올 검출용 가스센서를 제작하는데 사용될 수 있다 (S4). 따라서, 본 발명에 따른 에탄올 검출용 가스센서의 제조방법은,

[0047] 상기 에탄올 검출용 복합체 및 바인더를 포함하는 용액을 제조하는 단계;

[0048] 상기 용액을 기판 상에 코팅, 건조 및 열처리하는 단계를 포함하는 바,

[0049] 예를 들어, 전술한 과정에 의해서 제조된 복합체를 바인더와 함께 탈이온수 등에 혼합하여 패터닝 용액을 제조한 다음, 알루미나 기판 등에 드롭-코팅 (drop-coating)시킴으로써 수행될 수 있다. 코팅이 완료된 기판에 대해서는 건조 및 열처리 과정을 수행하게 되며, 상기 건조는 70 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안

수행되고, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 900 ℃에서 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다.

[0050] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0051] 실시예 1. 중공 구조를 갖는 In_2O_3 담체 및 Au 촉매를 포함하는 에탄올 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 본 발명에 따른 가스센서의 제작

[0052] 600 mL의 탈이온수에 0.05 M의 인듐 (III) 나이트레이트 하이드레이트 ($In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (x = 2, 6 또는 9), 99.999% 트레이스 메탈 베이시스, Sigma-Aldrich Co.)와 0.15 M의 수크로오스 ($C_{12}H_{22}O_{11}$, >99.5%, Sigma-Aldrich Co.)를 첨가하여 10 분 동안 교반하였다. 상기 용액에 금 (III) 클로라이드 ($AuCl_3$, 99.99% 트레이스 메탈 베이시스, Sigma-Aldrich Co.)을 Au/In = 0.3 (실시예 1) 중량%가 되도록 첨가한 뒤 10 분 동안 교반하여 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 분사기 (nebulizer) 용기에 담고, 용기를 분무열분해 장비에 장착한 뒤, 산소 분위기에서 900 ℃로 가열된 전기로 내부로 5 L/분의 분사 속도로 분무열분해 반응을 진행하였다. 반응을 통해 얻어진 미분말을 수득하여 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체를 제작하였다.

[0053] 상기 합성된 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체를 바인더 및 탈이온수와 혼합하여 Au 전극이 패터닝된 알루미나 기판에 드롭-코팅하고, 80 ℃에서 2 시간 동안 건조한 다음, 500 ℃에서 2 시간 동안 열처리하여 본 발명에 따른 가스센서를 제작하였다. 제작된 가스 센서를 퀴츠 튜브로 구성된 가스 센싱 챔버 내부에 위치시키고 순수한 공기 또는 혼합가스를 번갈아 가며 주입하여 저항의 변화를 측정했다. 가스는 MFC를 통해 미리 혼합시킨 후 4-웨이 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 챔버 내부의 총 유량은 500 sccm으로 고정하여 가스 농도의 급격한 변화에도 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0054] 비교예 1. 중공 구조를 갖는 In_2O_3를 포함하는 에탄올 검출 물질을 가스 감응층으로 포함하는 가스센서의 제작

[0055] 600 mL의 탈이온수에 0.05 M의 인듐 (III) 나이트레이트 하이드레이트 ($In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (x = 2, 6 또는 9), 99.999% 트레이스 메탈 베이시스, Sigma-Aldrich Co.)와 0.15 M의 수크로오스 ($C_{12}H_{22}O_{11}$, >99.5%, Sigma-Aldrich Co.)를 첨가하여 10 분 동안 교반하였다. 상기 용액을 실시예 1과 동일한 조건에서 분무열분해하여 순수한 In_2O_3 중공구조를 제조하였다. 이후, 센서의 제조방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 수행하였다.

[0056] 비교예 2-1. 상용 인듐 산화물 미분말을 포함하는 에탄올 검출 물질을 가스 감응층으로 포함하는 가스센서의 제작

[0057] 상용 미분말인 인듐 (III) 옥사이드 (In_2O_3, 나노파우더, <100nm 99.9% 메탈 베이시스, Sigma-Aldrich Co.)를 바인더 및 탈이온수와 혼합한 뒤, Au 전극이 패터닝된 알루미나 기판에 드롭-코팅하고 80 ℃에서 2 시간 동안 건조한 다음, 500 ℃에서 2 시간 동안 열처리하여 가스센서를 제작하였다. 이후, 제조된 가스 센서의 가스 감응 측정은 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 수행하였다.

[0058] 비교예 2-2. Au 도핑된 상용 인듐 산화물 미분말을 포함하는 에탄올 검출 물질을 가스 감응층으로 포함하는 가스센서의 제작

[0059] 상용 미분말인 인듐 (III) 옥사이드 (In203, 나노파우더, <100nm 99.9% 메탈 베이시스, Sigma-Aldrich Co.) 미분말에 금 (III) 클로라이드 (AuCl3, 99.99% 트레이스 메탈 베이시스, Sigma-Aldrich Co.)을 Au/In = 0.3 중량%가 되도록 첨가한 뒤, 탈이온수와 섞어 용액을 제조하였다. 상기 용액을 80 ℃에서 교반하며 증발시켜 제조한 미분말을 500 ℃에서 2 시간 동안 열처리하여 Au 도핑된 상용 In_2O_3 미분말을 합성하였다. 이후, 센서의 제조방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 수행하였다.

[0060] 실시예 1, 비교예 1, 2-1 및 2-2에 의해서 합성된 미분말들을 이용하여 가스 센서를 제작한 다음, 400 ℃, 425 ℃ 및 450 ℃ 총 세 가지 온도에서 가스 감응 특성을 측정하였고, 모든 가스에 대해 측정한 결과, 제작된 가스센서들은 환원성 가스 (에탄올, 톨루엔, 자일렌, 일산화탄소)에 대해서 저항이 감소하고, 산화성 가스 (이산화질소)에 대해 저항이 증가하는 n-타입 산화물 반도체형 거동을 나타내었다. 따라서, 환원성 가스에 대한 가스 감도를 R_a/R_g (R_g: 가스 중에서의 소자 저항, R_a: 공기 중에서의 소자 저항)로 정의하고, 산화성 가스에 대한 가스 감도를 R_g/R_a로 정의하였다. 각 가스센서들로 측정한 에탄올 감도 ($S_{ethanol}$)와 다른 방해가스들의 감도 (S_{ga}

$_s$)와의 비 ($S_{ethanol}/S_{gas}$)를 통해 에탄올 선택성을 계산하였다.

[0061] 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 (R_a), 피검가스 (에탄올 1 ppm, 자일렌 1 ppm, 톨루엔 1 ppm, 일산화탄소 30 ppm, 이산화질소 2 ppm)를 흘려주어 분위기를 바꾸고, 가스 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 (R_g), 공기를 흘려주어 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정하였다. 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g라고 하고, 공기 중의 저항을 R_a 라고 할 때 (R_g-R_a 또는 R_a-R_g)의 90%가 변화되어 가스저항 (R_g)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간을 90% 응답시간으로 정의하였다. 가스에 노출되었을 때 저항 (R_g)에서 공기로 분위기를 바꿀 경우 저항이 감소되는데, 이때 역시 (R_g-R_a 또는 R_a-R_g)의 90%가 변화되어 공기저항 (R_a)에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

[0062] 결과

[0063] 도 2a 내지 2d는 분무열분해 합성법을 이용해서 제조된 실시예 1 (도 2a)과 비교예 1 (도 2b)의 에탄올 검출 물질에 대한 전자현미경 이미지와, 상용 미분말을 이용해서 제조된 비교예 2-1 (도 2c) 및 2-2 (도 2d)의 에탄올 검출 물질에 대한 전자현미경 이미지이다. 도 2a 내지 2d를 참조하면, 분무열분해 합성을 통해 제조된 실시예 1에 따른 에탄올 검출용 복합체와 비교예 1에 따른 에탄올 검출 물질은 모두 중공구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 분무열분해 합성시 분사기에 채운 용액 내에 존재하는 금속염과 수크로오스가 분사기를 통해 분사되었을 때, 수크로오스가 전기로 내의 고온에서 급속히 분해되면서 금속염 입자들이 중공구조를 유지하며 산화하는 것을 돕기 때문이다. 또한, 실시예 1과 비교예 1은 금속 촉매인 Au 첨가 유무에 상관없이 거의 동일한 중공구조 형태를 유지하고 있음을 확인하였다. 전자현미경을 통해 상용 미분말인 비교예 2-1과 여기에 Au를 첨가한 2-2는 100 nm 이하의 일차 입자들이 응집되어있는 모양을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체는 수크로오스의 첨가를 통해 응집이 적고, 가스 확산에 유리하며 비표면적이 우수한 중공 구조체로 효과적으로 합성될 수 있었으며, 가스센서에 최적화된 구조를 달성할 수 있었다.

[0064] 도 3a 내지 3d는 실시예 1 (Au-In_2O_3 중공구조, 3a), 비교예 1 (In_2O_3 중공구조, 3b), 비교예 2-1 (In_2O_3 상용미분말, 3c), 및 비교예 2-2 (Au-In_2O_3 상용미분말, 3d)에 따라서 제작된 가스센서의 각 동작온도별 에탄올, 톨루엔, 자일렌, 이산화질소, 일산화탄소에 대한 가스 감도를 나타낸 것이다. 도 3a 내지 3d를 참조하면, 중공 구조로 합성된 실시예 1 및 비교예 1과, 상용 미분말을 그대로 사용한 비교예 2-1 및 2-2의 가스 감도를 비교할 수 있다. 중공 구조 (비교예 1)에 Au를 첨가할 경우 (실시예 1), 가스 감도가 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 2-1에 귀금속 촉매인 Au를 첨가할 경우 (비교예 2-2)에도 가스 감도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해서, Au가 가스 분해 촉매 역할을 효과적으로 증대시키는 것을 알 수 있다.

[0065] 도 4a 및 4b에는 각 가스센서의 동작온도별 에탄올 90% 응답속도 및 90% 회복속도를 도시하였다. 측정 결과, 이차 입자의 모양에 관계없이 90% 응답속도는 모두 3초 이내로 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 90% 회복속도의 경우에는 동작온도 중 가장 낮은 400 ℃의 온도에서 실시예 1이 가장 빠른 것을 확인할 수 있었으며, 425 ℃와 450 ℃에서는 각각 비교예 1과 비교예 2-1이 가장 빠른 것으로 나타났다. 비교예 2-1이 빠른 회복속도를 보이는 것은 전체적인 가스 감응이 낮아 회복에 상대적으로 짧은 시간이 소요되는 것으로 판단되며, 가스 감도가 높은 실시예 1 및 비교예 1이 각각 낮은 온도에서 빠른 회복속도를 나타내는 것은, 높은 저항변화에도 불구하고, 가스 확산성이 우수한 중공구조를 채택함으로써 에탄올 감응의 가역성을 증대시키기 때문으로 판단할 수 있다.

[0066] 도 5는 각 가스센서의 자일렌 대비 에탄올 선택성을 평가하여 나타낸 그래프이다. 그 결과, 동작온도 450 ℃에서 실시예 1 및 비교예 1이 모든 동작 온도에서 상용 미분말을 이용한 비교예 2-1 및 비교예 2-2에 비해 높은 에탄올 선택성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 중공 구조의 높은 기공성과 가스 반응 면적에 에탄올 산화 촉매 작용을 하는 Au를 담지시킴으로써, 에탄올의 선택적인 분해 촉매를 활성화시켜 자일렌 대비 에탄올의 선택성을 높인 결과로 판단된다. 특히, 비교예 2-1 (In_2O_3 상용 미분말)과 비교예 2-2 (Au-In_2O_3 상용 미분말)의 비교를 통해서, Au의 담지 유무에 따른 에탄올 선택성 차이의 발생 여부를 확인할 수 있다. 상기 결과는 에탄올에 대해서 높은 감도와 선택성을 동시에 얻기 위해서는 중공 구조와 Au 촉매가 동시에 필요함을 의미한다.

[0067] 도 6a 및 6b는 실시예 1에 따른 에탄올 검출용 복합체의 에탄올 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타낸 것이다. 도 6a 및 6b를 참조하면, 동작온도 400 ℃에서, 50, 100, 250, 500 ppb 및 1 ppm 농도의 에탄올 가스에 대해서 각각 5.63, 6.53, 10.61, 14.33 및 19.90의 높은 수준의 에탄올 감도를 보이는 것을 확인할 수

있다. 이는 실시예 1이 2 ppm 보다 낮은 농도 수준의 에탄올 가스에도 우수한 감도를 나타내는 것을 보여주는 결과이며, 본 발명의 목적인 차량 내 운전자의 호기를 통한 음주 측정 여부 판별에 효과적으로 적용될 수 있음을 보여주는 결과이다.

[0068] 한편, 도 7에는 각 농도별 에탄올 감도를 기존의 연구들과 비교한 결과를 나타내었다. 도 7을 참조하면, 본 발명에 따른 에탄올 검출용 복합체가 기존의 연구들에 비해서 낮은 농도 수준의 에탄올에 대해서 월등히 높은 감도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 일반적으로 높은 에탄올 감도를 갖는 것으로 알려진 SnO_2 보다도 효과적으로 저농도의 에탄올을 검지할 수 있음을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 고감도, 고선택성 및 고속응답 특성을 갖는 산화물 반도체형 에탄올 가스센서를 제공할 수 있다.

[0069] [도 7의 기존 연구들]

[0070] 1. S. Phadungdhitidhada, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 1368-1373

[0071] 2. J.-J. Ho, Sens. & Act. B 50 (1998) 227-233

[0072] 3. H.-C. Chiu, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7256-7259

[0073] 4. Y. Lingmin, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 3140-3144

[0074] 5. E. Comini, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1869-1871

[0075] 6. R. Rella, Sens. & Act. B 44 (1997) 462-467

[0076] 7. J. Huang, Sens. & Act. B 147 (2010) 467-474

[0077] 8. Q. Zhao, Eur. J. Inorg. Chem. (2006) 1643-1648

[0078] 9. J.-P. Ge, Sens. & Act. B 113 (2006) 937-943

[0079] 10. Z. Ying, Nanotechnology 15 (2004) 1682-1684

[0080] 11. D. Chen, Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 2112-2117

[0081] 12. Y. Zhang, Sens. & Act. B 144 (2010) 43-48

[0082] 13. Y. Zhang, Sens. & Act. B 132 (2008) 67-73

[0083] 14. X. Li, RSC Adv. 5 (2015) 545-551

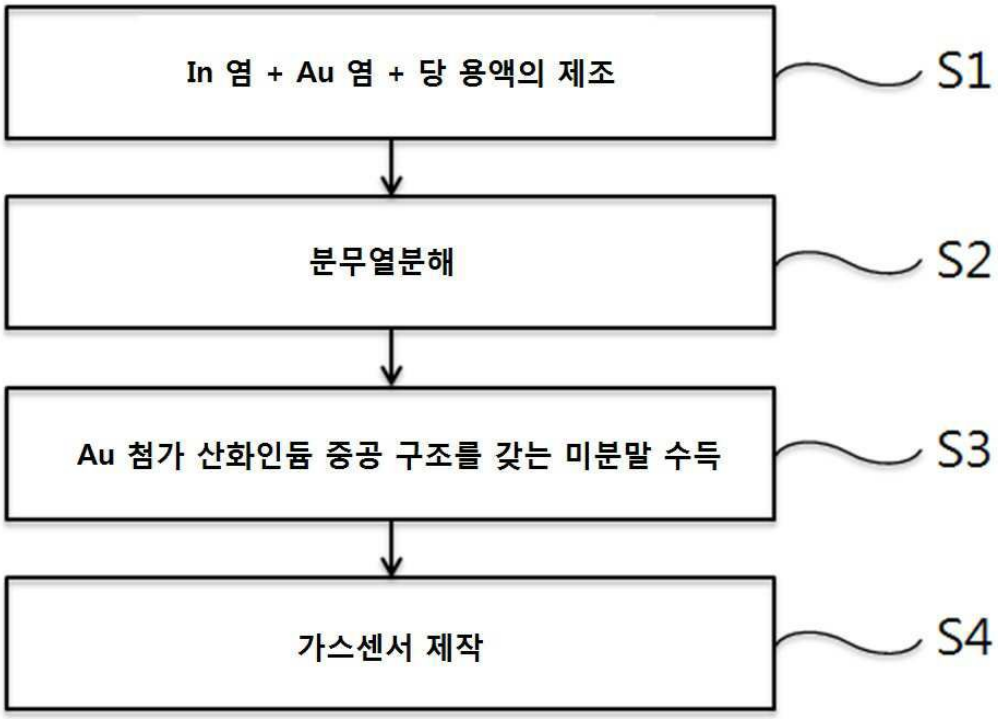
[0084] 15. Y. Wang, RSC Adv. 5 (2015) 9884-9890

[0085] 16. S. An, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 979-984

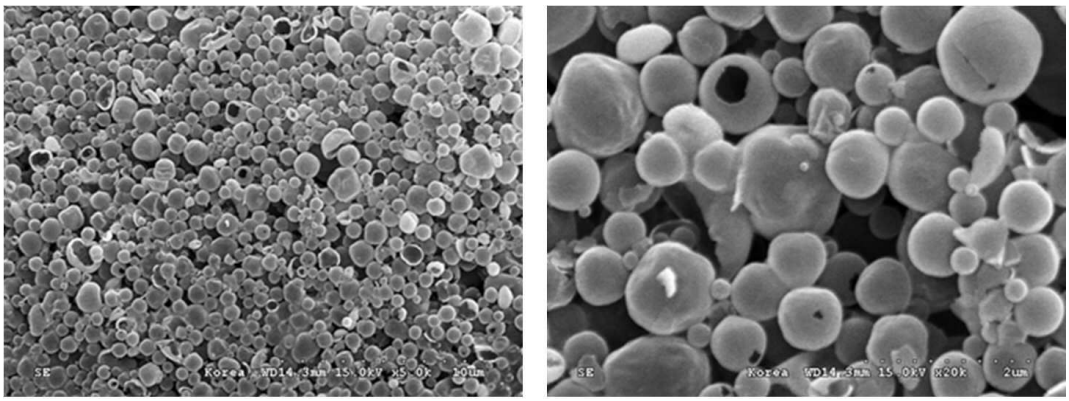
[0086] 17. X. Xu, Sens. & Act. B 160 (2011) 713-719.

도면

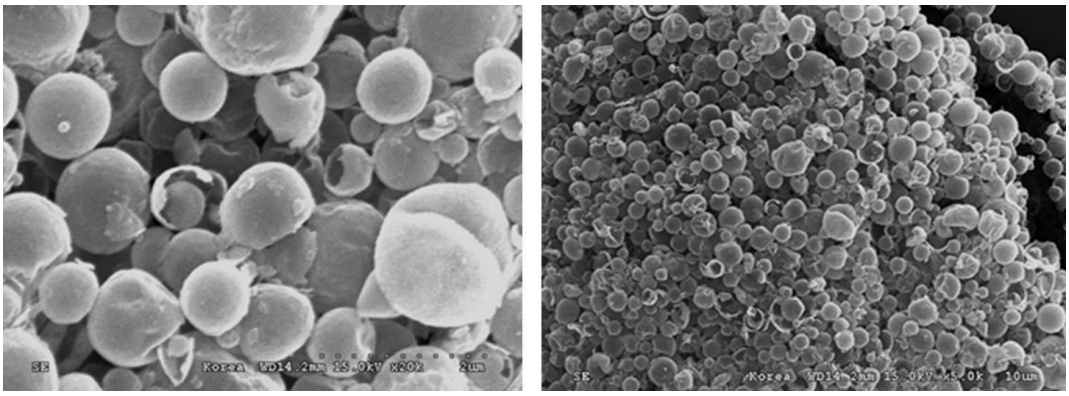
도면1


In 염 + Au 염 + 당 용액의 제조
S1
분무열분해
S2
Au 첨가 산화인듐 중공 구조를 갖는 미분말 수득
S3
가스센서 제작
S4

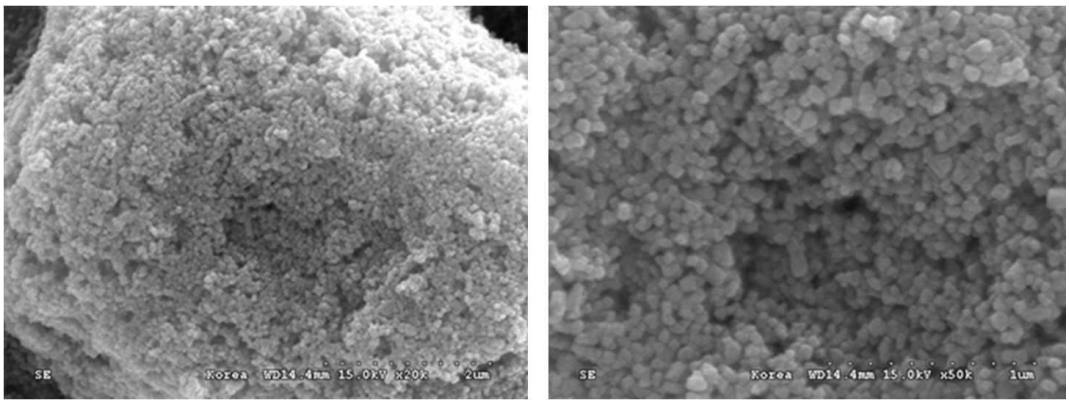
도면2a



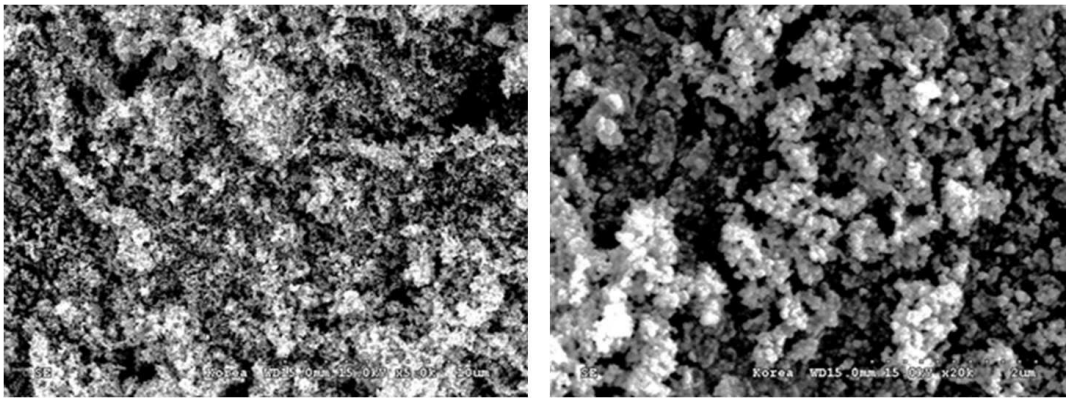
도면2b



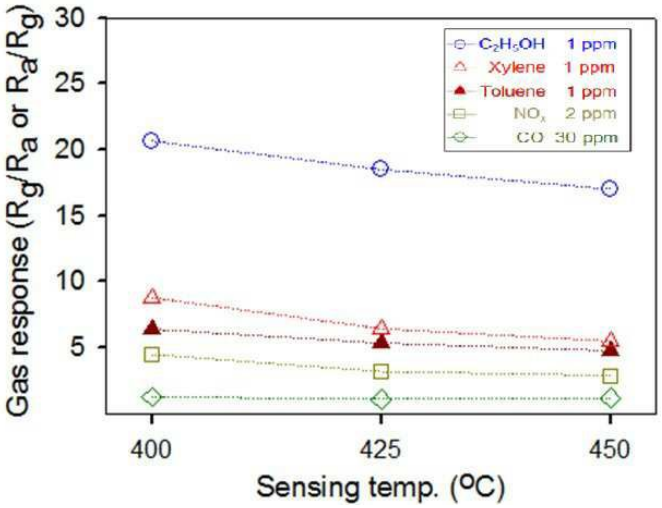
도면2c



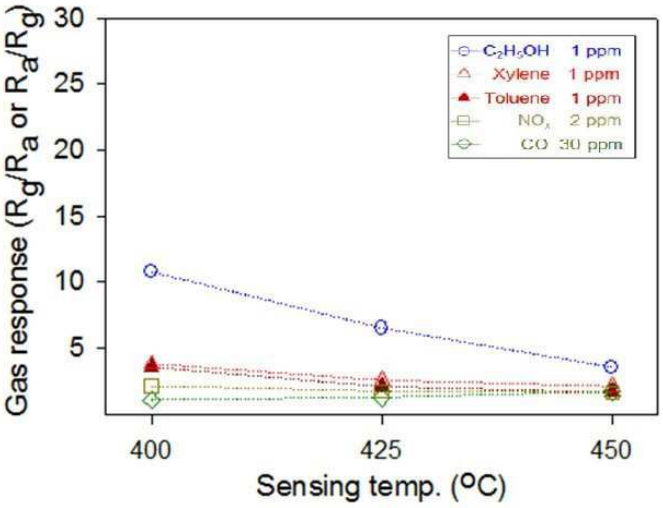
도면2d



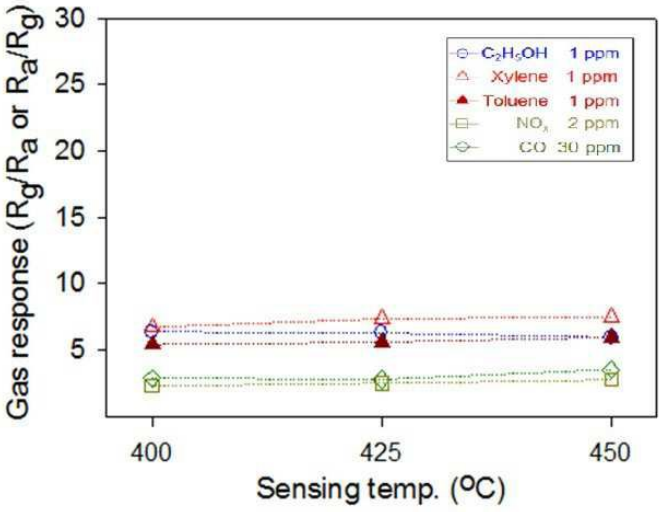
도면3a



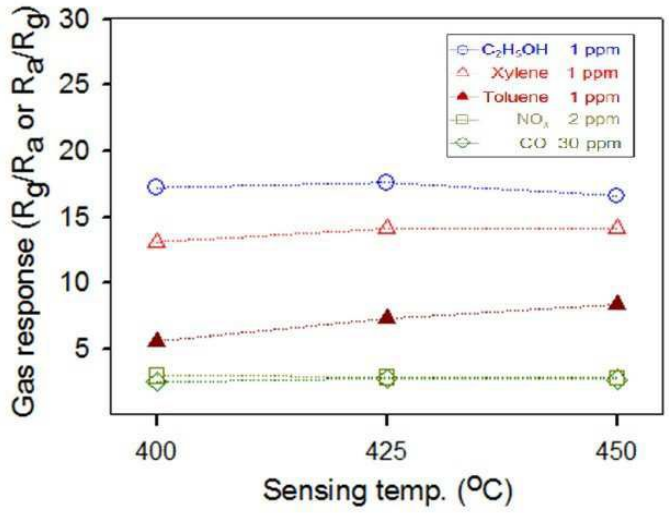
도면3b



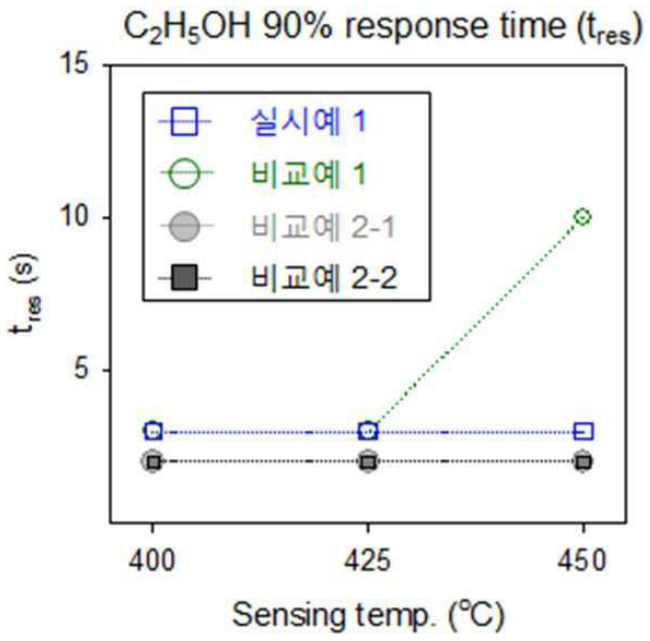
도면3c



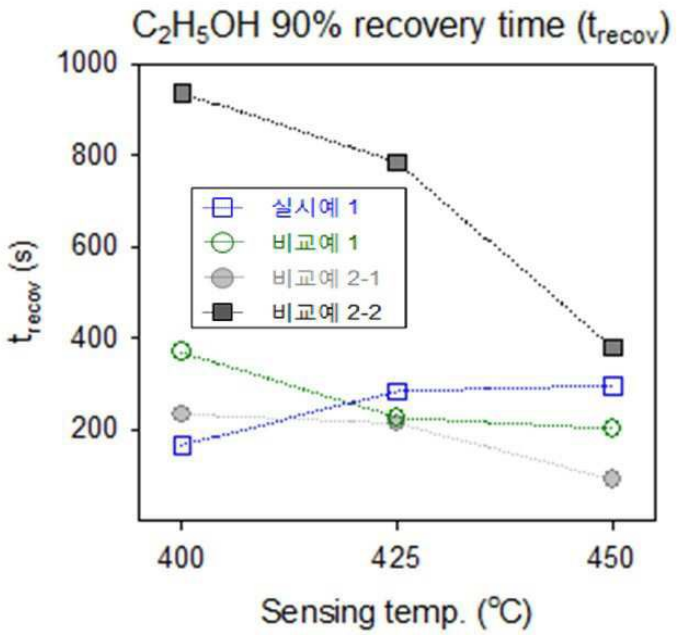
도면3d


Gas response (Rg/Ra or Ra/Rg)
30
25
20
15
10
5
400
425
450
Sensing temp. (°C)
C2H5OH 1 ppm
Xylene 1 ppm
Toluene 1 ppm
NOx 2 ppm
CO 30 ppm

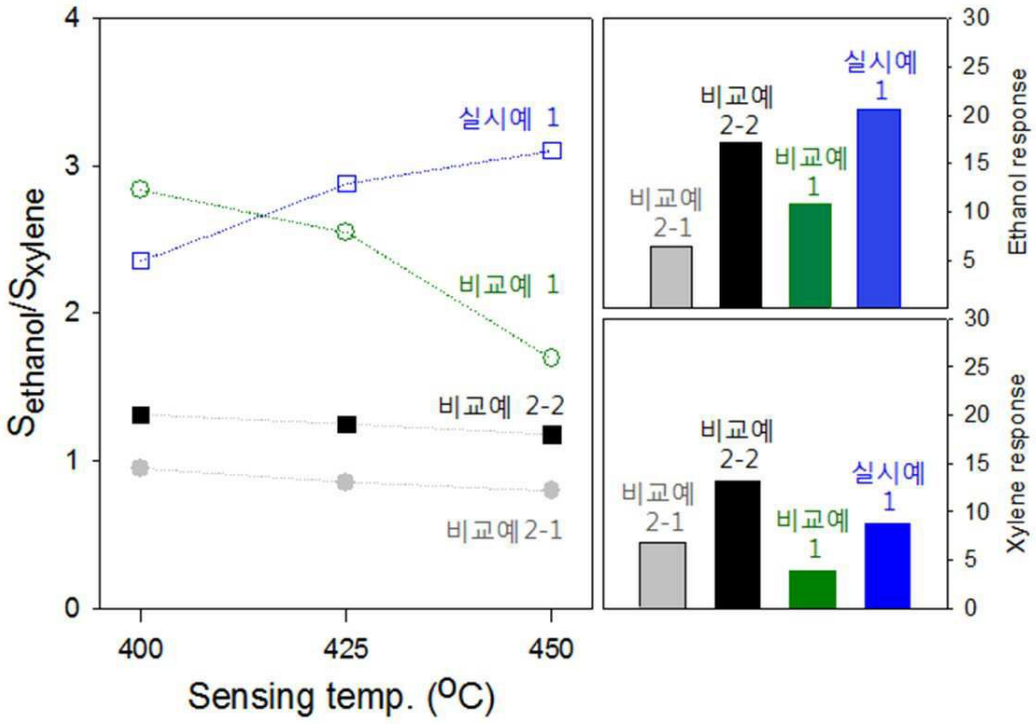
도면4a


C2H5OH 90% response time (tres)
tres (s)
15
10
5
400
425
450
Sensing temp. (°C)
실시예 1
비교예 1
비교예 2-1
비교예 2-2

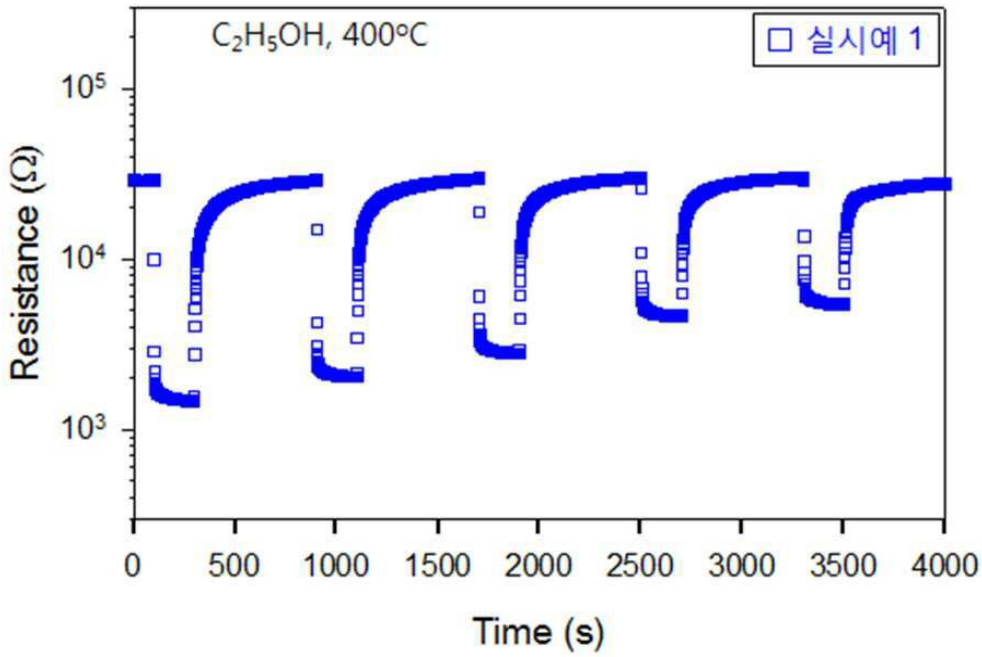
도면4b


C2H5OH 90% recovery time (trecov)
1000
800
600
400
200
trecov (s)
실시예 1
비교예 1
비교예 2-1
비교예 2-2
400
425
450
Sensing temp. (℃)

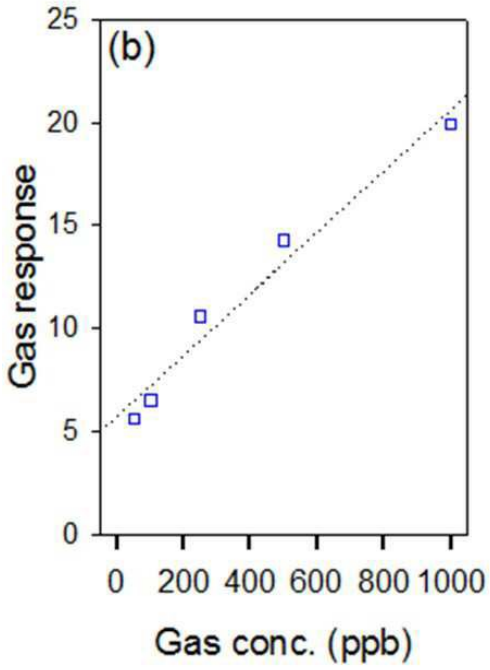
도면5


4
3
2
1
0
Sethanol/Sxylene
실시예 1
비교예 1
비교예 2-2
비교예 2-1
400
425
450
Sensing temp. (°C)
30
25
20
15
10
5
0
Ethanol response
비교예 2-1
비교예 2-2
비교예 1
실시예 1
Xylene response

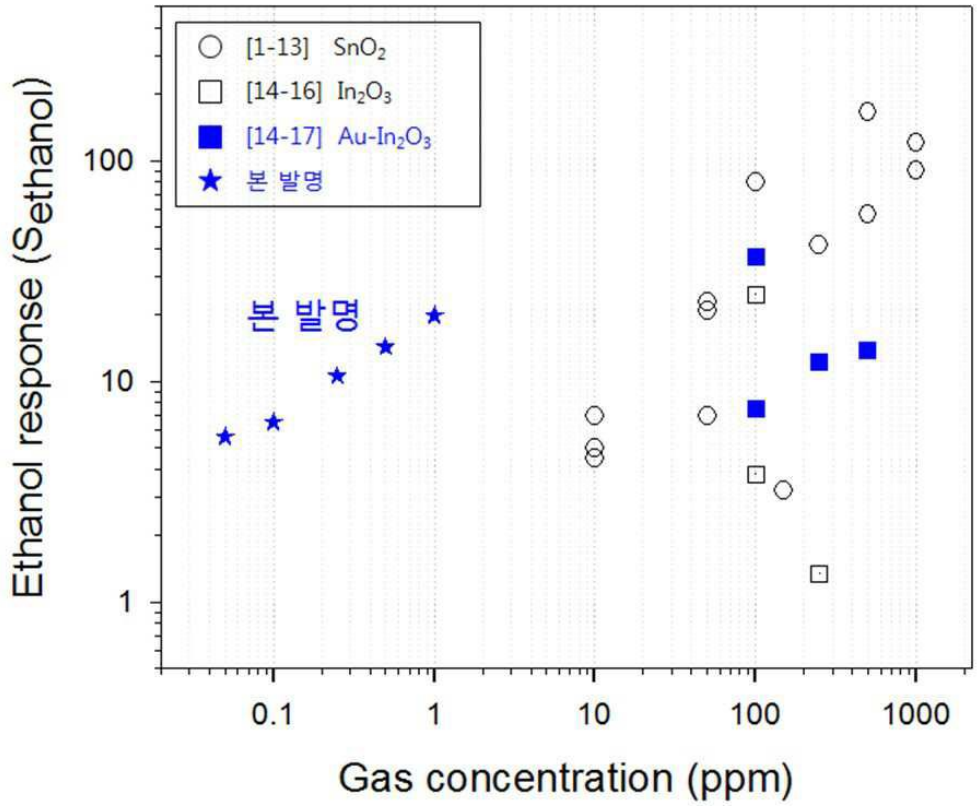
도면6a


C2H5OH, 400°C
실시예 1
Resistance (Ω)
10^5
10^4
10^3
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
Time (s)

도면6b


(b)
Gas response
25
20
15
10
5
0
0
200
400
600
800
1000
Gas conc. (ppb)

도면7


[1-13] SnO2
[14-16] In2O3
[14-17] Au-In2O3
본 발명
본 발명
Ethanol response (Sethanol)
100
10
1
0.1
1
10
100
1000
Gas concentration (ppm)