

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 8 월 25 일 (25.08.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/133245 A1

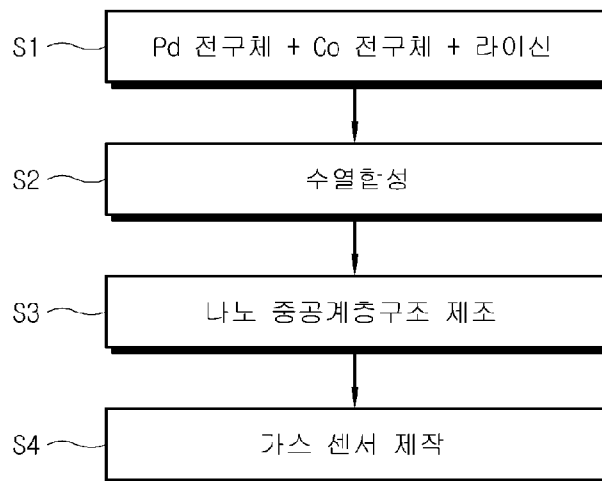
- (51) 국제특허분류:
G01N 27/407 (2006.01) *B82B 1/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/004765
- (22) 국제출원일: 2015 년 5 월 12 일 (12.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0023080 2015 년 2 월 16 일 (16.02.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-701 서울시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이종훈 (LEE, Jong-Heun); 135-834 서울시 강남구 영동대로 230 대치우성 1 차 아파트 5 동 602 호, Seoul (KR). 강윤찬 (KANG, Yunchan); 143-832 서울시 광진구 광나루로 56 길 32 208-2202, Seoul (KR). 윤지옥 (YOON, Jee-Uk); 136-701 서울시 성북구 안암로 145 창의관 616 호, Seoul (KR). 황수진 (HWANG, Su-Jin); 443-801 경기도 수원시 영통구 매여울로 10 번길 42 1 층, Gyeonggi-do (KR).

- (74) 대리인: 정은열 (JUNG, Eun Youl); 135-893 서울시 강남구 논현로 154 길 16 삼릉빌딩 5 층 (정앤김 특허법률사무소), 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: METHYLBENZENE GAS SENSOR USING PALLADIUM-ADDED COBALT OXIDE NANOSTRUCTURE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 이용한 메틸벤젠 가스센서 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention provides: an oxide semiconductor type gas sensor with an improved performance, which sensitizes methylbenzene gas selectively and at high sensitivity; and a method for manufacturing the same. The gas sensor according to the present invention is directed to a gas sensor for sensing methylbenzene gas, wherein a gas sensitive layer is composed of a palladium-added cobalt oxide (Co_3O_4) nanostructure. The present invention can provide an oxide semiconductor type gas sensor, which, by using a Pd-added Co_3O_4 hollow hierarchical nanostructure and a yolk-shell structure, exhibits high sensitivity of 150-fold or greater for xylene gas and 100-fold or greater for toluene gas at a low concentration of 5 ppm, and has very excellent selective sensing of methyl benzene gas including xylene and toluene (30-fold or greater for xylene and 15-fold or greater for toluene compared with sensitivity to ethanol gas).

(57) 요약서: 본 발명은 메틸벤젠 가스를 선택적으로 그리고 고감도로 감응하는

[다음 쪽 계속]

- S1 ... Pd precursor + Co precursor + lysine
S2 ... Hydrothermal synthesis
S3 ... Hollow hierarchical nanostructure preparation
S4 ... Gas sensor manufacturing

WO 2016/133245 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

개량된 성능의 산화물 반도체형 가스센서 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 가스센서는, 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화코발트(Co_3O_4) 나노구조체로 이루어진 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서이다. 본 발명은 Pd 이 첨가된 Co_3O_4 나노 중공계층구조 및 난황구조를 이용하여 5 ppm 의 저농도에서 자일렌 가스에 대하여 150 이상, 톨루엔 가스에 대하여 100 배 이상의 고감도를 나타내고 자일렌 및 톨루엔을 포함하는 메틸벤젠 가스에 대한 선택적 감지(에탄올 가스 감도 대비 자일렌 30 배, 톨루엔 15 배 이상)가 매우 우수한 산화물 반도체형 가스센서를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 이용한 메틸벤젠 가스센서 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 산화물 반도체형 가스센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 피검 가스의 검지에 특화된 새로운 조성의 가스센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 산화물 반도체형 가스센서는 소형 집적화가 가능하고 염가이며 감도(sensitivity)가 높고 응답이 빠르면서도 간단한 회로를 이용하여 전기 신호로서 가스 농도를 알아낼 수 있는 다양한 이점이 있어, 폭발성 가스 검출, 자동차용 배기 가스, 운전자의 음주 측정, 산업용 가스 감지 등의 각종 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. 최근 산업의 첨단화 및 인체 건강, 환경 오염에 대한 관심이 깊어짐에 따라 실내외 환경 가스의 보다 정밀한 검지, 질병 자가진단용 가스센서, 모바일 기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서에 사용 가능한 가스센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택성을 나타내는 산화물 반도체형 가스센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다. 그러나 현재까지 주된 가스감응물질로 사용된 n-형 산화물 반도체(SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO 등)의 경우, 가스감응성이 우수하지만 모든 가스에 대해 유사한 감응성을 나타내어 선택성이 떨어지는 단점을 가지고 있고, p-형 산화물 반도체(NiO , CuO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 등)의 경우, 낮은 가스감응성으로 인해 연구 및 개발이 여전히 초기 단계에 머물러 있다.
- [3] 감지가 필요한 가스 중에서도 휘발성 유기화합물은 인체에 유해한 것으로 알려져 있으며, 가구, 용매, 페인트 등 다양한 부분에서 방출되고 있으므로, 실내 환경에서 유해한 휘발성 유기화합물의 농도를 검출하는 것은 매우 중요하다. 실내외 환경에서 인체에 유해한 대표적인 물질로는 벤젠, 자일렌, 톨루엔, 포름알데히드, 알콜 등의 휘발성 유기화합물이 있다. 특히 벤젠, 자일렌, 톨루엔은 방향족 탄화수소로서 유사한 분자 구조를 가지고 있다. 그러나, 벤젠은 백혈병 등을 유발시킬 수 있는 발암 물질로 알려져 있는 반면, 자일렌, 톨루엔은 안질환, 편두통과 같은 호흡기 계통 및 신경계 계통의 다양한 질환을 유발할 수 있다고 보고되고 있는 등, 인체에 미치는 영향은 서로 매우 다르다.
- [4] 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 상기 5종의 휘발성 유기화합물에 유사한 감도를 보인다. 그러나, 상기 5종의 휘발성 유기화합물은 인체에 미치는 영향이 위와 같이 서로 크게 다르므로, 개별적으로 선택성 있는 감응이 요구된다. 이와 같은 방향족 탄화수소를 구별하지 못하고 단순히 방향족 탄화수소의 총량을 감응할 경우, 개별 오염원에 대한 대응 방법, 해결 방안을

적절히 결정할 수 없는 문제가 발생하기 때문이다. 또한, 실내에서는 요리, 음주 등의 환경에 의해 알콜 가스가 빈번히 발생하고 포름알데히드의 농도도 크게 나타나므로, 실내 환경 오염을 감지하는 가스센서는 알콜 및 포름알데히드에 대한 감도가 낮아야 한다. 그러나, 현재까지 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 알콜에 대한 감도가 매우 높다.

- [5] 휘발성 유기화합물 중에서도 인체에 미치는 영향이 서로 유사한 자일렌, 톨루엔을 포함하는 메틸벤젠 가스는 장시간 흡입 시 호흡기 및 두뇌활동에 지장을 주는 치명적인 실내환경가스이므로 메틸벤젠을 고감도, 고선택적으로 감지해낼 수 있는 산화물 반도체를 개발하는 것은 매우 중요하며 필수적이다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌] 공개번호 10-2014-0125897(발명의 명칭 : 크롬이 도핑된 산화니켈 나노구조체를 이용한 메틸벤젠 가스 센서 및 그 제조방법)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 메틸벤젠 가스를 선택적으로 그리고 고감도로 감응하는 개량된 성능의 산화물 반도체형 가스센서를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 위와 같은 산화물 반도체형 가스센서를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스센서는, 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화코발트(Co_3O_4) 나노구조체로 이루어진 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서이다.
- [11] 상기 나노구조체는 나노 중공계층구조 또는 난황구조(Pd-loaded Co_3O_4 yolk shell spheres)일 수 있다. 팔라듐의 첨가량은 0 at% 보다 크고 1.7 at% 이하임이 바람직하다.
- [12] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법에서는, 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 형성한 다음 이것을 이용해 가스 감응층을 형성한다.
- [13] 상기 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 형성하는 단계는, 무수에탄올과 탈이온수가 혼합된 용매에 코발트 전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하여 원료 용액을 준비하는 단계; 상기 원료 용액을 가열하여 수열합성 반응을 진행하는 단계; 및 상기 수열합성 반응이 완료된 원료 용액을 원심분리를 통해 세척한 뒤 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [14] 다른 실시예에서, 상기 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 형성하는 단계는, 코발트 전구체, 시트르산 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 분무 용액을 준비하는 단계; 및 상기 분무 용액을 분무 건조한 후 열처리하는 단계를 포함할

수 있다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 가스센서는 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노 중공계층구조 또는 난황구조 등의 나노구조체와 같이 표면 개질 나노구조체를 이용하는 가스센서이다. 이러한 가스센서는 인체에 미치는 영향이 유사한 자일렌, 톨루엔 등의 유해 환경 가스인 메틸벤젠 가스를 고감도, 고선택성으로 검지할 수 있게 한다.
- [16] 나노 중공계층구조 또는 난황구조는 가스 확산 및 반응에 유리한 구조이다. 팔라듐의 첨가는 촉매 기능을 통해 특정 피검 가스인 메틸벤젠 가스와의 반응을 증가시키고, 산화촉매 역할을 동시에 수행하는 산화코발트의 표면을 기능화해 메틸벤젠 가스에 대해 초고감도 고선택성을 구현하게 한다. 특히 본 발명의 가스센서는 벤젠에 대한 가스 감도가 매우 낮아 메틸벤젠 계통의 유해 환경 가스만을 선택적으로 검출하여 이에 대한 적절한 대응을 할 수 있게 하는 장점을 가진다.
- [17] 또한, 본 발명에 따른 가스센서는 알콜에 대한 감도가 낮아, 실내에서 요리, 음주 등의 환경에 의해 발생하는 알콜 가스를 감지하지 않고 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 유리하다. 뿐만 아니라, 실내에서 보통 높은 농도로 감지되는 포름알데히드에 대한 감도도 매우 낮으므로 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 매우 유리하다.
- [18] 본 발명에 따른 가스센서는 원료 물질인 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체의 합성이 손쉬울 뿐 아니라 한 번에 다량의 원료 물질 합성이 가능하다. 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법에서는 팔라듐을 첨가하는 다양한 방법과 산화코발트의 다양한 구조에서 동일한 감응 특성을 나타냄을 보여준다. 이를 토대로 메틸벤젠 가스센서를 제작할 경우 선택성 면에서 기존 가스센서 대비 매우 우수한 결과를 얻을 수 있다.
- [19] 이와 같이 본 발명에 따르면, 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 이용하여 감도의 증가폭이 매우 크고, 외부 습도에 대한 안정성이 우수한 p-형 산화물 반도체형 가스센서를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스센서의 개략적인 단면도들이다.
- [21] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.
- [22] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.
- [23] 도 5는 본 발명 실시예 1, 비교예 1-1 및 비교예 1-2의 SEM과 TEM 이미지이다.
- [24] 도 6은 본 발명 실시예 2, 비교예 2-1, 비교예 2-2 및 비교예 3의 SEM과 TEM 이미지이다.
- [25] 도 7은 Pd의 첨가가 Co_3O_4 나노 중공계층구조를 이용하여 제작한 가스센서의 선택성에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

- [26] 도 8은 다양한 농도의 Pd의 첨가된 Co_3O_4 나황구조를 이용하여 제작한 가스센서의 에탄올 대비 메틸벤젠에 대한 선택성이다.
- [27] 도 9는 실시예 1, 비교예 1-1, 비교예 1-2의 다양한 가스에 대한 가스감도를 275°C에서 측정한 결과이다.
- [28] 도 10은 실시예 2, 비교예 2-1, 비교예 2-2, 비교예 3의 다양한 가스에 대한 가스감도를 250°C에서 측정한 결과이다.
- [29] 도 11은 실시예 1과 실시예 2의 자일렌 가스 농도 (0.25 5.0 ppm)의 변화에 따른 가스감도를 나타낸 것이다.
- [30] 도 12는 본 연구의 메틸벤젠에 대한 가스감도와 에탄올 대비 선택성을 기존 연구와 비교한 문헌조사 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [31] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.
- [32] 본 발명에 따른 가스센서는 팔라듐이 첨가된 산화코발트로 이루어진 가스 감응층을 포함하는 가스센서이다. 본 발명 이전에, 팔라듐이 첨가된 산화코발트가 유독 메틸벤젠 가스에 대해서만 높은 선택성을 가졌다는 것은 알려지지 않았으며 이것은 본 발명에서 처음으로 밝혀낸 용도 및 효과이다.
- [33] 도 1과 도 2는 본 발명에 따라 가스 감응층이 팔라듐이 첨가된 산화코발트로 이루어진 가스센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나 본 발명에 따른 가스센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 팔라듐이 첨가된 산화코발트로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.
- [34] 도 1에 도시한 가스센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다. 도 2에 도시한 가스센서는 기판(140) 하면에 마이크로히터(150)가 형성되고 기판(140) 상면에는 두 개의 전극(160, 165)이 형성되어 있으며 그 위로 가스 감응층(170)이 구비된 구조이다. 도 1 및 도 2 가스센서에서의 가스 감응층(120, 170)은 모두 팔라듐이 첨가된 산화코발트로 이루어지며, 필요에 따라 팔라듐의 양은 조절될 수 있다.
- [35] 본 발명에서는 팔라듐이 가지고 있는 고유의 산화 촉매 특성과 역시 환원성가스에 대해 산화 촉매 특성을 가지는 산화코발트 감응소재의 조합을 이용하여 메틸기가 포함된 탄화수소 가스, 다시 말해 메틸벤젠 가스, 예컨대 자일렌이나 톨루엔에 대한 선택적 감응을 가능하게 한다. 실험 결과, 산화코발트

대비 팔라듐의 첨가량은 0 at% 보다 크고 1.7 at% 이하인 것이 적당하다. 팔라듐의 첨가량이 1.7 at% 이상이 될 경우에는 메틸벤젠 가스에 대한 감도가 저하되는 문제를 나타낸다.

- [36] 본 발명에 따라 팔라듐이 첨가된 산화코발트로 이루어진 가스 감응층(120, 170)이 구비된 가스센서는 p-형 산화물 반도체형 가스센서이다. p-형 산화물 반도체의 표면에 음으로 대전된 산소가 흡착하면, 표면 부근의 정공이 모여 있는 정공과잉층(hole accumulation layer)이 생성된다. p-형 산화물 반도체가 환원성 가스에 노출되면, 환원성 가스가 음으로 대전된 산소와 반응하여 전자를 주입하게 되므로, 전자-정공의 재결합에 의해 정공의 농도가 줄어들고, 정공축적층의 두께가 감소하게 되므로 센서의 저항이 증가하게 된다. 반대로 p-형 산화물 반도체가 산화성 가스에 노출될 경우에는 정공축적층의 두께가 증가하게 되어 센서의 저항이 감소하게 된다. 이와 같이 가스의 표면 흡착에 의한 전도도 변화라는 가스 감응 기구에 의해 본 발명에 따른 가스센서가 작동하게 된다.
- [37] 현재까지 보고된 n-형 산화물 반도체(SnO_2 , In_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO 등)를 이용한 가스센서는 가스감응성이 우수하지만 여러 가지 가스에 동시에 높은 감응성을 보여 선택성이 떨어지고, 기저저항이 수~수십 M로 높아 대기 중 습도에 민감하게 반응하여 기저저항이 큰 폭으로 변하므로 안정성이 떨어지는 문제점을 나타낸다. 반면에 p-형 산화물 반도체는 기저저항이 수~수십 K로 낮으므로 센서의 장기 동작시 공기 중 센서의 저항변화가 적어 장기안정성이 우수한 장점을 보이지만 가스감응성이 n-형 산화물 반도체에 비해 상대적으로 낮아 저농도의 가스 감지가 어려운 단점을 가지고 있다. 본 발명에 따른 가스센서는 센서의 저항 변화가 작으면서도 감도가 매우 큰 p-형 산화물 가스센서이므로 고감도의 신뢰도가 높은 가스센서 개발을 이룰 수 있다.
- [38] 본 발명에서는 다양한 구조의 산화코발트 감응 물질에 팔라듐을 첨가할 경우, n-형 산화물 반도체형 가스센서에 비해 높은 안정성을 가짐과 동시에 메틸벤젠 가스에 대한 감도를 구조에 관계없이 기존에 비해 수 배 이상 높일 수 있다. 또한, 메틸벤젠 가스에 대한 우수한 선택성도 얻을 수 있음을 보여준다. 본 발명에 따르면, 다양한 구조의 p-형 산화물 반도체 산화코발트에 팔라듐을 첨가하여, 팔라듐이 가지고 있는 고유의 산화촉매 특성과 역시 환원성 가스에 대해 산화 촉매 특성을 가지는 산화코발트 감응소재의 조합을 이용하여 산화코발트 산화물 반도체형 가스센서의 메틸벤젠 가스 감응성 및 선택성을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 제작된 고감도 p-형 산화물 반도체형 가스센서는 뛰어난 장기안정성 및 선택성의 장점으로 인해 가스센서의 상용화에 기여할 수 있다고 판단된다.
- [39] 후술하는 실시예에서 보는 바와 같이, 가스 감응층(120, 170)을 구성하는 팔라듐이 첨가된 산화코발트는 수열합성을 통해서 단일공정으로 제조된 나노 중공계층구조일 수 있다. 여기서 중공계층구조는 판상의 일차 입자가 모여

구형의 중공 입자를 이룬 것을 의미한다. 이러한 중공계층구조는 표면적이 커서 가스 확산에 유리한 구조이다. 또한, 가스 감응층(120, 170)을 구성하는 팔라듐이 첨가된 산화코발트는 분무건조를 통해서 합성된 난황구조일 수 있다. 난황구조 또한 가스 확산에 유리하다. 이와 같이 본 발명에서는 분자량이 크고 반응성이 낮은 탄화수소가스의 산화를 촉진시키는 물질인 Co_3O_4 를 검지가스 출입과 확산이 용이한 나노 중공계층구조 또는 난황구조로 제조하여 고감도 검출을 가능하게 한다. Co_3O_4 는 산화촉매로 메틸벤젠에 대한 감도를 상대적으로 높이는 역할을 수행한다. 동시에 Pd이 가지고 있는 고유의 산화 촉매 특성을 이용하여 메틸기가 포함된 탄화수소 가스(xylene, toluene)에 대한 선택적 감응을 가능하게 한다.

- [40] 이러한 가스센서는 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 형성한 다음 이것을 이용해 가스 감응층(120, 170)을 형성하는 단계를 포함하여 제조된다. 이하에서 설명하는 제조 방법에서는, 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노 중공계층구조 및 난황구조와 같은 나노구조체를 합성하고 이를 이용해 가스센서를 제조하는 실시예들 위주로 설명한다.
- [41] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.
- [42] 도 3을 참조하면, 팔라듐 전구체와 코발트 전구체를 포함하는 원료 용액을 제조한다(단계 S1). 이 원료 용액에는 라이신을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 먼저 무수에탄올과 탈이온수가 혼합된 용매에 코발트 전구체와 라이신을 첨가하여 교반한 후, 이 용액에 팔라듐 전구체를 더 첨가하여 교반하는 순으로 원료 용액을 제조할 수 있다. 라이신을 첨가하는 이유는 양으로 대전되는 아민그룹과 음으로 대전되는 카르복실그룹을 이용하여 자기조립 반응으로 가스 확산이 용이하고 비표면적이 큰 가스 감응에 유리한 나노 구조를 형성하는 데 있다.
- [43] 다음, 원료 용액을 가열하여 수열합성 반응을 진행한다(단계 S2). 예컨대 180 °C에서 12 시간 동안 진행한다.
- [44] 이러한 단계 S2에 의해 반응이 완료된 원료 용액은 원심분리를 통해 세척한 뒤 건조시킴으로써 나노 중공계층구조 분말을 제조할 수 있다(단계 S3). 필요에 따라 이 분말은 예컨대 400 ~ 500 °C에서 1 ~ 2 시간 열처리한다. 이와 같은 열처리 등의 단계는 반드시 수행하여야 하는 것은 아니지만, 이 단계를 수행함으로써 잔존 유기물을 제거하고 분말 자체에 강도를 부여하는 효과가 있으므로 수행하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.
- [45] 다음으로, 이러한 팔라듐 첨가된 산화코발트 나노 중공계층구조 분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스센서를 제작한다(단계 S4). 가스센서 제작은 더욱 구체적으로 다음과 같은 단계로 이루어질 수 있다.
- [46] 먼저 단계 S3에서 얻은 팔라듐 첨가된 산화코발트 나노 중공계층구조 분말을 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 준비하여 적절한 기제, 예컨대 도 2에

도시한 바와 같은 기관(140)(마이크로히터(150)가 하면에 형성되고 두 전극(160, 165)이 상면에 형성됨) 위에 도포한다. 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 그로부터 용매를 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있다.

[47] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 가스센서 제조 방법의 순서도이다.

[48] 도 4를 참조하면, 팔라듐 전구체, 코발트 전구체 및 시트르산을 포함하는 분무 용액을 제조한다(단계 S10). 이 분무 용액에는 에틸렌글리콜을 더 포함할 수 있다.

[49] 다음, 분무 용액을 분무 건조한다(단계 S20).

[50] 이 단계에서는 분무 용액을 분무함으로써 미세 액적을 발생시키고, 이 미세 액적을 반응기 내부로 유입시켜 분말을 합성하고 회수하는 과정이 포함될 수 있다. 미세 액적의 크기는 분무 장치 내부 압력, 분무 용액의 농도, 분무 용액의 점도 등에 의해 제어될 수 있다. 반응기에서의 가열에 의해, 상기 미세 액적에 포함된 대부분의 용매가 휘발되고 고분자 전구체와 산화물 및 금속 촉매 전구체 성분이 남게된다.

[51] 이와 같이 분무 공정을 통해 얻어지는 분말은 하나의 미세 액적에서 하나의 분말이 형성되기 때문에 추가적인 밀링 및 분급 공정이 필요없이 서브마이크론 ~ 마이크로 단위의 분말로 합성되어진다.

[52] S20에 의해 반응이 완료된 분말을 350°C에서 3시간 열처리 하면, 외부로부터 단계적으로 탄소 전구체가 분해되어 Co_3O_4 난황구조가 합성된다(단계 S30).

[53] 다음으로, 이러한 난황구조 분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스센서를 제작한다(단계 S40). 가스센서 제작은 앞서 설명한 단계 S4와 동일하다.

[54] 본 발명에서는 Pd이 0.86 at% 첨가된 Co_3O_4 나노 중공계층구조 미분말 (실시예 1)을 가스센서로 제조한 뒤 순수한 Co_3O_4 나노 중공계층구조 미분말 (비교예 1-1), Co_3O_4 나노 중공구조 미분말 (비교예 1-2)의 자일렌 및 톨루엔에 대한 가스 감도와 선택성을 비교하였다. 또한, Pd이 0.17 at% 첨가된 Co_3O_4 난황구조 미분말 (실시예 2)을 가스센서로 제조하고 순수한 Co_3O_4 난황구조 미분말 (비교예 2-1), Pd이 1.7 at% 첨가된 Co_3O_4 난황구조 미분말 (비교예 2-2) 및 Co_3O_4 상용 분말 (비교예 3)의 자일렌 및 톨루엔에 대한 가스 감도와 선택성을 비교하였다.

발명의 실시를 위한 형태

[55] <실시예 1>

[56] 47.5 ml의 무수에탄올(anhydrous ethanol)과 2.5 ml의 탈이온수가 혼합된 용매에 0.010 M의 Cobalt(II) acetate ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$, 99.995 % trace metals basis, Sigma-aldrich Co.)와 0.020 M의 L(+)-Lysine($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, 98%, Sigma-Aldrich Co.)을 첨가하여

5분간 교반하고, 초음파 분산시켰다. 이 용액에 Palladium(II) chloride (PdCl_2 , 99.999 %, Sigma-Aldrich Co.)을 Pd/Co의 비가 0.86 at%가 되도록 계산하여 첨가한 뒤 10분간 교반하고 180°C에서 12 시간 동안 수열합성 반응을 진행시켰다.

- [57] 반응이 완료된 후 원심분리를 통해 5회 세척한 뒤 24 시간 동안 건조시켜서 전구체를 합성하였다. 이렇게 얻어진 나노 중공계층구조 미분말을 400 °C에서 1시간 동안 열처리하여 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노 중공계층구조를 얻었다. 열처리된 미분말을 탈이온수와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 떨어뜨려 코팅하고, 400 °C에서 24 시간 열처리하여 도 1과 같은 가스센서를 제조했다. 제조한 센서를 250~350 °C로 온도 조절되는 퀴츠튜브 고온 전기로(내경 30 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번갈아 가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시, 온도 차이가 나지 않도록 했다.

[58]

[59] <실시예 2>

- [60] 탈이온수에 0.15 M의 Cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei. Co.)와 0.10 M의 시트르산 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Samchun. Co.), 에틸렌글리콜($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Samchun. Co.)을 용해시킨 용액에 Palladium nitrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich Co.)을 Pd/Co의 비가 0.17 at%가 되도록 계산하여 첨가하여 분무건조용 용액을 제조하였다. 분무건조기의 온도를 입구는 130 °C, 출구 300 °C로 맞춘 후 이류체 노즐을 이용하여 준비된 용액을 분무하였고, 이때의 압력은 2.4 bar로 고정하였다. 반응이 완료된 전구체를 350 °C까지 3시간 동안(승온속도 10 °C/min) 열처리하여 Pd이 첨가된 Co_3O_4 나노구조를 얻었다. 이후, 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예1과 동일하다.

[61]

[62] <비교예 1-1>

- [63] 실시예 1과 동일하게 진행하되 Palladium(II) chloride를 생략함으로써 순수한 나노 중공계층구조의 산화코발트 미분말을 얻었고, 이를 이용해 가스센서를 제작한 후 가스 감응을 측정하였다.

[64]

[65] <비교예 1-2>

- [66] 50 ml의 무수에탄올(anhydrous ethanol) 용매에 0.010 M의 Cobalt(II) acetate ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$, 99.995 % trace metals basis, Sigma-aldrich Co.)와 0.040 M의 L(+)-Lysine($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, 98%, Sigma-Aldrich Co.)을 첨가하여 5분간 교반하고, 초음파 분산시킨 후, 180 °C에서 12 시간 동안 수열합성 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 후 원심분리를 통해 5회 세척한 뒤 24시간 동안 건조시켜서 전구체를 합성하였다. 이렇게 얻어진 나노 중공구조 미분말을 400 °C에서 1 시간 동안 열처리하여 산화코발트 나노 중공구조를 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의

측정은 실시예 1과 동일하다.

[67]

[68] <비교예 2-1>

[69] 실시예 2와 동일하게 진행하되 Palladium nitrate를 생략함으로써 순수한 난황구조의 산화코발트 미분말을 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

[70]

[71] <비교예 2-2>

[72] 실시예 2와 동일하게 진행하되 Pd/Co의 비가 1.7 at%가 되도록 하여, Pd가 1.7 at% 첨가된 Co₃O₄ 난황구조를 얻었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

[73]

[74] <비교예 3>

[75] Cobalt Oxide (Co₃O₄, 99.5% trace metal basis, Sigma-Aldrich) 상용 분말을 400 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

[76]

상기와 같은 방법으로 합성된 나노분말로 센서들을 제조하여 여러 온도에서 측정하였는데, 센서들은 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p-형 반도체 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를 R_g/R_a (R_g : 가스 중에서의 소자저항, R_a : 공기 중에서의 소자저항)로 정의하였다. 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도 차이를 통해 선택성을 계산했다.

[77]

공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검가스(자일렌, 톨루엔, 벤젠, 포름알데히드, 에탄올, 암모니아, 수소 5 ppm)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g 라고 하고, 공기 중의 저항을 R_a 라고 할 때 $(R_g - R_a)$ 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, 이 때 역시 $(R_g - R_a)$ 의 90%가 변화되어 공기저항(R_a)에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

[78]

도 5 및 도 6은 본 발명 실시예 및 비교예의 SEM과 TEM 이미지이다.

[79]

먼저 도 5의 (a)는 수열합성을 통해 합성된 실시예 1 분말이고, (b)는 비교예 1-1, (c)는 비교예 1-2의 분말이다. 도 6의 (a)는 분무건조를 통해 합성된 실시예 2 분말이고, (b)는 비교예 2-1, (c)는 비교예 2-2, 그리고 (d)는 상용 분말 비교예 3이다.

[80]

도 5의 (a)를 참조하면, 실시예 1은 판상의 일차 입자가 모여 구형의 중공계층구조를 이루고 있고, 도 6의 (a)를 참조하면, 실시예 2는 중공구조 내에 4개의 중공구조가 추가로 존재하는 난황구조를 형성하고 있다.

- [81] 도 5의 (b)를 참조하면, 비교예 1-1은 Pd가 첨가되지 않은 순수한 Co_3O_4 로 실시예 1과 거의 동일한 구조 및 크기를 가지고 있다. (c)를 참조하면, 비교예 1-2는 껍질 두께가 비교적 두꺼운 중공구조를 이루고 있다.
- [82] 도 6의 (b)와 (c)를 참조하면, 비교예 2-1과 비교예 2-2는 Pd의 첨가량에 관계없이 모두 실시예 2와 동일한 구조 및 크기를 가지고 있다. (d)를 참조하면 비교예 3은 나노분말 형태를 나타낸다.
- [83] 이와 같이, 본 발명에 따른 제조방법에 의할 때에 도 5의 (a) 및 도 6의 (a)와 같이 비표면적이 크고 다수의 기공을 가지고 있는 나노 중공계층구조 및 난황구조를 얻을 수 있고, 이러한 구조로 가스 센서 제조시, 유입된 가스가 빠르게 가스감응물질 내부에까지 확산하여 감응에 참여하는 데 최적화된 구조임을 확인할 수 있다.
- [84] 도 7은 Pd의 첨가가 Co_3O_4 나노 중공계층구조를 이용하여 제작한 가스센서의 선택성($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}}$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}}$)에 미치는 영향을 나타낸 것으로, (a)는 자일렌 선택성을, (b)는 톨루엔 선택성을 도시한다.
- [85] Pd이 첨가된 Co_3O_4 나노중공계층구조(실시예 1)는 에탄올 가스에 비해 자일렌과 톨루엔 가스에 대한 선택성이 매우 우수했다($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}} = 18.1$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}} = 16.1$). 비교예 1-1의 경우에도 자일렌과 톨루엔 대한 선택성을 나타내었으나, Pd이 첨가된 경우 보다는(실시예 1) 현저히 낮은 선택성을 나타내었다($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}} = 12.4$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}} = 9.58$). p형 산화물 반도체인 Co_3O_4 특유의 산화촉매 작용이 가스의 확산이 유리한 나노 중공계층구조로 인하여 촉진되어 화학적으로 안정한 메틸벤젠에 대한 감도가 높아진 것으로 판단된다. Pd을 첨가시킨 경우 에탄올 대비 메틸벤젠(자일렌, 톨루엔)의 선택성이 매우 큰 폭으로 증가하였는데, 이는 Pd이 메틸벤젠을 선택적으로 검지할 수 있게 하는 데 매우 중요한 촉매로 작용함을 의미한다. 비교예 1-2의 경우 5 ppm의 자일렌 가스와 에탄올 가스의 감도가 거의 유사하여 메틸벤젠에 대한 선택적인 검지가 매우 어려운 모습을 나타냈다. 이와 같은 경향은 메틸벤젠을 선택적으로 검출하기 위해서는 물질의 구조 및 조성이 동시에 중요함을 보여준다.
- [86] 도 8은 다양한 농도의 Pd의 첨가된 Co_3O_4 난황구조를 이용하여 제작한 가스센서의 에탄올 대비 메틸벤젠에 대한 선택성($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}}$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}}$)으로, (a)는 자일렌 선택성을, (b)는 톨루엔 선택성을 도시한다. 0.17 at%의 Pd이 첨가된 Co_3O_4 난황구조(실시예 2)의 경우 0.86 at%의 Pd이 첨가된 Co_3O_4 나노 중공계층구조(실시예 1)와 같이 선택성이 매우 우수했다($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}} = 30.1$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}} = 14.5$). 이는 다수의 껍질을 가지고 있는 난황구조의 구조적 특성으로 인해 메틸벤젠이 구조체 내부에 체류할 수 있는 시간이 증가함으로써 Pd의 메틸벤젠에 대한 촉매특성이 극대화되었기 때문으로 판단된다. 반면 순수한 Co_3O_4 난황구조의 경우(비교예 2-1), 동일한 구조에도 불구하고 실시예 1보다 낮은 선택성을 나타냈다 ($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}} = 2.15$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}} = 2.01$). 이는 Pd이 메틸벤젠을 선택적으로 검지하는데 매우 중요한 촉매임을 다시 한번 검증해주는 결과라고

판단된다. 1.7 at%의 Pd이 첨가된 Co_3O_4 난황구조의 경우 선택성이 0.17 at%의 Pd이 첨가된 Co_3O_4 난황구조의 비해 감소하는 모습을 나타냈다($S_{\text{xyelene}}/S_{\text{ethanol}} = 5.78$, $S_{\text{toluene}}/S_{\text{ethanol}} = 4.88$). Pd이 과잉으로 있을 경우 오히려 Pd의 메틸벤젠에 대한 촉매효과가 감소함을 나타내는데, 이는 난황구조 겉껍질의 반응성이 매우 극대화되어 메틸벤젠이 난황구조 내부에까지 침투하기 전에 모두 분해되어버렸거나, 다량의 Pd가 응집현상을 일으켰기 때문이다.

- [87] 도 9는 실시예 1, 비교예 1-1, 비교예 1-2의 다양한 가스에 대한 가스감도를 275°C에서 측정한 결과이다(X: 자일렌, T: 톨루엔, F: 포름알데히드, B: 벤젠, E: 에탄올, A: 암모니아, H: 수소). 실시예 1, 비교예 1-1, 비교예 1-2는 모두 자일렌이 가장 높은 가스감도를 나타내었다. 자일렌에 대한 가스감도는 비교예 1-1의 경우 103, 비교예 1-2의 경우 8.65, 톨루엔에 대한 가스감도는 비교예 1-1의 경우 74.1, 비교예 1-2의 경우 7.04 로 나타났는데, 실시예 1의 경우에는 자일렌에 대한 가스감도와 톨루엔에 대한 가스감도가 각각 186 와 124로써 두 비교예에 비해 매우 크게 나타났다. 이는 0.86 at%의 Pd이 첨가된 Co_3O_4 나노 중공계층구조(실시예 1)가 메틸벤젠에 대해 고선택성을 나타낼 뿐만 아니라 고감도 또한 나타낸다는 것을 보여준다.
- [88] 도 10은 실시예 2, 비교예 2-1, 비교예 2-2, 비교예 3의 다양한 가스에 대한 가스감도를 250°C에서 측정한 결과이다(X: 자일렌, T: 톨루엔, F: 포름알데히드, B: 벤젠, E: 에탄올, A: 암모니아, H: 수소). Co_3O_4 난황구조를 기반으로 한 가스센서의 경우(실시예 2, 비교예 2-1, 비교예 2-2) 자일렌이 가장 높은 가스감도를 나타내었으나 Co_3O_4 상용분말(비교예 3)의 경우 모든 가스에 대해 가스감도가 매우 낮았다. 첨가된 Pd이 0.17 at%일 때 가장 높은 가스감도를 나타내었고 ($S_{\text{xyelene}} = 64.2$), Pd이 과잉으로 첨가되게 되면 (비교예 2-2) 오히려 가스감도가 감소하는 모습을 나타내었다 ($S_{\text{xyelene}} = 11.4$). 이는 메틸벤젠의 고감도, 고선택적 검지를 위해서는 첨가하는 Pd의 양이 1.7 at% 이하여야 함을 보여준다.
- [89] 도 11은 실시예 1과 실시예 2의 자일렌 가스 농도 (0.25 5.0 ppm)의 변화에 따른 가스감도를 나타낸 것이다. 각 센서는 자일렌의 농도에 따라 다른 가스 감도를 나타내므로 대기 중에 존재하는 자일렌 및 톨루엔에 대한 실시간 농도 검출이 가능하다. 또한 감도가 매우 뛰어나 매우 소량의 가스 (0.2 ppm 이하)도 검지할 수 있다.
- [90] 도 12는 본 연구의 메틸벤젠에 대한 가스감도와 에탄올 대비 선택성을 기존 연구와 비교한 문헌조사 결과이다. 도 12의 (a)와 (c)는 본 발명의 성과가 지금까지 보고된 산화물 반도체형 가스센서를 이용한 메틸벤젠(자일렌, 톨루엔)에 대한 감도 중 가장 우수한 것임을 나타낸다. 또한 도 12의 (b)와 (d)는 세계 최고 수준의 높은 선택성을 가지고 있음을 나타낸다. 이와 같은 본 발명의 결과를 통해 고감도 고선택성의 메틸벤젠 검출용 산화물 반도체형 가스센서가 Pd이 첨가된 Co_3O_4 나노 중공계층구조 및 난황구조를 통하여 구현할 수 있음을

알 수 있다.

[91] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 Pd이 첨가된 Co_3O_4 나노 중공계층구조 및 난황구조를 이용하여 5 ppm의 저농도에서 자일렌 가스에 대하여 150 이상, 톨루엔 가스에 대하여 100배 이상의 고감도를 나타내고 자일렌 및 톨루엔을 포함하는 메틸벤젠 가스에 대한 선택적 감지(에탄올 가스 감도 대비 자일렌 30배, 톨루엔 15배 이상)가 매우 우수한 산화물 반도체형 가스센서를 제공할 수 있다.

[92] 메틸벤젠 가스는 거대 분자구조를 가지며 화학적으로 안정하여 기존의 가스센서는 메틸벤젠 가스에 대해 낮은 감도를 보인다. 그리고 포름알데히드와 알콜은 반응성이 좋은 방해가스라서 기존의 가스센서는 메틸벤젠 가스를 높은 선택성으로 감지할 수 없다. 본 발명에 따르면, 메틸벤젠 가스를 고감도 및 높은 선택성으로 감지할 수 있을 뿐만 아니라, 저농도의 메틸벤젠 가스도 선택적으로 정확히 감지할 수 있으므로 현저한 효과를 가진다.

[93] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

[94] [부호의 설명]

[95] 120, 170 가스 감응층

[96] 110, 130 전극

산업상 이용가능성

[97] 본 발명에 따른 가스센서는 인체에 미치는 영향이 유사한 자일렌, 톨루엔 등의 유해 환경 가스인 메틸벤젠 가스를 고감도, 고선택성으로 검지할 수 있게 한다. 또한, 본 발명에 따른 가스센서는 알콜에 대한 감도가 낮아, 실내에서 요리, 음주 등의 환경에 의해 발생하는 알콜 가스를 감지하지 않고 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 유리하다. 뿐만 아니라, 실내에서 보통 높은 농도로 감지되는 포름알데히드에 대한 감도도 매우 낮으므로 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 매우 유리하다.

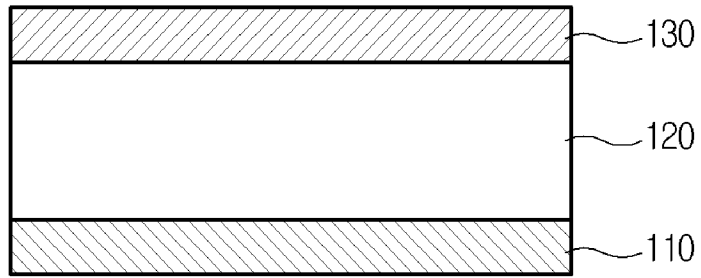
[98] 본 발명에 따른 가스센서는 원료 물질인 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체의 합성이 손쉬울 뿐 아니라 한 번에 다량의 원료 물질 합성이 가능하다. 본 발명에 따른 가스센서 제조 방법에서는 팔라듐을 첨가하는 다양한 방법과 산화코발트의 다양한 구조에서 동일한 감응 특성을 나타냄을 보여준다. 이를 토대로 메틸벤젠 가스센서를 제작할 경우 선택성 면에서 기존 가스센서 대비 매우 우수한 결과를 얻을 수 있다.

- [99] 이와 같이 본 발명에 따르면, 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 이용하여 감도의 증가폭이 매우 크고, 외부 습도에 대한 안정성이 우수한 p-형 산화물 반도체형 가스센서를 제공할 수 있다.

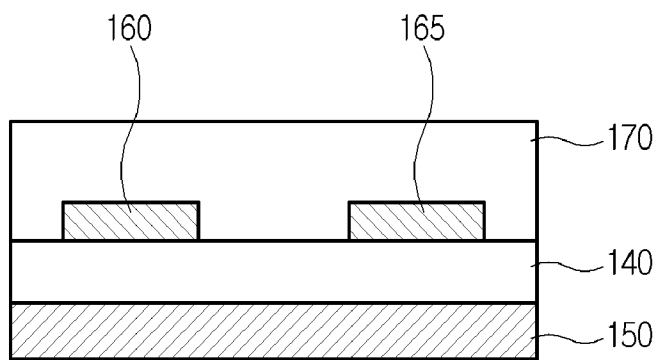
청구범위

- [청구항 1] 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화코발트(Co_3O_4) 나노구조체로 이루어진 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 나노구조체는 판상의 일차 입자가 모여 구형의 중공입자를 이룬 나노 중공계층구조인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 나노구조체는 난황구조(Pd-loaded Co_3O_4 yolk shell spheres)인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
팔라듐의 첨가량이 0 at% 보다 크고 1.7 at% 이하인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서.
- [청구항 5] 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화코발트(Co_3O_4) 나노구조체를 형성하는 단계; 및 상기 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서 제조 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 형성하는 단계는,
무수에탄올과 탈이온수가 혼합된 용매에 코발트 전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하여 원료 용액을 준비하는 단계;
상기 원료 용액을 가열하여 수열합성 반응을 진행하는 단계; 및
상기 수열합성 반응이 완료된 원료 용액을 원심분리를 통해 세척한 뒤 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 원료 용액에 라이신을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서 제조 방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
상기 팔라듐이 첨가된 산화코발트 나노구조체를 형성하는 단계는,
코발트 전구체, 시트르산 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 분무 용액을 준비하는 단계; 및
상기 분무 용액을 분무하여 건조한 후 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서 제조 방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 분무 용액에 에틸렌글리콜을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스센서 제조 방법.

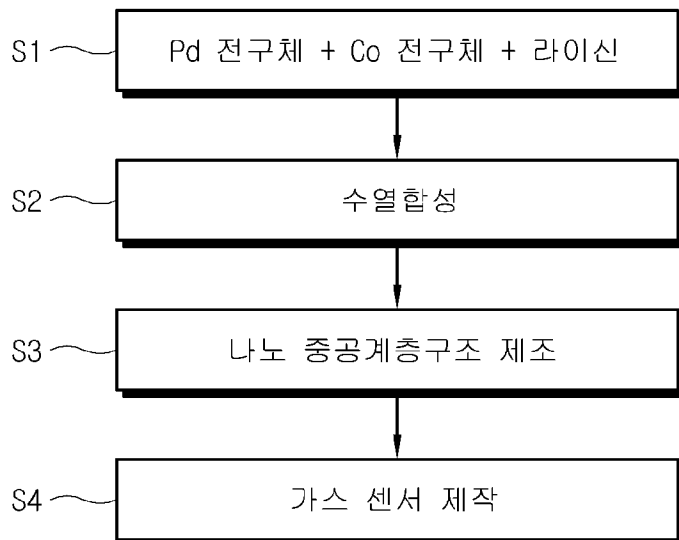
[도1]



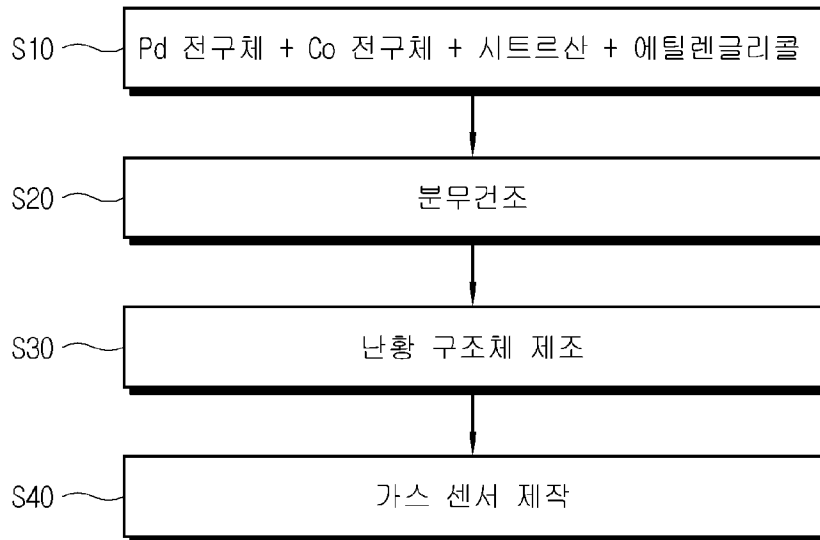
[도2]



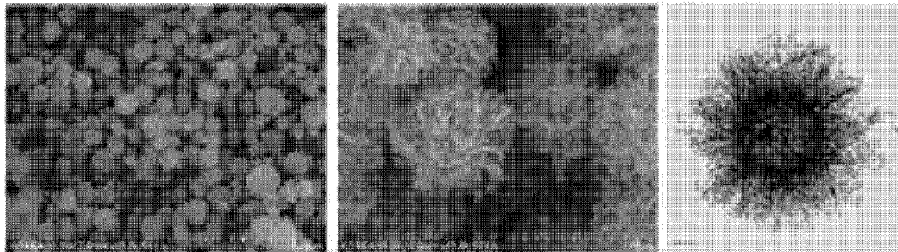
[도3]



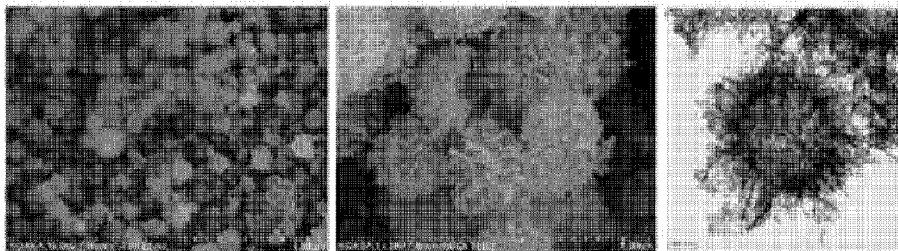
[도4]



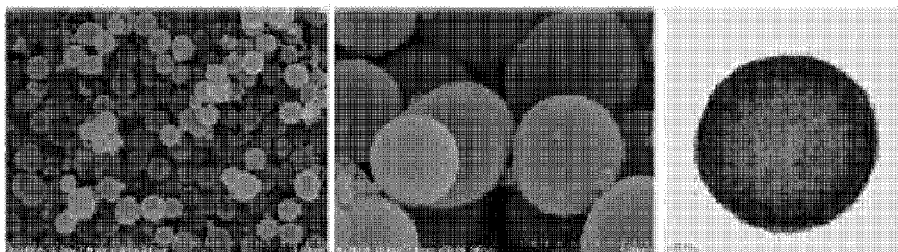
[도5]



(a) 실시예 1

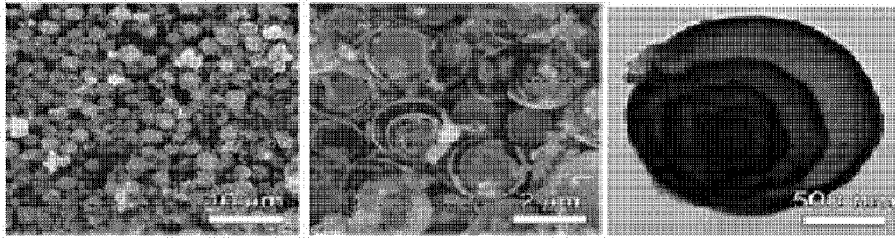


(b) 비교예 1-1

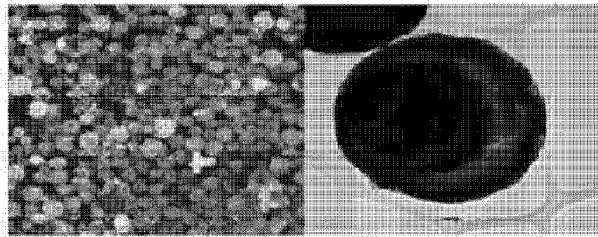


(c) 비교예 1-2

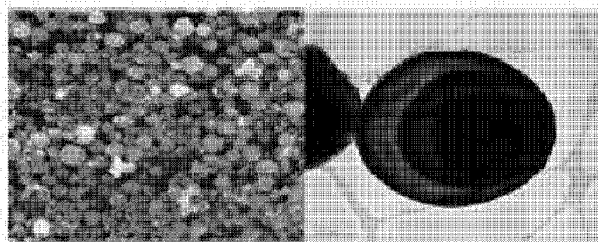
[도6]



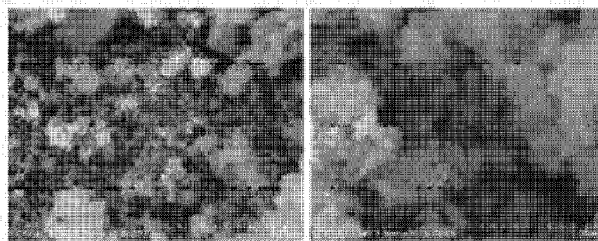
(a) 실시예 2



(b) 비교예 2-1

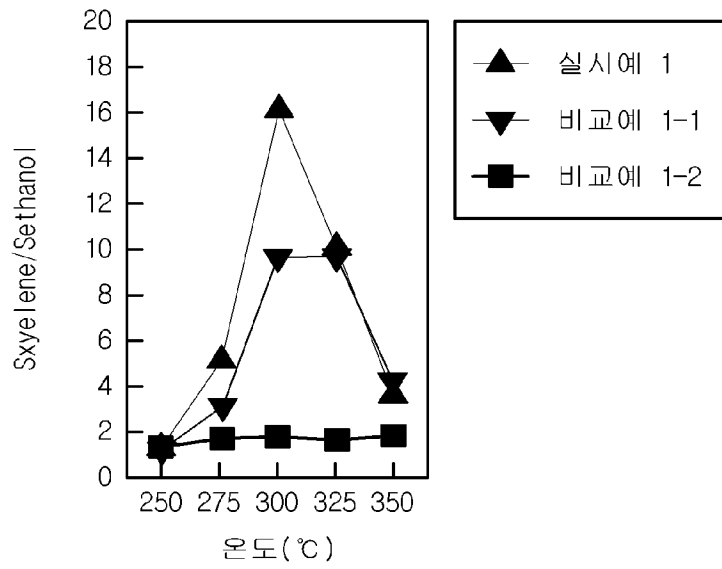


(c) 비교예 2-2

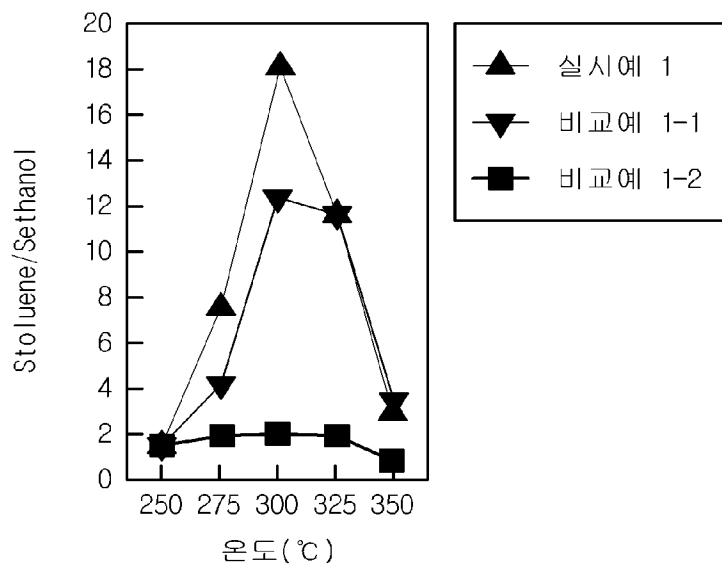


(d) 비교예 3

[도7]

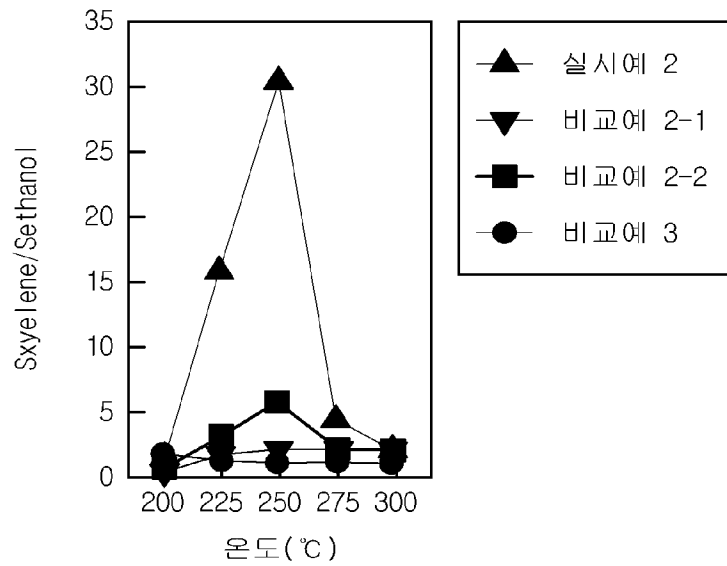


(a) 자일렌 선택성

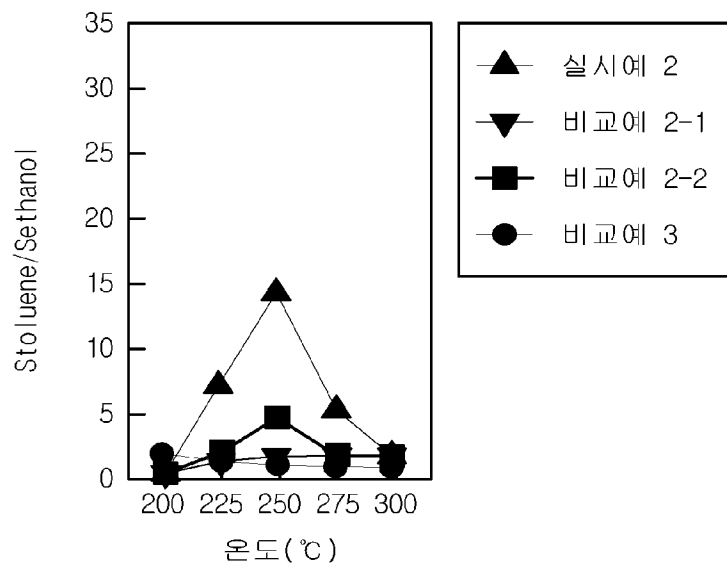


(b) 톨루엔 선택성

[도8]

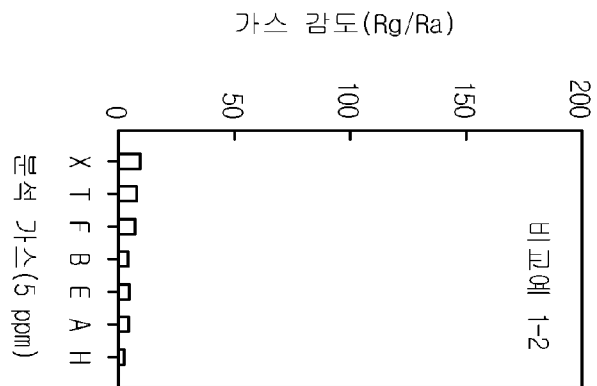
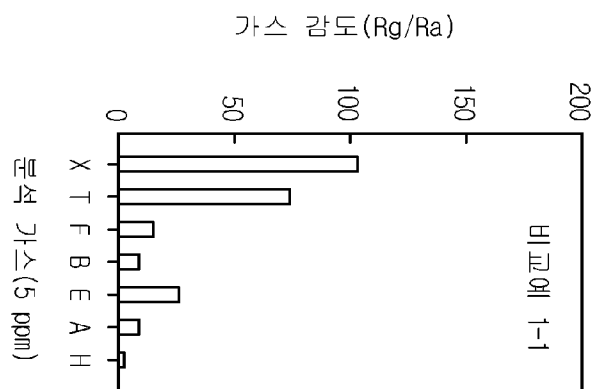
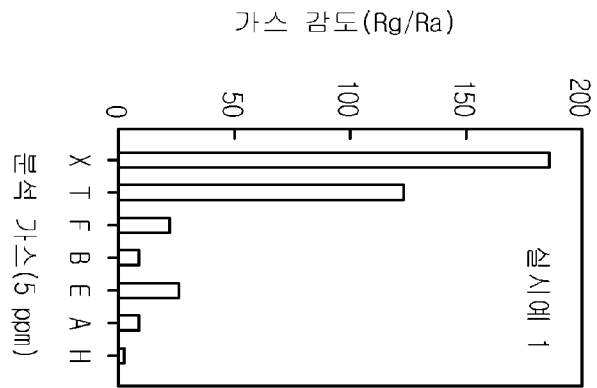


(a) 자일렌 선택성

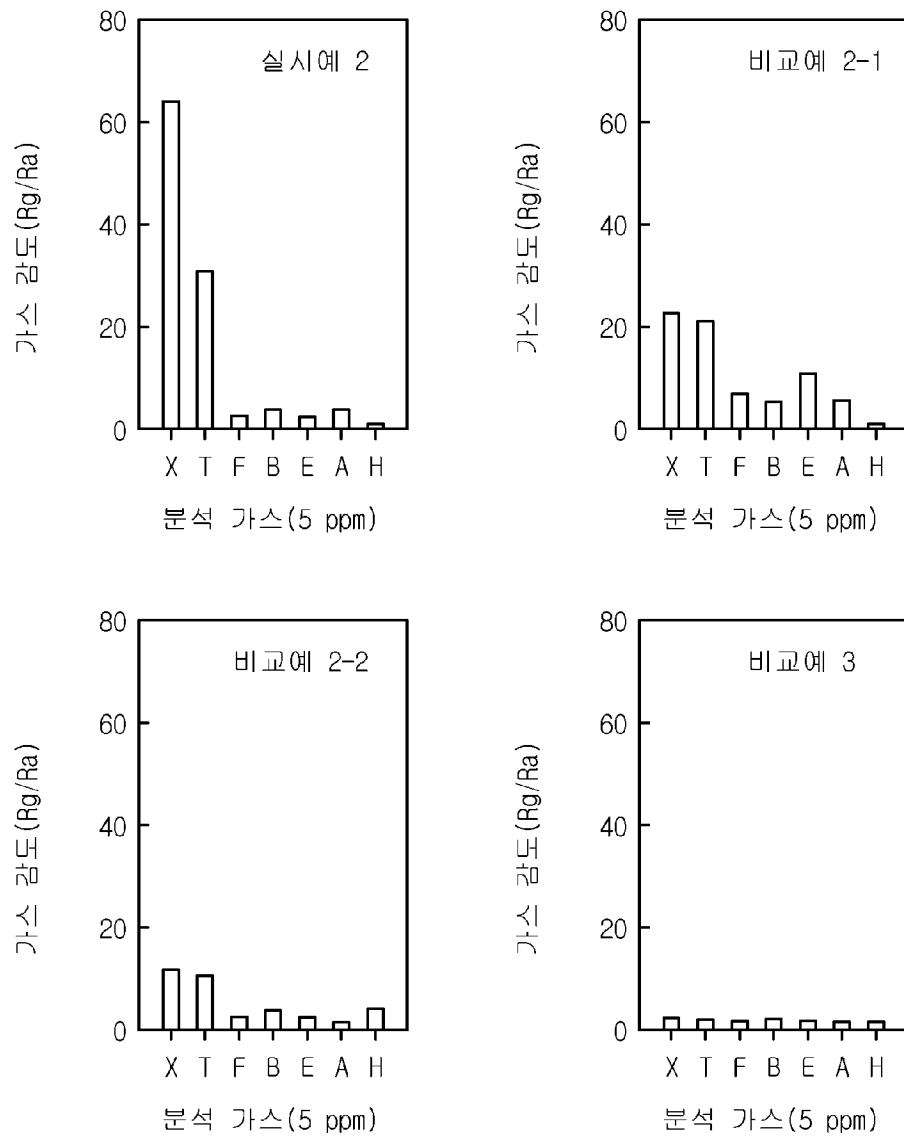


(b) 톨루엔 선택성

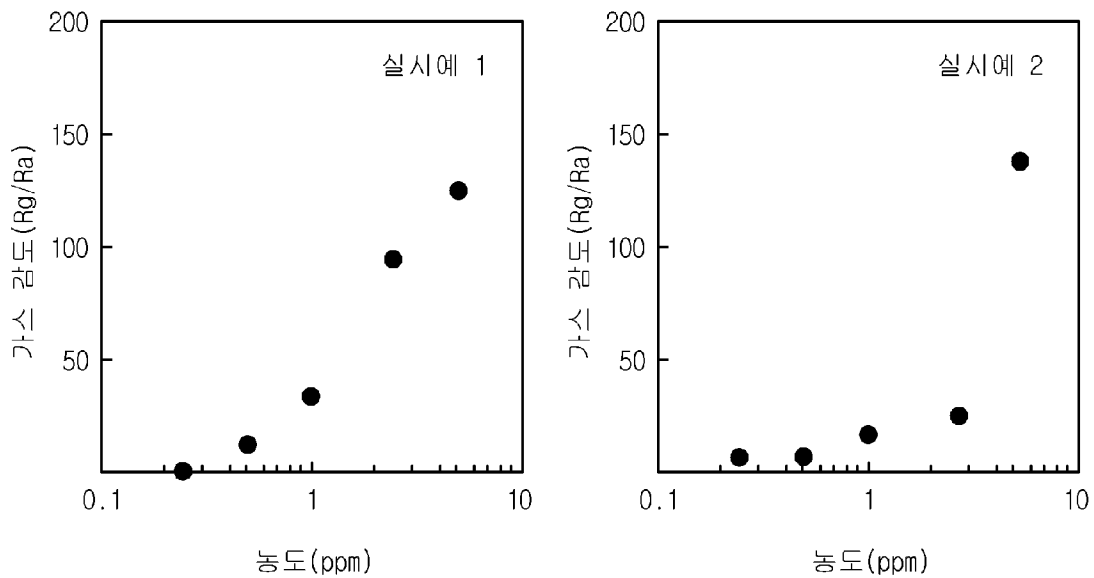
[도9]



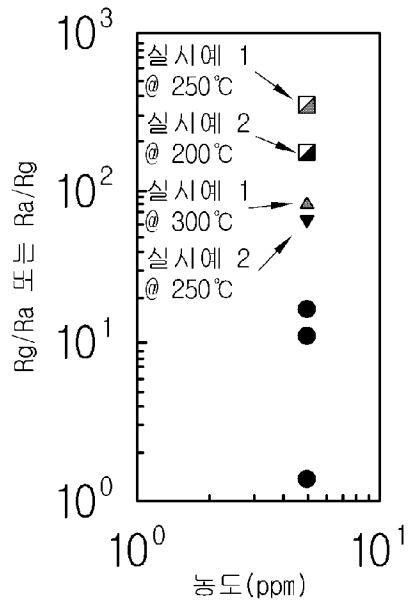
[도10]



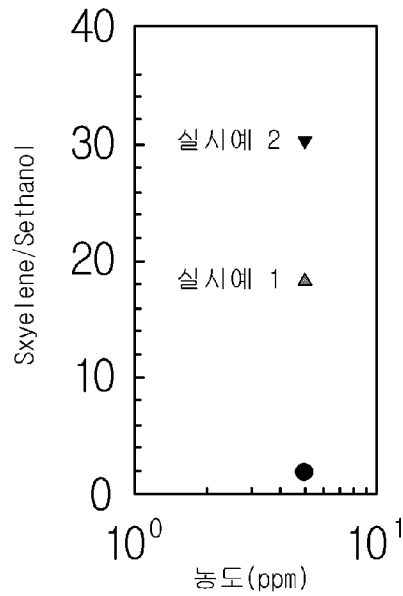
[도11]



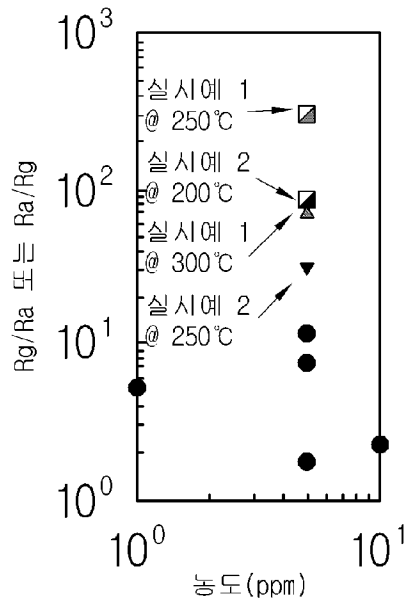
[도12]



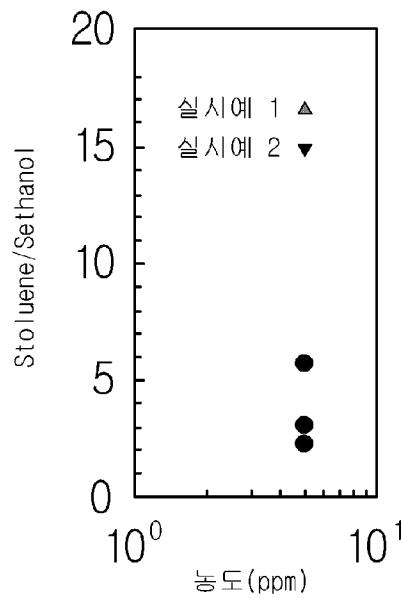
(a) 문헌조사 값과의 비교(Xylene)



(b) 문헌조사 값과의 비교(Xylene/Sethanol)



(c) 문헌조사 값과의 비교(Styrene)



(d) 문헌조사 값과의 비교(Styrene/Sethanol)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/004765**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G01N 27/407(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i**

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)

G01N 27/407; B82B 3/00; G01N 27/12; B82B 3/00; G01N 27/12; B22F 9/24; B82B 3/00; B82B 1/00

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: cobalt oxide, palladium, methyl benzene sensor, yoke structure

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HONG, Young Jun et al. One-Pot Synthesis of Pd-Loaded SnO ₂ Yolk-Shell Nanostructures for Ultrasensitive Methyl Benzene Sensors. Chem. Eur. J. 12 February 2014, vol. 20, 2737-2741 See page 2740.	1-9
Y	KR 10-2011-0006800 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 21 January 2011 See claim 1 and paragraph [0006].	1-9
A	KR 10-2014-0125897 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 30 October 2014 See claims 1-6.	1-9
A	KR 10-2012-0045711 A (CHUNGBUK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 09 May 2012 See claims 1-10.	1-9



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

27 MAY 2015 (27.05.2015)

Date of mailing of the international search report

27 MAY 2015 (27.05.2015)

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/KR2015/004765

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0006800 A	21/01/2011	NONE	
KR 10-2014-0125897 A	30/10/2014	WO 2014-171634 A1	23/10/2014
KR 10-2012-0045711 A	09/05/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 27/407(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 27/407; B82B 3/00; G01N 27/12; B82B 3/00; G01N 27/12; B22F 9/24; B82B 3/00; B82B 1/00

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: 산화코발트, 팔라듐, 메틸벤젠 센서, 난황구조

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	Young Jun Hong et al. One-Pot Synthesis of Pd-Loaded SnO ₂ yolk-shell Nanostructures for Ultrasensitive Methyl Benzene Sensors. Chem. Eur. J. 2014년 2월 12일, 20권, 2737-2741 페이지 2740 참조.	1-9
Y	KR 10-2011-0006800 A (고려대학교 산학협력단) 2011.01.21 청구항 1 및 식별번호 [0006] 참조.	1-9
A	KR 10-2014-0125897 A (고려대학교 산학협력단) 2014.10.30 청구항 1-6 참조.	1-9
A	KR 10-2012-0045711 A (충북대학교 산학협력단 외 1명) 2012.05.09 청구항 1-10 참조.	1-9

☐ 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

2015년 05월 27일 (27.05.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 05월 27일 (27.05.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이정철

전화번호 +82-42-481-8611



국제출원번호
PCT/KR2015/004765

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0006800 A	2011/01/21	없음	
KR 10-2014-0125897 A	2014/10/30	WO 2014-171634 A1	2014/10/23
KR 10-2012-0045711 A	2012/05/09	없음	