(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0048071
(43) 공개일자 2022년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/128 (2013.01)
G01N 27/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0130794
(22) 출원일자 2020년10월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
정하은
경기도 의왕시 장안남북로 24, 207동 603호(삼동, 의왕 푸르지오 포레움 1블럭)
전성완
경기도 수원시 권선구 입북로 50, 103동 1302호(입북동, 서수원 자이아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

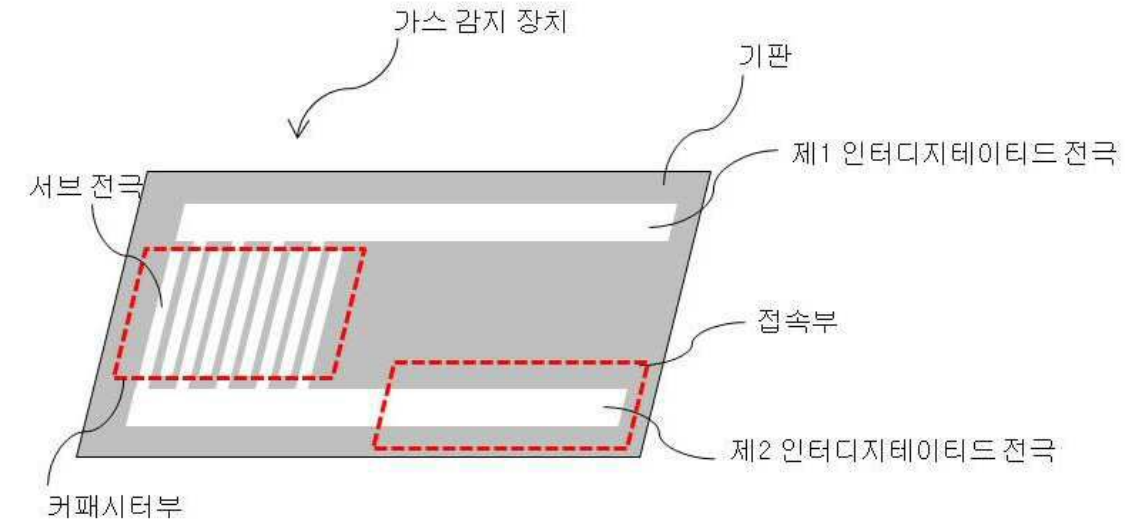
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **포름알데히드 가스를 검출하기 위한 가스 센서 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 가스 센서 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명은 포름알데히드 가스와 화학반응을 일으키는 유기 물질과 산화 그래핀 복합체를 포함하는 센서 물질, 상기 센서 물질이 도포된 가스 감지 장치, 및 상기 가스 감지 장치에 연결되어 가스 감지 장치내의 저항 변화를 읽어내는 측정 장치를 이용하여 공간 내에 존재하는 포름알데히드 성분의 정량적 분석이 가능한 가스 센서를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 27/127 (2013.01)
(72) 발명자
차진혁
경기도 군포시 송부로 222, 503동 1502호(부곡동, 휴먼시아)
송경화
경기도 용인시 기흥구 평촌3로 12-1, 302호(동백동)
심상은
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81, 105동 903호(송도동, 송도더샵그린스퀘어)
백성현
서울특별시 양천구 목동서로 38, 107동 306호(목동, 목동신시가지아파트1단지)
최정환
인천광역시 미추홀구 인하로47번길 127(용현동), 은빛빌 301호
송민규
경기도 안성시 공도읍 서동대로 4079, 101동 1807호(주은풍림아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판 및 상기 기판 상에 형성된 한 쌍의 인터디지테이티드 전극(IDE, interdigitated electrode)을 포함하는 가스 감지 장치;

상기 인터디지테이티드 전극 상에 제공된 센서 물질; 및

상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극에 연결된 측정 장치; 를 포함하고,

상기 센서 물질은 산화 그래핀 복합체 및 유기 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화 그래핀 복합체는 산화 그래핀 및 금속산화물을 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속산화물은 산화 인듐(In_2O_3), 산화 주석(SnO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 몰리브데늄(MoO_3), 산화 크롬(Cr_2O_3), 산화 망간(Mn_2O_3), 산화 코발트(Co_3O_4), 산화 니켈(NiO), 산화 구리(CuO), 산화 스트론튬(SrO), 산화 텅스텐(WO_3), 산화 바나듐(V_2O_3), 산화 철(Fe_2O_3), 산화게르마늄(GeO_2), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 탄탈럼(Ta_2O_5), 산화 란타넘(La_2O_3), 산화 세륨(CeO_2), 산화 네오디뮴(Nd_2O_3) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 물질은 1차 아민, 2차 아민 및 3차 아민 중 적어도 어느 하나의 아민을 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 물질은 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine)을 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 센서 물질은 산화 그래핀 20 내지 30중량%, 금속산화물 10 내지15중량% 및 유기 물질 60 내지 65중량% 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 물질 및 산화 그래핀 복합체의 무게비는 6:1 내지 8:1 인 것인 가스 센서.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 인터디지테이티드 전극은 양 끝단부에 각각 커패시터부; 및 접속부; 를 포함하고,

상기 커패시터부는 상기 인터디지테이티드 전극에 연결되고, 일정간격 서로 이격되어 나란히 형성된 다수의 서브 전극들을 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 상기 센서 물질은 상기 인터디지테이티드 전극의 커패시터부에 코팅되어 제공되는 것인 가스 센서.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 한 쌍의 인터디지테이티드 전극은 서로 이격되어 형성된 제1 인터디지테이티드 전극 및 제2 인터디지테이티드 전극을 포함하고,

상기 제1 인터디지테이티드 전극에 포함된 다수의 서브 전극 및 제2 인터디지테이티드 전극에 포함된 다수의 서브 전극들은 서로 일정 간격 이격되고, 교대로 맞물려서 위치하는 것인 가스 센서.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 측정 장치는 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극에 포함된 접속부에 연결 부재를 통해 연결되는 것인 가스 센서.

청구항 12

제1항에 있어서

상기 센서 물질은 백금, 팔라듐, 금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 귀금속을 더 포함하는 것인 가스 센서.

청구항 13

금속산화물, 유기 물질 및 산화 그래핀을 포함하는 센서 물질을 준비하는 단계; 및

상기 센서 물질을 상기 제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극 상에 도포하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 센서 물질 준비 단계는 산화 그래핀에 금속산화물을 도핑하여 산화 그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 산화 그래핀 복합체와 유기 물질을 합성하는 단계; 를 포함하거나, 또는

산화 그래핀에 유기 물질을 합성하여 산화 그래핀 합성물을 제조하는 단계; 및

상기 산화 그래핀 합성물에 금속산화물을 도핑하는 단계; 를 포함하는 것인 가스 센서 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 센서 물질 준비 단계에서 상기 센서 물질을 5℃/min 으로 200 내지 400℃ 온도에서 1 내지 3시간 열처리하는 것인 가스 센서 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 상기 센서 물질은 용매와 혼합되어 인터디지테이티드 전극 상에 도포되는 것인 가스 센서 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 가스 센서 및 이를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 본 발명은 포름알데히드 가스와 화학반응을 일으키는 유기 물질과 산화 그래핀 복합체를 포함하는 센서 물질, 상기 센서 물질이 도포된 가스 감지 장치, 및 상기 가스 감지 장치에 연결되어 가스 감지 장치내의 저항 변화를 읽어내는 측정 장치를 이용하여 공간 내에 존재하는 포름알데히드 성분의 정량적 분석이 가능한 가스 센서를 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 종래 포름알데히드 가스 탐지에 관한 기술의 경우, 고온의 구동온도로 일상생활에서 적용이 어렵거나 포름알데히드 가스의 농도를 정량적으로 측정할 수 없는 어려움이 있다.

[0003] 한국등록특허 제101973901호는 키토산-금속 복합물을 활용하여, 나노촉매가 기능화된 금속산화물 나노섬유 및 이를 이용한 가스센서용 부재, 가스센서 및 그 제조방법에 관해 나타나 있다. 하지만 구동 온도가 300도 이상으로 일상생활에서 사용이 제한적이고, 전기방사, 고온 열처리와 같은 추가적인 공정이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제101973901호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에 의하면, 상온에서 포름알데히드 가스를 검출할 수 있는 가스 센서를 제공할 목적이 있다.

[0006] 본 발명에 의하면, 포름알데히드 가스를 정량적으로 검출할 수 있는 가스 센서를 제공할 목적이 있다.

[0007] 본 발명에 의하면, 유독물질의 사용 없이 간단한 제조방법을 통해 합성할 수 있는 포름알데히드 가스 검출용 센서 물질을 제공할 목적이 있다.

[0008] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따르면 기판 및 상기 기판 상에 형성된 한 쌍의 인터디지테이티드 전극(IDE, interdigitated electrode)을 포함하는 가스 감지 장치; 상기 인터디지테이티드 전극 상에 제공된 센서 물질; 및 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극에 연결된 측정 장치; 를 포함하고, 상기 센서 물질은 산화 그래핀 복합체 및 유기 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서를 제공한다.

[0010] 상기 산화 그래핀 복합체는 산화 그래핀 및 금속산화물을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 금속산화물은 산화 인듐(In_2O_3), 산화 주석(SnO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 몰리브데늄(MoO_3), 산화 크롬(Cr_2O_3), 산화 망간(Mn_2O_3), 산화 코발트(Co_3O_4), 산화 니켈(NiO), 산화 구리(CuO), 산화 스트론튬(SrO), 산화 텅스텐(WO_3), 산화 바나듐(V_2O_3), 산화 철(Fe_2O_3), 산화게르마늄(GeO_2), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 탄탈럼(Ta_2O_5), 산화 란타넘(La_2O_3), 산화 세륨(CeO_2), 산화 네오디뮴(Nd_2O_3) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 유기 물질은 1차 아민, 2차 아민 및 3차 아민 중 적어도 어느 하나의 아민을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 유기 물질은 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine)을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 센서 물질은 산화 그래핀 20 내지 30중량%, 금속산화물 10 내지15중량% 및 유기 물질 60 내지 65중량% 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 유기 물질 및 산화 그래핀 복합체의 무게비는 6:1 내지 8:1 인 것일 수 있다.

[0016] 상기 인터디지테이티드 전극은 양 끝단부에 각각 커패시터부; 및 접속부; 를 포함하고,

[0017] 상기 커패시터부는 상기 인터디지테이티드 전극에 연결되고, 일정간격 서로 이격되어 나란히 형성된 다수의 서브 전극들을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 상기 센서 물질은 상기 인터디지테이티드 전극의 커패시터부에 코팅되어 제공되는 것일 수 있다.

[0019] 상기 한 쌍의 인터디지테이티드 전극은 서로 이격되어 형성된 제1 인터디지테이티드 전극 및 제2 인터디지테이티드 전극을 포함하고, 상기 제1 인터디지테이티드 전극에 포함된 다수의 서브 전극 및 제2 인터디지테이티드 전극에 포함된 다수의 서브 전극들은 서로 일정 간격 이격되고, 교대로 맞물려서 위치하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 측정 장치는 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극에 포함된 접속부에 연결 부재를 통해 연결되는 것일 수 있다.

[0021] 상기 센서 물질은 백금, 팔라듐, 금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 귀금속을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 금속산화물, 유기 물질 및 산화 그래핀을 포함하는 센서 물질을 준비하는 단계; 및 상기 센서 물질을 상기 제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극 상에 도포하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조방법을 제공한다.

[0023] 상기 센서 물질 준비 단계는 산화 그래핀에 금속산화물을 도핑하여 산화 그래핀 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 산화 그래핀 복합체와 유기 물질을 합성하는 단계; 를 포함하거나, 또는 산화 그래핀에 유기 물질을 합성하여 산화 그래핀 합성물을 제조하는 단계; 및 상기 산화 그래핀 합성물에 금속산화물을 도핑하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 센서 물질 준비 단계에서 상기 센서 물질을 5℃/min 으로 200 내지 400℃ 온도에서 1 내지 3시간 열처리하는 것일 수 있다.

[0025] 상기 상기 센서 물질은 용매와 혼합되어 인터디지테이티드 전극 상에 도포되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 상온에서 포름알데히드 가스를 검출할 수 있는 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따르면, 포름알데히드 가스를 정량적으로 검출할 수 있는 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따르면, 유독물질의 사용 없이 간단한 제조방법을 통해 합성할 수 있는 포름알데히드 가스 검출용 센서 물질을 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 가스 감지 장치를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 가스 센서 구성을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 가스 센서 제조방법에 대한 순서도를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 제조예0 내지 제조예3에 따른 실험결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 제조예0, 제조예4 내지 제조예7에 따른 실험결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0032] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0033] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0034] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범 위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0035] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0037] 본 발명은 포름알데히드 가스를 검출하기 위한 가스 센서 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0038] 도 1에는 본 발명의 가스 센서에 포함되는 가스 감지 장치 구성이 나타나 있고, 도 2에는 본 발명의 가스 센서 구성이 나타나 있다. 이하 도 1 및 도 2를 참고하여 본 발명의 가스 센서를 설명하고 이후 가스 센서 제조방법에 관한 공정을 각 단계 별로 나누어 설명하도록 하겠다.

[0040] **가스 센서**

[0041] 본 발명의 가스 센서는 기판 및 상기 기판 상에 형성된 한 쌍의 인터디지테이티드 전극(IDE, interdigitated electrode)을 포함하는 가스 감지 장치, 상기 인터디지테이티드 전극 상에 제공된 센서 물질 및 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극에 연결된 측정 장치를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0042] 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 각 구성에 대해 구체적으로 설명하도록 하겠다.

[0044] 가스 감지 장치

[0045] 도 1에는 가스 감지 장치에 대한 구성이 나타나있는데, 본 발명의 가스 감지 장치는 기판 및 상기 기판 상에 형성된 한 쌍의 인터디지테이티드 전극(IDE)을 포함한다.

[0046] 본 발명의 기판은 절연 성질을 갖는 소재를 포함하고, 인터디지테이티드 전극이 형성될 공간을 제공할 수 있을 정도이면 충분하고 본 발명에서 그 종류를 특별히 한정하진 않는다.

[0047] 본 발명의 인터디지테이티드 전극은 금 또는 백금 등 전기가 흐를 수 있는 소재이면 충분한다.

[0048] 상기 인터디지테이트디 전극은 한 쌍으로 이루어져 있고, 보다 구체적으로 서로 일정 거리 이격되어 형성된 제1 인터디지테이티드 전극 및 제2 인터디지테이티드 전극을 포함한다.

[0049] 상기 인터디지테이티드 전극은 양 끝단부에 각각 다수의 서브 전극을 포함하는 커패시터부 및 접속부를 포함한다.

[0050] 상기 커패시터부는 인터디지테이티드 전극에 연결되고, 일정간격 서로 이격되어 나란히 형성된 다수의 서브 전극들을 포함한다. 보다 구체적으로 상기 제1 인터디지테이티드 전극에 포함된 다수의 서브 전극 및 제2 인터디지테이티드 전극에 포함된 다수의 서브 전극들은 서로 일정 간격 이격되고, 교대로 맞물려서 위치하는 것을 특징으로 한다.

[0052] 센서 물질

[0053] 본 발명의 센서 물질은 산화 그래핀 복합체 및 유기 물질을 포함하는 것이 특징이다.

[0054] 본 발명의 산화 그래핀 복합체는 바람직하게 산화 그래핀 및 금속산화물을 포함한다. 구체적으로 상기 산화 그래핀 복합체는 산화 그래핀에 금속산화물이 도핑되어 있는 구조를 갖는다.

[0055] 상기 금속산화물은 상기 산화 그래핀의 적층을 방지하는 역할로서 산화 그래핀의 표면적을 증가시켜 가스 확산을 용이하게 한다. 또한 포름알데히드와 유기물질의 반응영역(active site)을 증가시키는 역할을 한다.

[0056] 상기 금속산화물 전구체를 통해 산화 그래핀에 도핑되는 금속산화물로 산화 인듐(In_2O_3), 산화 주석(SnO_2), 산화 티타늄(TiO_2), 산화 몰리브데늄(MoO_3), 산화 크롬(Cr_2O_3), 산화 망간(Mn_2O_3), 산화 코발트(Co_3O_4), 산화 니켈(NiO), 산화 구리(CuO), 산화 스트론튬(SrO), 산화 텅스텐(WO_3), 산화 바나듐(V_2O_3), 산화 철(Fe_2O_3), 산화게르마늄(GeO_2), 산화 나이오븀(Nb_2O_5), 산화 탄탈럼(Ta_2O_5), 산화 란타넘(La_2O_3), 산화 세륨(CeO_2), 산화 네오디뮴(Nd_2O_3) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함한다.

[0057] 본 발명의 센서 물질은 귀금속을 더 포함할 수 있다. 상기 귀금속은 예를 들어 백금, 팔라듐 및 금 등이 선택될 수 있다.

[0058] 상기 귀금속은 포름알데히드 가스가 센서 물질로 보다 쉽게 흡착할 수 있도록 유기 물질의 아민기와 포름알데히드 가스의 반응 활성화 에너지를 낮추는 역할을 한다.

[0059] 상기 유기 물질은 1차 아민, 2차 아민 및 3차 아민 중 적어도 어느 하나의 아민을 포함한다. 바람직하게 상기 유기 물질은 1차 아민을 포함하고, 일례로 상기 유기 물질은 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine)을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 유기 물질에 포함된 아민기는 포름알데히드와 쉬프 베이스 반응(Schiff base reaction)을 통해 전자를 발생하게 된다.

[0062] 측정 장치

[0063] 본 발명의 측정 장치는 본 발명의 가스 감지 장치 내의 인터디지테이티드 전극의 저항 변화를 관측할 수 있는 수단이면 충분하고 본 발명에서 그 종류에 대해 특별히 한정하지는 않는다.

[0064] 상기 측정 장치는 연결 부재를 통해 본 발명의 가스 감지 장치에 전기적으로 연결되며, 상기 연결 부재는 도선을 포함한다.

[0065] 상기 도선은 보다 구체적으로 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극의 접속부에 연결되고, 상기 측정 장치는

상기 인터디지테이티드 전극 내의 저항 변화를 측정하게 된다.

[0067] 본 발명에 따르면 산화 그래핀 표면에 금속산화물 및 아민 그룹을 가진 유기 물질의 조합에서 금속산화물 및 아민기는 극성 분자인 포름알데히드 가스 분자가 발데르발스 상호작용(van der waals interaction), 수소결합(hydrogen bonding) 등 물리적 인력에 의해 그래핀 표면에 물리 흡착되는 것을 돕는다. 이어 포름알데히드 분자가 쉬프 베이스(Schiff's base) 반응을 통해 아민기와 반응 혹은 산화-환원반응을 통해 금속산화물 표면에 이온화된 산소종과 반응하여 전자를 내놓게 된다. 이러한 화학 반응을 통해 센서 물질은 전기적 저항의 변화를 일으키고 변화된 전기적 저항은 인터디지테이티드 전극과 측정 장치를 통해 감지되며 이 신호를 통해 포름알데히드 가스를 검출하게 된다.

[0069] **가스 센서 제조방법**

[0070] 본 발명의 가스 센서 제조방법은 금속산화물, 유기 물질 및 산화 그래핀을 포함하는 센서 물질을 준비하는 단계 및 상기 센서 물질을 본 발명의 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극 상에 도포하는 단계를 포함하는 것이 특징이다.

[0071] 도 3에는 본 발명의 가스 센서 제조방법에 대한 순서도가 간단히 나타나 있다. 이를 참고하여 이후 각 단계별로 설명할 것이나, 앞서 본 발명의 가스 센서에서 이미 설명한 중복되는 내용은 생략하도록 하겠다.

[0073] 센서 물질 준비 단계

[0074] 본 발명의 센서 물질 준비 단계는 산화 그래핀에 금속산화물을 도핑하여 산화 그래핀 복합체를 제조하는 단계 및 상기 산화 그래핀 복합체와 유기 물질을 합성하는 단계를 포함하거나, 또는 산화 그래핀에 유기 물질을 합성하여 산화 그래핀 합성물을 제조하는 단계 및 상기 산화 그래핀 합성물에 금속산화물을 도핑하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 센서 물질은 산화 그래핀과 금속산화물을 먼저 반응시킬 수 있으며(도 3(A)), 또는 유기 물질을 먼저 반응(도 3(B))시킬 수 있으나, 금속산화물을 먼저 도핑하는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 산화 그래핀 복합체는 산화 그래핀에 금속산화물 전구체 물질 및 유레아(urea)를 150℃ 내지 250℃에서 12시간 내지 36시간 동안 합성하여 제조한다.

[0076] 상기 금속산화물 전구체는 인듐나이트레이트 하이드레이트, 인듐클로라이드 하이드레이트, 인듐아세테이트 하이드레이트, 인듐퍼콜레이트 하이드레이트, 인듐설페이트 하이드레이트, 징크나이트레이트 하이드레이트, 징크아세틸아세톤 하이드레이트, 징크테트라프플로오로보레이트 하이드레이트, 징크트리플로오로아세테이트 하이드레이트, 징크옥살레이트 하이드레이트, 징크헥사플로오로실리케이트 하이드레이트, 틴클로라이드 하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함한다.

[0077] 본 발명에서는 산화 그래핀 복합체를 증류수에 분산한 분산액을 유기 물질과 혼합한 뒤 수열합성 반응을 통해 센서 물질을 제조한다. 이때 상기 유기 물질 및 산화 그래핀 복합체의 무게비는 6:1 내지 8:1인 것이 바람직하고, 상기 반응은 60℃ 내지 90℃에서 5시간 내지 12시간 동안 진행되는 것이 바람직하다.

[0078] 본 발명의 센서 물질은 바람직하게 산화 그래핀 20중량% 내지 30중량%, 금속산화물 10중량% 내지 15중량% 및 유기 물질 60중량% 내지 65중량%를 포함한다.

[0079] 상기 금속산화물의 함량이 10중량% 미만이면 포름알데히드 가스의 접촉 면적이 상대적으로 감소되고, 합성되는 유기 물질의 함량이 감소하여 결과적으로 포름알데히드 가스에 대한 측정 장치의 민감도가 떨어질 수 있다. 또한 금속산화물의 함량이 15중량% 초과하면 산화 그래핀의 표면을 덮게되어 오히려 유기 물질의 합성을 저해하게 될 수 있다.

[0080] 상기 유기 물질의 함량이 60중량% 미만이면 측정 장치를 통해 저항의 변화를 원활히 관측할 수 없다.

[0081] 본 발명에서 상기 제조된 센서 물질은 추가적으로 5℃/min 으로 200 내지 400℃ 온도에서 1 내지 3시간 열처리 될 수 있다.

[0083] 도포 단계

[0084] 본 발명의 센서 물질은 인터디지테이티드 전극의 커패시터부에 코팅되는 것이 특징이다. 즉, 본 발명의 센서 물질은 용매와 혼합하여 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극에 도포되어 상기 센서 물질이 코팅되게 된다.

[0086] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0089] **Response(S) 계산(공통)**

[0090] $S(\%) = (|R_a-R_0|/R_0)*100\%$

[0091] R_a = 독성가스 분위기에서 포화된 저항값

[0092] R_0 = 건조공기(dry air) 분위기에서 포화된 저항값

[0094] **가스 주입 환경(공통)**

[0095] 주입가스 = 질소가스 기반으로 포름알데히드가 300ppm으로 혼합

[0096] 가스 주입 = 300초 동안 500㎖/min의 유량으로 주입(Gas in)하고, 이후 300초 동안 주입을 차단(Gas out)하여 가스 감지 장치에 주기적으로 가스를 노출

[0098] **제조예1 내지 제조예4**

[0099] 가스 감지 장치(ED-IDE1-Au, micrux)를 준비하고, 산화 그래핀 50mg을 하기 표 1과 같이 질화 인듐 300mg과 다양한 온도 조건에서 합성하고, 이를 에탄올에 1㎎/㎖가 되도록 분산시켜 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극의 커패시터부에 도포하고 80℃에서 24시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 상기 가스 감지 장치의 접속부에 구리를 포함하는 도선을 이용하여 측정 장치(Model 6497 picoammeter, keithley)를 연결하였다. 그 후 상온에서 1Volt의 전압을 상기 인터디지테이티드 전극에 계속적으로 가하고 포름알데히드를 포함하는 가스를 상기 가스 감지 장치에 제공하여 도포된 제조예1 내지 제조예7 물질의 Response를 측정하고 그 결과를 도 4 내지 도 5에 각각 나타내었다. 이때 제조예1 내지 제조예3에는 유기 물질을 합성하지 않았으며, 제조예4 내지 제조예7에 사용되는 유기 물질은 1,4-Phenylenediamine로 동일하게 하였다.

표 1

[0101]

	도핑 온도*(℃)	무게비*
제조예0*	-	-
제조예1	100	-
제조예2	150	-
제조예3	200	-
제조예4	200	5:1
제조예5	200	6:1
제조예6	200	7:1
제조예7	200	8:1
제조예0* - 질화 인듐 및 유기 물질의 적용 없이 오직 산화 그래핀만 적용 도핑 온도* - 산화 그래핀 및 질화 인듐 합성 온도 무게비* - 유기 물질 및 산화 그래핀 복합체 무게비		

[0102] 도 4에는 제조예0 내지 제조예3의 센서 물질에 대한 Response 값이 나타나 있다. 이를 참고하면, 200℃에서 질화 인듐과 합성하여 제조된 산화 그래핀 복합체를 포함하는 제조예3의 센서 성능이 가장 좋았다.

[0103] 또한 도 5를 참고하면, 무게비가 6:1인 제조예5의 센서 물질에 대한 센서 성능이 가장 좋았다.

[0105] **실시예1**

[0106] 산화 그래핀에 산화 인듐(In_2O_3)을 포함하는 금속산화물을 200℃ 온도에서 24시간 합성시켜 산화 그래핀 복합체를 제조하고, 상기 산화 그래핀 복합체를 유기 물질(1,4-Phenylenediamine, PDA)과 1:6의 무게비가 되도록 조절하여 80℃ 온도에서 10시간 합성하여 센서 물질을 제조하였다. 이때 상기 산화 그래핀, 금속산화물 및 유기 물질의 함량은 각각 20중량%, 15중량% 및 65중량%이 되도록 조절하였다.

[0108] **실시예2, 비교예1 내지 비교예6**

[0109] 산화 그래핀, 금속산화물 및 유기 물질을 하기 표 2와 같은 함량으로 조절하고, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 센서 물질을 각각 제조하였다.

표 2

[0110]

	센서 물질(wt%)			
	PDA*	금속산화물*	산화 그래핀	기타*
실시예1	65	15	20	-
실시예2	60	10	30	-
비교예1	50	5	45	-
비교예2	45	5	50	-
비교예3	-	-	100	-
비교예4	80	-	20	-
비교예5	-	10	90	-
비교예6	-	90	-	10

PDA* - 1,4-페닐렌디아민(1,4-phenylenediamine)
금속산화물* - 산화 인듐(In_2O_3)
기타* - 키토산

[0112] **실험예**

[0113] 가스 감지 장치(ED-IDE1-Au, micrux)를 준비하고, 상기 실시예1 내지 실시예2 및 비교예1 내지 비교예6의 센서 물질을 에탄올에 1mg/㎖가 되도록 분산시키고 마이크로 피펫을 이용하여 상기 가스 감지 장치의 인터디지테이티드 전극의 커패시터부에 2㎕ 도포하고 80℃에서 24시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 상기 가스 감지 장치의 접속부에 구리를 포함하는 도선을 이용하여 측정 장치(Model 6497 picoammeter, keithley)를 연결하였다.

[0114] 그 후 상온에서 1Volt의 전압을 상기 인터디지테이티드 전극에 계속적으로 가하고 포름알데히드를 포함하는 가스를 상기 가스 감지 장치에 제공하여 도포된 센서 물질의 Response를 측정하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0115]

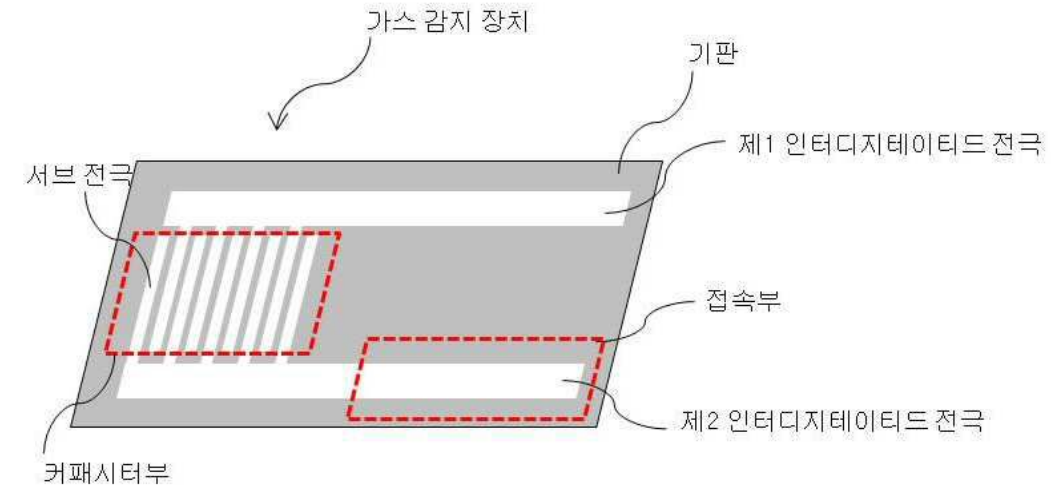
	Response(%)	작동온도*(℃)
실시예1	0.8	25
실시예2	34.6	26
비교예1	20.1	25
비교예2	20.1	25
비교예3	1.1	24
비교예4	24.3	25
비교예5	7.6	25

비교예6	7.4	350
작동온도* - 가스 감지 장치에 제공된 센서 물질을 주입되는 가스에 노출시 온도		

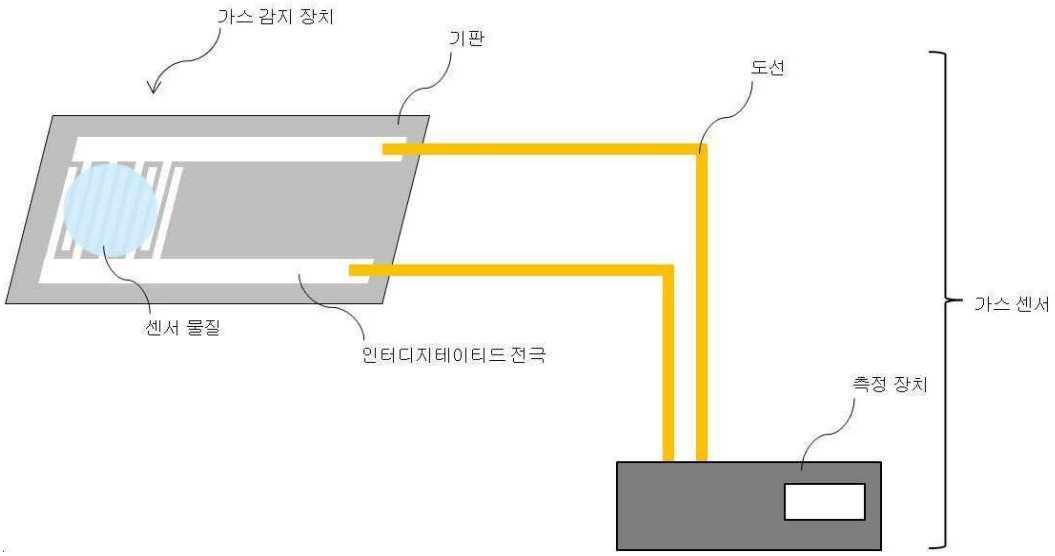
[0116] 상기 표 3의 결과를 참고하면, 유기 물질, 금속산화물 및 산화 그래핀의 함량이 각각 60중량% 내지 65중량%, 10중량% 내지 15중량% 및 20중량% 내지 30중량% 일 때 Response의 결과가 우수하게 나왔다. 또한 산화 그래핀을 적용할 경우 상온에서 센서 작동이 가능하였으나, 산화 그래핀을 적용하지 않은 비교예6은 상온에서 작동이 불가하였고, 고온의 환경에서만 작동가능 하였다. 하지만 산화 그래핀만 적용할 경우 Response가 가장 저조한 결과로 나오는 것을 알 수 있다.

도면

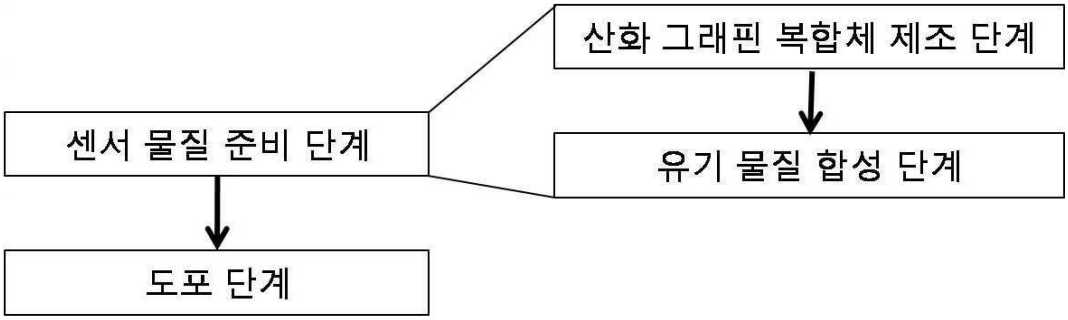
도면1



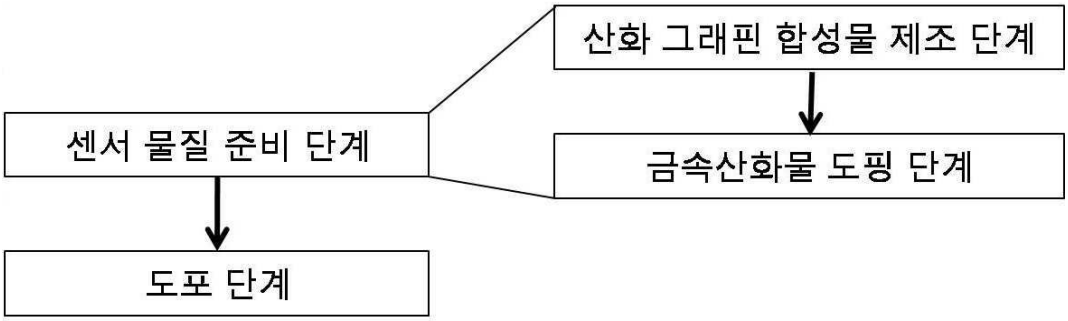
도면2



도면3

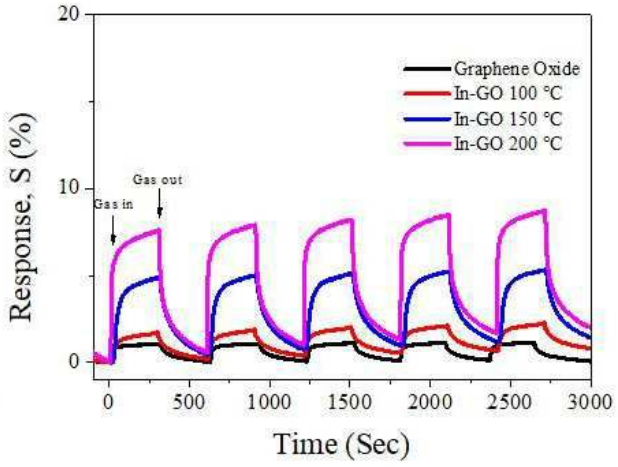

산화 그래핀 복합체 제조 단계
센서 물질 준비 단계
유기 물질 합성 단계
도포 단계

(A)

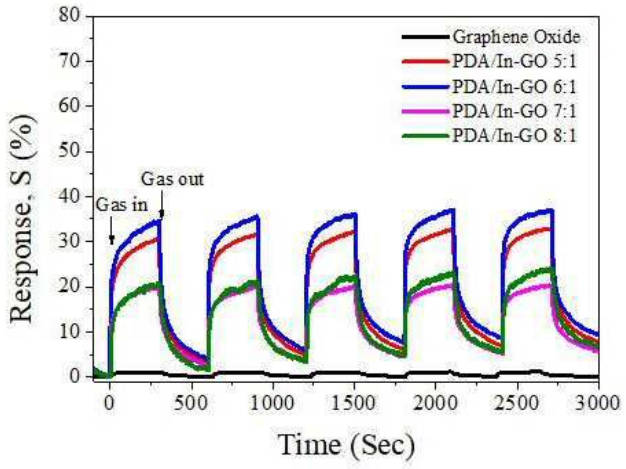

산화 그래핀 합성물 제조 단계
센서 물질 준비 단계
금속산화물 도핑 단계
도포 단계

(B)

도면4


Graphene Oxide
In-GO 100 °C
In-GO 150 °C
In-GO 200 °C
Gas in
Gas out
Response, S (%)
Time (Sec)
0
10
20
0
500
1000
1500
2000
2500
3000

도면5


Graphene Oxide
PDA/In-GO 5:1
PDA/In-GO 6:1
PDA/In-GO 7:1
PDA/In-GO 8:1
Gas in
Gas out
Response, S (%)
Time (Sec)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
500
1000
1500
2000
2500
3000