



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0070067
(43) 공개일자 2018년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/327 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/3278 (2013.01)
G01N 33/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0172304
(22) 출원일자 2016년12월16일
심사청구일자 2016년12월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28 (송도동, 송도글로벌캠퍼스푸르지오) 102동 1201호
김재훈
인천광역시 남구 재념이길9번길 35 (학익동, 광성주택) 301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

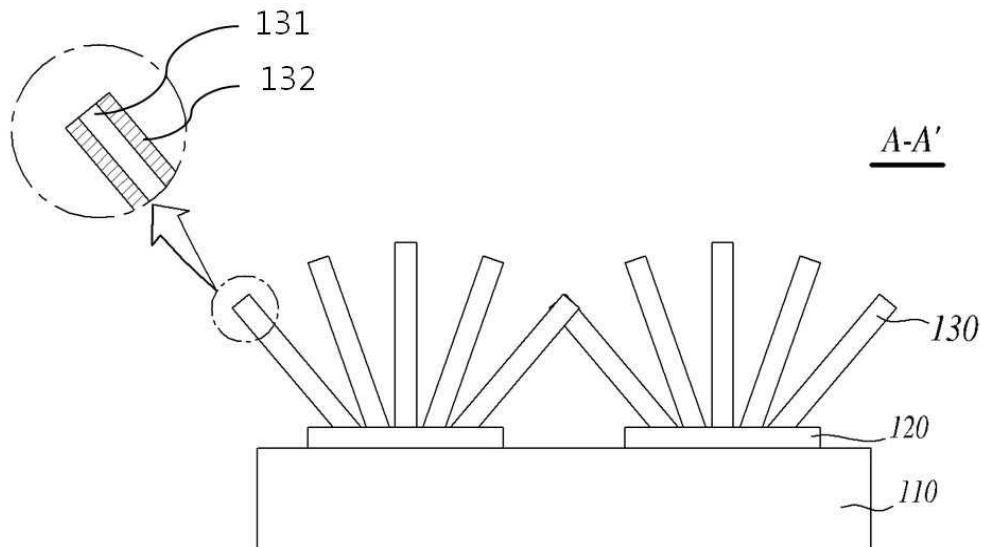
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 수소 검출용 가스 센서 및 수소 검출용 가스 센서 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수소에 대해 선택적 감지 능력이 있는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서에 관한 것으로, 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서는 나노와이어 코어; 및 상기 나노와이어 표면을 감싸는 멤브레인;을 포함하고, 상기 나노와이어는 산화아연이되, 상기 멤브레인은 특정 크기의 분자를 걸러내는 체 구조(molecular sieving structure)를 갖는다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

미카엘비첼라니

인천광역시 남구 용현4동 인하대학교

마틴드로벡

인천광역시 남구 용현4동 인하대학교

안느줄베

인천광역시 남구 용현4동 인하대학교

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345197192

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 국가간협력기반조성사업

연구과제명 전기방사(Electrospinning)와 원자층 증착(Atomic Layer Deposition)을 결합한 나노섬유
센서 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2013.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

나노와이어 코어; 및 상기 나노와이어 표면을 감싸는 멤브레인;을 포함하고, 상기 나노와이어는 산화아연이되, 상기 멤브레인은 특정 크기의 분자를 걸러내는 체 구조(molecular sieving structure)를 갖되, 수소에 대해 선택적 감지 능력이 있는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 멤브레인은 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 멤브레인의 두께는 30 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 나노와이어와 연결된 전극; 및

상기 전극의 일면에 배치된 기관;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 나노와이어는 상기 전극으로부터 성장하도록 형성된 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스 센서.

청구항 6

멤브레인 전구체 용액을 준비하는 단계(단계 1); 및

산화아연 나노와이어 코어가 형성된 가스센서를 상기 단계 1의 전구체 용액에 침지하고, 열처리하여 멤브레인 셸을 상기 나노와이어 코어에 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 단계 2의 전구체 용액은 아연 질산염 헥사수화물(zinc nitrate hexahydrate), 아연 질산염 사수화물(zinc nitrate tetrahydrate), 벤지미다졸(Benzimidazole), 2-메틸 이미다졸(2-methyl imidazole), 이미다졸-2-카르복시알데하이드(imidazole-2-carboxyaldehyde), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide,DMF) 및 메탄

을 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 단계 2에 의해 형성된 멤브레인 셀은 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수소 검출용 가스 센서 및 수소 검출용 가스 센서 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 가스센서는 산업 환경에서 독성 또는 폭발성 가스의 탐지, 위험한 가스의 측정, 공기 품질 및 온실 가스 모니터링, 의료 진단 및 식품/미용 품질 관리 분야에서 널리 사용되고 있다. 최근 전 세계적으로 지구 환경을 보호하기 위해 수소 자동차 보급에 대한 계획을 발표하고 있으며, 정부에서도 2030년까지 최소 60만 대의 수소 자동차를 보급하겠다는 계획을 발표한 바 있는 만큼 그에 해당되는 고감도 수소센서에 대한 필요성이 가중되고 있다. 반도체 기반 가스센서의 감지 메커니즘은 전기 전도도의 변화를 야기하는 기능성 산화물 재료의 표면에 가스의 흡착을 수반한다. 전기 전도도 변화 측정 이외에도 가스/고체 상호 작용에 의해 방출되는 정전 용량, 일 함수, 질량, 광학 특성 또는 반응 에너지의 변화를 측정하여 가스 감지를 실현할 수 있고, 또한 음향 및 열량 측정 방법도 가능하다. 조성, 결정 구조, 형태 및 미세 구조(거칠기, 다공성, 입자 크기 등)와 같은 센서 표면 특성은 최적의 감지 응답을 위한 중요한 변수이다. 이러한 매개 변수는 (i)민감도, (ii)선택도, (iii)응답 및 복구 시간뿐만 아니라 시간 경과에 따른 감지 재료의 안정성에도 영향을 미치는 센서 속성에 영향을 주는 것으로 알려졌다.

[0004] 반도체 금속 산화물 (SMO) 기반의 센서의 경우 선택성이 본질적으로 부족하고 최근 센서 반응과 선택성을 향상시키기 위한 노력이 집중되었다. 감도를 향상시키기 위한 전형적인 접근법은 기체를 흡착하는 사이트 수를 증가시켜, 큰 비표면적을 갖는 나노 구조 물질의 개발을 포함한다. 한편, 귀금속 또는 금속 산화물을 포함하는 특정 촉매 요소를 갖는 센서 재료의 기능화는 종종 선택성을 향상시키는데 사용된다.

[0006] 수소 가스 (H_2)는 깨끗하고 자원량이 풍부하고, 유망한 에너지원으로 다양한 분야에 활용되고 있으며, 이러한 활용을 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 그러나 수소 가스는 반응성이 높기 때문에 폭발 등의 위험이 있는바, 세심한 관리가 필요하다. 특히, 운송 및 저장 등이 어렵고, 누출사고의 위험성이 있다.

[0008] 수소 검출용 가스 센서는 수소 가스의 정확한 농도를 측정하여 이용하기 위해 사용됨은 물론, 앞서 설명한 위험을 방지하기 위해 수소 가스 누출을 검출하기 위한 용도로도 사용될 수 있다. 따라서, 감도가 높고 선택성이 높은 고성능 수소 가스 센서를 개발하는 것이 필수적이다.

[0010] 아래의 선행기술문헌은 금속 산화물을 포함하는 수소 검출용 가스 센서를 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국 특허 등록 공보 제 10-1269510 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 수소에 대하여 감지 능력이 개선된 나노와이어 코어; 및 상기 나노와이어 표면을 감싸는 멤브레인; 을 포함하고, 상기 나노와이어는 산화아연이되, 상기 멤브레인은 특정 크기의 분자를 걸러내는 체 구조 (molecular sieving structure)를 갖되, 수소에 대해 선택적 감지 능력이 있는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서를 제공함을 목적으로 한다.

[0015] 또한, 산화 아연 나노와이어를 감싸는 체 구조를 갖는 멤브레인을 포함하는 가스센서를 제조하기 위해, 멤브레인 전구체 용액을 준비하는 단계(단계 1); 및 산화아연 나노와이어 코어가 형성된 가스센서를 상기 단계 1의 전구체 용액에 침지 및 가열하여 멤브레인 셸을 상기 나노와이어 코어에 형성하는 단계(단계 2); 를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 검출용 가스센서 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서는, 나노와이어 코어; 및 상기 나노와이어 표면을 감싸는 멤브레인;을 포함하고, 상기 나노와이어는 산화아연이되, 상기 멤브레인은 특정 크기의 분자를 걸러내는 체 구조 (molecular sieving structure)를 갖되, 수소에 대해 선택적 감지 능력이 있다.

[0019] 또한, 상기 멤브레인은 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90 중 적어도 하나일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 멤브레인의 두께는 30 내지 1000nm일 수 있다.

[0023] 또한, 상기 가스 센서는 나노와이어와 연결된 전극; 및 상기 전극의 일면에 배치된 기판;을 더 포함할 수 있다.

[0025] 또한, 상기 나노와이어는 상기 전극으로부터 성장하도록 형성될 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서 제조방법은 멤브레인 전구체 용액을 준비하는 단계(단계 1); 및 산화아연 나노와이어 코어가 형성된 가스센서를 상기 단계 1의 전구체 용액에 침지하고, 가열하여 멤브레인 셸을 상기 나노와이어 코어에 형성하는 단계(단계 2); 를 포함한다.

[0029] 또한, 상기 단계 1의 전구체 용액은 아연 질산염 헥사수화물(zinc nitrate hexahydrate), 아연 질산염 사수화물 (zinc nitrate tetrahydrate), 벤지미다졸(Benzimidazole), 2-메틸 이미다졸(2-methyl imidazolate), 이미다졸-2-카르복시알데하이드 (imidazolate-2-carboxyaldehyde), 디메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide,DMF)) 및 메탄올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 멤브레인 셀은 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서는 수소 기체에 대해 선택적으로 감응할 수 있다. 또한, 수소 기체를 선택적으로 감지함으로써 다양한 산업 분야에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서를 도시한 것이다.
- 도 2는 도 1을 AA'를 따라 절단한 후 절단면에서 바라본 것을 도시한 것이다.
- 도 3은 도 1 및 도 2의 나노와이어 코어 및 상기 나노와이어 코어를 감싸는 멤브레인 셀의 단면을 도시한 것이다.
- 도 4는 비교 예의 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스센서 제조방법의 순서도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서 제조방법의 순서도이다.
- 도 6a, 도 6b 및 도 6c는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서 및 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스센서(비교 예)의 수소, 톨루엔 및 벤젠 기체에 대한 가스 센서 저항 및 감응도를 도시한 것이다.
- 도 7a는 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스센서(비교 예)의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 7b는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 7c는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 상기 코어 및 셀을 STEM으로 촬영한 후 EDX 장치로 원소맵핑한 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 표면을 주사전자현미경으로 촬영 후 이를 EDX 장치로 원소맵핑한 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서를 X선 회절 분석을 실시해 회절각을 도시한 그래프이다.
- 도 10a는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서에서 상기 코어 및 셀을 STEM으로 관찰한 사진이다.
- 도 10b는 도 10a의 코어의 길이방향에 수직하게 라인스캔을 하여 상대 원소를 측정한 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서를 열중량분석을 실시하여 온도에 따른 상대중량 변화를 관찰한 그래프이다.
- 도 12는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서를 X선 열 회절 분석 장치(X-ray Thermal Diffraction Spectrometer)를 이용하여, 30℃ 내지 600℃에서 상기 코어 및 셀을 포함하는 가스센서의 상 변화를 관찰한 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서를 300℃의 작동온도에서, 수소에 대한 노출을 1 내지 72시간 수행하여, 상기 센서의 열 안전성을 도시한 그래프이다.
- 도 14는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는

ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 250℃ 및 300℃에서 수소에 대한 센서 저항을 도시한 그래프이다.

도 14b는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 250℃ 및 300℃에서 수소에 대한 센서 감응도를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 다음과 같이 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0038] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는 나노와이어 코어; 및 상기 나노와이어 표면을 감싸는 멤브레인 셀;을 포함하고, 상기 나노와이어는 산화아연이되, 상기 멤브레인은 특정 크기의 분자를 걸러내는 체 구조(molecular sieving structure)를 갖되, 수소에 대해 선택적 감지 능력이 있다.
- [0040] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 구조를 상세히 설명한다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서(100)를 도시한 것이고, 도 2는 도 1을 AA'를 따라 절단한 후 절단면에서 바라본 것을 도시한 것이다.
- [0044] 도 2를 참조하면 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서(100)는, 산화아연 나노와이어 코어(131) 및 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 멤브레인 셀(132)을 포함한다.
- [0045] 상기 산화아연 나노와이어(131)는 박막 형태 또는 덩어리 형태인 것에 비하여 비표면적이 높다. 따라서, 상기 나노와이어(131)를 포함하는 가스 센서(100)는 측정 대상이 되는 가스에 대한 감응도, 즉 측정 대상 가스에 대한 민감도가 높다.
- [0047] 상기 멤브레인 셀은 일반적으로 금속-유기 구조체일 수 있다.
- [0049] 금속-유기 구조체는 금속 이온 또는 클러스터가 유기 리간드에 연결되어 구조를 형성하는데, 넓은 비표면적, 규칙적인 구조 및 높게 분산된 금속 성분 등 뛰어난 물리화학적 특성이 뛰어나고, 다공성 물질로서 가스의 흡착, 분리 매체로서 활용될 수 있다.
- [0051] 상기 멤브레인은 분자 체 구조를 갖는 것을 특징으로 하여, 특정 크기 이상의 동적 직경을(kinetic diameter)를 갖는 분자를 통과시키지 않는 효과가 있을 수 있다.
- [0053] 상기 멤브레인은 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0055] 제올리틱 이미다졸레이트 구조체(ZIF, Zeolitic imidazolate framework)는 금속-유기 구조체의 1종으로서, 제올라이트와 동일한 구조를 갖는다. 또한, 사면체로 배열된 전이 금속이 이미다졸 링커에 의해 연결된 것이 특징

이다. 제올리틱 이미다졸레이트 구조체는 금속-유기 구조체 멤브레인으로서 다공성 구조 및 넓은 기공 면적으로 기체의 선택적 분리에 뛰어난 성능을 갖는다.

- [0056] 상기 ZIF-8 구조체는 수소를 잘 투과 시키는 금속 유기 구조체로 알려져있다. ZIF-8의 보이드(void) 크기는 약 3.4Å으로, 상기 크기보다 큰 동적 직경(kinetic diameter)을 갖는 기체는 투과시키지 않는 특성을 갖고 있다. 예를 들어, 상기 ZIF-8의 보이드보다 크기가 큰 동적 직경을 갖는 톨루엔 및 벤젠 가스 분자(각각 5.92 및 5.27 Å)는 상기 ZIF-8 구조체를 통과하지 못하고, 따라서 상기 톨루엔 및 벤젠 기체에 대해, 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는 감응하지 않는다. 하지만 ZIF-8 멤브레인의 보이드 크기 보다 작은 동적 직경을 갖는 수소 기체(2.89Å)의 경우 ZIF-8 멤브레인을 통과하여 산화아연 나노와이어에 수소 기체가 이를 수 있고, 수소 기체와 산화아연 나노와이어의 반응을 통해 수소 기체를 감응할 수 있다.
- [0057] 상기 ZIF-7 구조체는 수소를 잘 투과 시키는 금속 유기 구조체로 알려져있다. ZIF-7의 보이드(void) 크기는 약 3.0 내지 3.3 Å으로, 상기한 ZIF-8과 기체 선택성에 있어서 유사한 기능을 할 수 있다.
- [0058] 상기 ZIF-90 구조체는 수소를 잘 투과 시키는 금속 유기 구조체로 알려져있다. ZIF-90의 보이드(void) 크기는 약 3.5 Å으로, 상기한 ZIF-8과 기체 선택성에 있어서 유사한 기능을 할 수 있다.
- [0060] 도 3을 참조하면 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서(100)는, 예를 들어 산화아연 나노와이어 코어와 ZIF-8 멤브레인 셸을 포함하는 수소 검출용 가스 센서일 수 있다.
- [0061] 도 3에 나타난 바와 같이, 가스센서와 전기적으로 연결되어 있는 산화아연 나노와이어 코어(131)를 ZIF-8 멤브레인 셸(132)이 감싸는 구조로 형성되어 있고, 상기 ZIF-8 멤브레인 셸이 상기 가스센서가 다양한 기체에 노출된 환경에서, 수소만 선택적으로 산화아연 나노와이어 코어에 접근을 허락하기 때문에, 수소에 대해서 매우 높은 선택성을 나타낼 수 있다.
- [0063] 상기 멤브레인의 두께는 30 내지 1000nm일 수 있다.
- [0065] 상기 멤브레인은 선택적으로 수소를 투과시키기도 하지만, 상기 멤브레인의 두께가 너무 두꺼워지면, 상기 멤브레인 및 대기의 경계로부터 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 멤브레인의 경계에 이르기까지 수소 기체의 확산 거리가 너무 길어져, 가스 센서의 응답 속도가 느려질 수 있고, 심지어 수소 기체를 전혀 감지를 못할 수도 있다. 따라서 상기 멤브레인의 두께는 500nm를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 상기 멤브레인의 두께가 50nm이하라면, 상기 가스센서의 감응도가 상승하는 장점은 있지만 충분한 수소 기체 선택성을 제공하지 못해서, 수소 검출용 가스센서로 적합하지 않을 수 있다.
- [0067] 상기 가스 센서는 50ppm 내지 10ppm 이하의 저농도 수소를 검출할 수 있다.
- [0069] 도 6a 내지 도 6c를 참조하면, 산화아연 나노와이어 및 상기 산화아연 나노와이어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셸을 포함하는 가스센서는 10, 30 및 50ppm의 수소, 톨루엔 및 벤젠에 노출되었을 때 수소에 대해서만 선택적으로 감응하였음을 확인할 수 있다. 하지만 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스센서는 수소를 포함하여, 톨루엔 및 벤젠에도 선택성 없이 감응하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시 예를 따름으로써 50 ppm 내지 10 ppm 이하의 낮은 농도의 수소를 검출하는 것이 가능함을 알 수 있다.
- [0071] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서는 앞서 설명한 바와 같이, 저농도의 수소 기체 검출에만 제한되는 것은 아니고, 넓은 범위의 수소 농도에 대해서 수소 검출이 가능할 수 있다.
- [0073] 도 1을 참조하면 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서(100)는, 나노와이어(131)와 연결된 전극(120) 및 상기 전극(120)의 일면에 배치된 기판(110)을 더 포함할 수 있다.

- [0075] 상기 기판(110)은 기판(110) 상부에 배치된 전극(120)을 지지하고 절연하는 역할을 할 수 있다. 상기 기판(110)은 특별히 제한되지 않으며, 실리콘 웨이퍼, 석영 기판(110), 산화물 기판(110) 등일 수 있다.
- [0077] 상기 기판(110) 상에는 전극(120)이 배치될 수 있다. 상기 전극(120)은 전원부(140)로부터 공급되는 전류가 흐르는 통로를 형성하며, 상기 전극(120) 상에 배치된 나노와이어(131)에 전류를 공급하는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 나노와이어(131)를 형성하고 지지하는 역할을 할 수 있다.
- [0079] 상기 전극(120)의 재료는 전자 기기 분야에서 일반적으로 사용되는 도전성 물질일 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 상기 전극(120)은 Au-Pt-Ti가 순차적으로 적층된 형상을 가질 수 있다. 상기 전극(120)의 제조 방법 역시 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 포토리소그래피 공정(photolithography process)과 후속되는 식각 공정(etching process) 의해 형성될 수 있다.
- [0081] 상기 기판(110) 및 전극(120) 사이에는 절연층(미도시)이 배치될 수 있다. 상기 절연층은 전극(120)을 지지하고 절연하는 역할을 할 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 전극(120)에 전류를 공급하는 전원부(140)를 포함할 수 있다. 상기 전원부(140)를 통해 공급된 전류는 전극(120) 및 나노와이어(131)를 거쳐 흐를 수 있다. 상기 전류의 흐름에 따라 발생하는 저항 및 그 변화를 측정함으로써 가스의 농도를 측정할 수 있다. 본 발명에서 상기 전원부(140)의 형상 및 원리 등은 특별히 한정되지 않는다.
- [0085] 상기 전극(120) 상에는 나노와이어(131)가 배치되며, 상기 나노와이어(131)는 상기 전극(120)으로부터 뻗어 나오도록 형성될 수 있다. 다만, 나노와이어(131)의 형상 및 배치는 특별히 제한되지 않는다.
- [0087] 상기 금속 산화물을 포함하는 나노와이어(131)를 포함하는 가스 센서(100)가 공기 중의 가스를 검출하는 원리는 아래와 같다.
- [0089] 공기 중의 산소 분자가 나노와이어(131) 표면에 흡착하면 상기 나노와이어(131)의 표면의 전자가 상기 산소 분자에 포획되어 상기 나노와이어(131)의 표면에 전자 공핍층이 형성되어 있을 수 있다.
- [0091] 만일, 산화성 가스 분자가 상기 나노와이어(131)의 표면에 흡착하면 상기 나노와이어(131)의 표면의 전자가 상기 산화성 가스 분자에 추가적으로 포획되어 상기 전자 공핍층이 더욱 확장될 수 있다. 이 경우, 상기 나노와이어(131)의 표면에 형성된 전자 공핍층으로 인하여 상기 나노와이어(131)의 전기 저항이 증가할 수 있다.
- [0093] 만일, 환원성 가스 분자가 상기 나노와이어(131)의 표면에 흡착하면 산화성 가스 분자가 상기 나노와이어(131)의 표면에 흡착한 경우와 이와 다른 결과가 발생할 수 있다. 환원성 가스 분자가 상기 나노와이어(131)의 표면에 흡착하면 산소 분자와 환원성 가스 분자가 서로 반응하여 상기 나노와이어(131)의 표면에서 떨어져 나갈 수 있다. 따라서, 상기 나노와이어(131)의 표면에 형성된 전자 공핍층이 축소되어 상기 나노와이어(131)의 전기 저항이 감소할 수 있다.
- [0095] 이와 같이, 나노와이어(131)의 표면에 가스 분자가 탈착 및 부착하는 경우 전자 교환이 발생할 수 있다. 이러한 전자 교환이 효과적으로 이루어지기 위해서는 일정 값 이상의 열 에너지가 필요하며, 일반적으로 가스 농도 측

정은 200℃ 내지 400℃의 온도에서 이루어질 수 있다.

- [0097] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서 제조방법은, 멤브레인 전구체 용액을 준비하는 단계(단계 1); 및 산화아연 나노와이어 코어가 형성된 가스센서를 상기 단계 1의 전구체 용액에 침지하고, 열처리하여 멤브레인 셀을 상기 나노와이어 코어 표면에 형성하는 단계(단계 2);를 포함한다.
- [0099] 이하, 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0101] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서 제조방법의 단계 1은 멤브레인 전구체 용액을 준비하는 단계로서, 멤브레인을 성장시키기 위한 전구체 용액을 준비하는 단계이다.
- [0103] 상기 단계 1의 전구체 용액은 아연 질산염 헥사수화물(zinc nitrate hexahydrate), 아연 질산염 사수화물(zinc nitrate tetrahydrate), 벤지미다졸(Benzimidazole), 2-메틸 이미다졸(2-methyl imidazole), 이미다졸-2-카르복시알데하이드(imidazole-2-carboxyaldehyde), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 및 메탄올 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0105] 상기 전구체 용액은 예를 들어 2-메틸 이미다졸을 포함하고, 메탄올을 용매로 하여 혼합될 수 있다. 상기 용매에 혼합된 전구체의 중량비에 의해 멤브레인의 성장률, 기공률 등 멤브레인의 구조 및 기체의 투과성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0107] 본 발명의 다른 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스센서 제조방법의 단계 2는 산화아연 나노와이어 코어가 형성된 가스센서를 상기 단계 1의 전구체 용액에 침지 및 가열하여 멤브레인 셀을 상기 나노와이어 코어에 형성하는 단계로서, 수소를 선택적으로 투과시키는 멤브레인 셀을 형성하는 단계이다.
- [0109] 예를 들어, 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 멤브레인이 ZIF-8 멤브레인인 경우 ZIF-8 멤브레인은 산화아연 나노와이어 표면을 2-메틸 이미다졸 메탄올 용액과 접촉하여 ZIF-8 멤브레인을 연속적으로 성장시킬 수 있다. 상기 단계 2에서 열처리 온도 및 침지 시간을 조절하여 산화아연 나노와이어 코어를 포함하는 가스센서의 구조를 유지하면서, 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인을 형성하는 것이 중요할 수 있다.
- [0111] 상기 단계 2의 열처리 온도는 100 내지 200℃ 일 수 있다.
- [0113] 상기 단계 2에 의해 형성된 멤브레인 셀은 ZIF-8, ZIF-7 및 ZIF-90 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0115] 상기 단계 2의 수행 후 멤브레인이 형성된 가스센서를 회수하고, 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0117] 예를 들어, 상기 단계 2에 의해 형성된 가스센서는 대기중에서 메탄올로 수 차례 세척한 후, 약 70℃에서 약 2시간 건조될 수 있다. 상기 세척을 통해 상기 멤브레인의 공공을 막을 수 있는 미반응 물질을 제거할 수 있다.
- [0119] **비교 예 1 - 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스센서**
- [0120] 단계 i - 도 13에 도시된 바와 같이, 포토리소그래피 공정을 통해 제작된 (2mm x 2mm) PIE 위에, 부착 층으로

티타늄(Ti) 50nm, 전극 층으로 백금(Pt) 200nm 및 촉매 층으로 금(Au) 3nm를 순차적으로 스퍼터링 장비(Infovion, IS-210 Model)를 이용해 박막 증착하였다.

[0121] 상기 증착 조건은 10^{-5} Torr의 고진공 분위기에서 비활성 기체인 아르곤을 2.65 Pa 압력으로 흘려주어 플라즈마를 발생시키고, Ti 증착 시에는 100W, Au 증착 시에는 30W, Pt 증착 시에는 30W 전력을 가해 분당 Ti 20nm, Au 42nm, Pt 18nm 증착되는 조건으로 박막 증착을 수행하였다.

[0123] 단계 ii - 비커에 아세톤 약 20ml을 넣은 뒤 단계 i에서 박막 증착된 전극 형성 웨이퍼를 넣고 약 5분간 초음파 장치(HWASHIN, POWER SONIC 405)로 40kHz 주파수로 상기 웨이퍼 상에 증착된 티타늄, 금, 플래티늄 박막을 제외한 PR패턴을 리프트 오프(lift-off) 하였다. 이 후, 탈이온수(DI water)로 세척 후 질소건(N_2 gas, 99.99%)을 이용하여 건조하였다. 이로써 원하는 전극형태가 형성된다.

[0125] 단계 iii - 아연 분말 0.1g과 그래파이트(Graphite) 0.1g을 혼합한 분말을 알루미늄나 보트에 담은 뒤 상기 단계 ii에 의해 전극 형성된 웨이퍼를 알루미늄나 보트 위에 고정시킨 후 기체-액체-고체(Vapor-Liquid-Solid, VLS) 성장 장치(아전가열社, Muffle Tube Type Furnace(2Zone))의 중앙부에 장입하고, 서로 2cm의 거리를 두고 위치시켰다. 승온 속도는 $5^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 하여, 950°C 까지 승온 한 후 1시간을 유지 시켰고, 장치에 상기 웨이퍼 및 알루미늄나 보트를 장입한 후 아르곤 및 산소 기체를 분당 약 800 및 50 sccm으로 흘려보냈다.

[0126] 상기 단계 i, 단계 ii 및 단계 iii을 통해, 약 100 내지 150 nm의 직경을 갖고, 길쭉한 섬유 형태의 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스 센서를 제조하였다.

[0128] 실시 예 1 - 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인을 포함하는 수소 검출용 가스센서

[0129] 단계 1 - ZIF-8 멤브레인 전구체 용액의 준비

[0130] 메탄올을 용매로 하여 2-메틸 이미다졸(2-methyl imidazole, 2-mim)이 10 중량%로 용해된 전구체 용액을 준비하여 10분간, 300rpm으로 교반기(주 대한과학 모델명 MS-MP8)를 통해 교반하여, 투명한 ZIF-8 멤브레인 전구체 용액을 준비하였다.

[0132] 단계 2 - 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀 형성

[0133] 상기 단계 1에 의해 준비된 전구체 용액을 밀폐 가능한 압력 가열 용기에 주입하고, 상기 압력 가열 용기(Teflon-lined stainless-steel autoclave)에 비교 예 1에 의해 준비된 가스센서를 침지시키고, 약 3 Mpa의 압력으로 약 100°C 에서 24시간 가열을 하였고, 그 후 상온으로 특별한 장치 없이 공냉(air cooling)하였다. 이를 통해, 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 형성하였다.

[0135] 단계 3 - 가스센서 회수, 세척 및 건조

[0136] 상기 단계 2에 의해 얻어진 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 수소 검출용 가스 센서를 회수하고, 상기 코어 및 셀에 부착되어 있는 오염물 및 전구체 용액을 제거하기 위해 메탄올로 수 차례 세척하고, 70°C 에서 2시간 건조시켰다.

[0138] 실험 예 1 - 수소 검출용 가스 센서 성능 테스트

[0139] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서의 수소 기체에 대한 선택적 감응을 확인하기 위해, 실시 예 1 및 비교 예 1에 의해 준비된 가스 센서를 수소, 톨루엔 및 벤젠 기체 10 내지 50ppm 농도에 노출하여 가스센서 저항 변화 및 이에 의해 도출된 감응도를 도출하였다.

[0140] 수소 기체에 대한 센서 저항 및 감응도는 도 6a에 나타난 바와 같이, 비교 예에 1에 의한 가스 센서의 감응도가

실시 예 1에 의한 가스 센서의 감응도보다 약 2배 가량 높은 것으로 나타났다. 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀이 수소 기체가 센서 표면에 접촉하는 것을 억제하여 센서 감응도가 저하되는 것으로 예상할 수 있다.

[0141] 톨루엔 기체에 대한 센서 저항 및 감응도는 도 6b에 나타난 바와 같이, 비교 예 1에 의한 가스 센서는 톨루엔 기체의 노출에 대해 센서 저항의 변화가 관찰되고, 감응도는 1.24 내지 1.4의 값이 도출되었다. 하지만 실시 예 1에 의한 가스 센서는 톨루엔 기체 공급 및 차단에 의한 저항 변화가 거의 관찰되지 않았고, 이에 따라 감응도는 1.0을 기록하였다.

[0142] 벤젠 기체에 대한 센서 저항 및 감응도는 도 6c에 나타난 바와 같이, 비교 예 1에 의한 가스 센서는 벤젠 기체의 노출에 대해 센서 저항의 변화가 관찰되고, 감응도는 1.33 내지 1.58의 값이 도출되었다. 하지만 실시 예 1에 의한 가스 센서는 벤젠 기체 공급 및 차단에 의한 저항 변화가 거의 관찰되지 않았고, 이에 따라 감응도는 1.0을 기록하였다.

[0143] 상기 실험을 통해 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서는 수소만 선택적으로 감응할 수 있음이 확인되었다.

[0145] 실험 예 2 - 수소 검출용 가스 센서 표면 관찰

[0146] 비교 예 1에 의해 준비된 산화아연 나노와이어를 포함하는 가스센서 및 실시 예 1에 의해 준비된 수소 검출용 가스센서를 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 각각 도 7a 및 도 7b에 나타내었다.

[0147] 상기 측정 결과 주사전자현미경(FESEM, Hitachi社, S-4800)을 통해 저해상도 관찰을 하였을 때는 도 7a 및 도 7b에 나타난 바와 같이, 표면 형상은 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

[0148] 실시 예 1에 의해 준비된 가스센서 표면의 주사전자현미경 이미지를 EDX(Silicon Drift Detector (SDD), X-MaxN, Oxford Instrument) 분석을 통해 원소 맵핑을 실시하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8에 나타난 바와 같이, 실시 예 1에 의해 준비된 수소 검출용 가스센서 표면에 탄소(C), 질소(N), 산소(O), 규소(Si) 및 아연(Zn)이 관찰되었고, 각 원소의 중량비 및 원소비는 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

원소	중량%	원자%
C	4.31	13.50
N	0.18	0.49
O	12.06	28.38
Si	12.49	16.74
Zn	70.97	40.89

[0150] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, EDX 장치로 분석한 결과 실시 예 1에 의해 준비된 수소 검출용 가스센서를 구성하는 원소비는 탄소 13.50%, 질소 0.49%, 산소 28.38%, 실리콘 16.74% 및 아연 40.89%로 확인되었다.

[0151] 상기 도 8 및 표 1의 결과를 통해 실시 예 1에 의해 준비된 수소 검출용 가스센서 표면에 산화아연 나노와이어에 질소와 탄소가 균일하게 분포되어 ZIF-8 멤브레인 셀이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0152] 도 7c를 통해 본 발명의 실시 예 1에 의한 수소 검출용 가스센서의 코어 및 셀을 주사투과전자현미경(STEM, HR-TEM, FEI Tecnai F20)으로 관찰하고, EDX 장치를 이용해 원소맵핑을 하였다. 도 7c에 나타난 바와 같이, 아연은 나노와이어 코어 및 ZIF-8 셀에 존재하고, 질소 및 탄소는 ZIF-8 셀에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0154] 실험 예 3 - 수소 검출용 가스 센서의 X선 회절 패턴 분석

[0155] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서에 존재하는 산화아연 및 ZIF-8의 상을 확인하기 위해, 실시 예 1에 의해 준비된 수소 검출용 가스센서를 X선 회절 분석 장치(GIXRD, Bruker D5000 with CuK α 1 radiation)를 통해 X선 회절 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0156] 상기 도 9에 나타난 바와 같이, 산화아연(ZnO) 및 ZIF-8 결정상은 서로 공존하는 것을 알 수 있다. 산화아연의

2 θ 값은 상기 도면 상에 "*"로 표시되며, 31.7° (100), 34.4° (002), 36.2° (101)에서 관찰 되었고, ZIF-8의 2 θ 값은 상기 도면 상에 "+"로 표시되며 7.3° (011), 10.4° (200), 12.7° (112), 18.0° (222)에 관찰 되었다. 또한, 지지체의 2 θ 값이 40° 에 측정되었다.

[0157] 상기 결과를 통해 산화아연 코어 및 ZIF-8 셸이 성공적으로 형성되었음을 확인하였다.

[0159] 실험 예 4 - 수소 검출용 가스 센서의 XPS 분석

[0160] 본 발명의 실시 예를 따르는 수소 검출용 가스 센서에 존재하는 산화아연 및 ZIF-8의 상을 확인하기 위해, 실시 예 1에 의해 준비된 수소 검출용 가스센서를 XPS 장치(ESCALAB 250 Thermal Electron)를 통해 XPS 분석 분석을 수행하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0161] 표 2에 나타난 바와 같이, 283.12, 530, 1020.05 및 397.18eV에서 관찰 된 C1s, O1s, Zn2p3 및 N1s 피크의 결합 에너지는 실시 예 1에 의해 준비된 가스센서에서 ZIF-8 및 산화아연(ZnO)의 존재를 확인할 수 있었다.

표 2

라인(line)	피크 결합 에너지(eV)	원자%
C1s	283.12	50.07
O1s	530	25.93
Zn2p3	1020.05	10.6
N1s	397.18	11.32
Si2p	102.21	2.08

[0164] 실험 예 5 - 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 STEM 분석 및 EDX 라인 스캔

[0165] 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인의 구조를 상세히 관찰하기 위해, STEM으로 관찰하였고, 그 결과를 도 10a에 나타내었다.

[0166] 상기 도 10a에 나타난 바와 같이, 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 코어를 완전히 감싸는 ZIF-8의 존재를 확인할 수 있고, 상기 산화아연 나노와이어 코어의 길이 방향에 수직하게 라인 스캔을 하여 상대 원소 강도를 측정한 결과, 산화아연 나노와이어 코어가 약 100nm의 직경으로 중심에 존재하고, 상기 산화아연 나노와이어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인이 산화아연 나노와이어/ZIF-8 멤브레인 경계로부터 약 100nm 성장된 것을 확인할 수 있었다.

[0168] 실험 예 6 - 수소 검출용 가스센서의 열안정성 평가

[0169] 도 11은 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셸을 포함하는 가스센서를 열중량분석(TGA) 장치(TA Instruments, SDT 2960)를 통해 열중량 분석을 실시하여 온도에 따른 상대중량 변화를 관찰한 그래프이다. 상기 도 11에 나타난 바와 같이, 상기 가스센서는 400℃에 이를 때까지 우수한 열적 견고함을 나타내었다.

[0170] 도 12는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셸을 포함하는 가스센서를 X선 열 회절 분석 장치(X-ray Thermal Diffraction Spectrometer)를 이용하여, 30℃ 내지 600℃에서 상기 코어 및 셸을 포함하는 가스센서의 상 변화를 관찰한 그래프이다. 상기 도 12에 나타난 바와 같이, 상기 가스센서는 400℃에 이를 때까지 피크의 변화없이 일정한 특성 피크를 보이다가, 500℃의 온도에서는 ZIF-8의 특성 피크인 7.3° (011), 10.4° (200), 12.7° (112), 18.0° (222)가 점차 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 400℃ 이후에는 ZIF-8이 분해되는 것으로 예상할 수 있다.

[0172] 도 13은 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셸을 포함하는 가스센서를 300℃의 작동온도에서, 수소에 대한 노출을 1 내지 72시간 수행하여, 상기 센서의 열 안정성을 도시한 그래프이다.

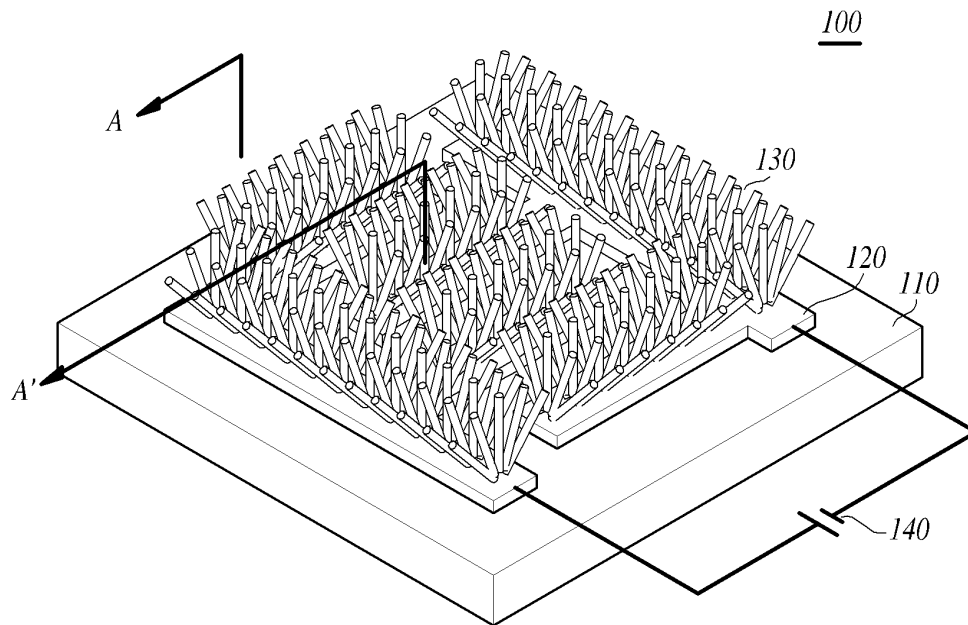
- [0173] 도 13에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서는 300℃의 작동온도에서, 72시간 동안 수소에 대한 센서 감응력의 저하 없이 응답 반복성이 우수한 것을 확인하였다.
- [0174] 도 14a는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 250℃ 및 300℃에서 수소에 대한 센서 저항을 도시한 그래프이다.
- [0175] 도 14b는 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서의 250℃ 및 300℃에서 수소에 대한 센서 감응도를 도시한 그래프이다.
- [0176] 도 14a 및 도 14b에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시 예를 따르는 산화아연 나노와이어 코어 및 상기 산화아연 나노와이어 코어를 감싸는 ZIF-8 멤브레인 셀을 포함하는 가스센서는 작동온도 250℃에서도 안정적인 감지 성능을 나타내었다. 본 발명의 실시 예를 따르는 가스 센서는 우수한 수소 선택성에도 불구하고 대체로 낮은 감응도를 나타내었다. 하지만 낮은 감응도는 간단한 전기 회로로 증폭이 가능하기 때문에 가스 센서 어플리케이션에서 선택도는 필수적인 구성요소라 할 수 있다.
- [0178] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

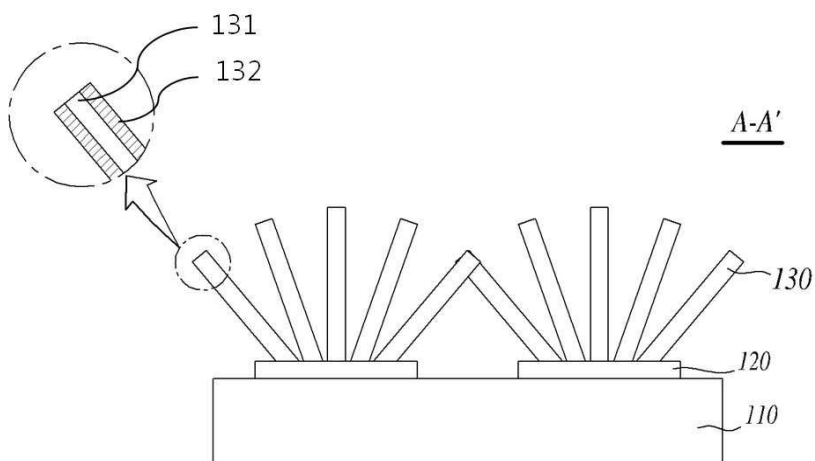
- [0180] 100: 가스 센서
 110: 기판
 120: 전극
 131: 나노와이어 코어
 132: 멤브레인 셀
 140: 전원부

도면

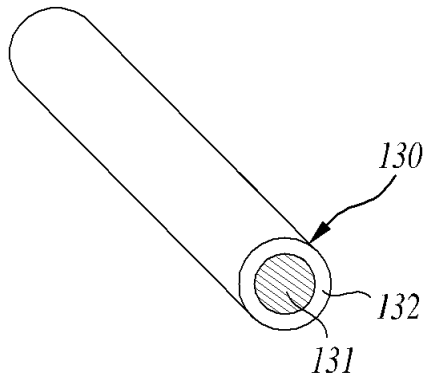
도면1



도면2

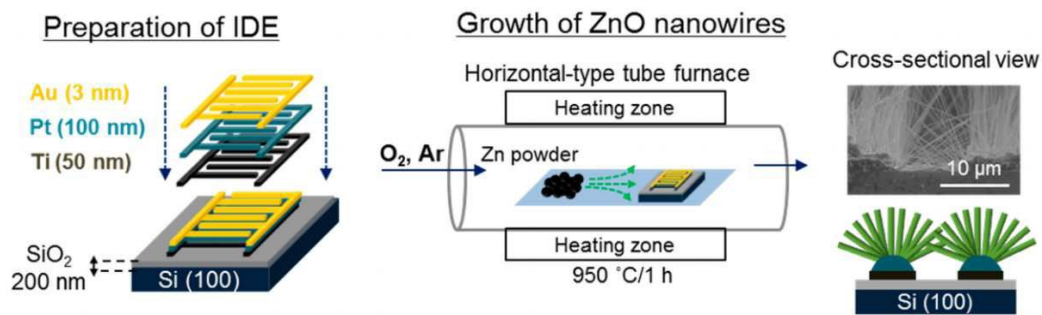


도면3



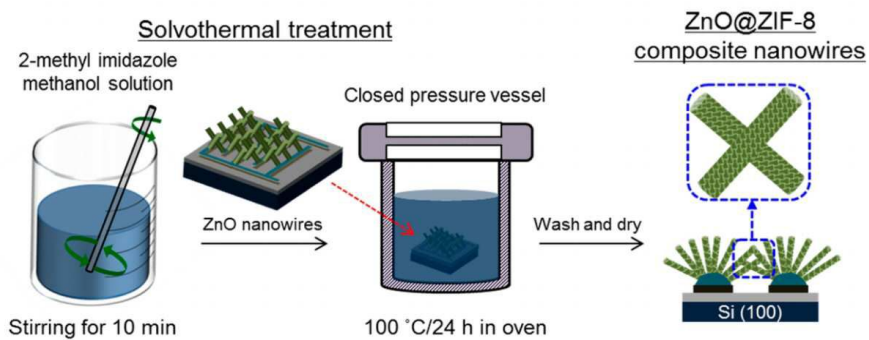
도면4

Growth of networked ZnO nanowires

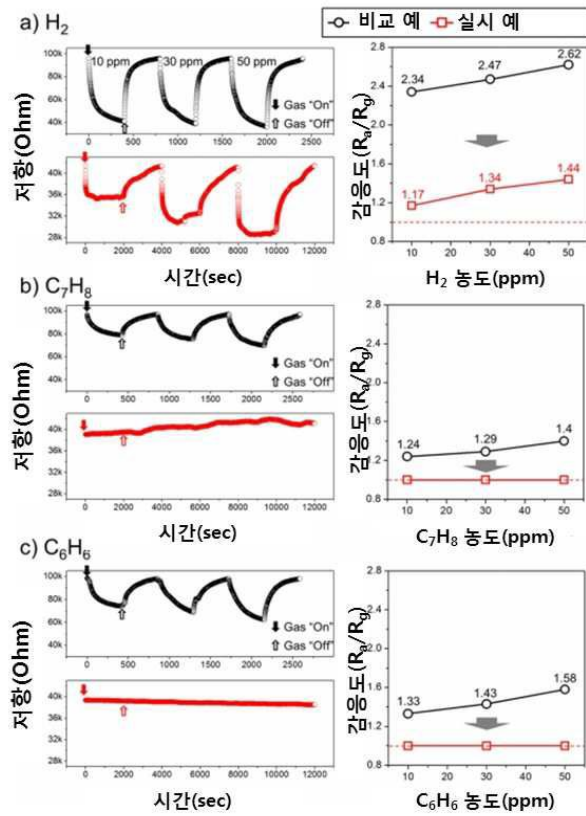


도면5

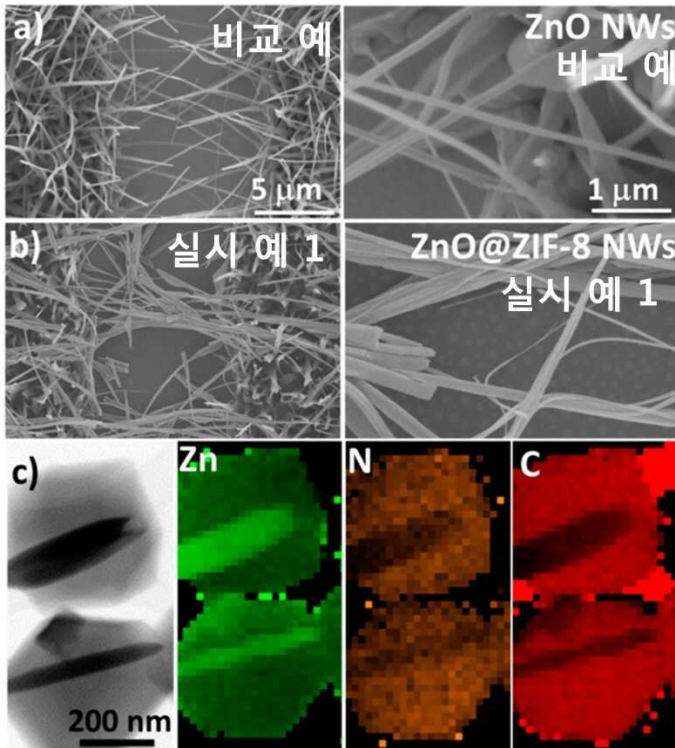
Synthesis of ZIF-membrane encapsulated ZnO nanowires



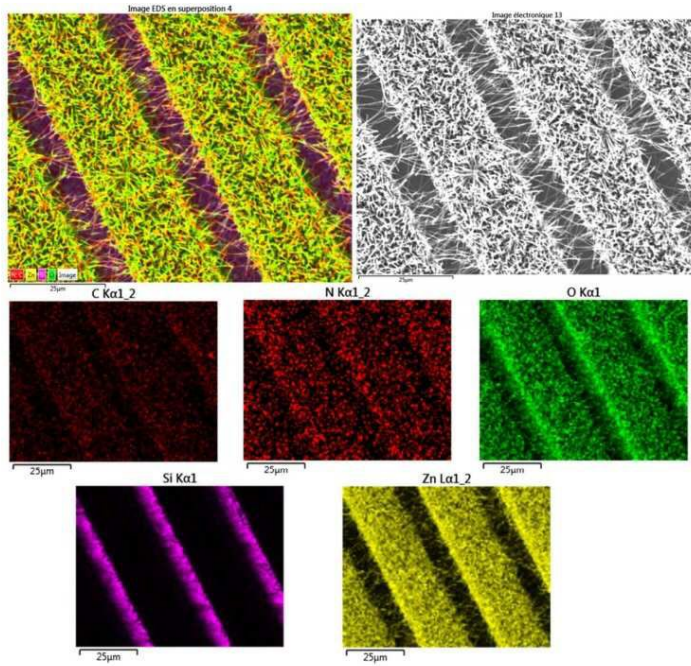
도면6



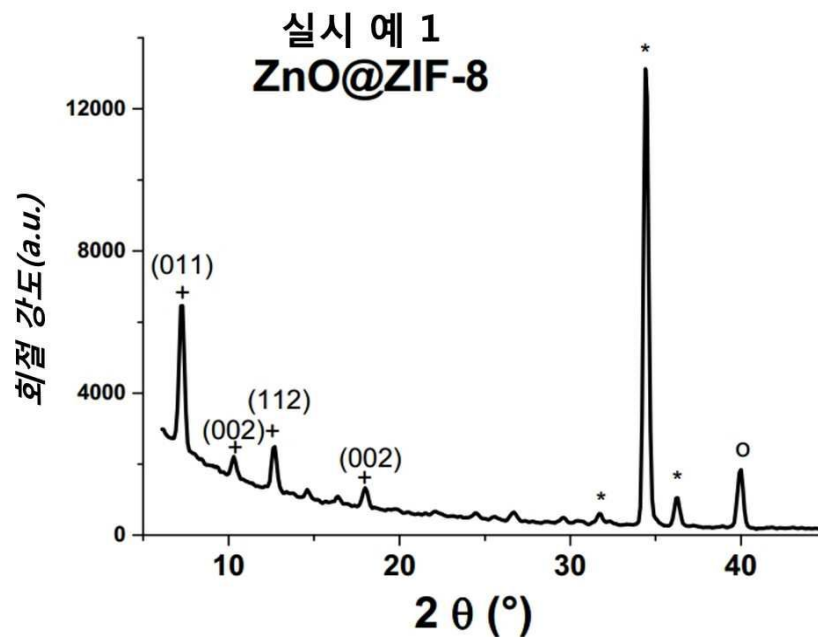
도면7



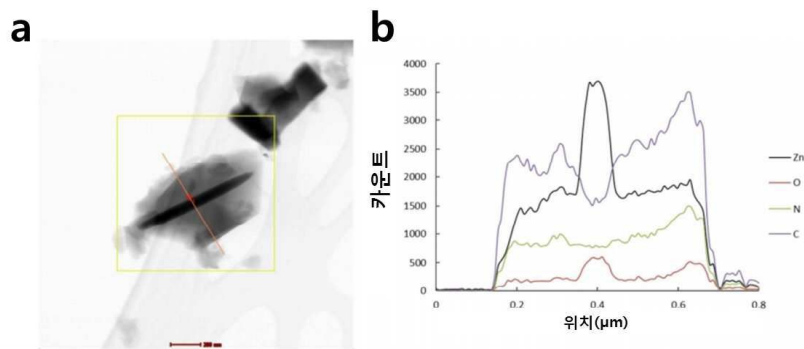
도면8



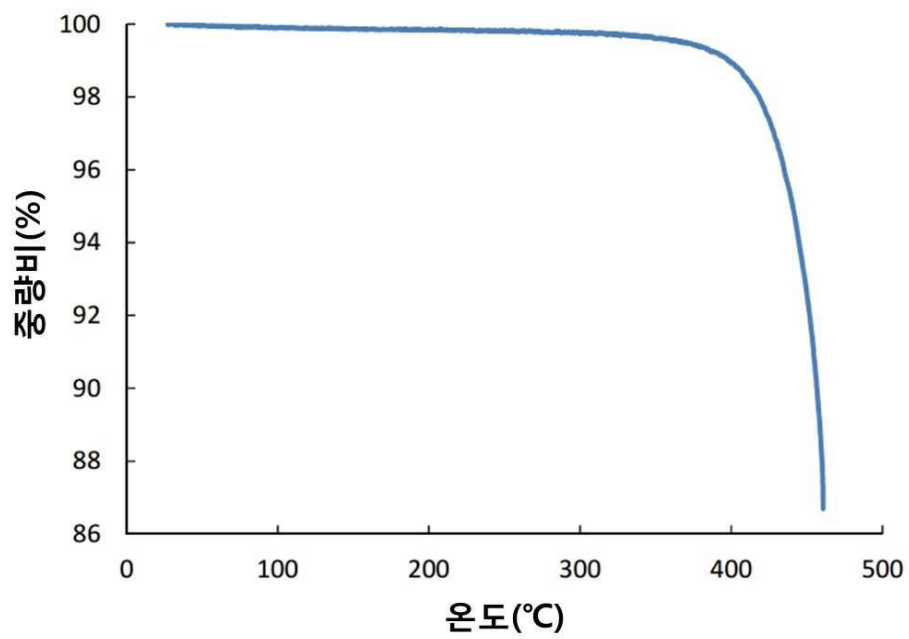
도면9



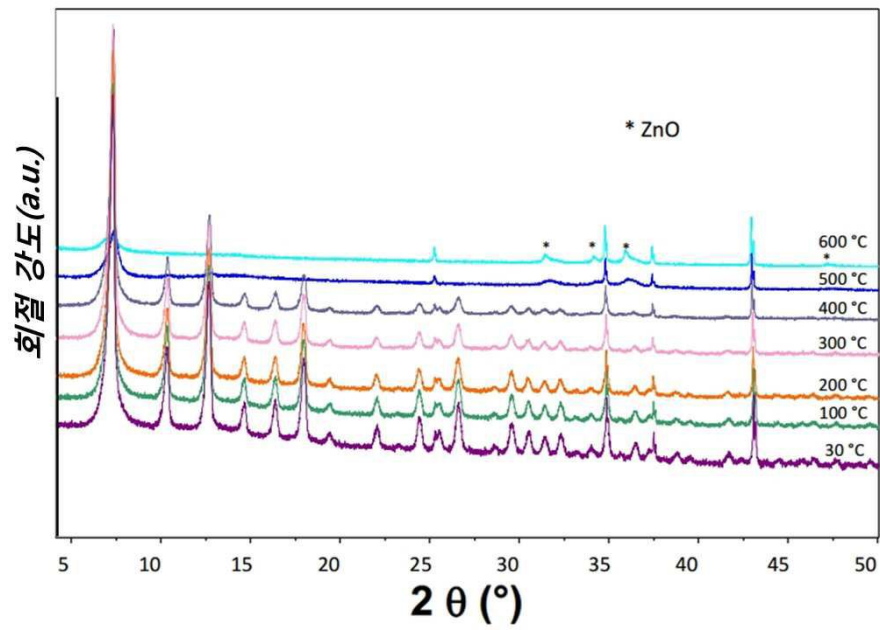
도면10



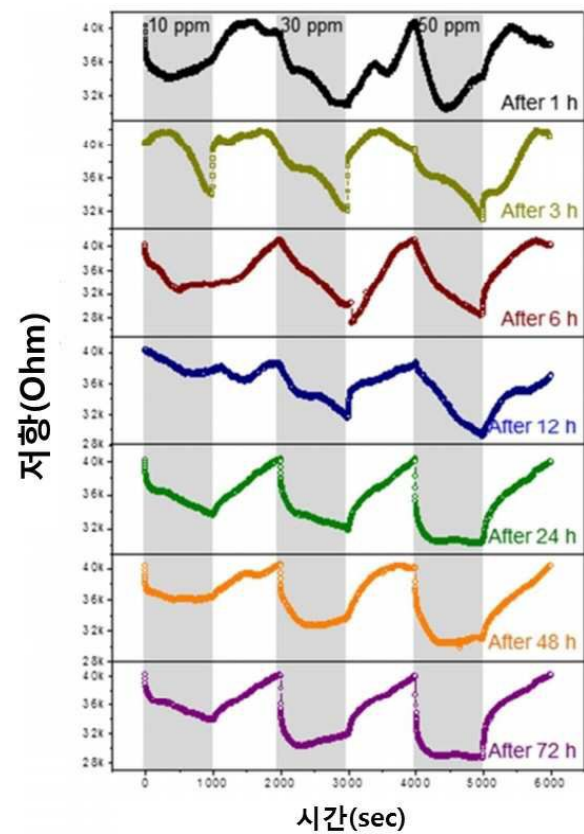
도면11



도면12



도면13



도면14

