



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0072733
(43) 공개일자 2024년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
G01N 27/128 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0154666
(22) 출원일자 2022년11월17일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
강윤찬
서울특별시 강남구 도곡로 306, 104동 802호
이중흔
서울특별시 송파구 양재대로 1218, 231동 504호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인시공

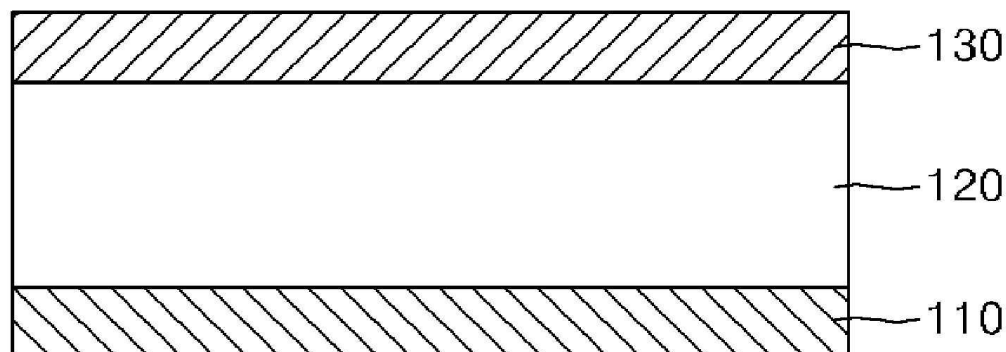
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 팔라듐이 로딩된 마이크로포러스 구조체를 이용한 수소 감지용 가스센서 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 마이크로포러스의 감응 구조체; 및 상기 감응 구조체에 로딩된 팔라듐을 포함하는 가스 감응층, 이를 포함하는 가스 센서 및 그 제조 방법을 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 33/005 (2024.05)

(72) 발명자

김상훈

서울특별시 성북구 안암로9가길 25, 202호

정성용

서울특별시 광진구 긴고랑로27길 13, 302호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711155841

과제번호 2021M3H4A3A02086430

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발

연구과제명 다차원 이중접합 나노구조체 기반 호기센서개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 고려대학교

연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

마이크로포러스의 감응 구조체; 및
상기 감응 구조체에 로딩된 팔라듐을 포함하는 가스 감응층.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 감응 구조체는
금속 산화물 반도체를 주성분으로 하는 가스 감응층.

청구항 3

제1항에 따른 가스 감응층을 포함하는 가스 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 팔라듐이 로딩된 마이크로포러스 구조체를 이용한 수소 감지용 가스센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 과민성 대장증후군의 생체지표가스인 수소를 고선택성 및 고감도로 검지할 수 있는 가스 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산화물 반도체형 가스센서는 소형 집적화가 가능하고 경제적이며 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, 모바일기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서에 사용 가능한 가스센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택성을 나타내는 산화물 반도체형 가스 센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다.

[0004] 수소(H_2)는 과민성장증후군의 대표적인 생체지표가스로 알려져 있다. 날숨에는 기본적으로 80%이상의 매우 높은 습도가 포함되어 있으며 건강한 상태에서는 매우 저농도의 수소가 날숨에 포함되어 있다가 과민성장증후군에 걸리게 되면 20ppm이상의 농도로 수소가 포함되어 질병진단을 할 수 있어 20 ppm이하의 수소를 명확히 구별할 수 있는 것이 매우 중요하다. 그러나 습도 분위기에서 센서의 성능 저하 및 수소에 대한 낮은 감도 및 선택성은 이러한 호기에서의 수소의 선택적 검지를 어렵게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 인간의 날숨에 포함되어 있는 다양한 휘발성 유기화합물 중 과민성대장증후군 환자의 날숨에 포함되어 있는 수소를 고선택적으로 감응하는 가스센서를 1-20 ppm의 범위에서 구분이 가능한 가스 센서, 및 가스 센서의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 실시예에 따른 가스 감응층은 마이크로포러스의 감응 구조체; 및 상기 감응 구조체에 로딩된 팔라듐을 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 감응 구조체는 금속 산화물 반도체를 주성분으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 실시예에 따르면, 에틸렌을 고선택적이면서도 고감도로 감응하는 것이 가능하다.

[0013] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이고,

도 3은 본 발명에 따른 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법을 나타낸 순서도이고,

도 4는 실시예 1-2의 미분말 및 감응막의 SEM 이미지 및 TEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1-2의 센서의 동작온도 300, 350, 400, 450 °C 에서의 20 ppm 수소, 메탄, 일산화탄소, 5 ppm 암모니아, 2ppm 아세톤, 1ppm 에탄올, 50 ppb 일산화질소에 대한 동적 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1의 동작온도 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450°C 에서의 20 ppm 수소, 메탄, 일산화탄소, 5 ppm 암모니아, 2ppm 아세톤, 1ppm 에탄올, 50 ppb 일산화질소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 비교예 1에서 4의 동작온도 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450°C 에서의 20 ppm 수소, 메탄, 일산화탄소, 5 ppm 암모니아, 2ppm 아세톤, 1ppm 에탄올, 50 ppb 일산화질소에 대한 가스 감도 비교 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1-2와 비교예 1, 2의 400 °C RH 80%에서의 반응속도 및 회복시간이다.

도 9는 실시예 1-2와 비교예 1,2의 BET 비표면적이다.

도 10은 실시예 1-2의 두께 별 동작온도 400 °C 에서의 20 ppm 수소, 메탄, 일산화탄소, 5 ppm 암모니아, 2ppm 아세톤, 1ppm 에탄올, 50 ppb 일산화질소에 대한 가스 감응 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1-2에 대한 1-20 ppm의 가스 농도에 대한 감도와 안정성에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실

시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

- [0017] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0018] 본 발명에 따른 가스 센서는 다공성 산화물 구조체에 팔라듐(Pd) 나노 입자가 로딩함으로써 과민성 대장증후군이 걸렸을 때 고습도의 날숨에 포함되어 있는 다양한 가스들 중 수소가스를 고감도로 검지할 수 있게 하고 방해 가스들의 감도를 무시할 수준으로 만들어 고선택적인 가스 검지를 할 수 있게 한다.
- [0019] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0020] 도 1에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다.
- [0021] 도 2에 도시한 가스 센서는 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 가스 센서에서의 가스 감응층(120, 170)은 모두 가스 감응 구조체와 촉매 구조체가 물리적으로 혼합되어 이루어지며, 필요에 따라 혼합 비율이 조절될 수 있다.
- [0022] 한편, 본 발명에 따른 가스 센서에서 가스 감응층(120, 170)의 두께는 2 μm 내지 40 μm 로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0023] 여기서, 가스 감응층(120, 170)의 두께가 2 μm 미만인 경우 휘발성 방향족 화합물에 선택성을 나타내지 못하는 문제가 있고, 가스 감응층(120, 170)의 두께가 40 μm 를 초과하는 경우 감도가 크게 감소하는 문제가 있다.
- [0024] 도 3은 본 발명에 따른 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.
- [0025] 먼저 주석 전구체, 팔라듐 전구체, 폴리스티렌 볼을 준비한 후, 혼합하여 교반시켜 분무 용액을 준비한다(S10).
- [0026] 주석 전구체로는 Tin(II) oxalate (SnC_2O_4), Tin (II) chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Tin(IV) chloride ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Tin(IV) sulfate ($\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$) 등을 사용할 수 있으며, 팔라듐 전구체로는 Pd(II) chloride (Cl_2Pd), Pd(II) nitrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) 등을 사용할 수 있다.
- [0027] 다음, 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행하여 감응 구조체를 형성한다(S20). 이하에서, 감응 구조체는 감응소재 미분말과 혼용되어 사용될 수 있다.
- [0028] 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, 그리고 초음파의 강도 등에 의해 제어될 수 있다. 상기 반응기 내부 온도는 700 $^{\circ}\text{C}$ 전후로 유지한다. 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 산소, 공기, Ar, N₂ 및 He 중 적어도 어느 하나의 운반기체를 사용할 수 있다. 상기 운반기체의 유량 변화를 통해 상기 미세 액적의 상기 반응기내 체류시간을 조절할 수 있는데, 이러한 고온의 반응기에서 짧은 체류시간이지만 가열에 의해, 상기 미세 액적에 포함된 유기 혹은 고분자 전구체들은 분해되며 얻고자 하는 조성의 성분만이 남게 된다.
- [0029] 본 발명의 실시예는 분무열분해법으로 감응소재인 SnO₂ 다공성 구형미분말을 사용했지만, 다른 물리화학적 방법으로 합성된 SnO₂, ZnO, In₂O₃, Fe₂O₃, WO₃, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO 등의 다양한 산화물이 감응소재로 사용될 수 있다.
- [0030] 감응소재 미분말을 이용하여 두 전극이 있는 알루미늄, 실리콘, 실리카 등의 기판 위에 가스 감응층을 도포한다(S30). 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 열처리를 통해 용매 및 유기물 성분을 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 다음, 유기 오염물질 등을 제거하고 불완전한 상의 안정화를 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있으며, 예를 들어 100~600 $^{\circ}\text{C}$ 정도 온도에서 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.
- [0032] 여기서, 각 가스 감응층을 합성하는 방법은 구체적으로 다음과 같다.

[0033] 실시예 1-1

[0034] 먼저 polystyrene (PS) sphere를 제작하기 위해 styrene 30ml에 sodium 4-styrenesulfonic acid 0.25g 그리고 sodium bicarbonate 0.15g을 첨가하고 증류수 270ml를 첨가하여 300ml의 혼합용액을 만들고 70 °C에서 1시간 교반한다. 그 후 Then potassium persulfate 0.15g을 추가해 PS 제작을 위한 용액을 완성시킨다. N2분위기에서 70 °C로 18시간 교반 시킨 후 DI로 3 세척한후 70 °C건조하고 나면 200nm의 PS sphere가 완성된다.

[0035] 10mL의 과산화수소수에 0.05M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 증류수 190ml를 첨가하여 200 ml의 용액을 만든 후 Pd chloride용액을 HCl 1ml에 희석시킨 용액을 5 at%만큼 혼합해 10분간 교반시켰다. 마지막으로 위에서 먼저 제작한 PS 3g을 첨가하여 30분간 교반하여 분무 용액을 제조했다. 합성된 전구체는 5 L min⁻¹의 유량으로(in O₂) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700 °C)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 3차원 마이크로포러스 구조 Pd loaded 산화주석(SnO₂)가 형성되었다. 이렇게 얻어진 미분말을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 약 10 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 500 °C에서 2시간 열처리하여 다음 다공성 Pd loaded SnO₂ 가스센서를 제조했다. 다음으로 제조한 센서를 퀴츠 튜브에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번 갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다.

[0037] 실시예 1-2

[0038] 실시예 1-1과 같은 과정을 다공성 Pd loaded SnO₂를 제조하는데 한가지의 변경사항이 있다. 변경사항으로 Pd chloride in HCL의 용액을 10 at% 첨가한 후 500 °C에서 2시간 열처리하여 다공성 Pd loaded SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 이외의 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0040] 실시예 1-3

[0041] 실시예 1-1과 같은 과정을 다공성 Pd loaded SnO₂를 제조하는데 한가지의 변경사항이 있다. 변경사항으로 Pd chloride in HCL의 용액을 20 at% 첨가한 후 500 °C에서 2시간 열처리하여 다공성 Pd loaded SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 이외의 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0043] 비교예 1

[0044] 10mL의 과산화수소수에 0.05M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한후 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 증류수 190ml를 첨가하여 200 ml의 용액을 만든 후 10분간 교반시켰다. 합성된 전구체는 5 L min⁻¹의 유량으로(in O₂) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700 °C)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 밀집된 산화주석(SnO₂)가 형성되었다. 이렇게 얻어진 미분말을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 약 10 μm 두께로 스크린 인쇄하고, 500 °C에서 2시간 열처리하여 다음 치밀한 SnO₂ 가스센서를 제조했다. 다음으로 제조한 센서를 퀴츠 튜브에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번 갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다.

[0046] 비교예 2

[0047] 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 다공성 SnO₂ 감응막을 제조하는데 한가지의 변경사항이 있다. 차이점으로 Pd chloride in HCL의 용액을 첨가하지 않고, 500 °C에서 2시간 열처리하여 다공성 SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 이외의 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0049] 비교예 3

[0050] 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 다공성 SnO₂ 감응막을 제조하는데 한가지의 변경사항이 있다. 차이점으로는

Chloroplatinic acid hydrate를 10 at% 첨가한 후 500 °C에서 2시간 열처리하여 다공성 Pt loaded SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 이외의 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0052] 비교예 4

[0053] 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 다공성 SnO₂ 감응막을 제조하는데 한가지의 변경사항이 있다. Au chloride trihydrate를 10 at% 첨가한 후 500 °C에서 2시간 열처리하여 다공성 Au loaded SnO₂ 가스센서를 제조하였다. 이외의 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0055] 상기 제조된 가스 센서들을 수소, 에탄올, 아세톤, 메탄, 일산화탄소, 암모니아, 일산화질소에 대해 측정한 결과, 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3, 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4 모두 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n형 산화물 반도체형 거동을 보였다. 따라서 환원성 가스에 대한 가스 감도를 $S=R_a/R_g-1$ (R_a : 공기 중에서의 센서저항, R_g : 가스 중에서의 센서저항)로 정의하였다.

[0056] 80%의 습도를 가진 공기 중에서 센서의 저항이 일정한 상태가 되었을 때(R_a) 피검가스(수소, 메탄, 일산화탄소 20 ppm, 암모니아 5 ppm, 아세톤 2 ppm, 에탄올 1 ppm, 일산화질소 50ppb)를 주입하여 퀴츠튜브 내의 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때(R_g) 공기를 흘려주어 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다.

[0058] 이하에서는 도 4 내지 도 11을 참조하여, 실시예와 비교예 따른 가스 감응층 및 가스 센서의 특성에 대해 비교 설명한다.

[0059] 도 4를 참조하면, 다공성 Pd loaded SnO₂의 표면구조와 필름의 두께를 볼 수 있으며, Hr-TEM을 통해 격자 간격을 보아 Pd가 load된 것을 볼 수 있으며 EDS 를 통해서 균일하게 Sn과 O가 균일하게 된 반면 Pd는 응집되어 load 되었다는 것을 확인 할 수 있다.

[0060] 도 5를 참조하면, 온도별, 가스별 센서의 트랜지언트를 확인 할 수 있다.

[0061] 도 6을 참조하면, 실시예 1-1, 1-2, 1-3 모두 Pd loaded SnO₂로 수소에 대한 감응 특성이 높은 것을 알 수 있으며 그중 실시예 1-2에서 가장 수소의 감도가 높고 기타 가스의 감도가 낮아 높은 선택성을 보이는 것을 알 수 있다.

[0062] 도 7을 참조하면, 비교예1에서 치밀한 구조의 경우 모든 가스에 대한 낮은 감도를 보이며 다공성구조가 되는 비교예2에서 가스들의 감도가 증가하는 것을 볼 수 있다. Pd가 아닌 다른촉매를 load하였을 비교예 3과 4에서는 수소에 대한 감도가 아닌 아세톤에 대한 감도가 가장 높게 나오는 것을 알 수 있다.

[0063] 도 8을 참조하면, 구조에 따른 감응속도차이를 직관적으로 보여주는데 비교예1의경우 치밀한 구조로 반응속도와 회복속도가 각각 50초/ 500초로 매우 오래 걸리는 것을 보여주는 반면, 비교예 2와 실시예 1-2의 경우 다공성구조로 반응속도와 회복속도가 각각 4초/ 30초 정도로 빨라지는 것을 알 수 있다.

[0064] 도 9를 참조하면, 도8에서 반응속도의 차이를 보이는 것의 원인으로 표면적을 보이는데 치밀한 구조의 비교예 1 의경우 3.8정도이며, 다공성구조인 비교예 2와 실시예 1-2의 경우 16이상으 표면적을 보여 4배이상의 표면적을 보이는 것을 확인 할 수 있다.

[0065] 도 10을 참조하면, 감응층의 두께와 상관없이 수소가스에 대한 고감도, 고선택적 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

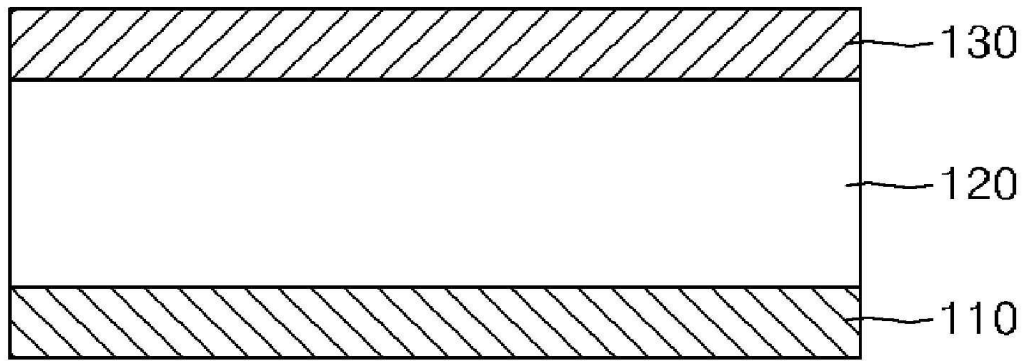
[0066] 도 11을 참조하면, 실시예 1-2의 감응특성을 보여준다. 농도별 측정을 통해 최저측정가능농도가 96ppb로 매우 낮음을 알 수 있고, 반복측정과 장기안정성 테스트를 통해 센서가 안정적으로 오래 구동 함을 보여준다.

[0068] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또

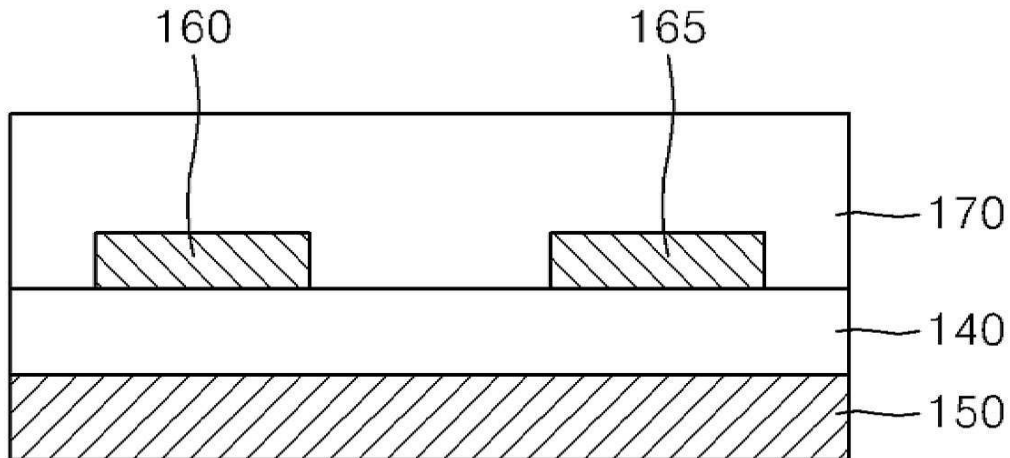
는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

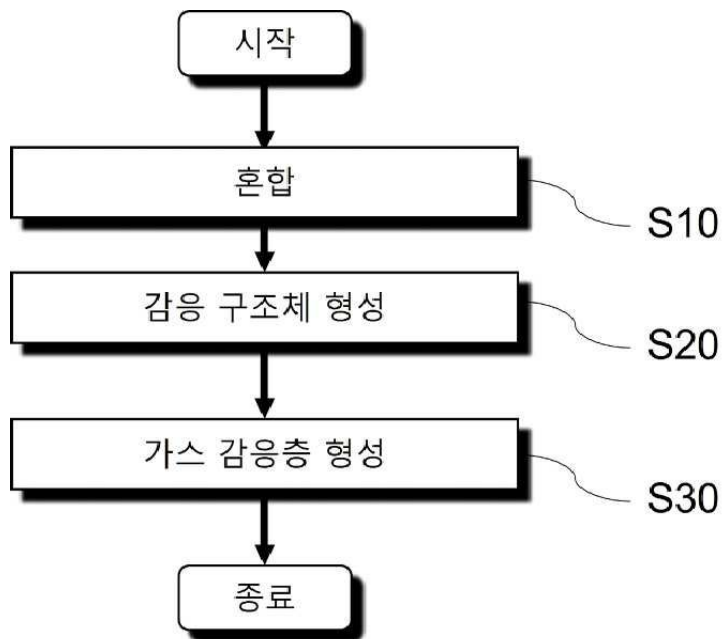
도면1



도면2



도면3



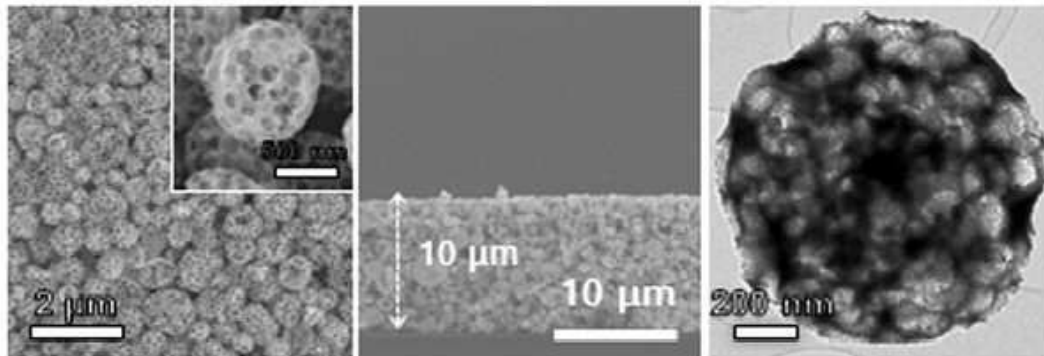
도면4

팔라듐 로딩 산화주석

SEM

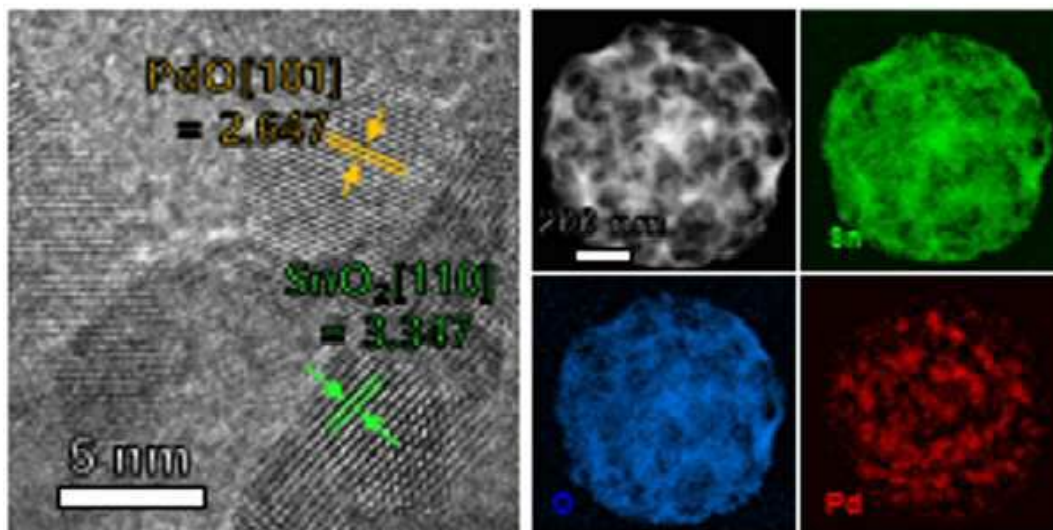
감응막 SEM

TEM

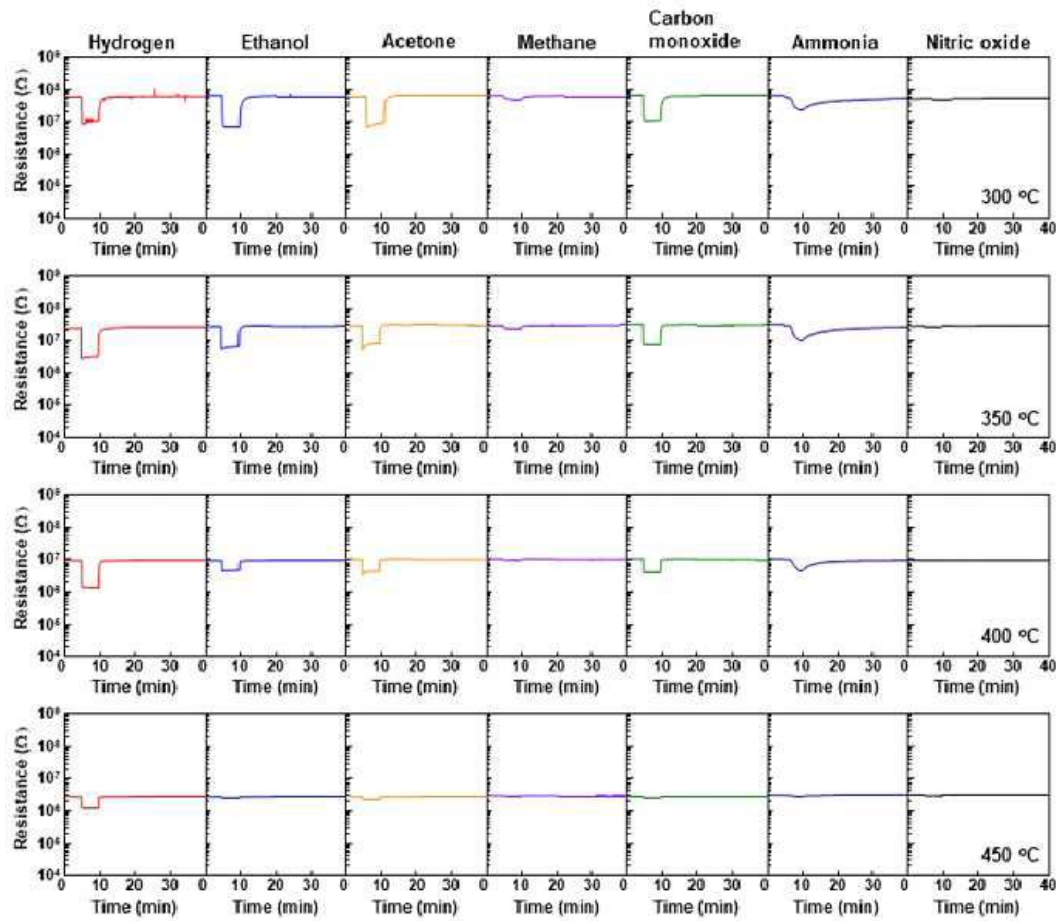


HR-TEM

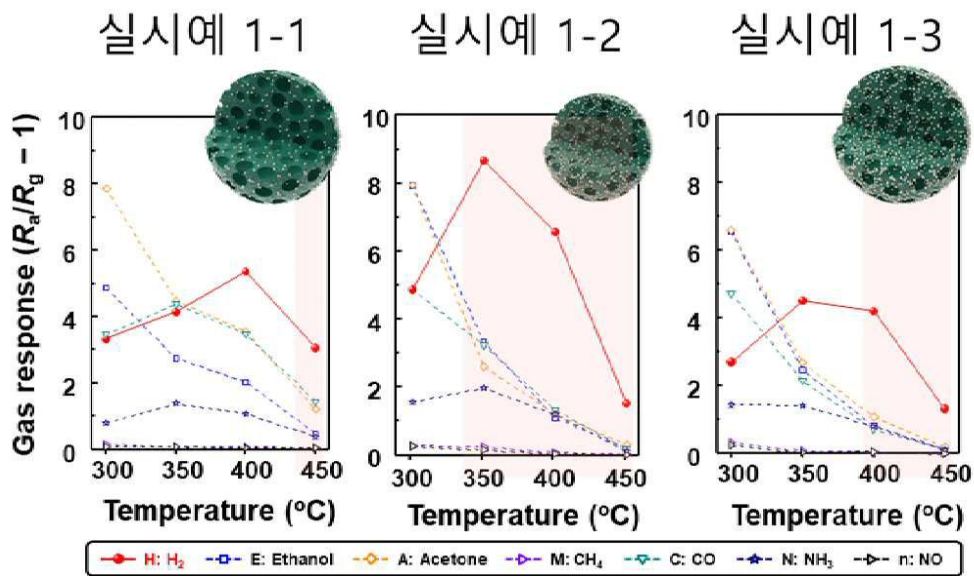
EDS



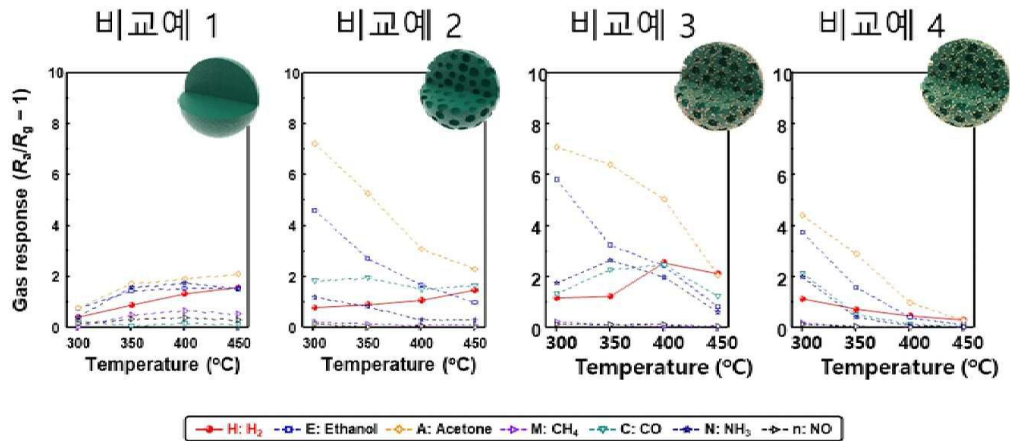
도면5



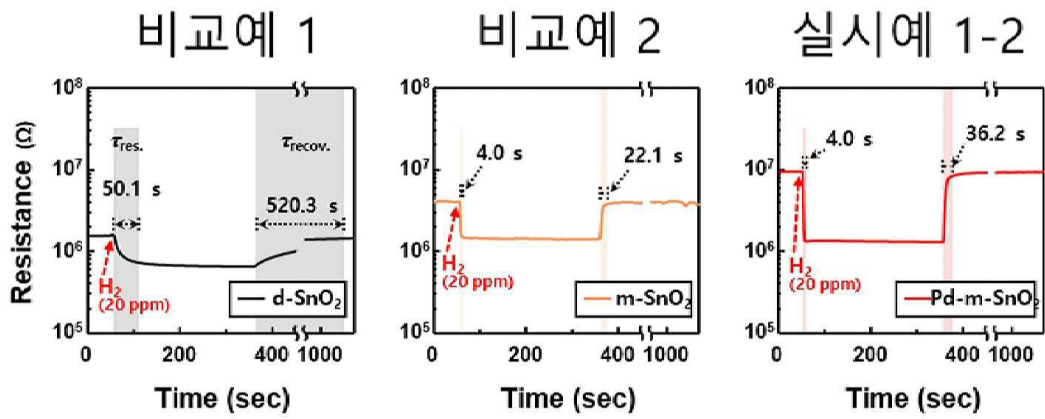
도면6



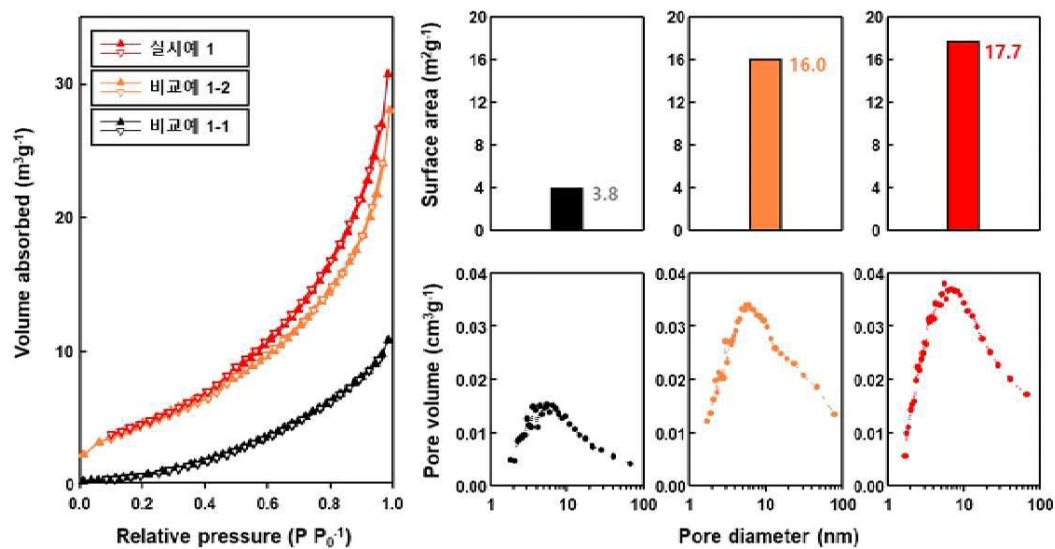
도면7



도면8

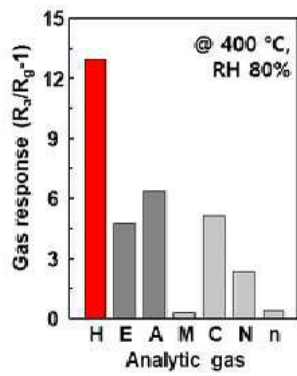
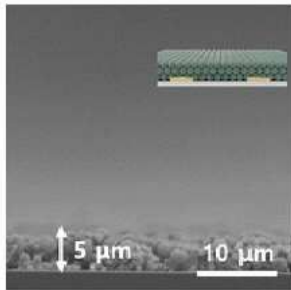


도면9

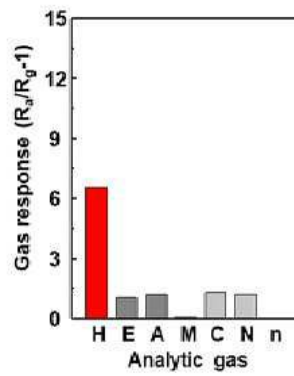
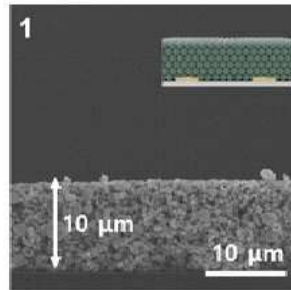


도면10

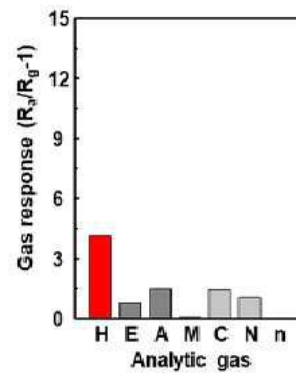
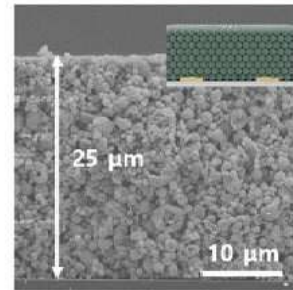
실시예 1-2 (thinner)



실시예 1-2



실시예 1-2 (thicker)



도면11

