(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029430
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)
B82Y 15/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/127 (2013.01)
G01N 33/0044 (2024.05)
(21) 출원번호 10-2023-0110324
(22) 출원일자 2023년08월23일
심사청구일자 2023년08월23일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강윤찬
서울특별시 강남구 도곡로 306, 104동 802호
문영국
서울특별시 성북구 인촌로26길 9-5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인시공

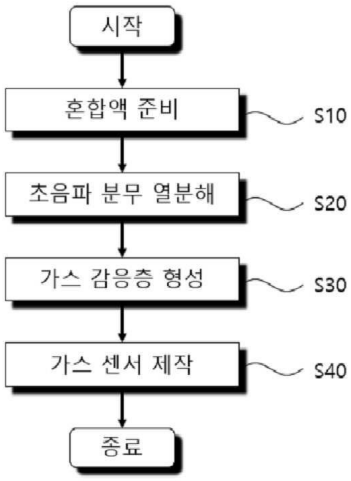
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **황화수소 가스 검지용 가스 센서 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)로 이루어진 가스 감응층; 을 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서 및 그 제조 방법을 개시한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B82Y 15/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
(72) 발명자
김기범
인천광역시 연수구 청능대로 175, 107동 1003호

손명성
대전광역시 서구 월평동로 45, 105동 1101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190604
과제번호	2021M3H4A3A02086430
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재 기술개발사업
연구과제명	다차원 이종접합 나노구조체 기반 호기센서개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)로 이루어진 가스 감응층; 을 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 철(Fe)과 구리(Cu)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)는 0.01 내지 0.1인 황화수소 가스 검지용 가스 센서.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 가스 감응층은 알파 산화철(Fe_2O_3)을 포함하는 가스 검지용 가스 센서.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)는 나노 중공 구체인 가스 검지용 가스 센서.

청구항 5

(A) 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체를 형성하는 단계; 및

(B) 상기 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 (A) 단계는

(A-1) 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.01 내지 0.1가 되도록 철(Fe) 전구체 및 산화구리(CuO) 전구체를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계, 및

(A-2) 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 상기 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체를 형성하는 단계,

를 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 (A) 단계에서 형성된 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체는 알파 산화철(Fe_2O_3)을 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 (A) 단계에서 형성된 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)는 나노 중공 구체인 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 황화수소 가스 검지용 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 산화물 반도체형 가스센서는 높은 감도(sensitivity), 빠른 응답속도(response time), 높은 신뢰성, 경제적인 가격, 모바일 및 소형기기로의 집적화 용이성 등의 다양한 장점을 가지고 있어 폭발성 가스 검출, 운전자 음주 측정, 산업용 유해가스 검지, 식품의 신선도 평가, 차량 내부 및 실내외 환경가스 모니터링 등의 다양한 응용분야에 활용될 수 있다. 최근 산업의 첨단화, 4차 산업혁명의 발전, 인체 건강 및 환경오염에 대한 관심 증가에 따라 실내외 유해 환경가스 검출센서, 비침습적 질병진단용 가스센서, 모바일 기기에 탑재된 초소형 인공 후각 센서 등 가스센서에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 특히 가스센서의 새로운 응용을 위해 아주 낮은 농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택적 감지 특성을 나타내는 가스센서에 대한 요구가 크게 증가하고 있다.

[0004] 휘발성 황화합물은 인체에 유해성을 가지고 있으며, 석유 정제과정의 부산물, 염료 및 공업약품, 하수 또는 쓰레기장 등으로부터 방출된다. 대표적인 휘발성 황 화합물에는 황화수소, 메틸메르캅탄, 디메틸설파이드 등이 있으며, 그 중 황화수소는 인체에 장기간 노출 시, 눈의 점막, 호흡기 점막 자극 등으로 극심한 통증을 유발하고, 심할 경우, 실신하거나 호흡정지 또는 질식 사망에 이를 수 있다고 보고되고 있다. 또한, 황화수소는 구취 유발의 주요 인자로 이를 선택적으로 구별해낼 수 있다면 질병 보유 여부를 확인할 수 있을 것으로 예상된다.

[0005] 따라서 황화수소를 고감도, 고선택적으로 감지할 수 있는 감응물질이 필요하다. 또 응용분야의 요구에 따라서 감응 특성을 조절할 수 있는 가스센서의 필요성 역시 크게 증가하고 있다. 하지만 현재 이용되고 있는 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 황화수소를 제외하고도, 수소, 일산화탄소, 암모니아 등의 다른 가스에 반응을 할 수 있는 문제점이 있으며, 감지 하한이 높다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 황화수소를 선택적으로 감지할 수 있는 감응 물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 휘발성 황 화합물 중에서도 황화수소를 고선택적으로 감지할 수 있으며, 감지 이후 완전 회복 가능한 감지용 센서를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명에서는 가스 감응층을 구성하고 있는 물질의 조성을 변화시켜, 황화수소에 대한 선택성, 가스 검지 농도 범위, 가스감도와 농도의 기울기, 가스 검지 가능, 농도하한 등의 조절성이 뛰어난 가스 센서를 제조하는 방법을 제공하고자 한다. 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

[0010] 본 발명은 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)로 이루어진 가스 감응층; 을 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0011] 상기 가스 감응층에서 철(Fe)과 구리(Cu)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)는 0.01 내지 0.1인 황화수소 가스 검지용 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0012] 상기 가스 감응층은 알파 산화철(Fe_2O_3)을 포함하는 가스 검지용 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0013] 상기 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)는 나노 중공 구체인 가스 검지용 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0014] 또한, (A) 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체를 형성하는 단계; 및 (B) 상기 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0015] 상기 (A) 단계는 (A-1) 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.01 내지 0.1가 되도록 철(Fe) 전구체 및 산화구리(CuO) 전구체를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계, 및 (A-2) 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 상기 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체를 형성하는 단계,를 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0016] 상기 (A) 단계에서 형성된 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체는 알파 산화철(Fe_2O_3)을 포함하는 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.상기 (A) 단계에서 형성된 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO)는 나노 중공 구체인 황화수소 가스 검지용 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 실시예에 따르면, 철이 첨가된 산화구리를 이용하여, 에탄올, 수소, 일산화탄소 등의 방해가스에 대한 가스 감도는 매우 작으면서, 황화수소에 대해서는 높은 선택성을 나타내는 가스센서를 제안한다. 철의 첨가는 산화구리의 반응 후, 전자(electron)을 전달하여, 완전한 회복을 가능하도록 한다. 또한, 감응층을 구성하는 물질의 조성을 조절하여, 황화수소의 감지 특성을 효과적으로 조절할 수 있다.

[0019] 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

[0021] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이고,

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법을 나타낸 순서도이고,

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 철이 도핑된 산화구리 구조체의 SEM, TEM, 원소분석 이미지이고,

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 철이 도핑된 산화구리 구조체의 X-ray 회절 분석 결과와 Raman 분광법의 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 6은 동작온도 150, 175, 200, 225, 250 ℃에서 실시예 1-1, 실시예1-2, 실시예1-3, 비교예 1의 황화수소 0.1ppm, 에탄올 1ppm, 아세톤 0.5ppm, 수소 20ppm, 일산화탄소 5ppm에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 7은 동작온도 150, 175, 200, 225, 250 ℃에서 비교예 2 내지 비교예 4의 황화수소 0.1ppm, 에탄올 1ppm, 아세톤 0.5ppm, 수소 20ppm, 일산화탄소 5ppm에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 8은 동작온도 175℃에서 비교예 1과 실시예 1-2의 황화수소(H2S) 0.1ppm, 에탄올(E) 1ppm, 아세톤(A) 0.5ppm, 수소(H) 20ppm, 일산화탄소(CO) 5ppm에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고,

도 9는 동작온도 175 ℃에서 비교예 1과 실시예 1-2의 황화수소 0.1ppm에 대한 반복 측정 및 회복 능력을 비교한 그래프이고,

도 10은 동작온도 175 ℃에서 실시예 1-2의 황화수소 농도(25-125 ppb)에 따른 가스 감응 특성 결과를 나타낸 그래프이고,

도 11은 동작온도 175 ℃에서 실시예 1-2의 황화수소 가스 농도 하한을 계산한 그래프이고,

도 12는 실시예 1-2의 격자 분석 결과를 나타내는 이미지이고,

도 13 내지 도 15는 비교예 2 내지 4의 가스 감응 특성 결과 및 황화수소 0.1ppm에 대한 반복 측정 및 회복 능력을 나타낸 그래프이고,

도 16은 비교예 4의 TEM 및, 원소분석 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

[0023] 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.

[0024] 본 발명에 따른 가스 센서는 철이 도핑된 산화구리로 이루어진 가스 감응층을 포함하는 가스 센서이다. 본 발명 이전에, 철이 도핑된 산화구리가 에탄올, 아세톤, 수소, 일산화탄소와 같은 방해가스에 대한 가스 감도는 작으면서도, 유독 황화수소에 대해서는 높은 선택성을 가지는 고감도, 고선택성의 산화물은 알려지지 않았으며 이것은 본 발명에서 처음으로 밝혀낸 용도 및 효과이다.

[0025] 한편, 철의 첨가는 산화구리의 반응 후, 전자(electron)을 전달하여, 완전한 회복을 가능하도록 한다. 또한, 감응층을 구성하는 물질의 조성을 조절하여, 황화수소의 감지 특성을 효과적으로 조절할 수 있다.

[0026] 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[0027] 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 철이 도핑된 산화구리로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.

[0028] 도 1에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다.

[0029] 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 철이 도핑된 산화구리로 이루어지며, 필요에 따라 철의 양은 조절될 수 있다.

[0030] 이와 동시에 철의 첨가에 의해, 기타 방해가스의 감도가 줄어들어, 고선택적으로 감지할 수 있고, 반응 이후 완전한 회복이 가능하다.

[0031] 실험 결과, 철(Fe)과 구리(Cu)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)는 0.01 내지 0.1인 것이 바람직하다. 철(Fe)과 구리(Cu)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.01 이하일 경우와 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.1 이상이 될 경우에는 황화수소에 대한 고감도, 고선택성을 확보할 수 없다.

[0032] 여기서, 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.01 이하일 때는 다른 가스들에 비해 황화수소에 대해서만 고감도를 갖는다 할 수 없으며, 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.1 이상일 때는 반응 이후 완전한 회복이 불가능하며. 선택성 또한 저조한 문제가 있다.

[0033] 본 발명에 따라 철이 도핑된 산화구리로 이루어진 가스 감응층(120, 170)이 구비된 가스 센서는 p-형 산화물 반도체형 가스 센서이다. 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 줄

어들고, 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.

[0034] 이와 같이 가스의 표면 흡착에 의한 전도도 변화라는 가스 감응 기구에 의해 본 발명에 따른 가스 센서가 작동하게 된다.

[0035] 현재까지 보고된 n-형 산화물 반도체(SnO_2, In_2O_3, Cr_2O_3, ZnO 등)를 이용한 가스 센서는 가스감응성이 우수하지만 여러 가지 가스에 동시에 높은 감응성을 보여 선택성이 떨어지고, 기저저항이 수~수십 MΩ로 높아 대기 중습도에 민감하게 반응하여 기저저항이 큰 폭으로 변하므로 안정성이 떨어지는 문제점을 나타낸다.

[0036] 반면에, p-형 산화물 반도체는 기저저항이 수~수십 KΩ으로 낮으므로 센서의 장기 동작 시 공기 중 센서의 저항변화가 적어 장기안정성이 우수한 장점을 보이지만 가스감응성이 n-형 산화물 반도체에 비해 상대적으로 낮아 저농도의 가스 감지가 어려운 단점을 가지고 있다.

[0037] 본 발명에 따른 가스 센서는 장기안정성이 우수하면서도 감도가 매우 큰 p-형 산화물 가스 센서이므로 고감도의 신뢰도가 높은 가스 센서 개발을 이룰 수 있다.

[0038] 본 발명에서는 다양한 구조의 산화구리 감응 물질에 철을 도핑할 경우, n-형 산화물 반도체형 가스 센서에 비해 높은 안정성을 가짐과 동시에 황화수소 가스에 대한 감도를 구조에 관계없이 기존에 비해 수 배 이상 높일 수 있다. 또한, 황화수소 가스 사이에 대한 우수한 선택성도 얻을 수 있음을 보여준다.

[0039] 여기서, 철이 도핑되어 산화구리 산화물 구조체를 갖는 가스 감응층은 단순히 철과 산화구리가 혼합되어 복합체 또는 혼합체로 형성된 가스 감응층에 비해 가스 감응특성이 우수하고, 황화수소에 대한 고감도, 고선택성을 확보할 수 있다.

[0040] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

[0041] 먼저, 증류수에 철 전구체, 구리 전구체와 시트르산을 첨가하여 교반한 후, 분무를 위한 혼합액을 준비한다(단계 S10).

[0042] 여기서, 증류수에 포함되는 Fe/Fe+Cu의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)는 0.01 내지 0.1인 것이 바람직하다.

[0043] 여기서, 철(Fe)과 구리(Cu)의 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.01 이하일 경우와 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.1 이상이 될 경우에는 황화수소에 대한 고감도, 고선택성을 확보할 수 없다.

[0044] 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.01 이하일 때는 다른 가스들에 비해 황화수소에 대해서만 고감도를 갖는다 할 수 없으며, 몰농도비(Fe/Fe+Cu)가 0.1 이상일 때는 공기 중에서의 저항이 매우 커 측정이 불가능하기 때문에 황화수소를 검지 할 수 없다.

[0045] 다음, 혼합액을 초음파 분무 열분해한다(단계 S20).

[0046] 철 전구체와 구리 전구체를 포함한 혼합액을 이용한 공정을 통해 나노 구조를 형성한다. 예를 들어 혼합액을 초음파를 통해 분무하고 쿼츠 튜브관을 통과하도록 해 열분해하여 철(Fe)이 도핑된 산화구리(CuO) 나노 구조체를 형성할 수 있다.

[0047] 이 단계에서는 혼합액을 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 남게 된다.

[0048] 이러한 나노 구조를 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 가스 센서를 제작한다(단계 S30).

[0049] 이하에서는, 도 4 내지 도 11을 참조하여, 초음파 분무 열분해법을 이용해 제작되며, 철(Fe)과 구리(Cu)의 도핑 농도비를 조절하여 제작된 나노 구조체를 포함하는 가스 센서와, 단순히 철(Fe)과 구리(Cu) 입자가 혼합된 혼합체를 포함하는 가스 센서의 특성을 비교 설명한다.

[0050] 200 mL의 증류수에 0.1M의 Copper nitrate hydrate와 Cu 이온 농도 대비 2, 4, 8 at%에 해당하는 ([Fe]/[Fe]+[Cu] = 0.02, 0.04, 0.08)에 해당하는 Ion nitrate nonahydrate를 첨가해준다. 만들어진 용액에 0.05M의 Citric acid를 첨가해준 후 교반시켜 준다. 제작된 분무용액은 10 L min^{-1}의 유량으로(carrier gas : air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 전기로(700 ℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 철이 첨가된

산화구리(CuO) 중공구조 전구체를 합성했다. 이렇게 합성된 전구체를 450 ℃에서 2시간 열처리하여 결정화 시켜 최종적으로 철이 첨가된 산화구리(CuO) 중공구조를 합성했다.

[0052] [실시예 1-1]

[0053] 초음파 분무 열분해법을 이용해 합성된 Fe: 2at%, Cu: 98at% 조성의 파우더 0.03g을 유발에 옮겨 0.10g의 바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리를 알루미나 기판 위에 도포하고, 열처리를 통해 센서를 제작한다. 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 이후 용매를 제거하기 위해 400 ℃에서 2시간 열처리하여 가스센서를 제작하였다. 이렇게 제작된 센서를 2Fe-CuO라고 한다. 제작된 가스 센서를 quartz tube로 구성된 gas sensing chamber 내부에 위치시키고 순수한 공기 또는 혼합가스를 번갈아가며 주입해 가스센서의 저항 변화를 실시간으로 측정했다. 가스는 MFC를 통해 미리 적정 농도로 혼합시킨 후, 4-way 밸브를 이용해 급격히 주입하여 gas sensing chamber 내부의 가스 농도를 변화시켰다. Gas sensing chamber 내부의 총 유량은 200 sccm으로 고정하여 가스농도의 급격한 변화에도 가스 센서의 온도가 유지되도록 했다.

[0055] [실시예 1-2]

[0056] 초음파 분무 열분해법을 이용해 합성된 Fe: 4at%, Cu: 96at% 조성의 파우더 0.03g을 유발에 옮겨 0.10g의 바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이후 센서 제작 과정은 실시예 1-1과 동일하다. 이렇게 제작된 센서를 4Fe-CuO라고 한다.

[0058] [실시예 1-3]

[0059] 초음파 분무 열분해법을 이용해 합성된 Fe: 8at%, Cu: 92at% 조성의 파우더 0.03.g을 유발에 옮겨 0.10g의 바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이후 센서 제작 과정은 실시예 1-1과 동일하다. 이렇게 제작된 센서를 8Fe-CuO라고 한다.

[0061] [비교예 1]

[0062] 초음파 분무 열분해법을 이용해 합성된 CuO(100at% Cu) 파우더 0.03g을 유발에 옮겨 0.10g의 바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이후 센서 제작 과정은 실시예1-1과 동일하다. 이렇게 제작된 센서를 CuO라고 한다.

[0064] [비교예 2]

[0065] 초음파 분무 열분해법을 이용해 합성된 Fe: 45at%, Cu: 55at% 조성의 파우더 0.03g을 유발에 옮겨 0.10g의 바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이후 센서 제작 과정은 실시예1-1과 동일하다.

[0067] [비교예 3]

[0068] 초음파 분무 열분해법을 이용해 합성된 Fe: 20at%, Cu: 80at% 조성의 파우더 0.03g을 유발에 옮겨 0.10g의 바인더와 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이후 센서 제작 과정은 실시예1-1과 동일하다.

[0070] [비교예 4]

[0071] 시중에서 판매되는 CuO분말을 볼밀링한 후, 증류수 10ml, 에탄올 15ml에 잘 분산시켜주었다. 이 용액에 Fe: 4at%, Cu: 96at% 조성 비율대로 Fe2O3 파우더를 첨가한 후, 120도에서 교반시켜 파우더를 획득하였다. 획득한 파우더를 450도에서 2시간동안 열처리를 진행하였으며, 이후, 센서 제작 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0073] [특성 평가]

[0074] 상기 방법들로 합성된 분말들을 이용하여 가스 센서를 제조해, 150, 175, 200, 225, 250 ℃총 다섯 개의 온도에서 측정했다. 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때, 피검가스 (에탄올 1ppm, 아세톤 0.5ppm, 수소 20ppm, 일산화탄소 5ppm, 황화수소 0.1ppm)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 다시 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 합성된 감응 물질 모두 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p-형 산화물 반도체의 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를 Rg/Ra (Rg: 가스 중에서의 소자저항, Ra: 공기 중에서의 소자저항)로 정의하였다. 합성된 분말을 이용하여 센서를 제조한 뒤 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도를 비교해 선택성을 계산했다.

[0076] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 철이 도핑된 산화구리 구조체의 SEM, TEM, 원소분석 이미지이고, 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 철이 도핑된 산화구리 구조체의 X-ray 회절 분석 결과와 Raman 분광법의 분석 결과를 나타낸 그래프이고, 도 6은 동작온도 150, 175, 200, 225, 250 ℃에서 실시예 1-1, 실시예1-2, 실시예1-3, 비교예 1의 황화수소 0.1ppm, 에탄올 1ppm, 아세톤 0.5ppm, 수소 20ppm, 일산화탄소 5ppm에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 7은 동작온도 150, 175, 200, 225, 250 ℃에서 비교예 2 및 비교예 3의 황화수소 0.1ppm, 에탄올 1ppm, 아세톤 0.5ppm, 수소 20ppm, 일산화탄소 5ppm에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 8은 동작온도 175℃에서 비교예 1과 실시예 1-2의 황화수소(H2S) 0.1ppm, 에탄올(E) 1ppm, 아세톤(A) 0.5ppm, 수소(H) 20ppm, 일산화탄소(CO) 5ppm에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이고, 도 9는 동작온도 175 ℃에서 비교예 1과 실시예 1-2의 황화수소 0.1ppm에 대한 반복 측정 및 회복 능력을 비교한 그래프이고, 도 10은 동작온도 175 ℃에서 실시예 1-2의 황화수소 농도(25-125 ppb)에 따른 가스 감응 특성 결과를 나타낸 그래프이고, 도 11은 동작온도 175 ℃에서 실시예 1-2의 황화수소 가스 농도 하한을 계산한 그래프이다.

[0078] 도 4를 참조하면, 실시예와 비교예 모두 구형 중공 구조를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 실시예들의 경우 원소분석 결과 CuO 중공 구조에 Fe가 구조 전반에 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0079] 도 5를 참조하면, X-ray 회절 분석 결과에서는 실시예와 비교예에서 모두 CuO 상이 존재하는 것을 확인하였다. X-ray 회절 분석 결과에서 잘 보이지 않았던 Fe_2O_3의 상은 Raman 분광법의 결과에서 확인할 수 있었으며, 실시예에서만 알파 Fe_2O_3의 상을 확인할 수 있었다. 이는 첨가된 Fe가 CuO에 잘 첨가되었음을 보여준다.

[0080] 여기서, 산화철은 일반적으로 Fe_2O_3 형태로 존재하며, Fe_2O_3는 Fe_2^+, Fe_3^+를 모두 가져서 H_2S 회복을 촉진하고, CuO에 비해서 촉매 활성이 떨어지기 때문에 Ethanol, Acetone 등과 같은 방해가스 감도를 낮춰줄 수 있고, 선택성 또한 증가시킨다. 하지만, Fe_2O_3가 20at% 이상의 경우, $CuFe_2O_4$와 같은 이차상이 생겨 회복 되지 않는다.

[0081] 도 6을 참조하면, 비교예1의 경우, 실시예들에 비해 황화수소의 감도가 크게 나타났다. 하지만, 에탄올 같은 다른 방해가스에 대해서도 감도가 크게 나타나는 경향을 나타내었다. Fe가 첨가된 실시예의 경우, 전체적으로 가스들에 대한 감도가 줄어들었지만, 황화수소를 제외한 다른 가스들의 감도를 효과적으로 줄어든 것을 확인할 수 있었으며, 이는 고선택으로 황화수소에 대해 감지할 수 있음을 나타낸다. 특히 175℃에서 측정할 경우, 실시예 1-2의 경우 다른 가스들에 대한 황화수소의 선택성이 34배에 달하는 것을 확인하였다.

[0082] 도 7을 참조하면, 비교예 2의 경우, 목표로 한 황화수소에 대해 낮은 감도를 보였으며, 방해가스인 에탄올에 대한 감도가 제일 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 목표가스인 황화수소 측정 후 회복이 되지 않음. 또한, 비교예의 3의 경우, 목표가스인 황화가스에 대해 가장 큰 감도를 보이나 225, 250 ℃에서는 황화가스에 비해 방해가스인 에탄올에 대한 감도가 증가하여, 모든 온도에서 황화수소에 대해 '고선택성을 가지지 못하는 문제가 있음을 확인할 수 있다.

[0083] 또한, 비교예 4의 경우는 초음파 분무 열분해로 중공구조를 제조한 것이 아니라, 볼밀링을 통해 Fe와 Cu를 단순 혼합한 복복합체 또는 혼합체일 경우 황화가스에 대한 감응특성이 향상되지 않고, 황화수소에 대한 고감도, 고선택성을 확보할 수 없음을 확인할 수 있다. 즉, 단순히 Fe과 Cu가 이차상으로 혼합되어 함께 존재하는 것이 아

니라 Fe가이 CuO에 일정량이 도핑 되어야 황화수소에 대한 감도 및 선택성을 높일 수 있음을 확인할 수 있다.

[0084] 도 8을 참조하면, 비교예 1은 황화수소와 에탄올에 대해 상대적으로 큰 감도를 나타냈다. 비교예 1에서 에탄올 대비 황화수소의 감도는 3.7배 정도임을 확인하였다. 실시예 1-2는 황화수소에 대해서만 큰 감도를 나타내었으며, 에탄올 대비 황화수소의 감도는 34배임을 확인하였다. 이는 Fe를 첨가한 CuO가 황화수소를 고선택적으로 감지할 수 있음을 나타낸다.

[0085] 도 9를 참조하면, 비교예 1의 경우, 측정 이후, 회복이 잘 이루어지지 않아 저항이 지속적으로 증가함을 볼 수 있다. 이에 비해 실시예 1-2의 경우, 측정 이후에도 측정 전 대비 99.8% 회복되며, 안정적으로 작동함을 확인할 수 있다. 이는 Fe가 가스 측정 이후 회복 과정에서 CuO에 전자를 넘겨줌으로써 완전한 회복에 영향을 끼친 것이라 할 수 있다.

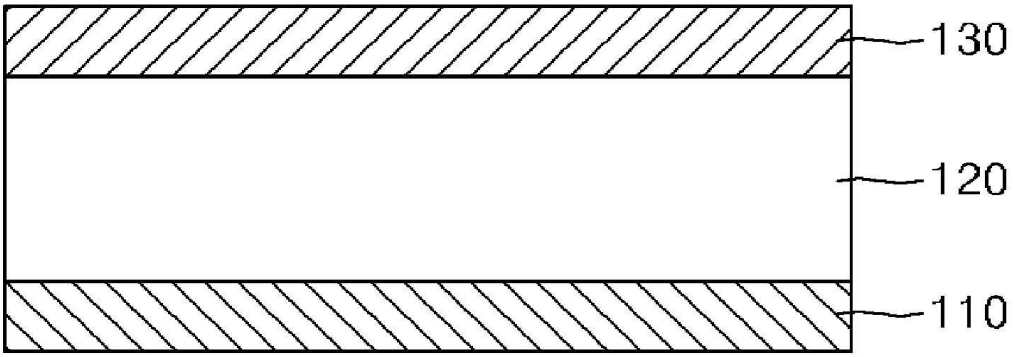
[0086] 도 10을 참조하면, 실시예 1-2의 센서가 황화수소에 대한 다양한 농도에서도 안정적인 감지 특성을 보인 것을 확인할 수 있다.

[0087] 도 11을 참조하면, 가스 감응특성의 분해능을 결정하는 가스감도-농도 기울기를 통해 계산된 가스 농도 하한은 23 ppb로 기존 측정하였던 100 ppb에 비해 낮은 농도의 황화수소도 측정이 가능함을 나타낸다.

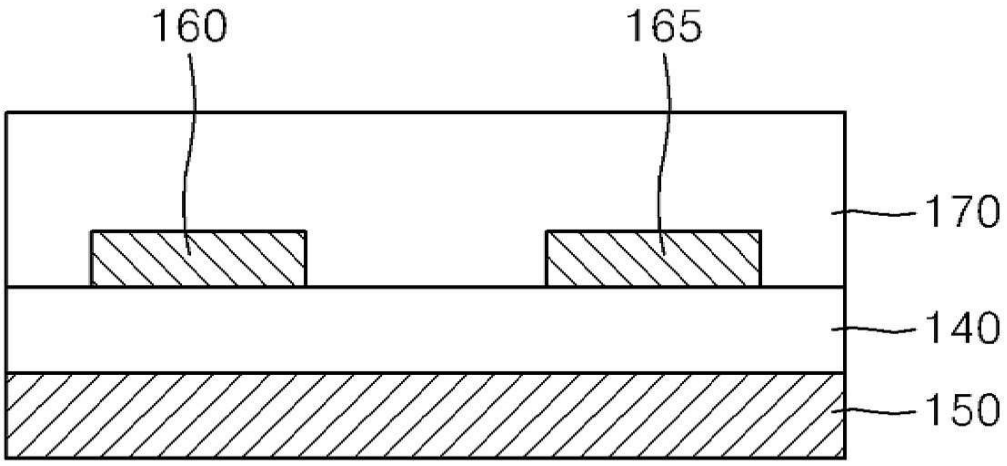
[0089] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

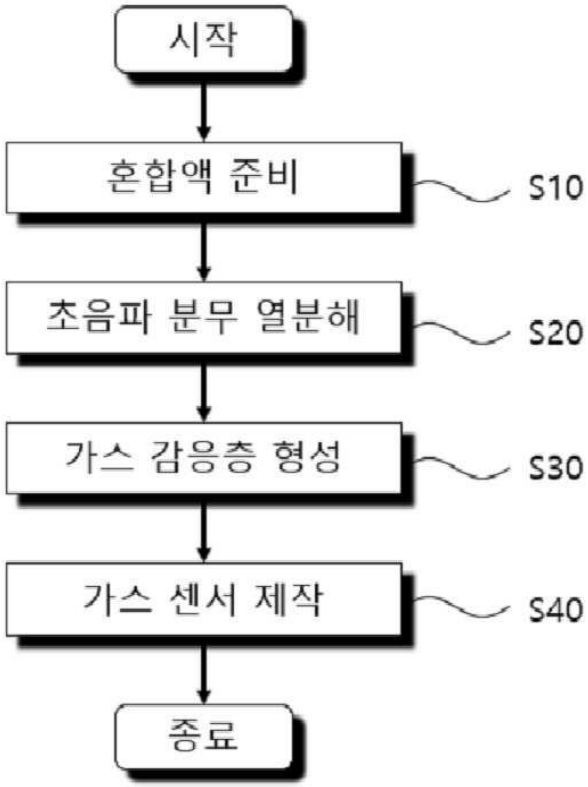
도면1



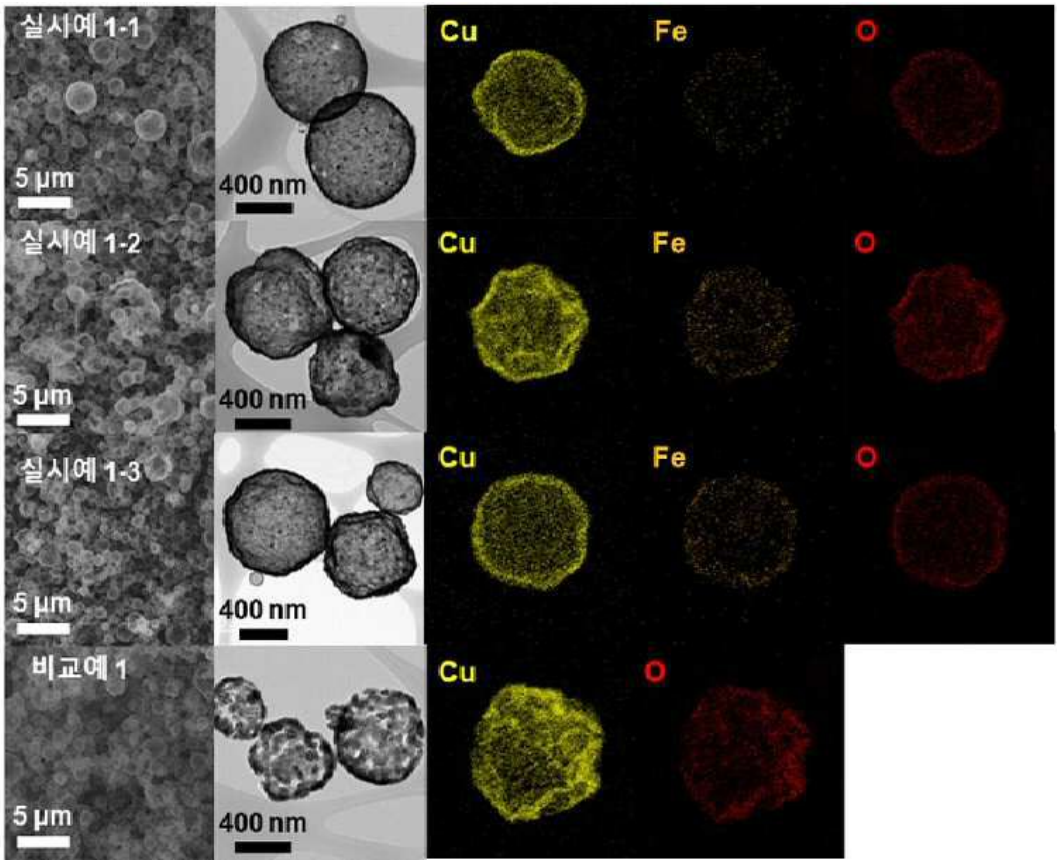
도면2


160
165
170
140
150

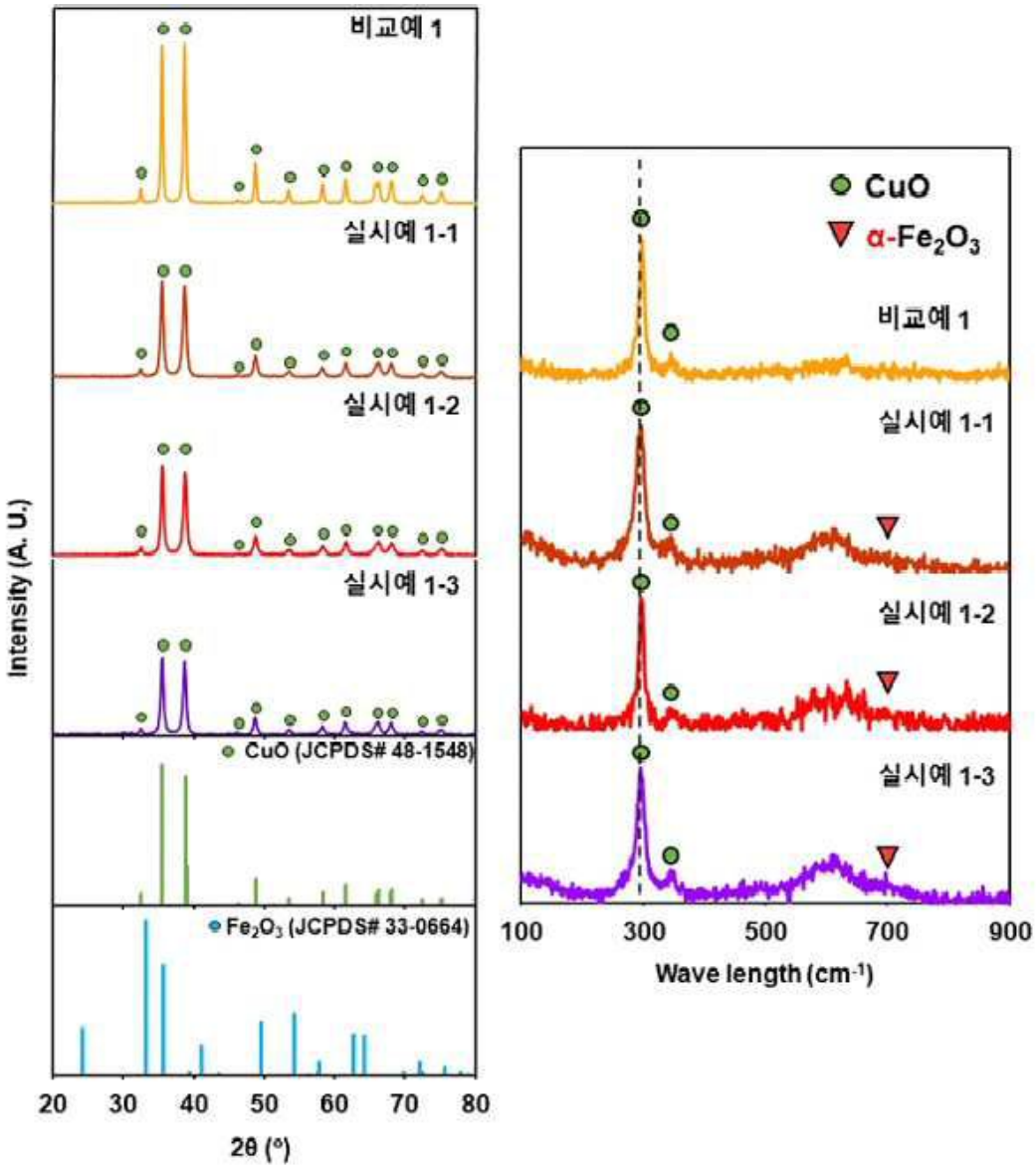
도면3


시작
혼합액 준비
S10
초음파 분무 열분해
S20
가스 감응층 형성
S30
가스 센서 제작
S40
종료

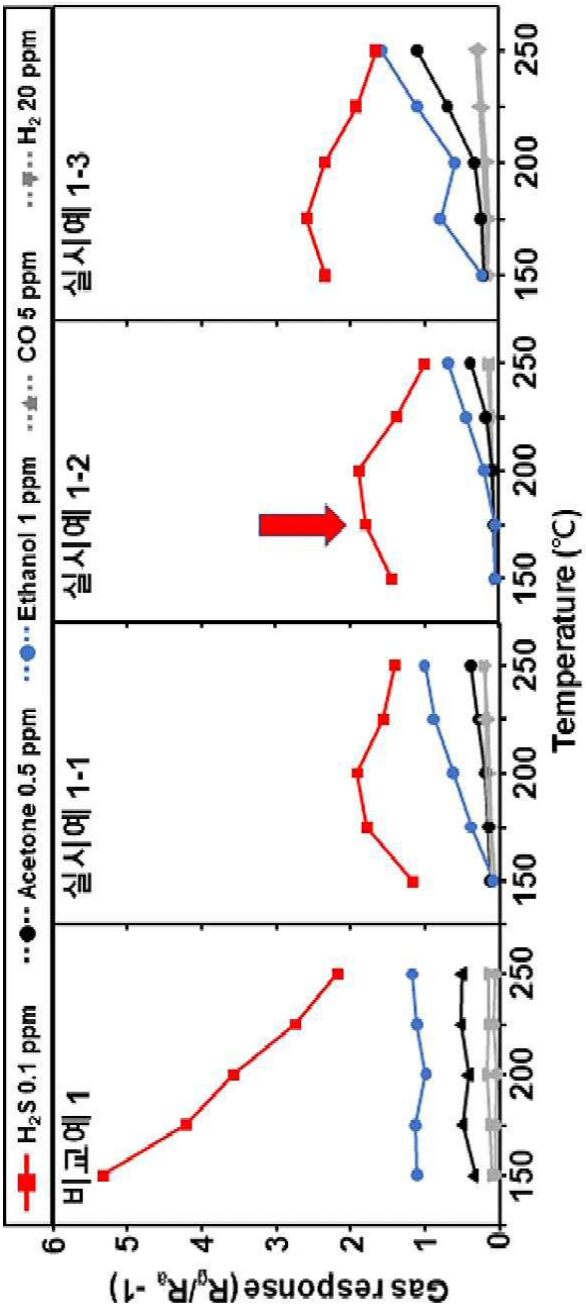
도면4


실시예 1-1
5 μm
400 nm
Cu
Fe
O
실시예 1-2
5 μm
400 nm
Cu
Fe
O
실시예 1-3
5 μm
400 nm
Cu
Fe
O
비교예 1
5 μm
400 nm
Cu
O

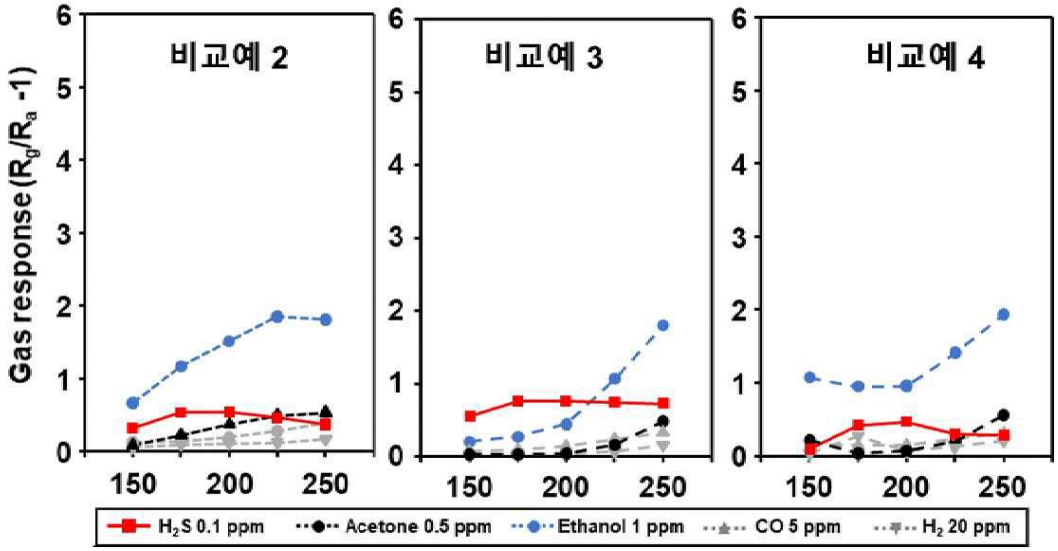
도면5


비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
CuO (JCPDS# 48-1548)
Fe2O3 (JCPDS# 33-0664)
Intensity (A. U.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)
CuO
α-Fe2O3
비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
100
300
500
700
900
Wave length (cm-1)

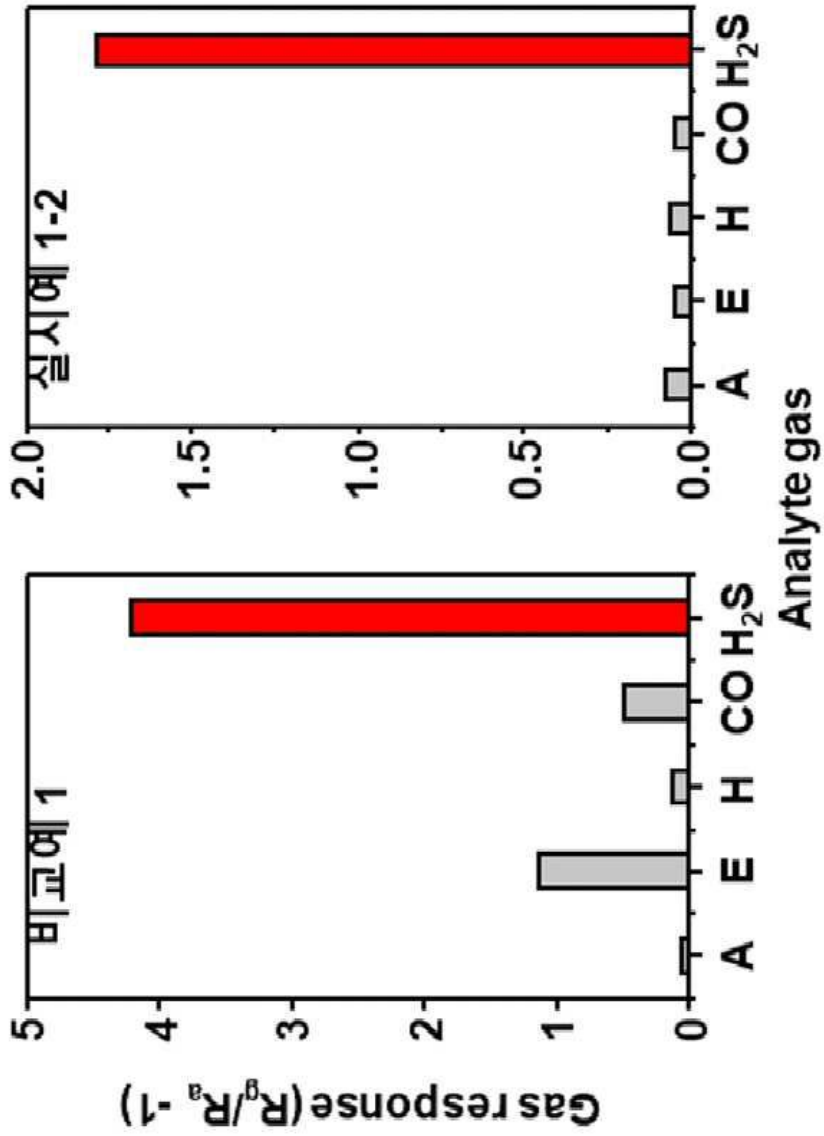
도면6


H2S 0.1 ppm
Acetone 0.5 ppm
Ethanol 1 ppm
CO 5 ppm
H2 20 ppm
비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
Gas response (Rg/Ra -1)
Temperature (°C)
0
1
2
3
4
5
6
150
200
250

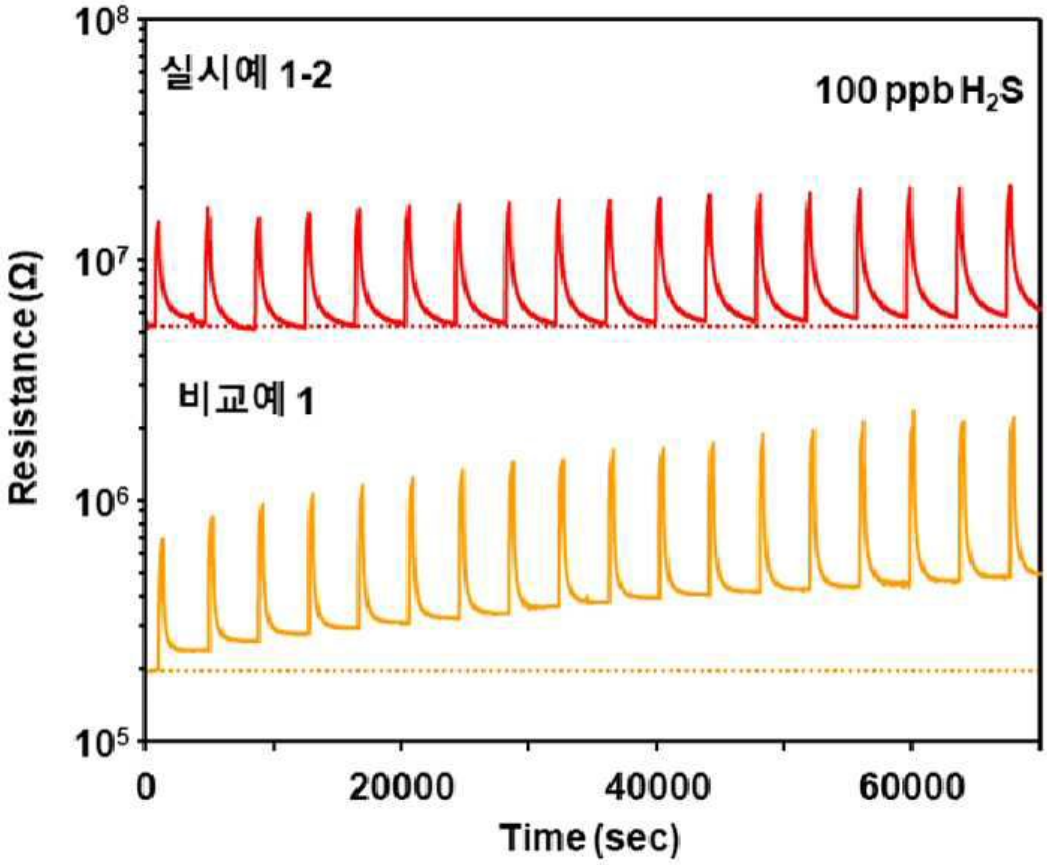
도면7


비교예 2
비교예 3
비교예 4
Gas response (R_g/R_a -1)
0
1
2
3
4
5
6
150
200
250
H_2S 0.1 ppm
Acetone 0.5 ppm
Ethanol 1 ppm
CO 5 ppm
H_2 20 ppm

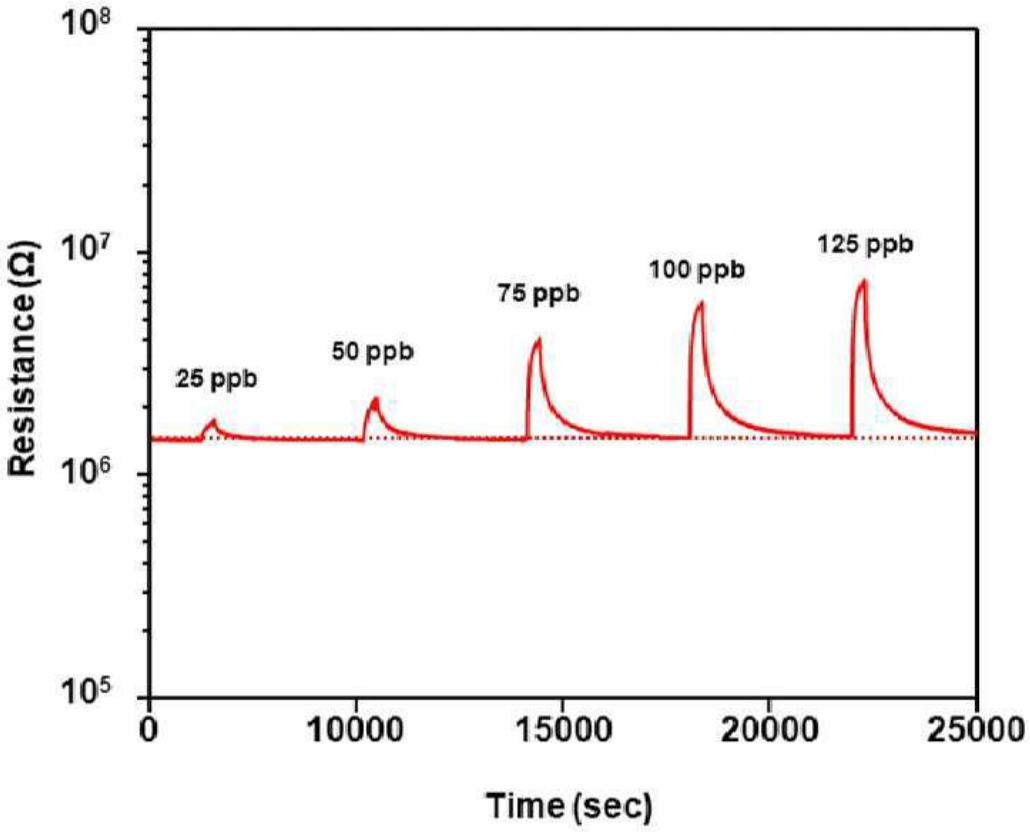
도면8


비교예 1
실시예 1-2
A
E
H
CO
H_2S
Analyte gas
Gas response (R_g/R_a -1)
0
1
2
3
4
5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0

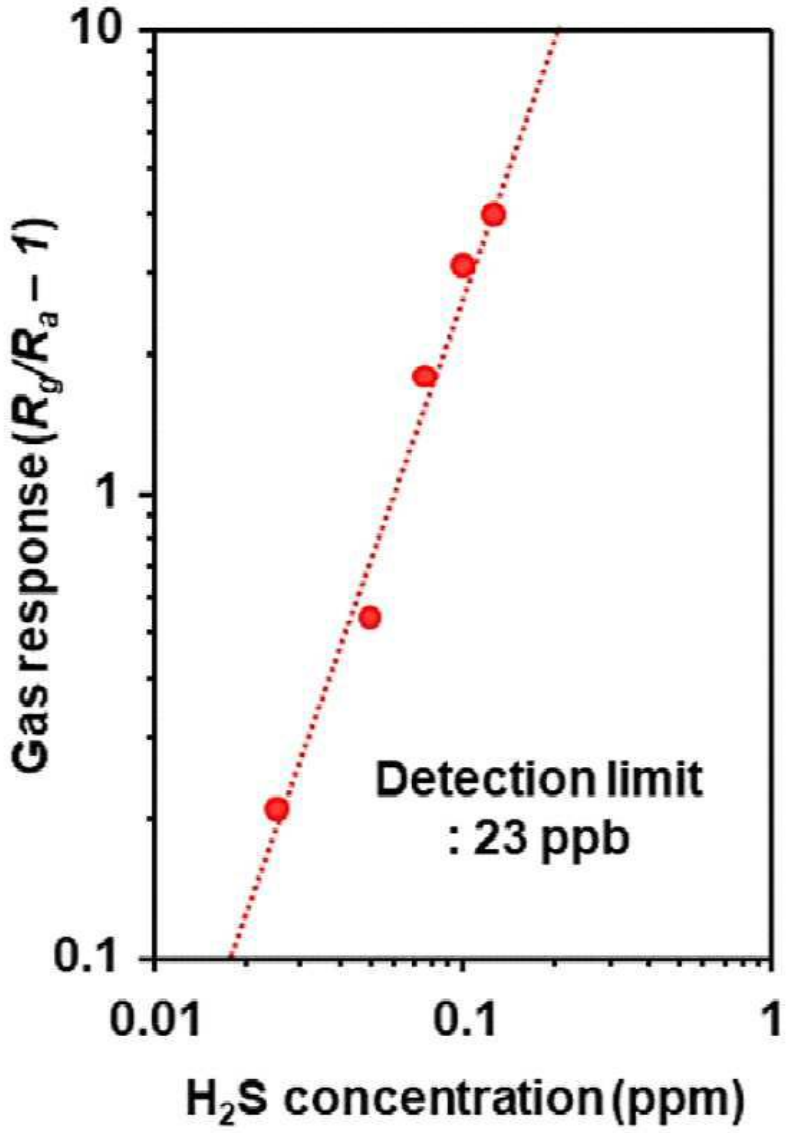
도면9


실시예 1-2
100 ppb H2S
비교예 1
Resistance (Ω)
10^8
10^7
10^6
10^5
0
20000
40000
60000
Time (sec)

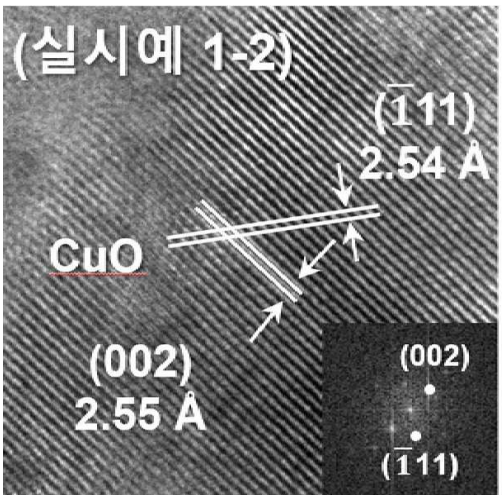
도면10

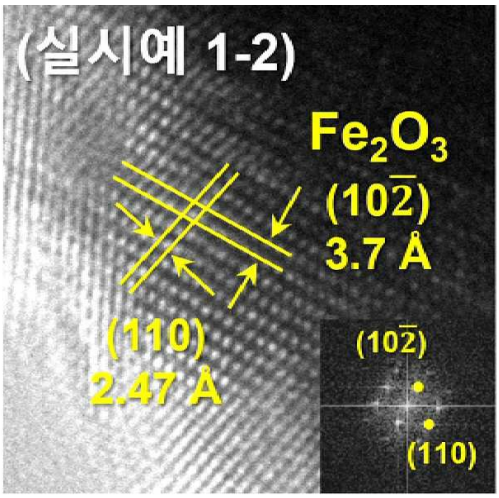

10^8
10^7
10^6
10^5
Resistance (Ω)
25 ppb
50 ppb
75 ppb
100 ppb
125 ppb
0
10000
15000
20000
25000
Time (sec)

도면11

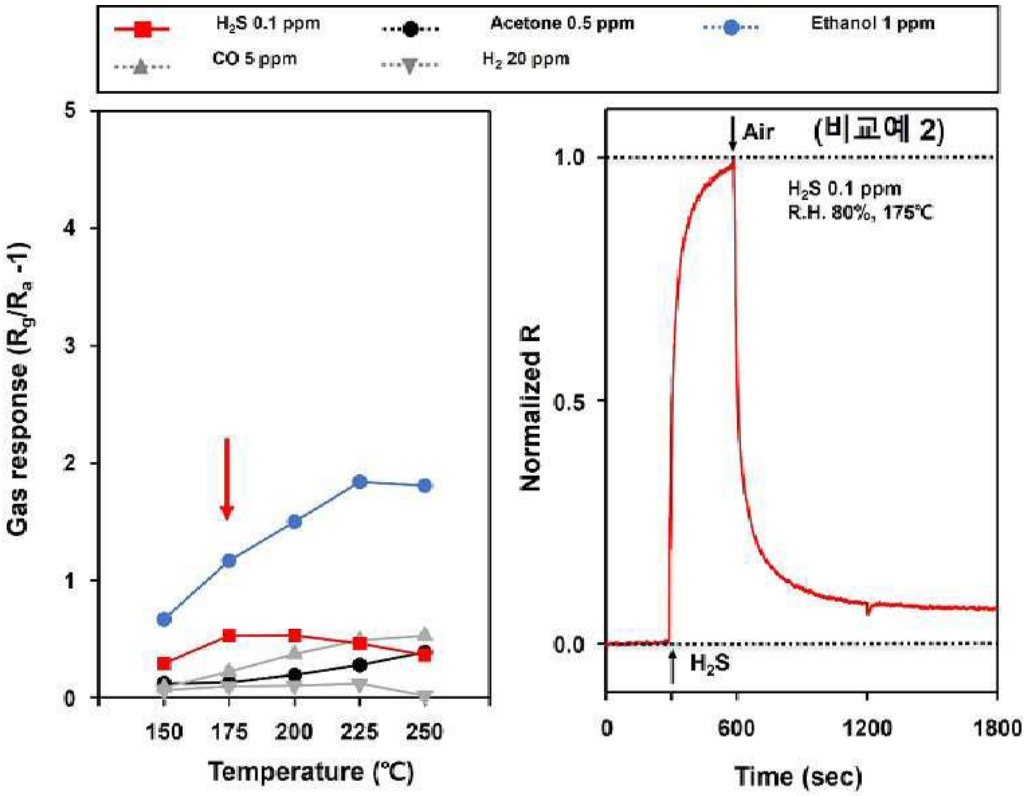

10
1
0.1
0.01
0.1
1
Gas response ($R_g/R_a - 1$)
H_2S concentration (ppm)
Detection limit
: 23 ppb

도면12

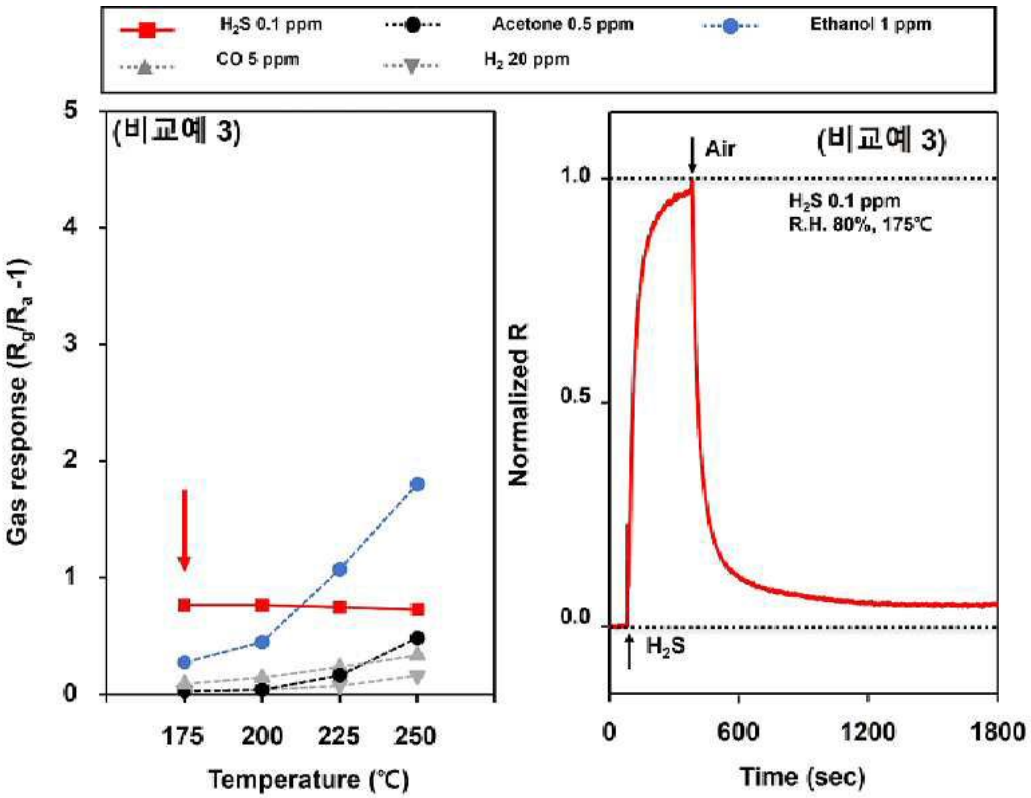

(실시예 1-2)
(1̄11)
2.54 Å
CuO
(002)
2.55 Å
(002)
(1̄11)


(실시예 1-2)
Fe_2O_3
(10$\bar{2}$)
3.7 Å
(110)
2.47 Å
(10$\bar{2}$)
(110)

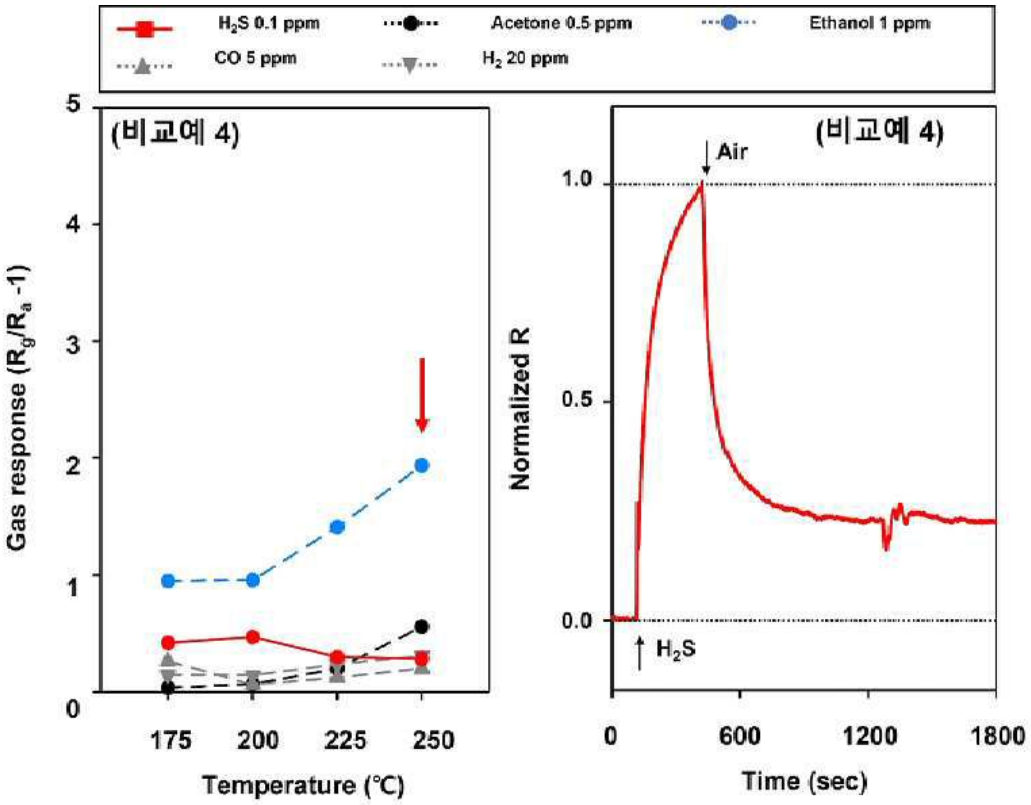
도면13


H2S 0.1 ppm
Acetone 0.5 ppm
Ethanol 1 ppm
CO 5 ppm
H2 20 ppm
Gas response (Rg/Ra -1)
Temperature (℃)
150
175
200
225
250
Air
(비교예 2)
H2S 0.1 ppm
R.H. 80%, 175℃
Normalized R
H2S
Time (sec)
0
600
1200
1800

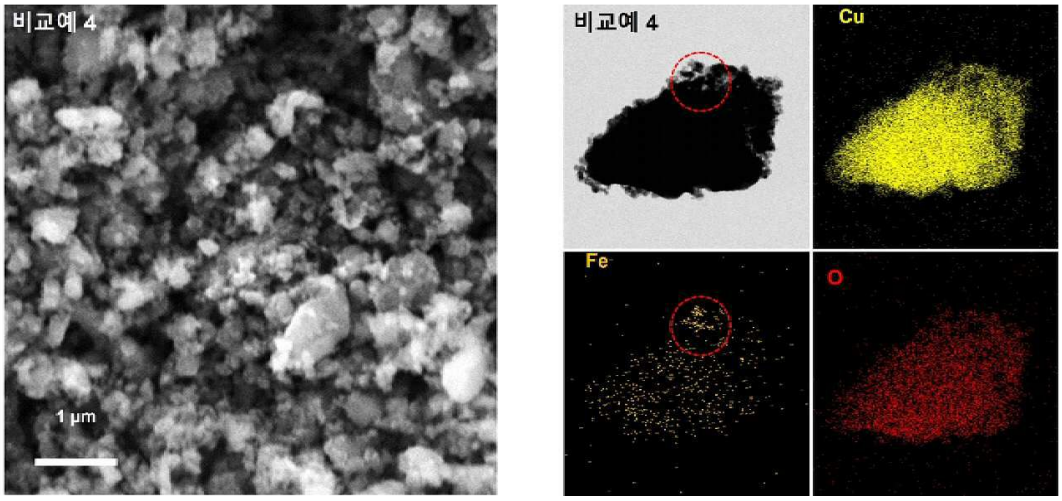
도면14


H2S 0.1 ppm
Acetone 0.5 ppm
Ethanol 1 ppm
CO 5 ppm
H2 20 ppm
(비교예 3)
Gas response (Rg/Ra -1)
Temperature (℃)
175
200
225
250
Air
(비교예 3)
H2S 0.1 ppm
R.H. 80%, 175℃
Normalized R
H2S
Time (sec)
0
600
1200
1800

도면15


H2S 0.1 ppm
Acetone 0.5 ppm
Ethanol 1 ppm
CO 5 ppm
H2 20 ppm
(비교예 4)
Gas response (Rg/Ra -1)
Temperature (℃)
175
200
225
250
0
1
2
3
4
5
(비교예 4)
Air
H2S
Normalized R
Time (sec)
0.0
0.5
1.0
0
600
1200
1800

도면16


비교예 4
1 μm
비교예 4
Cu
Fe
O