



등록특허 10-2710375



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월25일

(11) 등록번호 10-2710375

(24) 등록일자 2024년09월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C30B 29/12 (2006.01) *C30B 11/00* (2006.01)

C30B 29/60 (2006.01) *C30B 7/14* (2006.01)

G01N 27/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C30B 29/12 (2013.01)

C30B 11/003 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0053460

(22) 출원일자 2022년04월29일

심사청구일자 2022년04월29일

(65) 공개번호 10-2023-0153719

(43) 공개일자 2023년11월07일

(56) 선행기술조사문헌

US20070254154 A1*

KR1020160098093 A*

KR1020200054223 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

최지훈

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 W3, 486

알타바즈 키라코시안

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 W3, 483

(74) 대리인

특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 14 항

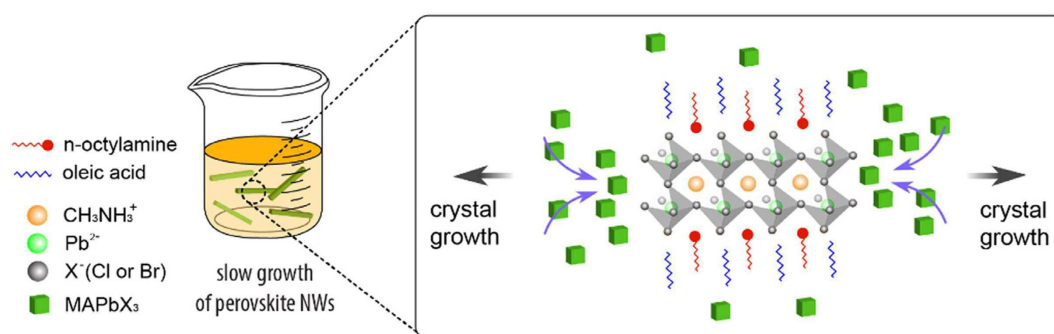
심사관 : 조성희

(54) 발명의 명칭 할라이드 페로브스카이트 나노와이어와 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 가스센서

(57) 요약

본 발명은 화학식 1 ABX_3 (상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로젠이온이다.)을 만족하며, 어스펙트비(길이/두께)가 5 이상인 할라이드 페로브스카이트 나노와이어와 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 가스센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 29/60 (2013.01)

C30B 7/14 (2013.01)

G01N 27/127 (2013.01)

C01P 2002/34 (2013.01)

C01P 2004/16 (2013.01)

C01P 2004/54 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711153107

과제번호 NRF-2022R1A2C2003373

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 아미노산 킬레이트 배위결합 기반의 표면결합 제어를 통한 고효율 페로브스카이트

발광소재/소자 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 충남대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2025.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하며, 어스펙트비(길이/두께)가 5 이상인 할라이드 페로브스카이트 나노와이어를 포함하는 가스센서로,

상기 가스센서는 황화수소(H_2S), 암모니아(NH_3), 질소산화물(NO_x) 및 황산화물(SO_x) 검출용인, 가스센서.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로겐이온이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 하기 화학식 2를 만족하는 것인, 가스센서.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴일 수 있으며, X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 선택되는 1종 이상의 할로겐이온이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 길이 방향이 [001] 방향이며, 두께 방향이 [100] 방향인, 가스센서.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 길이는 5 내지 500 μm 인, 가스센서.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 두께는 0.1 내지 5 μm 인, 가스센서.

청구항 6

a) AX 및 BX_2 를 포함하는 전구체 용액에 지방산 및 아민계 계면활성제를 첨가하여 반응용액 1을 제조하는 단계;

b) 상기 반응용액 1에 비용매를 첨가하고 교반하여 반응용액 2를 제조하는 단계; 및

c) 상기 반응용액 2를 35 내지 50°C에서 48 시간 이상 교반하는 단계;를 포함하되,

상기 A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로겐이온이고,

상기 아민계 계면활성제는 AX 1 mol에 대하여 1 내지 10 mol로 첨가되는 것인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 AX : BX₂의 몰비는 1 : 1 내지 1.5인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 지방산은 탄소수 14 내지 24의 포화지방산 및 불포화지방산에서 선택되는 1종 이상인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 지방산은 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 올레산, 팔미톨레산, 박센산 및 파울린산에서 선택되는 1종 이상인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 지방산은 AX 1 mol에 대하여 1 내지 50 mol로 첨가되는 것인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 아민계 계면활성제는 탄소수 6 내지 24의 1차 아민인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 아민계 계면활성제는 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민 및 도데실아민에서 선택되는 1종 이상인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 가스센서는 제1방향으로 연장된 제1전극 핑거와 상기 제1방향과 반대방향인 제2방향으로 연장된 제2전극 핑거를 포함하는 교차전극; 및 상기 제1전극 핑거와 제2전극 핑거에 상호 연결되도록 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어;를 포함하는 것인, 가스센서.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 유전영동(dielectrophoresis, DEP) 프로세스를 통해 교차전극 상에 배열되는 것인, 가스센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 할라이드 페로브스카이트 나노와이어와 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 가스센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황화수소(H_2S), 암모니아(N_3H), 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x) 등은 매우 치명적인 독성가스로, 이러한 독성가스에 의한 부작용을 예방하고자 독성가스를 검출할 수 있고 휴대용 기기 등에 적용이 가능한 가스 감지소재 개발에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 금속 나노입자와 나노튜브 등의 결합을 통해 독성가스를 탐지하는 연구가 활발히 진행되고 있으나, 검출 시간을 단축하고 성능을 향상시키기 위해서는 $300^{\circ}C$ 이상의 고온이 요구되므로, 전력 소모가 클 뿐만 아니라, 고온에서 안정한 SnO_2 , WO_3 등과 같은 금속산화물을 센서 소재로 사용해야함에 따라 고가의 금속 촉매가 이용되어 비용이 높다는 단점이 있다.

[0004] 또한, 고정형 센서뿐만 아니라 휴대용 가스센서를 구현하기 위해서는 상온에서 구동이 가능하며, 초소형, 저전력, 고감도 및 재생가능성이 높은 센서가 필수적이지만, 기존의 가스센서는 높은 구동온도로 인하여 제한적인 서비스만 가능하기 때문에, 이를 대체하기 위한 가스센서용 신규 소재에 대한 개발이 필요한 실정이다.

[0005] 한편, 이에 대한 유사 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1916661호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1916661호 (2018.11.02)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 상온에서 구동이 가능하며, 초소형, 저전력, 고감도 및 재생가능성이 높은 가스센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 가스센서의 목적을 달성하기 위한 소재로서 할라이드 페로브스카이트 나노와이어와 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 다만 상기 목적은 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하며, 어스펙트비(길이/두께)가 5 이상인 할라이드 페로브스카이트 나노와이어에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]

[0012] ABX_3

[0013] (상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로젠이온이다.)

[0014] 상기 일 양태에 있어, 상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0015] [화학식 2]

[0016] $[R-NH_3]PbX_3$

[0017] (상기 화학식 2에서 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬 또는 탄소수 6 내지 30의 아

릴일 수 있으며, X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 선택되는 1종 이상의 할로젠이온이다.)

- [0018] 상기 일 양태에 있어, 상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 길이 방향이 [001] 방향이며, 두께 방향이 [100] 방향일 수 있다.
- [0019] 상기 일 양태에 있어, 상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 두께는 0.1 내지 5 μm 이며, 길이는 5 내지 500 μm 일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) AX 및 BX_2 를 포함하는 전구체 용액에 지방산 및 아민계 계면활성제를 첨가하여 반응용액 1을 제조하는 단계; b) 상기 반응용액 1에 비용매를 첨가하고 교반하여 반응용액 2를 제조하는 단계; 및 c) 상기 반응용액 2를 35 내지 50°C에서 48 시간 이상 교반하는 단계;를 포함하되, 상기 A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로젠이온인, 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 제조방법에 관한 것이다.
- [0021] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 AX : BX_2 의 몰비는 1 : 1 내지 1.5일 수 있다.
- [0022] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 지방산은 탄소수 14 내지 24의 포화지방산 및 불포화지방산에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 올레산, 팔미톨레산, 박센산 및 파울린산에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0023] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 지방산은 AX 1 mol에 대하여 1 내지 50 mol로 첨가되는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 아민계 계면활성제는 탄소수 6 내지 24의 1차 아민일 수 있으며, 보다 구체적으로는 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민 및 도데실아민에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0025] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 아민계 계면활성제는 AX 1 mol에 대하여 1 내지 10 mol로 첨가되는 것일 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 전술한 할라이드 페로브스카이트 나노와이어를 포함하는 가스센서에 관한 것이다.
- [0027] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 가스센서는 제1방향으로 연장된 제1전극 핑거와 상기 제1방향과 반대방향인 제2방향으로 연장된 제2전극 핑거를 포함하는 교차전극; 및 상기 제1전극 핑거와 제2전극 핑거에 상호 연결되도록 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 유전영동(dielectrophoresis, DEP) 프로세스를 통해 교차전극 상에 배열되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 화학식 1을 만족하며, 어스펙트비가 5 이상인 길이를 가짐으로써, 후술하는 바와 같이 유전영동(dielectrophoresis, DEP) 프로세스를 통해 교차전극 상에 정교하게 자가배열될 수 있으며, 이를 통해 상온 구동이 가능하며, 초소형, 저전력, 고감도 및 재생가능성이 높은 가스센서를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 페로브스카이트 나노와이어(NW)의 제조 방식을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 계면활성제/전구체의 몰비에 따른 NW의 가장자리 길이 변화를 나타낸 그래프이다(삽입도 MAPbCl₃ 나노큐브 및 NW의 SEM 이미지, 스케일바 5 μm).
- 도 3은 각각 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 SEM 이미지이다(스케일바 10 μm).
- 도 4는 각각 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 TEM 이미지(왼쪽)와 해당 회절 패턴 분석 결과(오른쪽)이다.
- 도 5는 각각 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 XRD 패턴 분석 결과이다.
- 도 6은 각각 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 XPS 분석 결과이다.

도 7은 유전영동(DEP) 프로세스를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 8은 $E = 0$ 또는 $E = 10^4$ V/cm의 전기장에서의 Au IDE(라인 간격 100 μm)에서 제작된 MAPbBr₃ NW의 유전영동 프로세스의 SEM 이미지(스케일바 200 μm)로, 삽입도는 각각 SEM 이미지에서 선택된 영역의 고속 푸리에 변환(FFT) 분석 결과이다.

도 9는 Au 전극에 걸쳐 잘 정렬된 MAPbBr₃ NW의 확대된 SEM 이미지(스케일바 100 μm)이다.

도 10은 MAPbBr₃ NW 센서의 UV 조사($\lambda = 365$ nm) 및 실온 암 조건에서의 전류-전압(I-V) 특성 분석 그래프로, 삽입도는 2 V의 바이어스 전압에서의 전류-시간(I-t) 곡선이다.

도 11 내지 13은 실온에서 UV 조사($\lambda = 365$ nm) 하에서 건조한 공기에 희석된 다양한 가스에 대한 MAPbBr₃ NW 센서의 가스 응답 성능을 평가한 것으로,

도 11은 각각 100 ppm의 H₂S, NH₃ 및 NO₂ 노출 시 시간에 따른 센서의 저항 변화 그래프이며,

도 12는 각각 5-100 ppm 범위의 희석된 H₂S, NH₃ 및 NO₂ 노출 시 시간에 따른 센서의 저항 변화 그래프이며,

도 13은 희석된 대상 가스(5-100 ppm)에 대한 최대 저항 변화를 기반으로 한 가스 응답 그래프로, 오차 막대는 최소 6개 샘플에 대한 결과의 표준 편차를 나타낸다.

도 14 내지 16은 O₂ 노출 시 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 특성을 분석한 자료로,

도 14는 건조한 공기(20 부피% O₂/80 부피% N₂)에 노출되었을 때 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ 센서의 저항 변화와 이어 기준선으로 복구하기 위해 건조한 N₂를 퍼징했을 때의 저항 변화 그래프이며,

도 15는 O₂ 노출 시 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 XPS(O 1s) 분석 결과이고,

도 16은 건조한 공기(20 부피% O₂/80 부피% N₂)에 대한 정규화된 응답(단한 사각형) 및 회복(열린 사각형) 곡선 분석 결과로, 삽입도는 응답(τ^+) 및 회복(τ^-) 시간 상수를 얻기 위한 시간에 대한 $\ln(R/R_{\max})$ 및 $\ln(1 - R/R_{\max})$ 의 대수 의존성을 보여준다.

도 17은 표면 결함에 배워된 O₂ 분자의 물리적 탈착과 관련된 MAPbBr₃ NW의 가스 반응을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 18 내지 21은 실온(25°C)에서 UV 조사($\lambda = 365$ nm) 하에 건조 공기 또는 N₂에 희석된 환원 가스에 대한 MAPbBr₃ 채널의 가스 반응 역학을 분석한 것으로,

도 18은 건조한 공기에서 희석된 H₂S 가스(5-100 ppm)에 대한 MAPbBr₃ NW 센서의 정규화된 응답(왼쪽) 및 복구(오른쪽) 곡선이며,

도 19는 응답 시간(τ^+)을 얻기 위한 응답 곡선에 대한 $\ln(1 - R/R_{\max})$ 의 로그 플롯이고,

도 20은 건조 공기에서 희석된 H₂S 및 NH₃의 가스 농도에 따른 역 응답 시간($1/\tau^+$) 그래프이며,

도 21은 N₂ 가스에서 희석된 H₂S 및 NH₃의 가스 농도에 따른 역 응답 시간($1/\tau^+$) 그래프이다.

도 22는 3일 동안 H₂S 가스(100 ppm)에 노출된 후의 MAPbBr₃ NW의 XPS 스펙트럼이며, 도 23은 상기 MAPbBr₃ NW의 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하 본 발명에 따른 할라이트 페로브스카이트 나노와이어와 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 가스센서에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서

[0031]

제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0033] 본 발명의 일 양태는 상온 구동형 가스센서에 적용 가능한 페로브스카이트 소재에 관한 것으로, 상세하게 하기 화학식 1을 만족하며, 어스펙트비(길이/두께)가 5 이상인 할라이드 페로브스카이트 나노와이어에 관한 것이다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] ABX_3
- [0036] 상기 화학식 1에서, A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로젠이온이다. 보다 상세하게, 상기 A는 유기암모늄 이온 또는 포름아미디늄 이온이며, B는 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 및 Yb^{2+} 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 전이금속 이온이고, X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 할로젠이온일 수 있다.
- [0037] 더욱 구체적으로, 상온 구동형 가스센서의 소재로 적합한 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 하기 화학식 2를 만족하는 것일 수 있다.
- [0038] [화학식 2]
- [0039] $[R-NH_3]PbX_3$
- [0040] 상기 화학식 2에서 R은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴일 수 있으며, X는 Cl^- , Br^- 및 I^- 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 할로젠이온일 수 있고, 바람직하게는 Br^- 일 수 있다.
- [0041] 이와 같이, 본 발명에 따른 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 상기 화학식 1을 만족하며, 어스펙트비가 5 이상인 길이를 가짐으로써, 후술하는 바와 같이 유전영동(dielectrophoresis, DEP) 프로세스를 통해 교차전극 상에 정교하게 자가배열될 수 있으며, 이를 통해 상온 구동이 가능하며, 초소형, 저전력, 고감도 및 재생가능성이 높은 가스센서를 제조할 수 있다.
- [0042] 한편, 본 발명의 일 예에 따른 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 전술한 바와 같이 어스펙트비(길이/두께)가 5 이상일 수 있으며, 보다 좋게는 어스펙트비가 10 이상, 더욱 좋게는 20 이상일 수 있다. 또한, 상기 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 두께는 0.1 내지 5 μm 일 수 있으며, 길이(가장자리 길이)는 5 내지 500 μm 일 수 있다. 이때, 상기 어스펙트비의 상한은 특별히 한정하진 않으나, 예를 들면 1000일 수 있다.
- [0043] 이와 같은 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는, a) AX 및 BX_2 를 포함하는 전구체 용액에 지방산 및 아민계 계면활성제를 첨가하여 반응용액 1을 제조하는 단계; b) 상기 반응용액 1에 비용매를 첨가하고 교반하여 반응용액 2를 제조하는 단계; 및 c) 상기 반응용액 2를 35 내지 50°C에서 48 시간 이상 교반하는 단계;를 포함하는 방법을 통해 제조될 수 있다. 이때, 상기 A는 1가의 유기양이온이며, B는 2가의 전이금속이온이고, X는 할로젠이온이다.
- [0044] 먼저, a) AX 및 BX_2 를 포함하는 전구체 용액에 지방산 및 아민계 계면활성제를 첨가하여 반응용액 1을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0045] 여기서, 상기 AX 및 BX_2 는 ABX_3 의 전구체로 A, B, X의 정의는 전술한 바와 동일함에 따라 중복 설명은 생략한다.
- [0046] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 AX : BX_2 의 몰비는 1 : 1 내지 1.5일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1 내지 1.3일 수 있다. 이와 같은 범위에서 화학식 1을 만족하는 할라이드 페로브스카이트를 합성할 수 있다.
- [0047] 상기 AX 및 BX_2 는 용매에 용해되어 전구체 용액을 형성할 수 있으며, 이때 용매는 AX 및 BX_2 를 잘 용해시키며, 불필요한 반응을 유발하지 않는 것이라면 특별히 한정하지 않으며, 구체적으로 예를 들면 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등을 사용할 수 있다. 또한, 전구체 AX 및 BX_2 의 농도는 0.01 내지 0.5

M일 수 있으며, 보다 좋게는 0.1 내지 0.3 M일 수 있다.

- [0048] 한편, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 지방산 및 아민계 계면활성제는 도 1에 도시된 바와 같이 초기 형성된 결정의 표면에 달라붙어 결정이 선택적인 방향으로 자랄 수 있도록 하기 위한 것으로, 특히 아민계 계면활성제의 양을 조절하여 할라이드 페로브스카이트 나노와이어의 어스펙트비를 조절할 수 있다.
- [0049] 상기 지방산은 탄소수 14 내지 24의 포화지방산 및 불포화지방산에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 포화지방산은 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산 및 베헨산 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 불포화지방산은 올레산, 팔미톨레산, 박센산 및 파울린산 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이와 같은 지방산은 AX 1 mol에 대하여 1 내지 50 mol로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 5 내지 20 mol로 첨가될 수 있다.
- [0050] 상기 아민계 계면활성제는 탄소수 6 내지 24의 1차 아민일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민 및 도데실아민 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이와 같은 아민계 계면활성제는 AX 1 mol에 대하여 1 내지 10 mol로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 1 내지 5 mol로 첨가될 수 있다. 상기 범위에서 어스펙트비 5 이상인 할라이드 페로브스카이트 나노와이어가 효과적으로 합성될 수 있다.
- [0051] 다음으로, b) 상기 반응용액 1에 비용매를 첨가하고 교반하여 반응용액 2를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 비용매는 할라이드 페로브스카이트의 결정화를 위해 첨가되는 것으로, 톨루엔, 벤젠, 클로로벤젠 등의 방향족 용매; 메틸 알코올, 에틸 알코올, 이소프로필 알코올, 부틸 알코올 등의 알코올 용매; 및 헥산, 헵탄 등의 탄화수소 용매; 등에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이와 같은 비용매는 상기 용매 1 ml에 대하여 1 내지 50 ml로 첨가될 수 있으며, 보다 좋게는 3 내지 20 ml로 첨가될 수 있다.
- [0053] 이후, 할라이드 페로브스카이트의 결정화에 의해 반응용액 2가 흐려지면, c) 상기 반응용액 2를 35 내지 50℃에서 48 시간 이상 교반하는 단계를 수행할 수 있다. 이처럼 저온으로 가열하여 장시간 반응시킴으로써 어스펙트비 5 이상인 할라이드 페로브스카이트 나노와이어를 효과적으로 제조할 수 있다. 이때 상기 반응 시간은 특별히 제한하지 않으나 예를 들면 120 시간 이하로 수행될 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명의 다른 일 양태는 전술한 할라이드 페로브스카이트 나노와이어를 포함하는 가스센서에 관한 것으로, 상세하게 본 발명에 따른 가스센서는 제1방향으로 연장된 제1전극 핑거와 상기 제1방향과 반대방향인 제2방향으로 연장된 제2전극 핑거를 포함하는 교차전극; 및 상기 제1전극 핑거와 제2전극 핑거에 상호 연결되도록 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어;를 포함할 수 있다.
- [0056] 이때 상기 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어는 유전영동(dielectrophoresis, DEP) 프로세스를 통해 교차전극 상에 배열될 수 있다. 반면, 스핀 캐스팅 또는 드롭 캐스팅 방법을 사용하여 나노와이어를 교차전극 상에 배열시킬 시 나노와이어가 응집되는 현상이 불가피하게 발생하며, 이에 따라 가스센서의 감도가 낮아질 수 있고 장치 성능의 재현성이 저하될 수 있다.
- [0057] 이처럼 상기 교차전극 상에 자가배열된 할라이드 페로브스카이트 나노와이어를 포함하는 가스센서는 황화수소(H_2S), 암모니아(N_3H), 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x) 등의 매우 치명적인 독성가스에 대하여 우수한 감지 성능을 가질 수 있으며, 특히 $CH_3NH_3PbBr_3$ 를 포함하는 가스센서의 경우, 황화수소(H_2S)에 대하여 특히 우수한 감지 성능을 가질 수 있다.
- [0059] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 할라이드 페로브스카이트 나노와이어와 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 가스센서에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0060] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0062] **[제조예 1]**
- [0063] 단결정 메탈 할라이드 페로브스카이트(MHP, Metal halide perovskites) 나노와이어(NW)는 수정된 역 리간드 보조 재침전법(LARP, modified reverse ligand-assisted reprecipitation)에 의해 성공적으로 합성되었다.
- [0064] 디메틸설폭사이드(DMSO) 2 ml에 메틸암모늄 클로라이드(MACl) 10.72 mg(0.16 mmol)과 염화납($PbCl_2$) 55.6 mg

(0.2 mmol)을 녹인 후, 올레산 0.5 ml(1.426 mmol)와 n-옥틸아민을 첨가하여 반응용액을 제조하였다.

[0065] 상기 반응용액을 10분 간 교반한 후 17~20 ml의 톨루엔을 떨어뜨려 격렬하게 저어주었다. 흐려진 반응용액을 가열하여 40℃에서 96시간 동안 교반하였다.

[0066] 과량의 전구체 및 유기리간드를 제거하기 위해 톨루엔으로 나노와이어(NW)를 세 번 세척한 후 톨루엔에 저장하였다.

[0067] 이때, 나노와이어의 어스펙트비 제어를 위해 n-옥틸아민의 양을 5 μ l(0.03 mmol), 10 μ l(0.06 mmol), 20 μ l(0.12 mmol), 30 μ l(0.18 mmol), 50 μ l(0.30 mmol) 또는 75 μ l(0.45 mmol)로 조절하였다.

[0068] **[제조예 2]**

[0069] N,N-디메틸포름아미드(DMF) 2 ml에 메틸암모늄 브로마이드(MABr) 17.9 mg(0.16 mmol)과 브롬화납(PbBr₂) 73.4 mg(0.2 mmol)을 녹인 후, 올레산 0.5 ml(1.426 mmol)와 n-옥틸아민을 첨가하여 반응용액을 제조하였다.

[0070] 상기 반응용액을 10분 간 교반한 후 10 ml의 톨루엔을 떨어뜨려 격렬하게 저어주었다. 연녹색 반응용액을 가열하여 40℃에서 96시간 동안 교반하였다.

[0071] 과량의 전구체 및 유기리간드를 제거하기 위해 톨루엔으로 나노와이어(NW)를 세 번 세척한 후 톨루엔에 저장하였다.

[0072] 이때, 나노와이어의 어스펙트비 제어를 위해 n-옥틸아민의 양을 5 μ l(0.03 mmol), 10 μ l(0.06 mmol), 20 μ l(0.12 mmol), 30 μ l(0.18 mmol), 50 μ l(0.30 mmol) 또는 75 μ l(0.45 mmol)로 조절하였다.

[0074] **[물성 평가]**

[0075] 1) 평가 방법

[0076] MHP NW의 미세 구조와 정렬은 Hitachi S-4800 스캐닝 전자 현미경(SEM, scanning electron microscope)을 이용하여, 결정 구조 및 형태는 200 kV에서 작동하는 JEM-2010F 투과 전자 현미경(TEM, transmission electron microscope)을 이용하여 측정되었다. MHP NW의 X선 회절(XRD, X-ray diffraction) 패턴을 얻기 위해 γ = 1.54056 Å에서 Cu-K α 선을 이용한 브루커 AXS D8 회절계를 사용했다. 센서 소자의 전기적 특성화는 실온(25℃)에서 자외선 조명에 대한 퀵스 윈도우(365 nm, 4 W)가 있는 챔버에서 수행되었다. 목표 가스(H₂S, NH₃ 및 NO₂)는 운반 가스로 5~100 ppm 범위에서 희석되었으며 가스 유량(300 sccm)은 질량 흐름 제어기에 의해 제어되었다. 운반 가스로는 N₂(20 부피% O₂/80 부피% N₂)가 사용되었다. 장착된 장치의 동적 저항 신호는 Keithley Picoammeter/Voltage 소스(Keithley 6487)를 사용하여 UV 조명 하에서 측정되었다.

[0078] 2) MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃ NW의 형태 및 화학적 조성 분석

[0079] 도 1에 도시된 바와 같이, 과잉 표면 리간드(n-옥틸아민과 올레산)에 의해 초기 형성된 결정의 성장이 장기간 지속되어 NW 형태의 페로브스카이트가 제조될 수 있다.

[0080] 먼저, 전구체 용액에 톨루엔을 빠르게 첨가하여 ~2.5 μ m의 가장자리 길이(edge length)를 갖는 비교적 균일한 MHP 큐브를 얻었다. 다량의 극성 용매(DMF ~20 부피%)가 있는 경우 재용해 및 결정화의 동적 특성으로 인해 오스트발트(Ostwald) 숙성을 통한 제어되지 않은 형태학적 변형이 관찰되었다.

[0081] 대조적으로, 제어된 결정 성장은 과잉 표면 리간드를 추가함으로써 달성될 수 있으며, 이는 기존 고체 결정으로부터 재용해된 전구체의 느린 방출 및 후속 결정 성장을 가능하게 한다.

[0082] 결과적으로 전구체에 대한 n-옥틸아민의 몰비를 0에서 3으로 증가시켜 조정 가능한 길이를 갖는 MHP NW를 형성할 수 있었으며(도 2), 균일한 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 형성은 도 3의 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있었다.

[0083] 도 4는 각각 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 암시야 TEM 이미지와 회절 패턴으로, 높은 품질의 단결정 특성과 [001] 방향을 따른 우선적인 길이 성장을 확인할 수 있었으며, 두께 방향은 [100] 방향이었다.

[0084] 또한, 도 5는 각각 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW의 X선 회절(XRD) 분석 결과로, (100), (110), (200), (210), (211), (220) 및 (300) 평면에 해당하는 피크는 격자 매개변수가 각각 5.67 Å 및 5.93 Å인 입방 결정 구조와 잘 일치하였으며, 불순물의 피크는 관찰되지 않았다.

[0085] 또한, 도 6은 각각 MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃ NW의 X선 광전자 스펙트럼(XPS)으로, MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃ NW가 단일상을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 금속 Pb⁰의 경우 무시해도 될 정도로 나타났다.

[0087] 3) 유전영동(DEP) 프로세스 및 특성 평가

[0088] DEP 프로세스는 유체 매질인 톨루엔에서 NW에 가해지는 DEP 힘과 토크를 통해 교차전극(IDE)에 대한 MHP NW의 방향성 증착을 허용하여 균일하고 제어된 정렬, 즉 자가배열(self-alignment)을 초래한다.

[0089] 도 7에서 NW 모션은 유체역학과 DEP 힘의 상대적 균형으로 설명할 수 있다. NW의 원통형 모양의 경우 DEP 힘 (F_{DEP})은
$$F_{DEP} = \frac{2\pi L r^2}{3} \epsilon_m Re(K) \nabla E^2$$
 으로 근사할 수 있다. 여기서 L과 r은 각각 NW의 길이와 반지름을 나타내며, ϵ_m 은 유체 매질의 유전율을 나타내고, E는 전기장의 크기를 나타내며, K는 NW의 각 축(장축과 단축)에 대한 클라우시우스-모소티(Clausius-Mossotti) 인수를 나타낸다.

[0090] DEP 힘은 정적 및 저주파에서 K 값의 장축 성분에 의해 지배되기 때문에, K는
$$K = \frac{\tilde{\epsilon}_{NW} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_m}$$
 로 주어질 수 있다. 여기서 $\tilde{\epsilon} = \epsilon\epsilon_0 - i\frac{\sigma}{\omega}$ 로 주어지는 복소 유전율을 나타내며, 여기서 σ 와 ω 는 각각 전기장의 전도도와 각주파수를 나타내며, ϵ 및 ϵ_0 은 각각 해당 재료의 비유전율과 진공 유전율을 나타낸다.

[0091] 여기서 F_{DEP} 는 K 값의 크기와 부호에 크게 의존한다. 10 kHz의 주파수 및 300 K의 온도에서 MAPbCl₃의 ϵ 은 약 23.9이며, MAPbBr₃의 ϵ 은 약 50이다. MHP의 ϵ 이 용매(톨루엔의 $\epsilon \sim 2.38$)의 ϵ 보다 훨씬 높기 때문에, 클라우시우스-모소티 인자가 양수가 되며, 따라서 분극된 NW는 Au IDE 사이의 전기장 라인을 따라 전극에 효과적으로 끌릴 수 있다.

[0092] 광범위한 전기장(10^2 - 10^4 V/cm)에서 서로 다른 선 간격(10 - 100 μ m)을 갖는 IDE를 이용하여 MHP NW의 정렬에 대해 실험하였다. 전기장을 적용하지 않은 NW가 무작위로 분포된 것과 대조적으로, 100 μ m의 선 간격을 갖는 IDE에서 10^4 V/cm의 DEP 힘을 가할 시 MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃ NW 모두 고도로 정렬된 네트워크를 성공적으로 생성하였다(도 8). 각 SEM 이미지에 대한 고속 푸리에 변환(FFT) 분석은 해당 기하학적 구조를 보여준다(도 8의 삽입도). 고배율의 SEM 이미지는 넓은 영역에서 전극에 걸쳐 상호 연결된 NW의 상세한 구조를 보여준다(도 9).

[0093] 이러한 결과는 DEP 프로세스가 MHP 기반 통합 센서 어레이 및 나노 장치를 용이하게 하기 위해 MHP NW 나노구조의 제어된 조작을 제공할 수 있음을 시사한다. 다만, 선 간격이 NW의 길이(예: 선 간격 10 μ m)보다 짧은 경우 DEP 프로세스를 적용할 수 없다. 한편, IDE에서 NW 어셈블리를 준비하기 위해 스핀 캐스팅 또는 드롭 캐스팅 방법을 채택한 경우 NW 응집체의 형성이 불가피하여 감도가 낮고 장치 성능의 재현성이 좋지 않았다.

[0094] 어두운 곳과 UV 조명 아래(365 nm, 60 mW/cm²)에서 MHP NW 어레이의 전류-전압(I-V) 곡선은 적용된 바이어스에 대한 선형 의존성을 명확하게 나타내며, 측정된 전압 범위 내에서 MHP와 Au 전극 간의 옴 접촉 거동을 나타낸다(도 10). 전류-시간(I-t) 곡선은 전류가 UV 조명에 따라 최대 2배까지 증가했으며, 일련의 온/오프 사이클(도 10의 삽입도)을 통해 꺼졌을 때(암전류 ~ 120 pA) 감소했음을 보여주며, 이는 MHP NWS 어레이의 강한 빛-물질 상호 작용에 기인한다.

[0095] 또한 MHP를 둘러싼 산소 분위기는 표면결함과 관련된 트랩 상태를 패시브화하여 광유도발광 및 전류의 활성화를 강하게 향상시킨 것으로 보고되었다. 따라서, MHP NW의 표면에서 산소 분자의 흡착과 탈착과 관련된 표면 반응은 목표 기체 분자에 대한 반응에서 전기적 변조를 나타낼 것으로 예상된다.

[0097] 4) 가스센서 특성 평가

[0098] 모든 센서는 전기장(10^4 V/cm)을 적용하여 고도로 정렬된 MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃ NW 네트워크를 구현하여 100 μ m의 선 간격을 가진 IDE에서 제작되었다. MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃ NW 센서의 가스 센싱 성능은 건조한 공기(20 부피% O₂/80 부피% N₂)에 희석된 휘발성 산화 및 환원 가스를 사용하여 상온의 UV 조명 하에서 조사하였다.

- [0099] 먼저 MAPbBr₃ NW 센서를 건조한 공기에 노출시켜 NW 농도를 1.74 중량%($\sim 7 \times 10^9$)에서 9.11 중량%($\sim 2 \times 10^8$)로 조절하여 제어한 베이스라인 저항(R base)을 안정화시켰다.
- [0100] 도 11은 MAPbBr₃ NW 센서의 가스 반응 성능을 보여주는데, 건조한 공기에 희석된 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₃), 이산화질소(NO₂) 각 100 ppm을 약 5분 간 주입할 시 전기저항의 상대적 변화를 나타낸다. 5분 후에는 베이스라인에 대한 저항 회복을 위해 건조한 공기를 퍼징하였다. MAPbBr₃ NW 센서는 다양한 가스의 희석 농도 5~100 ppm에 따라 반응의 점진적인 증가를 보였다(도 12).
- [0101] 도 13은 대상 가스에 대한 MAPbBr₃ NW 센서의 가스 응답을 요약한 것이다. 가스 응답(%)은 $S = |(R_{gas} - R_{base})| / R_{base}$ 로 정의되며, 여기서 R_{base} 및 R_{gas}는 각각 건조 공기 및 가스 주입 시 측정된 전기 저항이다. MAPbBr₃ NW 센서는 산화 가스(즉, NO₂)보다 H₂S($\sim 120\%$, 100 ppm) 및 NH₃($\sim 80\%$, 100 ppm)와 같은 환원 가스에 대해 안정적이고 유의한 반응을 보였으며, 실제 작동 환경에서는 최대 1개월까지 안정적이고 재현 가능한 가스 응답을 보여주었다.
- [0102] 주목할 점은 환원성(H₂S 및 NH₃) 및 산화성(NO₂) 가스 모두에 대해 양의 저항 변화가 관찰되었으며, 이는 가스 분자가 흡착될 때 NW 네트워크의 전하 운반 수송이 항상 방해된다는 것을 나타낸다. 그러나 이러한 거동은 금속 산화물 반도체 기반의 일반적인 가스센서에서는 관찰되지 않았으며, 이 센서의 응답은 감지 물질의 지배적인 전하 운반 유형(n 또는 p형)과 전자 공여 또는 전자 수용 특성에 크게 의존한다.
- [0103] 추가적으로 NW 센서의 선택성을 조사하기 위해 동일한 조건에서 MAPbCl₃ NW 센서에서 감지 성능에 대한 구성 변화(X = Cl 및 Br)의 영향을 분석하였다. MAPbBr₃($\sim 24 \text{ cm}^2/\text{V}$)에 비해 더 강한 이온성의 Pb-Cl 결합을 갖는 MAPbCl₃ 단결정의 더 낮은 운반체 농도($\sim 54 \times 10^9 / \text{cm}^3$) 및 이동도($\sim 4.14 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)로 인해 최대 농도(8.26 중량%)에서 MAPbCl₃ 채널에 대해 훨씬 더 높은 저항($\sim 2 \times 10^9 \Omega$)이 관찰되었다. 모든 가스 유형과 농도에 대해 MAPbCl₃ NW 센서에서 매우 낮은 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio)의 무시할 수 있는 반응이 관찰되었으며, MHP 결정의 할로젠화 음이온에 의해 결정되는 표면 화학 및 관련 전자 특성에 대한 선택성의 강한 의존성이 드러났다.
- [0104] 특히, MHP의 낮은 결합 에너지는 PbBr₆ 팔면체 모서리의 Br⁻ 결핍으로 인해 표면에서 비배위 Pb²⁺ 이온과 같은 결정에서 비화학량론적 표면 결함 및 변형의 형성을 야기한다. MAPbBr₃ 결정의 화학적 결함 및 배위의 국부적 변화는 실온의 산소 분위기에서 제어되어 위에서 언급한 전하 캐리어 트래핑 사이트의 효과적인 감소로 이어질 수 있다. 따라서 우리는 기체 흡착이 주변 조건에서 흡착된 O₂ 분자에 의해 부동태화 되었던 표면 결함을 다시 활성화하여 표면 근처에 위치한 광 생성 전하 캐리어의 수를 감소시킨다고 가정하였다. O₂ 분자의 흡착 및 탈착을 통한 표면에서의 상호작용은 다양한 기체 분위기에서 표면 전도도를 조절하는 중요한 역할을 하여 표적 종을 감지하는 능력을 제공한다.
- [0105] MHP NW 채널의 선택성에 대한 근본적인 통찰력을 얻기 위해 먼저 MHP 결정 표면에 흡착된 O₂ 분자의 존재를 고려하였다. MAPbCl₃ 및 MAPbBr₃의 저항은 건조한 공기(20 부피% O₂/80 부피% N₂)에 노출되었을 때 측정되었다(도 14). 건조 공기를 주입하기 전에 챔버의 NW 어레이를 초기에 건조 N₂ 가스로 30분 동안 퍼지하였다. 흥미롭게도, MAPbBr₃ NW의 고대 온/오프 상태에 대한 주기적인 반응은 NW 표면에서 O₂ 분자의 배위에 따라 두 가지 별개의 상태를 분명히 보여주었다. 건조한 공기 노출 시 감소된 저항은 산소 분위기에서 이동 전하 캐리어의 감소된 트래핑 사이트에 대한 이전 연구와 잘 일치하였다. 이는 MHP NW의 전기 저항이 기존 산소 분자의 추가 흡착 또는 후속 탈착에 의해 조절될 수 있음을 의미한다. 한편, MAPbCl₃ NW는 높은 저항 변동으로 무시할 수 있는 응답을 보여 덜 효과적인 조절을 시사한다.
- [0106] MAPbCl₃와 MAPbBr₃ 사이의 이러한 뚜렷한 전기적 거동은 X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 추가로 실험되었다(도 15). MAPbBr₃에 대한 O 1s의 XPS 스펙트럼은 533 eV에서 흡착된 O₂ 분자의 존재를 분명히 보여주었지만 MAPbCl₃

에서는 유의미한 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 주변 조건에서 MAPbBr₃ 결정이 산소 분자에 대해 높은 친화도를 가짐을 나타낸다.

[0107] 도 16은 Langmuir 흡착 모델을 사용하여 MAPbBr₃ 채널의 산소 흡착-탈착 거동에 대한 동역학 연구 결과를 보여준다. 정규화된 반응-회복 곡선과 해당 로그 플롯에서 MAPbBr₃ 채널이 각각 하기 식 (1)과 (2)의 반응($\tau^+ = 11$ 초) 및 회복($\tau^- = 50$ 초) 시간에 따라 저항의 빠르고 완전히 가역적인 변조를 나타낸다는 것을 발견하였다.

[0108] 식 (1):
$$\Delta R(t) = \Delta R_{\max} \exp\left(-\frac{t}{\tau^+}\right)$$
 (response cycle)

[0109] 식 (2):
$$\Delta R(t) = \Delta R_{\max} [1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau^-}\right)]$$
 (recovery cycle)

[0110] 또한 N₂ 퍼징 가스는 매우 낮은 점착 계수와 페로브스카이트와의 상호 작용이 무시할 수 있는 불활성 분자로 간주될 수 있다. 따라서 MAPbBr₃ 표면에서 O₂ 분자의 물리적 탈착이 산소를 수반하는 광화학 반응보다 MHP 기반 가스센서의 감도와 선택성을 결정하는데 중요한 역할을 하여 MHP NW의 비가역 저항 변화를 초래함을 분명히 확인하였다.

[0111] 또한, H₂S 및 NH₃와 같은 환원 가스의 주입 시 MAPbBr₃ NW 표면의 배위된 O₂ 분자도 산화 환원 화학 반응에 대한 능력에 따라 소모될 수 있으며, 결과적으로 Br⁻ 결핍 및 금속성 Pb⁰과 같은 표면 결함과 관련된 원치 않는 트랩 상태를 초래할 수 있다. 그 결과 전하 캐리어 농도가 감소함에 따라 전기 저항이 증가할 것으로 예상된다(도 17).

[0112] 흥미롭게도 MAPbBr₃ NW 센서는 O₂ 분자를 감소시킬 수 있는 가스에 대해 높은 선택성을 가진다. H₂S 가스 분자에 대한 높은 선택성은 NH₃ 가스 분자의 반응 엔탈피에 비해 최대 약 -276.7 kJ/mol의 반응 엔탈피로 더 강한 발열 반응에 의해 합리화될 수 있다. 반면에 NO₂와 같은 산화 가스는 경쟁적인 흡착 및 결정 표면에서 흡착된 산소의 교체로 인해 MAPbBr₃ 채널의 저항을 증가시킨다.

[0113] 환원 가스가 주변 조건에서 흡착된 산소 분자에 의해 부동태화된 MHP 결정 표면과 어떻게 상호 작용하는지 이해하기 위해 건조한 공기와 N₂ 분위기에서 가스 응답과 해당 동역학을 비교하였다(도 18-21).

[0114] 첫째, 환원성 가스와 산화성 가스 중에서 훨씬 느린 회복으로 가장 높은 응답을 보인 H₂S 가스에 대한 MAPbBr₃ NW 센서의 응답을 고려하였다. 건조한 공기에 희석된 H₂S에 대한 정규화된 응답 회복 곡선은 농도 의존적 응답을 나타내었으며(도 18), 도 19는 응답 시간(τ^+)을 얻기 위한 응답 곡선에 대한 $\ln(1 - R/R_{\max})$ 의 로그 플롯이다.

[0115] 초기에 H₂S 가스에 대한 반응은 농도가 5에서 20 ppm으로 증가함에 따라 더 빨라졌고($\tau = 115$ 초에서 48초), 더 높은 농도(40초, 100 ppm)에서 거의 포화되어 $1/\tau$ vs 가스 농도 플롯의 기울기에서 두 가지 별개의 반응 속도 상수($k_{\text{low}} = 7.74 \times 10^{-4}$ 및 $k_{\text{high}} = 5.17 \times 10^{-5}$)를 보였다(도 20). 이는 추가적인 요인(예: 이차상의 형성)이 고 농도의 H₂S 가스 노출에 관련될 수 있음을 나타내며, 여기서 더 느린 운동 과정이 전체 반응을 결정할 수 있다. 대조적으로, NH₃ 가스(5-100 ppm, $\tau = 87$ 초에서 20초)의 경우, 단일 반응 속도 상수($k = 3.88 \times 10^{-4}$)를 보였으며, 이는 주로 결정 표면에서 유사한 탈착 시간($\tau = 50$ 초)을 갖는 산소 분자의 탈착에 기인한다.

[0116] 건조한 공기 하에서의 회수 과정에서 도 18(오른쪽)은 H₂S 기체 분자의 탈착 속도가 기체 농도와 무관함을 분명히 보여주었으며, 이는 가역적 흡착 및 탈착 과정을 나타낸다. 우리는 흡착된 산소 분자의 영향을 배제하기 위해 N₂ 분위기에서 가스 반응을 추가로 조사했습니다(도 21). 모든 경우에 대해 응답 및 회복 거동은 응답 속도 상수($k_{\text{H}_2\text{S}, \text{N}_2} = 8.47 \times 10^{-5}$ 및 $k_{\text{NH}_3, \text{N}_2} = 6.66 \times 10^{-5}$)를 갖는 건조한 공기 하에서의 응답 및 회복 거동보다 훨씬 느렸다. 흥미롭게도 이 값은 건조한 공기에 희석된 고농도의 H₂S 가스에서 관찰된 느린 응답 속도 상수($k_{\text{high}} =$

5.17×10^{-5})와 비슷한 결과를 보였다. 이는 MAPbBr₃ 채널의 전도도에 영향을 미치는 추가적인 요소를 나타낸다. 또한 MAPbBr₃ NW 센서의 불완전한 회복은 건조한 공기의 경우와 대조적으로 N₂ 가스로 희석된 H₂S 가스에 노출될 때 관찰되었으며, 이는 결정 표면에서 비가역적인 화학 반응이 발생할 수 있음을 나타낸다. 아마도 결정 표면의 순 양전하는 전자가 풍부한 분자(예: 루이스 염기)와의 배위를 위한 매력적인 위치를 제공하는 비내위 Pb 원자에 의해 유도될 수 있다.

[0117] 또한, 비배위 Pb 원자는 H₂S 가스 분자와 반응하여 PbS와 같은 불순물 상을 생성하여 추가 트래핑 사이트를 생성할 수 있다. XPS 스펙트럼은 대조군 샘플과 비교하여 H₂S 노출(100 ppm, 3일) 후 MAPbBr₃ 결정 표면에 황의 존재를 분명히 보여주었습니다(도 22).

[0118] S 2p 코어 수준 XPS 스펙트럼은 160.4 eV(S 2p_{3/2}) 및 161.6 eV(S 2p_{1/2})에서 해결된 S 2p 이중선을 명확하게 보여주며, 이는 PbS의 형성에 기인한다. 또한, Pb 4f 영역은 137.2 eV(Pb 4f_{7/2}) 및 142.0 eV(Pb 4f_{5/2})에서 PbS의 주요 기여를 확인하고 금속 Pb(141.3 eV 및 136.6 eV)의 기여도가 약간 감소한다. Pb²⁺와 S²⁻ 이온 사이의 강한 결합으로 인한 피크 분리(4.8 eV)는 문헌과 잘 일치한다. XRD 패턴의 추가(200) 피크는 또한 면심 입방 구조(JCPDS 78-1901)로 PbS 불순물의 형성을 확인할 수 있다(도 23). 한편, 3일 간의 상당히 긴 노출에서는 PbS의 형성이 관찰되었지만 짧은 노출 시간(1시간)에서는 형태와 PbS 형성의 유의미한 변화를 관찰할 수 없었다. 따라서 고농도에서 관찰된 느린 반응은 추가 PbS 상과 관련이 있는 것이 합리적이다.

[0119] N₂ 분위기에서 MAPbBr₃ NW 센서는 환원 가스와 산화 가스 모두에 대해 훨씬 느린 응답 회복을 나타내어 MHP 채널의 빠른 응답을 위해 흡착된 산소 분자의 중요성을 다시 강조한다.

[0120] 따라서 건조한 공기에 희석될 때(H₂S 및 NH₃) 가스를 산화(NO₂)할 때 뚜렷한 상호작용 역학이 예상된다. 환원 가스의 경우 표면 산소 분자와의 산화환원 반응은 유효 전하 운반체의 감소에 의한 저항 증가에 주로 기여하는 반면 NO₂와 O₂ 사이의 경쟁적인 흡착 동역학은 전체 반응을 결정할 수 있다.

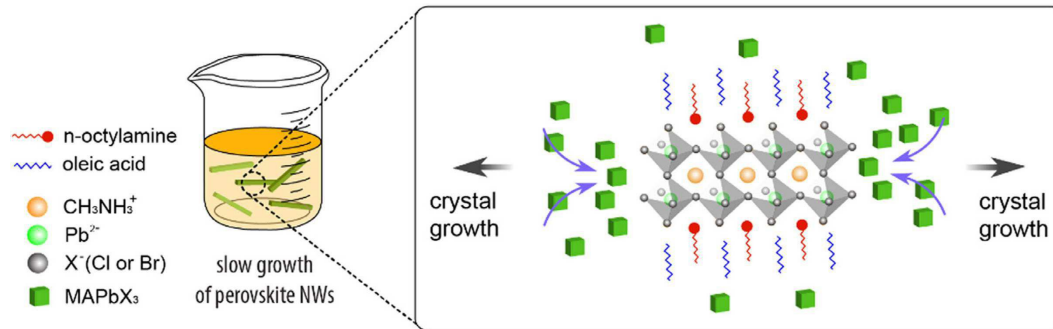
[0121] 결론적으로, 높은 표면적과 특징적인 표면 부분을 가진 단결정 MAPbBr₃ 및 MAPbCl₃ NW는 뚜렷한 광전자 특성뿐만 아니라 강력하고 풍부한 분석물 흡착 부위를 제공한다. DEP 프로세스는 고감도 활성 가스센서를 위한 새로운 플랫폼으로서 새로운 기회를 제공하는 단결정 MHP NW의 공간 분포 및 방향에 대한 높은 수준의 제어를 허용한다는 것을 입증하였다. MAPbBr₃ NW 어레이 센서는 산화(NO₂) 및 환원 가스(NH₃ 및 H₂S) 중에서 H₂S 가스 분자에 대해 탁월한 선택성을 나타내었지만 MAPbCl₃ NW에 대해서는 약하거나 무시할 수 있는 반응만 관찰되었다. MHP NW의 독특한 가스 반응과 선택성은 주로 기존 산소 분자의 흡착 및 탈착과 MHP 결정 표면의 표면 결합 관련 패시베이션에 의해 결정될 수 있다.

[0123] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

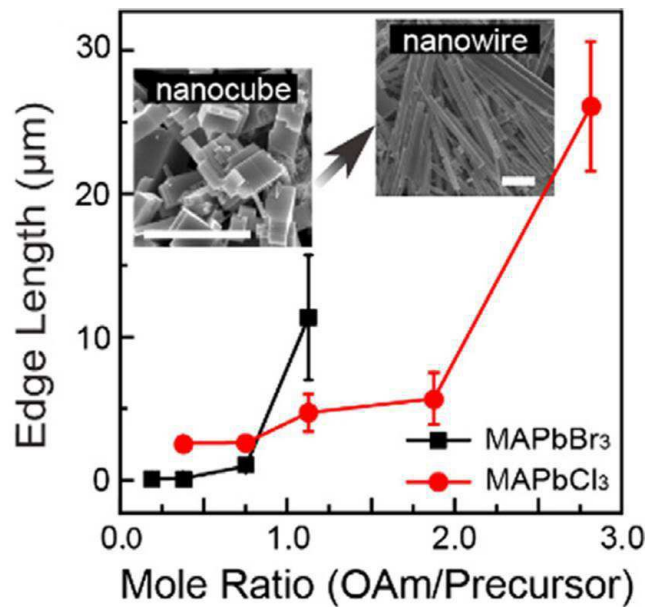
[0124] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

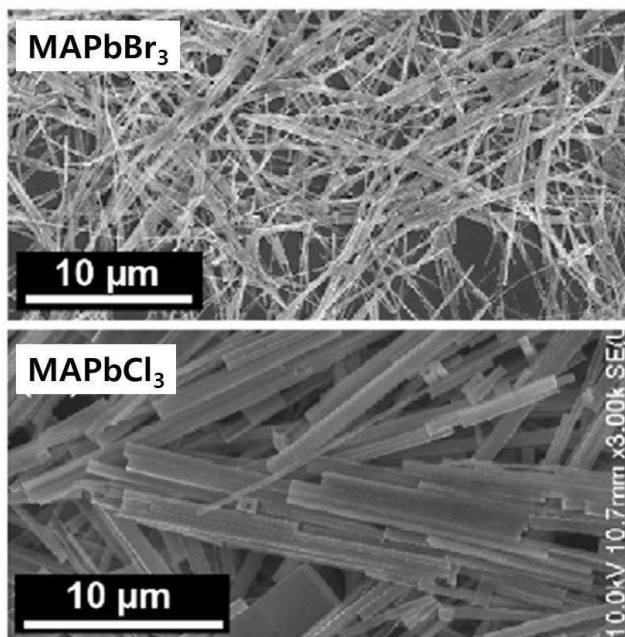
도면1



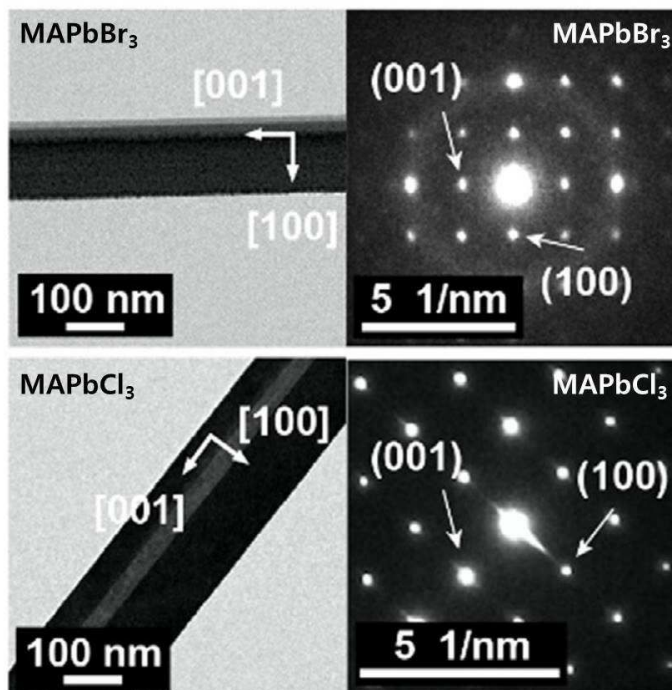
도면2



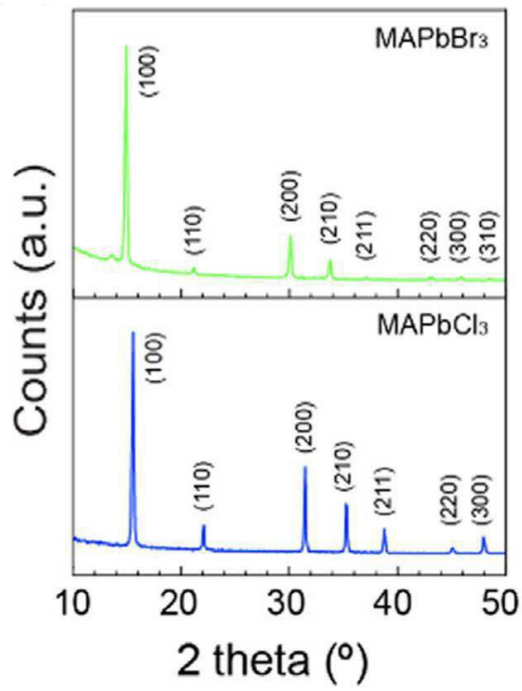
도면3



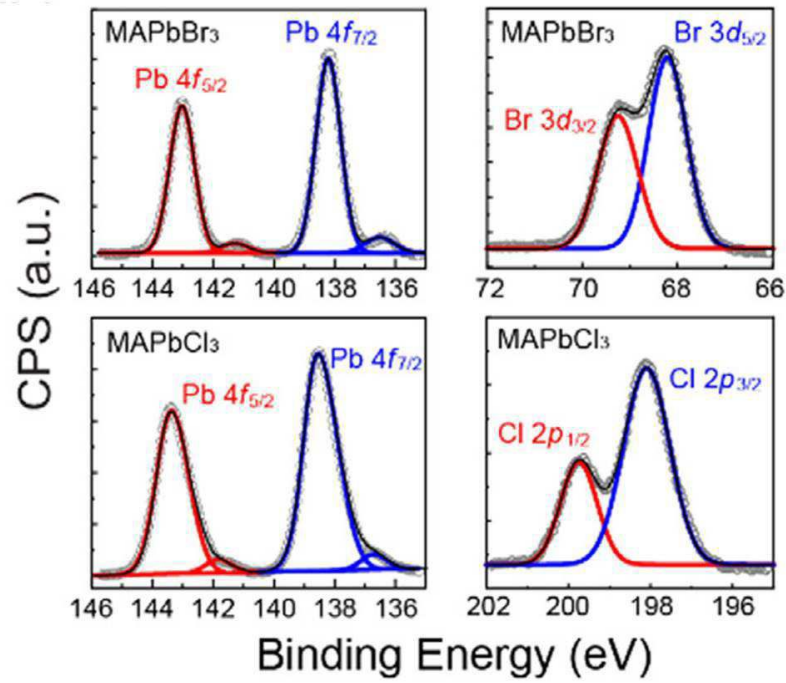
도면4



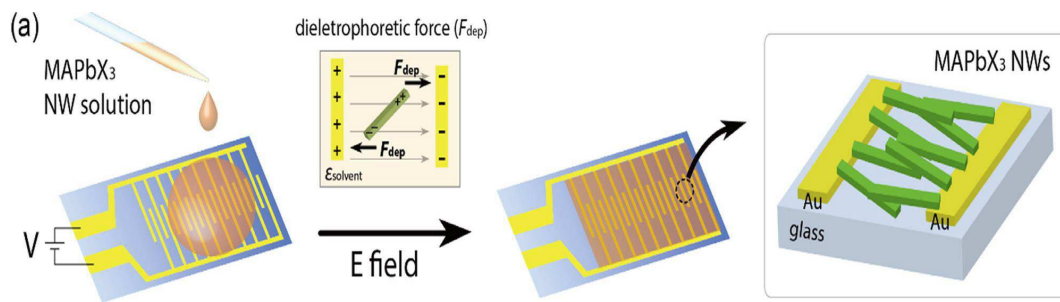
도면5



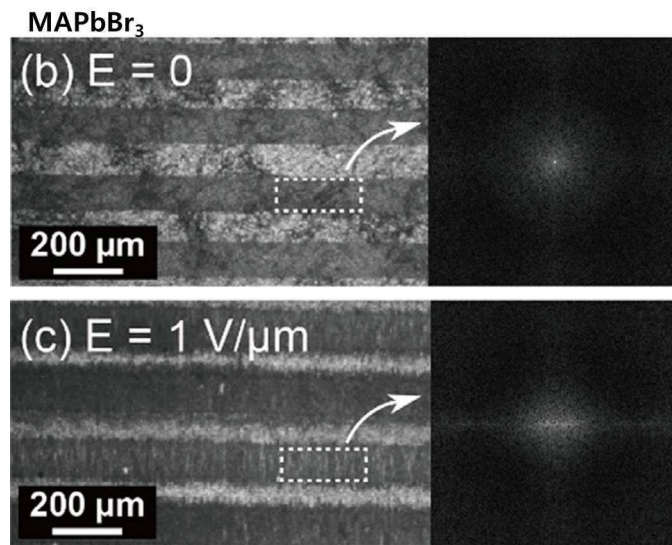
도면6



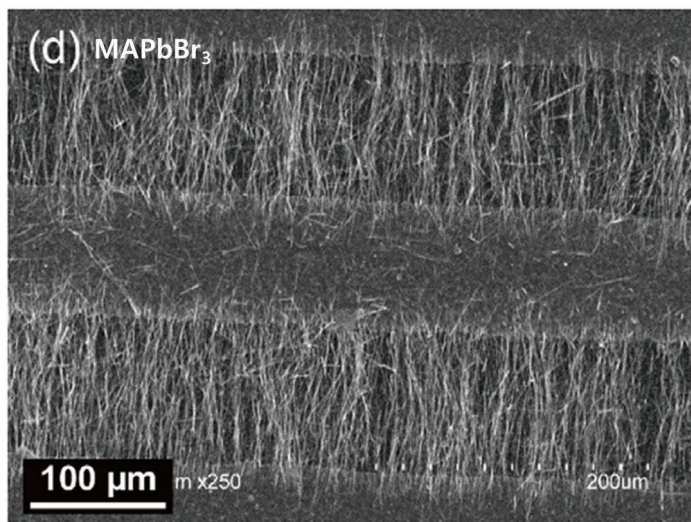
도면7



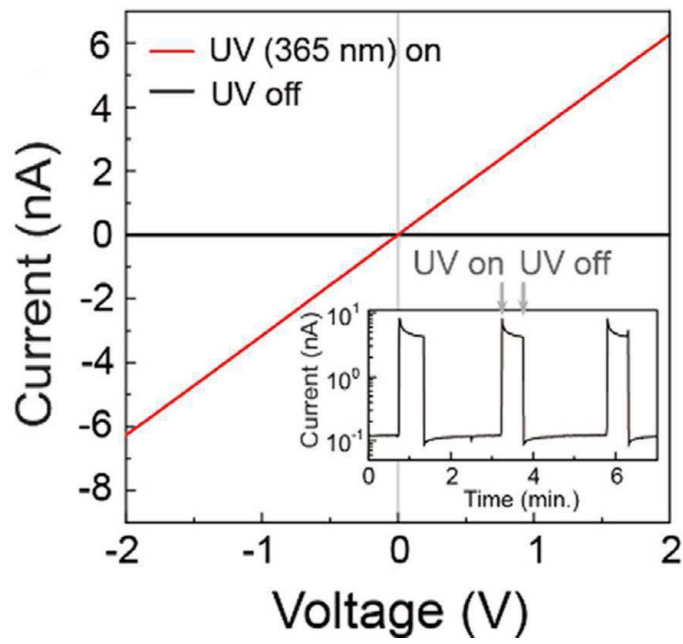
도면8



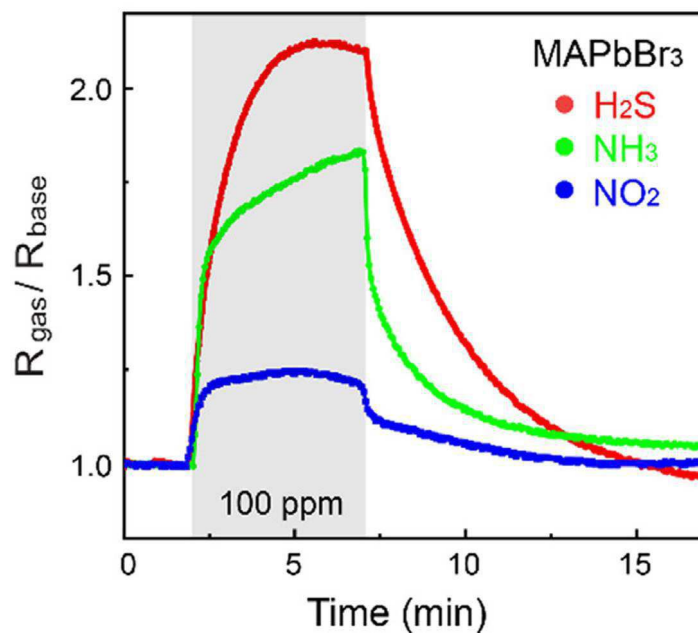
도면9



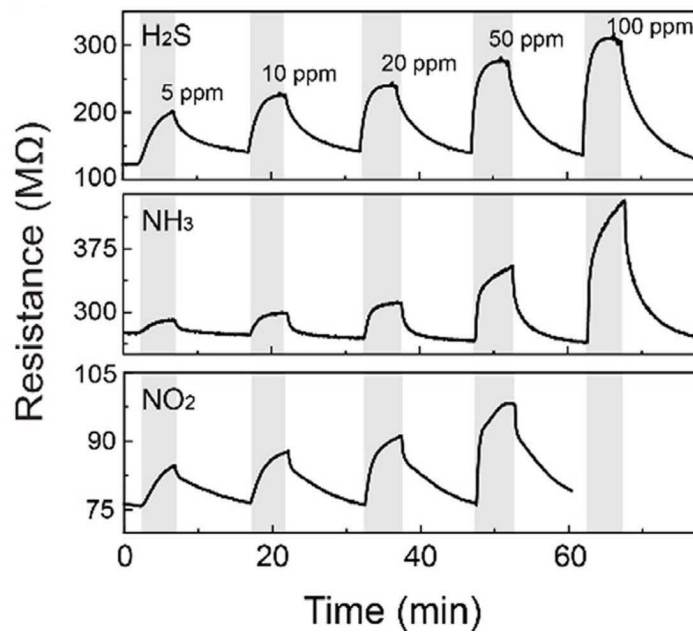
도면10



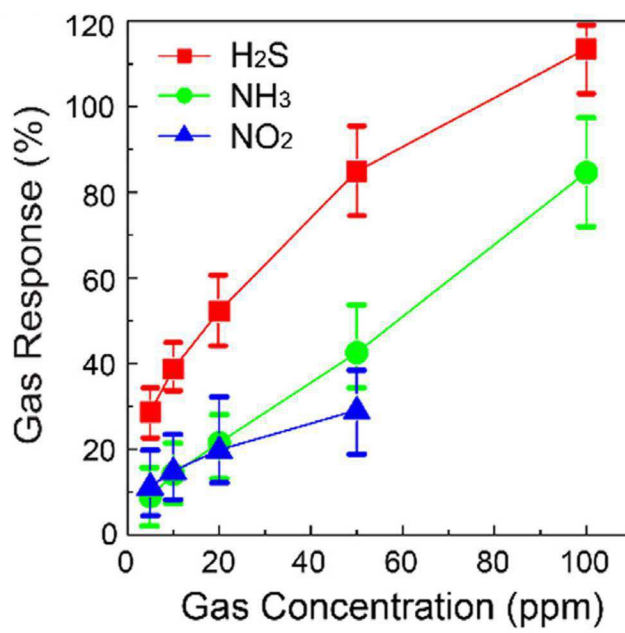
도면11



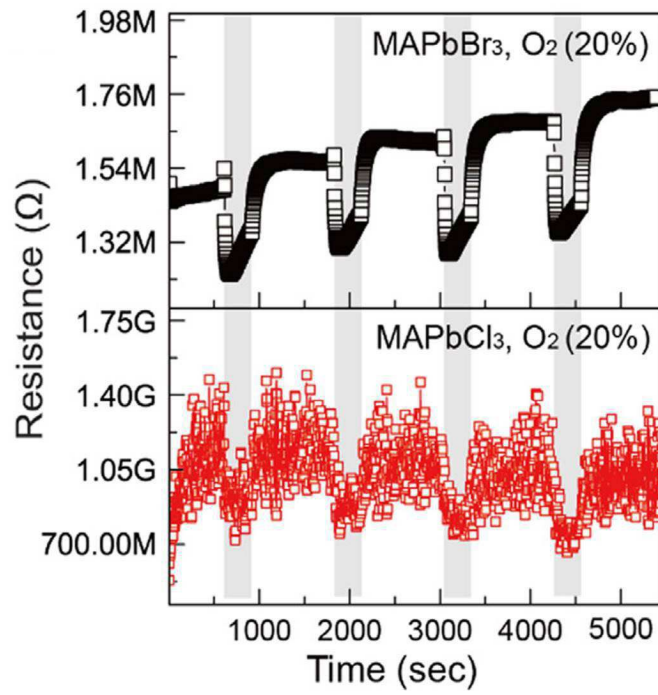
도면12



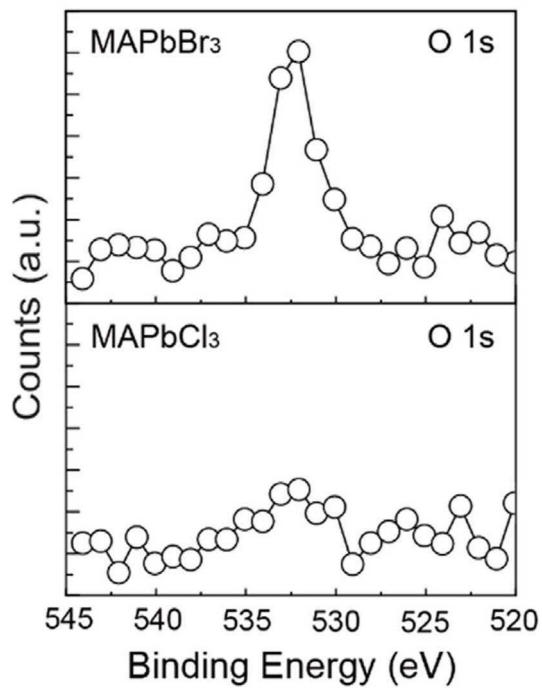
도면13



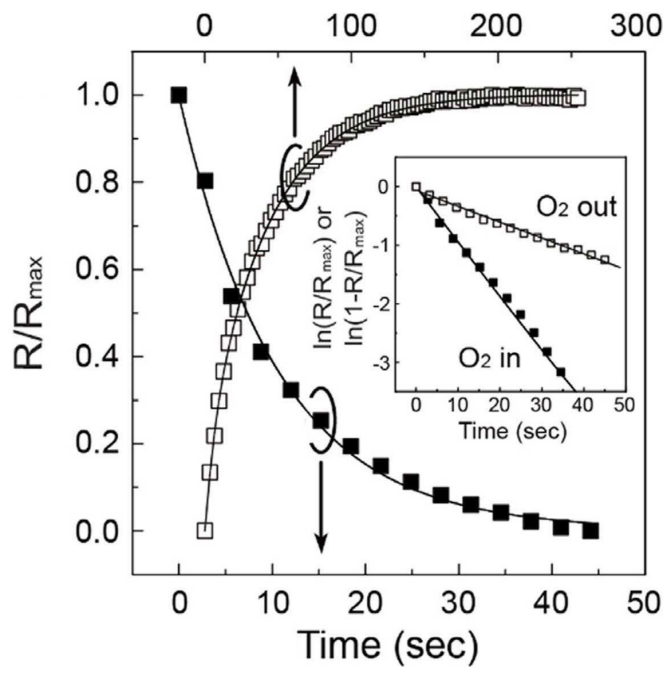
도면14



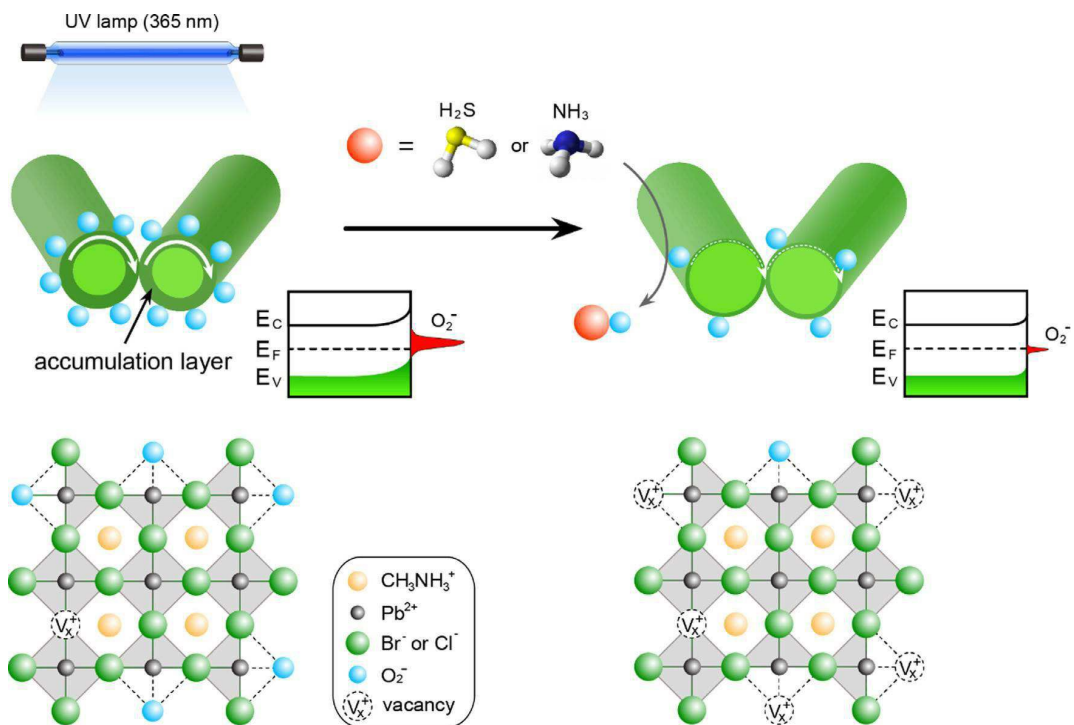
도면15



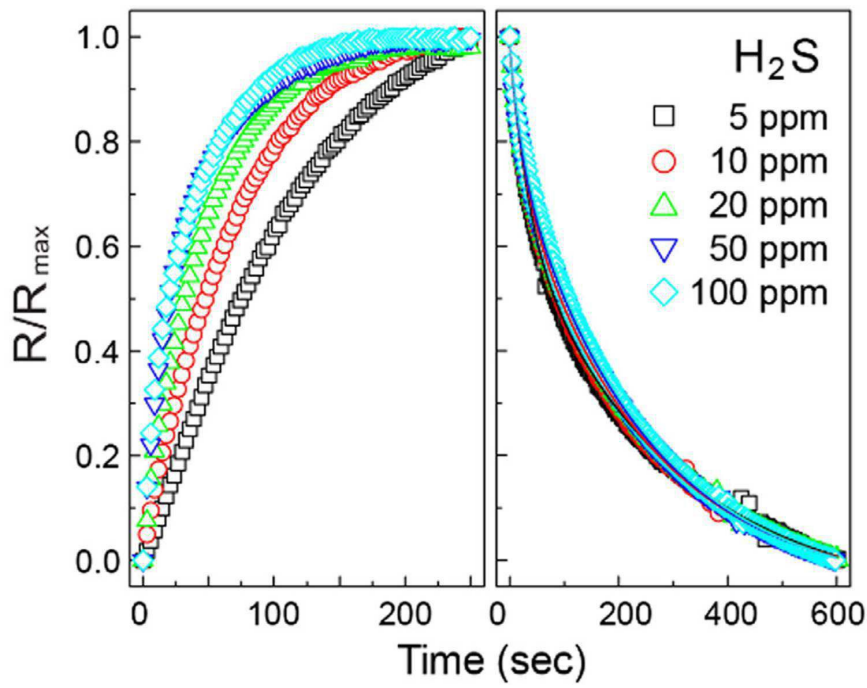
도면16



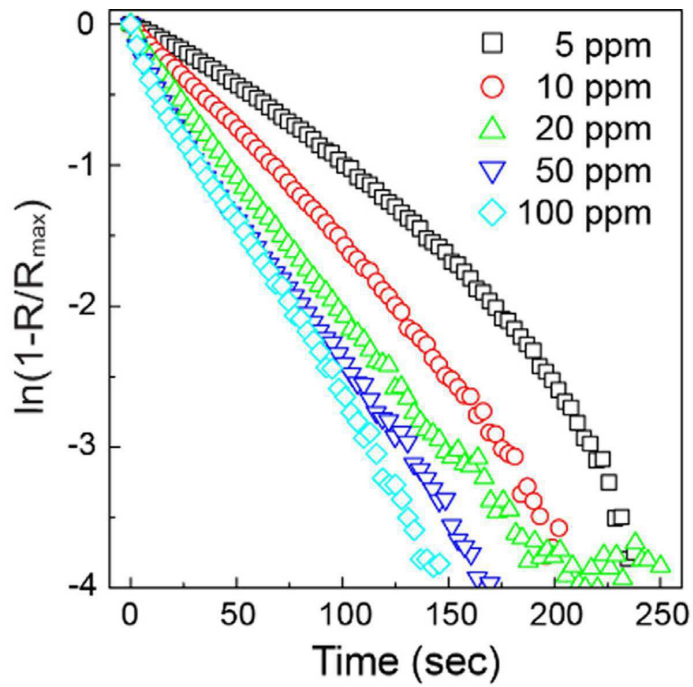
도면17



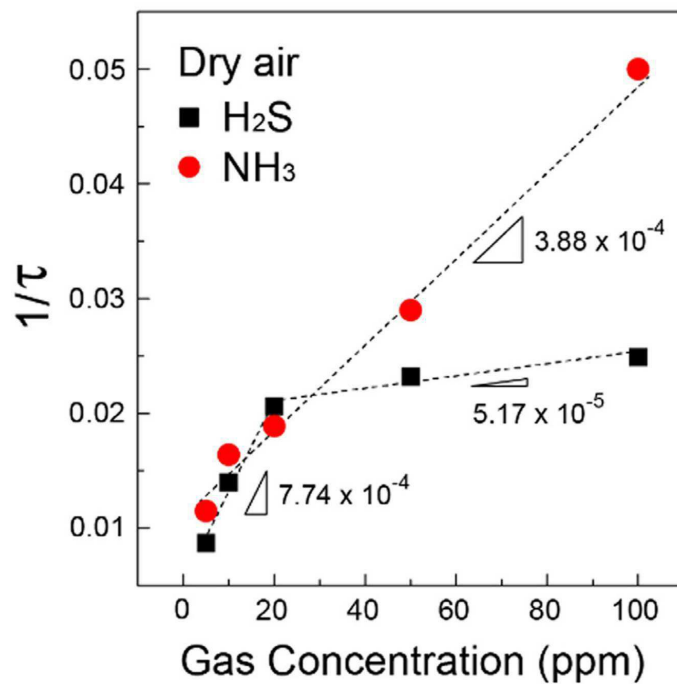
도면18



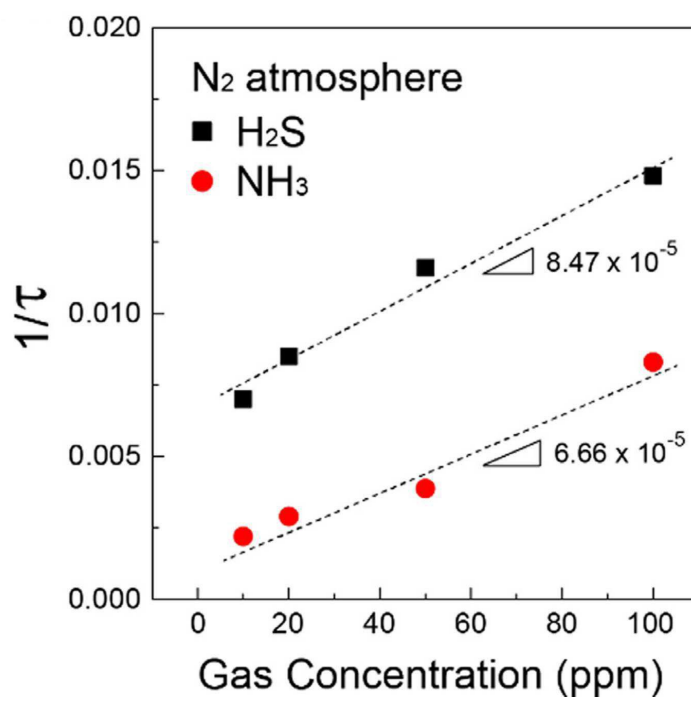
도면19



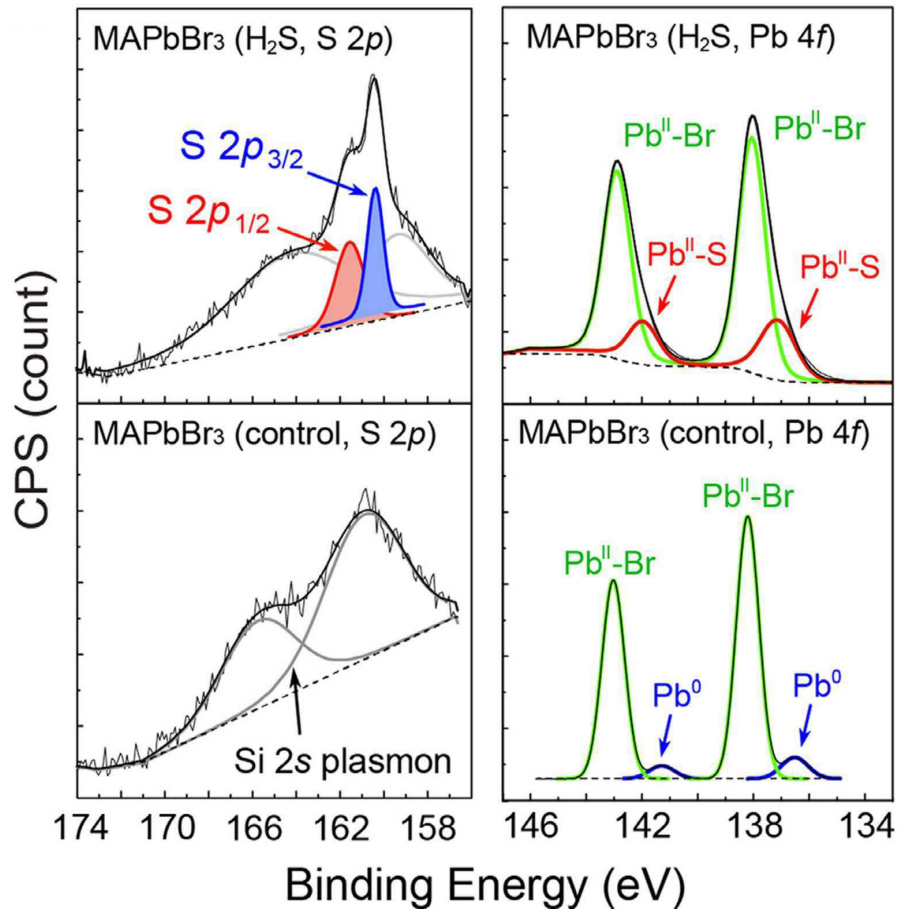
도면20



도면21



도면22



도면23

