(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0015369
(43) 공개일자 2018년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/327 (2006.01) *G01N 27/407* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/3278 (2013.01)
G01N 27/4071 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0098788
(22) 출원일자 2016년08월03일
심사청구일자 2016년08월03일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이종흔
서울특별시 강남구 영동대로 230, 5동 602호
윤지욱
서울특별시 성북구 안암로 145, 창의관 616호
김준식
서울특별시 도봉구 도봉로155길 45-8, 1층
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 14 항

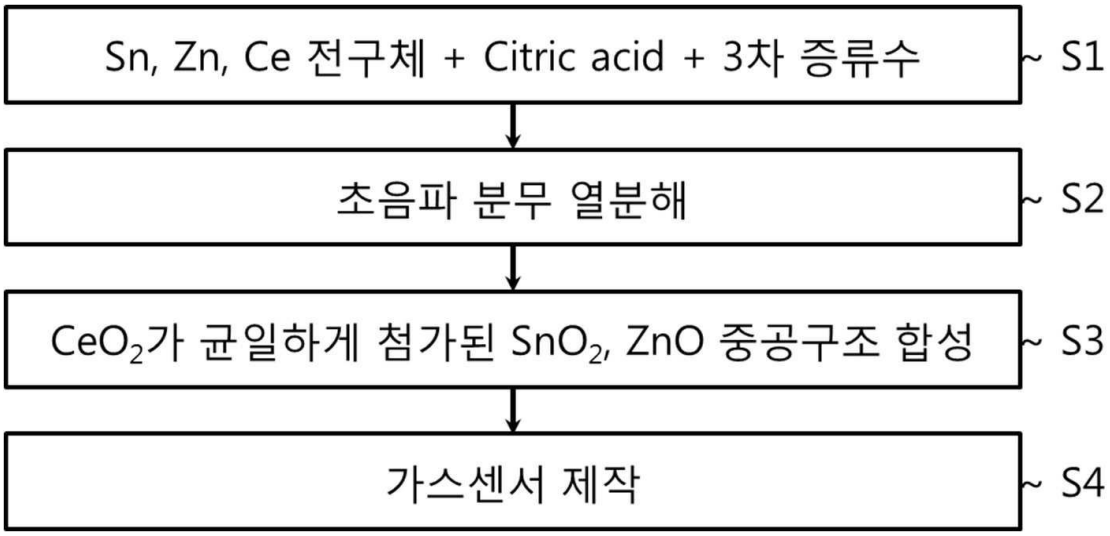
(54) 발명의 명칭 **습기의 영향이 배제된 고신뢰성 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 습기 환경에서도 안정적이고 신뢰성 있는 검출능을 나타내는 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, SnO_2, ZnO, WO_3 및 NiO로 이루어진 군으로부터 선택된 산화물 반도체의 나노구조체; 및 상기 나노구조체에 담지된 CeO_2 첨가제를 포함하는 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, CeO_2가 균일하게 첨가된 산화물 반도체 나노구조체를 사용하여 습기의 존재유무 및 농도에 무관하게 검출대상이 되는 가스에 대해서 높은 감도로 신속한 검출이 가능한 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016005331
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구
연구과제명 [이지바로]질병 자가진단용 고신뢰성 날숨가스 감응 산화물 소재 설계
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

SnO_2, ZnO, WO_3 및 NiO로 이루어진 군으로부터 선택된 산화물 반도체의 나노구조체; 및

상기 나노구조체에 담지된 CeO_2 첨가제를 포함하는 가스 검출용 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노구조체는 중공구조 또는 난황구조를 갖는 나노구조체인 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 CeO_2 첨가제는 상기 나노구조체의 표면에 도포된 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 CeO_2 첨가제는 상기 가스 센서 총중량을 기준으로 3 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 담지된 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가스는 아세톤, 포름알데히드, 에탄올, 일산화탄소 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 환원성 가스인 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체.

청구항 6

a) Sn 염, Zn 염, W 염 및 Ni 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염; Ce 염; 및 유기산 또는 당을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

b) 상기 용액을 분무열분해 장치를 통해서 분사하여 분무열분해 반응을 수행하

는 단계; 및

c) 상기 분무열분해 반응 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함하는 가스 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 Sn 염은 SnC_2O_4, $SnCl_4 \cdot xH_2O$ (x는 2 또는 5), $Sn(CH_3COO)_4$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Zn 염은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 W 염은 WO_3, $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Ni 염은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 Ce 염은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(SO_4)_24H_2O$, $CeCl_34H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 유기산은 시트르산, 에틸렌글리콜 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 당은 수크로오스, 글루코

오스 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 b) 단계의 상기 분무열분해 반응은 상기 용액을 2 L/m 내지 50 L/m의 분사 속도로, 600 ℃ 내지 1100 ℃로 가열된 전기로 내부로 분사시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 9

a) Sn 염, Zn 염, W 염 및 Ni 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염을 용매 중에 분산시킨 분산액을 제조하는 단계;

b) 상기 분산액에 Ce 염을 첨가하고 환원시키는 단계; 및

c) 상기 환원 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함하는 가스 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 Sn 염은 SnC_2O_4, $SnCl_4 \cdot xH_2O$ (x는 2 또는 5), $Sn(CH_3COO)_4$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Zn 염은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 W 염은 WO_3, $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Ni 염은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 Ce 염은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(SO_4)_24H_2O$, $CeCl_34H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 b) 단계의 환원 반응은 환원제로서 $NaBH_4$, 히드라진 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 첨가해줌으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 가스 검출용 복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 검출용 가스 센서.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 가스 검출용 복합체 및 바인더를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액을 기판 상에 코팅, 건조 및 열처리하는 단계를 포함하는 가스 센서의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 코팅은 드롭-코팅 공정에 의해서 수행되며, 상기 건조는 70 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 수행되고, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 900 ℃에서 1 시간 내지 6 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 가스 센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 습기 환경에서도 안정적이고 신뢰성 있는 검출능을 나타내는 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산화물 반도체형 가스 센서는 1960년대 일본 큐슈 대학의 세이야마 교수 등에 의해서 최초로 제안된 이래로, 높은 감도, 소형 집적화, 간단한 동작회로, 저렴한 가격 등의 장점으로 인해서, 운전자 음주측정, 폭발성 가스 검출, 배기가스 검출, 유해가스 검지 등의 분야에서 널리 사용되어 왔다. 또한, 최근에는 인체 건강 및 환경오염에 대한 관심이 높아짐에 따라서, 실내외 환경가스 검출 센서, 질병 자가진단용 가스 센서, 모바일기기에 탑재 가능한 인공후각센서 등에 대한 수요도 급격히 증가하고 있다. 그러나, 산화물 반도체형 가스 센서는 외부의 습기와 쉽게 반응하여 성능 및 신뢰성이 크게 저하되는 근본적인 문제점을 가지고 있어 여전히 상용화에 난항을 겪고 있다.

[0003] 산화물 반도체형 가스 센서는 환원성 가스가 산화물 표면에 흡착되어 있는 산소 이온과 반응할 때 일어나는 저항변화를 통해 가스를 검출하는데, 대기 중에 수분이 존재할 경우, 수분이 마치 피검가스와 같이 산화물 표면의 산소이온을 먼저 소모하므로 가스감도가 크게 감소하고 센서저항이 변화하게 된다. 그러나, 산화물 반도체형 가스 센서는 대기 중에서 동작되므로 습기에 대한 노출을 피할 수 없으며, 습도는 날씨, 계절, 밤낮의 변화 등에 의해 매우 큰 폭으로 변하므로 센서의 습도 의존성을 해결하지 않고서는 안정적인 가스 감응 특성을 확보하는 것이 거의 불가능하다. 특히, 대기 중에 존재하는 습도는 일반적으로 수천-만 ppm 정도로 가스 센서가 측정하고자 하는 피검가스의 일반적인 농도 (수-수십 ppm)에 비해 매우 높기 때문에, 습도에 의한 저항변화 및 감도 변화는 센서의 신뢰성 확보에서 가장 중요한 요소로 고려되어야 한다. 이와 같은 습도에 의한 산화물 반도체형 가스 센서의 현저한 성능 및 신뢰성 저하 문제는 가스 센서가 제안된 이래로 약 50년간 여전히 미해결의 난제로 남아있으며 센서의 상용화를 방해하는 주된 요인으로 작용하고 있다. 즉, 센서의 신뢰성을 높이고 다양한 응용분야에 활용하기 위해서는 습기의 존재유무 및 농도에 관계없이 일정한 가스감도 및 센서저항을 나타내는 고신뢰성 가스 센서를 개발하는 것이 무엇보다도 선결되어야 하는 과제이다.

[0004] 구체적으로, 대기 중 수분은 산화물 반도체 표면에서 마치 검출하고자 하는 가스와 같은 반응을 일으키기 때문에, (1) 습도변화에 의해 센서저항 및 가스감도가 크게 변화되고, (2) 고습도 분위기에서 가스감도가 수-수십 분의 일로 감소되는 심각한 문제점을 보유하는 바, 최근 산화물 반도체형 가스 센서 분야의 가장 큰 핵심 이슈로 센서 물질의 습도 안정성이 부각되고 있다. 그러나, 기존 산화물 반도체형 가스 센서에 관한 연구의 약 99% 이상이 여전히 건조 분위기에서의 가스 감응특성을 평가한 것으로서, 습도 분위기에서의 가스 센서에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 최근 4년 동안 보고된 습도에 의한 가스 감응특성 변화 연구는 단 12건 뿐이며, 이마저도 Kim 등이 보고한 연구결과 (비특허문헌 1)를 제외하면 특성 저하의 개선에 관한 방안을 제시하지 못하고, 해당 문제점을 언급한 수준에 불과하다.

[0005] 더 나아가, Kim 등의 연구결과에서도, Ni 이온이 SnO_2 격자 내에 침투하여 수용체 수준 (acceptor level)을 형성함으로써 센서의 저항이 큰 폭으로 증가하고 가스감도가 저하되어 특정 가스에 대한 선택성을 확보할 수 없다는 문제점이 있으며, 또한 습도 분위기의 센서 저항이 건조 분위기의 센서 저항과 유사해지는데 매우 오랜 시간이 걸린다는 문제점을 나타냈다. 그럼에도 불구하고, 이러한 중요한 이슈에 대해 많은 연구가 이루어지지 않는 이유는 높은 가스 반응성을 가지고 있는 우수한 감응 물질일수록 수분과의 반응성도 역시 매우 크다는 근본적인 문제점을 가지고 있기 때문이다. 그러므로, 가스 센서의 습도의존성 문제를 해결하기 위해서는 새로운 고감도 소재를 찾는 것 보다는 습도의존성을 줄이거나 없앨 수 있는 첨가제를 설계하는 쪽이 더욱 효과적일 수 있다.

[0006] 관련하여, 본 발명자들 역시 전술한 문제점을 인식하고, 다양한 환원성 가스에 대해서 수분의 영향 없이, 초고감도, 고선택성 및 고속응답 특성을 나타낼 수 있는 가스 센서를 제공하고자, 산화인듐 중공구조 및 산화세륨 나노입자를 포함하는 가스 검출용 복합체 및 그 제조방법 등에 대해서 보고한 바 있다 (특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 등록특허공보 제10-1594734호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: H.-R. Kim, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 4456-4463

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명에서는, 다양한 산화물 반도체 나노구조체에 균일하게 CeO_2 첨가제를 담지시킴으로써 제조된 가스 센서를 통해서 습기의 존재유무 및 농도에 관계 없이 가스 감도 및 센서 저항이 매우 빠른 시간 내에 일정하게 도출될 수 있는 고신뢰성 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위해서,

[0011] SnO_2, ZnO, WO_3 및 NiO로 이루어진 군으로부터 선택된 산화물 반도체의 나노구조체; 및

[0012] 상기 나노구조체에 담지된 CeO_2 첨가제를 포함하는 가스 검출용 복합체를 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 나노구조체는 중공구조 또는 난황구조를 갖는 나노구조체일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 CeO_2 첨가제는 상기 나노구조체의 표면에 도포될 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 CeO_2 첨가제는 상기 가스 센서 총중량을 기준으로 3 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 담지될 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가스는 아세톤, 포름알데히드, 에탄올, 일산화탄소 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 환원성 가스일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위해서,

[0018] a) Sn 염, Zn 염, W 염 및 Ni 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염; Ce 염; 및 유기산 또는 당을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

[0019] b) 상기 용액을 분무열분해 장치를 통해서 분사하여 분무열분해 반응을 수행하는 단계; 및

[0020] c) 상기 분무열분해 반응 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함하는 가스 검출용 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Sn 염은 SnC_2O_4, $SnCl_4 \cdot xH_2O$ (x는 2 또는 5), $Sn(CH_3COO)_4$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Zn 염은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 W 염은 WO_3, $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Ni 염은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 Ce 염은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(SO_4)_24H_2O$, $CeCl_34H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 유기산은 시트르산, 에틸렌글리콜 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 당은 수크로오스, 글루코오스 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 b) 단계의 상기 분무열분해 반응은 상기 용액을 2 L/m 내지 50 L/m의 분사 속도로, 600 ℃ 내지 1100 ℃로 가열된 전기로 내부로 분사시킴으로써 수행될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위해서,

[0024] a) Sn 염, Zn 염, W 염 및 Ni 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염을 용매 중에 분산시킨 분산액을 제조하는 단계;

[0025] b) 상기 분산액에 Ce 염을 첨가하고 환원시키는 단계; 및

[0026] c) 상기 환원 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함하는 가스 검출용 복합체의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Sn 염은 SnC_2O_4, $SnCl_4 \cdot xH_2O$ (x는 2 또는 5), $Sn(CH_3COO)_4$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Zn 염은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 W 염은 WO_3, $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Ni 염은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 Ce 염은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(SO_4)_24H_2O$, $CeCl_34H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 b) 단계의 환원 반응은 환원제로서 $NaBH_4$, 히드라진 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 첨가해줌으로써 수행될 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 검출용 가스 센서를 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은,

[0031] 상기 가스 검출용 복합체 및 바인더를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및

[0032] 상기 용액을 기판 상에 코팅, 건조 및 열처리하는 단계를 포함하는 가스 센서의 제조방법을 제공한다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 코팅은 드롭-코팅 공정에 의해서 수행되며, 상기 건조는 70 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 수행되고, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 900 ℃에서 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, CeO_2가 균일하게 첨가된 산화물 반도체 나노구조체를 사용하여 습기의 존재유무 및 농도에 무관하게 검출대상이 되는 가스에 대해서 높은 감도로 신속한 검출이 가능한 가스 검출용 복합체, 그 제조방법, 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 센서 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 초음파 분무 열분해법을 사용하여 실시예 1-1 및 실시예 1-2에 따른 중공구조 가스 센서를 제조하는 방법에 대한 개략적인 공정도이다.

도 2는 초음파 분무 열분해법을 사용하여 실시예 2-1 및 실시예 2-2에 따른 난황구조 가스 센서를 제조하는 방법에 대한 개략적인 공정도이다.

도 3은 용액교반법을 사용하여 실시예 3에 따른 가스 센서를 제조하는 방법에 대한 개략적인 공정도이다.

도 4는 초음파 분무열분해법을 통해 합성한 순수한 SnO_2 (비교예 1-1, a) 및 ZnO (비교예 1-2, c) 중공구조 미분말; WO_3 (비교예 2-1, e) 및 NiO (비교예 2-2, g) 난황구조 미분말; 및 실시예 1-1 (b), 실시예 1-2 (d), 실시예 2-1 (f), 실시예 2-2 (h) 미분말에 대한 SEM 사진을 도시한 것이다.

도 5는 용액교반법을 이용하여 합성한 실시예 3 (b) 및 상용 SnO_2 미분말 (비교예 3) (a)에 대한 SEM 사진이다.

도 6은 XRD를 이용한 실시예 1-1, 비교예 1-1, 실시예 1-2, 비교예 1-2, 실시예 2-1, 비교예 2-1, 실시예 2-2 및 비교예 2-2에 대한 상분석 결과이다.

도 7은 XRD를 이용한 실시예 3 및 비교예 3에 대한 상분석 결과이다.

도 8은 450 ℃에서 측정한 비교예 1-1, 실시예 1-1의 건조 분위기와 상대습도 80% 분위기에서의 20 ppm 아세톤 가스 감응 트랜지언트 (transient) 및 가스감도 비교결과이다.

도 9는 450℃에서 측정한 비교예 1-1, 실시예 1-1, 비교예 1-2, 실시예 1-2, 비교예 2-1, 실시예 2-1, 비교예 2-2 및 실시예 2-2의 건조 분위기와 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서의 20 ppm의 아세톤 가스감도 비교결과이다.

도 10은 450℃에서 측정한 비교예 1-1, 실시예 1-1, 비교예 1-2, 실시예 1-2, 비교예 2-1, 실시예 2-1, 비교예 2-2 및 실시예 2-2의 건조 분위기와 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서의 센서저항 비교결과이다.

도 11은 450 ℃에서 측정한 비교예 3 및 실시예 3에 따른 가스 센서들의 건조 분위기와 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서의 20 ppm의 아세톤 가스감도를 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0037] 본 발명은 전술한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해서, CeO_2가 균일하게 첨가된 산화물 반도체 나노구조체를 기반으로 하는 가스 검출용 복합체를 제공한다. 여기에서, 산화물 반도체 나노구조체는 검출 가스에 대한 주된 가스 감응체의 역할을 수행하며, 첨가되는 CeO_2는 외부에서 유입되는 습기를 선택적으로 흡수하고 제거하는 역할을 한다.

[0038] CeO_2는 우수한 원자가 전환능력을 통해 격자산소 및 산소이온을 매우 빠른 속도로 전달시켜주는 이온전도체로서, 최근 PEMFC 분야에서 장시간구동으로 PEM 표면에 생성되는 수산기를 제거해주는 역할을 수행할 수 있다고 보고된 바가 있다 (V. Prabhakaran, PNAS (2012) 109, 1029-1034). 이에, 본 발명에서는 CeO_2 나노입자를 가스 감응체 표면에 도포할 경우, 습기흡착 반응인 하기 반응식 1의 역반응을 유도할 수 있을 것으로 판단하였고, 측정결과 실제로 센서의 습도의존성은 미미한 수준으로 감소하였다.

[0039] <반응식 1>

[0040] $O^- + H_2O \rightarrow 2OH + e^-$

[0041] 이때, CeO_2 나노입자는 하기에 서술한 반응식들에 따라서 습도 의존성을 제거한 것으로 판단된다. 즉, CeO_2 나노입자 내 Ce^{4+}는 습기와의 반응으로 Ce^{3+}로 전환되고 수소이온과 산소를 발생시킨다 (반응식 2). 이때 생성된 Ce^{3+}와 수소이온은 반응식 3을 통해 가스 감응체 표면에 형성된 수산기와 반응하여 Ce^{3+}는 Ce^{4+}로 산화되고 물이 생성되어 탈착된다 (반응식 4). 마지막으로 반응식 2에서 발생한 산소는 반응식 3에서 가스감응체 표면으로 주입된 전자와 반응하여 다시 산소이온으로 재생된다 (반응식5).

[0042] <반응식 2>

[0043] $4Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow 4Ce^{3+} + 4H^+ + O_2$

[0044] <반응식 3>

[0045] $O_{(M)}^- + H_2O \rightarrow 2OH_{(M)} + e_{(M)}^-$

[0046] <반응식 4>

[0047] $OH_{(M)} + Ce^{3+} + H^+ \rightarrow Ce^{4+} + H_2O$

[0048] <반응식 5>

[0049] $1/2\ O_2 + e_{(M)}^- \rightarrow O_{(M)}^-$

[0050] 상기 일련의 과정은 CeO_2의 우수한 원자가 전환능력으로 인해서 (L. Xu, Inorg. Chem. 49 (2010) 10590-10597) 반복적으로 발생하여 센서표면이 습기에 피독되는 것을 방지하게 된다.

[0051] 전술한 일련의 과정을 통해 CeO_2 나노입자는 외부로부터 끊임없이 공급되는 다량의 습기로부터 주 감응소재인 SnO_2, ZnO, WO_3, NiO 등의 산화물 반도체 나노구조체를 보호하여 센서의 습도의존성을 최소화시키거나 없애는 역할을 수행하게 된다. 이와 같은 반응은 CeO_2와 가스 감응체가 접해있는 부분의 인접한 계면영역에서만 발생하기 때문에 가스 감응체 표면 대부분을 습기로부터 보호하기 위해서는 일정량 이상의 CeO_2 나노입자가 가스감응체 표

면에 도포되어야 한다. 그러나, 과량의 CeO_2가 도포될 경우 CeO_2 나노입자가 서로 연결되어 센서의 저항을 변화시키거나, 가스 감응체를 통한 전도를 방해하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, CeO_2가 센서의 저항변화, 가스 감응 반응에 최소한의 영향을 미치면서도 효과적으로 외부에서 공급되는 습기를 제거하기 위해서는 적정한 농도의 CeO_2가 가스 감응체 대부분에 불연속적으로 균일하게 존재하는 것이 필수적이다.

[0052] 이에, 본 발명에서는,

[0053] SnO_2, ZnO, WO_3 및 NiO로 이루어진 군으로부터 선택된 산화물 반도체의 나노구조체; 및

[0054] 상기 나노구조체에 담지된 CeO_2 첨가제를 포함하는 가스 검출용 복합체를 제공한다.

[0055] 상기 나노구조체는 후술하는 바와 같이, 중공구조 또는 난황구조를 갖는 나노구조체일 수 있는 바, SnO_2 또는 ZnO 산화물 반도체를 사용하는 경우 중공구조가, WO_3 또는 NiO 산화물 반도체를 사용하는 경우 난황구조가 제조될 수 있다.

[0056] 또한, 습기로부터의 효과적인 보호 및 가스 감응 반응에 미치는 영향을 최소화하기 위해서, 상기 CeO_2 첨가제는 상기 나노구조체의 표면에 도포될 수 있다.

[0057] 더 나아가, 상기 CeO_2 첨가제는 상기 가스 센서 총중량을 기준으로 3 중량% 내지 30 중량%의 함량으로 담지될 수 있는데, 3 중량% 미만인 경우에는 가스 감응체를 습기로부터 보호하는 효과가 미미하다는 문제점이 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 CeO_2 나노입자가 서로 연결되어 센서의 저항을 변화시키거나, 가스 감응체를 통한 전도를 방해하는 문제점이 있다.

[0058] 한편, 본 발명에 따른 가스 검출용 복합체는, 아세톤, 포름알데히드, 에탄올, 일산화탄소 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 다양한 환원성 가스의 검출에 사용이 가능하다.

[0059] 또한, 본 발명은 상기 가스 검출용 복합체의 제조방법을 제공하는 바, 본 발명에 따른 방법은,

[0060] a) Sn 염, Zn 염, W 염 및 Ni 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염; Ce 염; 및 유기산 또는 당을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

[0061] b) 상기 용액을 분무열분해 장치를 통해서 분사하여 분무열분해 반응을 수행하

[0062] 는 단계; 및

[0063] c) 상기 분무열분해 반응 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함한다.

[0064] 이에 제한되는 것은 아니지만, 상기 Sn 염은 SnC_2O_4, $SnCl_4 \cdot xH_2O$ (x는 2 또는 5), $Sn(CH_3COO)_4$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Zn 염은 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 W 염은 WO_3, $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이며; 상기 Ni 염은 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고; 상기 Ce 염은 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(SO_4)_24H_2O$, $CeCl_34H_2O$ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

[0065] 이때, Sn 염 또는 Zn 염을 사용하여 중공구조를 갖는 나노구조체에 CeO_2를 첨가시키는 경우에는, 상기 a) 단계의 용액에 유기산을 첨가해주게 되는 바, 상기 유기산은 시트르산, 에틸렌글리콜 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0066] 또한, W 염 또는 Ni 염을 사용하여 난황구조를 갖는 나노구조체에 CeO_2를 첨가시키는 경우에는, 상기 당은 수크로오스, 글루코오스 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있다.

[0067] 한편, 상기 분무열분해 반응은 상기 a) 단계로부터 제조된 용액을 2 L/m 내지 50 L/m의 분사 속도로, 600 ℃ 내지 1100 ℃로 가열된 전기로 내부로 분사시키는 조건으로 수행될 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 가스 검출용 복합체는 전술한 분무열분해 반응에 의해서 제조하는 것도 가능하지만, 경우

에 따라서는 액상 교반법에 의해서 제조하는 것도 가능한 바, 액상 교반법에 따른 방법은,

[0069] a) Sn 염, Zn 염, W 염 및 Ni 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 염을 용매 중에 분산시킨 분산액을 제조하는 단계;

[0070] b) 상기 분산액에 Ce 염을 첨가하고 환원시키는 단계; 및

[0071] c) 상기 환원 결과물로서 미분말을 수득하는 단계를 포함한다.

[0072] 상기 액상 교반법의 경우, 상기 Sn 염, 상기 Zn 염, 상기 W 염, 상기 Ni 염 및 상기 Ce 염은 분무열분해 반응에서 서술한 바와 동일하다.

[0073] 한편, 액상 교반법의 경우, CeO_2가 첨가된 나노구조체의 제조를 위해서는 혼합 용액을 환원시키는 단계가 수행되어야 하는 바, 이때 환원제로는 $NaBH_4$, 히드라진 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 물질을 사용할 수 있다.

[0074] 또한, 본 발명은 상기 가스 검출용 복합체를 가스 감응층으로 포함하는 가스 검출용 가스 센서를 제공하며, 이러한 가스 센서는,

[0075] 상기 가스 검출용 복합체 및 바인더를 포함하는 용액을 제조하는 단계; 및

[0076] 상기 용액을 기판 상에 코팅, 건조 및 열처리하는 단계에 의해서 제조가능하다.

[0077] 이때, 상기 코팅은 드롭-코팅 공정에 의해서 수행되며, 상기 건조는 70 ℃ 내지 120 ℃에서 12 시간 내지 24 시간 동안 수행되고, 상기 열처리는 500 ℃ 내지 900 ℃에서 1 시간 내지 6 시간 동안 수행될 수 있다.

[0078] 이하, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0079] 아세톤은 실내외 환경오염가스임과 동시에 당뇨를 앓고 있는 사람의 호기에서 검출되는 바이오 마커 가스이므로, 이를 습기의 존재유무 및 농도에 관계없이 선택적으로 검출하는 것은 매우 중요한 문제이다. 따라서, 하기 실시예에서는 아세톤을 주된 측정가스로 선택하여 외부의 습기가 센서의 가스감도 및 센서 저항 등에 미치는 영향에 대해서 분석하였다.

[0080] 본 발명에서는 순수한 SnO_2 중공구조 미분말 (비교예 1-1), 순수한 ZnO 중공구조 미분말 (비교예 1-2), 순수한 WO_3 난황구조 미분말 (비교예 2-1), 및 순수한 NiO (비교예 2-2) 난황구조 미분말을 사용하여 비교예에 따른 가스 센서를 제작하였다. 또한, 3 wt%의 CeO_2가 첨가된 SnO_2 중공구조 (실시예 1-1), 5 wt%의 CeO_2가 첨가된 ZnO 중공구조 (실시예 1-2), 12 wt%의 CeO_2가 첨가된 WO_3 난황구조 (실시예 2-1), 및 30 wt%의 CeO_2가 첨가된 NiO 난황구조 (실시예 2-2)를 초음파 분무열분해 법을 이용하여 합성한 다음, 이를 사용하여 가스 센서를 제작하였다. 전술한 바와 같이 제작된 가스 센서들에 대해서, 센서의 습도의존성 및 가스감도, 센서저항 등을 비교하였다. 또한, 액상 교반법으로 제조된 3 wt%의 CeO_2 나노입자가 첨가된 SnO_2 중공구조 미분말을 사용하여 가스 센서 (실시예 3)를 제작하여 합성방법에 따른 습도의존성 및 가스 감응특성의 차이를 평가하였다. 도 1 내지 3에는 각각 초음파 분무 열분해법을 사용하여 실시예 1-1 및 실시예 1-2에 따른 중공구조 가스 센서를 제조하는 방법에 대한 공정도 (도 1), 초음파 분무 열분해법을 사용하여 실시예 2-1 및 실시예 2-2에 따른 난황구조 가스 센서를 제조하는 방법에 대한 공정도 (도 2), 및 용액교반법을 사용하여 실시예 3에 따른 가스 센서를 제조하는 방법에 대한 공정도 (도 3)를 각각 도시하였다.

[0081] **실시예 1-1 및 비교예 1-1**

[0082] 300 mL의 3차 증류수에 0.05 M의 Tin oxalate (SnC_2O_4, 98%, Sigma-Aldrich, USA)와 0.15 M의 Citric acid monohydrate ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, ≥99.0%, Sigma-Aldrich, USA)를 넣고 30분간 교반시킨 후 분무용액을 제조하였다. 준비된 분무용액에 Ce/Sn의 무게비가 3/97에 해당하도록 계산하여 Ce nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무하였다. 초음파를 통해서 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 $L \cdot min^{-1}$의 유량으로 (O_2) 900 ℃의 반응로를 거치면서 즉각적으로 열처리하여 3 wt%의 CeO_2가 균일하게 첨가된 SnO_2 중공구조를 합성하였다 (실시예 1-1). CeO_2가 첨가되지 않은 순수한 SnO_2 중공

구조의 경우 Ce 소스의 첨가 없이 동일한 과정을 통해 합성하였다 (비교예 1-1).

[0083] 합성된 미분말을 3차 증류수와 혼합하여 Au 전극이 형성된 알루미나 기판에 드랍코팅하고, 500 ℃에서 2시간 동안 열처리하여 가스 센서를 제작하였다. 제작한 센서를 450 ℃에서, i) 건조 분위기의 공기, ii) 20, 50, 80 % 상대습도 분위기의 공기, iii) 건조분위기의 공기 + 20 ppm 아세톤, 및 iv) 20, 50, 80 % 상대습도 분위기의 공기 + 20 ppm 아세톤을 번갈아 가며 주입하여 저항의 변화를 측정하였다. 아세톤은 미리 혼합시킨 후 4-way 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 100 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화 시, 온도 차이가 나지 않도록 하였다.

[0084] **실시예 1-2 및 비교예 1-2**

[0085] 600 mL의 3차 증류수에 0.15 M의 Zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.0%, Sigma-Aldrich, USA)와 0.1 M의 Citric acid monohydrate ($HOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$, 99.0%, Sigma-Aldrich, USA)를 넣고 30분간 교반시켜 분무용액을 제조하였다. 준비된 분무용액에 Ce/Zn의 무게비가 5/95에 해당하도록 계산하여 Ce nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무하였다. 초음파를 통해서 형성된 마이크로 크기의 액적들은 10 $L \cdot min^{-1}$의 유량으로 (O_2) 900℃의 반응로를 거치면서 즉각적으로 열처리하여 5 wt%의 CeO_2가 균일하게 첨가된 ZnO 중공구조가 합성하였다 (실시예 1-2). CeO_2가 첨가되지 않은 순수한 ZnO 중공구조의 경우 Ce 소스의 첨가 없이 동일한 과정을 통해 합성하였다 (비교예 1-2). 가스 센서의 제작에 관해서는 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.

[0086] **실시예 2-1 및 비교예 2-1**

[0087] 540 mL의 3차 증류수와 60 mL의 Ammonium hydroxide solution (NH_4OH, 28.0~30.0%, Sigma-Aldrich, USA) 혼합용매에 0.2 M의 Tungsten oxide (WO_3, 99.9%, Sigma-Aldrich, USA)와 0.5 M의 Sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, 99.5%, Sigma-Aldrich, USA)를 넣고 하루 동안 교반시켜 분무용액을 제조하였다. 준비된 분무용액에 Ce/W의 무게비가 12/88에 해당하도록 계산하여 Ce nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,99%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무하였다. 초음파를 통해 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 $L \cdot min^{-1}$의 유량으로 (O_2) 900℃의 반응로를 거치면서 즉각적으로 열처리하여 12 wt%의 CeO_2가 균일하게 첨가된 WO_3 난황구조를 합성하였다 (실시예 2-1). CeO_2가 첨가되지 않은 순수한 WO_3 난황구조의 경우 Ce 소스의 첨가 없이 동일한 과정을 통해서 합성하였다 (비교예 2-1). 가스 센서의 제작에 관해서는 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.

[0088] **실시예 2-2 및 비교예 2-2**

[0089] 600 mL의 3차 증류수에 0.2 M의 Nickel nitrate hexahydrate ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.999%, Sigma-Aldrich, USA)와 0.7 M의 Sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, 99.5%, Sigma-Aldrich, USA)를 넣고 30분간 교반시켜 분무용액을 제조하였다. 준비된 분무용액에 Ce/Ni의 무게비가 30/70에 해당하도록 계산하여 Ce nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무하였다. 초음파를 통해서 형성된 마이크로 크기의 액적들은 5 $L \cdot min^{-1}$의 유량으로 (O_2) 900℃의 반응로를 거치면서 즉각적으로 열처리하여 30 wt%의 CeO_2가 균일하게 첨가된 NiO 난황구조를 합성하였다 (실시예 2-2). CeO_2가 첨가되지 않은 순수한 NiO 난황구조의 경우 Ce 소스의 첨가 없이 동일한 과정을 통해서 합성하였다 (비교예 2-2). 가스 센서의 제작에 관해서는 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.

[0090] **실시예 3 및 비교예 3**

[0091] 40 mL의 3차 증류수에 0.04 g의 SnO_2 상용분말 (SnO_2, %, Sigma-Aldrich, USA)을 넣고 30분 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. 분산된 슬러리를 1시간 동안 교반한 후 Ce/Sn의 무게비가 3/97에 해당하도록 계산하여 Ce nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가한 후 4시간 교반하였다. 이후 신선한 상태의 sodium borohydride ($NaBH_4$, 99.99%, Sigma-Aldrich, USA) 용액 10 mL (2 g/L)를 제조된 슬러리에 빠르게 주입하고 3시간 추가 교반한 후 원심분리를 통해 물로 5회 세척하였다. 세척 이후 남은 슬러리를 70 ℃의 오븐에 넣고 이틀 건조하여 CeO_2이 첨가된 SnO_2 전구체를 합성하였다. 수득한 전구체를 500 ℃에서 3시간 동

안 열처리하여 3 wt%의 CeO_2가 균일하게 첨가된 SnO_2 미분말을 합성하였다 (실시예 3). 순수한 SnO_2 미분말의 경우 별도의 합성과정 없이 상용 SnO_2 미분말을 500 ℃에서 3 시간 동안 열처리하여 얻었다 (비교예 3). 가스 센서의 제작에 관해서는 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.

[0092] **검토**

[0093] 상기와 같은 방법으로 합성된 미분말로 센서를 제조하여 가스 감응특성을 평가한 결과, 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 2-1, 실시예 3, 비교예 1-1, 비교예 1-2, 비교예 2-1, 비교예 3의 경우 공기 중에서는 고저항 상태를 나타내다가 아세톤이 유입되는 동시에 저항이 감소하는 n형 반도체 특성을 나타냈고, 실시예 2-2 및 비교예 2-2의 경우에는 공기 중에서는 저저항 상태를 나타내다가 아세톤이 유입되는 동시에 저항이 증가하는 p형 반도체 특성을 나타내었다. 따라서, n형 산화물 반도체의 경우 가스감도를 R_a/R_g (R_a: 공기 중에서의 센서 저항, R_g: 가스 중에서의 센서 저항)로 정의하고, p형 산화물 반도체의 경우에는 가스감도를 R_g/R_a로 정의하였다. 제조된 각 센서의 아세톤 감응특성을 건조분위기에서 측정하고, 이를 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서 측정한 아세톤 감도 및 센서저항과 비교하였다. 자세한 측정방법은 하기와 같다.

[0094] 건조 분위기의 공기 중에서 센서의 저항이 일정해진 이후 300초 후에 갑자기 피검가스 (아세톤 20 ppm)로 분위기를 바꿔 300초 동안 피검가스에 노출시킨 후, 다시 건조분위기의 공기로 분위기를 바꿔 1100초를 유지하여 건조 분위기에서의 가스감도를 측정하였다. 이 후, 갑자기 상대습도 20, 50, 80% 분위기의 공기로 분위기를 바꿔 300초 유지한 다음, 상대습도 20, 50, 80%가 포함된 피검가스에 300초 동안 노출시켜 첫 번째 습도에 따른 가스 감응특성을 평가하였다. 동일한 과정을 3회 추가 반복하여 습기 노출시간에 따른 가스 감응특성의 변화를 측정하였다. 또한, 상대습도 20, 50, 80% 분위기의 가스감도를 건조 분위기의 가스감도로 나눈 값을 가스감도 변화율로 정의하였으며, 상대습도 20, 50, 80% 분위기의 센서저항을 건조 분위기의 가스감도로 나눈 값을 센서저항 변화율로 정의했다. 그러므로, 가스감도 및 센서저항 변화율이 1을 나타내면 센서의 습도의존성이 거의 없는 것으로 이해할 수 있다.

[0095] 도 4는 초음파 분무열분해법을 통해 합성한 순수한 SnO_2 (비교예 1-1, a) 및 ZnO (비교예 1-2, c) 중공구조 미분말; WO_3 (비교예 2-1, e) 및 NiO (비교예 2-2, g) 난황구조 미분말; 및 실시예 1-1 (b), 실시예 1-2 (d), 실시예 2-1 (f), 실시예 2-2 (h) 미분말에 대한 SEM 사진을 도시한 것이다.

[0096] 도 4를 참조하면, 비교예 1-1과 비교예 1-2는 내부가 비어있는 중공구조임을 알 수 있고 (a, c), 비교예 2-1과 비교예 2-2의 경우 중공구조 내부에 중공구조가 추가적으로 존재하는 난황구조를 나타냄을 알 수 있다 (e, g). 각각 2, 5, 12, 30 wt%의 CeO_2를 첨가하고 동일한 과정을 통하여 합성한 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 2-1 및 실시예 2-2에 따른 미분말의 경우에도, CeO_2의 첨가 유무 및 농도에 관계없이 중공구조 (b, d) 및 난황구조 (f, h)를 유지하는 것을 알 수 있다.

[0097] 도 5는 용액교반법을 이용하여 합성한 실시예 3 및 상용 SnO_2 미분말 (비교예 3)에 대한 SEM 사진이다. 도 5를 참조하면, 상용 SnO_2 미분말의 크기는 수 nm 크기로 작았고 (a), CeO_2 첨가 이후에도 크기가 증가하거나 응집되는 현상 없이 거의 동일한 구조를 나타내었다 (b).

[0098] 도 6은 XRD를 이용한 실시예 1-1, 비교예 1-1, 실시예 1-2, 비교예 1-2, 실시예 2-1, 비교예 2-1, 실시예 2-2 및 비교예 2-2에 대한 상분석 결과이다. 도 6을 참조하면, 비교예 1-1의 X선 회절패턴은 정방정계 (tetragonal) 구조의 SnO_2를 나타내었다 (a1). 또한, 실시예 1-1의 X선 회절패턴은 2 wt%의 CeO_2가 첨가되었음에도 불구하고 CeO_2와 관계된 회절패턴을 확인할 수 없었다 (a2). 이는 첨가된 CeO_2의 양이 매우 적어 XRD의 분석한계를 벗어났거나 CeO_2 나노입자가 SnO_2 중공구조 전체에 고르게 분포하기 때문으로 판단된다.

[0099] 한편, 비교예 1-2의 회절패턴은 육방정계 (hexagonal) 구조의 ZnO를 나타내었다 (b1). 또한, 실시예 1-2의 경우 첨가된 CeO_2의 양이 XRD의 측정한계보다 높은데도 불구하고 (5 wt%) CeO_2와 관계된 회절패턴이 발견되지 않았다 (b2). 이는 첨가된 CeO_2가 ZnO 중공구조 전체에 수 nm 크기로 매우 균일하게 분산되어 있음을 보여준다.

[0100] 더 나아가, 비교예 2-1의 회절패턴은 단사정계 (monoclinic) 구조의 WO_3로 확인되었다 (c1). 또한, 12 wt%의 CeO_2가 첨가된 실시예 2-1의 회절패턴에서는 형석 입방정계 (fluorite cubic) 구조를 가지는 CeO_2의 회절패턴을

확인할 수 있었는데, 이는 CeO_2 나노입자의 분산도와는 관계없이 첨가된 CeO_2의 절대량 (12 wt%)이 매우 많기 때문으로 판단된다 (c2). 실시예 2-1은 입방정계 구조를 가지는 NiO의 회절패턴을 보였고 (d1), 실시예 2-2의 경우 NiO와 CeO_2의 회절패턴이 함께 나타났다 (d2).

[0101] 한편, 각 미분말에 대한 상 분석결과에서 가스 감응체 (SnO_2, ZnO, WO_3, NiO)와 CeO_2 간의 이차상이 발견되지 않았으므로, 첨가된 CeO_2는 나노입자의 형태로 가스 감응체 전 영역에 걸쳐 고르게 분포하고 있는 것으로 판단된다.

[0102] 도 7은 XRD를 이용한 실시예 3 및 비교예 3에 대한 상분석 결과이다. 도 7을 참조하면, 비교예 3은 정방정계 구조의 SnO_2의 회절패턴을 나타내었다 (a1). 실시예 3의 경우 CeO_2의 첨가량 (2 wt%)이 실시예 1-1과 동일함에도 불구하고, SnO_2의 회절패턴과 함께 CeO_2의 회절패턴이 함께 나타났다 (a2). 이는 초음파 분무열분해법을 이용하지 않고 용액교반법으로 CeO_2-금속산화물 나노구조를 합성할 경우에는, 초음파 분무열분해법에 비해서 CeO_2 나노입자가 가스 감응체 전체에 균일하게 분포하기 어렵다는 점을 보여준다.

[0103] 도 8은 450 ℃에서 측정한 비교예 1-1, 실시예 1-1의 건조 분위기와 상대습도 80% 분위기에서의 20 ppm 아세톤 가스 감응 트랜지언트 (transient) 및 가스감도 비교결과이다. 도 8을 참조하면, 비교예 1-1은 건조분위기에서 아세톤 20 ppm에 대해 높은 감도를 나타냈으나, 상대습도 80% 분위기에 노출될 경우 아세톤 감도가 크게 감소하였으며, 동시에 센서의 저항 또한 건조분위기에 비해 크게 감소하였다 (a1 및 a2). 이는 SnO_2와 같은 n형 산화물 반도체형 가스 센서가 습기에 노출되었을 때 발생하는 일반적인 현상으로서, 센서의 성능을 저하시키고 오작동을 유발하는 주요 요인이다. 반면에, 실시예 1-1의 경우 상대습도 80% 분위기에 갑자기 노출된다고 하더라도 빠른 시간 내에 (< 300 s) 아세톤 감도와 저항이 건조 분위기에서와 거의 유사한 값을 나타내었다 (도 8b1). 상기 결과는 CeO_2가 SnO_2에 첨가될 경우, 일반적인 산화물 반도체형 가스 센서와는 달리 외부의 습기의 존재유무에 관계없이 고신뢰성으로 일정한 가스 감응특성을 확보할 수 있음을 잘 보여준다 (b2).

[0104] 도 9는 450℃에서 측정한 비교예 1-1, 실시예 1-1, 비교예 1-2, 실시예 1-2, 비교예 2-1, 실시예 2-1, 비교예 2-2 및 실시예 2-2의 건조 분위기와 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서의 20 ppm의 아세톤 가스감도 비교결과이다. 도 9를 참조하면, 비교예 1-1, 비교예 1-2, 비교예 2-1, 비교예 2-2의 경우, 외부에서 공급되는 상대습도의 농도가 증가할수록 가스 감응체의 표면이 수산기로 피독되는 정도가 증가하므로 가스감도가 점점 감소하는 경향을 보였다 (a,c,e,g). 반면에, CeO_2가 첨가된 실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 2-1, 실시예 2-2는 상대습도의 존재유무 및 농도에 관계없이 거의 일정한 아세톤 감도를 나타내었다 (b,d,f,h). 이는 첨가된 CeO_2가 가스 감응체의 표면이 수산기로 인해 피독되는 현상을 방지하는 역할을 하고 있음을 보여준다. 센서감도의 신뢰성을 평가할 수 있는 지표인 가스감도 변화율을 상대습도 80% 분위기에서 계산한 결과, 비교예들에 따른 가스 센서의 가스감도 변화율은 각각 0.81 (비교예 1-1), 0.49 (비교예 1-2), 0.66 (비교예 2-1), 0.84 (비교예 2-2)로 낮게 나타난 반면, 실시예들에 따른 가스 센서들의 경우 각각 1.03 (실시예 1-1), 0.97 (실시예 1-2), 0.98 (실시예 2-1), 1.03 (실시예 2-2)로 거의 1에 근접한 값을 나타내었다. 이는 습도의존성을 나타내는 산화물 반도체에 수분 흡수제로서 CeO_2를 첨가하게 되면 가스감도의 습도의존성을 거의 대부분 제거할 수 있음을 잘 보여준다.

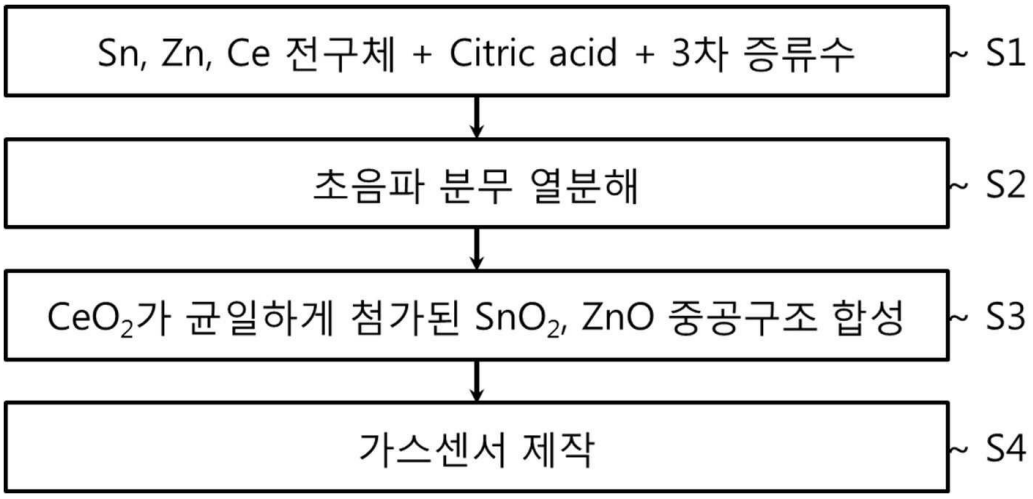
[0105] 도 10은 450℃에서 측정한 비교예 1-1, 실시예 1-1, 비교예 1-2, 실시예 1-2, 비교예 2-1, 실시예 2-1, 비교예 2-2 및 실시예 2-2의 건조 분위기와 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서의 센서저항 비교결과이다. 도 10을 참조하면, n형 산화물 반도체인 비교예 1-1, 비교예 1-2, 비교예 2-1에 따른 가스 센서의 경우, 상대습도가 증가할수록 수분과 가스 감응체의 반응으로 인해 생성되는 전자의 양이 증가하여 센서 저항이 감소하는 모습을 나타냈다 (a,c,e). 반면에, 비교예 2-1에 따른 가스 센서는 p형 산화물 반도체이므로, 습기와의 반응으로 생성되는 전자가 NiO 내 홀의 농도를 감소시키기 때문에 습도가 증가할수록 센서 저항이 점점 증가하는 모습을 나타냈다 (g). 이와 같은 비교예들에 따른 가스 센서들의 습도에 따른 센서 저항의 변화는 센서가 가스와 반응했을 때 발생하는 저항변화와 유사한 경향 (n형: 가스 감응 시 저항감소; p형: 가스 감응 시 저항증가)을 나타내기 때문에 센서의 오작동을 유발하는 주요 요인이다. 반면에, CeO_2가 첨가된 실시예들에 따른 가스 센서들은 외부 습기의 존재유무 및 농도에 관계없이 거의 일정한 센서저항을 나타내었다 (b,c,f,h). 상대습도 80% 분위기를 기준으로 계산한 센서의 신뢰성을 평가할 수 있는 지표인 센서저항 변화율은 비교예들에 따른 가스 센서들의 경우 각각 0.61 (비교예 1-1), 0.46(비교예 1-2), 0.73 (비교예 2-1), 0.93 (비교예 2-2, 건조 분위기 센서저항/습

도 분위기 센서저항)으로 낮게 나타난 반면, 실시예들에 따른 가스 센서들의 경우 각각 0.97 (실시예 1-1), 0.99 (실시예 1-2), 1.0 (실시예 2-1), 1.0 (실시예 2-2)으로 거의 1에 근접한 값을 나타냈다. 이는 수분흡수제로서 CeO_2 나노입자를 가스 감응물질에 첨가할 경우, 가스감도 뿐만 아니라 센서 저항의 습도안정성 또한 동시에 확보 가능하며, 습기의 존재유무 및 농도에 관계없이 일정한 가스 감응특성을 나타내는 고신뢰성 가스 센서를 구현할 수 있음을 잘 보여준다.

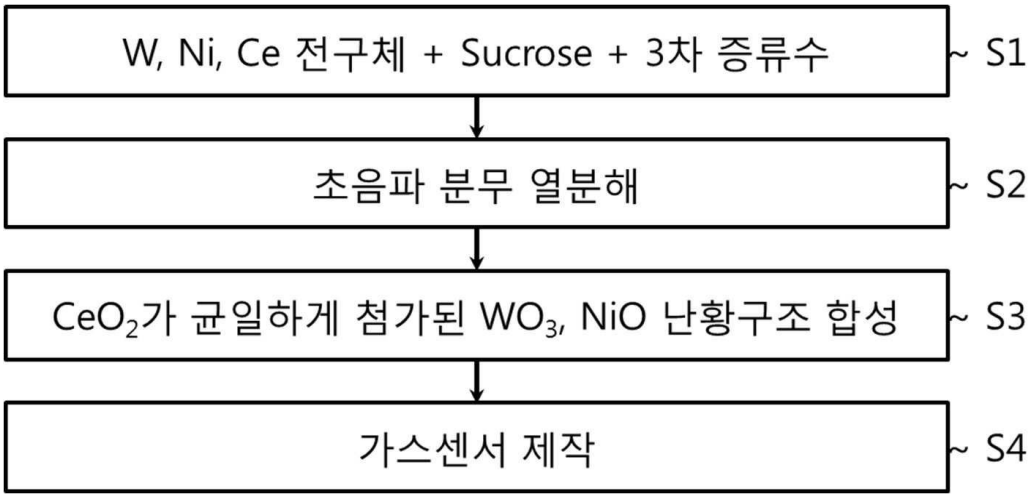
[0106] 도 11은 450 ℃에서 측정한 비교예 3 및 실시예 3에 따른 가스 센서들의 건조 분위기와 상대습도 20, 50, 80% 분위기에서의 20 ppm의 아세톤 가스감도를 비교한 결과이다. 도 11을 참조하면, 상용 SnO_2 분말 (비교예 3)의 경우, 건조 분위기와 상대습도 80% 분위기에서의 아세톤 감도와 센서저항이 서로 큰 차이를 나타내었다 (a, c; 가스감도 변화율: 0.84; 센서저항 변화율: 0.75). 용액교반법을 통해 CeO_2를 첨가한 경우 (실시예 3), 비교예 3에 비해서는 아세톤 감도 및 센서저항의 습도의존성이 개선되었지만 (b, d; 가스감도 변화율: 0.89; 센서저항 변화율: 0.93), Ce의 첨가량이 동일함에도 불구하고 실시예 1-1과 같은 습기에 대한 고신뢰성을 나타내지는 않았다 (가스감도 변화율: 1.03; 센서저항 변화율: 0.97). 이는 CeO_2를 산화물 반도체에 첨가하는 것만으로도 센서의 습도의존성을 감소시킬 수 있다는 점을 보여주는 동시에 CeO_2의 수분흡수 및 제거 효과를 극대화시키기 위해서는 CeO_2를 가스 감응체 전체에 균일하게 도포하는 것이 매우 중요하다는 점을 보여준다.

도면

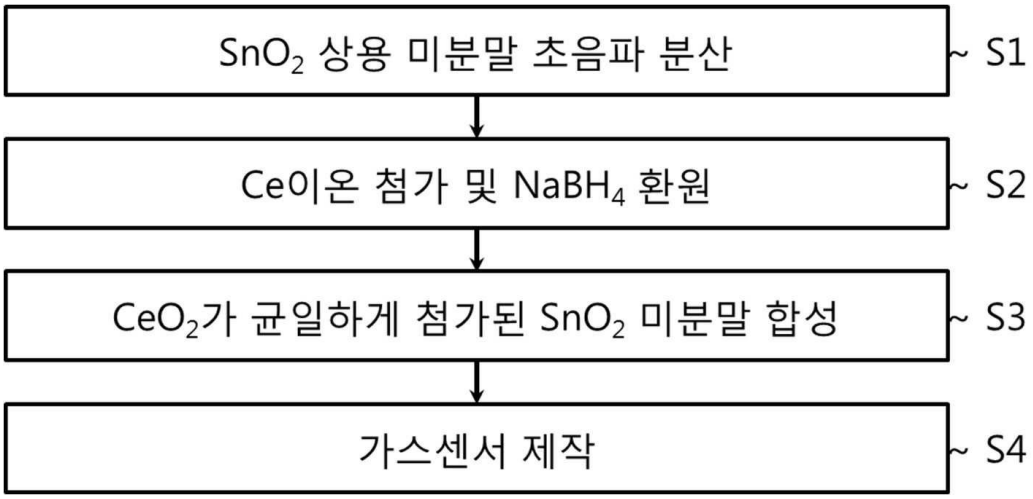
도면1



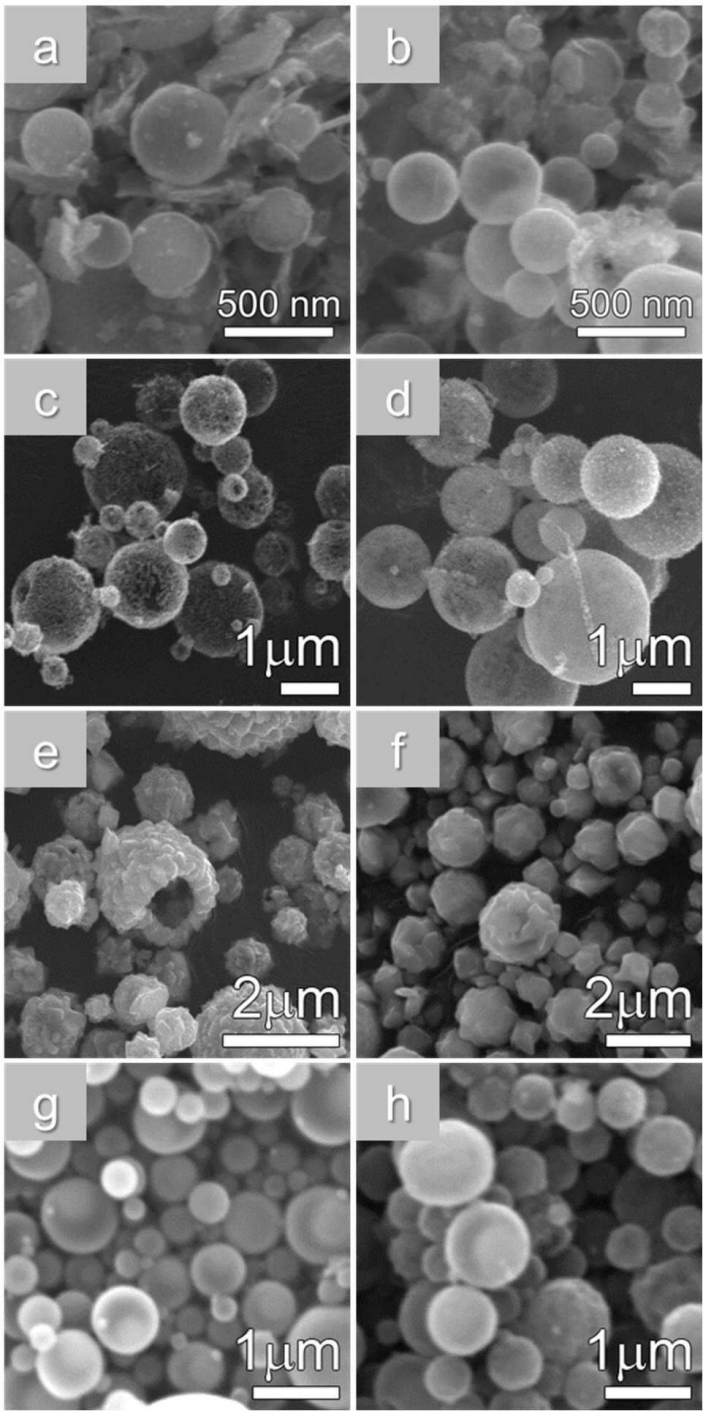
도면2


W, Ni, Ce 전구체 + Sucrose + 3차 증류수
~ S1
초음파 분무 열분해
~ S2
CeO_2가 균일하게 첨가된 WO_3, NiO 난황구조 합성
~ S3
가스센서 제작
~ S4

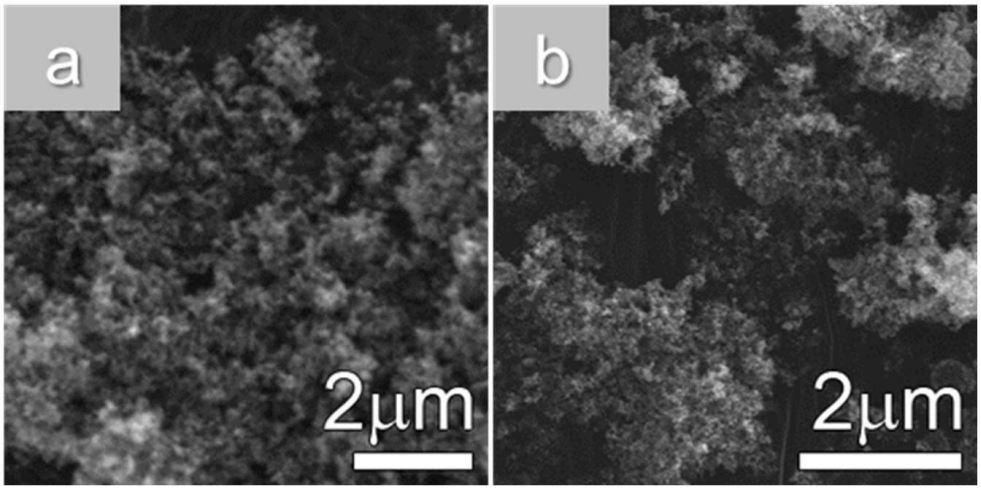
도면3


SnO_2 상용 미분말 초음파 분산
~ S1
Ce이온 첨가 및 $NaBH_4$ 환원
~ S2
CeO_2가 균일하게 첨가된 SnO_2 미분말 합성
~ S3
가스센서 제작
~ S4

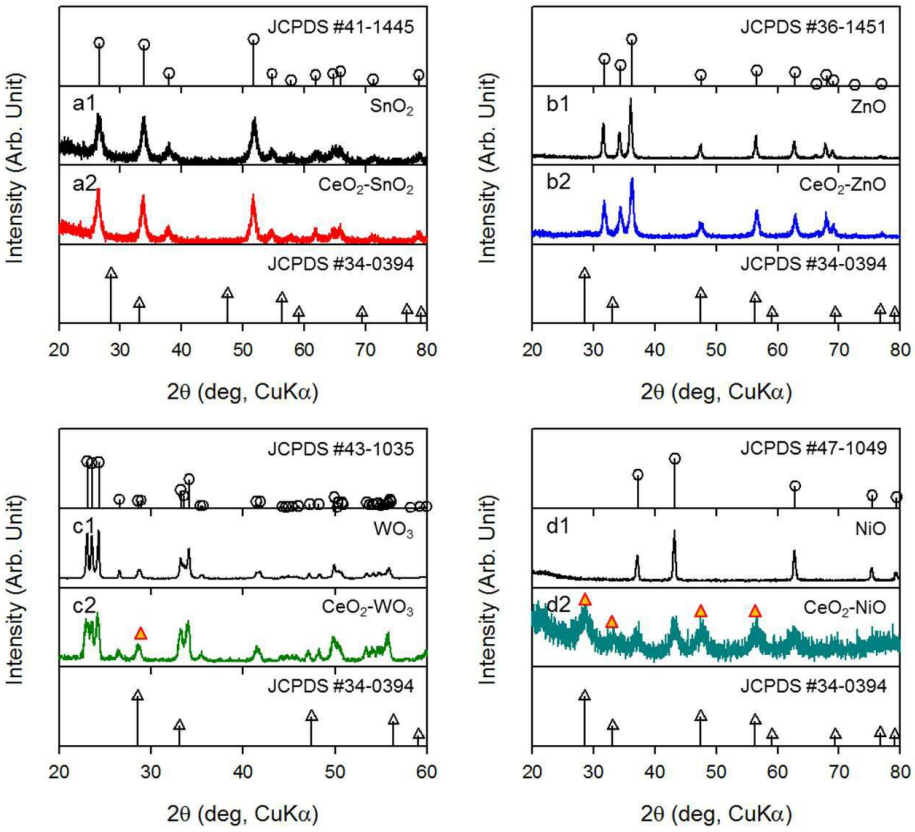
도면4



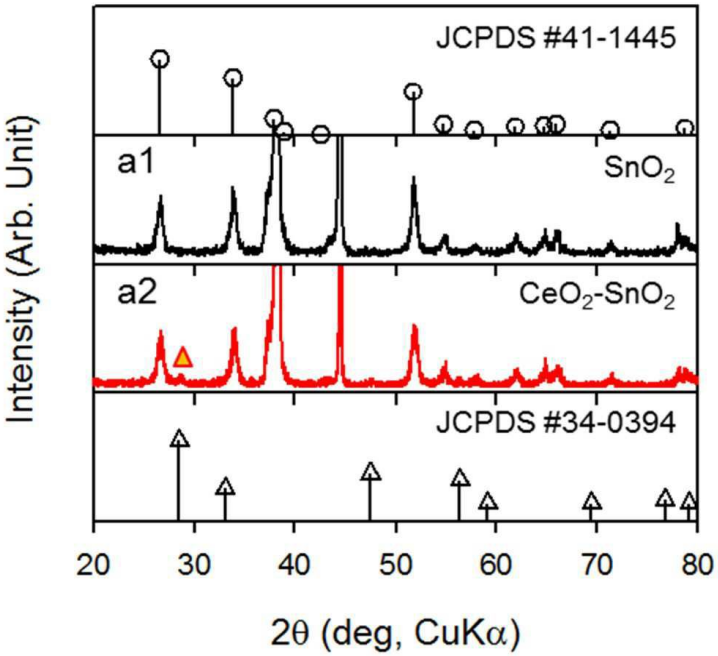
도면5


a
2μm
b
2μm

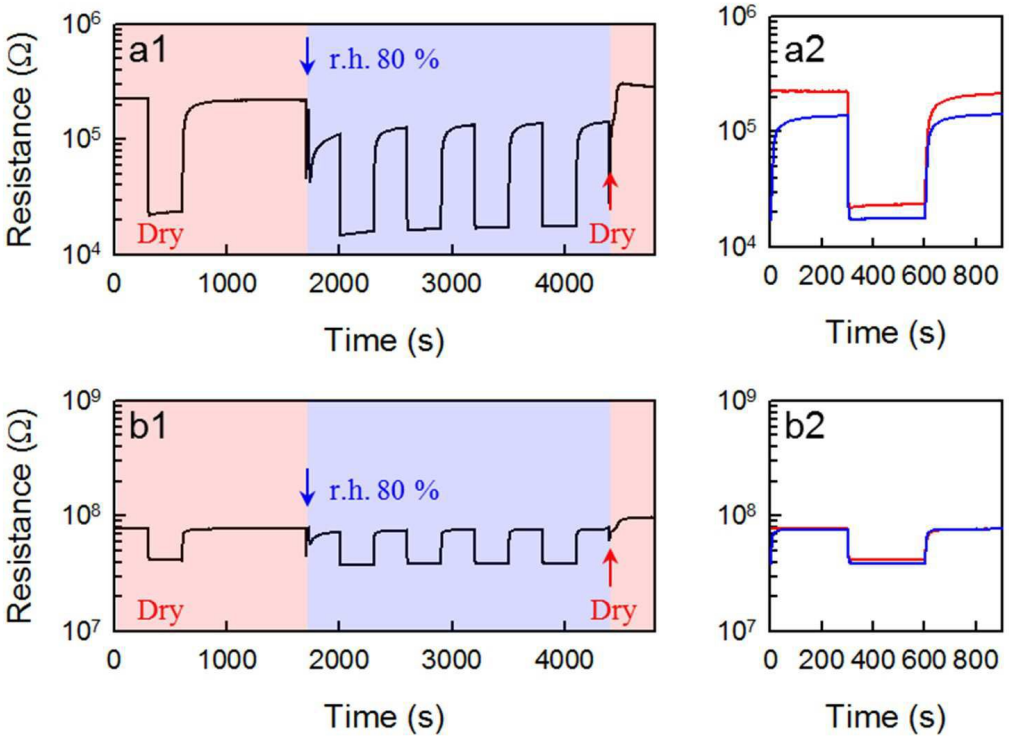
도면6


JCPDS #41-1445
a1
SnO2
a2
CeO2-SnO2
JCPDS #34-0394
Intensity (Arb. Unit)
2θ (deg, CuKα)
JCPDS #36-1451
b1
ZnO
b2
CeO2-ZnO
JCPDS #34-0394
JCPDS #43-1035
c1
WO3
c2
CeO2-WO3
JCPDS #34-0394
JCPDS #47-1049
d1
NiO
d2
CeO2-NiO
JCPDS #34-0394

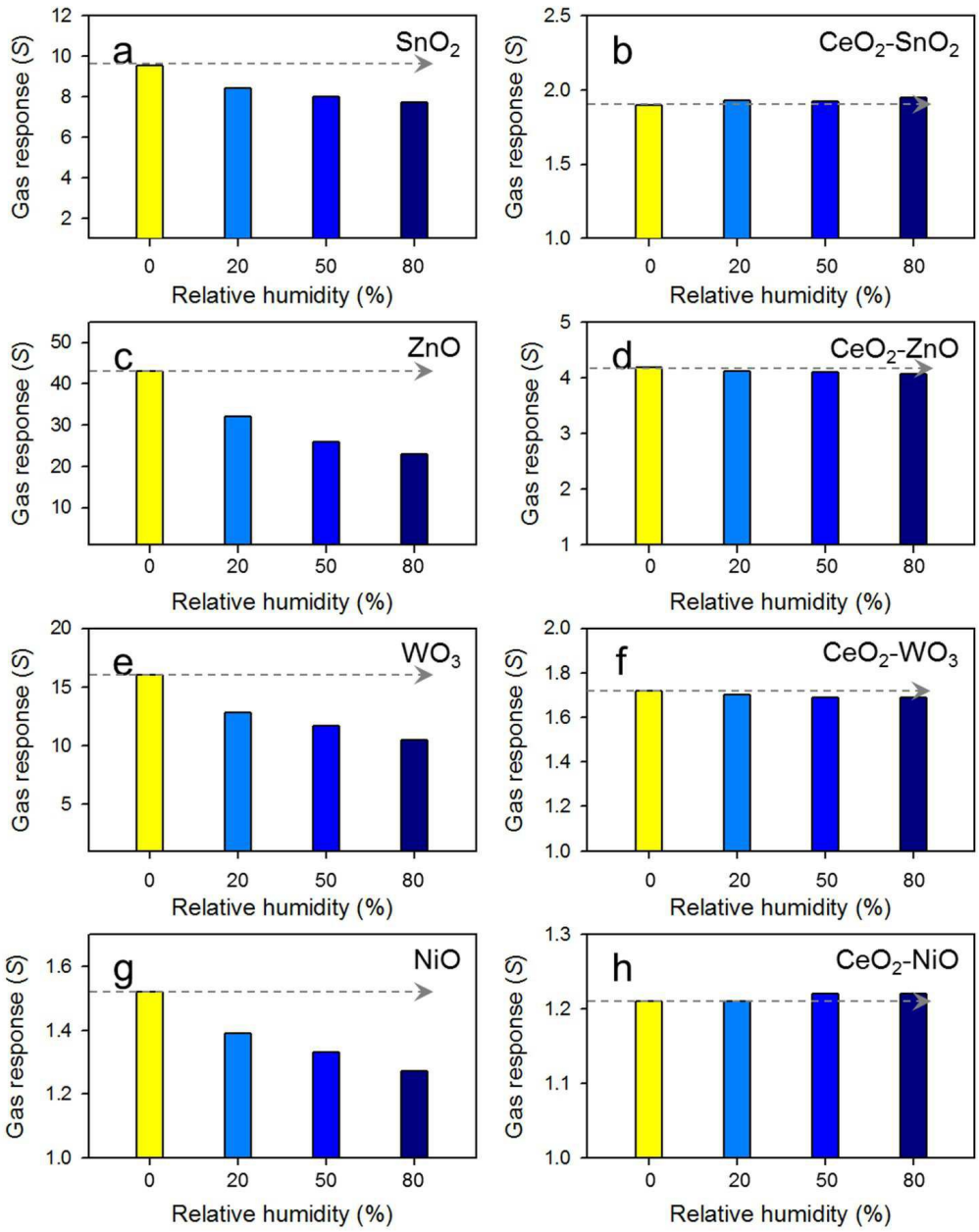
도면7


JCPDS #41-1445
a1
SnO2
a2
CeO2-SnO2
JCPDS #34-0394
Intensity (Arb. Unit)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg, CuKα)

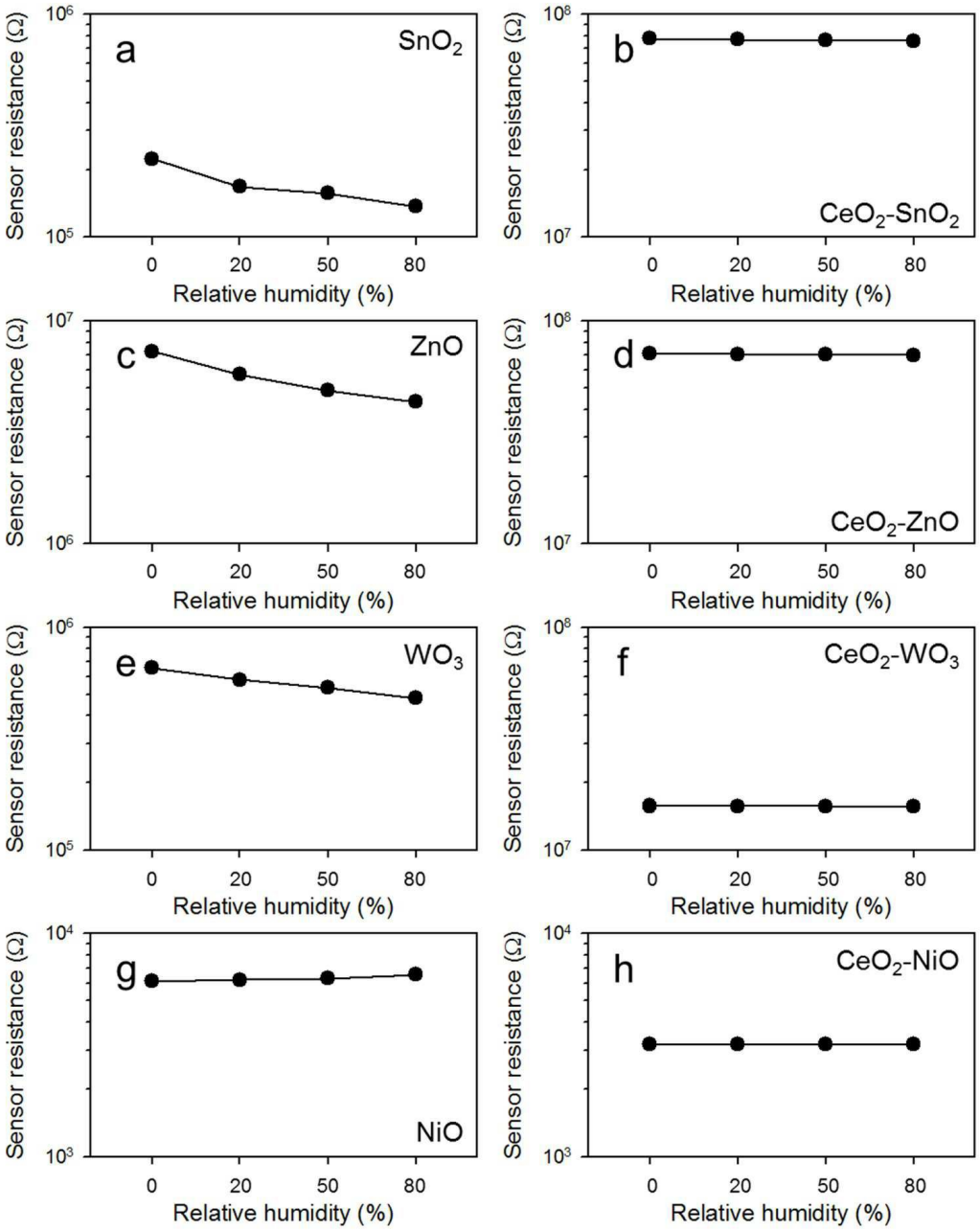
도면8


a1
r.h. 80 %
Dry
Dry
Resistance (Ω)
Time (s)
a2
Time (s)
b1
r.h. 80 %
Dry
Dry
Resistance (Ω)
Time (s)
b2
Time (s)

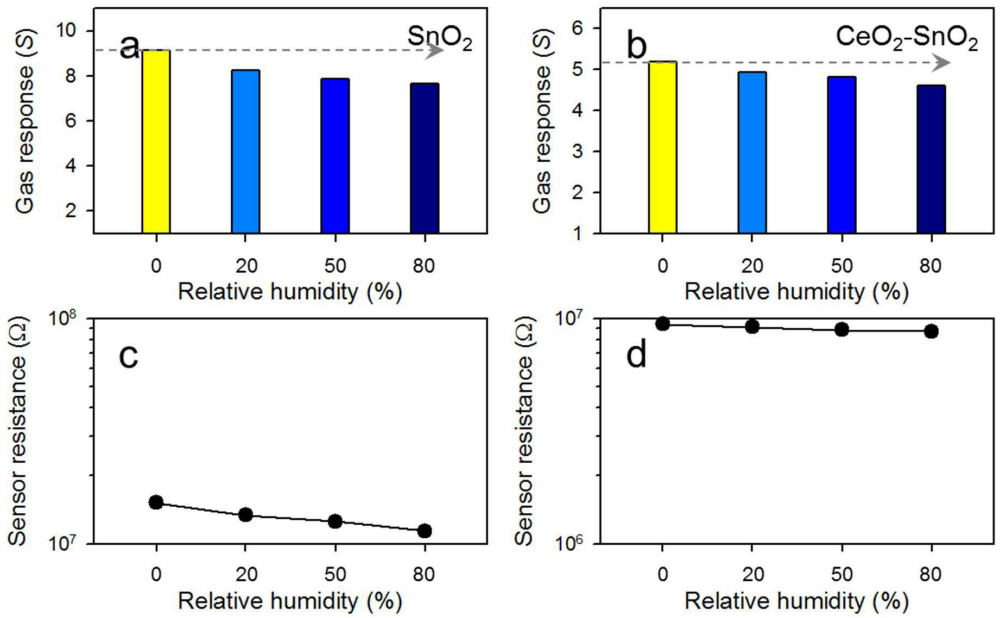
도면9


a
SnO2
b
CeO2-SnO2
c
ZnO
d
CeO2-ZnO
e
WO3
f
CeO2-WO3
g
NiO
h
CeO2-NiO
Gas response (S)
Relative humidity (%)
0
20
50
80

도면10


a
SnO2
b
CeO2-SnO2
c
ZnO
d
CeO2-ZnO
e
WO3
f
CeO2-WO3
g
NiO
h
CeO2-NiO
Sensor resistance (Ω)
Relative humidity (%)
0
20
50
80

도면11


a
SnO2
Gas response (S)
10
8
6
4
2
0
20
50
80
Relative humidity (%)
b
CeO2-SnO2
Gas response (S)
6
5
4
3
2
1
0
20
50
80
Relative humidity (%)
c
Sensor resistance (Ω)
10^8
10^7
0
20
50
80
Relative humidity (%)
d
Sensor resistance (Ω)
10^7
10^6
0
20
50
80
Relative humidity (%)