(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0085560
(43) 공개일자 2015년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0005180
(22) 출원일자 2014년01월15일
심사청구일자 2014년01월15일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
건국대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 120, 건국대학교내 (화양동)
(72) 발명자
강윤찬
서울 광진구 광나루로56길 32, 208동 2202호 (구의동, 현대2차아파트)
이종흔
서울 강남구 영동대로 230, 5동 602호 (대치동, 우성1차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

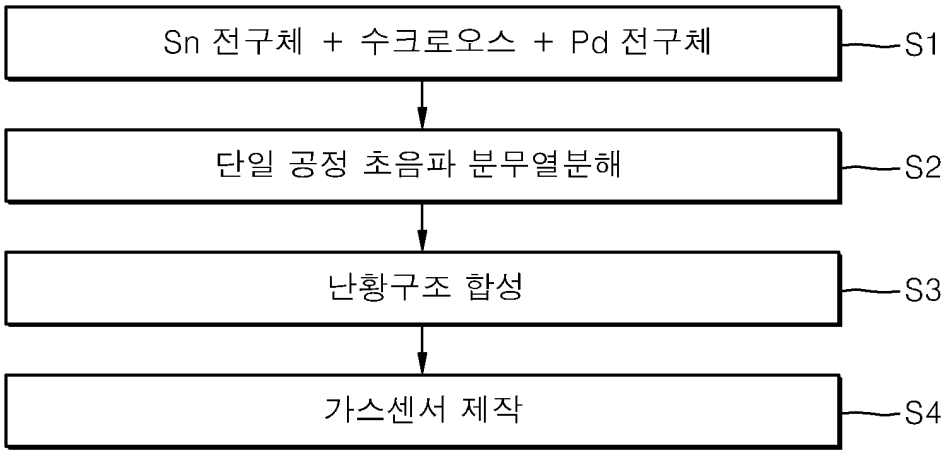
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말을 이용한 메틸벤젠 가스 센서 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

메틸벤젠 가스의 선택적 감응이 가능한 가스 센서 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 가스 센서는 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)로 이루어진다. 이러한 가스 센서는 벤젠, 포름알데히드, 알콜 등에 대한 감도가 무시할 수 있을 만큼 작으면서도, 자일렌, 톨루엔 등의 메틸벤젠 가스에 대해 매우 높은 선택성과 감도를 나타낸다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

홍영준

서울특별시 금천구 독산로 78-6

윤지욱

서울 성북구 오패산로 90, 112동 1902호 (하월곡동, 삼성래미안아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A2A101006545
부처명 미래과학창조부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 질병 자가 진단용 고신뢰성 날숨가스 감응 산화물 소재설계
기 여 율 25/100
주관기관 고려대학교 산학협력단
연구기간 2013.05.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10047868
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리
연구사업명 소재원천기술개발사업
연구과제명 운전자 음주여부를 3초이내로 감지하기 위한 반도체식 가스센서 어레이 및 복합센서/모듈 개발
기 여 율 25/100
주관기관 (주)센텍코리아
연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012R1A2A02046367
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 기상 공정에 의한 초고용량 커패시터용 탄소소재/금속산화물 복합체 전극 소재 one-step 제조 기술 개발
기 여 율 50/100
주관기관 건국대학교 산학협력단
연구기간 2012.09.01 ~ 2015.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)로 이루어진 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 팔라듐의 첨가량이 0 wt% 보다 크고 3 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서.

청구항 3

팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)을 형성하는 단계; 및

상기 미분말로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하는 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 미분말을 형성하는 단계는

주석 전구체, 수크로오스(sucrose) 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 분무 용액을 준비하는 단계; 및

상기 분무 용액을 이용해 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 가스 센서 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화물 반도체형 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 특정 피검 가스의 검지에 특화된 새로운 조성의 가스 센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산화물 반도체형 가스 센서는 소형 집적화가 가능하고 염가이며 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 실내·외 환경 가스의 보다 정밀한 검지, 질병 자가진단용 가스 센서, 모바일 기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각센서에 사용 가능한 가스 센서 등이 요구되고 있다.

[0003] 감지가 필요한 가스 중에서도 휘발성 유기화합물은 인체에 유해한 것으로 알려져 있으며, 가구, 용매, 페인트 등 다양한 부분에서 방출되고 있으므로, 실내 환경에서 유해한 휘발성 유기화합물의 농도를 검출하는 것은 매우 중요하다. 실내·외 환경에서 인체에 유해한 대표적인 물질로는 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 포름알데히드(formaldehyde, HCHO), 알콜 등의 휘발성 유기화합물이 있다. 특히 벤젠, 자일렌, 톨루엔은 방향족 탄화수소로서 서로 유사한 분자 구조를 가지고 있다. 그러나, 벤젠은 백혈병 등을 유발시킬 수 있는 발암 물질로 알려져 있는 반면, 자일렌, 톨루엔 등의 메틸 벤젠은 안질환, 편두통과 같은 호흡기 계통 및 신경계 계통의 다양한 질환을 유발할 수 있다고 보고되고 있는 등, 인체에 미치는 영향은 서로 매우 다르다.

[0004] 최근 환경 가스 검출 센서에 대한 수요의 증가에 따라 비표면적을 극대화한 나노 구조(나노선, 나노섬유, 나노중공구조, 나노 계층구조 등)를 이용하여 가스 감응 특성을 크게 향상시킨 실내 환경 가스 검출용 산화물 반도

체형 가스 센서가 개발되고 있다. 그러나, 대부분의 산화물 반도체형 가스 센서(SnO_2, In_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, NiO, CuO, Co_3O_4, Cr_2O_3 등)는 상기 5종의 휘발성 유기화합물에 유사한 감도를 보인다. 그러나, 상기 5종의 휘발성 유기화합물은 인체에 미치는 영향이 위와 같이 서로 크게 다르므로, 개별적으로 선택성 있는 감응이 요구된다. 서로 유사한 방향족 탄화수소를 구별하지 못하고 단순히 방향족 탄화수소의 총량을 감응할 경우, 개별 오염원에 대한 대응 방법, 해결 방안을 적절히 결정할 수 없는 문제가 발생하기 때문이다. 또한, 실내에서는 요리, 음주 등의 환경에 의해 알콜 가스가 빈번히 발생하고 포름알데히드의 농도도 크게 나타나므로, 실내 환경 오염을 검지하는 가스 센서는 알콜 및 포름알데히드에 대한 감도가 낮아야 한다. 그러나, 현재까지 대부분의 산화물 반도체형 가스 센서는 알콜에 대한 감도가 매우 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 휘발성 유기화합물 중에서도 인체에 미치는 영향이 서로 유사한 자일렌, 톨루엔을 포함하는 메틸벤젠 가스를 선택적으로 그리고 고감도로 감응하는 개량된 성능의 산화물 반도체형 가스 센서를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 위와 같은 산화물 반도체형 가스 센서를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서는, 가스 감응층이 팔라듐(Pd)이 첨가된 산화주석(SnO_2) 난황구조 미분말(Pd-loaded SnO_2 yolk shell spheres)로 이루어진 메틸벤젠 가스 감지용 가스 센서이다.

[0008] 상기 난황구조는 겉껍질, 상기 겉껍질 내부의 속껍질, 상기 속껍질 내부의 나노구로 구성된다. 가스 감응물질로 널리 알려져 있는 산화주석을 난황구조로 설계하고 촉매특성이 뛰어난 팔라듐을 난황구조에 균일하게 첨가함으로써 화학적으로 안정하며 거대분자구조를 가진 자일렌, 톨루엔과 메틸벤젠에 대해 높은 감도와 선택성을 동시에 나타내는 산화물 반도체형 가스센서를 구현할 수 있다.

[0009] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 가스 센서 제조 방법에서는, 팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말을 형성한 다음 이것을 이용해 가스 감응층을 형성한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말을 이용해 가스 센서를 제조한다. 난황구조는 겉껍질, 겉껍질 내부의 속껍질, 그리고 속껍질 내부의 나노구로 구성된다. 이와 같은 본 발명의 난황구조는 구형구조에 비해 비표면적이 크며 다수의 기공을 확보하고 있어 가스 확산에 유리하며, 다수의 껍질을 가지고 있기 때문에 유입된 가스가 감응물질과 반응할 가능성이 높은 마이크로리액터(microreactor)로서 최적화된 구조이다.

[0011] 특히 본 발명에서는 촉매 특성이 뛰어난 팔라듐을 첨가하는데, 겉껍질의 팔라듐은 에탄올이나 포름알데히드와 즉각적으로 반응하여 이들의 난황구조 내부 유입을 효과적으로 막아주고, 속껍질 및 나노구의 팔라듐은 껍질층을 통과한 이후에 난황구조 내부에 장시간 체류하는 메틸벤젠에 대한 지속적인 분해반응을 유발함으로써 메틸벤젠에 대한 고감도, 고선택성을 나타낼 수 있도록 한다.

[0012] 이와 같이, 본 발명에 따른 가스 센서는 벤젠에 대한 가스 감도가 매우 낮아 메틸벤젠 계통의 유해 환경 가스만을 선택적으로 검출하여 이에 대한 적절한 대응을 할 수 있게 하는 장점을 가진다. 또한, 본 발명에 따른 가스 센서는 알콜에 대한 감도가 낮아, 실내에서 요리, 음주 등의 환경에 의해 발생하는 알콜 가스를 감지하지 않고 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 유리하다. 뿐만 아니라, 실내에서 보통 높은 농도로 감지되는 포름알데히드에 대한 감도도 매우 낮으므로 자일렌, 톨루엔을 선택적으로 감응하는 데 매우 유리하다.

[0013] 실내 환경 가스들의 농도는 대체로 수백 ppb에서 수 ppm 정도로 낮아, 저농도의 가스를 재현성있게 검지해내기 위해서는 센서의 선택성뿐만 아니라 높은 가스 감도 역시 요구된다. 본 발명에서는 가스 확산 및 지속적 반응에 매우 유리한 난황구조의 산화주석 마이크로리액터에 촉매인 팔라듐을 첨가하여 자일렌 5 ppm에 대해 (공기중저항-가스분위기저항)/공기중저항=17.1의 고감도를 달성할 수 있다. 또한 높은 선택성(3.2)을 동시에 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1과 도 2는 본 발명에 따른 가스 센서의 개략적인 단면도들이다.

도 3은 본 발명 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예에서 제조한 미분말의 SEM 사진과 TEM 사진들이다.

도 5는 비교예에서 제조한 미분말의 SEM 사진과 TEM 사진들이다.

도 6은 실시예 1-1, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 에탄올(ethanol) 감도 대비 자일렌과 톨루엔 감도비의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다.

도 7은 다양한 농도의 팔라듐을 난황구조에 첨가했을 때의 가스 센서의 선택성을 나타낸 것이다.

도 8은 동작온도 350℃에서 실시예 1-1, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 다양한 가스에 대한 가스 감도를 비교한 결과이다.

도 9는 팔라듐, Ag, Pt를 0.3 wt% SnO_2 난황구조에 첨가했을 경우의 동작온도 350℃에서 측정한 실시예 1-1, 비교예 4, 비교예 5의 다양한 가스에 대한 가스 감도를 비교한 결과이다.

도 10의 (a)와 (b)는 실시예 1-1의 자일렌 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타낸 것이다.

도 11의 (a)는 가스 농도에 따른 가스 감도이고, (b)는 본 발명과 기존 연구에서 에탄올 가스에 대한 자일렌 가스의 선택성($S_{xyelene}/S_{ethanol}$)을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0016] 본 발명에서는 벤젠, 포름알데히드, 알콜 등의 방해 가스에 대한 가스 감도는 매우 작으면서도, 자일렌, 톨루엔에 대해서는 높은 선택성을 가지는 고감도, 고선택성의 메틸벤젠 검출용 산화물 반도체형 가스 센서가 난황구조의 산화주석 마이크로리액터(microreactor)와 팔라듐의 시너지 효과를 통해 설계 가능하다는 것을 제안한다.

[0017] 도 1과 도 2는 본 발명에 따라 가스 감응층이 팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말로 이루어진 가스 센서의 개략적인 단면도들이다. 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 난황구조의 산화주석 마이크로리액터에 팔라듐이 첨가된 기본 물질로 이루어진 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.

[0018] 먼저 도 1에 도시한 가스 센서는 가스 감응층(120) 하면과 상면에 각각 전극(110, 130)이 구비된 구조이다. 다음으로 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 팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말로 이루어진다.

[0019] 산화주석은 대부분의 가스에 대해 감응특성이 매우 뛰어난 물질로, 특히 본 발명에서는 난황구조로 합성하여 이용한다. 난황구조는 겉껍질, 겉껍질 내부의 속껍질, 그리고 속껍질 내부의 나노구로 구성된다. 상기와 같은 구조는 알콜과 포름알데히드와 같이 산화주석과 반응성이 뛰어난 가스들의 분해가 겉껍질에서 발생하게 하여 반응성이 뛰어난 가스들이 난황구조 내부로 침투하는 것을 막는다. 특히, 난황구조에 첨가된 팔라듐 중 겉껍질에 존재하는 팔라듐은 반응성이 뛰어난 에탄올이나 포름알데히드와 즉각적으로 반응함으로써 이들의 난황구조 내부 유입을 효과적으로 막아주는 역할을 한다. 따라서, 이러한 구조의 기본 물질로 이루어진 가스 센서는 벤젠이나 알콜에 대해 낮은 감도를 가지게 된다.

[0020] 화학적으로 안정하여 즉각적인 반응이 거의 일어나지 않는 자일렌 및 톨루엔과 같은 거대분자는 일단 겉껍질을 통과하여 난황구조 내부에 들어오면 난황구조 내부에 체류하는 시간이 길어져 지속적인 분해반응이 일어난다. 또한, 난황구조에 첨가된 팔라듐 중 속껍질 및 나노구에 존재하는 팔라듐은 난황구조 내부에 장시간 체류하는

메틸벤젠에 대한 지속적인 분해반응을 유발하는 촉매 역할을 하게 된다. 따라서, 이러한 구조의 기본 물질로 이루어진 가스 센서는 메틸벤젠에 대해 높은 감도를 가지게 된다.

[0021] 다음 실험예에서 상세히 설명하는 바와 같이, 비교예 중 하나인 순수한 산화주석 난황구조의 경우 메틸벤젠의 낮은 반응성으로 인해 난황구조를 가지고 있음에도 불구하고 메틸벤젠에 대한 가스 감도가 낮게 나타났지만, 본 발명에서와 같이 촉매 특성이 뛰어난 팔라듐이 첨가된 경우에는 팔라듐이 첨가된 겉껍질이 반응성이 뛰어난 에탄올이나 포름알데히드와 즉각적으로 반응하여 이들의 난황구조 내부 유입을 효과적으로 막아주고 팔라듐이 첨가된 속껍질 및 나노구는 난황구조 내부에 장시간 체류하는 메틸벤젠에 대한 지속적인 분해반응을 유발함으로써 메틸벤젠에 대한 고감도, 고선택성을 나타냈다.

[0022] 이와 같이, 상기의 난황구조와 메틸벤젠 분해에 효과적인 팔라듐 촉매의 시너지 반응은 일반적으로 반응성이 매우 뛰어난 에탄올이나 포름알데히드에 대한 산화물 반도체형 가스 센서의 가스 감도를 크게 감소시키고, 동시에 반응성이 매우 약하다고 알려져 있는 메틸벤젠에 대한 가스 감도는 큰 폭으로 증가시킴으로써 실내환경 가스인 자일렌과 톨루엔에 대한 선택적 감응을 하는 센서를 가능하게 한다.

[0023] 이를 위해서는 팔라듐이 균일하게 분포된 산화주석 난황구조 미분말을 합성할 수 있어야 하며, 본 발명에서는 단일 공정 초음파 분무열분해법을 사용하여 합성하는 방법을 제안한다. 본 발명에서는 단순히 팔라듐이 첨가된 단순한 구형구조를 가스 감응 물질로써 이용하였을 때가 아니라 팔라듐이 균일하게 분포된 난황구조만이 메틸벤젠에 대한 선택적 감응 특성을 나타낼 수 있음을 제안하고 그 범위는 다양한 농도의 팔라듐이 첨가되었을 때를 포함한다.

[0024] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서 제조 방법의 순서도이다.

[0025] 먼저 주석 전구체, 수크로오스(sucrose) 및 팔라듐 전구체를 혼합하여 교반시켜 분무 용액을 준비한다(단계 S1). 주석 전구체로는 Tin oxalate를, 팔라듐 전구체로는 Pd nitrate를 사용할 수 있다.

[0026] 다음, 단일 공정 초음파 분무열분해를 진행한다(단계 S2). 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 1000℃ 전후로 유지한다. 상기 미세 액적을 상기 반응기 내부로 유입시키기 위해 공기, Ar, N_2 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.

[0027] 이와 같이 분무열분해 공정을 통해 얻어지는 분말은 하나의 미세 액적에서 하나의 분말이 형성되기 때문에 추가적인 밀링 및 분급 공정이 필요없이 서브마이크론 ~ 마이크론 단위의 분말의 미분말로 합성되어진다.

[0028] S2에 의해 반응이 완료된 미분말은 난황구조로 합성이 된다(단계 S3).

[0029] 다음으로, 이러한 난황구조의 미분말을 이용하여 가스 감응층을 형성함으로써 도 1 또는 도 2에 도시한 것과 같은 구조로 가스 센서를 제작한다(단계 S4). 가스 센서 제작은 다음과 같은 단계로 이루어질 수 있다.

[0030] 먼저 단계 S3에서 얻은 미분말을 적절한 용매 또는 바인더 등에 분산시켜 준비하여 적절한 기재, 예컨대 도 2에 도시한 바와 같은 기판(140)(마이크로히터(150)가 하면에 형성되고 두 전극(160, 165)이 상면에 형성됨) 위에 도포한다. 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 그로부터 용매를 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 용매의 제거를 돕기 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있다. 예컨대 100℃ 정도에서 건조 후 승온시켜 이보다 높은 온도에서 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.

[0031] 본 발명에서는 팔라듐이 0.3 wt% 첨가된 산화주석 난황구조 미분말 (실시예 1-1), 팔라듐이 3 wt% 첨가된 산화주석 난황구조 미분말 (실시예 1-2)을 가스 센서로 제조한 뒤 팔라듐이 0.3 wt% 첨가된 산화주석 구형구조 미분말(비교예 1), 순수한 산화주석 난황구조 미분말(비교예 2), 순수한 산화주석 구형구조 미분말(비교예 3), Ag가 0.3 wt% 첨가된 산화주석 난황구조 미분말(비교예 4) 및 Pt가 0.3 wt% 첨가된 산화주석 난황구조 미분말(비교예 5)에 대한 자일렌과 톨루엔의 가스 감도 및 선택성을 비교하였다.

[0032] <실시예 1-1>

[0033] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시켰다. 이 용액에 450 ml의 증류수를 첨가한 후 0.7M에 해당하는 수크로오스를 혼합하여 5분간 교반시켜 분무용액을 제조했다. 준비된 분무용액에 SnO_2/Pd의 무게비가 99.7/0.3에 해당하도록 계산하여 Pd nitrate를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 팔라듐이 0.3 wt%가 첨가된 산화주석 난황구조가 형성되었다. 이렇게 얻어진 난황구조 미분말을 유기바인더와 혼합하여 Au 전극이 형성되어 있는 알루미나 기판에 스크린 인쇄하고, 100℃에서 5시간 건조한 다음, 550℃에서 2시간 열처리하여 가스 센서를 제조했다. 제조한 센서를 퀴츠튜브 고온 전기로(내경 30 mm)에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번갈아 가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 500 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시, 온도 차이가 나지 않도록 했다.

[0034] <실시예 1-2>

[0035] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시켰다. 이 용액에 450 ml의 증류수를 첨가한 후 0.7M에 해당하는 수크로오스를 혼합하여 5분간 교반시켜 분무용액을 제조했다. 준비된 분무용액에 SnO_2/Pd의 무게비가 97/3에 해당하도록 계산하여 Pd nitrate를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 팔라듐이 3 wt%가 첨가된 산화주석 난황구조가 형성되었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0036] <비교예 1>

[0037] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시켰다. 이 용액에 SnO_2/Pd의 무게비가 99.7/0.3에 해당하도록 계산하여 Pd nitrate를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 팔라듐이 0.3 wt%가 첨가된 산화주석 구형구조가 형성되었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0038] <비교예 2>

[0039] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시켰다. 이 용액에 450 ml의 증류수를 첨가한 후 0.7M에 해당하는 수크로오스를 혼합하여 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 순수한 산화주석 난황구조가 형성되었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0040] <비교예 3>

[0041] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 순수한 산화주석 구형구조가 형성되었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0042] <비교예 4>

[0043] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시켰다. 이 용액에 450 ml의 증류수를 첨가한 후 0.7M에 해당하는 수크로오스를 혼합하여 5분간 교반시켜 분무용액을 제조했다. 준비된 분무용액에 SnO_2/Ag의 무게비가 99.7/0.3에 해당하도록 계산하여 Ag nitrate를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 Ag가 0.3 wt%가 첨가된 산화주석 난황구조가 형성되었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0044] <비교예 5>

[0045] 450 ml의 질산(HNO_3, 60%)에 최종 500 ml로 제조되는 용액의 0.2M에 해당하는 Tin oxalate를 혼합한 후 5분간 교반시켰다. 이 용액에 450 ml의 증류수를 첨가한 후 0.7M에 해당하는 수크로오스를 혼합하여 5분간 교반시켜 분무용액을 제조했다. 준비된 분무용액에 SnO_2/Pt의 무게비가 99.7/0.3에 해당하도록 계산하여 Pt nitrate를 첨가한 뒤 5분간 교반시킨 후 초음파 분무했다. 합성된 전구체는 10 L min^{-1}의 유량으로(in air) 분무와 동시에 분무 출구와 연결된 용광로(1000℃)를 거치게 되면서 즉각적으로 열처리되어 Pt이 0.3 wt%가 첨가된 산화주석 난황구조가 형성되었다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0046] 상기와 같은 방법으로 합성된 미분말로 센서를 제작하여 여러 온도에서 측정하였고, 측정한 결과는 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n형 산화물 반도체형 가스 센서의 특성을 나타내었다. 따라서 가스 감도를 $S=R_a/R_g-1$(R_a: 공기 중에서의 센서저항, R_g: 가스 중에서의 센서저항)로 정의하였다. 합성된 미분말을 이용하여 센서를 제작한 뒤 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도 차이를 통해 선택성을 계산했다.

[0047] 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검가스(자일렌, 톨루엔, 벤젠, 포름알데히드, 에탄올, 암모니아, 수소, 일산화탄소, TMA 5 ppm)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 가스에 노출되었을 때 도달되는 최종저항을 R_g라고 하고, 공기 중의 저항을 R_a라고 할 때 (R_g-R_a)의 90%가 변화되어 가스저항(R_g)에 가까운 점에 도달하는데 걸리는 시간을 90% 응답시간으로 정의하였다. 가스에 노출되었을 때 저항(R_g)에서 공기로 분위기를 바꿀 경우 저항이 감소되는데, 이 때 역시 (R_g-R_a)의 90%가 변화되어 공기저항(R_a)에 가까운 점에 도달되는 데 걸리는 시간을 90% 회복시간으로 정의하였다.

[0048] 도 4 및 도 5는 위 실험예들에 따라 단일공정 초음파 분무열분해법을 통해 형성한 미분말들의 SEM 사진과 TEM 사진들로서, 도 4의 (a)는 실시예 1-1, (b)는 실시예 1-2이고, 도 5의 (a)는 비교예 1, (b)는 비교예 2, (c)는 비교예 3, (d)는 비교예 4, 그리고 (e)는 비교예 5이다.

[0049] 도 4 및 도 5를 참조하면, 실시예 1-1, 실시예 1-2, 비교예 2, 비교예 4 및 비교예 5에 따른 미분말은 난황구조이고, 비교예 1과 비교예 3에 따른 미분말은 속이 꽉찬 구형 구조임을 볼 수 있다. 난황구조의 비표면적은 구형 구조보다 크게 나타났으나 결정립 크기는 두 구조간 거의 동일하게 나타났다.

[0050] 비교예 2와 비교예 3에 0.3 wt% 팔라듐을 첨가한 경우(실시예 1-1, 비교예 2), 팔라듐 첨가 여부에 관계없이 각 구조의 결정립 크기 및 비표면적은 거의 변화하지 않았다. 이는 첨가된 팔라듐의 양이 워낙 작아 산화주석의 결정립 성장을 크게 방해하지 않았기 때문으로 판단된다.

[0051] 이와 같은 본 발명의 난황구조는 구형구조에 비해 비표면적이 크며 다수의 기공을 확보하고 있어 가스 확산에 유리하며, 다수의 껍질을 가지고 있기 때문에 유입된 가스가 감응물질과 반응할 가능성이 높은 마이크로리액터로서 최적화된 구조임을 확인할 수 있었다.

[0052] 팔라듐과 같이 촉매특성이 뛰어난 귀금속 물질로 알려져 있는 Ag와 Pt를 팔라듐 대신에 각각 0.3 wt% 첨가하여 단일공정 초음파 분무열분해법을 이용해 합성한 산화주석 난황구조의 경우에도(비교예 4, 비교예 5) 실시예 1-1과 큰 구조적 차이를 나타내지 않았다. 이는 열처리 온도가 동일하고 첨가된 귀금속이 같은 양으로 매우 소량 첨가되었기 때문인 것으로 판단된다. 이는 첨가제의 종류에 관계없이 실시예 1-1, 비교예 4 및 비교예 5가 거의 동일한 구조적 특성을 가지고 있음을 보여준다.

[0053] 도 6은 실시예 1-1, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 에탄올 감도 대비 자일렌(위)과 톨루엔(아래) 감도비의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3의 경우에는 자일렌과 톨루엔에 대한 가스 센서의 선택성($S_{xyelene}/S_{ethanol}$, $S_{toluene}/S_{ethanol}$)이 모든 온도에서 1보다 작아 순수한 산화주석, 난황구조, 구형구조에의 단순 팔라듐 첨가로는 자일렌과 톨루엔에 대한 선택적 감응특성을 얻는 것이 불가능하다는 것을 보여준다.

[0054] 실시예 1-1의 경우에는 자일렌과 톨루엔에 대한 가스 센서의 선택성($S_{xyelene}/S_{ethanol}$, $S_{toluene}/S_{ethanol}$)이 각각 최대 3.19와 2.37로서 매우 높게 나타났다. 이는 난황구조로 인해 산화주석과 작은 반응성을 가지는 메틸벤젠이 난황구조 내부에까지 침투하여 상대적으로 오랫동안 내부에 체류함으로써 팔라듐의 메틸벤젠에 대한 촉매특성이 극대화되었기 때문이다. 이는 난황구조는 반응성이 작은 메틸벤젠을 선택적으로 검지할 수 있게 하는데 매우 중요한 마이크로리액터 구조이며 팔라듐이 메틸벤젠을 선택적으로 검지할 수 있게 하는데 매우 중요한 촉매임을 의

미한다.

[0055] 다양한 농도의 팔라듐을 난황구조에 첨가했을 때의 가스 센서의 선택성을 도 7에 나타냈다. 비교예 2와 실시예 1-2의 경우 메틸벤젠에 대한 선택적 검지가 불가능했다. 이는 팔라듐이 과잉으로 있을 경우 오히려 난황구조와 팔라듐의 시너지 효과가 감소한다는 점을 보여주는데 이는 난황구조 겉껍질의 반응성이 극대화되었거나, 다량의 팔라듐이 응집현상을 일으켰기 때문으로 판단된다. 이는 메틸벤젠의 선택적 검지를 위해서는 첨가하는 팔라듐의 첨가량이 3 wt% 이하여야 함을 보여준다.

[0056] 도 8은 동작온도 350℃에서 실시예 1-1, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 포름알데히드, 에탄올, 암모니아, 수소, 일산화탄소, TMA에 대한 가스 감도를 비교한 결과이다. 도 8에서 x축은 가스의 종류(E: 에탄올, F: 포름알데히드, B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, H: 수소, C: 일산화탄소, A: 암모니아, T: TMA, 농도 : 5 ppm)이고 y축은 R_a/R_g-1로 정의한 가스 감도이다. 비교예 1, 비교예 2, 비교예 3의 경우 모두 에탄올이 가장 높은 가스 감도를 나타내었다. 에탄올에 대한 가스 감도는 비교예 1의 경우 22.3, 비교예 2의 경우 24.1, 비교예 3의 경우 22.3로써, 이는 일반적인 산화물 반도체형 가스 센서가 메틸벤젠에 대한 선택적 감응특성을 얻기 어려운 이유를 잘 보여준다. 실시예 1-1의 경우 자일렌에 대한 가스 감도가 17.1, 톨루엔에 대한 가스 감도가 11.1로 메틸벤젠에 대해 고선택성만을 나타내는 것이 아니라 고감도 역시 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0057] 도 9는 팔라듐, Ag, Pt를 0.3 wt% 산화주석 난황구조에 첨가했을 경우의 동작온도 350℃에서 측정한 실시예 1-1, 비교예 4, 비교예 5의 자일렌, 톨루엔, 벤젠, 포름알데히드, 에탄올, 암모니아, 수소, 일산화탄소, TMA에 대한 가스 감도 비교결과이다. 도 9에서도 x축은 가스의 종류(E: 에탄올, F: 포름알데히드, B: 벤젠, T: 톨루엔, X: 자일렌, H: 수소, C: 일산화탄소, A: 암모니아, T: TMA, 농도 : 5 ppm)이고 y축은 R_a/R_g-1로 정의한 가스 감도이다.

[0058] 비교예 4와 비교예 5는 팔라듐과 같은 양의 Ag와 Pt가 첨가되었음에도 불구하고 에탄올에 대해 가장 큰 가스 감도를 나타내었다. 이는 다른 귀금속 촉매와는 다르게 팔라듐이 자일렌과 톨루엔 가스에 포함되어 있는 메틸기에 대한 촉매로 작용하여 이를 분해시킴으로써 높은 가스 감도를 얻게 되는 것으로 판단된다. 이를 통해서, 팔라듐이 난황구조에서 메틸벤젠 가스를 선택적으로 분해시키는 촉매로 매우 유용함을 제안한다.

[0059] 도 10(a)와 (b)는 실시예 1-1의 자일렌 가스 감응 특성을 가스 농도의 변화에 따라 나타낸 것이다. 메틸벤젠의 검지를 위한 동작온도로서는 비교적 낮은 온도인 350℃에서 5 ppm의 자일렌 가스에 대해서 센서는 가역적인 반응을 하였으며, 농도에 따라 다른 가스 감도를 나타냄으로써 대기 중에 존재하는 자일렌에 대한 실시간 농도검출이 가능함을 보여준다. 또한, 자일렌에 대한 가스 감도가 매우 고감도를 나타내었으므로 매우 소량의 가스(1 ppm 이하)에 대해서도 선택적인 검지가 가능함을 확인할 수 있었다.

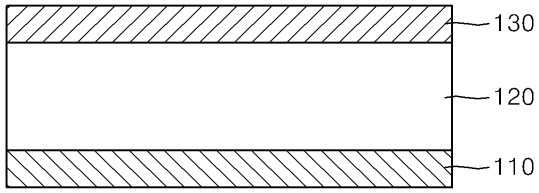
[0060] 지금까지 에탄올에 비해 자일렌 가스의 선택적 감지를 기존 연구와 비교한 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11의 (a)는 가스 농도에 따른 가스 감도이고, (b)는 본 발명과 기존 연구에서 에탄올 가스에 대한 자일렌 가스의 선택성($S_{xyelene}/S_{ethanol}$)을 도시한 그래프이다. 다양한 연구 그룹에서 다양한 물질을 이용하여 자일렌 가스의 감도 및 선택성을 향상시키려는 연구가 진행되어 왔지만, 에탄올 가스보다 2배 이상 높은 선택성을 갖는 연구는 보고되지 않았고, 10 ppm 이하의 저농도에서 4 이상의 감도를 얻기 어려운 것으로 보고되고 있다. 본 발명은 팔라듐이 첨가된 산화주석 난황구조 미분말을 이용하여 5 ppm 의 저농도에서 15 이상의 고감도를 얻을 수 있고 특정가스(메틸벤젠 가스: 자일렌, 톨루엔)에 대한 선택적 감지(에탄올 가스 감도 대비 3배 이상)가 가능한 고성능의 반도체형 가스 센서이다.

[0061] 도 11을 참조하면, 본 발명의 성과가 기존에 진행되어 온 연구에 비해 월등히 높고, 지금까지 보고된 산화물 반도체형 가스 센서의 결과 중 메틸벤젠에 대한 세계 최고 수준의 감도와 선택성을 동시에 확보하였음을 확인하였다. 따라서 본 발명의 결과를 통해 고감도 고선택성의 메틸벤젠 검출용 산화물 반도체형 가스 센서를 구현할 수 있음을 제안한다.

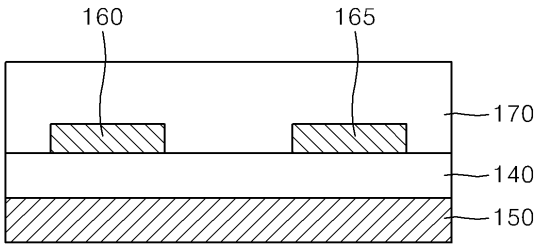
[0062] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

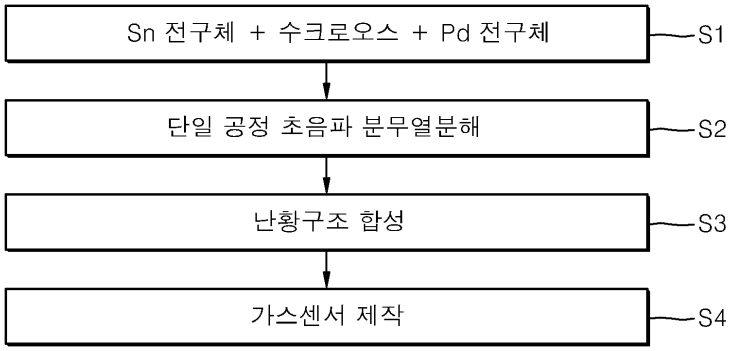
도면1



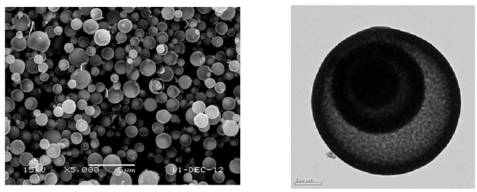
도면2



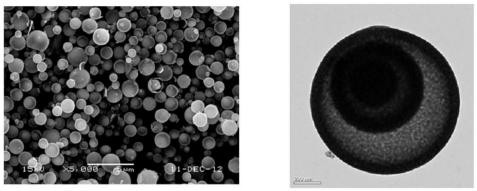
도면3



도면4

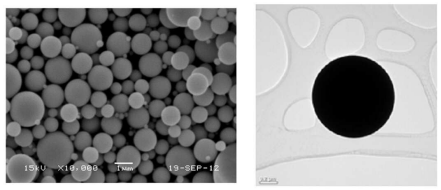


(a) 실시예 1-1

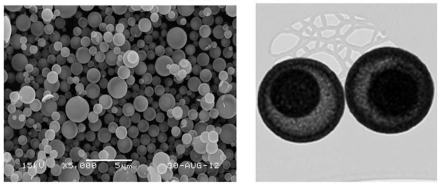


(b) 실시예 1-2

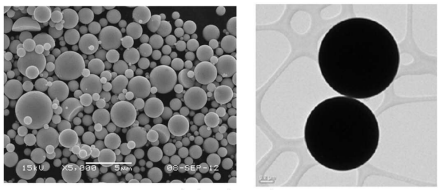
도면5



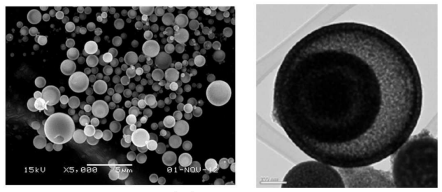
(a) 비교예 1



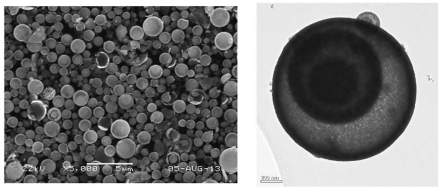
(b) 비교예 2



(c) 비교예 3

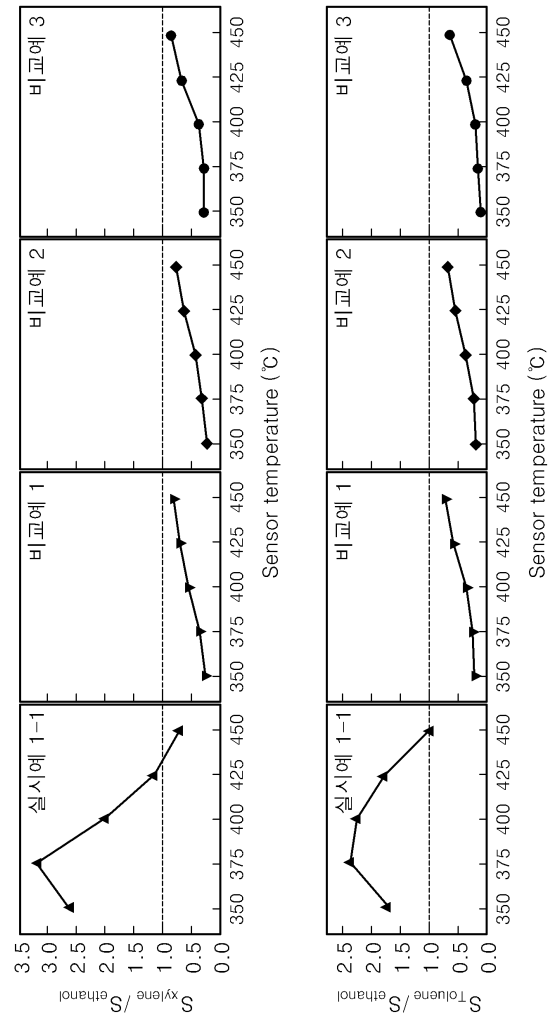


(d) 비교예 4

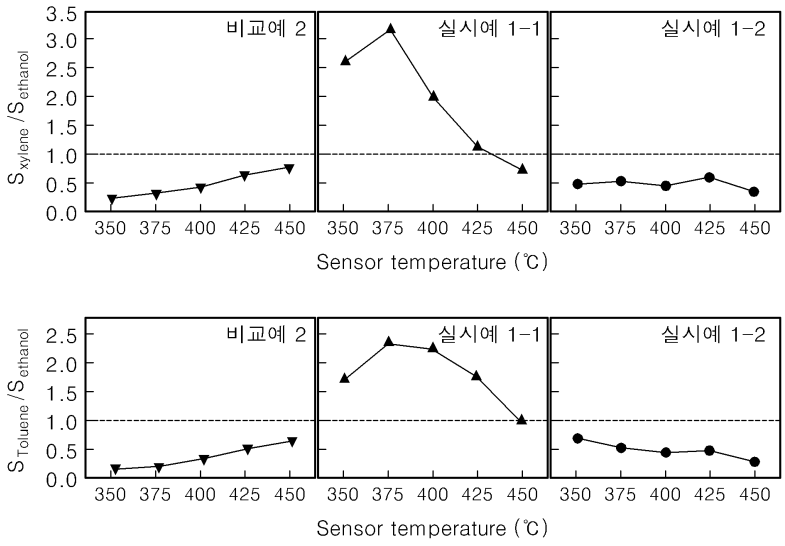


(e) 비교예 5

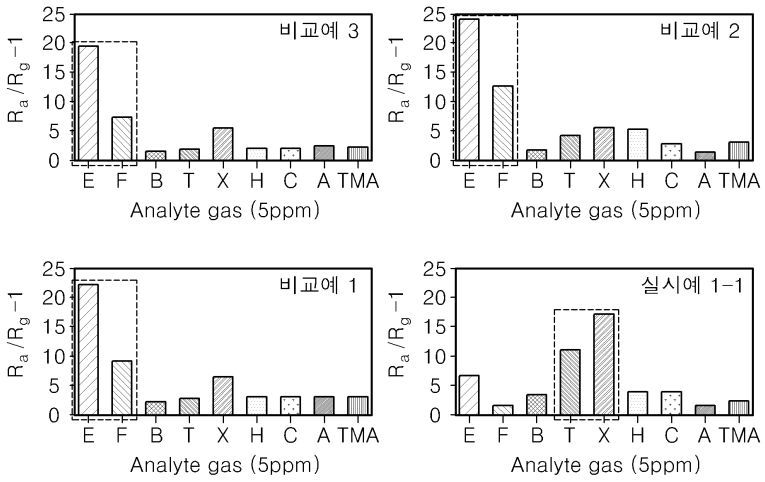
도면6


비교예 3
비교예 2
비교예 1
실시예 1-1
Sensor temperature (℃)
$S_{xylene}/S_{ethanol}$
$S_{Toluene}/S_{ethanol}$

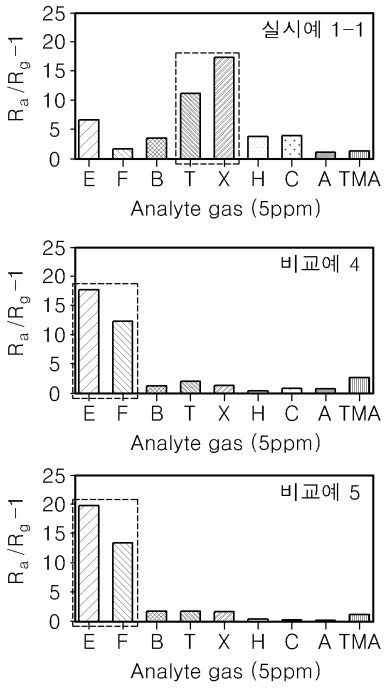
도면7


비교예 2
실시예 1-1
실시예 1-2
Sensor temperature (℃)
$S_{xylene}/S_{ethanol}$
$S_{Toluene}/S_{ethanol}$

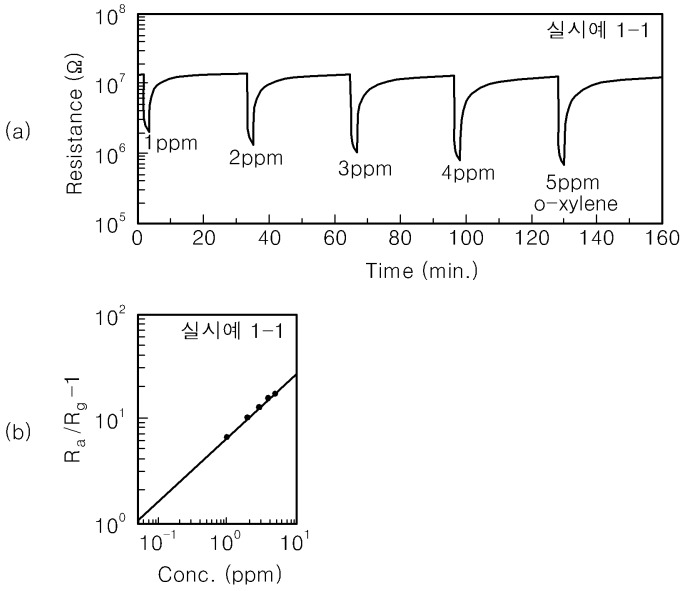
도면8


비교예 3
비교예 2
비교예 1
실시예 1-1
R_a/R_g-1
25
20
15
10
5
0
E F B T X H C A TMA
Analyte gas (5ppm)

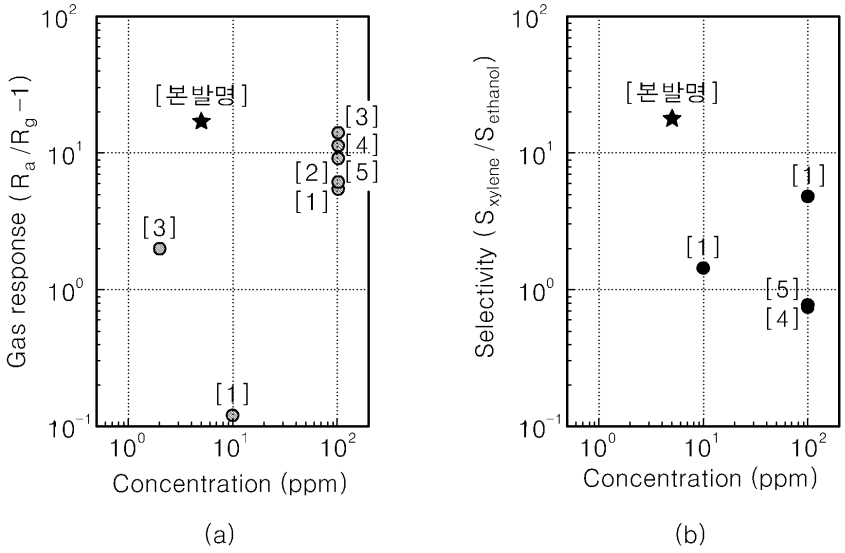
도면9


실시예 1-1
비교예 4
비교예 5
R_a/R_g-1
25
20
15
10
5
0
E F B T X H C A TMA
Analyte gas (5ppm)

도면10



도면11



[1] C. Sun, Sens. Actuators B 157 (2011) 681-685.
[2] C. Ge, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3263-3267.
[3] L. Liu, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3437-3441.
[4] B.L. Zhu, Mater. Chem. Phys. 89 (2005) 148-153.
[5] B.L. Zhu, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 14 (2003) 521-526.