(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0017559
(43) 공개일자 2023년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01) *B82Y 40/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/127 (2013.01)
G01N 27/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0099209
(22) 출원일자 2021년07월28일
심사청구일자 2021년07월28일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이종흔
서울특별시 송파구 양재대로 1218, 231동 504호(방이동, 올림픽선수기자촌아파트)
김준식
서울특별시 도봉구 도봉로155길 45-8, 1층(도봉동)
김기범
인천광역시 연수구 청능대로 175, 107동 1003호
(74) 대리인
백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 18 항

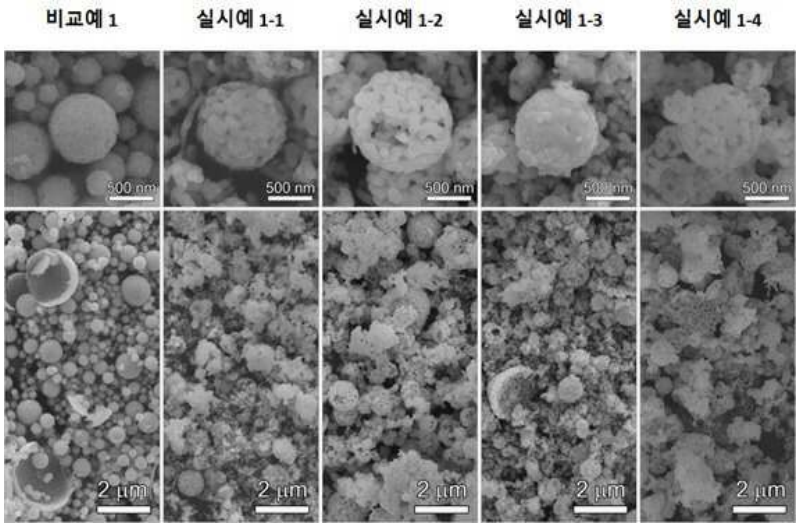
(54) 발명의 명칭 **트리메틸아민 가스 검출 센서 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 트리메틸아민 가스 검출 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 센서는 세륨, 프라세오디뮴 또는 이들 모두가 도핑된 산화 텅스텐을 이용하여 에탄올, 암모니아, 수소, 일산화탄소, 톨루엔 등의 방해 가스에 대한 가스 감도는 매우 작으면서, 트리메틸아민 가스에 대해서는 높은 감도와 선택성을 나타내는 것이 가능하다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
G01N 27/129 (2013.01)
G01N 33/0036 (2013.01)
B82Y 30/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711130155
과제번호 2020R1A2C3008933
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 기능성 산화물-MOF 이종접합 설계를 통한 저분자량 가스 고선택성 검출 센서 및 물 분해용 고효율 광전극 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485017851
과제번호 ARQ202001445002
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 상하수도혁신기술개발사업(R&D)
연구과제명 사물인터넷 기반 하수관망 복합 수질 및 수량 계측시스템 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어진 가스 감응층; 을 포함하고,

상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 10at% 내지 50at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 20at% 내지 40at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 4:9인 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 나노 구조체는 하기 화학식 1의 화학구조를 갖는, 트리메틸아민 가스 검출용 센서:

[화학식 1]

$(Pr_xCe_{1-x})_4W_9O_{33}$

상기 화학식 1에서

x는 0 내지 1인 것인, 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 6

제5항에 있어서,

x는 0 내지 0.5인 것인, 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 7

(A) Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계; 및

(B) 상기 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 (A) 단계는

(A-1) Ln과 텅스텐(W)의 원자비(Ln/W)가 2at% 내지 50at%가 되도록 Ln 및 산화텅스텐(WO_3)을 포함하는 혼합액을 준비하는 단계,

(A-2) 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 형성하는 단계, 및

(A-3) Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 열처리하여, Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인,

트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (B) 단계는

(B-1) 상기 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 유기 바인더와 혼합한 후, 기판 상에 도포하는 단계, 및

(B-2) 열처리하여 용매를 제거하는 단계를 포함하는, 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 (B-1) 단계는 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing) 및 마이크로 피펫 적하(dropping) 중 적어도 하나로 수행되는, 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 10at% 내지 50at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 20at% 내지 40at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 4:9인 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조한 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 트리메틸아민의 가스 검출용 센서의 나노 구조체는 하기 화학식 1의 화학구조를 갖는, 트리메틸아민 가스 검출용 센서:

[화학식 1]

$(Pr_xCe_{1-x})_4W_9O_{33}$

상기 화학식 1에서

x는 0 내지 1인 것인, 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 15

제14항에 있어서,

x는 0 내지 0.5인 것인, 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 센서는 x가 증가함에 따라, 센서가 트리메틸아민 가스에 노출됨에 따른 센서의 저항이 증가하는 것인, 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 17

제14항에 있어서,

300 내지 400℃ 에서,

상대습도 0%에서의 센서의 기저저항에 대한 상대습도 80%에서의 센서의 기저저항의 비는 0.9 내지 1.1인 것인, 트리메틸아민 가스 검출용 센서.

청구항 18

Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어지고,

Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%이고

상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 트리메틸아민 가스 검출용 가스 감응층.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 트리메틸아민 가스 검출 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 환경 악취 오염 물질인 트리메틸아민(trimethylamine,TMA)은 어류에 존재하는 콜린, 베타인 또는 트리메틸아민 N-옥사이드로부터 미생물의 작용에 의해 자연적으로 생성되는 물질로서 난분해성 물질로서 악취를 발생시킬 뿐만 아니라, 사람을 포함한 포유류 동물의 근육 조직을 부식시키고, DNA, RNA 또는 단백질을 포함하는 거대 분자에 변성을 일으킴으로써 동물배태조직의 기형을 초래하는 유해한 물질이다. 특히, 트리메틸아민은 어류사료를 생산하는 공정에서 발생하는 폐수에 포함되어 자연으로 유입됨으로써 상기의 환경 오염 및 생태계 파괴를 유발할 수 있다.

[0003] 한편, 산화물 반도체형 가스 센서는 고온의 동작온도에서 (100-500 ℃) 흡착되는 이온화된 흡착 산소와 검지 가스의 화학 반응을 통한 저항변화를 통해 작동한다. 그러나, 대기 중에 존재하는 고농도의 수분도 검지 가스와 마찬가지로 흡착 산소와 반응하므로 습도변화에 의해 센서 저항 및 검지 가스의 감도가 크게 저하되는 문제점이 존재한다. 특히, 산화물 반도체형 가스 센서의 습도 의존성은 센서의 신뢰성을 해치는 가장 큰 요소로 지목 받고 있다. 산화물 반도체형 가스 센서는 대기 중에서 동작하기 때문에 습도에 대한 노출을 피할 수 없으며 대기 중 습도는 검지 가스(수 ppb 또는 ppm 수준)에 비해 매우 고농도(25 ℃, 1 atm, RH 80%, ~25,670 ppm)로 존재할 뿐만 아니라 날씨, 계절, 위치, 시간 등의 요소에 의해 동적으로 변화하므로 변화하는 습도 환경에서도 감응 특성을 유지할 수 있는 감응물질의 개발이 요구된다.

[0004] 수분은 산화물 표면과 매우 강하게 반응하므로 산화물 반도체형 가스 센서의 습도 의존성은 산화물 반도체형 가스 센서가 제안된 이후로 50년간 매우 해결되기 어려운 문제로 남아있었다. 2011년 Kim 등이 발표한 논문에서

수분과의 반응성이 큰 p형 산화물인 NiO를 SnO_2 표면에 도포하며 산화물 반도체형 가스 센서의 습도 의존성을 크게 줄인 논문이 최초로 보고 되었으며 이 후 수분에 대한 높은 반응성을 갖는 CuO, Rh_2O_3, Pd, Sb 등의 첨가제를 도포 또는 하는 방법을 통해 산화물 반도체형 가스센서의 습도의존성을 줄일 수 있음을 제시한 문헌들이 보고되었다. 하지만 상기 제시된 방법들은 강한 반응성을 갖는 첨가제에 의해 가스선택성이 크게 변화하거나, 기저 저항 및 가스 감도 차이가 여전히 존재하여 완전한 신뢰성을 확보하기 어려웠다. 또한, 첨가제에 의해 센서의 기저 저항이 크게 증가하여 일반적인 회로로 측정하기 어렵거나 가스 감도가 크게 감소하는 문제점도 해결되어야 하는 과제로 남아 있다. 따라서, 상대습도 변화에 대해 기저 저항과 가스 감도가 유사하며 측정 가능한 범위의 센서 저항을 가지고 고감도, 고선택성의 가스 감응 특성을 보이는 감응물질을 개발하는 것이 매우 중요하다.

[0005] 이에, Yoon 등은 2016년 란탄계 원소인 Ce을 활용하여 In_2O_3의 습도 의존성을 거의 완전히 없앨 수 있다는 연구를 보고 하였다. 본 문헌에서 In_2O_3 표면에 layer-by-layer 증착 방법으로 CeO_2를 균일하게 도포하는 방법으로 감응물질을 제작하였고, 3가와 4가의 산화수를 갖는 란탄계 원소인 Ce의 산화 환원 반응을 통해 습기에 의해 산화물 표면에 생성된 수산화기를 제거하여 산화물 반도체의 습도 의존성을 해결할 수 있다는 메커니즘이 제시되었으며, 450 ℃의 작동 온도에서 고감도 및 고선택적으로 아세톤 가스를 검지할 수 있는 센서를 구현하였다. 이후, 란탄계 원소인 Tb, Pr을 각각 SnO_2와 In_2O_3 센서에 도핑하여 450 ℃의 작동 온도에서 건조 분위기와 습도 분위기에서의 동일한 기저저항과 가스 감도를 가지고 고선택적으로 아세톤을 검지할 수 있는 센서를 구현하였다. 또한, 나노스케일의 Tb_4O_7 오버 레이어를 감응층 표면에 증착시켜 SnO_2, ZnO, Pd-SnO_2, In_2O_3 등 다양한 감응층의 습도 의존성을 제거하여 아세톤 가스를 선택적으로 검출하는 센서를 제작할 수 있음이 보고된 바 있다. 상기 연구들은 다원자가의 란탄계 원소를 사용하여 다양한 산화물 반도체형 가스센서의 습도의존성을 거의 완벽히 제거할 수 있음을 보여주는 결과이지만, 검지 가스가 아세톤에 한정되어 있고, 작동 온도가 매우 높으며 (400-450 ℃), n-형 산화물에만 한정된 결과라는 점에서 센서의 성능을 향상시키기 위한 새로운 기술의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명에서는 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어진 가스 감응층;을 포함하고,

[0007] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고

[0008] 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명에서는

[0010] (A) Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계; 및

[0011] (B) 상기 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하고,

[0012] 상기 (A) 단계는

[0013] (A-1) Ln과 텅스텐(W)의 원자비(Ln/W)가 2at% 내지 50at%가 되도록 Ln 및 산화텅스텐(WO_3)을 포함하는 혼합액을 준비하는 단계,

[0014] (A-2) 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 형성하는 단계, 및

[0015] (A-3) Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 열처리하여, Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계를 포함하며,

[0016] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인,

[0017] 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명에서는 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어지고,

[0019] Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%이고

[0020] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 트리메틸아민 가스 검출용 가스 감응층을 제공한다.

[0021] 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

[0022] 본 발명의 실시예에 따른 트리메틸아민 가스 검출용 센서는

[0023] Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어진 가스 감응층; 을 포함하고,

[0024] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고

[0025] 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%인 트리메틸아민 가스 검출용 센서일 수 있다.

[0026] 상기 가스감응층은 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어지며, 트리메틸아민을 검출할 수 있다. 상기 Ln은 산화텅스텐에 도핑되어 통상의 기술자에게 널리 알려진 화학양론에 맞는 상(phase)을 형성할 수 있다. 상기 가스감응층을 포함하는 트리메틸아민 가스 검출용 센서는 선택적으로 트리메틸아민을 검출할 수 있으며, 습도에 무관하게 뛰어난 트리메틸아민 가스 검출 능력을 나타낸다.

[0027] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상이다. 세륨과 프라세오디뮴은 란탄계 원소로서 원자 직경이 유사하여 서로의 자리에 치환될 수 있기 때문에 제조과정에서 세륨 및 프라세오디뮴이 자유롭게 서로의 자리에 치환될 수 있다.

[0028] 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%일 수 있다. 바람직하게는 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 10at% 내지 50at%이다. 보다 바람직하게는 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 20at% 내지 40at%이다. 가장 바람직하게는 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 4:9 (약 30.77at%)이다. Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)가 적절하지 아니할 경우 원하는 나노 구조체 상이 형성되지 못하거나 트리메틸 가스에 대한 감응성이 저하될 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 트리메틸아민 가스 검출용 센서는 하기를 포함한다.

[0030] 상기 나노 구조체는 하기 화학식 1의 화학구조를 갖는, 트리메틸아민 가스 검출용 센서:

[0031] [화학식 1]

[0032] $(Pr_xCe_{1-x})_4W_9O_{33}$

[0033] 상기 화학식 1에서

[0034] x는 0 내지 1이다.

[0035] 상기 x는 세륨과 프라세오디뮴의 비율을 결정하며, 당업자가 해당 비율 내에서 용도에 맞는 적절한 세륨과 프라세오디뮴의 비율을 결정할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 상기 x는 0 내지 0.5인 것일 수 있다.

[0037] 또한, 상기 가스 감응층에서, 나노 구조체는 중공 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0038] 바람직한 일 실시예에서, 상기 센서에 의해 검출되는 트리메틸아민은 가스 상인 것일 수 있다.

[0039] 본 발명에서는 또한 하기와 같이 상기 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법을 개시한다. 하기 제조방법의 표현에서 사용된 용어 중 상기 트리메틸아민 가스 검출용 센서에 대한 설명과 중복된 용어는 특별한 언급이

없는 한 동일한 의미를 갖는다:

[0040] (A) Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계; 및

[0041] (B) 상기 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계를 포함하고,

[0042] 상기 (A) 단계는

[0043] (A-1) Ln과 텅스텐(W)의 원자비(Ln/W)가 2at% 내지 50at%가 되도록 Ln 및 산화텅스텐(WO_3)을 포함하는 혼합액을 준비하는 단계,

[0044] (A-2) 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 형성하는 단계, 및

[0045] (A-3) Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 열처리하여, Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계를 포함하며,

[0046] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인,

[0047] 트리메틸아민 가스 검출용 센서의 제조 방법.

[0048] 상기 (A-1)단계는 Ln 및 산화텅스텐(WO_3)을 포함하는 혼합액을 제조하는 단계로, 일 예시를 도 1의 R1 단계로 표현하였다.

[0049] 상기 (A-2)단계는 초음파 분무 열분해법을 통해 상기 혼합액으로 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 형성하는 단계로, 일 예시를 도 1의 R2 단계로 표현하였다.

[0050] 상기 초음파 분무 열분해법을 통해 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.

[0051] 상기 (A-3)단계는 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 전구체를 열처리하여, Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 형성하는 단계로, 일 예시를 도 1의 R3 단계로 표현하였다. 반응기에서의 가열에 의해, 상기 미세 액적에 포함된 대부분의 용매가 휘발되고 고분자 전구체와 산화물 및 금속 촉매 전구체 성분이 남게 된다.

[0052] 또한, 이후 700 ℃C의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 (온도 조절 속도= 5 ℃/min) 탄소 구성요소를 제거하고 상을 형성시켰다.

[0053] 상기 (B)단계는 상기 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 가스 감응층을 형성하는 단계로, 일 예시를 도 1의 R4 단계로 표현하였다.

[0054] 일 실시예에서, 상기 (B) 단계는

[0055] (B-1) 상기 Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체를 유기 바인더와 혼합한 후, 기판 상에 도포하는 단계, 및

[0056] (B-2) 열처리하여 용매를 제거하는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0057] 또한, 상기 (B-1) 단계는 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing) 및 마이크로 피펫 적하(dropping) 중 적어도 하나로 수행되는 것일 수 있다,

[0058] 일 실시예에서, 상기 유기바인더는 테르피네올 계열 유기바인더인 것일 수 있다. 상기 테르피네올 계열 유기바인더의 바람직한 일 실시예는 알파-테르피네올 (2-(4-메틸시클로헥스-3-엔-1-일)프로판-2-올)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 상황에 따라 적절한 유기 바인더를 자유롭게 사용할 수 있다.

[0059] 상기 (A-1)단계의 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 10at% 내지 50at%이다. 보다 바람직하게는 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 20at% 내지 40at%이다. 가장 바람직하게는 상기 가스 감응층에서 Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 4:9 (약 30.77at%)이다.

[0060] 본 발명에서는 또한 상기 제조방법으로 제조한 트리메틸아민 가스 검출용 센서를 제공한다.

[0061] 상기 센서에 있어서,

[0062] 트리메틸아민의 나노 구조체는 하기 화학식 1의 화학구조를 갖는, 트리메틸아민 가스 검출용 센서인 것일 수 있다:

[0063] [화학식 1]

[0064] $(Pr_xCe_{1-x})_4W_9O_{33}$

[0065] 상기 화학식 1에서

[0066] x는 0 내지 1이다.

[0067] 바람직한 일 실시예에서, 상기 x는 0 내지 0.5인 것일 수 있다.

[0068] 상기 센서는 x가 증가함에 따라, 센서가 트리메틸아민 가스에 노출됨에 따른 센서의 저항이 증가하는 것일 수 있다. 이는 본 발명의 센서가 P형 산화물 반도체 타입을 가짐에 따른 현상이다.

[0069] 또한, 상기 센서는

[0070] 300 내지 400℃ 에서

[0071] 상대습도 0%에서의 센서의 기저저항에 대한 상대습도 80%에서의 센서의 기저저항의 비는 0.9 내지 1.1인 것일 수 있다. 상대습도 0%에서의 센서의 기저저항에 대한 상대습도 80%에서의 센서의 기저저항의 비가 상기 범위를 벗어나는 경우 센서가 습도에 대한 의존성을 가지게 된다. 따라서, 본 발명의 센서는 습도의 변화와 독립적으로 센서의 기저저항을 유지함에 따라 주변환경에 영향 받지 않고 트리메틸아민을 선택적으로 검출할 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명에서는

[0073] Ln이 도핑된 산화텅스텐(WO_3) 나노 구조체로 이루어지고,

[0074] Ln과 텅스텐(WO_3)의 원자비(Ln/W)는 2at% 내지 50at%이고

[0075] 상기 Ln은 세륨 및 프라세오디뮴으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 트리메틸아민 가스 검출용 가스 감응층을 제공한다.

발명의 효과

[0076] 본 발명의 센서는 세륨, 프라세오디뮴 또는 이들 모두가 도핑된 산화 텅스텐을 이용하여 에탄올, 암모니아, 수소, 일산화탄소, 톨루엔 등의 방해 가스에 대한 가스 감도는 매우 작으면서, 트리메틸아민 가스에 대해서는 높은 감도와 선택성을 나타내는 것이 가능하다.

[0077] 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

[0078] 도 1은 본 발명의 가스 센서 화합물의 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

도 2는 비교 화합물의 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

도 3은 분무열분해 공정을 통해 형성된 비교 화합물 및 실시예 화합물의 모습을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 비교 화합물 및 실시예 화합물의 엑스선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 비교 화합물의 엑스선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 센서의 350 ℃에서 20 ppm 트리메틸아민 (trimethylamine, TMA) 가스에 대한 건조분위기와 습도 분위기에서의 감응 트렌지언트를 나타낸 것이다.

도 7은 비교 화합물 및 실시예 화합물의 건조 분위기와 습도 분위기에서의 기저저항과 건조분위기와 습도분위기에서의 저항 비율을 나타낸 것이다.

도 8은 비교 화합물 및 실시예 화합물의 건조 분위기와 습도 분위기에서의 20 ppm TMA에 대한 센서 감도와 건조분위기와 습도분위기에서의 TMA 센서 감도의 비율을 나타낸 것이다.

도 9는 H_2-TPR 분석을 통한 실시예 화합물 시편의 표면 반응성을 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 화합물 시편에서의 XPS 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 다양한 환원성 가스에 대한 350 ℃에서의 건조분위기와 습도 분위기에서의 센서 감도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 다양한 농도의 TMA에 대한 350 ℃에서의 건조분위기와 습도 분위기에서의 센서 감도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 실시예 화합물의 다양한 상대습도에서의 20 ppm TMA에 대한 감응 트랜지언트를 나타낸 것이다.

도 14는 온도 범위에서 20 ppm TMA에 대한 센서 감도와 기저저항 및 건조 분위기와 습도분위기에서의 센서 감도와 기저저항의 비율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0079] 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.

[0080] 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.

[0081] **실시예 1. 세륨/프라세오디뮴 텅스텐 복합 산화물의 합성**

[0082] 180 ml의 탈이온수와 20 ml의 암모니아 용액(NH_4OH, 28.0-30.0%, Sigma-Aldrich, USA)이 혼합된 용매에 EDTA (99.4-100.6%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 10분간 교반하여 용액을 만든 후 이 용액에 200 ml의 탈이온수에 세륨(III) 니트레이트 헥사하이드레이트 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, >99.99%, Kanto Chemical, Japan)와 프라세오디뮴(III) 니트레이트 헥사하이드레이트 ($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.9%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 10분간 교반한 용액을 혼합하여 Ln-EDTA (Ln = Ce, Pr) 복합체가 포함된 수용액을 제조하였다. 30 ml의 탈이온수와 30ml의 암모니아 용액 (NH_4OH, 28.0-30.0%, Sigma-Aldrich, USA)이 혼합된 용매에 텅스텐(VI) 옥사이드 (WO_3, 99.9%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 80 ℃의 온도에서 하루 동안 교반하여 수용액을 제조하였다. 이후 Ln-EDTA 복합체 수용액과 WO_3 수용액을 혼합하여 10분간 교반하여 최종적인 수용액을 제조하였다. 최종 수용액에서의 WO_3, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$와 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$를 포함한 메탈 염들의 농도 합은 0.05M로 고정되었고, EDTA의 농도도 0.05M로 고정되었다. 메탈염에서의 Ln (Ln = Ce, Pr)과 W의 원자비는 4:9로 고정 되었고 Pr의 도핑 농도는 [Pr]/{[Ce]+[Pr]} = 0(실시예 1-1), 10(실시예 1-2), 20(실시예 1-3), 및 30(실시예 1-4) at%가 되도록 각각 계산하여 첨가하였다.

[0083] 상기 수용액은 초음파 분무 되어 (주파수 = 1.7 MHz) 30 L/min의 유량을 가지는 에어를 운반가스로 하여 고온의 쿼츠 반응기 (길이: 1200 mm, 직경: 50 mm, temperature = 700 ℃)를 통과하여 전구체 마이크로 구형구조 미분말로 전환되었다. 이후 700 ℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 (온도 조절 속도= 5 ℃/min) 탄소 구성요소를 제거하고 상을 형성시켰다. 열처리 된 미분말을 테르피네올 기반의 유기바인더와 혼합하여 (물질:바인더 = 2:3 중량비) Au전극이 형성되어 있는 알루미나 기판에 스크린 인쇄하고, 상온에서 3시간 건조한 다음, 500 ℃에서 2시간 열처리하여 가스센서를 제조했다. 제조한 센서를 350 ℃ 에서 건조분위기의 공기 및 습도분위기의 공기+혼합가스를 번갈아 가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-way 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다. 총 유량은 100 SCCM으로 고정하여 가스농도 변화시, 온도 차이가 나지 않도록 했다.

[0084] **비교예 1. 비교예 1 화합물의 합성 (텅스텐 전구체만 포함)**

[0085] 180 ml의 탈이온수와 20 ml의 암모니아 용액 (NH_4OH, 28.0-30.0%, Sigma-Aldrich, USA)이 혼합된 용매에 EDTA (99.4-100.6%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 10분간 교반하여 용액을 만든 후 30 ml의 탈이온수와 30ml의 암모니아 용액 (NH_4OH, 28.0-30.0%, Sigma-Aldrich, USA)이 혼합된 용매에 텅스텐(VI) 옥사이드 (WO_3, 99.9%, Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여 80 ℃의 온도에서 하루 동안 교반하여 제조된 수용액과 혼합하였다. 수용액에서의 WO_3 농도는 0.05M로 고정되었고, EDTA의 농도도 0.05M로 고정되었다. 상기 수용액은 초음파 분무 되어 (주파수 = 1.7 MHz) 30 L/min의 유량을 가지는 에어를 운반가스로 하여 고온의 퀴츠 반응기 (길이: 1200 mm, 직경: 50 mm, 온도 = 700 ℃)를 통과하여 전구체 마이크로 구형구조 미분말로 전환되었다. 이후 700 ℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 (온도 조절 속도 = 5 ℃/min) 탄소 구성요소를 제거하고 상을 형성시켰다. 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다.

[0086] **비교예 2. 비교예 2 화합물의 합성 (볼 밀링)**

[0087] 텅스텐(VI) 옥사이드 (WO_3, Sigma-Aldrich, USA) 와 CeO_2 (CeO_2, Sigma-Aldrich, USA) 나노 미분말을 원자비 W:Ce = 4:9의 비율로 혼합한 분말을 에탄올 용매에 분산시켜(도 2의 S1) 500 rpm, 24 시간동안 볼 밀링하여 전구체 시편을 제조하였고 (도 2의 S2) 이후 700 ℃의 온도 고상반응을 통해 2시간 동안 열처리하여 (온도 조절 속도 = 5 ℃/min) 상을 형성시켰다 (도 2의 S3). 이후 센서의 제조 방법 및 가스 감응의 측정은 실시예 1과 동일하다 (도 2의 S4). 해당 제조방법의 개략도를 도 2에 나타내었다.

[0088] **센서 능력 측정 방법**

[0089] 상기와 같은 방법으로 합성된 미분말로 센서소자를 제조하여 건조분위기와 습도분위기의 여러 온도에서 측정하였고, WO_3 마이크로 구형구조 미분말(비교예 1)과 볼 밀링 후 고상반응을 통해 형성된 원자비 W:Ce = 4:9인 나노 미분말(비교예 2)는 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 감소하는 n형 반도체 특성을 나타내었다. 가스감도를 Ra/Rg(Rg: 가스 중에서의 소자저항, Ra: 공기 중에서의 소자저항)로 정의하였다. 반면, 세륨 텅스텐 복합 산화물($Ce_4W_9O_{33}$) 및 프라세오디뮴이 도핑된 세륨 텅스텐 복합 산화물($(Pr_xCe_{1-x})_4W_9O_{33}$)은 측정된 모든 환원성 가스에 대해서 저항이 증가하는 p 형 반도체형 특성을 나타내었다. 합성된 미분말을 이용하여 센서를 제조한 뒤 건조 분위기와 습도 분위기에서의 가스 감도를 측정하고 다른 가스와의 감도 차이를 통해 선택성을 계산했다. 공기 중에서 센서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 피검가스(트리메틸아민, 아세톤, 암모니아, 벤젠, 에탄올, 수소, 자일렌, 20 ppm)로 분위기를 바꾸고, 가스 중에서의 저항이 일정해졌을 때 갑자기 공기로 분위기를 바꾸면서 저항변화를 측정했다. 또한 습도 분위기의 가스감도를 건조분위기의 가스감도로 나누어 가스감도 비율을 계산했으며, 습도 분위기의 센서저항을 건조분위기의 가스감도로 나눈 값을 센서저항 비율로 정의했다. 그러므로 가스감도 및 센서저항 변화율이 1을 나타내면 센서의 습도의존성이 거의 없는 것으로 이해할 수 있다.

[0090] **장비**

[0091] 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 현미경 관찰을 진행하기 위해 FE-SEM(SU-70, Hitachi)을 사용하였다. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 엑스선 회절 분석을 수행하기 위해 엑스선회절분석기 (XRD) (Rigaku, D/MAX-2500 V/PC with Cu Kα radiation)를 사용하였다. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 표면 화학 특성을 분석하기 위해 엑스선 광전자 분광기(XPS) (VG Scientific)를 사용하였다. 시편들의 표면 반응성을 조사하기 위해TPR (AutoChem II 2920, Micromeritics)을 사용하였다.

[0093] **실시예 2. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 현미경 사진 관찰**

[0094] 분무열분해 공정을 통해 형성된 비교예 1과 실시예 1-1, 1-2, 1-3, 1-4의 모습을 SEM으로 관찰하여 도 3에 나타내었다. 모든 예시는 마이크로 크기의 구형입자를 이루고 있었다. 비교예 1의 일부 입자들에서는 중공구조가 관찰되었으며, 실시예 1의 경우 상형성 과정에서 일차입자가 커지면서 깨지거나 응집된 입자들이 관찰되었다.

[0096] **실시예 3. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 엑스선 회절 분석 결과**

[0097] 비교예 1과 실시예 1의 엑스선 회절 분석 결과를 도 4에 나타내었다. 텅스텐 전구체만이 포함된 수용액을 분무열분해 하여 제작된 비교예 1의 경우 고결정성의 단사정계(monoclinic) 텅스텐 옥사이드 상이 형성되었다. 원자

비 Ce:W = 4:9의 전구체를 포함한 수용액을 분무열분해 하여 제작된 실시예 1-1의 경우 고결정성의 $Ce_4W_9O_{33}$ 상이 형성되었으며, Pr, Ce, W 전구체가 동시에 포함된 수용액을 분무열분해 하여 제작된 실시예 1-2, 1-3, 1-4의 경우에도 $Ce_4W_9O_{33}$ 상이 형성되었으며 Pr첨가에 따른 2차상도 관찰되지 않았고 Pr 첨가에 따른 픽 위치의 변화도 거의 없었다. 이는 이온직경이 비슷한 Pr이 Ce 위치에 치환 도핑됨을 의미한다. 또한, 원자비 Ce:W = 4:9인 전구체가 포함된 수용액을 분무열분해 한 후 700 ℃의 후열처리과정을 거쳐 제작된 실시예 1-1과 원자비 Ce:W = 4:9인 나노 분말을 볼 밀링 한 후 700 ℃에서 고상반응을 진행시킨 비교예 2의 엑스선 회절 분석 결과를 도 5에 나타내었다. 두 분말이 동일한 온도에서 열처리되었지만, 분무열분해 공정의 경우으로 합성된 실시예 1-1의 경우 전구체들이 수용액 내에서 이온상태로 혼합되어 있어 열처리 과정에서 확산 거리가 짧아 상이 형성되기 용이하며 $Ce_4W_9O_{33}$상이 형성되었으나 나노 분말들이 입자 상태로 혼합되어 열처리 과정에서 확산 거리가 긴 비교예 2 같은 경우에는 원하는 화학양론의 $Ce_4W_9O_{33}$상이 형성되지 못하고, WO_3와 CeO_2가 동시에 포함된 혼합 상이 형성되었다. 이를 통해 W 전구체와 Ln-EDTA 복합체를 이온상태로 혼합시킨 수용액을 분무열분해하여 $Ce_4W_9O_{33}$상을 형성하는 실시예 1의 제법이 낮은 소결 온도에서도 용이하게 원하는 화학양론의 상을 형성할 수 있음을 확인하였다.

[0099] **실시예 4. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 엑스선 회절 분석 결과**

[0100] 비교예 1과 실시예 1의 350 ℃에서 20 ppm 트리메틸아민 (trimethylamine, TMA) 가스에 대한 건조분위기 (상대습도 0%) 와 습도 분위기에서의 (상대습도 80%) 감응 트렌지언트를 도 6에 나타내었다. 비교예 1의 경우 환원성 가스인 트리메틸아민 가스에 노출되었을 때 저항이 감소하는 n-형 산화물 반도체의 감응 특성을 나타냈으며 습도 분위기에 노출 되었을 때 기저 저항과 가스 감도가 크게 저하되는 n-형 산화물 반도체의 습도 의존 특성을 나타내었다. 실시예 1-1의 경우 환원성 가스인 트리메틸아민 가스에 노출되었을 때 저항이 증가하는 p-형 산화물 반도체의 감응특성을 나타냈으며 이는 상 형성과정에서 아래의 식에 의해 생성되는 정공 때문인 것으로 판단된다.

[0101] $4CeO_2 + 9WO_3 \rightarrow 2Ce_2O_3.9WO_3 + O_2\ (g)$

[0102] $4Ce^{4+} \rightarrow 4Ce^{3+} + 4h^{+}$

[0103] Pr의 도핑농도가 증가할수록 가스 감도가 증가하였으며 (실시예 1-2, 1-3, 1-4) 모든 실시예 1(실시예 1-1, 실시예 1-2, 실시예 1-3, 실시예 1-4)은 습도에 의해 기저 저항과 TMA 감도가 크게 변화하지 않는 습도에 의존하지 않는 감응특성을 보여, 습도 분위기에서도 고안정적인 센서의 작동이 가능함을 나타낸다.

[0105] **실시예 5. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 기저저항과 건조분위기 및 습도분위기에서의 저항 비율 측정 결과**

[0106] 비교예 1과 실시예 1의 보다 넓은 온도범위에서 (200 - 400 ℃)에서의 건조 분위기와 습도 분위기에서 (상대습도 80%) 에서의 기저저항과 건조분위기와 습도분위기에서의 저항 비율(Ra_{humid}/Ra_{dry})을 도 7에 나타내었다. 비교예 1의 경우에는 모든 온도범위에서 건조분위기보다 습도분위기에서의 저항이 크게 감소하였으며 이는 아래의 반응식과 같이 대기 중 수분이 산화물 표면과 반응하여 생성되는 전자 때문인 것으로 판단된다.

[0107] $H_2O_{gas} + W_W + O_O \rightarrow (W_W^{\delta+} - OH^{\delta-}) + (OH)_O^{\cdot} + e^{-}$

[0108] 수분에 의해 변화하는 기저저항은 센서의 신뢰성을 크게 해치는 요소이며, 건조분위기와 습도분위기에서의 저항 비율은 0.15 - 0.32로 수분에 의해 크게 의존함을 나타낸다. 실시예 1의 경우에는 온도 범위에 따라 차이가 존재하지만 건조분위기와 습도 분위기에서의 차이가 크게 줄어들었다. 건조분위기에서와 습도분위기에서의 저항 비율이 1에 가까운 온도 범위가 다수 존재하여 습도에 의존하지 않는 기저저항을 가지는 특성을 보였으며 이는 습도 변화에 의해서도 안정적인 센서의 작동을 가능하게 할 것으로 판단된다.

[0110] **실시예 6. 실시예 1의 화합물 및 비교예 화합물의 습도별 감도 평가**

[0111] 비교예 1과 실시예 1의 보다 넓은 온도범위에서 (200 - 400 ℃)에서의 건조 분위기와 습도 분위기에서 (상대습

도 80%) 에서의 20 ppm TMA에 대한 감도와 건조분위기와 습도분위기에서의 TMA 감도의 비율(S_{humid}/S_{dry})을 도 8에 나타내었다. 도 8에서 응답 비율이 세로축에 존재하는 그래프에서 응답 비율 1.0 근방에 표시된 영역은 응답비율이 0.9~1.1을 가지는 구간을 의미한다.

[0112] 비교예 1의 경우에는 모든 온도범위에서 건조분위기보다 습도분위기에서의 TMA 감도가 크게 감소하였으며 이는 아래의 반응식과 같이 대기 중 수분이 산화물 표면과 반응하여 환원성 가스가 반응할 수 있는 활성 자리인 레티스 산소 (O_O)가 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

[0113] $H_2O_{gas} + W_W + O_O \rightarrow (W_W^{\delta+}-OH^{\delta-}) + (OH)_O^{\cdot} + e^-$

[0114] 수분에 의해 변화하는 가스감도는 센서의 신뢰성을 크게 해치는 요소이며, 건조분위기와 습도분위기에서의 감도 비율은 0.14 - 0.32로 수분에 의해 크게 의존함을 나타낸다. 실시예 1의 경우에는 온도 범위에 따라 차이가 존재하지만 건조분위기와 습도 분위기에서의 TMA 감도의 차이가 크게 줄어들었다. 건조분위기에서와 습도분위기에서의 저항 비율이 1에 가까운 온도 범위가 다수 존재하여 습도에 의존하지 않는 TMA 감도를 가지는 특성을 보였으며 이는 습도 변화에 의해서도 안정적인 센서의 작동을 가능하게 할 것으로 판단된다.

[0116] **실시예 7. 실시예 1의 화합물의 H_2-TPR 분석을 통한 표면 반응성 검토**

[0117] H_2-TPR 분석을 통한 실시예 1 시편들의 표면 반응성을 도 9에 나타내었다. H_2-TPR 분석은 0.1g의 실시예 시편들을 350 ℃에서 가열하여 흡착물들을 제거한 뒤 10%의 H_2/Ar 가스를 흘려주며 50 ℃에서 650 ℃까지 가열하며 표면과 H_2 가스와의 반응을 TCD (thermal conductivity detector) 신호를 통해 관찰하는 분석법이다. H_2 가스는 환원성 가스로서 H_2-TPR의 픽 위치가 저온에 존재할수록 물질이 환원성 가스에 대한 더 높은 반응성을 갖는다고 판단할 수 있다. Pr의 도핑 농도가 증가함에 따라 H_2-TPR 픽의 온도가 감소하였으며 이는 Pr 첨가에 따른 높은 반응성으로 인한 TMA 감도의 증가 (도 8) 를 설명해준다.

[0119] **실시예 8. 실시예 1의 화합물의 XPS 분석 결과**

[0120] 도 10은 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 통한 실시예 1 시편에서 Ce 3d 스펙트라와 Pr 3d 스펙트라를 나타낸 것이다. Ce 3d 스펙트라에서 CeO_2는 3가와 4가의 산화수를 가지는 Ce 원소를 동시에 포함하고 있으며 Ce^{4+}가 더 우세했지만 실시예 1의 경우에는 Ce^{3+}가 더 우세함을 확인할 수 있다. Pr 3d 스펙트라에서도 마찬가지로 레퍼런스로 사용된 Pr_6O_{11}에서는 3가와 4가 산화수를 가지는 Pr 원소가 혼재했지만 실시예 1의 경우에는 거의 Pr^{3+}만으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. p-형 산화물인 실시예 1에서도 마찬가지로 아래의 식에 의해 습기에 의해 산화물 표면에 레티스 산소가 소모되고, 주요전하운반자인 홀 농도가 감소하였다.

[0121] $H_2O_{gas} + W_W + O_O + h^{\cdot} \rightarrow (W_W^{\delta+}-OH^{\delta-}) + (OH)_O^{\cdot}$

[0122] 그러나, 3가의 란탄계 원소 (Ln^{3+}, Ln = Ce, Pr)이 아래의 반응식에 의해 수산화기를 제거하며 격자 산소와 홀을 재생성시키는 반응을 촉진시킴으로써 산화물 표면을 유지시킬 수 있다.

[0123] $Ln^{3+} + (OH)_O^{\cdot} \rightarrow Ln^{4+} + 1/2H_2 + O_O$

[0124] $Ln^{4+} \rightarrow Ln^{3+} + h^{\cdot}$

[0125] 따라서, 3가의 란탄계 원소가 우세한 세륨 텅스텐 복합 산화물($Ce_4W_9O_{33}$) 및 프라세오디뮴이 도핑된 세륨 텅스텐 복합 산화물($(Pr_xCe_{1-x})_4W_9O_{33}$)에서 상기 수산화기 제거 반응이 극대화되어 습도에 의존하지 않는 감응 특성을 유지할 수 있으며 습도 변화에도 고신뢰성의 센서 신호를 얻을 수 있음을 보여준다.

[0127] **실시예 9. 습도에 따른 센서 감도 비교 결과**

[0128] 비교예 1과 TMA 감도가 제일 커 최적 조건이라고 판단되는 실시예 1-3의 다양한 환원성 가스 (T: 트리메틸아민, A: 아세톤, N: 암모니아, B: 벤젠, E: 에탄올, H: 수소, X: 자일렌, 20 ppm) 에 대한 350 ℃에서의 건조분위기와 습도 분위기에서의 감도를 측정한 결과를 도 11에 나타내었다. 비교예 1의 경우 습도에 노출되었을 때 가스 감도가 크게 감소하여 습도 변화에 매우 취약한 센서임을 확인하였다. 실시예 1-3의 경우 습도 분위기에 노출되었을 때도 건조분위기와 유사한 TMA 감도와 다양한 방해가스 대비 선택성을 유지하기 때문에 변화하는 습도 환경에서도 고신뢰성의 TMA 감응을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[0129] 한편, 최적조건인 실시예 1-3의 350 ℃, 다양한 농도의 TMA (1.25 - 20 ppm)에 대한 건조분위기와 습도 분위기 (상대습도 80%)에서의 감응 트렌지언트 및 상대습도 80% 분위기에서의 반복측정을 통한 센서의 안정성을 도 12에 나타내었다. 실시예 1-3은 다양한 농도의 TMA를 습도에 의존하지 않게 측정할 수 있었으며 반복측정에도 뛰어난 안정성을 보였다.

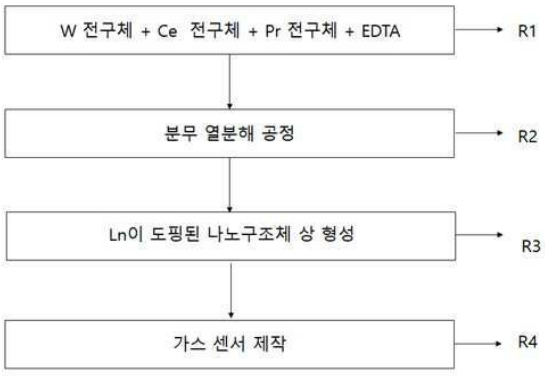
[0130] 도 13은 실시예 1-3의 350 ℃의 측정 조건에서 다양한 상대습도 (상대습도 20-80%)에서의 20 ppm TMA에 대한 감응 트랜지언트를 나타낸다. 실시예 1-3은 상대 습도의 변화에도 불구하고 동일한 기저저항과 가스 감도를 나타냈으며 동적으로 변화하는 습도 환경에서도 안정적인 TMA 검지 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0131] 도 14는 비교예 2의 200 - 400 ℃의 온도 범위에서 20 ppm TMA에 대한 감도와 기저저항 및 건조 분위기와 습도 분위기에서의 감도와 기저저항의 비율을 나타낸다. 비교예 2의 경우 CeO_2와 WO_3, $Ce_4W_9O_{33}$이 혼합된 복합상으로 순수한 WO_3으로 이루어진 비교예 1보다 습도 의존성이 줄어들었으나 (감도비: 0.35-0.89, 저항비: 0.46-0.93), 실시예 1의 작동온도 (350 ℃) 에서의 감응 특성을 비교하였을 때, 감도비와 저항비가 (감도비: 0.59, 저항비: 0.65) 매우 낮은 수준이고 습도의존성이 제일 낮은 온도인 400 ℃에서의 20 ppm TMA에 대한 감도가 (S_{wet} = 5.45, S_{dry} = 6.13)으로 매우 낮은 수준으로 실시예 1에 비해 감도가 적고 습도에 여전히 크게 의존한다.

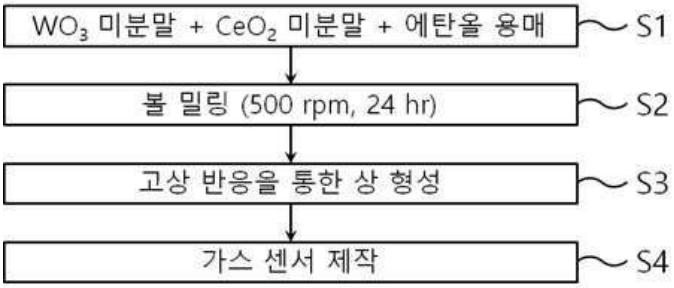
[0133] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구 범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

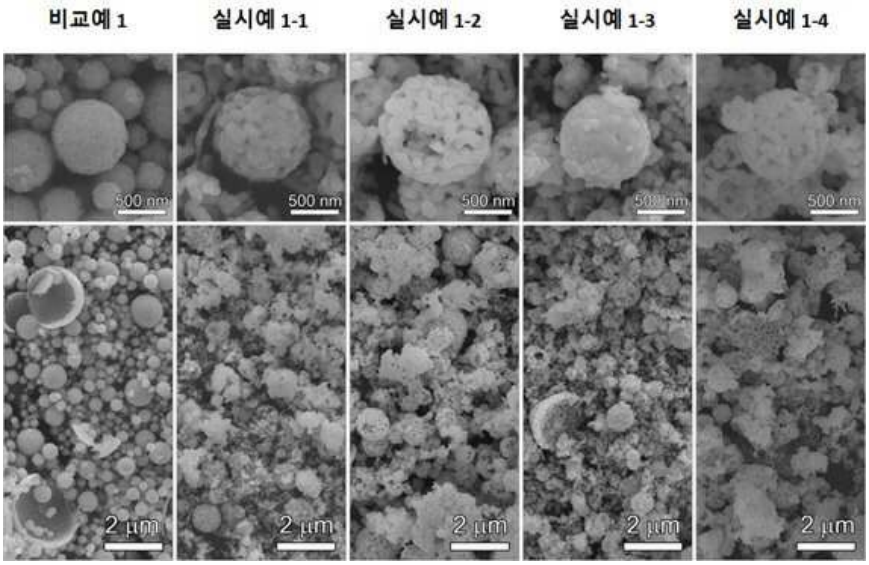
도면1



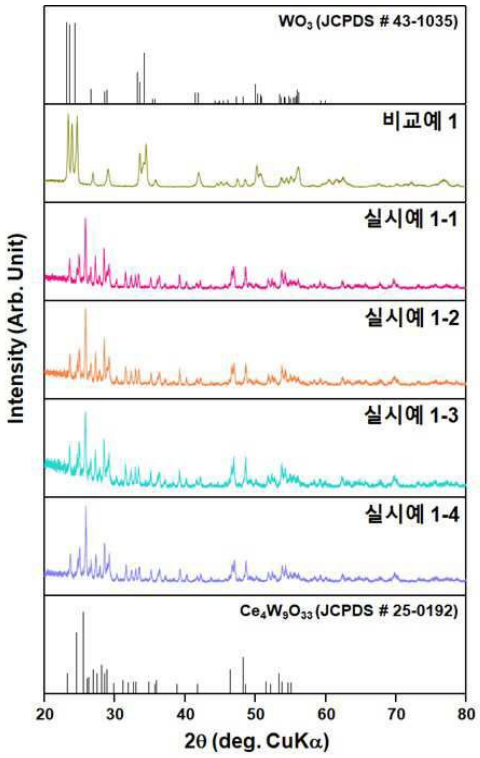
도면2


WO_3 미분말 + CeO_2 미분말 + 에탄올 용매
S1
볼 밀링 (500 rpm, 24 hr)
S2
고상 반응을 통한 상 형성
S3
가스 센서 제작
S4

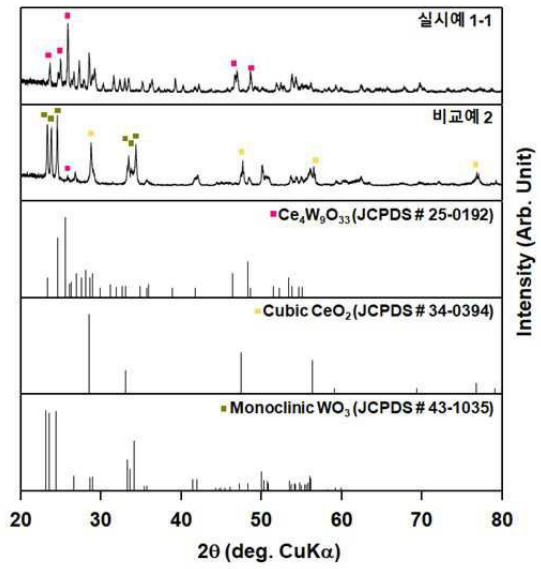
도면3


비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
실시예 1-4
500 nm
2 μm

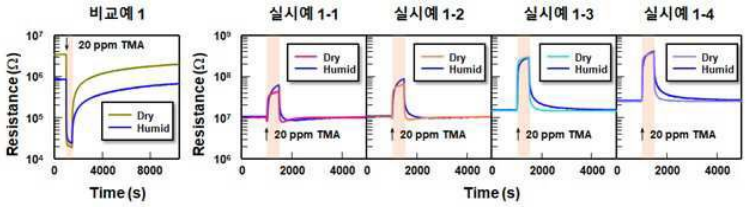
도면4


WO3 (JCPDS # 43-1035)
비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
실시예 1-4
Ce4W9O33 (JCPDS # 25-0192)
Intensity (Arb. Unit)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg. CuKα)

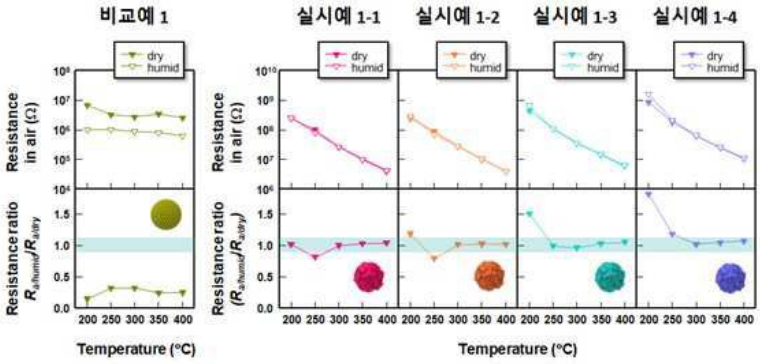
도면5


실시예 1-1
비교예 2
Ce4W9O33 (JCPDS # 25-0192)
Cubic CeO2 (JCPDS # 34-0394)
Monoclinic WO3 (JCPDS # 43-1035)
Intensity (Arb. Unit)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg. CuKα)

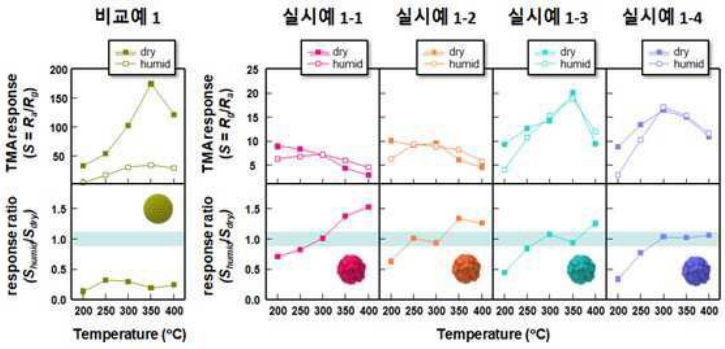
도면6


비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
실시예 1-4
Resistance (Ω)
20 ppm TMA
Dry
Humid
Time (s)

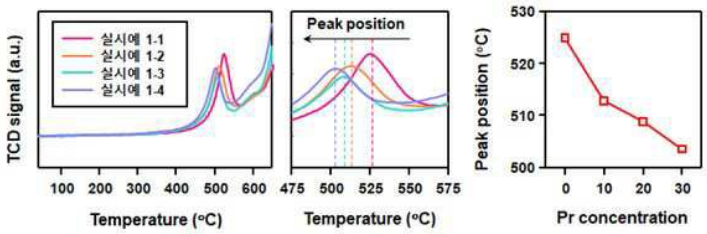
도면7


비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
실시예 1-4
dry
humid
Resistance in air (Ω)
Resistance ratio
Temperature (°C)

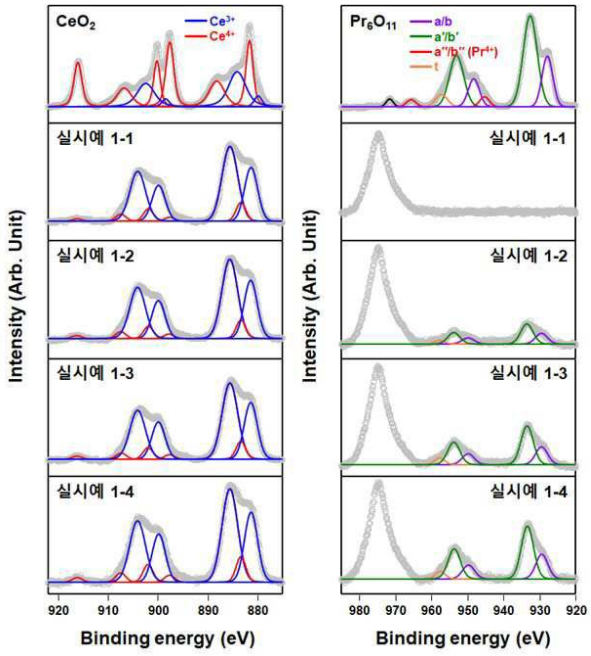
도면8


비교예 1
실시예 1-1
실시예 1-2
실시예 1-3
실시예 1-4
dry
humid
TMA response
response ratio
Temperature (°C)

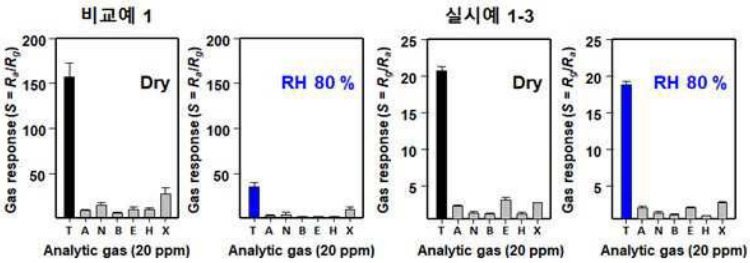
도면9



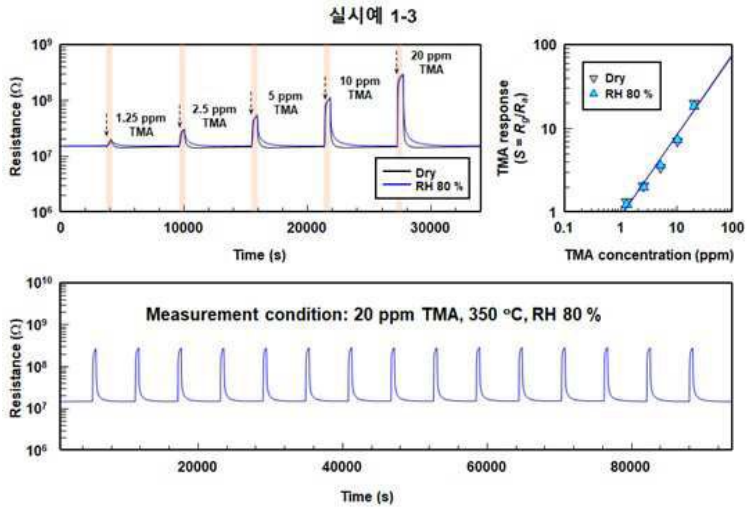
도면10



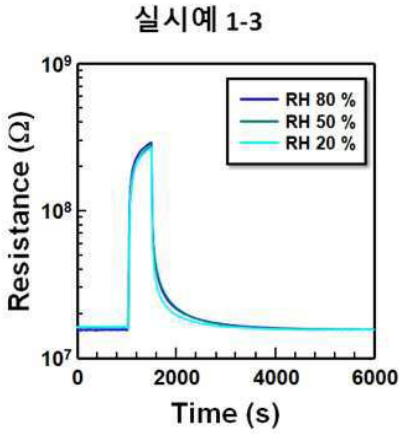
도면11



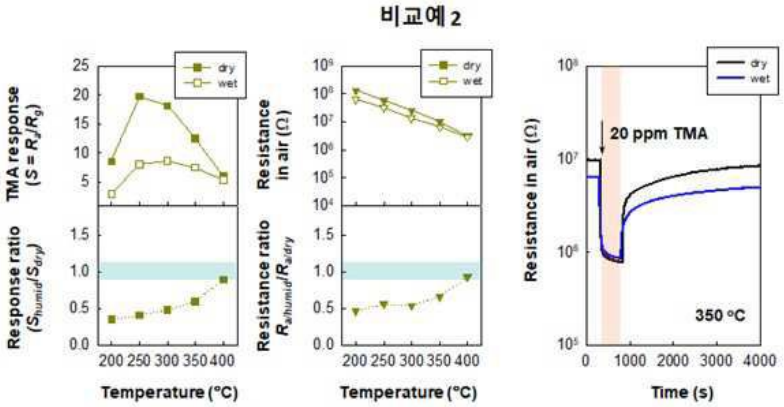
도면12


실시예 1-3
Resistance (Ω)
Time (s)
1.25 ppm TMA
2.5 ppm TMA
5 ppm TMA
10 ppm TMA
20 ppm TMA
Dry
RH 80 %
TMA response ($S = R_g/R_a$)
TMA concentration (ppm)
Measurement condition: 20 ppm TMA, 350 °C, RH 80 %

도면13


실시예 1-3
Resistance (Ω)
Time (s)
RH 80 %
RH 50 %
RH 20 %

도면14


비교예 2
TMA response ($S = R_a/R_g$)
Response ratio (S_{humid}/S_{dry})
Resistance in air (Ω)
Resistance ratio $R_{a\,humid}/R_{a\,dry}$
dry
wet
Temperature (°C)
20 ppm TMA
350 °C
Time (s)