

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0091821 (43) 공개일자 2012년08월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 27/12 (2006.01) G01N 21/33 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0011844 (22) 출원일자 2011년02월10일 심사청구일자 2011년02월10일		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 이영석 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1101호 (전민동, 엑스포아파트) 강석창 대전광역시 동구 옥천로180번길 47-2, 주공아파트 104동 207호 (관암동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 이동희

전체 청구항 수 : 총 18 항

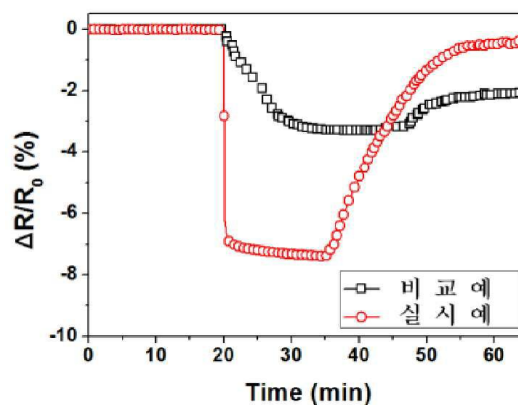
(54) 발명의 명칭 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서 및 이의 제조방법이 개시된다. 본 발명에 의한 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서는 센싱전극들이 패터닝되고 상기 센싱전극들 사이에 광촉매 함유 다공성 나노섬유가 로딩된 센싱기판; 및 상기 센싱기판과 이격되어 설치되는 UV 램프;를 포함하여 이루어진다.

본 발명에 의한 가스센서에 의한 경우, 상온에서도 높은 감도와 매우 빠른 응답속도 및 회복속도를 가지는 신뢰성 있는 가스센서를 얻을 수 있게 된다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

배병철

대전광역시 유성구 가정로 65, 102동 1202호 (신성
동, 대림두레아파트)

임지선

대전광역시 대덕구 홍도로 103 (중리동)

특허청구의 범위

청구항 1

센싱전극들이 패터닝되고 상기 센싱전극들 사이에 광촉매 함유 다공성 나노섬유가 로딩된 센싱기판; 및
상기 센싱기판과 이격되어 설치되는 UV 램프;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 광촉매 함유 다공성 나노섬유는 다음의 단계들을 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서:

- (1) 폴리머 전구체와 용매를 혼합하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 광촉매를 분산시키는 제2단계;
- (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 전기방사하여 나노섬유를 제조하는 제3단계;
- (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 산화시키는 제4단계;
- (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 산화된 나노섬유를 탄화시키는 제5단계; 및
- (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 탄화된 나노섬유를 활성화시키는 제6단계.

청구항 3

- (1) 폴리머 전구체와 용매를 혼합하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 광촉매를 분산시키는 제2단계;
- (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 전기방사하여 나노섬유를 제조하는 제3단계;
- (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 산화시키는 제4단계;
- (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 산화된 나노섬유를 탄화시키는 제5단계;
- (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 탄화된 나노섬유를 활성화시키는 제6단계; 및
- (7) 상기 제6단계를 통하여 활성화된 나노섬유를 센싱전극들 사이에 로딩하여 센싱기판을 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어지는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제7단계 이후에 상기 제7단계를 통하여 제조된 센싱기판과 이격하여 UV 램프를 설치하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 제2단계에서 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 분산되는 광촉매는 $\text{TiO}_2(\text{anatase})$, $\text{TiO}_2(\text{rutile})$,

ZnO, CdS, ZrO₂, V₂O₃, WO₃, 페로프스카이트형 복합 금속산화물(SrTiO₃) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 광촉매를 분산시키는 제2단계에서 광촉매의 혼합비는 상기 폴리머 전구체 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 400 cP인 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 나노섬유를 산화시키는 제4단계는 1 내지 5℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 200 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 5시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 나노섬유를 탄화시키는 제5단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 800 내지 1,200℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 나노섬유를 활성화시키는 제6단계는 수산화물 용액을 가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 수산화물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 12

제3항에 있어서,

상기 제6단계에서 가해지는 수산화물 용액의 농도는 2 내지 8 M인 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 13

상기 나노섬유를 활성화시키는 제6단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 700 내지 900℃의 온도범위에서 0.5 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 14

제3항에 있어서,

센싱기관을 제조하는 제7단계는 분산용액에 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 분산시키고, 센싱전극들 사이에 증착시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 분산용액에 분산되는 나노섬유의 비율은 분산용액 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 제7단계 이후에 상기 제7단계의 과정을 통하여 얻어진 센싱기관을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 열처리는 30 내지 100℃의 온도범위에서 0.1 내지 1시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법.

청구항 18

제3항 내지 제17항의 어느 한 항의 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서.

명세서

기술분야

본 발명은 가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 광촉매를 함유한 다공성 나노섬유를 이용하여 가스센서를 제조함으로써, 상온에서도 높은 감도와 빠른 응답속도 및 회복속도를 갖는 가스센서에 관

[0001]

한 것이다.

배경 기술

- [0002] 발전소, 폐기물 소각로 및 자동차의 연소기관 내에서의 연소과정 동안에 형성되는 NO_x , CO_x , SO_x 가스들은 광화학 스모그 및 산성비의 주요 원인으로 작용한다. 이들 유해가스들은 대부분 인체의 감각기관으로는 감지할 수 없기 때문에 특히 위험하여 이를 조기에 감지할 수 있는 조기 감지센서의 개발 필요성이 증가하고 있다. 현재 대기오염의 원인 및 인체에 유해한 가스를 위한 다양한 형태의 가스센서들이 개발되어 있다.
- [0003] 이러한 가스센서는 가스 분자의 흡착에 따라 전기전도도가 변화하는 특성을 이용하여 유해가스의 양을 측정하는 원리에 의해 작동된다.
- [0004] 가스센서로 많이 사용되어온 물질로는 SnO_2 와 같은 금속산화물 반도체, 고체전해질 물질, 다양한 유기물질, 유기물 복합체, 카본 블랙(carbon black), 탄소나노튜브(carbon nano tube) 등이 있다.
- [0005] 금속산화물이나 고체전해질 가스센서는 200 내지 600℃ 혹은 그 이상의 높은 온도로 가열을 하여야 센서의 동작이 정상적으로 이루어진다는 문제점이 있다.
- [0006] 유기물질의 경우에는 전기전도도가 매우 낮으며, 카본 블랙과 유기물의 복합체는 매우 낮은 감도(sensitivity)를 가진다는 문제가 있다.
- [0007] 탄소나노튜브(Carbon NanoTube) 가스센서는 상온에서 동작이 가능하다는 장점이 있으나 감응시간이 느리고, 상온에서의 열에너지보다 탈착에 필요한 에너지가 더 크기 때문에 가스분자의 탈착이 쉽지 않으므로 본래의 전도로 회복되는데 시간이 오래 걸리는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 상온에서도 높은 감도와 빠른 응답속도 및 회복속도를 갖는 가스센서 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 기술적 과제들의 일부를 달성하기 위한 본 발명의 구체화에 따라, 본 발명에 따른 가스센서는,
- [0010] 센싱전극들이 패터닝되고 상기 센싱전극들 사이에 광촉매 함유 다공성 나노섬유가 로딩된 센싱기관; 및 상기 센싱기관과 이격되어 설치되는 UV 램프;를 포함하여 이루어진다.
- [0011] 또한 상기 기술적 과제들의 일부를 달성하기 위한 본 발명의 다른 구체화에 따라, 본 발명에 따른 가스센서의 제조방법은,
- [0012] (1) 폴리머 전구체와 용매를 혼합하는 제1단계;
- [0013] (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 광촉매를 분산시키는 제2단계;
- [0014] (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 전기방사하여 나노섬유를 제조하는 제3단계;
- [0015] (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 산화시키는 제4단계;
- [0016] (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 산화된 나노섬유를 탄화시키는 제5단계;
- [0017] (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 탄화된 나노섬유를 활성화시키는 제6단계; 및
- [0018] (7) 상기 제6단계를 통하여 활성화된 나노섬유를 센싱전극들 사이에 로딩하여 센싱기관을 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어진다.

- [0019] 또한 본 발명은 상기 제7단계 이후에 상기 제7단계를 통하여 제조된 센싱기관과 이격하여 UV 램프를 설치하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 광촉매를 분산시키는 제2단계에서 광촉매의 혼합비는 상기 폴리머 전구체 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하다.
- [0021] 또한 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 400 cP인 것이 바람직하다.
- [0022] 상기 나노섬유를 산화시키는 제4단계는 1 내지 5℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 200 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0023] 상기 나노섬유를 탄화시키는 제5단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 800 내지 1,200℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0024] 나노섬유를 활성화시키는 상기 제6단계는 수산화물 용액을 가하여 이루어지며, 수산화물 용액의 농도는 2 내지 8 M인 것이 바람직하다.
- [0025] 또한 나노섬유를 활성화시키는 제6단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 700 내지 900℃의 온도범위에서 0.5 내지 4시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0026] 센싱기관을 제조하는 제7단계는 분산용액에 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 분산시키고, 센싱전극들 사이에 증착시켜 이루어질 수 있으며, 이 경우 분산용액에 분산되는 나노섬유의 비율은 분산용액 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직하다.
- [0027] 또한 본 발명은 상기 제7단계 이후에 상기 제7단계의 과정을 통하여 얻어진 센싱기관을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 산술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 전기방사를 통하여 광촉매를 함유한 나노섬유를 형성하고, 이를 다시 산화, 탄화 및 활성화시킨 후에 센싱전극들 사이에 증착시킴으로써, 상온에서도 높은 감도와 매우 빠른 응답속도 및 회복속도를 가지는 신뢰성 있는 가스센서를 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 가스센서의 모식도이다.
- 도 2는 전기방사 장치의 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 표면특성을 알아보기 위하여 촬영한 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope) 이미지이다.
- 도 4는 가스센서의 가스감응 특성을 측정하기 위한 장치의 개략도이다.
- 도 5는 가스센서의 감응특성 측정 순서도이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 NO 가스에 대한 감응특성을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0031] 먼저 본 발명은 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서를 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 가스센서는,
- [0032] 센싱전극들이 패터닝되고 상기 센싱전극들 사이에 광촉매 함유 다공성 나노섬유가 로딩된 센싱기관; 및 상기 센싱기관과 이격되어 설치되는 UV 램프;를 포함한다.

- [0033] 도 1은 본 발명의 일례에 의한 가스센서의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 일례에 의한 가스센서(115)는 센싱전극(113)들이 패터닝되고, 상기 센싱전극(113)들 사이에 광촉매 함유 다공성 나노섬유(112)가 로딩된 센싱기관(114); 및 상기 센싱기관(114)과 이격되어 설치되는 UV 램프(111)를 구비한다. 이때 UV 램프(111)의 발광면은 센싱전극들(113) 사이에 증착된 광촉매 함유 다공성 나노섬유(112)와 대향되도록 배치된다.
- [0034] 상기 센싱기관(114)은 센싱전극(113)들이 패터닝되고, 상기 센싱전극(113)들 사이에 광촉매 함유 다공성 나노섬유(112)가 로딩된 구조를 가진다. 상기 센싱기관(114)은 예를 들어, 절연막(또는 실리콘 산화막)이 형성된 실리콘 기판 상에 두 개의 센싱전극들을 패터닝하고, 상기 두 개의 센싱전극(113)들 사이에 가스흡착용 물질로서 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 로딩함에 의해 제조될 수 있으며, 이의 제조방법은 상세하게 후술한다.
- [0035] 센싱기관(114)은 UV 램프(111) 발광면의 중앙에 위치하도록 하는 것이 센싱기관에 로딩된 나노섬유에 함유된 광촉매를 활성화시키는데 유리하다. 즉, 광촉매는 UV의 조사에 의하여 활성화되며, 센싱기관에 로딩된 나노섬유에 함유된 광촉매를 보다 활성화시키기 위해서는 UV의 조사가 고르게 이루어져야 하고, 이를 위해 센싱기관(114)은 UV 램프(111) 발광면의 중앙에 위치하도록 한다.
- [0036] 또한 본 발명은 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 의한 광촉매 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조방법은,
- [0037] (1) 폴리머 전구체와 용매를 혼합하는 제1단계;
- [0038] (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 광촉매를 분산시키는 제2단계;
- [0039] (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 전기방사하여 나노섬유를 제조하는 제3단계;
- [0040] (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 산화시키는 제4단계;
- [0041] (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 산화된 나노섬유를 탄화시키는 제5단계;
- [0042] (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 탄화된 나노섬유를 활성화시키는 제6단계; 및
- [0043] (7) 상기 제6단계를 통하여 활성화된 나노섬유를 센싱전극들 사이에 로딩하여 센싱기관을 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0044] 또한 본 발명은 상기 제7단계 이후에 상기 제7단계를 통하여 제조된 센싱기관과 이격하여 UV 램프를 설치하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 제1단계에서 사용되는 폴리머 전구체는 탄소로 변환 가능한 재료라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 구체적인 예를 들어보면, 석유계 피치, 석탄계 피치, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아닐린, 메조페이스 피치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스, 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0046] 또한 상기 용매는 상기 폴리머 전구체를 용해시키는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방한데, 이의 구체적인 예를 들어보면, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, N-메틸피롤리돈테트라하이드로퓨란, 황산, 질산, 아세트산, 염산, 암모니아, 증류수 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0047] 상기 제2단계에서 제1단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물에 분산되는 광촉매는 광촉매로 상용되는 물질이 이용된다. 이의 구체적인 예를 들어보면, TiO_2 (anatase), TiO_2 (rutile), ZnO, CdS, ZrO_2 , V_2O_5 , WO_3 , 페롭스카이트형 복합 금속산화물($SrTiO_3$) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있는데, 이들 광촉매는 빛의 파장이 280 내지 450nm의 자외선 영역에서 광촉매로서 기능한다.
- [0048] 상기 제2단계에서 광촉매의 혼합비는 상기 폴리머 전구체 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하며, 광촉매의 혼합비가 하한치 미만일 경우에는 타겟가스 흡착시 타겟가스의 해리정도가 미흡하여 광촉매를 혼합하지 않은 경우와 민감도, 응답속도 및 회복속도가 별반 다르지 않아 바람직하지 않고, 혼합비가 상한치를 초과할 경우에는 과도한 광촉매의 혼합으로 후속공정에서 나노섬유의 활성화가 충분히 이루어지지 않아, 미세기공구조 형성에 어려움이 있어 바람직하지 않다.
- [0049] 또한 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 400 cP인 것이 바람직하다. 제2단계에서 얻어진 혼합물로부터 전기방사를 통하여 나노섬유가 제조되는데 전기방사 과정에서 혼합물의 점도가 하한치

미만일 경우에는 너무 낮은 점도로 인하여 일정한 형상을 갖지 못하며, 점도가 상한치를 초과할 경우에는 고분자 상호간의 응집력에 의하여 방사기 노즐을 막아 원활한 방사가 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0050] 제3단계에서는 제2단계로부터 얻어진 혼합물을 전기방사하여 나노섬유를 제조하게 된다. 이 경우 전기방사는 일반적인 전기방사 장치를 이용하여 통상의 전기방사법으로 이루어지므로 이의 상세한 설명은 생략한다.

[0051] 상기 나노섬유를 산화시키는 제4단계는 1 내지 5℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 200 내지 300℃의 온도범위에서 2 내지 5시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 산화 과정에서 승온속도를 1℃/min 보다 느리게 하는 경우에는 느린 반응속도로 인하여 산소와 탄소가 반응하여 일어나는 고리화반응이 원활하게 이루어지지 않게 되고, 또한 섬유 수율을 떨어뜨리게 된다. 승온속도를 5℃/min 보다 빠르게 하는 경우에는 빠른 반응속도로 인하여 섬유 형성이 불안정하게 이루어져, 다음 단계의 탄화시 나노섬유가 녹거나 유리전이 되어 섬유형태를 유지할 수 없게 된다. 최종적으로 산화시키는 온도가 200℃ 미만일 경우에는 산화반응이 불완전하게 이루어져 다음 단계의 탄화시 나노섬유가 녹거나 유리전이 되어 섬유형태를 유지할 수 없고, 탄소 원자 간의 축합반응 또한 원활하게 이루어지지 않게 된다. 산화시키는 온도가 300℃를 초과할 경우에는 높은 산화 온도로 인하여 빠른속도의 반응이 유발되고, 이에 따라 과산화 상태의 탄소-산소 결합반응으로 인하여 고리화반응이 원활하게 이루어지지 않는다. 산화시키는 시간이 2시간 미만일 경우에는 상기 최종적으로 산화시키는 온도가 200℃ 미만일 경우와 동일한 현상이 발생하고, 산화시키는 시간이 5시간을 초과할 경우에는 산화시키는 시간이 5시간인 경우와 다른 점이 없으며, 불필요한 반응이 일어나게 된다.

[0052] 상기 나노섬유를 탄화시키는 제5단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 800 내지 1,200℃의 온도범위에서 0.5 내지 2시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 탄화 과정을 5℃/min 보다 느리게 승온시켜 진행하는 경우와 1,200℃를 초과하는 높은 온도에서 진행하는 경우에는 반응시간이 길어짐과 더불어 에너지 소모가 많아지는 단점이 있다. 승온속도를 10℃/min 보다 빠르게 하는 경우에는 휘발이 많이 일어나는 문제점이 있어 나노섬유의 수율이 낮아지게 된다. 또한 800℃ 미만의 온도에서 탄화시키는 경우에는 탄화가 완전하게 이루어지지 않을 가능성이 있어 바람직하지 않다. 탄화시키는 시간이 0.5시간 미만일 경우에는 탄화가 충분히 이루어지지 않게 되고, 탄화시키는 시간이 5시간을 초과할 경우에는 5시간인 경우와 다른 점이 없고, 불필요한 반응이 발생하게 되어 바람직하지 않다.

[0053] 상기 나노섬유를 활성화시키는 제6단계는 수산화물 용액을 가하여 이루어지게 된다. 상기 수산화물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 수산화물 용액의 농도는 2 내지 8 M인 것이 바람직하다. 수산화물 용액의 농도가 하한치 미만일 경우에는 활성화가 충분히 이루어지지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 농도가 상한치를 초과할 경우에는 섬유상을 유지하지 못하거나, 중기공이나 거대기공이 커지는 문제점이 있어 가스센서로서의 용도에 적합하지 않다.

[0054] 또한 나노섬유를 활성화시키는 제6단계는 5 내지 10℃/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 700 내지 900℃의 온도범위에서 0.5 내지 4시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 승온속도가 하한치 미만일 경우와 활성화 처리 온도가 상한치를 초과할 경우에는 공정시간이 불필요하게 증가되고 에너지의 낭비를 초래하게 되어 바람직하지 않다. 또한 온도가 상한치를 초과할 경우에는 낮은 수율, 미세 기공 붕괴 및 불필요한 부반응이 발생할 우려도 있어 바람직하지 않다. 승온속도가 상한치를 초과하는 경우에는 휘발되는 양이 많아지고, 중 기공 및 거대 기공 형성이 이루어질 우려가 있고, 온도가 하한치 미만일 경우에는 충분한 활성화가 이루어지지 않아 적절한 비표면적을 얻지 못할 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 활성화 시간이 하한치 미만일 경우에는 충분한 활성화가 이루어지지 않을 우려가 있고, 활성화 시간이 상한치를 초과할 경우에는 상한치의 경우와 별반 차이가 없으며, 오히려 원치 않는 부반응이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0055] 센싱기관을 제조하는 제7단계는 분산용액에 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 분산시키고, 이를 센싱전극들 사이에 증착시켜 이루어진다.

[0056] 상기 분산용액은 휘발성이 있는 용액이면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 구체적인 예를 들어보면 에탄올, 메탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0057] 상기 분산용액에 분산되는 나노섬유의 비율은 분산용액 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 나노섬유의 비율이 0.5 중량부 미만일 경우에는 센싱전극들 사이에 나노섬유가 균일하게 분포하지 않을 우려가 있고, 5 중량부를 초과할 경우에는 분산이 어려울 수 있어 바람직하지 않다. 본 과정을 조금 더 설

명하면 다음과 같다. 즉, 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 나노섬유를 그라인딩하여 적정 비율로 분산용액에 고르게 분산시킨다. 다음으로 나노섬유가 분산된 용액을 와이어 연결부분에 파라 필름 등이 부착된 실리콘 웨이퍼 상에 증착시키게 된다. 증착은 진공증착법, 스핀코팅법, 스프레이 분사법 등 다양한 방법에 의하여 이루어질 수 있다.

[0058] 또한 본 발명은 상기 제7단계 이후에 상기 제7단계의 과정을 통하여 얻어진 센싱기관을 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 열처리는 30 내지 100℃의 온도범위에서 0.1 내지 1시간 동안 이루어지는 것이 바람직하는데, 열처리 온도가 30℃ 미만일 경우에는 분산용액이 쉽게 증발되지 않을 우려가 있고, 100℃를 초과할 경우에는 와이어 연결부분 등을 보호하기 위하여 사용된 파라 필름 등이 녹는 등의 문제가 발생할 수 있어 바람직하지 않다. 또한 열처리 시간이 0.1시간 미만일 경우에는 분산용액이 쉽게 증발되지 않을 우려가 있고, 1시간을 초과할 경우에는 1시간의 경우와 큰 차이가 없다.

[0059] 이하 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0060] 실시예 : 광촉매(TiO₂) 함유 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조

[0061] 폴리아크릴로니트릴을 디메틸포름아미드에 용해시켜 혼합액을 제조하고, 상기 혼합액에 폴리아크릴로니트릴 100 중량부 기준으로 13 중량부의 광촉매(TiO₂)를 분산시켰다. 상기 과정에 의하여 제조된 산화아연이 분산된 혼합액의 점도는 160 cP로 맞추었다.

[0062] 상기 혼합액을 도 2에 모식도를 나타낸 것과 같은 장치에서 전기방사 하여 나노섬유를 제조하였다. 전기방사 조건은 전압 18kV, 집속기와 방사기 팁과의 거리(TCD) 10cm, 펌프 유속 1.0ml/h, 집속기 회전속도 200rpm이었다.

[0063] 상기와 같이 전기방사를 통하여 제조된 나노섬유를 2℃/min의 속도로 승온시켜 최종적으로 260℃에서 3시간 동안 산화시켰다.

[0064] 상기 산화과정을 거친 나노섬유를 7℃/min의 속도로 승온시켜 최종적으로 1,050℃에서 1시간 동안 탄화하였다.

[0065] 상기와 같이 탄화과정을 거친 나노섬유를 6M의 수산화칼륨 용액에 담가 1시간 동안 웨이킹을 실시한 후 활성화시켰다. 활성화는 7℃/min의 속도로 승온시켜 750℃에서 3시간 동안 실시되었다.

[0066] 상기 활성화과정을 거친 광촉매(TiO₂) 함유 다공성 나노섬유를 DMF에 DMF 100 중량부 기준으로 2 중량부를 분산시켜 혼합용액을 제조한 후, 이를 센싱전극이 패터닝된 센싱기관에 로딩하고 900rpm으로 4분간 스핀코팅한 후, 50℃에서 30분간 열처리 하였다.

[0067] 상기와 같이 제조된 센싱기관을 365nm 파장의 UV 램프 중앙에 대향하도록 배치하여 가스센서를 제조하였다.

[0068]

[0069] 비교예 : 다공성 나노섬유를 이용한 가스센서의 제조

[0070] 폴리아크릴로니트릴을 점도가 160 cP가 될 때까지 디메틸포름아미드에 용해하여 혼합액을 제조하였다. 이하의 과정은 상기 실시예와 동일하게 하여 나노섬유를 제조하였다.

[0071] 표면특성

[0072] 상기 실시예와 비교예에 따라 제조된 가스센서의 표면특성을 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscope) 이미지를 촬영하였다. 즉, 상기 실시예 및 비교예의 과정에 의하여 제조된 나노섬유의 주사현미경 이미지를 촬영하여 도 3에 나타내었다. 도식된 바와 같이 본 발명의 실시예에 의한 광촉매(TiO₂)를 함유한 다공성 나노섬유는 비교예에 비하여 그 표면이 거칠어졌음을 확인할 수 있었다.

[0073] 가스 감응 특성

[0074] 다음으로 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 가스센서의 가스 감응 특성을 측정하고 이를 평가하였다.

[0075] 가스 감응 특성을 측정하기 위해 앞서 각각 100℃에서 0.5시간 동안 수분을 증발시키기 위한 전처리를 하였다. 가스 감응 특성은 도 4에 모식도를 나타낸 장치를 이용하여 25℃의 온도(상온)에서 측정하였으며, 측정과정은 도 5에 나타낸 순서에 의하였다.

[0076] 타겟가스로는 NO 가스를 선정하였고, 측정된 결과를 하기의 표 1 및 도 6에 나타내었다.

표 1

[0077]

구 분	저항변화율(%)	응답속도(%/min)	회복속도(%/min)
비교예	-3.2	0.3	0.5×10^{-2}
실시예	-7.3	110	0.29

[0078] 상기 표 1 및 도 6에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 가스센서는 비교예에 의한 가스센서에 비하여 가스센서의 민감성을 나타내는 저항변화율이 약 2.3배 증가하였고, 반응성을 나타내는 응답속도는 약 367배 증가하였으며, 회복성을 나타내는 회복속도는 58배 증가하였다.

[0079] 지금까지 알려진 금속산화물 가스센서 등에 비하여 비교예에 의한 가스센서의 결과 값도 비교적 우수한 범위에 속하나, 본 발명의 실시예에 의한 가스센서는 함유된 광촉매의 활성화에 의하여 비교예에 의한 가스센서보다 민감성, 반응성, 회복성 모든 측면에서 월등히 우수함을 알 수 있었다.

[0080] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

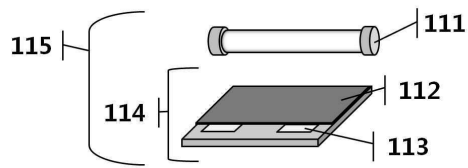
부호의 설명

[0081]

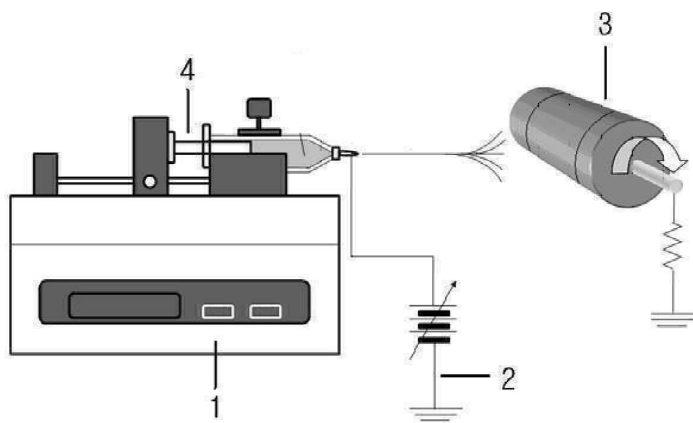
- | | |
|-----------------|-----------------------|
| 111 : UV 램프 | 112 : 광촉매 함유 다공성 나노섬유 |
| 113 : 센싱전극 | 114 : 센싱기관 |
| 115 : 가스센서 | |
| 1 : 정량펌프 | 2 : 전압발생장치 |
| 3 : 집속기 | 4 : 방사기 |
| 110 : 반응챔버 | 120 : 컴퓨터 |
| 130 : 전류/전압 측정기 | 140 : 질량유량제어기 |
| 150 : 진공펌프 | 160 : 타겟가스 탱크 |
| 170 : 비활성가스 탱크 | |

도면

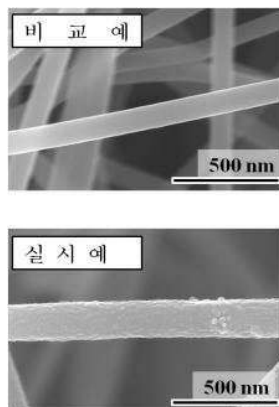
도면1



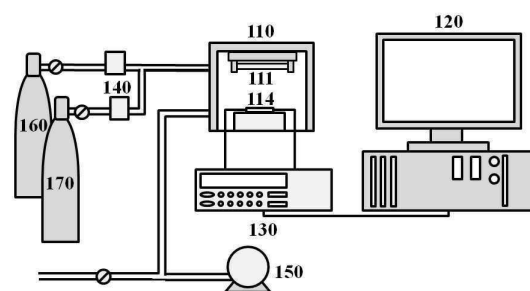
도면2



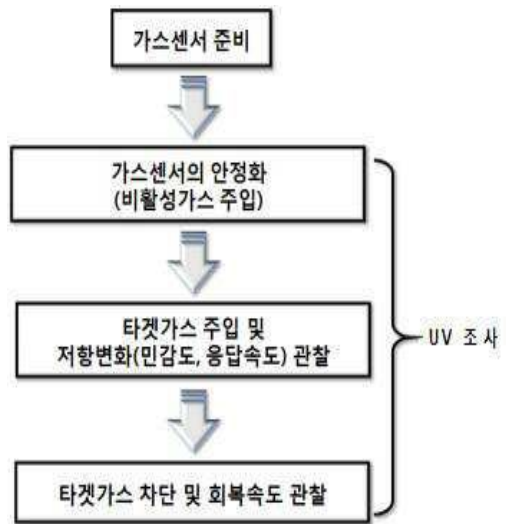
도면3



도면4



도면5



도면6

