



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0018684
(43) 공개일자 2012년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0081674
(22) 출원일자 2010년08월23일
심사청구일자 2010년08월23일

(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 19 항

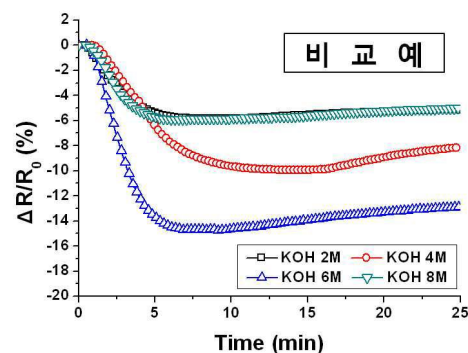
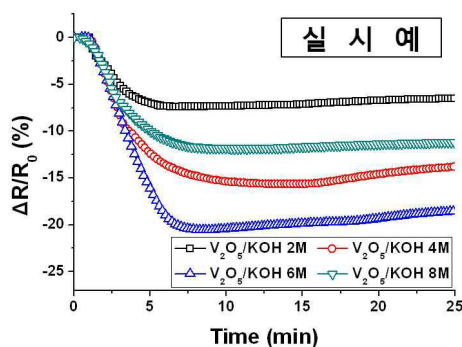
(54) 발명의 명칭 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서 및 그의 제조방법

(57) 요약

이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서 및 그의 제조방법이 개시된다.

본 발명에 따른 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법은, (1) 수산화물을 증류수에 용해시켜 수산화물 용액을 제조하는 제1단계; (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 제조된 수산화물 용액에 금속촉매를 투입하여 용해시키는 제2단계; (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액에 탄소재를 담지시키고 교반하는 제3단계; (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 열처리하는 제4단계; (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 열처리된 탄소재를 세척하는 제5단계; (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 세척된 탄소재를 건조하는 제6단계; 및 (7) 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 기판에 로딩하여 가스센서를 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어진다. 본 발명에 의한 경우, 상온에서도 타깃 가스에 대한 민감도와 응답성이 우수한 가스센서를 얻을 수 있게 된다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

이성규

대전광역시 대덕구 계족로663번길 23, 유원아파트
4동 1107호 (법동)

임지선

대전광역시 대덕구 홍도로 103 (중리동)

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 수산화물을 증류수에 용해시켜 수산화물 용액을 제조하는 제1단계;
- (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 제조된 수산화물 용액에 금속촉매를 투입하여 용해시키는 제2단계;
- (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액에 탄소재를 담지시키고 교반하는 제3단계;
- (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 열처리하는 제4단계;
- (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 열처리된 탄소재를 세척하는 제5단계;
- (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 세척된 탄소재를 건조하는 제6단계; 및
- (7) 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 기판에 로딩하여 가스센서를 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어지는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수산화물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1단계를 통하여 제조되는 수산화물 용액의 농도는 2 내지 8M의 범위인 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수산화물 용액의 농도는 4 내지 6M의 범위인 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 과정을 통하여 수산화물 용액에 용해되는 금속촉매는 산소를 포함하는 금속산화물촉매인 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속산화물촉매는 산화아연(ZnO_2), 산화구리(CuO_2), 산화바나듐(V_2O_5), 산화철(Fe_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산

화마그네슘(MgO_2), 산화크롬(CrO_2), 산화알루미늄(AlO_2) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2단계의 수산화물 용액에 금속촉매를 용해시키는 과정에서의 수산화물 용액과 금속촉매의 비율은 수산화물 용액 100 중량부를 기준으로 금속촉매 5 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 탄소재는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 탄소섬유, 카본블랙, 그래파이트, 차(char), 코일(coal), 타르(tar) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 담지 및 교반하는 과정은 상온에서 0.5 내지 3 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제3단계의 담지 및 교반하는 과정은 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액 100 중량부를 기준으로 탄소재 5 내지 20 중량부를 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제4단계의 열처리하는 과정은 5 내지 10 $^{\circ}C/min$ 의 속도로 승온시키고, 최종적으로 600 내지 900 $^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 1 내지 4시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제5단계의 세척하는 과정은 증류수를 이용하며, 세척완료 후의 세척액의 PH가 중성을 나타낼 때까지 반복 수행되는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제6단계의 건조하는 과정은 50 내지 100℃의 온도범위에서 5 내지 30시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제7단계에서 이루어지는 가스센서의 제조는 분산용액에 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 분산시키고, 이를 전극이 올려진 기판상에 증착시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 분산용액은 에탄올, 메탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 분산용액에 분산되는 탄소재의 비율은 분산용액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 제7단계 이후에 상기 제7단계의 과정을 통하여 얻어진 가스센서를 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 열처리는 30 내지 100℃의 온도범위에서 0.1 내지 3시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속촉매를 이온화하고 이를 탄소재에 고르게 도입하는 동시에 활성화 공정을 통하여 탄소재에 미세구조를 형성한 후에, 이를 이용하여 고감도의 가스센서를 제조하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발전소, 폐기물 소각로 및 자동차의 연소기관 등에서의 연소과정 동안에 형성되는 NO_x , CO_x , SO_x 가스들은 광화학 스모그 및 산성비의 주요 원인으로 작용한다. 이들 유해가스들은 대부분 인체의 감각기관으로는 감지할 수 없고, 매우 위험하기 때문에 조기감지를 하여야 하며, 따라서 이를 조기에 감지할 수 있는 센서의 개발 필요성이 증가하고 있다. 가스센서로 많이 사용되어온 물질로는 SnO_2 와 같은 금속산화물 반도체, 고체 전해질 물질, 다양한 유기물질, 그리고 카본 블랙(carbon black)과 유기물의 복합체 등이 있다. 상기와 같은 물질을 이용하여 제조한 가스센서는 제한적으로 사용되는 등 여러 가지 문제점을 지니고 있다. 즉, 금속산화물 반도체나 고체 전해질을 이용하여 제조한 가스센서의 경우에는 200 내지 600℃, 혹은 그 이상의 온도로 가열을 하여야 센서의 동작이 정상적으로 이루어지고, 유기물질을 이용한 경우에는 전기전도도가 매우 낮으며, 카본 블랙과 유기물의 복합체를 이용한 경우에는 매우 낮은 감도(sensitivity)를 가진다는 문제가 있다. 또한 상기 물질을 이용하여 제조한 종래의 가스센서는 감응시간이 느리고, 회복속도도 매우 더디며, 가격 또한 비싸 일반적으로 사용되기에는 부적합하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 금속촉매를 이온화하고 이를 탄소재에 고르게 도입하는 동시에 활성화 공정을 통하여 탄소재에 미세구조를 형성한 후에 이를 이용하여 가스센서를 제조함으로써 상온에서도 타깃 가스에 대한 민감도와 응답성이 우수한 가스센서 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법은

- [0005] (1) 수산화물을 증류수에 용해시켜 수산화물 용액을 제조하는 제1단계;
- [0006] (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 제조된 수산화물 용액에 금속촉매를 투입하여 용해시키는 제2단계;
- [0007] (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액에 탄소재를 담지시키고 교반하는 제3단계;
- [0008] (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 열처리하는 제4단계;
- [0009] (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 열처리된 탄소재를 세척하는 제5단계;
- [0010] (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 세척된 탄소재를 건조하는 제6단계; 및
- [0011] (7) 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 기판에 로딩하여 가스센서를 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어진다.

[0012] 상기 수산화물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 또한 상기 제1단계를 통하여 제조되는 수산화물 용액의 농도는 2 내지 8M의 범위인 것이 바람직하고, 4 내지 6M의 범위인 것이 더욱 바람직하다.

[0013] 상기 제2단계의 과정을 통하여 수산화물 용액에 용해되는 금속촉매는 산소를 포함하는 금속산화물촉매인 것이 바람직하며, 구체적으로는 산화아연(ZnO_2), 산화구리(CuO_2), 산화바나듐(V_2O_5), 산화철(Fe_2O_3), 산화망간(MnO_2),

산화마그네슘(MgO_2), 산화크롬(CrO_2), 산화알루미늄(AlO_2) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0014] 상기 제2단계의 수산화물 용액에 금속촉매를 용해시키는 과정에서의 수산화물 용액과 금속촉매의 비율은 수산화물 용액 100 중량부를 기준으로 금속촉매 5 내지 40 중량부인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 탄소재는 탄소재로 알려진 것 또는 탄소재로 변형되는 것 중 어느 것을 사용하여도 무방하며, 구체적인 예를 들어보면, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 탄소섬유, 카본블랙, 그래파이트, 차(char), 코일(coal), 타르(tar) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0016] 상기 제3단계의 담지 및 교반하는 과정은 상온에서 0.5 내지 3 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한 상기 제3단계의 담지 및 교반하는 과정은 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액 100 중량부에 탄소재 5 내지 20 중량부를 혼합하여 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0018] 상기 제4단계의 열처리하는 과정은 5 내지 10 $^{\circ}C/min$ 의 속도로 승온시키고, 최종적으로 600 내지 900 $^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 1 내지 4시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 제5단계의 세척하는 과정은 증류수를 이용하며, 세척완료 후의 세척액의 PH가 중성을 나타낼 때까지 반복 수행되는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 제6단계의 건조하는 과정은 50 내지 100 $^{\circ}C$ 의 온도범위에서 5 내지 30시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 제7단계에서 이루어지는 가스센서의 제조는 분산용액에 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 분산시키고, 이를 전극이 올려진 기판상에 증착시켜 이루어질 수 있다.
- [0022] 상기 분산용액은 에탄올, 메탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 상기 분산용액에 분산되는 탄소재의 비율은 분산용액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명은 또한 상기 제7단계 이후에 상기 제7단계의 과정을 통하여 얻어진 가스센서를 열처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은 상술한 제조방법에 의하여 제조되는 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 상술한 바와 같은 본 발명에 의할 경우, 금속촉매를 이온화하고 이를 탄소재에 고르게 도입하는 동시에 활성화 공정을 통하여 탄소재에 미세구조를 형성한 후에 이를 이용하여 가스센서를 제조함으로써 상온에서도 타겟 가스에 대한 민감도와 응답성이 우수한 가스센서를 얻을 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 가스센서의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 금속촉매가 이온화된 수산화물 용액 및 비교예에 의하여 제조된 수산화물 용액의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 표면조성을 알아보기 위한 XPS 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 구조특성을 알아보기 위한 BET 분석 결과이다.
- 도 5는 가스감응 특성을 측정하기 위한 장치의 개략도이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 가스 감응 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0028] 먼저 본 발명은 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서의 제조방법은,
- [0029] (1) 수산화물을 증류수에 용해시켜 수산화물 용액을 제조하는 제1단계;
- [0030] (2) 상기 제1단계의 과정을 통하여 제조된 수산화물 용액에 금속촉매를 투입하여 용해시키는 제2단계;
- [0031] (3) 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액에 탄소재를 담지시키고 교반하는 제3단계;
- [0032] (4) 상기 제3단계의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 열처리하는 제4단계;
- [0033] (5) 상기 제4단계의 과정을 통하여 열처리된 탄소재를 세척하는 제5단계;
- [0034] (6) 상기 제5단계의 과정을 통하여 세척된 탄소재를 건조하는 제6단계; 및
- [0035] (7) 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 기판에 로딩하여 가스센서를 제조하는 제7단계;를 포함하여 이루어진다.
- [0036] 본 발명은 금속촉매를 용해시키고, 이를 탄소재에 도입하는 동시에 활성화 공정을 통하여 탄소재에 미세구조를 형성한 후에 이를 이용하여 가스센서를 제조하게 된다. 이러한 과정, 즉 금속촉매의 용해 및 활성화 공정을 통한 탄소재에 미세구조를 형성하기 위하여 본 발명에서는 강염기성 용액을 사용한다. 따라서 제1단계를 통하여 제조되는 수산화물 용액은 강염기성인 것이 바람직하며, 이를 위하여 상기 수산화물은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화루비듐, 수산화세슘 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0037] 또한 상기 제1단계를 통하여 제조되는 수산화물 용액의 농도는 2 내지 8M의 범위인 것이 바람직하고, 4내지 6M의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 수산화물 용액의 농도가 하한치 미만일 경우에는 금속촉매의 용해 및 미세구조의 형성에 어려움이 있고, 수산화물 용액의 농도가 상한치를 초과할 경우에는 상온에서의 제조가 어렵고, 강한 발열 반응으로 인하여 폭발의 위험이 있으며, 강한 활성화로 인하여 탄소재의 전도도가 손상되어 가스센서의 민감도가 감소할 우려가 있어 바람직하지 않다. 특히 4 내지 6M의 범위에서는 원활한 제어가 가능하며, 기대하는 효과가 최대치로 얻어지게 된다.
- [0038] 상기 제2단계의 과정을 통하여 수산화물 용액에 용해되는 금속촉매는 금속성분을 포함한 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하나, 향후의 활성화 과정을 고려하면 산소를 포함한 금속산화물촉매를 사용하는 것이 바람직하며, 구체적인 예를 들어보면, 산화아연(ZnO_2), 산화구리(CuO_2), 산화바나듐(V_2O_5), 산화철(Fe_2O_3), 산화망간(MnO_2), 산화마그네슘(MgO_2), 산화크롬(CrO_2), 산화알루미늄(AlO_2) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0039] 상기 제2단계의 과정을 통하여 금속촉매는 수산화물 용액내에서 이온화된다. 이 과정에서 수산화물 용액과 금속촉매의 비율은 수산화물 용액 100 중량부를 기준으로 금속촉매 5 내지 40 중량부인 것이 바람직한데, 금속촉매의 비율이 하한치 미만일 경우에는 금속촉매의 도입이 충분히 이루어지지 않아 센서 제조시 민감도의 향상이 미비할 우려가 있어 바람직하지 않고, 상한치를 초과할 경우 금속촉매가 수산화물에 충분히 이온화되지 않아 이온사이즈의 금속촉매 도입이 어려워 바람직하지 않다.
- [0040] 상기 탄소재는 탄소재로 알려진 것 또는 탄소재로 변형되는 것 중 어느 것을 사용하여도 무방하며, 구체적인 예를 들어보면, 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 탄소섬유, 카본블랙, 그래파이트, 차(char), 코울(coal), 타르(tar) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0041] 상기 제3단계의 담지 및 교반하는 과정은 상온에서 0.5 내지 3 시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 담지 및 교반 시간이 하한치 미만일 경우에는 탄소재에 이온화된 금속촉매가 함유된 수산화물 용액이 충분히 스며들지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 담지 및 교반 시간이 상한치를 초과하는 경우에는 3 시간의 경우와 별다른 차이가 없어 실익이 없다.
- [0042] 상기 제3단계의 담지 및 교반하는 과정은 상기 제2단계의 과정을 통하여 얻어진 용액 100 중량부에 탄소재 5 내지 20 중량부를 혼합하여 이루어지는 것이 바람직한데, 탄소재의 중량부가 하한치 미만일 경우 강한 활성화로

인하여 탄소재의 전도대 손상으로 인하여 센서 제조시 민감도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않고, 상한치를 초과할 경우에는 탄소재의 활성화가 충분히 이루어지지 못하여 센서 제조시 민감도의 향상이 미비하여 바람직하지 않다.

[0043] 상기 제4단계의 열처리하는 과정은 5 내지 10 °C/min의 속도로 승온시키고, 최종적으로 600 내지 900°C의 온도 범위에서 1 내지 4시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리 과정에서 승온속도가 하한치 미만인 경우에는 반응하는 시간이 길어져 에너지 소비가 많아짐과 동시에 원치않는 반응이 발생할 우려가 있고, 승온속도가 상한치를 초과할 경우에는 휘발되는 양이 너무 많아 미세구조의 형성에 어려움이 있어 바람직하지 않다. 또한 최종적인 처리온도가 하한치 미만인 경우와 처리시간이 하한치 미만인 경우는 열분해가 완전히 이루어지지 않을 우려가 있고, 최종적인 처리온도가 상한치를 초과할 경우에는 너무 높은 온도로 인한 구조변형의 문제점 등이 있어 바람직하지 않으며, 반응시간이 상한치를 초과할 경우에는 4시간인 경우와 큰 차이가 없음과 더불어, 원치 않는 반응이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0044] 상기 제5단계에서 이루어지는 세척은 증류수를 이용하여 이루어지는데, 세척 후 세척액의 pH가 중성을 나타낼 때까지 반복 수행되는 것이 바람직하다. 중성이 아닐 경우 탄소재의 표면에 있는 수산화물 용액의 세척이 충분히 이루어지지 않아 금속이온이 도입된 탄소재만을 수거할 수 없게 되므로 바람직하지 않다.

[0045] 상기 제6단계에서 이루어지는 건조과정은 50 내지 100°C의 온도범위에서 5 내지 30시간 동안 이루어지는 것이 바람직한데, 건조온도와 건조시간이 하한치 미만일 경우에는 충분한 건조가 이루어지지 않을 우려가 있으며, 건조온도와 건조시간이 상한치를 초과할 경우에는 상한치의 경우와 별반 다르지 않아 실익이 없다.

[0046] 상기 제7단계에서 이루어지는 가스센서의 제조는 분산용액에 상기 제6단계의 과정을 통하여 얻어진 탄소재를 분산시키고, 이를 전극이 올려진 기판상에 증착시켜 이루어진다.

[0047] 상기 분산용액으로는 다양한 용액이 선택될 수 있으며, 예를 들면 에탄올, 메탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 분산용액에 분산되는 탄소재의 비율은 분산 용액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 탄소재의 비율이 0.1 중량부 미만일 경우에는 전극이 올려진 기판상에 탄소재가 균일하게 분포하지 않을 우려가 있고, 10 중량부를 초과할 경우에는 분산이 어려울 수 있어 바람직하지 않다. 가스센서를 제조하는 본 단계의 일례를 조금 더 설명하면 다음과 같다. 상기 제6단계를 통하여 얻어진 탄소재를 의도하는 비율에 따라 분산용액에 고르게 분산시킨다. 다음으로 탄소재가 분산된 용액을 와이어 전극이 올려진 기판 상에 증착시키게 된다. 증착은 진공증착법, 스퍼터링법, 스프레이 분사법 등 다양한 방법에 의하여 이루어질 수 있다. 이렇게 제조된 가스센서의 모식도를 도 1에 나타내었다.

[0048] 또한 본 발명은 상기 제7단계 이후에 상기 제7단계의 과정을 통하여 얻어진 가스센서를 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 열처리는 30 내지 100°C의 온도범위에서 0.1 내지 3시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리 온도 및 열처리 시간이 하한치 미만일 경우에는 분산용액이 쉽게 증발하지 않을 우려가 있어 바람직하지 않고, 열처리 시간이 3시간을 초과할 경우에는 3시간인 경우와 별반 다르지 않아 실익이 없으며, 열처리 온도가 상한치를 초과할 경우에는 와이어 연결부분 등을 보호하기 위하여 사용된 파라필름이 녹는 등의 문제가 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

[0049] 또한 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 이온성 금속촉매가 도입된 탄소재를 이용한 고감도 가스센서를 제공한다.

[0050] 이하 실시예 및 시험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0051] 실시예 : 이온성 산화바나듐촉매가 도입된 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 가스센서의 제조

[0052] 탄소재료로 다중벽 탄소나노튜브를 선정하였다.

[0053] 증류수에 수산화칼륨을 용해시켜 2M, 4M, 6M, 8M의 수산화칼륨용액을 제조하였다.

[0054] 제조된 각각의 수산화칼륨 용액 20 ml에 산화바나듐(V_2O_5) 3g을 첨가하고 이를 용해시켰다. 산화바나듐은 이온화되면 연한 녹색을 띄게 되므로 용액의 색이 연한 녹색이 될 때까지 충분히 교반을 하였다(도 3).

- [0055] 상기 각각의 바나듐옥사이드가 용해된 수산화칼륨 용액에 다중벽 탄소나노튜브 1g을 1시간 동안 담지 시켜 교반하였다.
- [0056] 상기 각각의 담지 및 교반된 다중벽 탄소나노튜브에 승온 속도를 5℃/min으로하여 750℃까지 승온한 후, 상기 온도를 한 시간 동안 유지하여 열처리를 하였다. 이때 불활성 기체로 질소 가스를 20cc/min의 속도로 주입하면서 열처리를 하였다.
- [0057] 열처리 과정이 끝난 후 아스피레이터를 이용하여 증류수로 세척하였다. 세척은 세척액의 pH가 중성이 될 때까지 반복하였다.
- [0058] 상기 세척된 각각의 다중벽 탄소나노튜브를 오븐을 이용하여 100℃에서 10시간동안 건조시켰다.
- [0059] 다음으로 상기 과정에서 얻어진 각각의 다중벽 탄소나노튜브를 디메틸포름아미드에 분산시켰다. 분산비율은 디메틸포름아미드 100 중량부에 다중벽 탄소나노튜브 3 중량부이었다.
- [0060] 상기 과정을 거쳐 형성된 혼합액을 전극이 안착된 기판상에 떨어뜨리고, 900rpm의 회전속도로 4분간 스핀코팅하여 가스센서를 제조하였다.
- [0061] 최종적으로 상기 과정을 거쳐 제조된 각각의 다중벽 탄소나노튜브가 증착된 가스센서를 핫플레이트 상에 올려놓고 50℃에서 1시간 동안 열처리하여, 가스센서의 제조를 완료하였다.
- [0062] 비교예
- [0063] 상기 실시예에서 산화바나듐촉매의 첨가 및 이온화만을 생략하여 가스센서를 제조하고, 이를 비교예로 선정하였다.
- [0064] 표면특성
- [0065] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 표면 특성을 알아보기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 하여 이를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의한 가스센서 표면에는 금속산화물 이온이 도입되었음을 확인할 수 있다.
- [0066] 구조특성
- [0067] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 구조특성을 알아보기 위하여 비표면적 특성을 분석하여 하기의 표 1 및 도 4에 나타내었다.

표 1

비표면적 특성

구 분		비표면적 (cm^3/g)
실시예	$\text{V}_2\text{O}_5/2\text{M}$	137
	$\text{V}_2\text{O}_5/4\text{M}$	193
	$\text{V}_2\text{O}_5/6\text{M}$	281
	$\text{V}_2\text{O}_5/8\text{M}$	492
비교예	2M	181
	4M	203
	6M	301
	8M	549

- [0069] 상기 표 1 및 도 4에서 알 수 있듯이 수산화칼륨 용액 몰수의 증가에 따라 비표면적이 증가하였다. 산화바나듐(V_2O_5)을 이온화하였을 경우에는 이온화된 산화바나듐(V_2O_5)의 도입에 따른 다중벽 탄소나노튜브의 질량 증가에 의하여 측정된 실시예의 비표면적은 비교예의 비표면적 보다 작음을 확인할 수 있다.

[0070] 가스 감응 특성 평가

[0071] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 가스센서의 가스 감응 특성을 평가하였다. 가스 감응 특성은 도 5에 도시된 것과 같은 장치를 이용하여 25℃의 온도에서 NO 가스를 50ppm의 농도로 주입하여 측정하였고 측정된 결과를 하기의 표 2 및 도 6에 나타내었다. 도 6에 도시된 그래프의 X축은 측정시간을, Y축은 저항 변화율을 의미한다.

표 2

[0072] 가스 감응 특성

구 분		저항 변화율(%)	반응시간(min)	반응속도(%/min)
실시예	V ₂ O ₅ /KOH 2M	-7.4	6	-1.2
	V ₂ O ₅ /KOH 4M	-15.5	13	-1.2
	V ₂ O ₅ /KOH 6M	-20.5	7.5	-2.7
	V ₂ O ₅ /KOH 8M	-12	7	-1.7
비교예	KOH 2M	-5	6	-0.8
	KOH 4M	-10	12	-0.8
	KOH 6M	-15	6	-2.5
	KOH 8M	-6	5.5	-1.1

[0073] 저항 변화율은 가스센서의 민감도를 나타내는 것으로서 그 절대값이 큰 것이 보다 민감한 것이다. 상기 표 2에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 가스센서가 비교예에 의하여 제조된 가스센서보다 저항 변화율의 절대값이 큼을 알 수 있다.

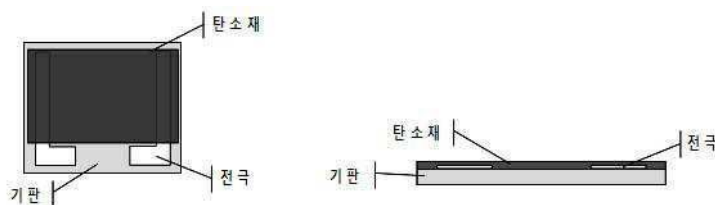
[0074] 또한, 반응속도는 가스센서의 응답속도를 나타내는 것으로서 그 절대값이 큰 것이 응답속도가 보다 빠른 것이다. 상기 표 2에서 알 수 있듯이 실시예에 의하여 제조된 가스센서가 비교예에 의하여 제조된 가스센서보다 반응속도의 절대값이 큼을 알 수 있다.

[0075] 즉, 본 발명의 실시예에 의한 경우 상온에서도 고감도의 가스센서를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

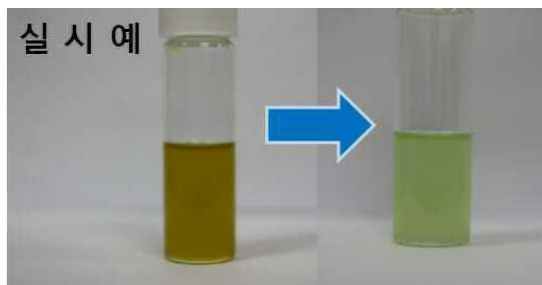
[0076] 본 발명은 상기한 실시예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시예에 의해 한정되지는 않는다.

도면

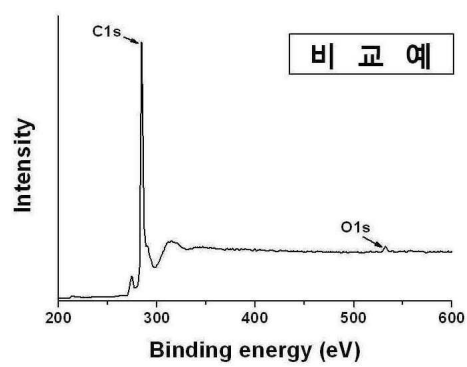
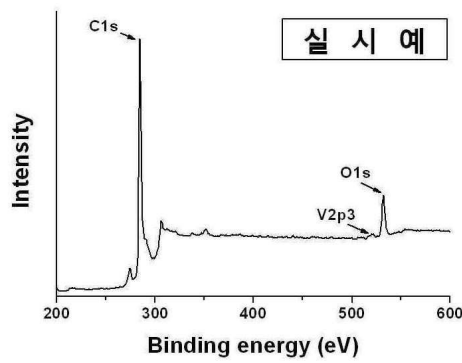
도면1



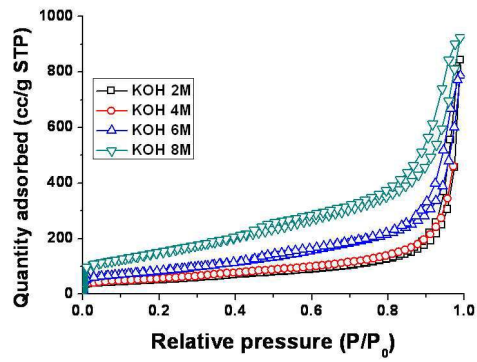
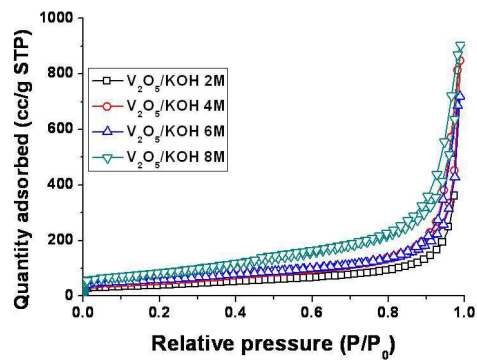
도면2



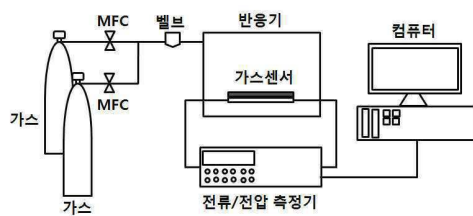
도면3



도면4



도면5



도면6

