



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0140623
(43) 공개일자 2024년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0035233

(22) 출원일자 2023년03월17일

심사청구일자 2023년03월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강윤찬

서울특별시 강남구 도곡로 306, 104동 802호

조영무

서울특별시 성북구 인촌로16길 4-13, 101호

박선주

서울특별시 성북구 안암로 37, 302호

(74) 대리인

특허법인시공

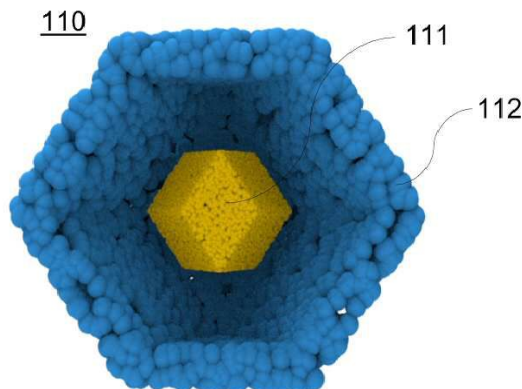
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고감도 이소프렌 가스 감응층, 가스센서 및 가스 센서의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 코발트가 첨가된 중공구조체, 및 코발트 산화물을 포함하는 고감도 이소프렌 가스 감응층, 가스 센서 및 그 제조 방법을 개시한다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711190604
과제번호	2021M3H4A3A02086430
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	다차원 이중접합 나노구조체 기반 호기센서개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

코발트가 첨가된 중공구조체, 및 코발트 산화물을 포함하는 고감도 이소프렌 가스 감응층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중공구조체는

코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트인 고감도 이소프렌 가스 감응층.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중공구조체는 셸을 이루고,

상기 코발트 산화물은 코어를 이루는 고감도 이소프렌 가스 감응층.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 중공구조체, 및 상기 코발트 산화물로 구성된 난황 구조체를 포함하는 고감도 이소프렌 가스 감응층.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 난황 구조체는,

폴리옥소텅스테이트가 코팅된 코발트를 포함하는 금속유기골격체를 열처리하여 합성된 고감도 이소프렌 가스 감응층.

청구항 6

제1항 내지 제5항 어느 한 항에 따른 가스 감응층을 포함하는 고감도 이소프렌 가스 센서.

청구항 7

(A) 코발트가 첨가된 중공구조체를 수득하는 단계;

(B) 상기 코발트가 첨가된 중공구조체를 분산용매에 분산시키는 단계;

(C) 텅스텐 전구체가 분산된 용액과, 상기 분산용매에 분산된 상기 중공구조체 용액을 교반하여, 혼합액을 생성하는 단계; 및

(D) 상기 혼합액을 건조한 후 열처리하여, 코발트 산화물에 코발트가 첨가된 중공구조체가 코팅된 구조체를 합성하는 단계;를 포함하는,

고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (D) 단계에서,

상기 열처리는 400℃ 및 600℃에서, 2시간 내지 3시간 수행되는,

고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 중공구조체는

코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트인 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 중공구조체는 셀을 이루고,

상기 코발트 산화물은 코어를 이루는 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 중공구조체, 및 상기 코발트 산화물로 구성된 난황 구조체를 포함하는 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고감도 이소프렌 가스 감응층, 가스센서 및 가스 센서의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산화물 반도체형 가스 센서는 소형 집적화가 가능하고 경제적이며 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.

[0004] 최근 산업의 첨단화 및 인체 건강, 환경 오염에 대한 관심이 깊어짐에 따라 실내외 환경 가스의 보다 정밀한 검지, 질병 자가진단용 가스 센서, 모바일기기에 탑재 가능한 고기능의 인공후각 가스 센서에 사용 가능한 가스 센서 등에 대한 수요가 급격히 증가하여, 미세농도의 검출 가스에 대하여 고감도, 고선택성을 나타내는 산화물 반도체형 가스 센서에 대한 요구 역시 큰 폭으로 증가하고 있다.

- [0005] 이소프렌(C_5H_8)은 대표적인 바이오마커 가스중 하나로, 저농도의 가스로도 인간의 신체적 움직임, 지방간 및 고콜레스테롤 혈증과 같은 질병을 나타내는 가스로 알려져 있다.
- [0006] 따라서 이러한 이소프렌 가스를 고감도 및 고선택성으로 검출하는 것은 매우 중요하다. 그러나, 이소프렌은 안정적인 알킨 구조에서 기인된 낮은 반응성으로 기존의 산화물 반도체형 가스센서로는 선택적인 검출이 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 바이오마커 가스인 이소프렌을 고감도이면서도 선택적으로 감응하는 고감도 이소프렌 가스 감응층, 가스센서 및 가스 센서의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명에서는 내부의 촉매와 가스 투과성 껍질로 구성된 나노리액터(nanoreactor) 구조체를 이용하여 낮은 반응성에 의해 종래의 방법으로 고감도 검지가 어려웠던 이소프렌 가스를 고감도로 검지하는 것을 목표로 한다. 이를 위해 금속-유기 골격체 템플릿을 이용하여 편리한 나노리액터 구조체 합성 공정을 가능하게 하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 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

- [0012] 본 발명에 따른 실시예는 코발트가 첨가된 중공구조체, 및 코발트 산화물을 포함하는 고감도 이소프렌 가스 감응층을 제공할 수 있다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 중공구조체는 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트인 고감도 이소프렌 가스 감응층을 제공할 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 중공구조체는 셸을 이루고, 상기 코발트 산화물은 코어를 이루는 고감도 이소프렌 가스 감응층을 제공할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 중공구조체, 및 상기 코발트 산화물로 구성된 난황 구조체를 포함하는 고감도 이소프렌 가스 감응층을 제공할 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 난황 구조체는, 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 코발트를 포함하는 금속유기 골격체를 열처리하여 합성된 고감도 이소프렌 가스 감응층을 제공할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상술한 가스 감응층을 포함하는 고감도 이소프렌 가스 센서를 제공할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 (A) 코발트가 첨가된 중공구조체를 수득하는 단계; (B) 상기 코발트가 첨가된 중공구조체를 분산용매에 분산시키는 단계; (C) 텅스텐 전구체가 분산된 용액과, 상기 분산용매에 분산된 상기 중공구조체 용액을 교반하여, 혼합액을 생성하는 단계; 및 (D) 상기 혼합액을 건조한 후 열처리하여, 코발트 산화물에 코발트가 첨가된 중공구조체가 코팅된 구조체를 합성하는 단계; 를 포함하는, 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 (D) 단계에서, 상기 열처리는 감응물질의 결정화에 필요한 400 °C 및 600 °C에서 2시간 내지 3시간 수행되는 수행되는, 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 중공구조체는 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트인 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 중공구조체는 셸을 이루고, 상기 코발트 산화물은 코어를 이루는 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 실시예는 상기 중공구조체, 및 상기 코발트 산화물로 구성된 난황 구조체를 포함하는 고감도 이소프렌 가스 센서의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 실시예에 따르면, 이소프렌 가스를 고선택적이면서도 고감도로 감응하는 것이 가능하다.

[0025] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 내부의 촉매와 가스 투과성 겹질로 구성된 나노리액터(nanoreactor) 구조체를 이용하여 낮은 반응성에 의해 종래의 방법으로 고감도 검지가 어려웠던 이소프렌 가스를 고감도로 검지할 수 있다.

[0026] 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

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법을 나타낸 순서도이고,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서에서 가스 감응 입자의 제조 방법을 나타낸 순서도이고,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서를 나타낸 단면도이고,
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 가스 센서에서, 가스 감응 입자의 구조를 나타낸 이미지이고,
 도 5는 도 4의 가스 감응 입자에서의 반응 기작을 설명하기 위한 반응 이미지이고,
 도 6 내지 도 11은 본 발명의 실시예와 비교예의 감응 특성과 단기 및 장기안정성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 본 발명의 실시예에서는 코발트 기반 나노유기골격체 템플릿인 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크(ZIF-67)에 폴리옥소텅스테이트를 코팅하고, 이를 열처리함으로써 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 산화코발트 난황구조체를 합성하여 감응 입자를 제조하였고, 이를 가스 감응층으로 형성한 가스 센서는 인간의 신체적 활동, 고콜레스테롤혈증과 같은 심혈관질환을 관찰하는데 이용될 수 있는 바이오마커 가스인 이소프렌을 반응성이 우수한 가스로 분해하고 동시에 방해가스들을 반응성이 낮은 가스들로 분해할 수 있는 바, 표적가스들을 고감도로 검지할 수 있게 하고 방해가스들의 감도를 무시할 수준으로 만들어 고선택적인 가스 검지를 가능하게 한다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법을 나타낸 순서도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서에서 가스 감응 입자의 제조 방법을 나타낸 예시도이다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법은 (A) 코발트가 첨가된 중공구조체를 수득하는 단계; (B) 코발트가 첨가된 중공구조체를 분산용매에 분산시키는 단계; (C) 텅스텐 전구체가 분산된 용액과, 분산용매에 분산된 중공구조체 용액을 교반하여, 혼합액을 생성하는 단계; 및 (D) 혼합액을 건조한 후 열처리하여, 코발트 산화물에 코발트가 첨가된 중공구조체가 코팅된 구조체를 합성하는 단계; 를 포함할 수 있다.

- [0034] 본 발명의 실시예에서, 코발트가 첨가된 중공구조체는 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트로 형성될 수 있다.
- [0035] 구체적으로, (A) 코발트가 첨가된 중공구조체를 수득하는 단계에서는 코발트 염, 2-메틸이미다졸레이트를 메탄올에 용해시킨다. 이때 사용된 코발트 염은 cobalt nitrate이다.
- [0036] 다음, 약 20시간의 충분한 시간을 두어 ZIF-67 나노입자를 침전시킨다. 이때 해당 나노입자의 크기는 코발트 염과 2-메틸이미다졸레이트의 비율 및 합성 온도에 따라 달라질 수 있다. 침전과정동안 코발트 금속이온과 이미다졸 유기물은 서로 규칙적으로 배열하여 금속-유기 골격 형상을 나타내게 되고, 따라서, 정 12면체의 잘 정렬된 나노구조체 형상을 나타낸다.
- [0037] 이후, (B) 코발트가 첨가된 중공구조체를 분산용매에 분산시키는 단계에서는 수득한 ZIF-67 나노입자를 분산용매에 분산시킨다.
- [0038] 여기서, 분산용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 아세톤, 사이클로헥산, 디클로로메탄, 클로로포름, 사이클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 아닐린에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합으로 구성될 수 있다.
- [0039] 구체적인 실시예에서는 분산용매를 메탄올로 사용할 수 있다.
- [0040] (C) 텅스텐 전구체가 분산된 용액과, 분산용매에 분산된 중공구조체 용액을 교반하여, 혼합액을 생성하는 단계에서는 텅스텐 전구체(폴리옥소텅스테이트 염)를 증류수에 분산시킨 용액을 생성한다. 이때 해당 염은 포스포팅 스틱 산을 사용하였다. 이후, 텅스텐 전구체가 분산된 용액과 ZIF-67이 재분산된 메탄올 용액에 혼합한 후 이를 교반한다.
- [0041] (C) 단계에서 ZIF-67의 표면은 용액의 산성도 때문에 표면에서 금속-유기 골격이 일부 깨지게 되고, 코발트 양이온이 일부 빠져나오게 된다. 이 때 폴리옥소텅스테이트 음이온이 코발트 양이온을 만나게 되고, 결합하여 침전되게 된다.
- [0042] (D) 혼합액을 건조한 후 열처리하여, 코발트 산화물에 코발트가 첨가된 중공구조체가 코팅된 구조체를 합성하는 단계에서는 (C)단계에서의 침전물을 수득, 건조 후 설정된 온도(예를 들어, 400 °C 내지 600 °C)의 온도에서 열처리함으로써 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 산화코발트 나노구조체를 제작하였다.
- [0043] 이후, 합성된 감응소재 미분말을 이용하여 두 전극이 있는 알루미늄, 실리콘, 실라키 등의 기판 위에 가스 감응층을 도포한다.
- [0044] 여기서 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드코팅(blade coating), 디스펜싱(dispensing), 마이크로 피켓 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다.
- [0045] 다음, 열처리를 통해 용매 및 유기물 성분을 제거하여 가스 감응층을 형성하게 된다. 다음, 유기 오염물질 등을 제거하고 불완전한 상의 안정화를 위해 필요하다면 가열, 즉, 열처리가 수반될 수 있으며 예를 들어 100 °C 내지 600 °C 정도의 온도에서의 열처리 과정을 거칠 수 있다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 제조 방법에 따라 제조된 가스 센서를 나타낸 단면도이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 가스 센서에서, 가스 감응 입자의 구조를 나타낸 이미지이고, 도 5는 도 4의 가스 감응 입자에서의 반응 기작을 설명하기 위한 반응 이미지이다.
- [0048] 그러나 본 발명에 따른 가스 센서의 구조는 여기 제시된 것에 한정되지 않으며 상술한 방법으로 제조된 감응 입자를 포함하는 가스 감응층을 구비한 가스 센서라면 어떠한 구조이든 본 발명에 해당한다.
- [0049] 상술한 공정에 따라 가스 감응 입자(110)를 제조한다.
- [0050] 일 실시예에서 가스 감응 입자(110)는 코발트 산화물(111)이 코어로 위치하고, 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트(112)가 셸로 위치하는 나노 구조체($\text{Co}_3\text{O}_4\text{@CoPW Yolk-Shell}$)로 형성될 수 있다. 또한, 열처리 온도를 달리하여, 코발트 산화물에 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 중공 구조체로 형성될 수도 있다.
- [0051] 이후, 가스 감응 입자(110)를 이용하여 두 전극(300)이 있는 알루미늄, 실리콘, 실리카 등의 기판(400) 위에 가스 감응층(100)을 도포한다.
- [0052] 여기서, 도포란 프린팅(printing), 브러싱(brushing), 블레이드 도포(blade coating), 디스펜싱(dispensing),

마이크로 피펫 적하(dropping) 등 각종의 방법을 포함하는 의미로 사용되었다. 다음, 열처리를 통해 용매 및 유기물 성분을 제거하여 가스 감응층(100)을 형성하게 된다.

[0053] 다음, 유기 오염물질 등을 제거하고 불완전한 상의 안정화를 위해 필요하다면 가열, 즉 열처리가 수반될 수 있으며, 예를 들어 100℃ 내지 600℃ 정도 온도에서 열처리하는 과정을 거칠 수 있다.

[0054] 도 4를 참조하면, 가스 감응층(100)의 가스 감응 입자(110)에서, 반투과성을 지니는 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트(112) 셀을 통해 이소프렌이 유입되고 일정 시간 구조체 내부에 머물게 된다. 구조체 내부에 머무는 이소프렌은 내부의 코발트 산화물(111) 코어와 만나게 되고, 코발트 산화물(111)의 높은 산화 촉매 능력에 의해 반응성이 높은 중간 가스 종으로 개질된다. 이때 반응성이 높은 중간 가스 종의 후보군으로는 아세트 알데하이드, 아크롤레인, 메틸 비닐 케톤 등이 있다. 이러한 개질 가스종들은 감응층 하단으로 이동하여 다시 감응물질에 의해 가스 감응 반응을 일으키게 되고, 그 결과 높은 저항 변화로 나타나는 센서 신호를 형성하게 된다.

[0055] 여기서, '반응성'은 “산화물 반도체형 가스센서의 흡착산소와의 반응성”으로 정의될 수 있으며, 산화물 반도체형 가스센서의 경우 표면에 흡착된 산소와 표적가스와의 반응으로 인해 가스의 감도가 나타나게 된다. 이때 반응성이 낮은 가스의 경우 표면에 흡착된 산소와의 반응이 적어 낮은 감도를 나타내고, 반응성이 높은 가스의 경우 표면에 흡착된 산소와의 반응이 많아 큰 감도를 나타내게 된다.

[0056] 전극(300)은 기판(400)의 상면에 연결된다. 가스 감응층(100)은 전극(300)이 기판(400)의 상면에 연결된 상태에서 기판(400) 상에 코팅된다.

[0057] 따라서, 전극(300)은 기판(400) 및 가스 감응층(100)의 사이에 제공된다. 기판(400) 및 가스 감응층(100)에 연결된 전극(300)에는 전기 저항을 측정하는 저항 측정 장치가 연결된다. 가스 감응층(100)이 피검가스와 접촉되면 가스 감응층(100)의 전기 저항이 변하게 되고 저항 측정 장치에 의해 변화되는 가스 감응층(100)의 전기 저항을 측정함으로써 피검가스를 검지할 수 있다. 전극(300)은 백금(Pt) 등의 전도체 재질로 제공될 수 있다.

[0058] 기판(400) 상에는 전극(300) 및 가스 감응층(100)이 서로 전기적으로 연결되도록 제공된다. 기판(400)은 절연체로 제공된다. 예를 들면, 기판(400)은 알루미늄(Al_2O_3) 기판 또는 실리카(SiO_2)/실리콘(Si) 기판 등의 절연체 재질의 기판이나, MEMS 기반의 기판으로 제공될 수 있다.

[0059] 히터(500)는 가스 감응층(100)이 피검가스에 대한 검지가 활성화되는 온도까지 가스 감응층(100)을 가열한다. 일 실시 예에 따르면, 히터(500)는 기판(400)의 저면에 제공될 수 있다. 히터(500)는 전기 저항에 의해 열을 발생시키는 열선을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 히터(500)는 가스 감응층(100)을 동작온도로 가열할 수 있다.

[0061] 이하, 상술한 가스 센서 제조 방법을 이용하여 가스 센서를 제조하는 상세 실시예와 비교예를 비교하여, 각 실시예에 따라 제조된 가스 센서의 특성에 대해 설명한다.

[0062] 우선, 각 실시예와 비교예를 구분하면, 다음의 [표 1]과 같다.

표 1

[0063]	폴리옥소텅스테이트 코팅시간	열처리 온도 (℃)	미분말의 구조	구조체 셀의 두께 (nm)
실시예 1-1	3시간	400	난황구조	26.3
실시예 1-2	30분	400	중공구조	12.8
비교예 1-1	-	400	중공구조	15.4
비교예 1-2	9시간	400	난황구조	43.6
비교예 1-3	48시간	600	중공구조	53.0
비교예 1-4	48시간	600	중공구조	25.3
비교예 1-5	3시간	400	-	-

[0064] [실시예 1-1]

[0065] 먼저 100 mL의 메탄올에 cobalt nitrate hexahydrate 1.17 g과 2-methylimidazole 1.312 g을 각각 용해시킨 뒤, 이미다졸 용액을 코발트 용액에 부어 5분간 교반시킨다. 전구체 용액을 2℃의 분위기에서 약 20 시간동안

노출시키고, 이후 침전된 ZIF-67 입자를 세척 및 수득하여 건조한다.

[0066] 다음, 건조된 ZIF-67 입자를 80 mL의 메탄올에 다시 분산시킨다.

[0067] phosphotungstic acid hydrate 염 1.0 g을 40 mL의 증류수에 용해시키고, 이후 ZIF-67이 포함된 용액에 더해져 3시간 동안 교반시킨다. 반응 후 용액을 세척 및 건조하여 미분말을 획득하고, 400 °C에서 2시간의 후열처리를 통해 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 산화코발트 나황구조체를 합성하였다.

[0068] 이렇게 얻어진 나황구조체 미분말을 유기바인더와 혼합하여 금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판에 약 45 μm 의 두께를 지닌 마스크를 통해 스크린 인쇄하고, 400°C에서 2시간 열처리하여 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 산화코발트 나황구조체 가스센서를 제조하였다.

[0069] 다음으로 제조한 가스 센서를 퀴츠 튜브에 위치시키고 순수한 공기 또는 공기+혼합가스를 번갈아가며 주입하면서 저항의 변화를 측정했다. 가스는 미리 혼합시킨 후 4-웨이(way) 밸브를 이용하여 농도를 급격히 변화시켰다.

[0071] [실시예 1-2]

[0072] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 ZIF-67 나노입자를 제조하였다. 그 뒤, 동일한 과정으로 폴리옥소텅스텐을 코팅하되, 코팅시간을 30분(0.5시간)으로 변경하였다. 다음으로 제작된 나노입자를 400°C에서 2시간의 후열처리를 통해 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 장식된 산화 코발트 중공구조체를 제작하였다.

[0073] 이후 가스 감응막 프린팅 및 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0075] [비교예 1-1]

[0076] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 ZIF-67 나노입자를 제조하였다. 이후 400 °C에서 2시간의 후열처리를 통해 산화코발트 중공구조체 미분말을 제조하였다.

[0077] 이후 가스 감응막 프린팅 및 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0079] [비교예 1-2]

[0080] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 ZIF-67 나노입자를 제조하였다. 그 뒤, 동일한 과정으로 폴리옥소텅스텐을 코팅하되, 코팅시간을 9시간으로 변경하였다. 다음으로 제작된 나노입자를 400 °C에서 2시간의 후열처리를 통해 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 산화코발트 나황구조체를 제작하였다.

[0081] 이후 가스 감응막 프린팅 및 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0083] [비교예 1-3]

[0084] 먼저 실시예 1-1과 같은 과정을 거쳐 ZIF-67 나노입자를 제조하였다. 그 뒤, 동일한 과정으로 폴리옥소텅스텐을 코팅하되, 코팅시간을 48시간으로 변경하였다. 다음으로 제작된 나노입자를 600 °C에서 2시간의 후열처리를 통해 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트 중공구조체를 제작하였다.

[0085] 이후 가스 감응막 프린팅 및 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.

[0087] [비교예 1-4]

[0088] 먼저 100 mL의 메탄올에 cobalt nitrate hexahydrate 1.17 g과 2-methylimidazole 2.624 g을 각각 용해시킨 뒤, 이미다졸 용액을 코발트 용액에 부어 5분간 교반시킨다. 전구체 용액을 2°C의 분위기에서 약 20 시간동안 노출시키고, 이후 침전된 ZIF-67 입자를 세척 및 수득하여 건조한다.

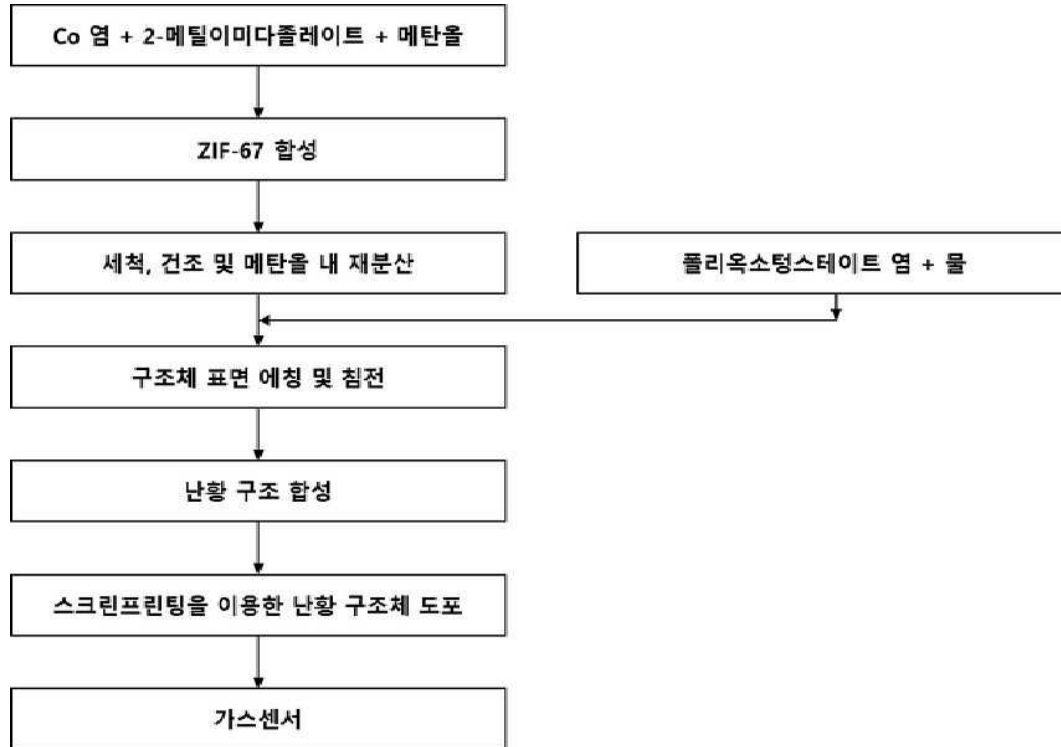
[0089] 그 다음으로, 비교예 1-3과 동일한 과정으로 폴리옥소텅스테이트 코팅 및 후열처리를 통해 약 25.3 nm의 겹질 두께를 지닌 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트 중공구조체를 제작하였다.

- [0090] 이후 가스 감응막 프린팅 및 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0092] [비교예 1-5]
- [0093] 먼저, 실시예 1-1과 동일한 과정으로 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트가 코팅된 산화코발트 난황구조체를 합성하였다. 다음으로, 합성된 미분말을 볼밀링하여 분쇄된 구조체를 제작하였다. 이후 가스 감응막 프린팅 및 가스 센서 평가 과정은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0095] [특성평가]
- [0096] 도 6은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 가스 센서에서, 가스 감응 입자의 구조를 설명하기 위한 이미지이고, 도 7은 동작 온도 275 ℃ 내지 375 ℃에서, 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 가스 센서에서, 이소프렌, 에탄올, 아세톤, 일산화탄소 및 수소에 대한 가스 감도를 비교하여 나타낸 그래프이다.
- [0097] 도 6 및 7을 참고하면, 실시예 1-1의 경우 모든 동작온도에서 다른 방해가스 (에탄올, 아세톤, 일산화탄소, 수소) 대비 이소프렌에 대한 고감도, 고선택성을 확보하는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1-2의 경우에도 325 ℃ 이하의 온도에서 다른 방해가스 대비 이소프렌에 대한 고감도 및 선택성을 확보하는 것을 확인할 수 있는데, 이를 통해 산화코발트 코어에 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트 셀을 형성함으로써 이소프렌에 대한 고감도 및 선택성을 나타내는 가스 감응 소재를 개발할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0098] 실시예 1-1의 난황구조의 경우, 중공 구조(비교예 1-1, 실시예 1-2)에 비해 구조적 용이성으로 이소프렌의 개질 반응을 촉진할 수 있다. 따라서, 적절한 반응 시간의 코발트가 첨가된 폴리옥소텅스테이트 셀의 코팅을 통해, 더욱 더 우수한 이소프렌의 감응 특성을 가지는 가스센서를 개발할 수 있다. 반면, 코발트 산화물 코어의 크기가 작거나(비교예 1-2) 존재하지 않는 경우(비교예 1-3) 모든 동작 온도에서 다른 방해가스 대비 이소프렌에 대한 고감도, 고선택성을 확보하지 못하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 코발트 산화물 코어의 양이 부족한 경우에는 고선택성, 고감도 가스 감응 소재를 확보하지 못하는 것을 의미한다.
- [0099] 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 가스 감응 입자 유(도 9)/무(도 8)에서 동작 온도 250 ℃ 내지 375 ℃에서 가스 감응 입자의 산화 반응에 따른 이소프렌과 아세트알데하이드의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0100] 도 8을 참고하면, 빈 관을 통해 주입된 이소프렌 농도는 동작 온도 범위에서 크게 변화하지 않았다. 이는 저반응성 이소프렌이 해당 온도범위에서 쉽게 소모되지 않으며 발생하는 부산물도 거의 존재하지 않음을 의미한다.
- [0101] 도 9를 참고하면, 반응관에 실시예 1-1 파우더가 존재하는 경우, 주입된 이소프렌 농도는 300 ℃ 이상의 온도에서 급격하게 감소한다. 이는 실시예 1-1 감응물질에 의한 이소프렌 가스의 개질 반응을 의미하며, 이소프렌이 소모됨과 동시에 대표적인 중간종 가스인 아세트알데하이드의 농도가 증가하였다. 이는 가스 감응 반응동안 이소프렌의 가스 개질반응과 아세트알데하이드와 같은 중간종 가스로 인한 가스 감도 향상 원리를 간접적으로 보여준다.
- [0102] 도 10은 동작온도 300 ℃에서, 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 가스 센서에서, 이소프렌, 에탄올, 아세톤, 일산화탄소 및 수소에 대한 가스 감도를 나타낸 그래프이다.
- [0103] 도 10을 참고하면, 비교예 1-4의 경우 실시예 1-1과 동일한 셀 두께를 갖지만 내부 산화 코발트 코어가 존재하지 않기 때문에 이소프렌에 대한 낮은 감도와 선택성을 보인다. 비교예 1-5의 경우 실시예 1-1과 동일한 조성을 갖지만 나노입자 구조를 지녀 가스 개질에 불리한 구조체를 지니기 때문에 이소프렌에 대한 낮은 감도와 선택성을 보인다. 이는 실시예 1-1을 제외한 다른 조성 및 구조체는 부족한 이소프렌 개질반응이 일어나기 때문에 고감도, 고선택적 이소프렌 가스 감응 소재를 확보하지 못하는 것을 의미한다.
- [0105] 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 범위내에서 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 설

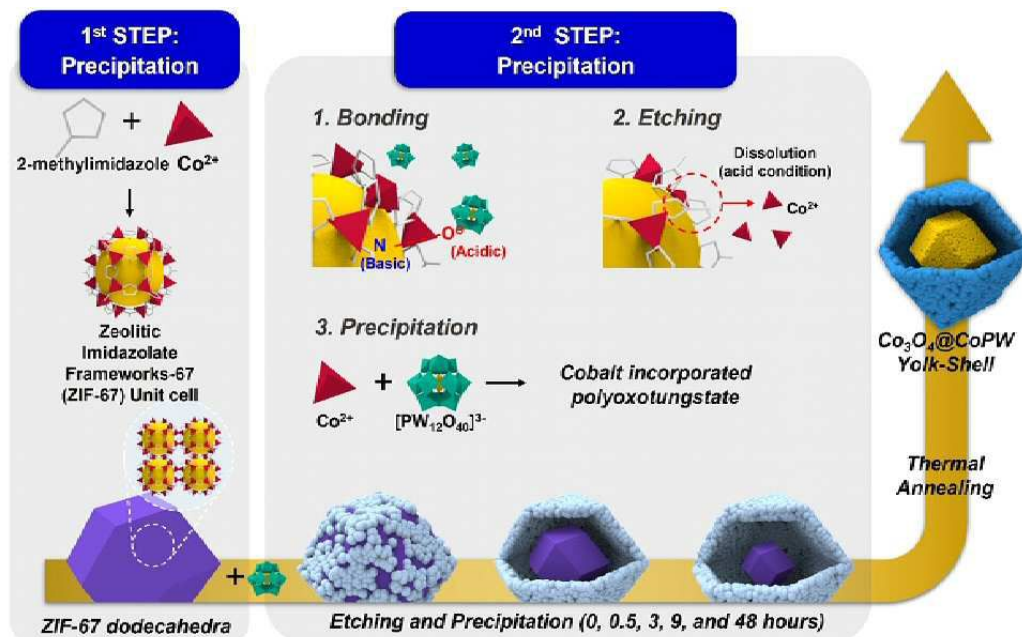
명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

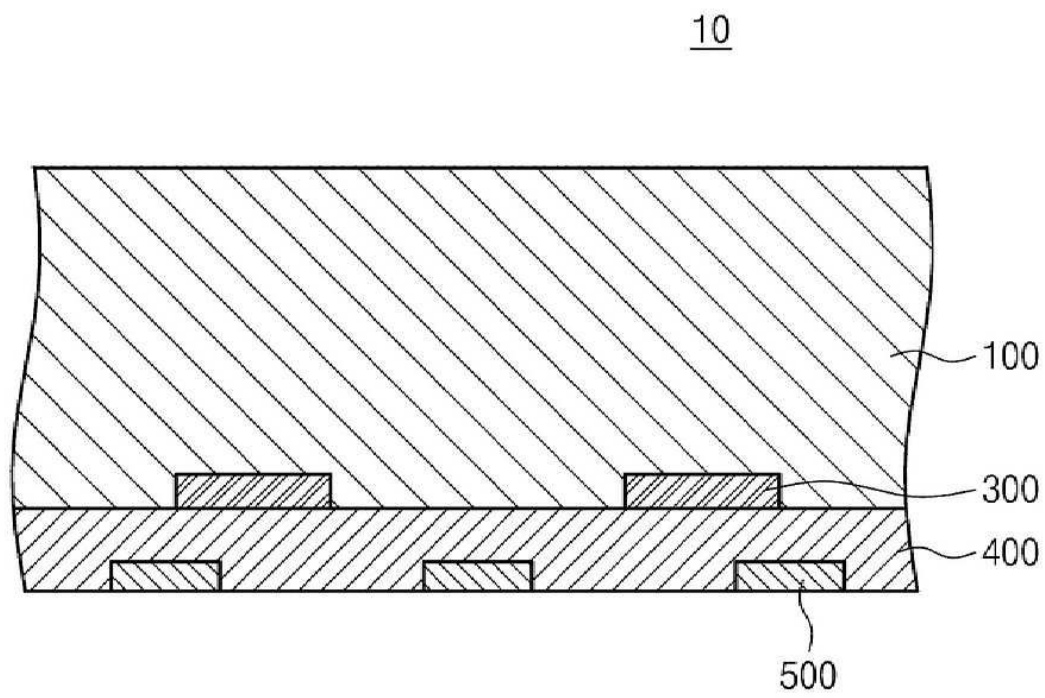
도면1



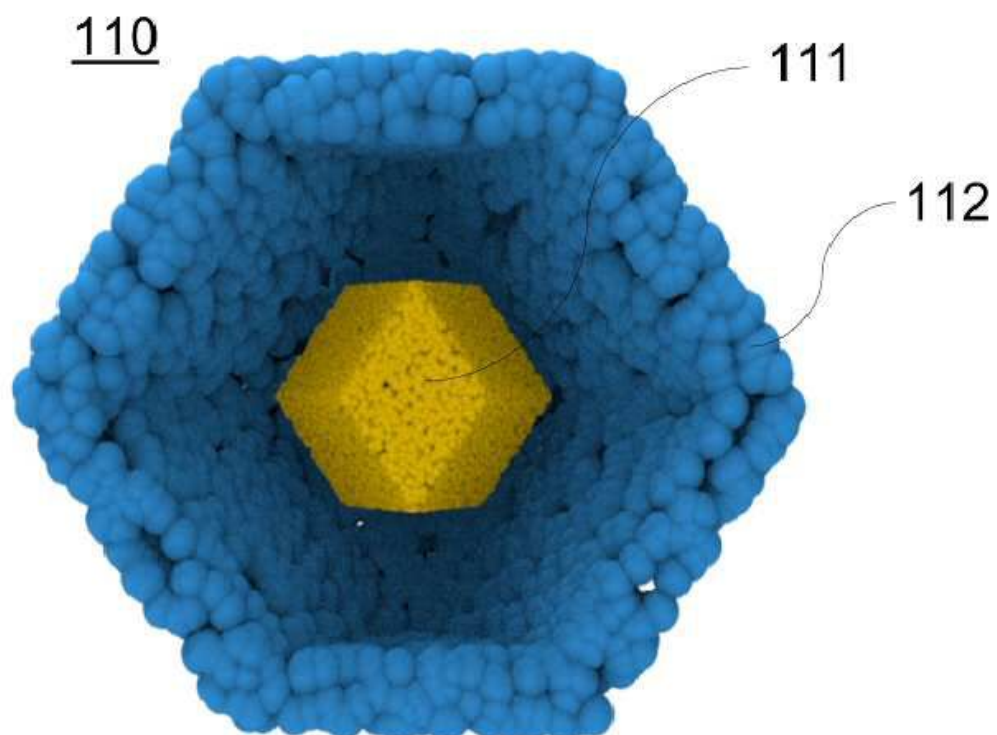
도면2



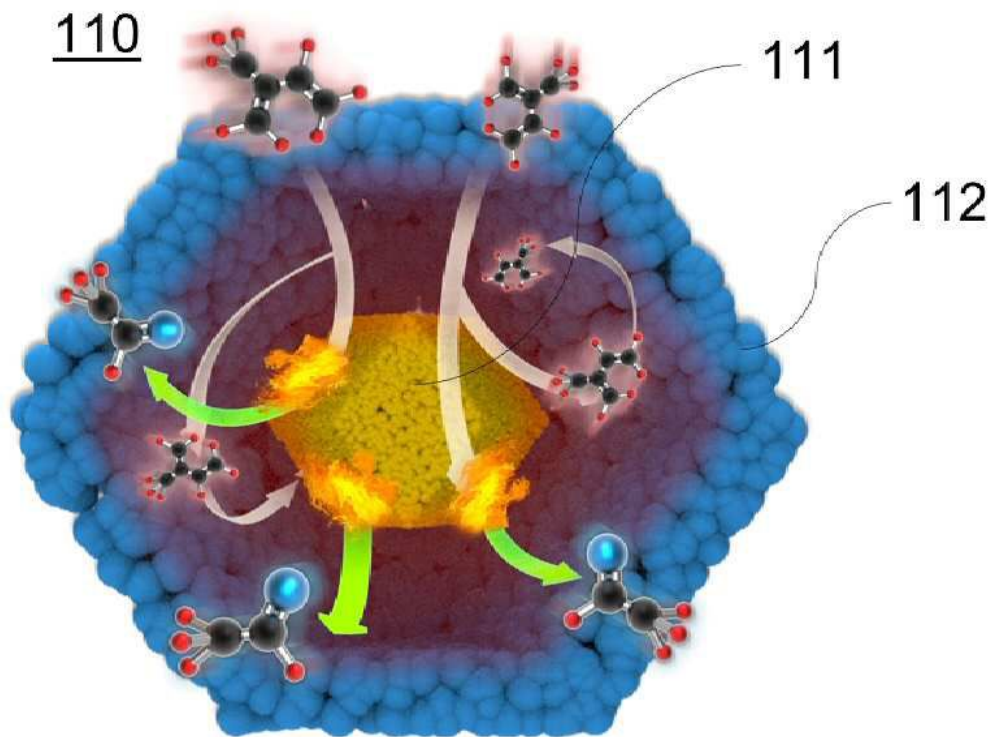
도면3



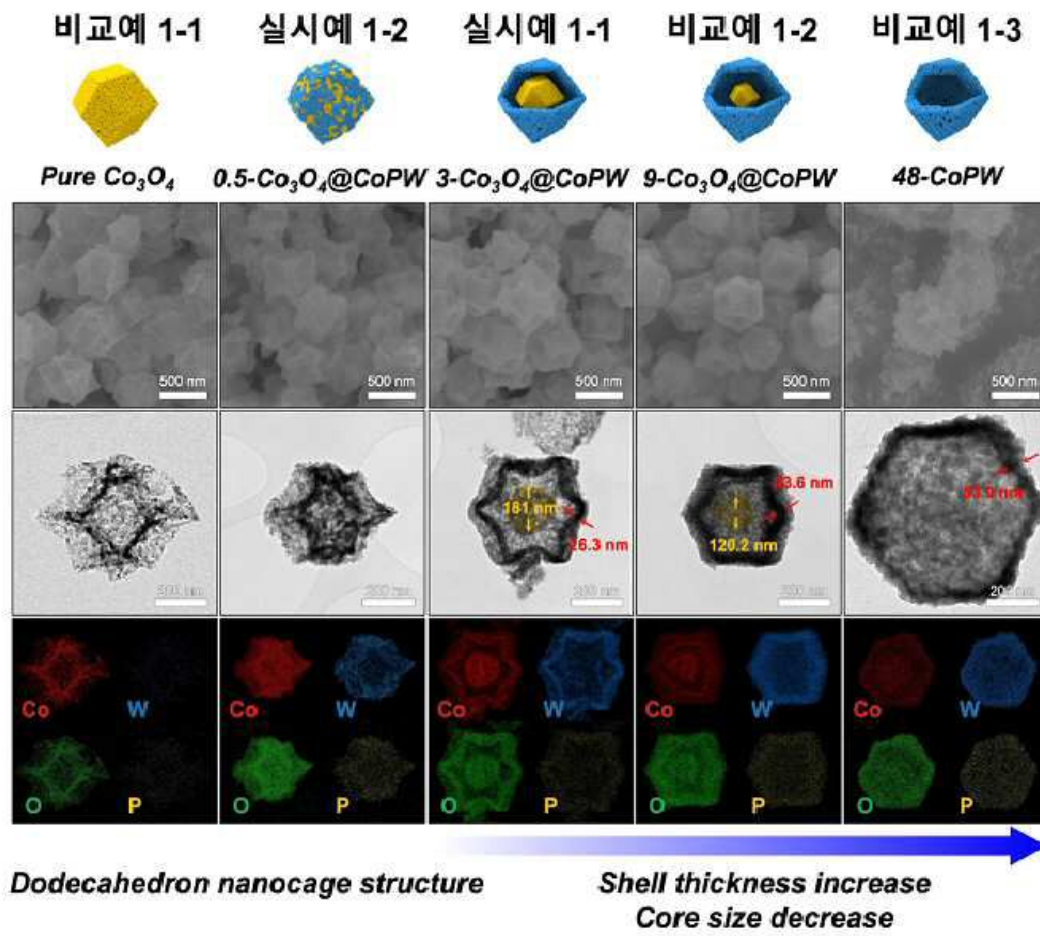
도면4



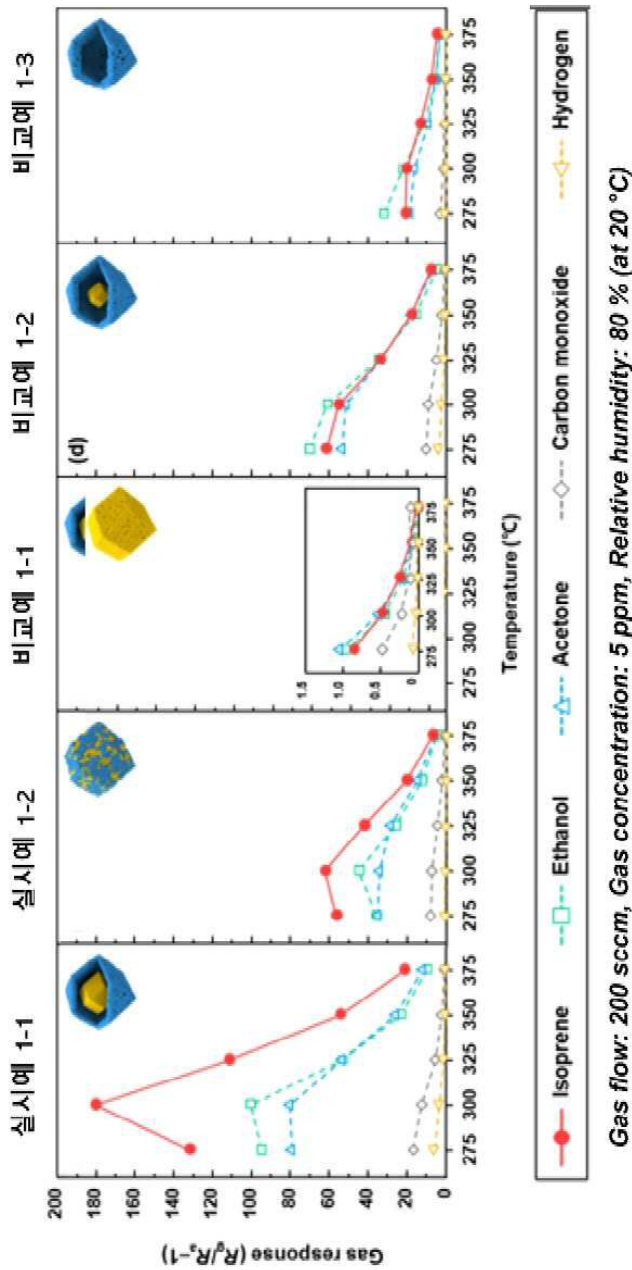
도면5



도면6

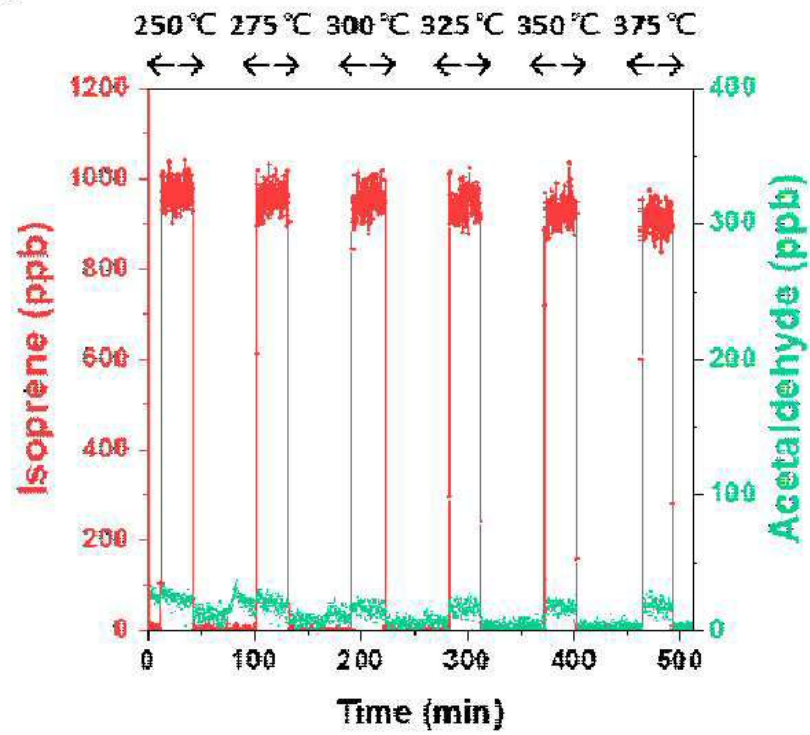


도면7

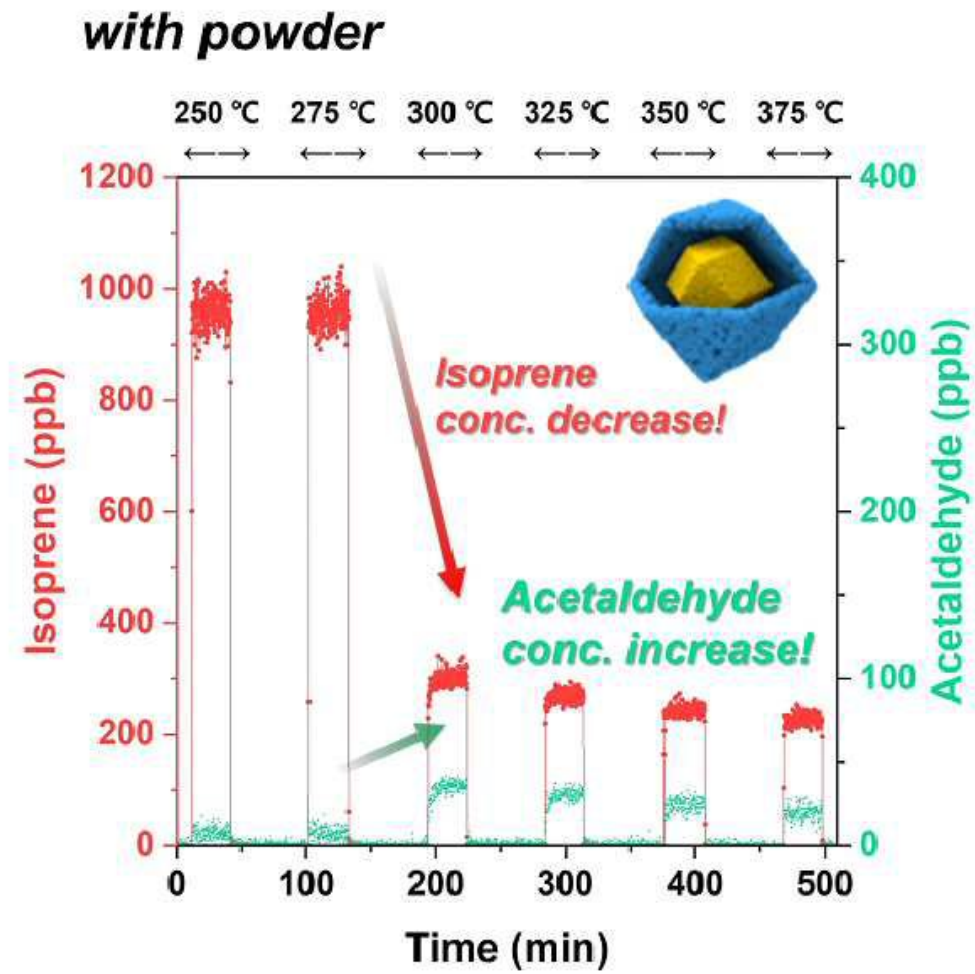


도면8

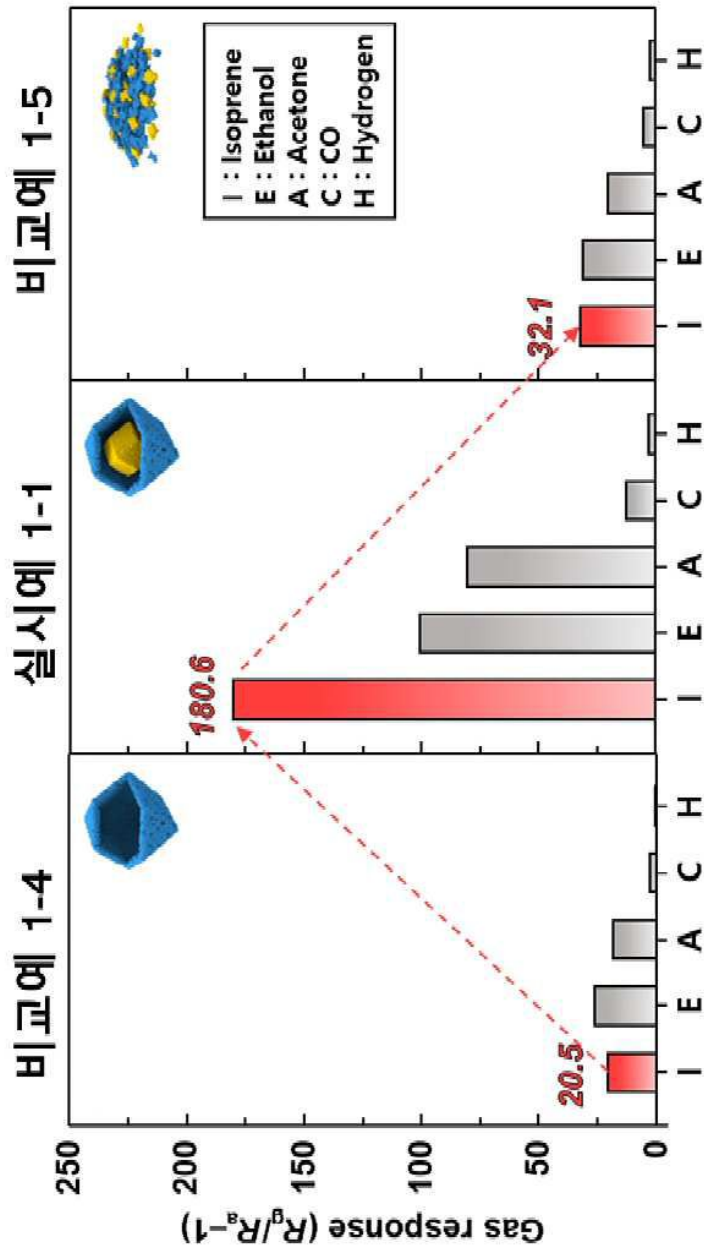
w/o powder



도면9



도면10



도면11

