



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월09일

(11) 등록번호 10-2601264

(24) 등록일자 2023년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 27/125 (2013.01)
G01N 27/129 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0107032

(22) 출원일자 2021년08월13일

심사청구일자 2021년08월13일

(65) 공개번호 10-2023-0025047

(43) 공개일자 2023년02월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080090419 A*

JP2008511757 A

KR1019970066698 A*

KR100526640 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이규형

서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109-1201 (공덕동, 삼성래미안공덕2차아파트)

최승준

경기도 고양시 일산서구 고양대로255번길 45, 905동 704호

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 가스센서용 조성물, 이를 포함하는 가스센서 및 그의 제조방법

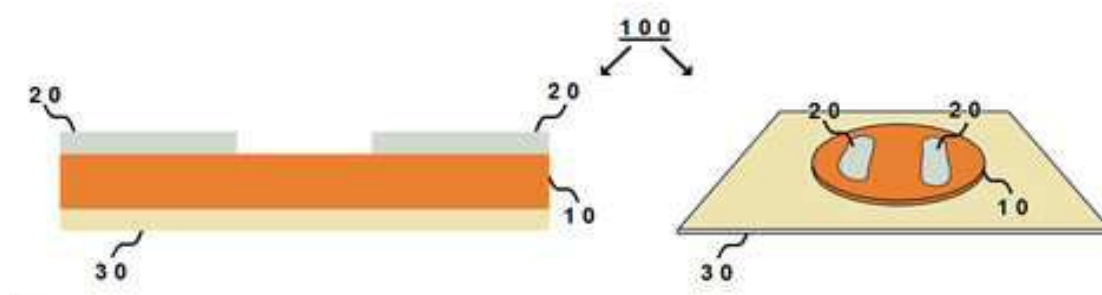
(57) 요약

본 발명은 구리, 리튬 및 NiWO_4 산화물을 포함하고, 상기 NiWO_4 산화물은 상기 구리 및 리튬으로 동시 도핑된 황화수소 가스센서용 조성물에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 NiO , Li_2CO_3 , CuO 및 WO_3 분말을 0.720~0.725:1.0~1.05:0.0120~0.0125:0.25~0.255의 몰비율로

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



혼합한 후 하소하여 혼합분말을 제조하는 제1단계; 상기 혼합분말을 등방 냉간 압축(Cold Isostatic Pressing)공정을 통해 압력은 인가해주어 분말 성형체(Green body)를 제작하는 제2단계; 및 상기 분말 성형체를 상압 소결하는 제3단계;를 포함하는 황화수소 가스센서용 조성물 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 가스센서 조성물은 황화수소(H_2S) 가스에 대해 우수한 민감도와 선택적 감지능력을 갖출 수 있으며, 내구성과 안정성이 뛰어나고 신뢰도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 일반적으로 나노 구조체의 소재를 기반으로 한 가스센서에서 보고되어왔던 수준만큼 우수한 가스 감응 능력을 벌크 스케일에서 제공할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 가스센서 조성물은 1ppb이하의 극미량의 황화수소 가스 감응 능력을 제공할 수 있으며, 황화수소 가스의 실시간 농도변화를 정량적으로 감지하며, 긴 센싱 수명과 재현성을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

G01N 33/0044 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

구리, 리튬 및 NiWO_4 산화물을 포함하고,

상기 NiWO_4 산화물은 상기 구리 및 리튬으로 동시 도핑된 것이고,

상기 NiWO_4 산화물은 하기 식 1을 따르는 것을 특징으로 하는 황화수소 가스센서용 조성물.

[식 1]

$\text{Cu}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (x, y 는 각각 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성물은 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 인 것을 특징으로 하는 황화수소 가스센서용 조성물.

청구항 4

NiO , Li_2CO_3 , CuO 및 WO_3 분말을 0.720~0.725:1.0~1.05:0.0120~0.0125:0.25~0.255의 몰비율로 혼합한 후 하소하여 혼합분말을 제조하는 제1단계;

상기 혼합분말을 등방 냉간 압축(Cold Isostatic Pressing)공정을 통해 압력을 인가해주어 분말 성형체(Green body)를 제작하는 제2단계; 및

상기 분말 성형체를 상압 소결하는 제3단계;를 포함하는, 황화수소 가스센서용 조성물 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1단계의 하소는 대기 분위기에서 850℃~900℃의 온도에서 12~16시간동안 이루어지는 것을 특징으로 하는, 황화수소 가스센서용 조성물 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제2단계의 등방 냉간 압축은 100MPa~150MPa의 압력을 인가하는 것을 특징으로 하는, 황화수소 가스센서용 조성물 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 제3단계의 소결은 대기 분위기에서 900℃~1100℃의 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 황화수소 가스센서용 조성물 제조방법.

청구항 8

기관;

전극; 및

상기 전극의 상부면, 하부면 또는 측면에 형성된 제1항에 따른 황화수소 가스센서용 조성물을 포함하는 센싱층;을 포함하는, 황화수소 가스센서.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전극은 은(Ag)으로 이루어진 전극인 것을 특징으로 하는 황화수소 가스센서.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 기관은 세라믹 및/또는 알루미늄 기관인 것을 특징으로 하는 황화수소 가스센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스센서용 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 피검가스에 대한 높은 선택성과 민감도를 갖는 가스센서용 조성물, 이를 포함하는 가스센서 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 인체의 호흡에서 배출되는 극미량의 생체지표 가스들을 정밀하게 검출하기 위한 초고감도 가스센서 개발의 필요성이 증대되고 있으며, 가스센서가 포괄하는 다양한 분야 중에서 생체지표 가스를 감지하여 조기에 특정 질병을 진단할 수 있는 헬스케어용 호흡센서 연구가 최근 크게 주목받고 있다.

[0004] 상기 생체지표가스란, 호흡을 통해 인체의 입 밖으로 방출되는 가스를 일컬을 수 있으며, 인체의 내부에서 세포들의 반응에 의해 생성된 휘발성 유기화합물 가스들은 혈액을 거쳐 폐로 운반되고 기체 교환을 통해 입 밖으로 방출되는 원리를 따른다. 때문에 호흡 속에는 암모니아, 일산화질소, 아세톤, 톨루엔, 펜탄, 황화수소 등과 같이 다양한 생체지표 가스들이 존재하며, 이러한 가스들은 각각 신장질환, 천식, 당뇨병, 폐암, 심장병, 구취에 대한 생체지표들로 보고되고 있다. 호기 속에는 다양한 수백 여종의 많은 혼합가스들이 있기 때문에 헬스케어용 호흡 센서로서 활용을 위해서는 센서가 특정 생체지표 가스를 선택적으로 감지해 낼 수 있어야 한다.

[0005] 또한, 호흡 속에 포함된 생체지표 가스는 10 ppb(part per billion)에서 10 ppm(part per million) 범위의 매우 낮은 농도로 방출되기 때문에 이를 감지해내기 위해서는 ppb 급의 농도를 정확하게 검출할 수 있는 높은 감도를 가지는 가스센서의 개발이 요구된다.

[0006] 특히 황화수소의 경우, 자연 중에는 화산가스나 온천수 등에 포함되어 있으며, 인간의 거주 영역 중에는 폐수처리장, 분뇨 등에서 발생하며 무색성, 인화성, 부식성, 독성, 악취가 나는 가스로 위험 가스로서 인식된다. 게다가, 화석연료의 정제과정에서 부산물로서 황화수소가 배출되는 만큼, 대기의 주요 오염물질로 인식되고 있기도 하다. 이러한 황화수소는 공기보다 무겁기 때문에 환기가 되지 않는 공간에서는 바닥부터 축적되며, 누출 발생원부터 멀리 있을 경우, 인체의 후각으로 황화수소의 존재를 파악하기까지 시간이 걸리기 때문에 냄새를 맡았을

때에는 이미 누출이 심각한 정도일 수 있다. 따라서, 황화수소 가스는 작업환경측정대상 유해인자로서, 산업현장에서 발생하였을 때 근로자에게 직접적인 영향을 끼치는 물질이기도 하다. 이에 대기 환경관리 및 작업환경의 안전관리 차원에서 실시간 단위의 대기 중 황화수소의 농도변화 감지용 센서의 소재 개발이 필수적이다.

- [0007] 관심대상가스(analyte)의 농도를 감지할 수 있는 센싱 기술에는 다양한 방법이 제안된 바 있다. 허나, 이중 가장 일반적인 형태는 금속산화물 반도체 기저 가스센서(Metal Oxide Semiconductor, MOS base gas sensor)라 할 수 있다. 상기 금속산화물 반도체 기저 가스센서(Metal Oxide Semiconductor, MOS base gas sensor)는 소재 표면과 가스 분자사이의 흡착 및 탈착으로 인한 저항변화를 감지하는 것이며, 이를 이용하여 관심대상가스를 감지한다. 금속산화물 반도체 기반의 가스센서는 공기에서의 저항 대비 특정가스에서의 저항 비를 분석하여 특정 가스농도를 실시간단위에서 정량적으로 탐지할 수 있다.
- [0008] MOS gas sensor가 많이 개발될 수 있는 요인으로서는 광학 가스센서, 전기화학 원리 기반 가스센서 등 다른 유형의 가스센서에 비해 센서 시스템 구성이 쉽고 크기가 작아 휴대가 간편하다는 장점과 저렴한 교체 및 제작비용, 단순한 공정 등 원가 관점에서도 유리함을 확보하였기 때문이다. 허나, 감도와 선택성 면에서 가스 크로마토그래피에 비해 많이 뒤쳐져 있기 때문에 현재까지도 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0009] 특히, MOS gas sensor에 활용되는 금속산화물 소재의 정형적인 제작 형태는 다공성의 나노 구조체로 넓은 표면적 덕에 가스분자와 소재 사이의 화학 흡착이 매우 유리하다는 점에서 가스 센서의 검출 한계를 낮출 수 있다는 이점을 갖는다.
- [0010] 이와 관련한 최근 종래기술의 예로, MOS gas sensor와 관련한 대한민국 등록특허 제10-2046704-0000호(2018년) 등에서는 전기분사 기법을 통해 제작된 SiO₂ 전구체 및 금속산화물 전구체를 동시에 포함하는 복합 스피어를 고온 열처리 과정을 거쳐 코어-SiO₂/셸-금속산화물의 코어/셸 구조의 복합 스피어를 형성 후, 식각 공정을 거쳐 코어의 SiO₂를 선택적으로 제거하여 금속산화물에 메조 및 메크로 기공을 유도하는 중공 스피어 구조 조성기술을 개발하였다. 더 나아가, 상기 특허 제10-2046704-0000호는 나노입자 촉매를 추가적으로 결합시킴으로써 나노입자 촉매가 균일하게 결합된 메조 및 메크로 기공을 포함하는 금속산화물 중공 스피어 구조의 가스 센서용 부재를 제공하여 가스 분자와의 화학 흡착 반응을 극대화하였다.
- [0011] 이 외에도 현재까지 보고되어온 전형적인 금속산화물 반도체(Metal oxide semiconductor gas sensor, MOS gas sensor)의 소재의 합성형태는 다공성의 나노 구조체로 공통적으로 소재의 다공성 구조를 유도 및 조절하는 방향으로 소재합성기술이 상술되어오고 있다. 허나, 상술한 종래기술들의 경우, 나노 차원의 소재가 갖는 높은 표면에너지에 의한 구조의 불안정함이 작동환경에 영향을 받아 변형이 쉽게 일어나게 되어, 짧은 센싱 수명, 취약한 재현성 등 구동 신뢰성이 떨어진다는 기능한계를 갖게 된다. 고로, 위의 상술된 종래기술들은 변동성이 심한 위험 작업 환경 및 장기 작동이 요구되는 환경하에서 황화수소 센서로서의 용이성이 취약하다는 문제를 갖는다.
- [0012] 허나, 나노 구조체의 경우, 높은 표면에너지로 인한 환경 변화 및 외부 자극, 혹은 시간변화에 따라 안정화되는 경향이 소재의 구조변형을 야기하여, 가스 센싱에 대한 취약한 재현성, 낮은 센싱 수명 등 기능을 저해하는 요인으로서 작용하게 된다. 이에, 화학적으로 안정성을 담보함과 동시에 황화수소에 대한 높은 선택적 반응과 재현성이 우수한 가스 센싱 기술이 요구된다.
- [0013] 한편, 본 발명에서 제공하는 조성물에 포함된 기저소재인 NiWO₄는 2.77eV(공정온도가 고온일 경우, ~4.66eV 수준으로 증가)의 간접 천이형 밴드갭(indirect bandgap)을 갖는 p형 금속 산화물 반도체로서, 우수한 광학적 성질과 화학적 안전성을 가지나, SPH(Small Polaron Hopping) 전도 메커니즘을 갖고 있어 매우 취약한 홀 전도 특성을 가져, 광 촉매, p-type 투명전극용 기저소재와 같이, 한정된 영역에 한하여 적용되어오고 있다.
- [0014] 상기 소재(NiWO₄)의 P-type 전극 및 센서의 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 시도되어왔고, 나노 와이어, 나노 로드, 나노 튜브, 나노 주름구조, 나노 팔기 구조, 또는 나노 크기의 단결정과 같은 모폴로지를 갖는 NiWO₄의 합성방법들이 알려져 있다. NiWO₄는 주로 수열합성 법과 고상법(Solid-State-Reaction)으로 합성되고 있으며, 스핀 코팅, 스퍼터링, E-beam evaporation 등의 증착 방식을 이용하여 NiWO₄ 박막을 제조하는 기술이 알려져 있기도 하다.
- [0016] [선행기술문헌]
- [0017] 한국등록특허 제10-2046704호
- [0018] 일본공개특허 제2019-040896호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명은 구리와 리튬을 동시 도핑한 NiWO_4 산화물을 포함하는 가스센서용 조성물을 이용하여 피검가스에 대한 센서의 높은 선택성과 민감도를 가지며, 고온에서 작동가능한 저항 변화감지용 황화수소 가스센서를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 재현성, 내구성, 신뢰성 및 안정성이 뛰어나고, 특히, 기공이 적은 벌크 상태임에도 불구하고 조성 특징으로 황화수소(H_2S)와의 선택적 화학 흡착 및 반응을 유도함으로써 나노 소재 기저 MOS 가스센서 수준에 버금가는 우수한 센싱 기능을 제공할 수 있는 황화수소 센서용 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명은 구리, 리튬 및 NiWO_4 산화물을 포함하고, 상기 NiWO_4 산화물은 상기 구리 및 리튬으로 동시 도핑된, 황화수소 가스센서용 조성물을 제공한다.
- [0024] 상기 조성물은 하기 식 1을 따를 수 있다.
- [0025] [식 1]
- [0026] $\text{Cu}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (x, y 는 각각 $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1$ 임)
- [0027] 상기 조성물은 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 이 가장 바람직하다.
- [0028] 또한, 본 발명은 NiO , Li_2CO_3 , CuO 및 WO_3 분말을 0.720~0.725:1.0~1.05:0.0120~0.0125:0.25~0.255의 몰비율로 혼합한 후 하소하여 혼합분말을 제조하는 제1단계; 상기 혼합분말을 등방 냉간 압축(Cold Isostatic Pressing) 공정을 통해 압력을 인가해주어 분말 성형체(Green body)를 제작하는 제2단계; 및 상기 분말 성형체를 상압 소결하는 제3단계;를 포함하는, 황화수소 가스센서용 조성물 제조방법을 제공한다.
- [0029] 상기 제1단계의 하소는 대기 분위기에서 850℃~900℃의 온도에서 12~16시간동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 제2단계의 등방 냉간 압축은 100~150MPa의 압력을 인가하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 제3단계의 소결은 대기 분위기에서 900~1100℃의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0032] 또한, 본 발명은 기관; 전극; 및 상기 전극의 상부면, 하부면 또는 측면에 형성된 제1항에 따른 황화수소 가스 센서용 조성물을 포함하는 센싱층;을 포함하는 황화수소 가스센서를 제공한다.
- [0033] 상기 전극은 은(Ag)으로 이루어진 전극이 사용될 수 있다.
- [0034] 상기 기관은 세라믹 및/또는 알루미나 기관이 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따른 가스센서 조성물은 황화수소(H_2S) 가스에 대해 우수한 민감도와 선택적 감지능력을 갖출 수 있으며, 내구성과 안정성이 뛰어나고 신뢰도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 일반적으로 나노 구조체의 소재를 기반으로 한 가스센서에서 보고되어왔던 수준만큼 우수한 가스 감응 능력을 벌크 스케일에서 제공할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 구리와 리튬을 동시 도핑한 NiWO_4 산화물을 포함하는 가스센서용 조성물을 이용하여 피검가스에 대한 센서의 높은 선택성과 민감도를 가지며, 고온에서 특히, 300℃ 온도조건에서 최적으로 작동가능한 저항 변화감지용 황화수소 가스센서를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따른 가스센서 조성물은 1ppb이하의 극미량의 황화수소 가스 감응 능력을 제공할 수 있으며, 황화수소 가스의 실시간 농도변화를 정량적으로 감지하며, 긴 센싱 수명과 재현성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명에 따른 벌크 스케일의 저항변화 감지용 황화수소 가스 센서를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 $\text{Cu}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (X, Y는 각각 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$) 조성물 가스센서의 제조방법과 준비한 가스 센서(100)에 대한 가스 센싱 테스트의 진행을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 상기 준비한 4개 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)의 벌크 시편에 대한 XRD 결정 상 패턴으로 나타낸 것으로, 좌측 XRD 패턴은 전체 패턴 중 $14.5^\circ \sim 25.5^\circ$ 각도 구간을 확대하여 2차 상의 존재여부를 비교확인하기 위해 나타낸 것이다.

도 4 좌측 (a) ~ (h)는 하소를 통해 제조한 상기 4개 조성물 분말의 실제 사진과 주사전자현미경 (SEM) 촬영을 통한 모폴로지; 우측 (i) ~ (p)는 상압 소결을 통해 제조한 상기 4개 조성물 벌크의 실제 사진과 주사전자현미경(SEM) 촬영을 통한 모폴로지를 나타낸 것이다.

도 5는 가스 센싱 장비(도2)에서 조성한 300°C 온도의 일반 대기 분위기에 놓인 상기 4개 조성물을 포함한 각각의 가스센서(100)에 대해 총 11종의 가스(NO_2 , H_2S , H_2 , C_6H_6 , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, SO_2 , NH_3 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, C_7H_8 , P-xylene)에 대해 각각 10ppm 농도 주입하여 조성의 변화를 주게 될 시 나타나게 되는 표면 저항의 변화를 측정 후, 피검 가스의 주입 전 대비 주입 후 나타나는 저항 변화의 비를 반응 값(Response)으로 산출하여 반응-시간(Response vs time)의 그래프로 나타낸 것을 특징으로 한다. 또한, 도 5는 총 44개 가스 센싱 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 도 5의 44개 가스 센싱 시험결과에 대한 결과를 피검 가스 종류에 따른 최대 반응 값을 조성별로 비교한 것을 나타낸 것이다.

도 7은 도 6에서 확인된 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 의 300°C 온도환경에서 나타나는 피검 가스의 종류별 저항변화의 반응 정도를 비교한 결과이며, 황화수소에 대한 높은 선택적 반응 거동이 확인될 수 있음을 나타낸 것이다.

도 8은 상온에서 300°C 로 온도변화를 줄 시, p-type 전도 특성을 갖는 NiWO_4 과 전기 음성도가 높은 표면 산소종 사이의 전자 교환을 보여주는 것을 특징으로 하며, 또한, 이에 따른 표면 정공 축적 층(Hole Accumulation Layer, HAL)의 형성 원리를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 9는 도 8에서 묘사된 도핑 전 p-type전도 특성의 NiWO_4 조성물에 대해 산화성 분위기 및 환원성 분위기 조성에 따른 저항 변화 거동을 나타낸 것을 특징으로 하며, 리튬 도핑, 구리 도핑, 구리와 리튬 동시 도핑에 따른 저항 변화 거동과 이에 따른 표면 전도 타입의 변화를 보여주는 것을 나타낸 것이다.

도 10은 300°C 온도환경에서 상기 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물의 농도 변화 별 황화수소 감응 능력을 시험하였을 시 관찰된 반응 값에 대한 결과를 나타낸 것이다. 또한, 도 10은 수식 1, 수식2, 수식 3을 통한 황화수소 가스 감응 능력 한계(Limit of detection)을 계산하기 위해 준비된 것을 특징으로 한다.

도 11은 도 10에서 진행한 황화수소 피검 시험에 대하여 가스 주입 시점에서 나타난 저항 대비 가스 주입 전의 저항을 임의의 시점 별로 평균 내어 플로팅 후, 5차 다항식 곡선으로 피팅(Polynomial fitting in 5th order)이 되었음을 특징으로 한다. 또한, 도 11은 수식 1, 수식2, 수식 3을 통한 황화수소 가스 감응 능력 한계(Limit of detection)을 계산하기 위해 준비된 것을 특징으로 한다.

도 12는 상기 4개 조성물을 포함한 벌크 시편 각각의 XPS 분석결과로, Ni 2p 모드로 스캔 된 결과를 나타낸 것이다.

도 13는 상기 4개 조성물을 포함한 벌크 시편 각각의 XPS 분석결과로, W 4f 모드로 스캔 된 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 상기 4개 조성물을 포함한 벌크 시편 각각의 XPS 분석결과로, O 1s 모드로 스캔 된 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$ 조성물과 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물 각각을 포함한 벌크 시편에 대해 XPS 분석결과로, Cu 2p 모드로 스캔 된 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 상기 4개 조성물을 포함한 벌크 시편의 UV-VIS 흡광 스펙트럼 분석을 통한 Tauc plot의 결과로 각 조성물에 대한 간접 천이형 광 밴드 갭 에너지(Indirect optical band gap energy)를 나타낸 것이다.

도 17은 상기 4개 조성물을 포함한 벌크 시편 각각의 UPS 분석 결과로, 각 조성물의 일 함수(Work function)와 페르미 준위와 Valence Band Maximum(VBM)사이의 에너지 차이(Cut-off energy between VBM and fermi level)를

나타낸 것이다.

도 18은 도 16과 도 17에서 얻은 결과를 바탕으로 각 조성 별 에너지 밴드 구조를 나타낸 것이다.

도 19는 도 9와 도 18의 결과를 바탕으로 300℃의 온도환경에서 생성될 각 조성물을 포함한 벌크 시편 표면의 전하 운반자 층(HAL, Hole Accumulation Layer; EDL, Electron Depletion Layer)을 나타낸 것이다.

도 20은 본 발명에 따른 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물에서 발견되는 황화수소 선택적 저항변화 거동에 대한 원리를 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0042] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0043] 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예이며, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것이 아니므로, 본 출원 시점에서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있다.
- [0044] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0045] 또한 본 발명에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0046] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0048] 본 발명은 고온의 산화 혹은 환원 분위기에서 화학적으로 안정하며, 연료정제과정, 폐수 처리, 등 인체에 유해하고 환경오염의 원인이 되고, 인체 생체지표의 주요가스로 알려진 황화수소과 선택적으로 반응 후 회복하는 모트 절연체(Mott-insulator) 기저 조성물을 제공한다.
- [0050] 본 발명에 따른 가스센서용 조성물은 니켈과 텅스텐으로 구성된 이중-전이금속 양이온산화물(NiWO_4)과 리튬, 구리를 포함한다. 상기 이중-전이금속 양이온산화물(NiWO_4), 구리, 리튬을 포함한 조성물은 니켈 자리로 구리와 리튬이 동시에 치환 도핑된 것이 바람직하며, $\text{Cu}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (X, Y는 각각 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$ 임)으로 표현할 수 있다.
- [0051] 여기서, 상기 동시-도핑 조성물($\text{Cu}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (X, Y는 각각 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$ 임))을 준비함에 있어서 구리와 리튬을 도판트(dopant)로 선택한 의도는 다음과 같다.
- [0052] 구리의 경우, 3d오비탈의 가전자를 갖는 니켈부지에 3d 오비탈 가전자를 포함한 구리를 치환해줌으로써, 가전도대 분산(Valence Band Dispersion)을 유도하여 가전자간 상호작용의 세기를 약하게 만들어 주기 위함이다. 한편, 리튬의 경우, 이온화에너지가 가장 작은 금속으로서 NiWO_4 조성물 내의 양이온 자리로 치환될 시, 환원전위가 높은 텅스텐이 리튬에 의해 일부 환원되어 5가의 텅스텐 활성부지(W5+ active sites)를 유도하고, 이에서 파생되는 small polaron을 생성하고자 하였다. 그리고, 여기서 파생된 small polaron은 환원성 기체분자의 전자와 결합(polaron-electron coupling)에 관여하여 환원성 기체분자에 한하여 화학 흡착을 좀 더 유리하게 만들어 줄 것으로 설계된다.
- [0054] 이에, 상기 동시-도핑 조성물($\text{Cu}_x\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{WO}_4$ (X, Y는 각각 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$ 임))을 합성하기위해 화학량론비 혹은 양이온비에 알맞은 양만큼 측량된 NiO , CuO , Li_2CO_3 , WO_3 분말을 혼합 및 믹싱(mixing) 후, 고체 간 반응(Solid-state-reaction)을 통한 분말과 벌크 시편을 단계별로 제작한다.
- [0055] 이때, 합성한 조성물 각각의 도핑효과를 비교하기 위하여 각각 NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 의 조성을 준비하여 제조하였다.

- [0056] 상기 고체 간 반응(Solid-state-reaction)이란, 특정 고온의 대기 분위기에서 일어나는 고체 반응물 사이의 반응으로, 양이온 확산과 결정립의 치밀화 및 조대화를 포함하는 것을 일컫는다. 또한, 고체간 반응을 ‘고상법’이라고 부를 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 황화수소 가스센서(100)의 제조방법은 2단계의 고상법을 통해 준비될 수 있으며, 본 발명에 따른 조성과 비교 조성으로 준비하여 각각 제조하였다.
- [0059] 여기서, 첫번째 고상법을 통해 분말형태가 제조되고, 제조된 분말시료에서 두번째 고상법을 진행하여 벌크 시편을 제작한다.
- [0061] 여기서, 기공이 없는 벌크 구조를 형성함으로써 기공에 의한 화학 흡착의 가능성을 배제 후, 조성관점에서 도핑에 따른 황화수소 센싱 효과를 비교하기 위함이다.
- [0062] 기공이 최소화된 벌크 시편의 경우, 나노 구조체에 비해 표면 에너지가 매우 낮기 때문에 매우 안정한 구조로 존재하게 된다.
- [0063] 상기 언급하는 각 단계별 고상법은 하소(calcination)를 통한 단일상의 분말 제조와 상압 소결(Normal sintering)을 통한 벌크 시편 제조로 구성한다.
- [0064] 상기 진행한 하소는 대기분위기에서 850℃~900℃의 온도에서 12~16시간동안 이루어질 수 있으며, 가장 바람직하게는 900℃의 온도로 12시간 이루어질 수 있고, 상기 진행한 상압 소결은 제조한 분말을 냉간 등방 가압공정(Cold Isostatic Pressing)으로 100MPa~150MPa의 압력을 가해줄 수 있으며, 가장 바람직하게는 150MPa의 압력을 가해 주어 분말형성체(Green body)를 제작 후, 대기 분위기에서 900~1,100℃의 온도로 12시간 동안 소결, 즉 열처리해주는 방식으로 이루어질 수 있으며, 가장 바람직하게는 1,100℃에서 열처리할 수 있다(도2).
- [0065] 여기서, 상기 하소 온도의 하한 미만에서는 시편 조성을 이루는 화합물의 결정화가 덜 일어나 시편 합성이 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 하소 온도의 상한을 초과할 경우, 결정립 성장이 매우 크게 일어나서 다음 공정인 소결과정에 있어서 큰 결정립 사이에 존재하는 큰 기공을 줄이는 과정에 있어서 소결 고정도의 난이도가 상당히 높아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 압력의 하한 미만에서는 분말 성형체(Green body)를 만드는데 압력이 부족하여 의도한 모양이 잘 나오지 않는 문제가 발생할 수 있으며, 압력의 상한을 초과할 경우, 압력인가 과정에서 물이 시편 내부로 들어가 시편이 젖게되거나 절삭유와 물 혼합액에 의해 오염이되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0067] 상기 소결 온도의 경우, NiWO_4 의 융점이 1400℃인 점을 고려하였을 때, Temman Temperature 원리에 따라, 융점 절대온도 1673K에 대해 70%에 해당하는 온도 900℃가 이론적으로 적합한 소결 온도이며, 가장 바람직한 온도는 1100℃로 확인되었다. 특히, 고온일수록 응축된 결정립간 조대화와 치밀화 원리에 의해 결정립 사이의 기공이 줄어들어 상대밀도를 높이는데 유리함을 확인할 수 있었다. 따라서, 상기 소결 온도의 하한 미만일 경우 원하는 반응이 진행되지 않는 문제가 있으며, 상기 소결 온도의 상한을 초과할 경우 시편의 일부가 용융되어 성형체 모양대로 합성되지 않고 흘러내릴 우려가 있다.
- [0068] 상기 준비된 각 조성별 벌크 시편은 10mm직경의 원기둥(pellet) 형태로 합성되며, 각 벌크 시편을 가스센서 제작을 위해, 연마(Polishing)작업을 진행하여 1mm두께 동전모양의 벌크 시편(10)을 제작한다.
- [0069] 제작된 벌크 코인(10) 하단에 1mm두께의 알루미늄 기판을 받치고(30), 코인(10) 상부면에 실버 페이스트를 도포하여 금속 전극(20)을 준비해줌으로써 벌크 기반의 황화수소 가스센서(100)를 제작한다(도2).
- [0070] 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 가스센서를 제공한다.
- [0072] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.
- [0074] **실시예: 가스센서 제작**
- [0075] 본 발명에 따른 전이금속 산화물의 출발 물질은 Nickel Oxide [NiO , Kojundo, 99.97%], Lithium Carbonate [Li_2CO_3 , Kojundo, 99.99%], Copper Oxide [CuO , Kojundo, 99.9%], Tungsten Oxide [WO_3 , Kojundo, 99.9%] 분말을 준비하고자 하는 각 조성물의 양이온 비에 맞게 50g기준으로 표 1과 같이 측량 후 믹싱하여 박스 퍼네스(furnace) 내부 대기 분위기에서 900℃의 온도로 하소를 진행하여 NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$,

$\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성의 분말을 각각 제조하였다(도 1).

표 1

Sample	NiO	WO ₃	CuO	Li ₂ CO ₃
S1	12.183g	37.817g	0	0
S2	11.937g	38.002g	0	0.151g
S3	9.101g	37.668g	3.231g	0
S4	8.841g	37.851g	3.247g	0.151g
Sample preparation per 50g				

제조한 조성 분말은 등방 냉간 압축(Cold Isostatic Pressing)공정을 통해 150MPa 압력은 인가해주어 펠렛 형태의 분말 성형체(Green body)를 제작 후, 각 조성물을 포함한 분말성형체를 박스 퍼네스 내 대기분위기에서 1,100℃의 온도로 상압 소결을 진행하여 각 조성물을 포함한 결정립의 조대화와 치밀화를 유도하여 기공이 적은 벌크 시편을 제작하였다. (도 2)

제작된 벌크 시편에 대해 연마작업(Polishing)을 진행하여 1mm두께의 동전(10)을 제작 후, 상부면에 실버 페이스트를 도포하여 금속 전극(20)을 준비 후, 동전(10) 하부면에 알루미늄 재질의 세라믹 기판(30)을 받쳐주어 벌크 기반의 가스센서(100, 도 1)를 제작하게 되었다. (도 2)

평가예 1: 구조 분석

제작된 각 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)을 포함하는 벌크 시편의 구조분석을 위하여 분쇄 후, 분말 XRD 분석을 진행하여 단일 상 합성의 여부를 조사하였다. (도 3) 도 3의 우측 15.5°~25.5°의 각도구간에 대해 확대된 XRD 스펙트럼에서 보듯이, 니켈 부지에 대해 2.5at% Li doping과 25at% Cu doping의 경우, 메인 피크 외에 작은 크기의 2차 피크 혹은 메인 피크 분리를 보여주어 $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$ 와 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$ 의 경우, 단일상이 잘 합성되지 못하였음을 확인할 수 있다. 허나, 리튬과 구리를 같은 양만 첨가한 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물의 경우, 단일상 합성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있어, 구리와 리튬이 니켈 부지에 동시에 도핑 될 시, 서로의 성분이 니켈부지에 대한 고용한계를 상충적으로 올려줄 수 있음을 확인할 수 있다(도 3).

도 3의 XRD 스펙트럼에 대하여 리튬벨트 분석(Rietveld Refinement)을 해주어 각 조성물의 결정 시스템, 공간군, 격자상수, 격자각도, 단위 셀의 부피를 표 2와 같이 산출하였다. 각 조성 모두 Monoclinic system을 따르며 P 2/c의 공간군을 공유함을 확인할 수 있다. 또한, 격자 상수 a와 b의 경우, 리튬과 구리를 도핑 시 격자 상수가 각각 수축, 증가하였음을 확인할 수 있으며, 구리와 리튬을 동시 도핑 시 각각의 도핑 시 나타난 격자 상수의 중간정도에 잘 들어맞음을 확인함으로써 치환 도핑에 따른 격자상수의 변화 거동이 베가드 격자 법칙(Vegard's Lattice Law)을 잘 따름을 알 수 있다. 이는 각 도판트가 니켈 부지에 적절히 치환되었음을 거시적으로 확인가능한 근거가 된다.

표 2

Powder XRD - Rietveld Refinement Analysis							
Sample Composition	Crystal System	Space Group	a	b	c	β	Cell Volume
NiWO_4	Monoclinic	P1 2/c 1	4.6007 Å	5.6658 Å	4.9106 Å	90.01°	128.003 Å ³
$\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$	Monoclinic	P 1 2/c 1	4.5992 Å	5.6714 Å	4.9154 Å	90.02°	128.216 Å ³
$\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$	Monoclinic	P 1 2/c 1	4.6095 Å	5.6748 Å	4.9150 Å	90.00°	128.565 Å ³
$\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$	Monoclinic	P 1 2/c 1	4.6091 Å	5.6822 Å	4.9053 Å	90.02°	128.469 Å ³

평가예 2: 모폴로지 분석

- [0086] 도 4는 상기 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)을 포함한 하소 직후 제조된 분말과 상압 소결 직후 제조된 벌크 시편의 실제 모습을 촬영한 이미지와 각각의 표면에서 나타나는 모폴로지를 주사전자 현미경(SEM)으로 촬영한 이미지이다. 특히, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성을 포함한 벌크 시편 표면 모폴로지 이미지(도 4(p))상에서 기공이 적다는 사실을 확인할 수 있어, 도 5, 6, 7, 9, 10에서 나타나는 황화수소에 대한 선택적 반응 거동 요인에 있어서 기공에 의한 흡착 가능성을 배제한 채 조성관점에서의 해석이 가능하게끔 해준다. 또한, 다공성 구조와 달리 기공이 적은 벌크 시편의 표면 모폴로지를 확인함으로써 낮은 표면 에너지에 따른 시편의 구조적 안정성을 담보할 수 있다.
- [0088] **평가예 3: 가스 센싱 분석**
- [0089] 상기 제작된 각 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)을 포함한 가스센서(100)의 가스 감응 능력을 확인하고자 가스 센싱 장비(도 2) 챔버 내 조성된 300℃온도의 대기 분위기에서 총 11종의 가스(도 5)를 10ppm의 농도로 주입해 주어 피검 가스에 따른 각 센서 소재 표면의 저항변화를 감지를 진행하였으며, 각 저항변화에 따른 데이터로부터 가스 종류별 최대 반응 값을 산출(도 5) 후, 도 6으로 정리하였다.
- [0090] 도 6을 통해, 니켈 부지에 대해 리튬과 구리를 동시에 도핑 한 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물을 포함한 벌크 기반 가스 센서에 한하여 황화 수소에 대해 우수한 선택적 저항변화 거동이 확인될 수 있다. 도 7에서는 도 6에 따른 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물의 피검가스 별 반응의 정도를 대략적으로 정리하여 황화수소의 우수한 선택적 반응을 강조하고 있다.
- [0091] 한편, 가스 분위기 노출에 따른 시편의 저항변화 거동을 확인함으로써 표면 전도타입을 확인하고자 하여, 산화성 가스인 NO_2 (10ppm, 300℃)에 의해 조성된 산화성 분위기와 환원성 가스인 H_2S (10ppm, 300℃)에 의해 조성된 환원성 분위기 각각에 상기 준비된 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)을 포함한 가스센서의 저항변화를 관찰하였다. (도 9)
- [0092] NiWO_4 조성물의 경우, p-type 전도특성을 갖는다. 따라서 도 8과 같이 300℃의 대기 분위기에서 전기음성도가 높은 표면 산소종으로 시편 표면의 전자가 이동 후, 시편 표면 부지에 국한되어 정공이 모이게 되는데, 이를 정공 축적 층(HAL, Hole Accumulation Layer)이라 일컬을 수 있다. P-type전도 특성을 갖는 NiWO_4 가 산화성 분위기에 노출되면 표면 전자를 잃게 되어 정공 축적에 따라 HAL 두께가 증가하게 되고, 이는 저항의 감소로 이어진다. 반대로 환원성 분위기에 노출되면 시편이 환원성 분위기로부터 전자를 얻기 때문에 HAL의 두께가 얇아지게 되고, 이는 저항의 증가로 이어지게 된다. 따라서 도 9와 같이, p-type 전도 특성을 갖는 NiWO_4 의 경우, 산화성 NO_2 분위기에 노출되면 저항이 감소하고, 환원성 H_2S 분위기에 노출되면 저항이 증가하게 된다.
- [0093] 한편, 도 9의 NiWO_4 외 다른 조성에서는 각 분위기 별 저항 변화 거동이 바뀔에 따라 표면 전도 타입의 변화가 일어났음을 확인할 수 있었다. 리튬을 도핑한 $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$ 조성물의 경우, 환원성 분위기에서만 n-type의 전도 거동을 보여주었고, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$ 와 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물을 포함한 가스 센서의 경우, 산화성, 환원성 분위기 모두에서 n-type의 전도 거동이 확인되었다.
- [0094] 동일한 온도조건(300℃)에서 황화수소 농도를 달리 조성함에 따라 나타나게 되는 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물 센서의 감응 거동을 비교한 결과 도 10와 같이 황화수소 농도에 비례하는 선형적 감응 거동이 확인되었다. 또한, 도 10의 추세선 선형 함수의 기울기는 14.7075ppm⁻¹으로 산출되며, 산출된 기울기 값은 300℃조건에서 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물 가스센서의 황화수소 가스에 대한 감응 능력한계(limit of detection)를 계산하는데 사용된다. (수식 2), [표 4]
- [0095] 도 11은 도 10에서 진행된 황화수소 감응 시험에 따라 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물 센서에서 나타나는 가스 주입 시점의 저항 대비 가스 주입 전 임의의 시점에 대한 저항의 비(Response)에 대한 평균값과 시점에 대한 그래프이다. (황화수소 가스주입은 1500초에 일어났음) 다시 말해, 도 11은 가스 주입 전 반응 곡선의 베이스 라인에 대한 임의의 시점에서 선택된 표본의 평균을 의미하며, 이에 대한 5차 다중다항식 피팅(5th order polynomial fitting)된 곡선 사이의 편차와 이에 대한 분산을 산출하게 되어 표 3을 완성하게 되면 도 10에서 산출한 선형 함수 기울기와 수식 1, 2, 3을 통해 300℃조건에서 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물 센서의 황화수소 감응능력 한계

(limit of detection)을 0.149ppb~0.158 ppb로 산출할 수 있게 된다.

$$S_{\text{Noise}}(\text{ppm}^{-1}) = \sqrt{V_x/(N-1)} \text{ where } V_x^2 = \sum(Y_i - \bar{Y})^2 \quad \text{수식 1}$$

$$\text{Limit of detection}(\text{ppm}^{-1}) = 3 \times S_{\text{Noise}}/\text{Slope} \quad \text{수식 2}$$

$$\text{LOD variation} = 3 \times \left(\frac{S_{\text{Noise}}}{\text{Slope}} - \frac{S_{\text{Noise}}}{\text{Slope} + \text{Standard Error}} \right) \quad \text{수식 3}$$

표 3

Cu _{0.25} Li _{0.025} Ni _{0.725} WO ₄			
Time (s)	Y_i	$Y_i - \bar{Y}$	$(Y_i - \bar{Y})^2$
1403	1.0468	0.00029	8.41E-8
1411	1.04379	-0.00013	1.69E-8
1419	1.03946	-0.00095	9.025E-7
1429	1.03585	0.00048	2.304E-7
1442	1.02999	0.00132	1.1742E-6
1456	1.02098	-0.00106	1.124E-6
1465	1.0175	-0.0008	6.4E-7
1474	1.01541	0.00071	5.041E-7
1488	1.00919	0.00049	2.401E-7
1494	1.00527	-0.00023	5.29E-8
1497	1.00351	-0.00015	2.25E-8

표 4

Materials	Temperature (°C)	Slope (ppm ⁻¹)	Standard Error (ppm ⁻¹)	V_x^2	RMS _{Noise}	LOD (ppb)
Cu _{0.25} Li _{0.025} Ni _{0.725} WO ₄	300	14.7075	0.42224	5.64951E-6	0.000751632	0.149~0.158

평가예 4: 원자가 상태 분석

상기 준비한 조성물(NiWO₄, Li_{0.025}Ni_{0.975}WO₄, Cu_{0.25}Ni_{0.75}WO₄, Cu_{0.25}Li_{0.025}Ni_{0.725}WO₄)의 원자가 상태를 비교하기 위해 XPS (도 12 ~ 도 15), UV-VIS 흡광 분석(도 16), UPS (도 17) 분석이 진행되었다.

XPS 분석 결과, 도 12에서 보듯이, 니켈의 원자가 상태는 조성변화에도 불구하고 큰 변화 없이 유지되었다. 반면, 텅스텐의 경우, 도핑을 함에 따라 W5+활성부지의 비중이 증가하였으며 구리와 리튬을 동시 도핑한 Cu_{0.25}Li_{0.025}Ni_{0.725}WO₄ 조성물의 경우, W5+활성부지의 비중을 나타내는 면적이 리튬 도핑 조성물과 구리 도핑 조성물 각각에서 나타난 산출 값 사이에 위치함을 확인하였다.

도 14에서는 산소의 원자가 상태 변화를 확인할 수 있으며, 리튬 도핑 시 산소 빈자리 비중이 증가하였으나, 구리 도핑에 따라 산소 빈자리 형성이 억제되었음을 확인할 수 있다.

도 15에서는 구리를 포함한 Li_{0.025}Ni_{0.725}WO₄, Cu_{0.25}Li_{0.025}Ni_{0.725}WO₄ 두 조성물에 대해 Cu 2p스캔을 진행한 것이며, 리튬과 함께 동시 도핑하게 될 경우, 1가 양이온(Cu⁺)의 비중이 증가하였음을 확인할 수 있다. 상기 현상은 리튬 도핑에 따라 발생하는 전하 불균형 현상에 대해 전하를 보완하는 기능으로서 전이 금속인 구리가 일부 환원되어 산화수 1 상태로 남게 된 것으로 판단되며, 이는 도 3에서 확인한 고용한계 증대 효과의 주요 요인으로서 작용하게 됨을 확인할 수 있다.

도 16은 상기 조성물(NiWO₄, Li_{0.025}Ni_{0.975}WO₄, Cu_{0.25}Ni_{0.75}WO₄, Cu_{0.25}Li_{0.025}Ni_{0.725}WO₄)의 광 밴드 갭 에너지를 구하고

자 UV-VIS 흡광 분석 스펙트럼을 얻은 후, Tauc Plot을 통해 간접 천이형 광 밴드 갭 에너지(indirect optical band gap energy)를 구한 결과이다. 각 시편을 제조하는데 있어서 진행된 고상법의 열처리 온도가 900℃, 1,100℃으로 고온인 만큼 이에 따른 각 조성물의 광 밴드 갭 에너지는 4.5eV이상의 높은 밴드 갭 에너지가 나오게 되었다. NiWO_4 의 경우, 밴드 갭 에너지는 4.66eV, 리튬을 도핑할 경우, 4.68eV로 증가, 구리를 도핑할 경우, 4.56eV로 밴드 갭 에너지가 감소하였으나, 구리와 리튬을 동시 도핑한 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물의 경우, 밴드 갭 에너지가 $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$ 의 밴드 갭 에너지와 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$ 의 밴드 갭 에너지의 중간에 위치함을 확인함으로써 이온 도핑에 따른 밴드 갭 에너지 변화 거동이 베가드 밴드 갭 법칙(Vegard's band gap law)을 준수함을 확인할 수 있다.

[0111] 도 17은 상기 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)을 포함한 벌크 시편 각각의 UPS 분석 결과로, 각 조성물의 일 함수(Work function)와 페르미 준위와 Valence Band Maximum(VBM)사이의 에너지 차이(Cut-off energy between VBM and fermi level)를 나타낸 것으로, 도 16에서 구한 조성물의 광 밴드 갭 에너지의 데이터와 종합하여 각 조성물이 갖는 에너지 밴드구조를 정리하게 되면 도 18의 결과가 나오게 된다.

[0112] 도 18의 결과, 도핑 전 NiWO_4 조성물에서는 페르미 준위가 VBM 방향으로 근접하여 전도 타입이 p-type임을 확인할 수 있다. 한편, 리튬 도핑시 약한 n-type으로 전도 타입이 변화하였음을 확인할 수 있고, 구리를 도핑하게 될 시, 강한 n-type으로 전도 타입으로의 전환이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 한편, 구리와 리튬을 동시 도핑한 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물 또한 n-type 전도 타입을 확인할 수 있었으나, 비교적 구리를 도핑한 것에 비해 덜 강한 n-type이 확인됨으로써 두 양이온을 동시에 도핑하게 될 시 나타난 페르미 준위의 상대적인 거동 또한, 도핑에 따라 정량적으로 일어남을 확인할 수 있었다.

[0114] 평가예 5: 센싱 메커니즘 분석

[0115] 도 19는 도 9와 도 18로부터 확인한 상기 조성물(NiWO_4 , $\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.975}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{WO}_4$, $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$)의 표면 전도 타입에 따른 각 조성물 표면의 전하 운반자 축적 층의 변화를 개략적으로 묘사하였다.

[0116] 현재까지 상술한 분석의 결과로부터 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물을 포함한 가스센서의 황화수소 선택적 반응 거동의 원리는 도 20와 같이 개략적으로 표현될 수 있다.

[0117] 도 20에 대해 상세히 설명하자면, 도핑 전의 NiWO_4 조성물에서는 polaron hopping의 활성화 에너지가 높아 표면 산소 중, 가스분자 그리고 재료 사이의 전하교환이 쉽게 이루어지지 않아 가스 감응 능력이 없던 상태에서 리튬과 구리를 함께 도핑하게 될 경우, 전도 타입이 n-type으로 전환되며 리튬 도핑의 경우, W^{5+} 활성 부지를 늘려 이에 형성되는 polaron이 환원성 가스 분자의 전자와 결합하여 화학 흡착을 유리하게 만들어 주고, 도핑된 구리는 황화수소와 반응하여 CuS 와 물 분자를 생성 후, CuS 로부터 Cu 와 황산화물(SO_2)으로 분해되어 회복하게 되는 과정을 거쳐 황화 수소에 대한 선택적 저항 변화 및 회복 반응에 기여하는 주요 원소로서 작용하기 때문에 두 도판트의 효과가 상충적으로 보완되어 황화수소에 대해 개선된 화학 흡착과 선택적 반응 거동이 발현하였음을 확인할 수 있다. 고로, 본 발명에 따른 조성물은 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 은 황화수소 감지용 센서로의 우수한 활용 가치를 보여주며, 상기 상술된 우수한 선택적 감응 능력과 1ppb이하의 민감도를 담보하게 된다.

[0118] 또한, 본 반응에 따른 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물을 포함한 벌크 기반 가스센서(100)는 기공이 거의 없어 낮은 표면에너지를 포함하므로 구조적으로 매우 안정하여 높은 신뢰성과 긴 감응 수명, 그리고 재현성을 담보한다.

[0119] 또한, 본 반응에 따른 $\text{Cu}_{0.25}\text{Li}_{0.025}\text{Ni}_{0.725}\text{WO}_4$ 조성물이 제공하는 황화수소 감응 능력이 벌크 수준에서 충분히 우수한 수준으로 입증 된 만큼, 본 조성물을 포함한 다공성의 나노 구조체로 합성 될 경우, 해당 조성물과 나노 구조체를 포함한 가스센서로부터 매우 우수한 황화수소 감응 능력과 이를 바탕으로 한 활용이 매우 용이할 것이라 판단한다.

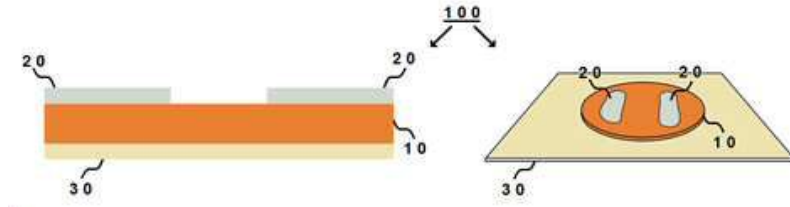
[0121] 이상과 같이, 본 명세서와 도면에는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 개시하였으며, 비록 특정 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명의 기술 내용을 쉽게 설명하고 발명의 이해를 돕기 위한 일반적인 의미에서 사용된 것이지, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0122] 여기에 개시된 실시예 외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은 본

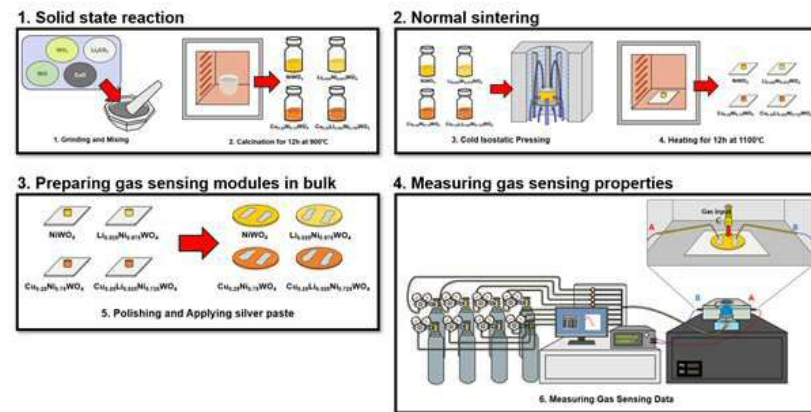
발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

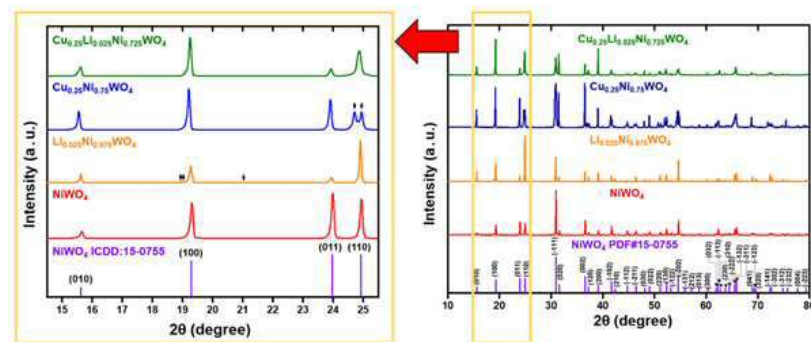
도면1



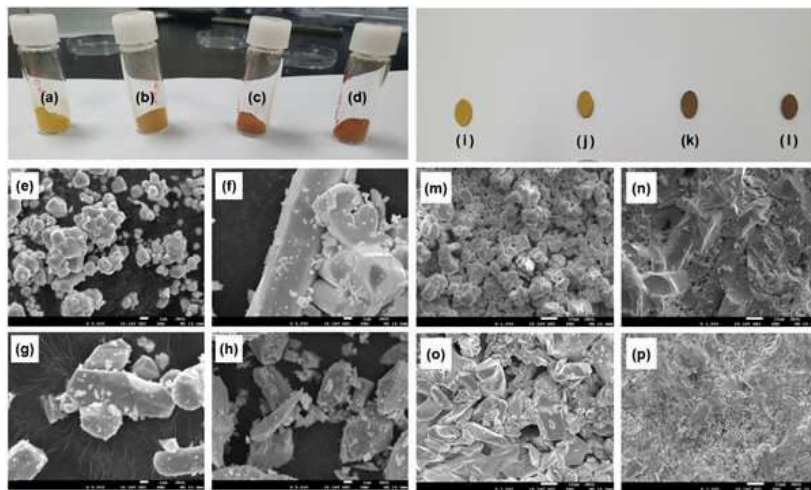
도면2



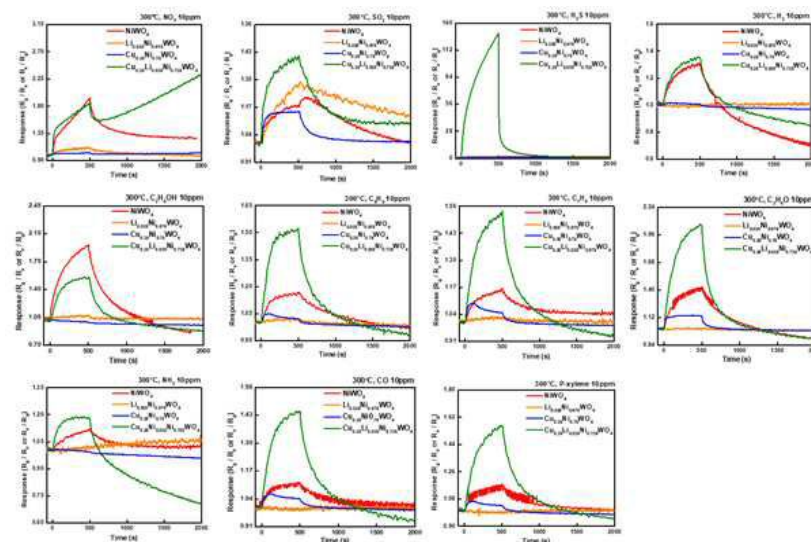
도면3



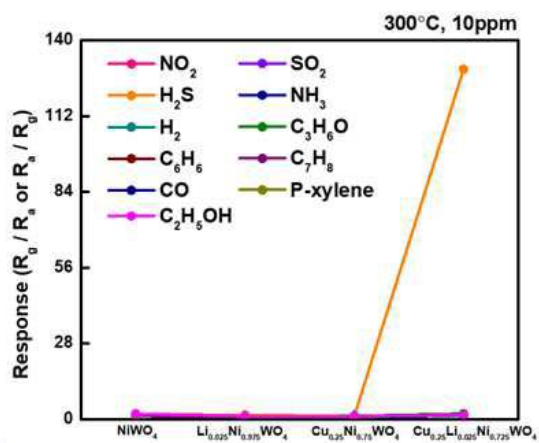
도면4



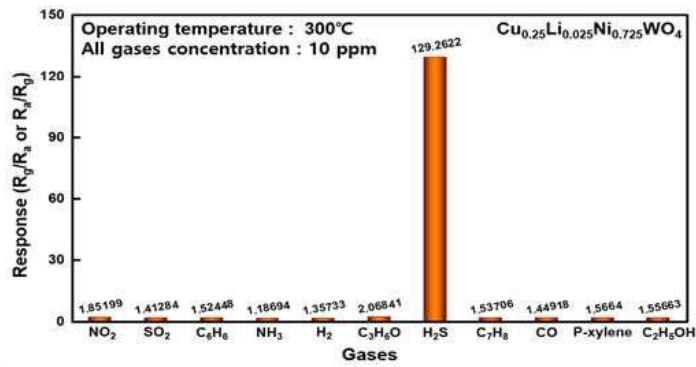
도면5



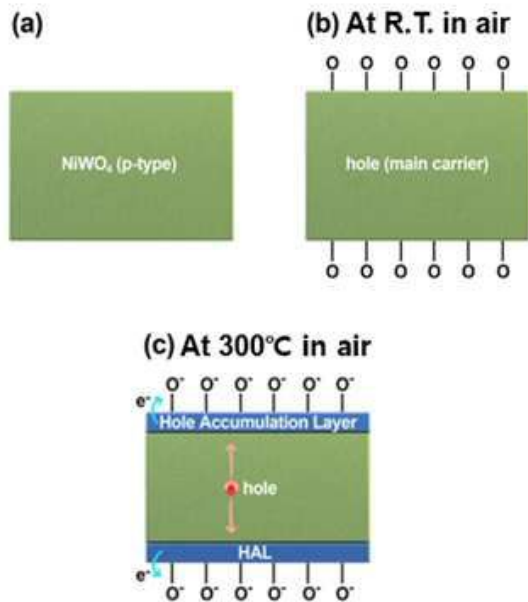
도면6



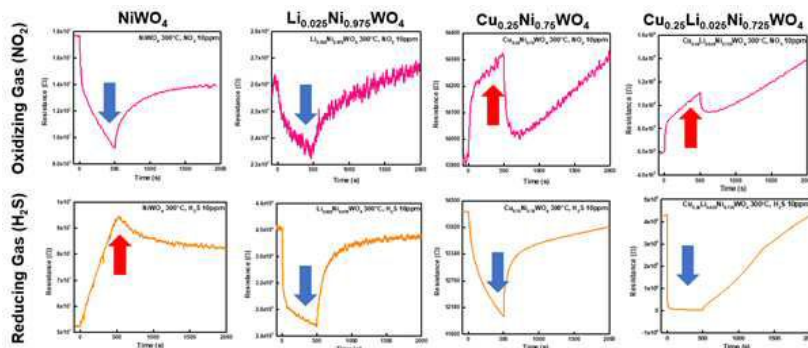
도면7



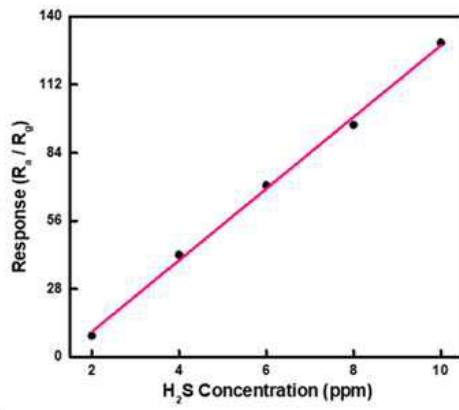
도면8



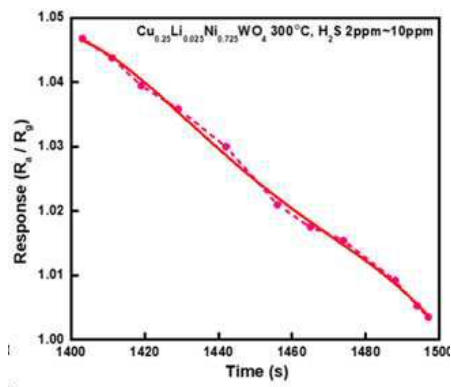
도면9



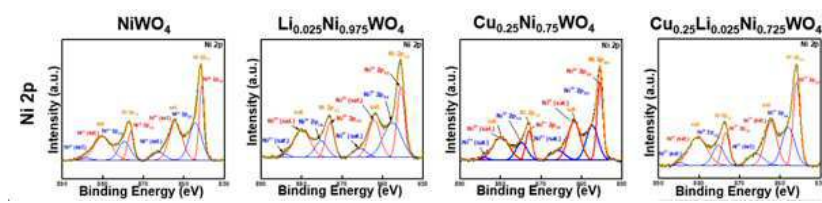
도면10



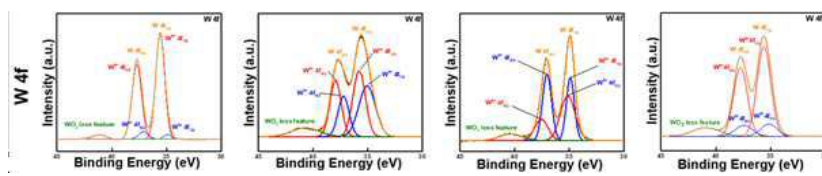
도면11



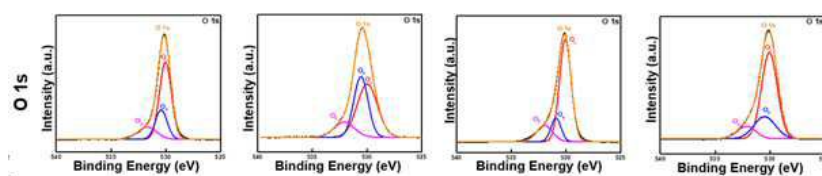
도면12



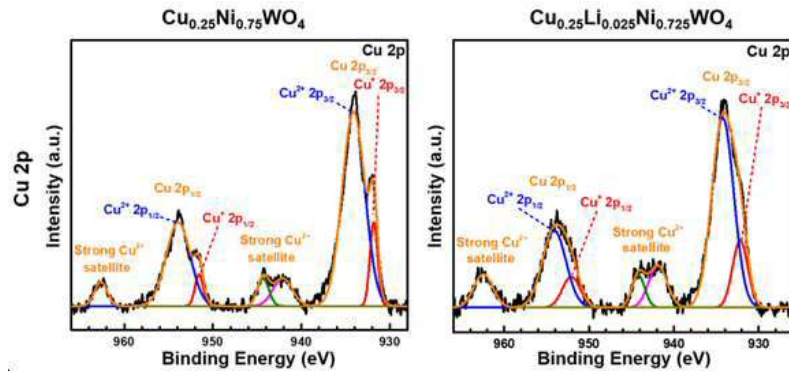
도면13



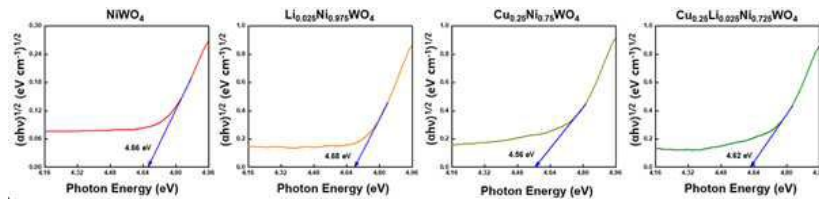
도면14



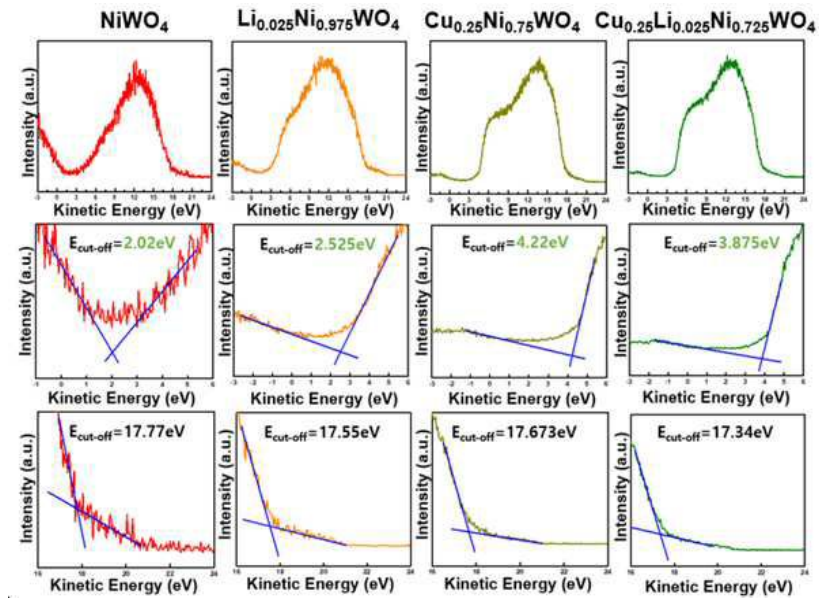
도면15



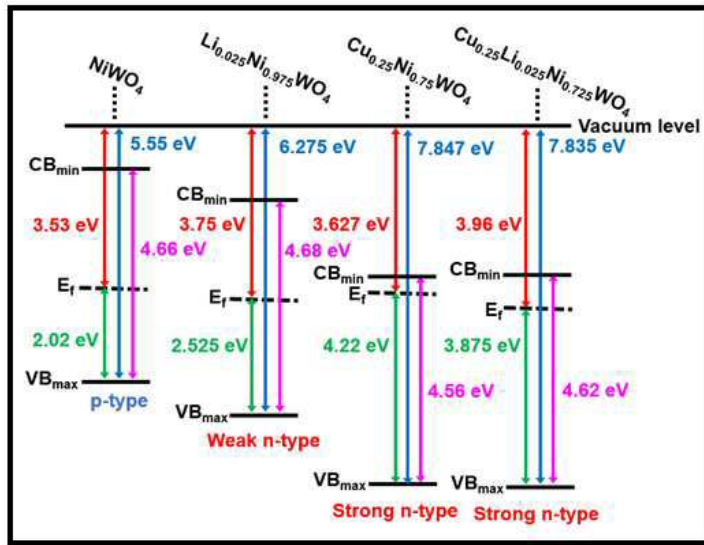
도면16



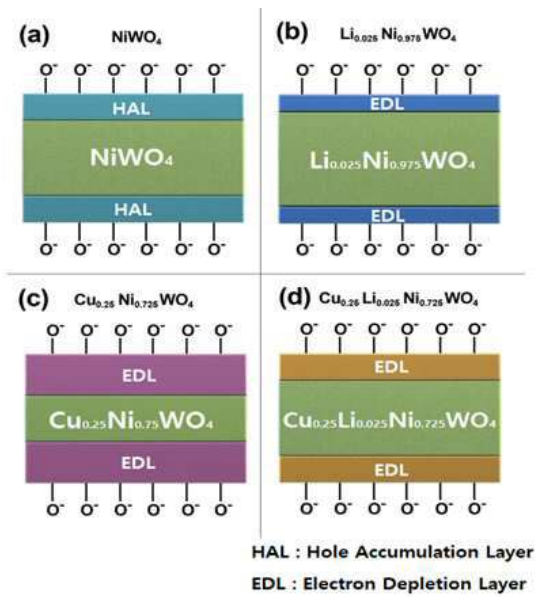
도면17



도면18



도면19



도면20

