



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0115158
(43) 공개일자 2022년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
G01N 27/414 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4075 (2013.01)
B82B 3/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0018759
(22) 출원일자 2021년02월10일
심사청구일자 2021년02월10일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이규형
서울특별시 마포구 마포대로20길 26, 109-1201
최명식
인천광역시 서구 청라커널로 300 청라센트럴에일
린의뜰 A동 1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
노경규

전체 청구항 수 : 총 9 항

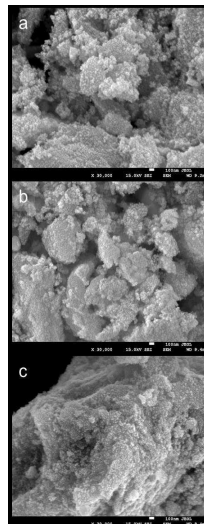
(54) 발명의 명칭 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서

(57) 요약

본 발명은 황화수소 가스 검출을 위한 도핑된 금속 산화물 기반 센서 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 산화주석 나노물질에 알루미늄이 도핑되어 나노사이즈의 효과로 인해 비표면적이 증가되어 고감도 황화수소 가스 검출이 가능하다.

또한, 본 발명의 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 가스 센서에 적용시킴으로써 다양한 습도 환경에서도 황화수소 가스 검출 능력이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 27/4074 (2013.01)

G01N 27/4146 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

안지혜

부산광역시 금정구 금정로 20 래미안장전 107동
602호

진창현

인천광역시 서구 모월곶로 41 아시아드 대광로제비
양 107동 1101호

김민영

부산광역시 사하구 승학로 202-1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2020110716
과제번호	2020M3H1A1077207
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	혁신성장 선도 고급연구 인재 성장지원(KIURI)사업
연구과제명	극한물성 소재-초고부가 부품 KIURI 연구단
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.05.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415170027
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업(R&D)
연구과제명	초임계 소재 산업기술거점센터
기 여 율	50/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2020.09.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

기관;

상기 기관 상에 배치된 전극; 및

상기 전극 상에 형성된 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 센싱층;을 포함하는, 황화수소 가스 센서.

청구항 3

알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 검출용 조성물.

청구항 4

기관 상에 전극을 배치시키는 단계; 및

상기 전극 상에 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는, 황화수소 가스 센서의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질은

(a) 주석 클로라이드 오수화물($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Tin chloride pentahydrate), 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, aluminum nitrate) 및 용매를 혼합하여 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)의 용액에 암모니아를 첨가하는 단계;

(c) 상기 단계 (b)의 용액을 수열합성하는 단계;

(d) 상기 단계 (c)의 용액을 여과한 후 건조하여 분말을 제조하는 단계;

(e) 상기 단계 (d)의 분말을 1차 하소하는 단계; 및

(f) 상기 단계 (e)의 물질을 2차 하소하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조하는 것을 특징으로 하는 황화수소 가스 센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수열 합성은 온도 150 내지 250℃, 압력 250 내지 1,200atm 및 시간 10 내지 48시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 황화수소 가스 센서의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 1차 및 2차 하소는 각각 300 내지 800℃에서 1 내지 8시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 황화수소 가스 센서의 제조방법.

청구항 8

황화수소가 포함된 것으로 의심되는 시료를, 제1항의 황화수소 가스 센서에 접촉시켜 반응시키는 단계; 및

상기 반응시킨 반응물의 형광 신호, 흡광 및 광학적 변화로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 지표를 측정하는 단계를 포함하는 황화수소 가스의 검출 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 지표는 시료 내 황화수소 존재시 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질이 황화수소가 결합을 통해 얻어진 이합체에 의해 발생하는 것을 특징으로 하는 황화수소 가스의 검출 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서, 이의 제조방법, 및 상기 가스 센서를 이용한 황화수소 가스 검출 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 가스 센서는 화학, 제약, 환경, 의료 등 광범위한 분야에서 사용되어 왔고 미래에 더욱 많은 연구가 될 것으로 예측되고 있다. 공기 중의 유해물질 및 오염물질을 실시간으로 검출하는 기술은 생활환경, 노동환경을 양호하게 유지하기 위해 필수불가결하다. 특히 산업계에서 널리 사용되고 있는 황이나 황산제조, 염료 및 화장품 제조의 산업공정에서 이황화물(Bisulfide)와 황화이온(Sulfide ion)에 의해 생성되는 황화수소(Hydrogen sulfide, H_2S)는 고농도로 노출되었을 시 점막의 손상과 의식불명 또는 영구 뇌손상과 세포자멸(apoptosis), 혈관확장(vasodilatation) 같은 매우 심각한 증상을 유발 할 수 있으며, 미량에도 독성, 부식성, 인화성 및 폭발성이 강하기 때문에 황화수소(Hydrogen Sulfide) 가스를 검지하는 센서에 대한 필요성이 증가하고 있다.

[0004] 한편 금속산화물(ZnO , SnO_2 , WO_3 , TiO_2 등) 중에서 밴드갭(band-gap)이 3.0-4.8 eV 사이의 값을 가지는 재료들은 반도체 특성을 가질 수 있다. 이러한 반도체 특성의 금속산화물의 표면에 외부의 가스(NO_x , CO , H_2 , HC , SO_x 등)가 흡착되면, 산화/환원 과정을 통해 금속산화물의 저항이 바뀌게 된다. 그 저항의 변화폭이 클수록 금속산화물을 포함하는 센서의 감지 특성(Sensitivity)이 향상된다.

[0005] 이러한 특성을 향상시키기 위해 금속산화물의 그 표면적을 넓히거나 금속 나노물질을 표면에 부착하여 유해가스를 감지하도록 할 수 있으나, 재현성, 안정성, 센싱 성능 및 검출 한계의 향상에 대한 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0104784호
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2016-0136811호
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제10-2017-0114192호
- (특허문헌 0004) 한국공개특허 제10-2017-0123850호
- (특허문헌 0005) 한국공개특허 제10-2018-0096050호
- (특허문헌 0006) 한국등록특허 제10-2051757호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하는 것으로, 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 이용하여 다양한 습도 환경에서도 황화수소 가스 검출 능력이 우수한 가스 센서를 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명의 또다른 목적은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 검출용 조성물을 제공하는 데 있다.
- [0010] 본 발명의 또다른 목적은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명의 또다른 목적은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서를 이용하여 황화수소 가스를 검출하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,
- [0014] 본 발명은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서를 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 검출용 조성물을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은
- [0017] 기관 상에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0018] 상기 전극 상에 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는, 황화수소 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 아울러, 본 발명은
- [0020] 황화수소가 포함된 것으로 의심되는 시료를, 제1항의 황화수소 가스 센서에 접촉시켜 반응시키는 단계; 및
- [0021] 상기 반응시킨 반응물의 형광 신호, 흡광 및 광학적 변화로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 지표를 측정하는 단계를 포함하는 황화수소 가스의 검출 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질은 알루미늄이 도핑되어 나노사이즈의 효과로 인해 비표면적이 증가되어 고감도의 황화수소 가스 검출이 가능하다.
- [0024] 또한, 본 발명의 가스 센서는 이와 같은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 이용하여 다양한 습도 환경에서도 황화수소 가스 검출 능력이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 SEM 이미지이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 TEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 XRD 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 TEM mapping 데이터이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 XPS 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 BET 분석 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노물질의 UPS 분석 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 황화수소 가스 센싱 특성 평가 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 감응도, 감응 속도에 대한 데이터이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 가스 센서의 선택적 감지 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [0028] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적 의미로 한정되어 해석되지 아니하며, 본 발명의 기술적 사항에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0029] 본 명세서에 기재된 실시예와 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.
- [0031] 본 발명은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 센서를 제공한다.
- [0032] 상기 황화수소 가스 센서는
- [0033] 기판;
- [0034] 상기 기판 상에 배치된 전극; 및
- [0035] 상기 전극 상에 형성된 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 센싱층;을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 황화수소 가스 센서는 기판에 전극과 센싱층을 형성하여 제조할 수 있고, 또는 기판에 전극을 배치한 후 전극 상에 센싱층을 형성하여 제조할 수도 있으며, 기판에 센싱층을 형성한 후, 센싱층 상에 전극을 배치하여 형성할 수도 있다.
- [0037] 상기 기판은 세라믹 기판, 알루미늄(Al_2O_3)기판, 절연층이 증착된 실리콘(Si) 기판, 실리콘옥사이드(SiO_2) 기판 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 상기 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질은 3 내지 30nm의 크기를 가질 수 있다.
- [0039] 상기 나노물질의 크기가 3nm 미만일 경우 응집현상으로 분산도가 떨어지는 등의 문제가 발생할 수 있고, 30nm를 초과하는 경우에는 표면적의 저하를 야기시킬 수 있는 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 가스 센서의 센싱 특성을 저하시킬 수 있다.
- [0040] 상기 센싱층은 전극 상에 라인 패턴, 격자 형상, 굴곡진 형상, 원기둥 형상, 사각 기둥 형상, 역원뿔 형상, 직육면체 형상, 팽이 형상, 컵 형상 및 드자 형상으로 이루어진 군에서 선택되는 형상일 수 있다.
- [0041] 상기 센싱층은 전극 상에 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 스퍼터링법

(sputtering), 레이저어블레이션법(laser ablation), 플라즈마증착법, 열화학 기상증착법 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 증착되어 형성될 수 있다.

- [0042] 상기 전극으로는 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 니켈(Ni), 구리(Cu), 티타늄(Ti) 등을 단독으로 또는 복합층으로 구성하여 사용할 수 있다.
- [0043] 상기 전극은 기판 상에 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 배치될 수 있으며, 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 센싱층을 노출시키는 부분이 실질적으로 황화수소 센서에서의 센싱 영역(sensing area)이 된다.
- [0045] 또한, 본 발명은 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 포함하는 황화수소 가스 검출용 조성물을 제공한다.
- [0046] 상기 조성물은 반응물의 검출물질 또는 검출장비를 더 포함하여 황화수소 가스 검출 키트를 구성할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명은
- [0049] 기판 상에 전극을 배치시키는 단계; 및
- [0050] 상기 전극 상에 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 증착하여 센싱층을 형성하는 단계;를 포함하는, 황화수소 가스 센서의 제조방법을 제공한다.
- [0051] 상기 제조방법에 있어서,
- [0052] 상기 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질은
- [0053] (a) 주석 클로라이드 오수화물($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Tin chloride pentahydrate), 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, aluminum nitrate) 및 용매를 혼합하여 용액을 제조하는 단계;
- [0054] (b) 상기 단계 (a)의 용액에 암모니아를 첨가하는 단계;
- [0055] (c) 상기 단계 (b)의 용액을 수열합성하는 단계;
- [0056] (d) 상기 단계 (c)의 용액을 여과한 후 건조하여 분말을 제조하는 단계;
- [0057] (e) 상기 단계 (d)의 분말을 1차 하소하는 단계; 및
- [0058] (f) 상기 단계 (e)의 물질을 2차 하소하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0059] 이때, 상기 용매는 물, 에탄올 또는 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 암모니아는 용액의 pH가 5가 될 때까지 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0061] 상기 수열 합성은 온도 150 내지 250℃, 압력 250 내지 1,200atm 및 시간 10 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.
- [0062] 상기 1차 및 2차 하소는 각각 300 내지 800℃에서 1 내지 8시간 동안 진행될 수 있다.
- [0063] 상기 1차 및 2차 하소는 박스 퍼니스(Box furnace)에서 진행될 수 있다.
- [0064] 상기 기판은 세라믹 기판, 알루미늄(Al_2O_3)기판, 절연층이 증착된 실리콘(Si) 기판, 실리콘옥사이드(SiO_2) 기판 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질은 3 내지 30nm의 크기를 가질 수 있다.
- [0066] 상기 센싱층은 전극 상에 라인 패턴, 격자 형상, 굴곡진 형상, 원기둥 형상, 사각 기둥 형상, 역원뿔 형상, 직육면체 형상, 팽이 형상, 컵 형상 및 ㄷ자 형상으로 이루어진 군에서 선택되는 형상으로 제조될 수 있다.
- [0067] 상기 센싱층은 전극 상에 화학기상증착법(CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition), 스퍼터링법(sputtering), 레이저어블레이션법(laser ablation), 플라즈마증착법, 열화학 기상증착법 및 스프레이 코팅으로 이루어진 군에서 선택되는 방법으로 증착되어 형성될 수 있다.
- [0068] 상기 전극은 기판 상에 제1 전극 및 제2 전극이 서로 이격되어 배치될 수 있다.

- [0070] 아울러, 본 발명은
- [0071] 황화수소가 포함된 것으로 의심되는 시료를, 제1항의 황화수소 가스 센서에 접촉시켜 반응시키는 단계; 및
- [0072] 상기 반응시킨 반응물의 형광 신호, 흡광 및 광학적 변화로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 지표를 측정하는 단계를 포함하는 황화수소 가스의 검출 방법을 제공한다.
- [0073] 상기 검출 방법에 있어서,
- [0074] 상기 지표는 시료 내 황화수소 존재시 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질이 황화수소가 결합을 통해 얻어진 이합체에 의해 발생될 수 있다.
- [0076] 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.
- [0078] **실시예 1 산화주석 나노물질의 합성(pristine SnO₂)**
- [0079] 80ml의 DI water에 4.2072g의 SnCl₄·5H₂O를 첨가하여 상온에서 스테러를 이용하여 섞어주었다.
- [0080] 이 용액에 암모니아를 자기교반(magnetic stirring) 하에서 pH가 5가 될 때까지 첨가하였다. 그 후 오토클레이브(autoclave)에 용액을 옮긴 뒤, 오븐 내에서 160℃, 12시간 동안 수열합성을 진행하였다. 이후 여과기를 이용해 분말을 걸러낸 뒤 120℃, 12시간 동안 건조를 진행하였다.
- [0081] 이후 박스 퍼니스에서 600℃에서 2시간 동안 하소를 진행한 뒤, 튜브 퍼니스에서 600℃에서 2시간 동안 다시 하소를 진행하여 나노물질을 제조하였다.
- [0083] **실시예 2 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질의 합성(SnO₂-Al (1:0.16))**
- [0084] 80ml의 DI water에 4.2072g의 SnCl₄·5H₂O를 첨가하여 상온에서 스테러를 이용하여 섞어주었다. 그리고 Al(NO₃)₃를 2.11 mol을 첨가하여 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 제조하였다.
- [0086] **실시예 3 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질의 합성(SnO₂-Al (1:0.33))**
- [0087] 80ml의 DI water에 4.2072g의 SnCl₄·5H₂O를 첨가하여 상온에서 스테러를 이용하여 섞어주었다. 그리고 Al(NO₃)₃를 4.22 mol을 첨가하여 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 제조하였다.
- [0089] **실시예 4 황화수소 가스 센서(pristine SnO₂)**
- [0090] Al₂O₃ 기판 위에 DC 스퍼터를 이용하여 Au interdigitated electrodes 전극을 증착하였다. 상기 전극은 80mA로 12분 동안 증착하였고, 최종 두께는 300nm였다.
- [0091] 상기 전극 상에 실시예 1에 따라 제조된 나노물질을 스프레이 코팅하여 황화수소 가스 센서를 제조하였다.
- [0093] **실시예 5 황화수소 가스 센서(SnO₂-Al (1:0.16))**
- [0094] 실시예 1에 따라 제조된 나노물질 대신에 실시예 2에 따라 제조된 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 황화수소 가스 센서를 제조하였다.

[0096] **실시에 6 황화수소 가스 센서(SnO₂-Al (1:0.33))**

[0097] 실시예 1에 따라 제조된 나노물질 대신에 실시예 3에 따라 제조된 알루미늄이 도핑된 산화주석 나노물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 황화수소 가스 센서를 제조하였다.

[0099] **실험예 1 재료분석(물질 형상 확인)**

[0100] Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL-7800F, JEOL Ltd), transmission electron microscope (TEM, Talos F200X, FEI)을 이용하여 실시예 1 내지 3로부터 합성된 나노물질의 형상을 확인하였다.

[0101] 도 1을 참고하면, 먼저 도 1의 (1a)는 실시예 1로부터 합성된 나노물질(pristine SnO₂), 도 1의 (1b)는 실시예 2로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.16)), 도 1의 (1c)는 실시예 3으로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.33))의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0102] 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질 모두 매우 균질한 나노파티클의 형성을 확인할 수 있었고, 나노사이즈 효과로 인해 응집현상이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

[0103] 더 자세한 형상을 확인하기 위해 TEM 분석을 진행하였으며, 도 2를 참고하면, 먼저 도 2의 (2a)는 실시예 1로부터 합성된 나노물질(pristine SnO₂), 도 2의 (2b)는 실시예 2로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.16)), 도 2의 (2c)는 실시예 3으로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.33))의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0104] 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질 모두 5 내지 20nm의 매우 작은 나노사이즈를 갖고 있는 것을 확인하였고, 도핑이 진행될수록 나노파티클의 사이즈가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] **실험예 2 재료분석(화학적 조성 확인)**

[0107] TEM 분석장비에 속해있는 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS, Talos F200X, FEI) 과 high angle annular dark field scanning transmission electron microscope (HAADF-STEM)을 이용하여 실시예 2 및 3으로부터 합성된 나노물질의 화학적 조성을 확인하였다.

[0108] 도 4를 참고하면, 먼저 도 4의 (a-e)는 실시예 2로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.16)), 도 4의 (f-j)는 실시예 3으로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.33))의 TEM mapping 결과를 나타낸 것이다.

[0109] 실시예 2 및 3으로부터 합성된 나노물질 모두 Sn, O, Al 원소가 확인되었으며, Al 구성은 각각 실시예 2로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.16))이 2.82 at%, 실시예 3으로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.33))이 3.89 at%로 확인되었다.

[0111] **실험예 3 재료분석(chemical states 확인)**

[0112] X-ray photo-electron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific Co.)를 이용하여 실시예 1 내지 3로부터 합성된 나노물질의 chemical states를 확인하였다.

[0113] 도 5를 참고하면, 먼저 도 5a는 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질의 XPS surveys 결과를 나타낸 것이다. 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질 모두 Sn, O 원소가 관찰되었으며, 실시예 2 및 3으로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.16), SnO₂-Al (1:0.33))들은 Al 원소가 추가로 관찰되었다.

[0114] 도 5b는 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질의 Al 2p 영역의 화학적 상태를 나타낸 것이다. 실시예 1로부터 합성된 나노물질(pristine SnO₂)에서는 Al 관련 피크 없는 것을 확인하였고, 실시예 2로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.16))에서는 73.8 eV, 실시예 3으로부터 합성된 나노물질(SnO₂-Al (1:0.33))에서는 73.8 내지 74 eV의 더 넓은 Al 관련 피크 확인되었다. 이는 XRD 결과와 마찬가지로 Al의 농도가 짊어지면서 Al 도핑량이

늘어남에 따라 Al_2O_3 가 생성되었기 때문으로 판단된다.

[0115] 도 5c는 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질의 O1s 영역을 나타낸 것이다. 실시예 1로부터 합성된 나노물질(pristine SnO_2)은 530 eV에서 피크가 관찰되었는데, 도핑이 진행되면 529.6 eV로 피크가 관찰되었다. 이는 도핑이 진행되면 격자 내에 결함이 생성되어 많은 oxygen species가 물질의 표면에 형성되었기 때문에 이런 현상이 나타난 것으로 판단된다.

[0117] 실험예 4 재료분석(결정구조 확인)

[0118] X-ray diffraction (XRD, SmartLab, Rigaku) with Cu K α radiation ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)를 이용하여 실시예 1 내지 3로부터 합성된 나노물질의 결정구조를 확인하였다.

[0119] 도 3을 참고하면, 먼저 도 3의 (3a)에서는 실시예 1 내지 3으로부터 합성된 나노물질 모두 JCPDS card No. 41-1445 와 대조했을 때 모두 SnO_2 결정구조를 갖는 것을 확인하였다. 또한, 도핑이 진행될수록 피크 넓어지는 경향을 확인하였다. 이는 알루미늄 원소가 산화주석 결정 구조에 침입하여 도핑 가능성이 있는 것으로 확인되었다.

[0120] 또한 도 3의 (3b) 및 (3c)에서 매우 미세하게 산화알루미늄 피크가 있는 것을 확인하였다. Al의 농도가 짙어짐에 따라 Al와 O가 결합된 Al_2O_3 가 매우 미세하게 관찰된 것을 알 수 있었다.

[0122] 실험예 5 재료분석(밴드구조 확인)

[0123] Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS, Thermo Fisher Scientific Co.)를 이용하여 일함수 (work function)을 확인하여 실시예 1 내지 3로부터 합성된 나노물질의 밴드구조를 확인하였다.

[0124] 도 7을 참고하면 일함수는 각각 실시예 1로부터 합성된 나노물질(pristine SnO_2)이 4.3, 실시예 2로부터 합성된 나노물질($\text{SnO}_2\text{-Al}$ (1:0.16))이 4.6, 실시예 3으로부터 합성된 나노물질($\text{SnO}_2\text{-Al}$ (1:0.33))이 4.9를 나타내었다. 이는 SnO_2 의 격자 내에 Al이 침투하여 각기 다른 일함수를 갖는 것으로 판단된다.

[0126] 실험예 6 재료분석(비표면적 확인)

[0127] Brunauer-Emmett-Teller analysis (BET, TriStar II 3020, Micrometrics Instrument Corporation)를 이용하여 실시예 1 내지 3로부터 합성된 나노물질의 H_2S 가스에 대한 흡착정도를 확인하여 비표면적을 확인하였다.

[0128] 도 6을 참고하면, 비표면적은 각각 실시예 1로부터 합성된 나노물질(pristine SnO_2)이 22.082, 실시예 2로부터 합성된 나노물질($\text{SnO}_2\text{-Al}$ (1:0.16))이 28.439, 실시예 3으로부터 합성된 나노물질($\text{SnO}_2\text{-Al}$ (1:0.33))이 78.087을 나타내었다. 이는 SEM, TEM에서 확인했듯이, 도핑이 진행될수록 나노파티클의 사이즈가 감소함에 따라 나노 사이즈 효과로 인해 비표면적이 증가한 것으로 판단된다. 또한, XRD, XPS를 통하여 도핑이 진행되면서 결정 결함이 생성되어 H_2S 가스와의 반응성이 좋아졌을 것으로 판단된다.

[0130] 실험예 7 가스 센싱 특성 평가

[0131] 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 가스 센서를 세라믹 히터가 장착된 챔버에 넣고, 자체 제작된 가스 센싱 시스템으로 가스 센싱 특성을 측정하였다. 목표 유독가스와 아르곤(Air) 가스를 MFCs(mass flow controllers)를 이용하여 혼합하였다. 총 유량은 500sccm으로 하였고 에어(air) 상태일때의 저항을 R_a , 목표 유독가스가 존재할 때를 R_g 로 표기하였고 키슬리(Keithley) 2450을 이용하여 저항을 측정하였다. 감도(Response)는 $R = R_a/R_g$ (환원성 가스)로 정하였다. 감응 속도(Response time)는 목표 유독 가스를 흘려주고, 최종 도달한 저항값의 90%로 정하였다.

[0132] 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 가스 센서의 황화수소(H_2S) 가스 센싱 특성 평가 결과를 도 8에 나타내었다. 가

스 센서의 황화수소(H_2S) 가스에 대한 감응도, 감응속도의 결과를 도 9 및 아래 표 1에 나타내었다. 실시예 6에 따라 제조된 가스 센서의 황화수소를 포함하는 기타 가스($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 , C_7H_8) 10ppm에 대한 선택적 감지 그래프를 도 10에 나타내었다.

표 1

H_2S 가스 농도 (ppm)	실시예 4(Pristine SnO_2)		실시예 5($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.16)$)		실시예 6($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)	
	감응도((Ra/R_g))	감응속도(s)	감응도((Ra/R_g))	감응속도(s)	감응도((Ra/R_g))	감응속도(s)
20	7.13	9	14.18	238	17.38	35
10	3.69	7	7.21	247	8.76	53
6	2.48	8	5.31	230	6.72	117
2	2.00	28	2.42	152	2.71	162

도 8을 참고하면, 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 가스 센서 모두 황화수소 가스 20, 10, 6, 2ppm에 대해 n-type의 거동을 보이는 것으로 나타났다. 또한, 모든 황화수소 가스 농도에서 실시예 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)가 더 좋은 감응도를 보였다.

도 9 및 표 1을 참고하면, 실시예 5 및 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.16)$, $\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)는 실시예 4에 따라 제조된 가스 센서(pristine SnO_2)보다 H_2S 가스 감응도가 모두 높았다.

그러나, 실시예 4에 따라 제조된 가스 센서(pristine SnO_2)가 실시예 5 및 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.16)$, $\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)에 비해 감응 속도가 빠른 것으로 나타났다. 이는 낮은 감도로 인해 비교적 빠르게 감응이 끝나서 감응 속도가 빠른 것처럼 보이는 것이다.

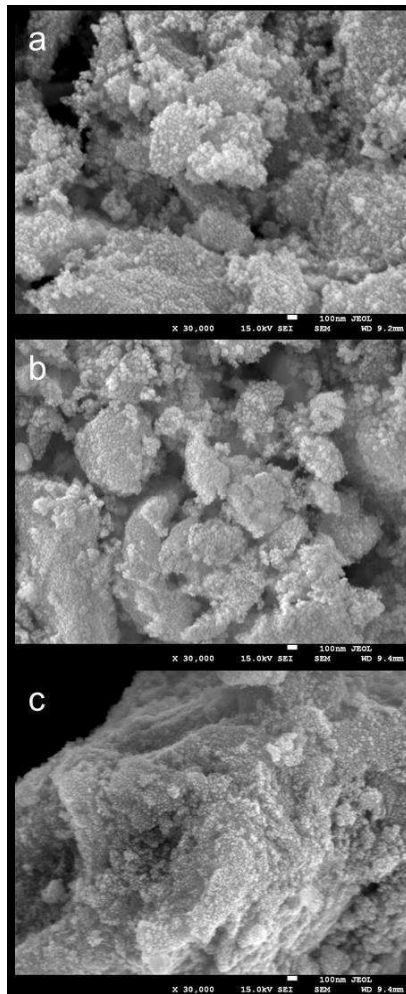
또한, 실시예 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)가 실시예 5에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.16)$)보다 더 빠른 감응 속도를 나타낸 것을 확인하였다.

도 10을 참고하면, 먼저 도 10의 (a) 및 (b)에서 실시예 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)는 각각의 가스에 대해 황화수소(H_2S) 8.76, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2.42, NH_3 2.41, C_7H_8 1.14의 감도를 나타내었다. 따라서, 실시예 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)가 타 가스 대비 황화수소(H_2S) 가스에 대한 탁월한 감응도가 있는 것을 확인하였다.

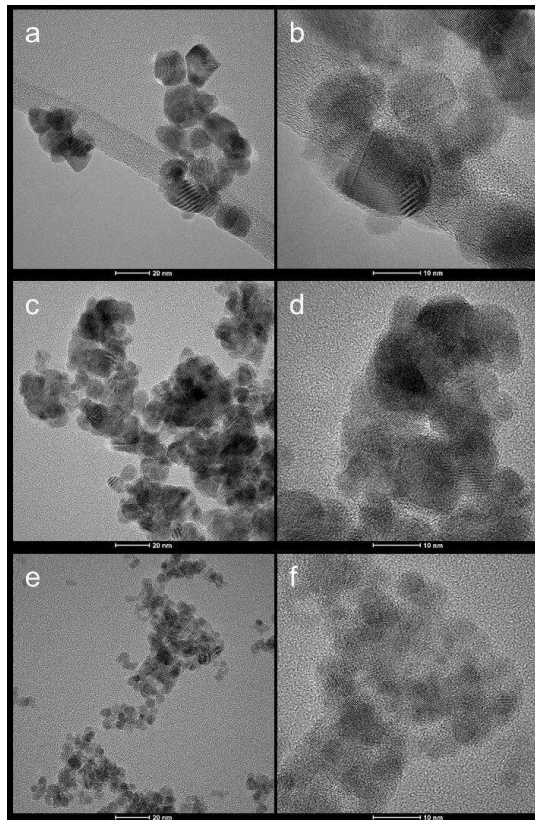
센서의 습도 영향 테스트에 관한 도 10의 (c) 및 (d)를 참고하면, 실시예 6에 따라 제조된 가스 센서($\text{SnO}_2\text{-Al}(1:0.33)$)의 상대습도 0RH%에서의 황화수소(H_2S) 가스의 감응도는 8.76이었지만, 상대습도가 30RH%로 높아졌을 때는 1.53의 감응도를 나타내었다. 이는 물 분자가 가스 흡착 사이트에 더 많이 흡착되어 있어 황화수소(H_2S) 가스가 흡착하기 어려워졌기 때문으로 판단된다.

도면

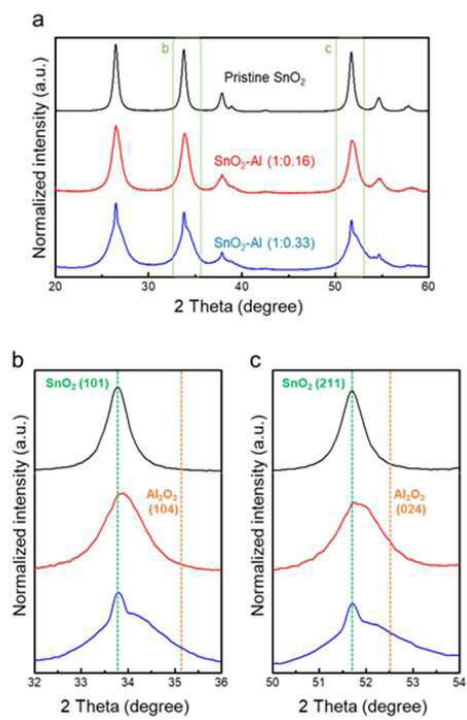
도면1



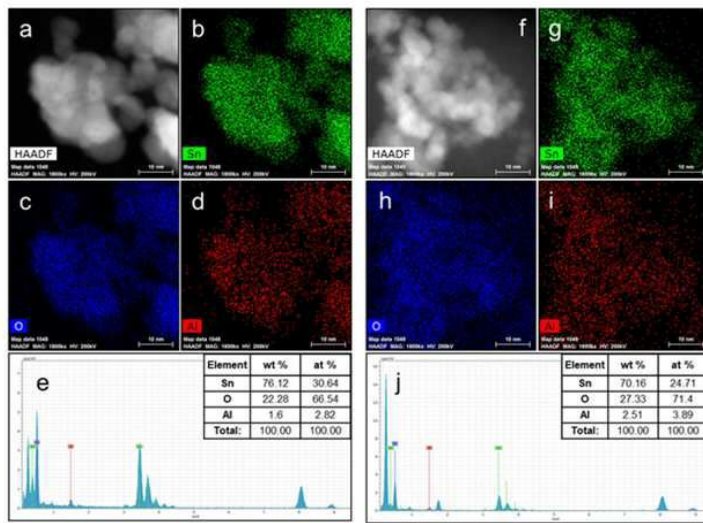
도면2



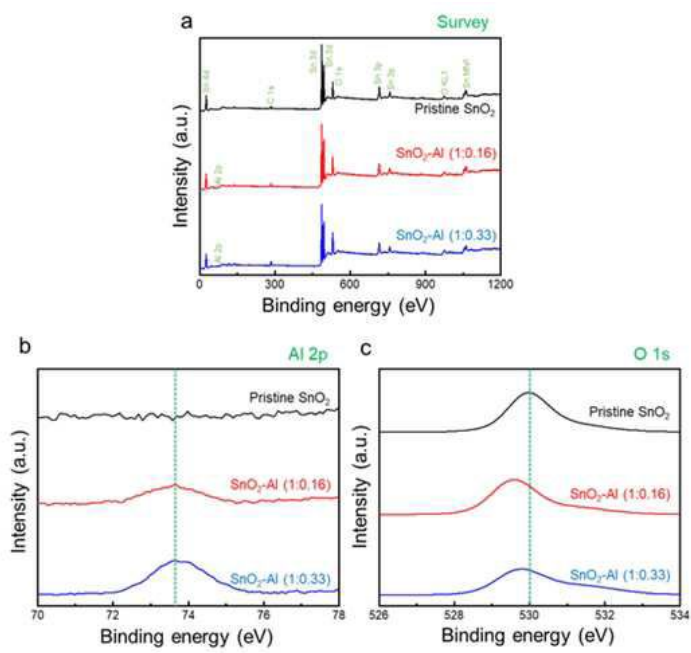
도면3



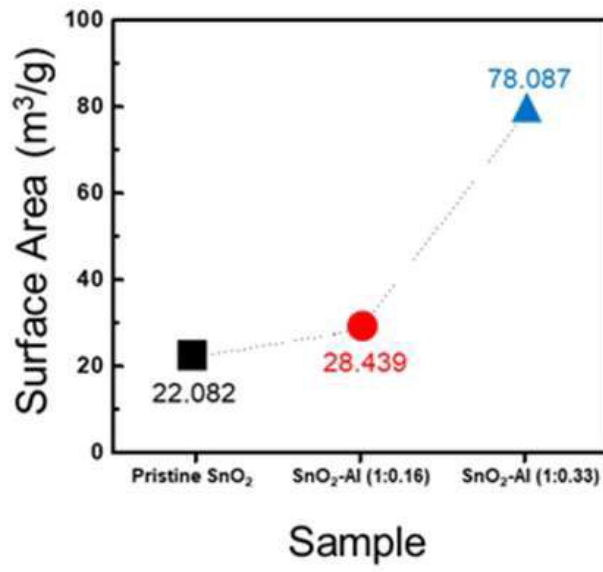
도면4



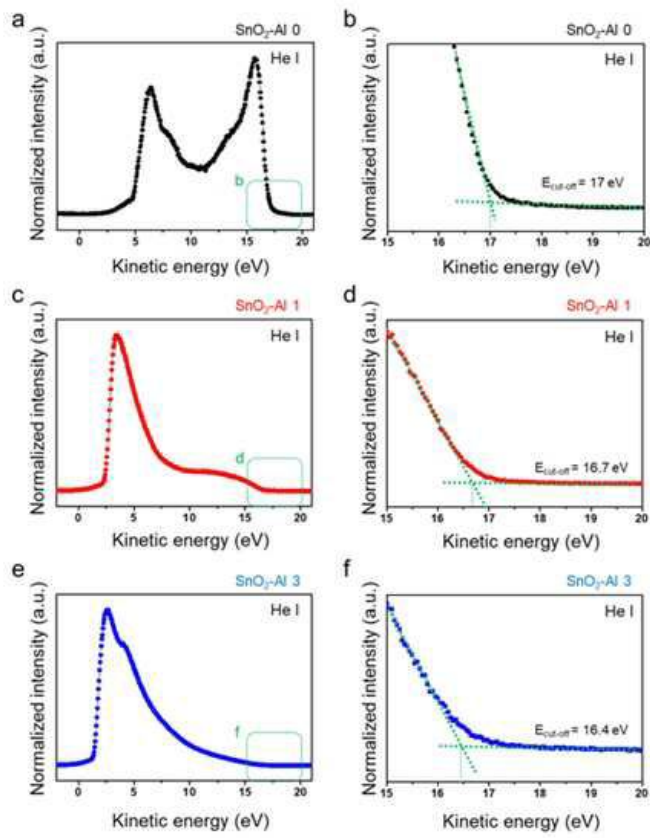
도면5



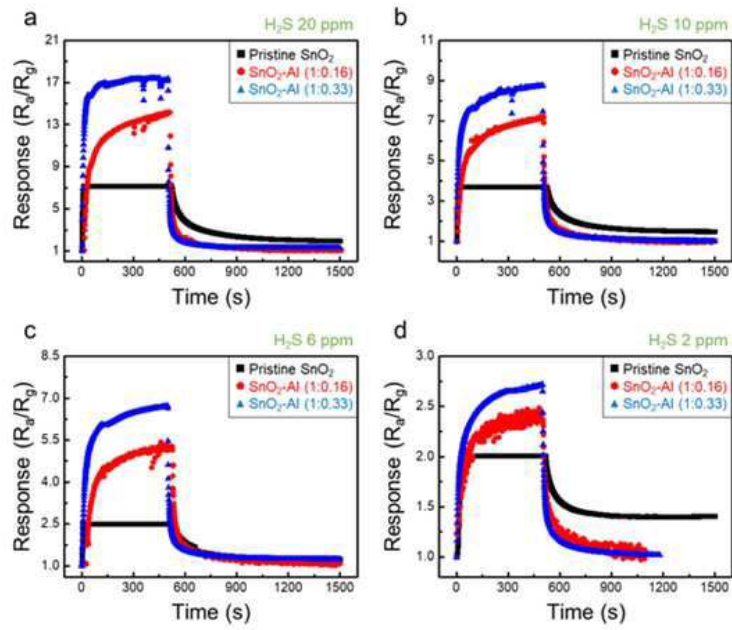
도면6



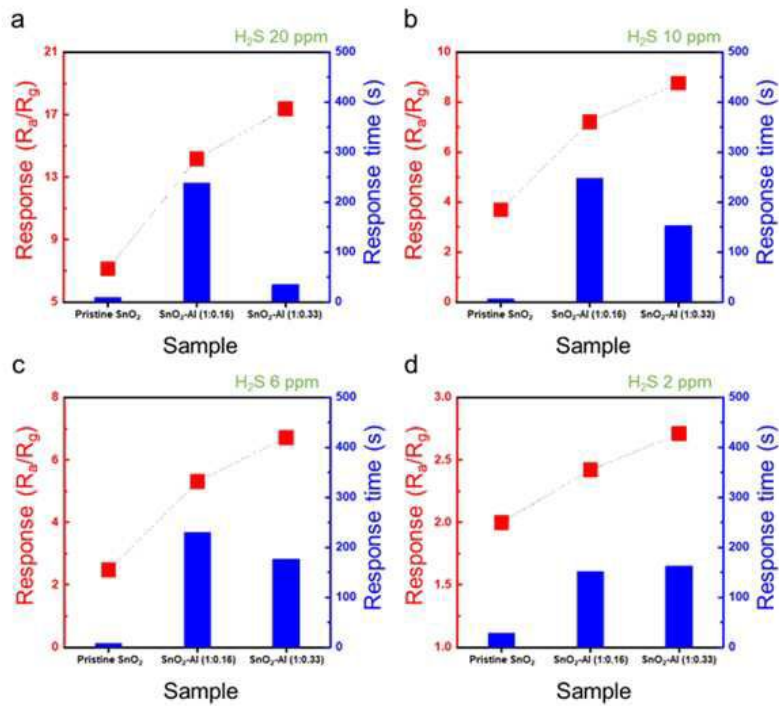
도면7



도면8



도면9



도면10

