(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월26일
(11) 등록번호 10-1192866
(24) 등록일자 2012년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C01G 1/08* (2006.01) *C01G 1/02* (2006.01)
*G01N 27/407* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0014293
(22) 출원일자 2012년02월13일
심사청구일자 2012년02월13일
(56) 선행기술조사문헌
Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2189?2197
JP7069285 B2
JP1994045496 B2
KR1020110122705 A

(73) 특허권자
**배재대학교 산학협력단**
대전광역시 서구 배재로 155-40 (도마동)
(72) 발명자
**송정환**
대전광역시 중구 오류동 삼성아파트 14-305
**백종태**
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 117-1503
**시미즈 요우이치**
일본 키타큐슈시 토바타구 센슈이쵸 1-1
(74) 대리인
**박창희, 김종관, 권오식**

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **가스 센서용 조성물 및 이를 이용한 질소산화물 가스 센서**

## (57) 요 약

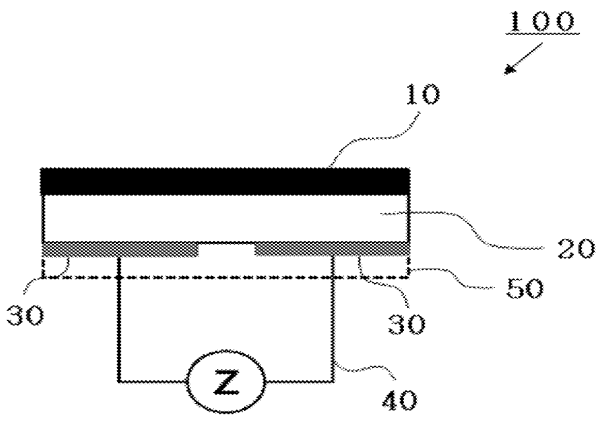
본 발명은 란타늄을 포함하는 화합물, 전이금속원소의 질산염, 분산용매, 킬레이트제 및 폴리비닐피롤리돈을 혼합한 용액을 반응시켜 제조된 분말의 란탄계 페로브스카이트형 산화물을 포함하는 가스센서용 조성물을 제공한다.

본 발명의 질소산화물 센서(100)는 상기 란탄계 페로브스카이트형 산화물(10); 상기 리튬이온 고체전해질(20); 상기 리튬이온 고체전해질 하부면에 대칭적으로 형성되는 금속 전극(30); 상기 대칭적으로 형성된 금속 전극(30)을 전기적으로 연결하고 연장되는 임피던스 리드선(40); 상기 대칭적으로 형성된 금속 전극(30)이 피검가스로부터 영향을 받지 않도록 덮은 무기계 접착제(50)로 이루어지고 있는 것을 특징으로 한다.

본 발명은 질소산화물 센서에 관한 것으로서, 일산화질소 및 이산화질소에 대한 센서 신호의 출력을 임피던스 값으로 하여 저항성분과 캐패시턴스 성분을 측정할 수 있고 민감도를 높이고 선택성과 응답속도를 향상시킬 수 있는 개선된 측정방법을 제공하는 질소산화물 센서에 관한 것이다.

이에 따라, 본 발명의 질소산화물 센서는 단순한 센서소자 구조를 가지고 있어서 저렴하고 마이크로 소자를 제조하는 방법을 제공한다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 2008-00030050 |
| 부처명 | 중소기업청 |
| 연구사업명 | 2008년도 산학연공동기술개발의 국제사업 |
| 연구과제명 | 신개념 환경오염 가스농도 측정 고감도 센서 |
| 주관기관 | 배재대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2008.07.01 ~ 2010.06.30 |

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

소결된 리튬이온 고체전해질 (LTP) 디스크(20) 하부에 Pt, Ag 또는 Au

전극(30)을 인쇄하고, 그 위에 Ni, Pt 또는 Au 와이어 전극(40)을 접착, 건조 및 전극열처리하는 단계;

상기 전극 열처리된 리튬이온 고체전해질 디스크 하부를 무기계 접착제(50)

로 덮는 단계;

상기 리튬이온 고체전해질 디스크 상부에 라탄계 페로브스카이트형 산화물 및 유기 바인더를 포함하는 가스센서용 조성물을 포함하는 페이스트(10)를 도포하는 단계; 및 상기 페이스트가 도포된 리튬이온 고체전해질 디스크를 열처리하는 단계;를 포함하는 가스 센서 소자의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 란탄계 페로브스카이트형 산화물은 결정립크기가 20 내지 100nm인 가스

센서용 조성물을 포함하는 것인 가스 센서 소자의 제조방법.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 란탄계 페로브스카이트형 산화물은 비표면적이 5 내지 15㎡/g인 것을

특징으로 하는 가스센서용 조성물을 포함하는 것인 가스 센서 소자의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 유기 바인더는 에틸셀룰로오즈, α-테피네올, 부틸 카르비톨 아세테이

트 및 부틸프탈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 가스센서용 조성물인 것인 가스 센서 소자의 제조방법.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

상기 제 8항 내지 제 11항에서 선택되는 어느 하나의 제조방법으로 제조된 임피던스형 질소산화물 가스 센서소자(100).

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 란탄계 페로브스카이트형 산화물인 $LaMeO_3$ (Me는 전이금속)를 포함하는 가스센서용 조성물, 이를 포함하는 가스 센서를 제조하는 방법 및 상기 방법으로 제조되는 가스 센서에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 산업화 및 도시화 과정에서 발생되는 다양한 가스는 대기오염을 일으키는 원인으로 과거 공장매연에서 자동차 배기가스로 그 비중이 커져 가고 있다. 자동차 배기가스의 성분은 주로 미연소된 탄화수소($CH_x$), 질소산화물($NO_x$), 일산화탄소(CO), 이산화탄소($CO_2$) 및 수증기로 되어 있으며, 그중에서도 질소산화물($NO_x$) 가스는 인체의 심각한 호흡기 장애뿐만 아니라 광화학 스모그, 산성비 등의 환경오염의 주요 원인이다. 특히 자동차의 폭발적인 증가로 인하여 일산화질소 및 이산화질소가 대부분을 차지하는 $NO_x$ 가스의 배출량은 증가하고 있으며, 이는 심각한 환경문제와 더불어 삶의 질의 개선이라는 문제와 맞물려 규제가 강화되고 있는 실정이다. 이에, 대기오염원으로 작용하는 유독가스를 검지하는 센서에 대한 필요성이 증가되고 있다.

[0003] 대부분의 가스 센서는 피검가스에 노출되어 저항의 변화를 감지하는 수용체(receptor)를 포함하는 감지 메커니즘으로 $SnO_2$ 또는 $Fe_2O_3$를 기본물질로 하여 제조되며, $SnO_2$계 가스 센서는 사용온도가 낮아 널리 이용되고 있다. 또한, $TiO_2$에 귀금속인 Pt, Pb 등의 활성 촉매를 첨가하여 센서의 민감도를 높이고 가스에 대한 응답 속도를 빠르게 하거나 $Sb_2O_5$를 첨가하여 원자가 수를 제어한 반도체 가스 센서 등이 사용되고 있다. 한국등록특허 제10-0318025호에는 센서용 소재 $SnO_2$에 희토류 금속과 전이금속인 망간으로 구성되고 페로브스카이트형 산화물 $LnMnO_3$에 Ag 이온을 넣은 복합 산화물을 첨가제로 이용한 센서가 개시되어 있는데, 피검가스에 대한 선택과 민감성에 대한 개선이 필요하다.

[0004] 질소산화물의 농도를 측정할 수 있는 센서는 다양한 방법이 제안된 바 있다. 먼저 평형전위를 이용한 센서는 고체전해질에 질소산화물 성분을 포함하는 고체 상태의 질산염을 감지전극과 고체전해질 내의 전도이온 활동도를 일정하게 하는 귀금속 전극으로 형성하여 전기화학셀을 구성함으로써 이 셀에서 발생되는 기전력을 이용하여 질소산화물의 농도를 측정한다. 그러나, 상기 평형전위를 이용한 센서는 상기 감지전극의 녹는점이 낮아 가스의 온도가 고온인 상황에서는 작동에 한계가 있는 문제점이 있다.

[0005] 두 번째로, 전류식 질소산화물 센서가 제안된 바 있으며 산소펌핑셀을 이용하여 질소산화물을 분해하여 얻어진 산소이온($O^{2-}$)에 의한 전류를 측정하여 질소산화물의 농도를 측정하는 것이다. 상기 분해된 산소이온에 의한 전류 측정은 온도에 의해 변화가 크고 농도가 수백ppm 이하의 조건에서는 측정전류가 매우 작아져 질소산화물의 총량을 측정하는데 어려움이 있다.

[0006] 세 번째로, 종래의 질소산화물의 농도를 측정할 수 있는 센서로 혼합전위방식을 이용하는 질소산화물 센서가 제안된 바 있으며, 상기 혼합전위방식을 이용하는 질소산화물 센서는 산화물 감지전극이 질소산화물과 산소에 반응성을 가지나 귀금속 기준전극은 산소에만 반응성을 갖고 있어, 가스 중에 포함된 질소산화물의 농도에 따라 상기 산화물 감지전극과 귀금속 기준전극간의 전압차이가 발생하게 되므로 이 기전력의 차이를 측정함으로서 질

소산화물의 양을 측정하는 방식이다.

[0007] 상기 다양한 방법으로 제안된 종래 질소산화물 센서소자는 복잡한 소자구조를 가지며 귀금속 전극을 사용하는 단점을 가지고 있다. 또한 측정방법은 각각 저항, 기전력, 전류 등과 같이 하나의 성분만을 측정하는데 한계가 있어 이를 해소할 수 있는 기술이 요구된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0318025호 (2001.12.22)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 란탄계 페로브스카이트형 산화물인 $LaMeO_3$(Me는 전이금속)를 낮은 온도에서 미립의 분말로 얻고, 이를 포함하는 가스 센서용 조성물을 이용하여 피검가스에 대한 센서의 민감도를 높이고 선택성과 응답속도를 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 사용온도의 범위가 넓은 임피던스형 가스 센서를 제공하는데 목적이 있다.

[0010] 또한 본 발명은 온도특성, 습도특성, 내구성, 신뢰성 및 안정성이 뛰어나고, 특히, 저항 성분만을 측정하는 기존 센서 소자의 측정방법뿐만 아니라 캐패시턴스 성분을 함께 측정할 수 있는 임피더스형 가스 센서를 제공하는데 그 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 고온의 산화 또는 환원 분위기에서 화학적으로 안정하며, 높은 전기전도도의 특성을 갖고 있어, 자동차, 공장 등에 배출되는 인체에 유해하고 환경오염의 원인이 되는 다양한 가스를 검지하는 센서에 적용하여 검지 능력을 향상시킬 수 있는 페로브스카이트형 산화물을 포함하는 가스센서용 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명에 따른 가스센서용 조성물은 란탄계 금속과 전이금속으로 구성된 페로브스카이트(Pervoskite)형 산화물을 포함한다. 이때, 상기 페로브스카이트형 산화물은 란탄계 페로브스카이트형 산화물로 $LaMeO_3$인 것이 바람직하며, 구체적으로 상기 Me는 니켈, 망간, 철 등의 전이금속이다.

[0013] 상기 란탄계 페로브스카이트형 산화물은 란타늄계 화합물, 전이금속의 질산염, 킬레이트제, 폴리비닐피롤리돈 및 용매를 혼합한 용액을 반응시켜 제조된다. 이때, 란타늄계 화합물은 란타늄 나이트레이트(Lanthanum nitrate), 란타늄 아세틸아세토네이트(Lanthanum acetylacetonate), 란타늄 클로라이드(Lanthanum chloride), 란타늄 하이드록사이드(Lanthanum hydroxide) 및 란타늄 아세테이트(Lanthanum acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함한다.

[0014] 상기 전이금속원소의 질산염은 질산니켈, 질산철 또는 질산망가니즈 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하며, 이는 피검가스인 NOx 가스를 넓은 사용온도에서 측정할 수 있도록 해 주기 때문이다.

[0015] 상기 킬레이트제는 아세틸아세톤(acetylacetone)을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 킬레이트제는 조성물 중 란타늄계 화합물과 전이금속원소의 질산염 대비 각각 3 내지 16 몰비를 사용하여 킬레이트화 하는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 적을 경우에는 란타늄계 원소와 전이금속원소의 질산염이 킬레이트화를 이론적으로 이루지 못하고, 상기 범위보다 많은 양의 킬레이트제가 첨가되면 분말의 제조 시 분말의 응집정도가 증가하고 입자 크기가 커지게 된다.

[0016] 본 발명에서 용매는 폴리올계 화합물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 특히 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 또는 1,4-부탄디올로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함한다.

[0017] 상기 폴리비닐피롤리돈은 전체 조성물 중 0.1 ~ 3.0 wt%를 함유하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 범위에서

는 바로 결정질의 란탄계 페로브스카이트형 산화물이 얻어지지만, 상기의 범위보다 많은 양의 중합 첨가제가 들어가면 비정질 분말이 얻어지고 이를 란탄계 페로브스카이트형 산화물로 얻기 위해서는 열처리 과정이 필요로 하게 되기 때문이다.

[0018] 이때, 상기 란탄계 페로브스카이트형 산화물은 결정립크기가 20 내지 100nm이며, 비표면적 5 ~ 15㎡/g인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명은 상기 가스센서용 조성물을 이용하여 가스 센서 소자를 제조하는 방법을 제공한다.

[0020] 본 발명에 따른 가스 센서 소자(100)의 제조방법은,

[0021] 소결된 리튬이온 고체전해질 (LTP) 디스크(20) 하부에 Pt, Ag 또는 Au 전극(30)을 인쇄하고, 그 위에 Ni, Pt 또는 Au 와이어 전극(40)을 접착, 건조 및 전극 열처리하는 단계;

[0022] 상기 전극 열처리된 리튬이온 고체전해질 디스크 하부를 무기계 접착제(50)로 덮는 단계;

[0023] 상기 리튬이온 고체전해질 디스크 상부에 란탄계 페로브스카이트형 산화물 페이스트(10)를 도포하는 단계;

[0024] 상기 페이스트가 도포된 리튬이온 고체전해질 디스크를 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0025] 이때, 상기 리튬이온 고체전해질 (LTP)는 $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M=Al, x= 0~0.9, $Li^+$ 도전체)인 것으로, 종래 결정성 재료의 용융-급속냉각(melt-quenching) 방법에 의해 제조 시 1500℃ 이상의 열처리 온도가 요구되는 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 높은 도전성과 안정성을 갖는 세라믹스 고체전해질을 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 LTP 디스크는 질산에 비스(2,4-펜탄디오나토)-티타늄 옥사이드(Bis(2,4-pentanedionato)-titanium(IV) Oxide)를 넣어 티타늄 졸(Ti-sol)을 제조한 후, 여기에 리튬 나이트레이트(Lithium Nitrate), 암모늄 디하이드로겐 포스페이트(Ammonium dihydrogen phosphate) 및 알루미늄 나이트레이트(Aluminium Nitrate)을 물에 용해시킨 수용액을 각각 순차적으로 적하시켜 혼합하고, 증발 건조 후 분쇄하여 분말을 얻은 후 400 ~ 600℃에서 1 ~ 12시간 열처리 한 다음 볼밀처리하여 가압성형하고 850 ~ 1000℃에서 소결하여 얻는다.

[0027] 본 발명은 전극이 인쇄된 면이 대상 가스인 질소산화물 가스로부터 영향을 받지 않도록 상기 소결된 리튬이온 고체전해질 디스크의 하부를 무기계 접착제로 덮는 단계를 포함한다. 이때, 무기계 접착제는 알루미나계 화합물인 것이 바람직하며, 이에 한정되지 않는다.

[0028] 상기 페이스트는 본 발명에 따른 란탄계 페로브스카이트형 산화물 가스 센서용 조성물 및 유기 비히클(vehicle)을 혼합한 것으로, 유기 비히클은 페이스트에 액상 특성을 부여하는 유기 바인더(binder)일 수 있으며, 용매를 더 포함할 수 있다.

[0029] 상기 유기 바인더로는 아크릴계 고분자 이외에 에틸 셀룰로오즈(Ethyl Cellulose). 하이드록시에틸 셀룰로오즈(Hydroxyethyl Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오즈(Hydroxypropyl Cellulose) 또는 하이드록시에틸히드록시프로필 셀룰로오즈(Hydroxyethylhydroxypropyl) 등의 셀룰로오즈계 고분자 및 α-테피네올, 부틸 카르비톨 아세테이트 및 부틸프탈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상 혼합물을 사용할 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

[0030] 상기 란탄계 페로브스카이트형 산화물 페이스트를 열처리하는 단계는 리튬이온 고체전해질 트랜스듀서(transducer)의 LTP 디스크 면에 산화물 페이스트를 도포한 후, LTP 디스크와 접착성 향상과 유기 비히클을 제거하기 위하여 500~600℃에서 1시간 내지 2시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 가스 센서 소자를 제공한다.

## *발명의 효과*

[0032] 본 발명에 따른 가스 센서용 조성물은 피검 가스에 대한 센서의 민감도를 높이고 선택성과 응답속도를 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 온도특성, 습도특성, 내구성 및 안정성이 뛰어나고, 신뢰도를 극대화할 뿐만 아니라, 저항 성분만을 측정하는 기존 센서 소자의 측정방법뿐만 아니라 캐패시턴스 성분을 함께 측정할 수 있는 임피더스형 가스 센서를 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명에 따른 가스 센서용 조성물은 사용온도의 범위가 넓은 임피던스형 가스 센서를 제공할 수 있으며, 높은 전기적 특성을 나타내어 다양한 가스를 검지하는 센서에 적용이 가능하며, 검지 능력을 놀라울

정도로 향상시킬 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명에 따른 임피던스형 질소산화물 센서를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 란탄계 페로브스카이트형 산화물을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 아세틸아세톤의 양을 금속염의 8배 몰로 사용하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 1wt% 양에 대한 분말제조 실험을 한 실시예 2, 8 및 12에 의해 제조된 전구체 분말을 하소조건 700℃에서 2시간 동안 열처리한 결과를 XRD 결정상 패턴으로 나타낸 것이다.

도 4(a) 및 4(b)는 본 발명에 따른 가스센서 소자의 리튬이온 고체전해질인 LTP에 리셉터로 실시예 8에 의해 제조된 전구체 분말을 하소조건 700℃에서 2시간 동안 열처리한 $LaMnO_3$를 적층하여 400℃, 100Hz에서 NOx 가스에 대해 측정한 검지특성을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 2와 12에 의해 제조된 전구체 분말을 하소조건 700℃에서 2시간 동안 열처리한 란탄계 페로브스카이트형 산화물 분말을 리셉터로 하여 $LaNiO_3$ / LTP와 $LaFeO_3$ / LTP 적층 구조의 임피던스형 센서소자에 있어서 NOx 가스에 대해 400℃와 500℃에서 측정한 검지특성을 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 상기 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 실시예를 통해 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0036] 이하, 본 발명의 바람직한 일예를 들어 설명하는바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되지 않는다.

[0037] [실시예]

[0038] 본 발명에 따른 금속염의 출발물질은 Lanthanum nitrate [$La(NO_3)_3$?$6H_2O$, Wako, 99.9%], Nickel nitrate [$Ni(NO_3)_2$? $6H_2O$, Samchun, 98%], Manganese nitrate [$Mn(NO_3)_2$? $6H_2O$, Samchun, 98%], Iron nitrate [$Fe(NO_3)_3$? $9H_2O$, Samchun, 98%]을 각각 1:1 몰비로 하여 사용하였으며, 도 2에서 보이는 바와 같은 Polymer precursor법에 의한 $LaMeO_3$ (Me = Ni, Mn, Fe) 합성을 실시하였다. 이때, 출발물질을 용매인 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, EG, Samchun, 99.5%)에 킬레이트제로서 아세틸 아세톤(Acetyl acetone, Samchun, 99%)과 고분자 중합 첨가제로 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP, Aldrich)을 사용하여 60℃에서 30분 동안 교반하여 투명한 용액을 제조하였다.

[0039] 실시예에 따른 혼합비율은 하기 표 1에 나타내었으며, 제조된 용액은 히팅 맨틀을 이용하여 220℃에서 모두 증발될 때까지 가열반응시켜 전구체 분말을 제조하였다.

[0040] [표 1]

| 실시예 | Lanthanum nitrate (mol) | Nickel nitrate (mol) | Manganese nitrate (mol) | Iron nitrate (mol) | Ethylene glycol (mol) | Acetyl acetone (mol) | Polyvinyl-pyrrolidone (wt%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | a | a | - | - | 160a | 8a | 0.5 |
| 2 | a | a | - | - | 160a | 8a | 1 |
| 3 | a | a | - | - | 160a | 8a | 4 |
| 4 | a | a | - | - | 160a | 16a | 0.5 |
| 5 | a | a | - | - | 160a | 16a | 1 |
| 6 | a | a | - | - | 160a | 16a | 4 |
| 7 | a | - | a | - | 160a | 8a | 0.5 |
| 8 | a | - | a | - | 160a | 8a | 1 |
| 9 | a | - | a | - | 160a | 16a | 0.5 |
| 10 | a | - | a | - | 160a | 16a | 1 |
| 11 | a | - | - | a | 160a | 8a | 0.5 |
| 12 | a | - | - | a | 160a | 8a | 1 |
| 13 | a | - | - | a | 160a | 16a | 0.5 |
| 14 | a | - | - | a | 160a | 16a | 1 |

[0041]

[0042] 도 3은 아세틸아세톤의 양을 금속염의 8배 몰로 사용하고, 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 1wt% 양에 대한 분말제조 실험을 한 실시예 2, 8 및 12에 의해 제조된 전구체 분말을 하소조건 700℃에서 2시간 동안 열처리한 결과를 XRD 결정상 패턴으로 나타낸 것으로 LaMeO3 (Me = Ni, Mn, Fe) 페로브스카이트 결정상이 관찰되었다.

[0043] 가스센서 소자 제작

[0044] 도 1에서 보이는 바와 같이 임피던스형 질소산화물 가스센서(100)를 제작하였다. 트랜스듀서로 사용되는 리튬이온 고체전해질 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ (LTP) 디스크(20)의 한쪽 면에 대칭적으로 Au 전극(30)을 입혀주고, 리셉터로는 실시예에서 얻어진 $LaMeO_3$ 분말을 유기 바인더와 혼합하여 페이스트(10)로 만들어 리튬이온 고체전해질의 다른 면 위에 도포하여 적층형으로 제작하였다.

[0045] 상기 제작된 가스센서 소자는 MFC를 이용하여 피검가스인 NOx 를 20~500 ppm의 범위에서 100ml/min 의 유속으로 흘려주면서 저항과 캐패시턴스의 변화를 측정하였다. 측정은 LCR meter (HIOKI, LCR high tester 3522-50, Japan)를 사용하여 100 Hz~1 kHz, 0.5~1 V의 조건, 측정 소자의 온도는 400℃와 500℃로 하였다.

[0046] 도 4는 상기 제작된 가스센서 소자의 리튬이온 고체전해질인 LTP에 리셉터로 $LaMnO_3$를 적층하여 400℃, 100 Hz에서 NOx 가스에 대해 측정한 검지특성을 나타낸 것이다. NO, NO2 가스의 농도가 증가할수록 임피던스 성분인 저항 값과 캐패시턴스 값의 변화는 증가하여, 즉 각각 저항 성분 및 캐패시턴스 성분에 있어서 높은 감도를 나타내는 것을 알 수 있으며, 응답속도 및 회복속도에서 우수한 결과를 얻음을 알 수 있다. 또한, 각 농도의 NOx 가스에 대해 저항 성분은 감소를 나타내고 캐패시턴스 성분은 저항 성분과 비교하여 확연히 다른 증가하는 변화를 나타내고 있어 임피던스로 측정하는 방법으로 인해 피검가스에 대한 효율적 감지가 가능하다는 것을 보여주고 있다.

[0047] 도 5는 $LaNiO_3$ / LTP 와 $LaFeO_3$ / LTP 적층 구조의 임피던스형 센서소자의 각 NOx 가스에 대해 400℃ 및 500℃에서 측정한 검지특성을 나타낸 것이다. 각 가스에 대한 감도 S는 Rg/Ra와 Cg/Ca (Ra (Ca): air 중 센서소자의 저항 (캐패시턴스), Rg (Cg): 피검가스에 노출되었을 때 센서소자의 저항 (캐패시턴스))로 계산하였다. 리셉터로 $LaFeO_3$를 적층한 센서소자는 사용온도 500℃보다는 400℃에서 더욱 NOx 가스에 대한 검지특성이 우수하다는 것을 알 수 있고 400℃에서 저항 성분에 있어서 감도 S가 NO와 NO2 가스의 농도변화에 따라 각각 양의 변화와 음의 변화로 구분되는 것을 알 수 있다. 또한, 리셉터로 $LaNiO_3$를 적층한 센서소자는 NO2 가스의 농도변화에 있어서 사용온도에 따라 임피던스 성분들의 양과 음으로의 변화가 확연히 구별되는 것을 알 수 있고 500℃에서 저항 성분에 있어서 감도 S가 NO와 NO2 가스의 농도변화에 따라 각각 양의 변화와 음의 변화로 구분되는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에서 제조한 $LaMeO_3$ 리셉터에 따라 각각 저항 성분 및 캐패시턴스 성분에 있어서 높은 감도를 나타내는 것을 알 수 있으며, 넓은 온도범위에서도 사용이 가능함을 확인 할 수 있었으며, 가스별로 선택성을 넓혀 상황에 맞게 사용할 수 있다.

## *부호의 설명*

[0048] 100 : 질소산화물 센서

10 : 리셉터 란탄계 페로브스카이트형 산화물 감지전극

20 : 트랜스듀서 리튬이온 고체전해질

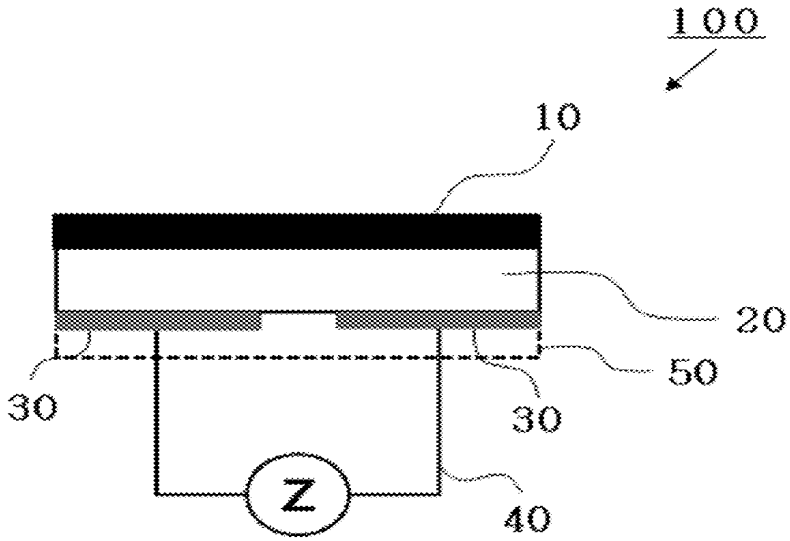
30 : 금속 전극

40 : 임피던스 금속 리드선

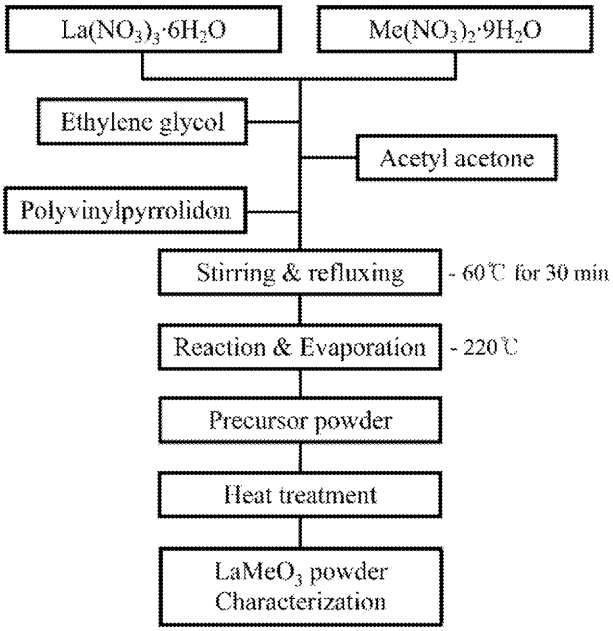
50 : 무기계 접착제

## 도면

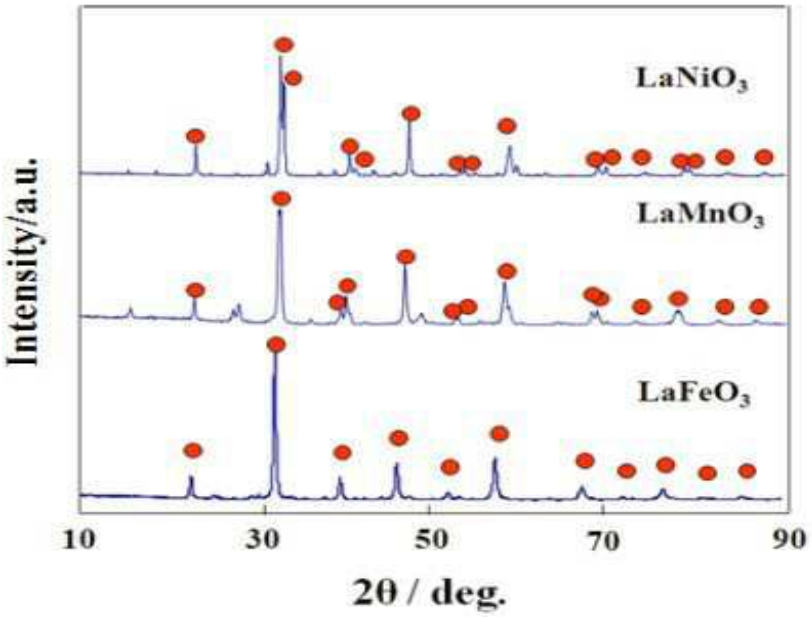
### 도면1


100
10
20
50
30
30
Z
40

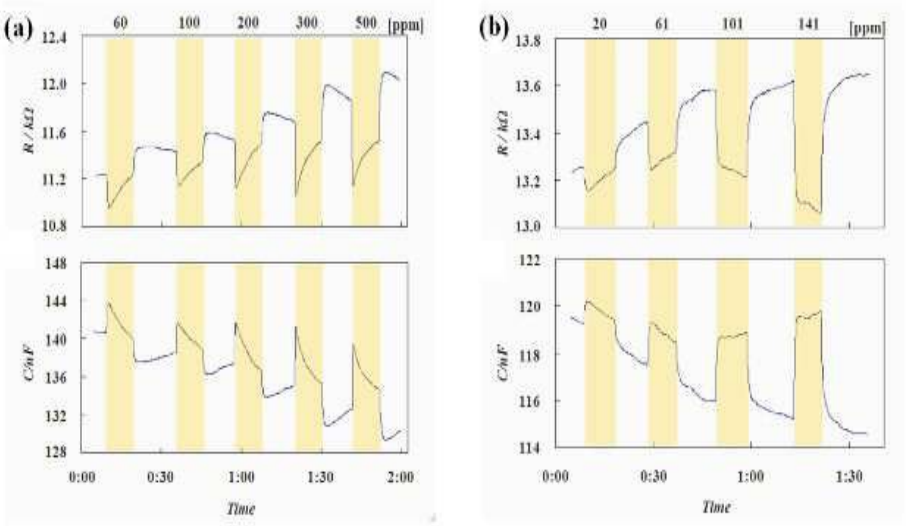
### 도면2


La(NO3)3·6H2O
Me(NO3)2·9H2O
Ethylene glycol
Acetyl acetone
Polyvinylpyrrolidon
Stirring & refluxing
- 60℃ for 30 min
Reaction & Evaporation
- 220℃
Precursor powder
Heat treatment
LaMeO3 powder
Characterization

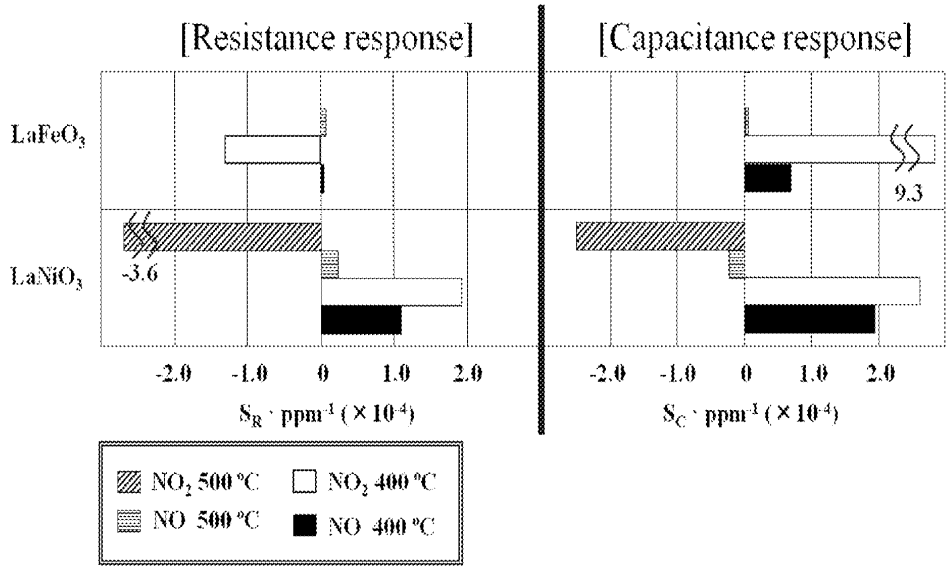
도면3


LaNiO3
LaMnO3
LaFeO3
Intensity/a.u.
10
30
50
70
90
2θ / deg.

도면4


(a)
60
100
200
300
500
[ppm]
R / kΩ
C/nF
Time
(b)
20
61
101
141
[ppm]
R / kΩ
C/nF
Time

도면5




【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제8항

【변경전】

라탄계

【변경후】

란탄계