



저항변화식 가스센서 선택성 향상을 위한 멤브레인 및 촉매 연구동향

장지수 

한국과학기술연구원 전자재료연구센터

Research Progress in Membrane and Catalyst for Highly Selective Chemiresistive Gas Sensors

Ji-Soo Jang

Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

(Received November 3, 2021; Revised November 8, 2021; Accepted November 9, 2021)

Abstract: Direct exposure to toxic and hazardous gases has always been considered as the most pervasive problem worldwide, leading to a gradual increase in the number of asthma patients due to NO_x/SO_x gases inhaling and exposure to 50 ppm formaldehyde gases. Therefore, the development of accurate gas sensors is a key issue for resolving these problems. To address such issues, the development of membranes for selective filtering of target molecules as well as nanocatalyst for enhancing the sensing selectivity is highly crucial. In this review, the research progress for porous membrane materials (e.g. MOFs, and graphene) and nanocatalyst technology for the development of selective and accurate gas sensors will be discussed.

Keywords: Molecular sieving membrane, Nanocatalyst, Metal oxide gas sensor, Selectivity

1. 서론

4차 산업혁명을 선도할 다양한 핵심 기술들 중에서 고정
확도 센서 개발 구현이 큰 주목을 받고 있다 [1-3]. 특히,
다양한 타입의 물리화학 센서들 중에서 눈에 보이지 않는
기체분자들을 모니터링하는 가스센서 개발분야의 중요성
이 대두되고 있다 [4]. 대표적으로, 유해환경 모니터링 시
스템, 폭발성 기체 감지센서, 음식물 신선도 감지센서, 질
병진단 호흡센서, 음주센서 등 다양한 응용분야를 가지고
있을 뿐만 아니라 기술의 국산화 측면에서도 정확한 가스
센서 기술을 개발하는 것은 매우 중요하다 [5,6]. 이러한 가

스센서 기술은 기체들을 감지하는 동작원리에 따라 다양
한 종류의 센서들이 존재하는데, 센서의 소형화 및 저가격
화 같은 상용화 관점에서 반도체 물질을 활용한 저항변화
가스센서에 대한 기술 수요가 지속적으로 늘고 있다 [7,8].
반도체 특성을 띠는 금속산화물 기반의 저항변화식 센서
의 경우 현재 다양하게 개발이 진행되고 있고, 상용화된 제
품들도 다수 시판되고 있지만, ppm (part-per-million)
단위 농도의 매우 극미량의 기체들을 정확하게 분석하는
데에는 근본적인 한계와 혼합된 기체들이 존재하는 실제
대기환경에서 정확하게 감지하고자 하는 기체를 감지하여
분석하기란 매우 어려운 한계점을 가지고 있다 [9,10].

이러한 한계점을 극복하기 위해, 금속산화물 표면에 나
노입자 촉매를 기능화하여 특정 기체에 대한 반응도와 선
택도를 향상시키는 촉매기능화 기법 또는 특정 기체들을
필터링해 줄 수 있는 필터링 멤브레인을 센서에 결합하여
타깃 기체에 대한 정확도를 올리는 연구들이 주목받고 있

✉ Ji-Soo Jang; wkdwltn92@kist.re.kr

다. 예를 들어, Kim et al.은 작은 나노입자 촉매를 단백질 템플릿을 이용해 형성하여 높은 분산성을 띠는 금속 나노입자를 합성하고, 이러한 입자들을 1차원 금속산화물 나노섬유 표면에 기능화하여 아세톤 기체에 대한 선택도와 민감도를 극적으로 향상시킨 연구를 보고하였다 [11]. Jang et al.은 1 nm 이하의 기공이 형성된 다공성의 그래핀 산화물 얇은 박막을 저항변화식 센서 감지소재에 도입하여 센서물질의 NO₂ 기체에 대한 선택도와 센서의 안정성을 성공적으로 향상시켰다 [12]. 이처럼 기존 금속산화물 표면에 나노입자 촉매를 도입하거나 필터링 멤브레인을 도입시켜 특정 기체에 대한 선택도와 정확도 그리고 센서의 안정성을 향상시키는 연구들이 활발히 되고 있다. 본 리뷰 논문에서는 저항변화식 센서에서의 기체분석 선택도와 정확도를 올리기 위해 진행되고 있는 최신 나노입자 촉매 기술과 선택적 기체 투과 멤브레인 기술들에 대해서 소개하고 앞으로의 기술전망에 대해 소개하고자 한다.

2. 가스센서 동작 원리와 선택성 향상을 위한 전략

반도체 특성을 갖는 금속산화물 기반의 저항변화식 (chemiresistive) 가스센서는 기본적으로 금속산화물 표면에 흡착되어 있는 이온화된 흡착산소종과 특정 가스들과의 화학적 흡착 및 탈착 반응에 의해 형성되는 전기적 저항 변화신호들을 분석하여 가스를 감지하는 원리를 가지고 있다 [그림 1(a)] [13]. 이러한 저항변화식 가스센서는 그 원리가 간단하고, 소형화가 간편하며, 공정비용이 높지 않은 장점들을 가지고 있어 최근 많은 관심을 받고 연구들이 이뤄지고 있다. 예를 들어, n-type 반도체 특성을 띠는 금속산화물의 경우, n-type 금속산화물 표면에 흡착산소종과 환원가스 및 산화가스 종들이 반응할 때 전자 주고받음 현상이 일어나게 되고, 이에 따라 발생하는 금속산화물 표면의 전자공핍층 두께가 각각 줄어들고 늘어나는 현상에 의해 발생하는 저항 변화의 폭을 측정하여 특정 기체를 감지하는 원리를 가지고 있다 [14]. 하지만 이러한 금속산화물 기반의 가스센서는 어떠한 기체와 반응을 하더라도 저항 변화를 나타낼 수 있기 때문에 혼합 기체종과 같은 복수개의 기체분자들이 한번에 이러한 금속산화물 기반 가스센서에 반응을 하게 되었을 때, 선택적으로 타깃하는 기체를 감지하고 구별해 내기란 매우 어렵다고 알려져 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위해서, 최근 많은 연구자들이 금속산화물 표면에 나노입자 촉매를 기능화하여 특정 기체에 대한 선택적 화학반응을 향상시키거나, 불필요한 기체들은 걸러 주고, 타깃하는 기체들은 선택적으로 투과시

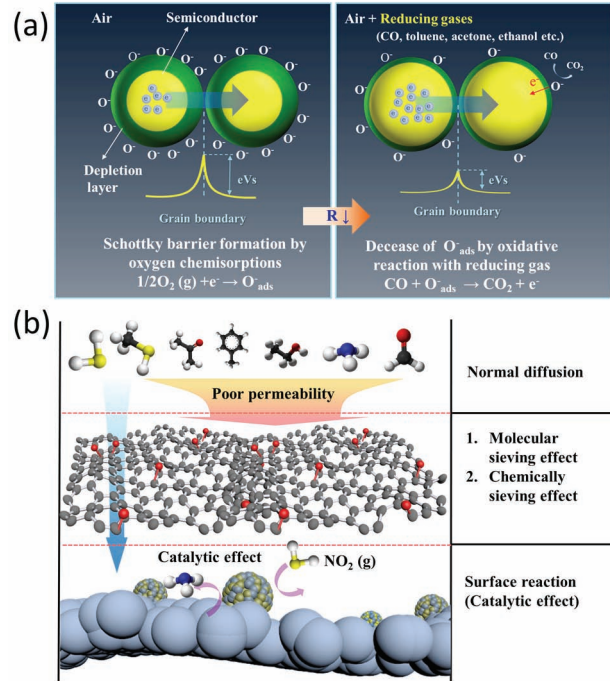


Fig. 1. The schematic images of (a) principle of semiconducting metal oxide chemiresistive gas sensors and (b) molecular sieving membrane combined catalyst-metal oxide gas sensors for highly selective gas sensors.

키는 거름체 멤브레인(molecular sieving membrane)을 가스센서 감지물질에 결합하여 저항변화식 가스센서의 선택성을 향상시키는 연구들이 이루어지고 있다 [그림 1(b)] [15,16].

2.1 나노입자 촉매를 도입한 가스감지 선택성 향상

2011년 고려대학교에서는 은 나노입자 촉매를 SnO₂ 금속산화물 나노와이어에 균일하게 도포하여 에탄올 기체에 대한 민감도와 선택성을 성공적으로 향상시켰다 [17]. 그림 2(a)에서 보듯이, 나노입자 촉매를 금속산화물 나노와이어에 작고 균일하게 기능화한 경우에는 에탄올 기체에 대한 민감도가 매우 향상되지만, 수십 나노미터 이상의 큰 나노입자 촉매들이 금속산화물 표면을 다 덮어 버릴 정도로 기능화가 고농도로 이루어질 때에는 오히려 에탄올 기체에 대한 민감도가 매우 저하되는 것을 확인할 수 있다. 이처럼 금속산화물 표면에서 촉매역할을 하는 나노입자의 로딩량은 금속산화물 표면 반응 사이트를 많이 가리지 않으면서, 적당한 양으로 균일하게 기능화시키는 게 감지특성을 향상시키는 데 매우 중요한 요소이다 [그림 2(b)].

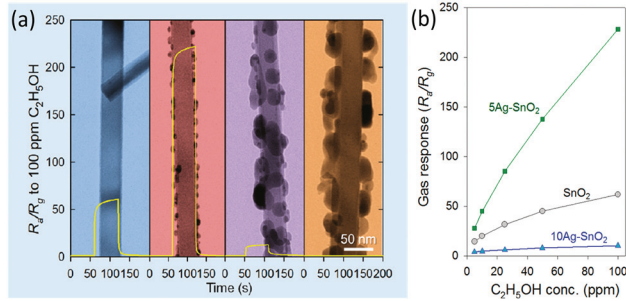


Fig. 2. (a) The comparison of ethanol gas responses depending on the nanocatalyst distribution and density and (b) ethanol concentration dependent gas responses for Ag nanoparticles loaded SnO₂ nanowires and pure SnO₂ nanowires [17].

이러한 나노입자 촉매를 금속산화물 표면에 골고루 기능화시키는 방법으로 2017년도에 한국과학기술원에서는 아포페리틴(Apoferritin)이라는 단백질 템플릿을 활용하여 수용액 상에서 분산성이 뛰어난 나노입자 촉매를 성공적으로 개발하였다 [6]. 아포페리틴 단백질 표면에는 수용성 채널들이 있는데, 이 채널을 통해 수용액에 양이온 형태로 용해되어 있는 금속이온들을 함침시키고, 그 이후에 환원 화학반응을 통해 중공구조의 단백질 템플릿 내부에 나노입자 촉매들을 형성시키는 기술이다. 이렇게 형성된 아포페리틴 단백질 템플릿 기반의 금속 나노입자 촉매들은 뛰어난 분산성을 가지고 있어, 전기방사된(electrospun) 텅스텐 산화물 나노섬유 표면에 균일하게 결합되어, 아세톤 기체에 대한 선택적인 화학반응을 크게 향상시켰다 [그림 3(a)와 (b)]. 나노입자 촉매로 일반적으로 쓰이는 금속류로는 보통 Pt, Pd, Rh, Ir, Ru와 같은 귀금속류를 많이 사용하는데, 이러한 입자들은 무거운 원소들로 이루어진 입자들이기 때문에 후방산란 전자(backscattered electrons) 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)을 활용하여 입자의 분포도를 쉽게 확인할 수 있다 [그림 3(c)]. 또한, 투과전자현미경(transmission electron microscope)을 활용하여서도 나노입자 촉매의 형성을 관측할 수 있다. 아포페리틴 단백질을 템플릿으로 활용하여 나노입자를 형성하는 경우, 중공구조의 단백질 템플릿 내부에 저장될 수 있는 금속이온들의 몰수의 최대치가 정해져 있기 때문에, 5 nm 이하의 금속나노입자 촉매를 매우 균일한 사이즈와 함께 제작할 수 있다. 그림 3(d)와 (e)에서 보여주듯이, 어떤 금속이온들을 아포페리틴 내부에 저장시켰는가에 따라서 Pt 또는 Rh 나노입자처럼 다양한 형태의 금속 나노입자들을 형성할 수 있다. 텅스텐 산화물 나노섬유 표면에 어떤 금속 나노입자 촉매들이 기능화되었는지에 따라, 감지소재 자체의 선택적 반응성이 매우 달라지

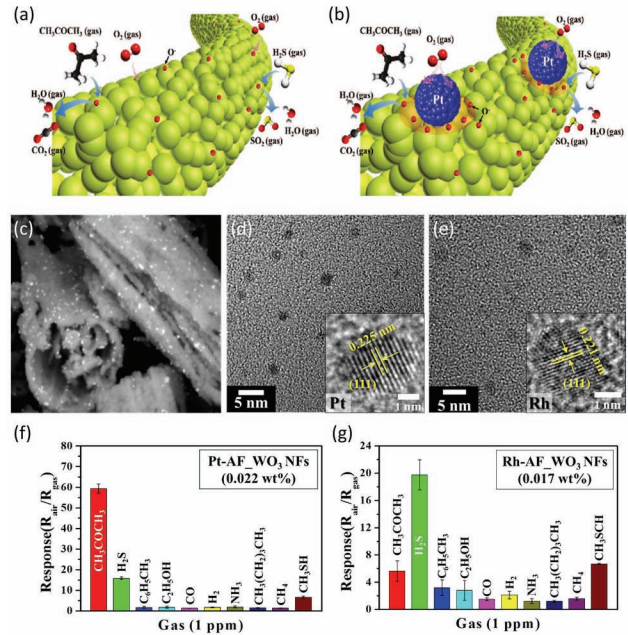


Fig. 3. The schematic images of (a) pure WO₃ nanofibers based gas sensor and (b) Pt loaded WO₃ nanofibers based sensor, (c) SEM image of Pt loaded SnO₂ multi-walled tubes, TEM images of (d) Pt@apoferritin nanoparticles, and (e) Rh@apoferritin nanoparticles, gas sensing selectivity graphs of (f) Pt@apoferritin nanoparticles loaded WO₃ nanofibers, (g) Rh@apoferritin nanoparticles loaded WO₃ nanofibers [6].

게 된다. 예를 들어, Pt 나노입자 촉매가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유는 아세톤(CH₃COCH₃) 기체에 대해 비약적으로 상승됨을 확인하였다 [그림 3(f)]. 반면에 Rh 입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유는 아세톤에 대한 감도는 감소함과 동시에 황화수소(H₂S) 기체에 선택성이 매우 향상되었는데, 이는 금속산화물 감지소재는 같더라도 나노입자 촉매의 종류 조절을 통해서 선택성을 조절할 수 있다는 연구 결과이기도 하다 [그림 3(g)].

하지만 이러한 나노입자 촉매도 센서의 안정성 측면에서는 한계점을 가지고 있다. 보통 금속산화물 기반의 저항변화식 센서는 센서의 구동온도가 200~400°C 정도로, 나노입자 촉매들의 경우 고온의 센서구동온도에서 서로간의 뭉침현상이 일어날 수 있다. 이렇게 금속산화물 표면에 기능화된 나노입자 촉매의 분포도나 뭉침현상에 따라 촉매의 사이즈가 달라지게 되면, 센서의 특성 또한 저하되거나 특성 변화가 크게 일어날 수 있기 때문에, 장기적인 센서구동 관점에서 기존 촉매-금속산화물 기능화 연구는 한계점을 가지고 있었다. 이러한 근본적인 한계점을 극복하고자, 최근 한국과학기술원에서는 엑솔루션(Ex-solution)이라는 촉매기능화 기법을 개발하였다 [18]. 엑솔루션이란 이

종의 금속이온을 타겟하는 금속산화물에 도핑시키고, 주변환경 온도 및 대기 분위기를 조절하여 나노입자 촉매를 금속산화물 표면에 실시간으로 형성시키는 방법을 의미한다 [19]. 예를 들어, 그림 4(a)에 보이는 바와 같이, 이리듐(Ir)이 도핑된 텅스텐 산화물 나노구조체를 형성한 뒤에 수소 분위기와 같은 환원기체 분위기상에서 온도를 올려주게 되면, 내부에 도핑되어 있던 이리듐 이온들이 이리듐 나노입자 촉매 형태로 금속산화물 표면에 자발적으로 형성된다. 이때, 내부에 있던 이리듐 소스로부터 이러한 입자들이 형성되는 것이기 때문에, 텅스텐 산화물 표면에 강하게 결합된 이리듐 나노입자 촉매를 형성할 수 있게 된다. 즉, 금속산화물 표면에 나노입자 촉매들이 박혀 있는 구조이기 때문에, 센서 구동온도와 같은 고온에서도 이러한 입자들이 서로간의 뭉침 현상 없이 작은 나노입자 촉매형태를 유지할 수 있게 된다. 이렇게 엑솔루션 기법을 통해 형성된 나노입자 촉매 또한 특정 기체에 대한 선택적인 반응 특성을 향상시켰는데, 이리듐이 텅스텐 산화물에 도핑되어 있을 경우엔 매우 좋지 않은 선택적 가스반응특성을 보여주었지만 [그림 4(b)], 엑솔루션 프로세스 이후에 이리듐 나노입자가 형성된 텅스텐 산화물 같은 경우에는 황화수소에 대한 선택성이 비약적으로 향상되는 것을 확인할 수 있다 [그림 4(c)]. 또한, 이리듐 나노입자 촉매가 강하게 결합되어 있는 구조물이기 때문에 일반적인 나노입자 촉매가 결합된 텅스텐 산화물 구조보다 반복적인 센서측정

조건에서 안정적인 센싱 사이클을 보여줌을 확인할 수 있다 [그림 4(d)]. 실제로 엑솔루션을 통해 형성된 이리듐 나노입자의 경우 그림 4(e)의 TEM 이미지에서 보이는 바와 같이 금속산화물 지지층 내부에 강하게 결합되어 있는 구조를 보여주며, 장기간의 센서측정이후에도 이러한 나노입자들이 작고 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다(그림 4(f)). 이처럼, 최근 저항변화식 센서 연구를 진행하고 있는 연구자들을 이러한 촉매기능화기술을 통해서 특정 기체에 대한 선택성을 올리는 연구를 활발히 진행하고 있으며, 보다 신뢰성이 높은 센서를 구현하기 위해서, 엑솔루션 및 단백질 템플릿과 같은 새로운 촉매기능화 기법들을 다양하게 연구개발 하고 있다.

2.2 금속유기구조체(MOFs) 멤브레인을 통한 선택성 향상

금속유기구조체(metal-organic frameworks, MOFs)는 금속이온과 유기물의 결합을 통해 형성된 다공성의 신소재로 최근 많은 관심을 받고 있다. 금속유기구조체는 지구상에 존재하는 모든 물질군들을 통틀어서 가장 비표면적($2,000\sim7,000\text{ m}^2/\text{g}$)이 넓은 물질로도 알려져 있어, 기체분자들을 흡착하거나 분리시키는 멤브레인으로도 널리 활용되고 있다 [20-22]. 특히, 이러한 금속유기구조체는 1 nm 이하의 기공을 다수 포함하고 있기 때문에, 1 nm 이하의 kinetic diameter를 갖는 기체분자를 걸러 주는 멤브레인 소재군으로 좋은 후보 물질 중의 하나이다 [23,24]. 최근 많은 연구자들이 금속유기구조체의 이러한 물질특성을 활용하여 가스센서의 선택성을 향상시키기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다 [1]. 2016년도에 Yao et al.은 ZIF-CoZn 멤브레인을 ZnO 나노와이어 표면에 균일하게 도포하여 아세톤 기체에 대한 가스 감지 선택도를 크게 향상시킨 연구를 발표했다 [그림 5(a)] [25]. ZIF-CoZn과 같은 MOFs 구조물들은 금속산화물 이중계면에서의 성장이 용이하기 때문에, ZnO 나노와이어 표면위에 균일하게 ZIF-CoZn 멤브레인들이 3차원적으로 성장할 수 있었고, 타겟하는 기체분자들이 ZnO와 닿아서 화학반응을 하기 전에 1차적으로 ZIF-CoZn 멤브레인이 불필요한 기체들을 걸러 주고, 타겟하는 아세톤 기체는 선택적으로 투과시켜 주기 때문에, 아세톤에 대한 선택성을 향상시킬 수 있었다. 특히, ZIF-CoZn 멤브레인이 공기 중에 물분자들을 잡아 주는 역할을 하기 때문에, 습도에 따라서도 상당히 일정한 아세톤 감지특성을 나타냄을 알 수 있다 [그림 5(b)]. 비슷한 개념으로 최근 Tian et al.은 ZIF-8이라는 MOFs 멤브레인을 ZnO 나노섬유 표면에 균일하게 결합시키고, 포

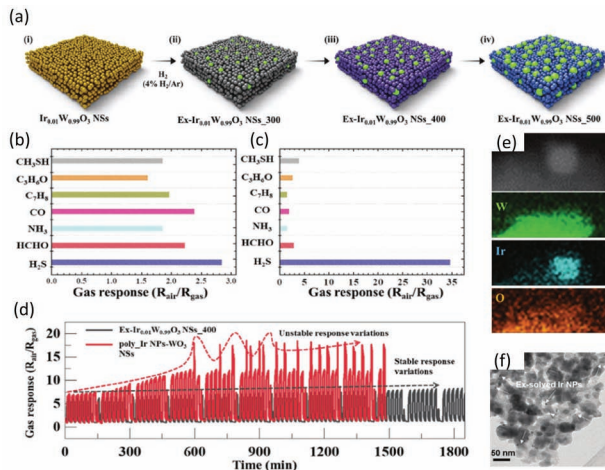


Fig. 4. (a) The schematic illustration for formation of Ir exsolved WO₃ nanosheets, selective sensing properties of (b) Ir doped WO₃ nanosheets, and (c) Ir exsolved WO₃ nanosheets, (d) long-term sensing cyclability of Ir exsolved WO₃ nanosheets and Ir particle loaded WO₃ nanosheets, (e) EDS mapping analysis of Ir exsolved WO₃ nanosheets before H₂S gas sensing, and (f) TEM image of Ir exsolved WO₃ nanosheets after H₂S gas sensing [19].

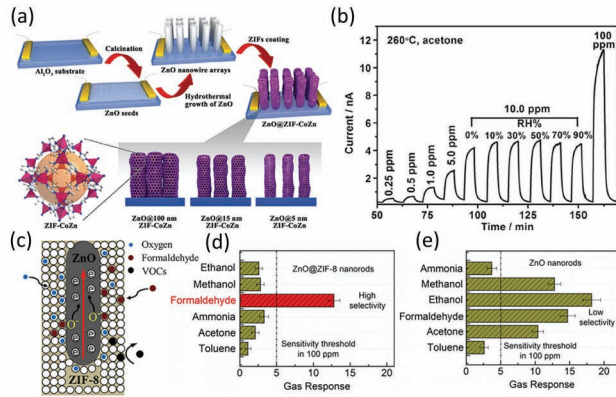


Fig. 5. (a) Schematic illustration for fabrication of ZIF-CoZn overcoated ZnO nanowires, (b) acetone gas response dynamics of ZIF-CoZn overcoated ZnO nanowires, (c) schematic image of ZIF-8 loaded ZnO nanowire, selective HCHO sensing properties of (d) ZIF-8 loaded ZnO nanowire, and (e) pure ZnO nanowires [25,26].

폼알데히드(HCHO) 기체에 선택적으로 반응하는 센서를 성공적으로 개발하였다 [그림 5(c)] [26]. ZIF-8과 같은 MOFs 구조는 0.34 nm 크기의 기공을 다수 포함하고 있기 때문에, 0.243 nm의 kinetic diameter를 갖는 폼알데히드 기체는 ZIF-8 멤브레인을 통과할 수 있지만, 0.34 nm보다 큰 kinetic diameter를 갖는 에탄올, 메탄올, 아세톤, 톨루엔과 같은 기체분자들은 ZIF-8 멤브레인에 의해 걸러지게 되어, 폼알데히드에 대한 선택성을 극적으로 향상시킬 수 있었다 [그림 5(d)] [27]. 반면에, ZIF-8 멤브레인을 포함하지 않는 ZnO 나노섬유의 경우에는 다양한 기체군들에 대해서 타깃하는 폼알데히드 기체에 대한 선택성이 부족함을 알 수 있다 [그림 5(e)].

2.3 기공도 조절된 그래핀산화물 멤브레인을 활용한 센서 선택성 향상

금속유기구조체와 더불어 그래핀 기반의 소재들 또한 미세한 기공을 가지고 있고, 얇은 2차원 형태의 형상을 가지고 있으며, 넓은 비표면적을 가지고 있어 기체 분리를 해주는 멤브레인 소재로 각광받고 있다. 2020년도에 한국과학기술원에서는 2차원 가스감지소재 중의 하나인 black phosphorus (BP)와 MXene 소재 표면에 기공도가 조절된 얇은 그래핀 산화물을 멤브레인으로 나노사이즈의 두께로 도포시켜, BP와 MXene 소재의 가스감지 선택성과 안정성을 동시에 향상시켰다 [그림 6(a)] [12,28]. Molecular dynamic (MD) 시뮬레이션 기술을 활용하여 분석해 본 결과, 타깃하는 NO₂ 기체는 기공도가 조절된 그래핀 산화물

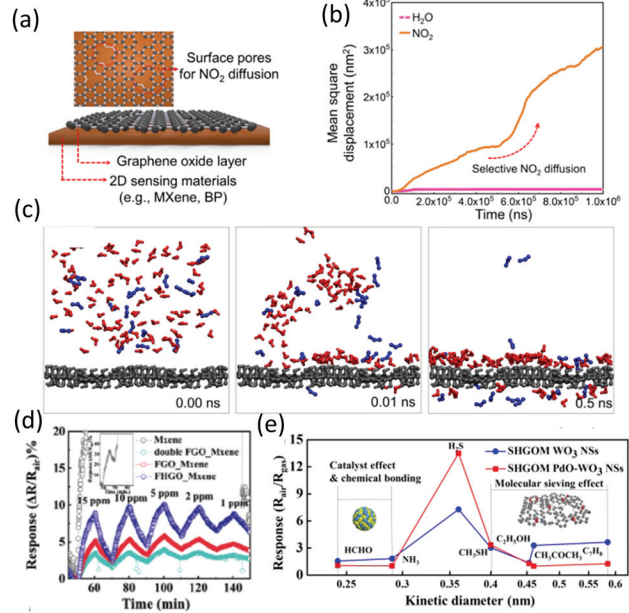


Fig. 6. (a) The schematic image of holey graphene oxide coated 2D materials (e.g. BP and MXene), (b) average mean square displacement of NO₂ and H₂O gas molecules analyzed by molecular dynamic simulation, (c) molecular dynamic simulation results of NO₂ and H₂O gas molecules at different times, (d) NO₂ sensing properties of MXene and holey graphene oxide loaded MXene sensors, (e) gas response properties of holey graphene oxide loaded WO₃ nanosheets depending on the gas kinetic diameters [12,28].

멤브레인을 잘 투과하지만, BP와 MXene 소재를 산화시키는 데 주된 영향을 미치는 수분 분자들은 그래핀 산화물을 통과하지 못하는 특성을 밝혀냈다 [그림 6(b)]. 실제 MD 시뮬레이션 결과를 시간에 따라서 분석해 본 결과, 빨간 분자인 물분자들은 그래핀 산화물 표면에서 모두 흡착하여 통과할 수 없지만, 파란색 분자인 NO₂ 기체는 그래핀 산화물의 나노기공을 통해 자유롭게 확산해 나감을 확인할 수 있다 [그림 6(c)]. 이처럼 감지소재 부분인 BP와 MXene 표면 위에 형성된 5~6 nm 두께의 기공도 조절된 그래핀 산화물 멤브레인은 선택적으로 NO₂ 기체를 통과시켜 주기 때문에, NO₂ 기체에 대한 선택적 감지 특성이 향상될 뿐만 아니라, 반복적인 센서 측정 이후에도 가역적인 NO₂ 센싱 특성을 안정적으로 유지함을 확인할 수 있었다 [그림 6(d)]. 이러한 그래핀 산화물의 기공도는 과산화수소를 이용하여 그래핀 표면에 1 nm 이하의 기공도를 조절할 수 있는데, 이를 통해서 NO₂ 기체분자뿐만 아니라 황화수소에 대한 선택도를 향상시킬 수 있는 멤브레인 또한 개발할 수 있다 [그림 6(e)].

2.4 금속산화물 멤브레인을 활용한 센서 선택성 향상

이러한 기체들을 선택적으로 투과시키거나 분리해 주는 멤브레인 연구들을 활용하여 가스센서의 선택도를 향상시키는 연구가 지속되는 가운데, MOFs 및 그래핀 산화물 기반의 멤브레인은 고온에서 신뢰성 있는 물질상태를 유지하기 어려운 단점들을 가지고 있다. 보통 금속산화물 기반의 가스센서의 구동온도가 200~400°C인 점을 고려하면, 고온에 취약한 멤브레인은 금속산화물 감지소재 표면에 바로 적용되기 어렵다 [29]. 이러한 한계점을 극복하고자, 최근 고려대학교에서는 주석산화물 감지소재 표면 위에 가스 필터링 멤브레인으로 활용될 수 있는 크롬산화물(Cr_2O_3) 멤브레인을 증착시킴으로써 멤브레인과 금속산화물 감지소재 부분을 성공적으로 결합시켰다 [그림 7(a)] [30]. 그림 7(b)와 (c)에서 보는 바와 같이 순수한 SnO_2 감지소재는 타깃하는 에틸렌 기체에 대해서 선택성이 없을 뿐만 아니라, 오히려 트리메틸아민(trimethylamine, TMA) 기체에 대한 반응감도가 더 높은 것을 확인할 수 있다. 반면에 Cr_2O_3 멤브레인이 도포된 SnO_2 감지소재에 경우 타깃하는

에틸렌 기체에 대해서는 높은 반응감도를 유지하지만, 다른 방해기체에 대한 민감도가 굉장히 낮아져서, 에틸렌 기체에 대한 선택도가 향상된 것을 확인할 수 있다 [그림 7(d)~(f)]. 이는 에틸렌 기체는 Cr_2O_3 멤브레인을 투과하여 SnO_2 감지소재까지 기체가 확산해 들어가 감지가 이뤄지지만, 다른 기체들은 Cr_2O_3 멤브레인의 촉매효과로 SnO_2 감지소재로 기체분자들이 확산해 나가기 전에 분해시켜 버려 다른 기체들이 SnO_2 감지소재 부분으로 도달하지 못하기 때문이라고 해석될 수 있다 [그림 7(g)].

3. 가스센서 선택성 향상을 위한 촉매연구와 멤브레인 연구의 미래 전망

이처럼 금속산화물 기반의 가스센서 선택성을 향상시키기 위한 연구들로 촉매연구 및 멤브레인 연구들이 다양하게 이뤄지고 있다. 하지만 여전히, 수백 종 이상의 기체분자들에 대한 선택성을 모두 확보하기란 매우 어려운 난제로 평가받고 있다. 각각의 기체에 대해서 선택성을 확보하기 위해서는 금속산화물-촉매 소재의 조합설정 및 기공도가 정밀하게 조절된 맞춤형 멤브레인 요소기술들을 개발하고 이를 결합하는 과정의 연구가 필요할 것이다. 이를 위해서 0.1 nm 이하의 크기범위로 기공도 조절이 가능한 멤브레인 합성기술들이 개발될 것으로 예상되며, 촉매입자들을 금속산화물에 강하게 결합시키는 새로운 촉매입자 형성 방법들이 다수 개발될 것이라 예측된다. 이렇게 개발된 최적의 요소기술들을 하이브리드(hybrid)화시켜, 특정 기체에 대한 소재군-멤브레인 조합을 명확하게 설정하는 것도 또한 미래 센서연구 과제로 남아 있다.

4. 결론

본 리뷰에서는 반도체 특성을 띠는 금속산화물 기반 가스센서 선택성 향상을 위한 촉매기술 개발과 멤브레인 기술 개발에 대한 최신 연구 동향에 대해 살펴보았다. 금속산화물에 기능화시키는 나노입자 촉매는 금속산화물 표면에서 특정 기체에 대한 선택적 화학반응을 유도해 가스반응 선택도를 향상시키는 데 기인하며, 기공도가 조절된 멤브레인은 다양한 기체들 중에서 멤브레인의 기공보다 작은 기체분자들을 선택적으로 투과시켜, 가스센서의 정확도를 향상시키는 데 기인하고 있다. 특히, 이러한 촉매 기술과 멤브레인 기술들이 최적화되어 조절되었을 때 가스센서의 정확도는 매우 향상되게 되며, 이러한 정확도를 바탕으로

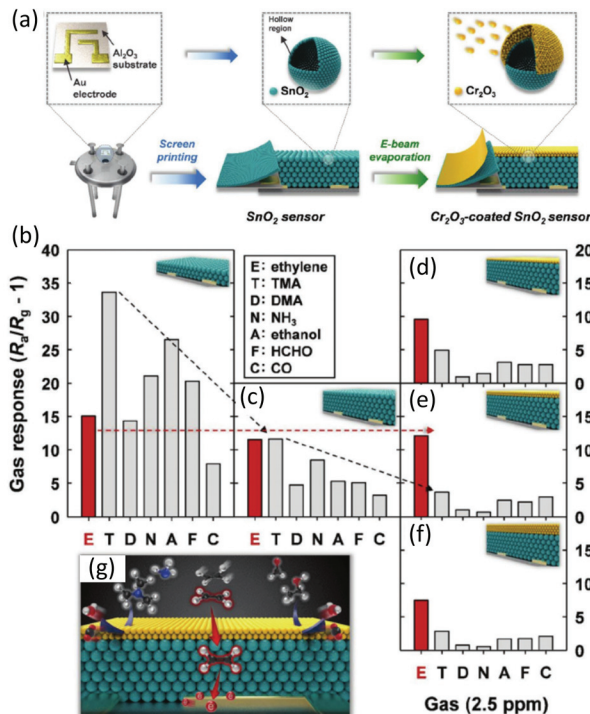


Fig. 7. (a) The schematic images of fabrication of a Cr_2O_3 loaded SnO_2 sensor, selective detection properties of (b) thin SnO_2 , (c) thick SnO_2 , (d) thin Cr_2O_3 loaded SnO_2 , (e) middle Cr_2O_3 loaded SnO_2 , (f) thick Cr_2O_3 loaded SnO_2 , (g) schematic image of gas sensing behaviors on Cr_2O_3 loaded SnO_2 [30].

공기질 모니터링, 질병 진단, 위험기체 알람, 음식물 신선도 모니터링 등 다양한 분야에 응용 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Ji-Soo Jang

<https://orcid.org/0000-0001-6018-7231>

감사의 글

이 논문은 한국과학기술연구원 기관고유과제(2021년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] J. S. Jang, L. R. Winter, C. Kim, J. D. Fortner, and M. Elimelech, *Trends Chem.*, **3**, 547 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.04.005>]
- [2] N. Yamazoe, *Sens. Actuators, B*, **108**, 2 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>]
- [3] N. Yamazoe and K. Shimanoe, *Sens. Actuators, B*, **138**, 100 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.01.023>]
- [4] N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, *Sens. Actuators, B*, **121**, 18 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>]
- [5] J. S. Jang, S. J. Choi, S. J. Kim, M. Hakim, and I. D. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4740 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201600797>]
- [6] S. J. Kim, S. J. Choi, J. S. Jang, H. J. Cho, W. T. Koo, H. L. Tuller, and I. D. Kim, *Adv. Mater.*, **29**, 1700737 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201700737>]
- [7] H. J. Han, S. H. Cho, S. Han, J. S. Jang, G. R. Lee, E. N. Cho, S. J. Kim, I. D. Kim, M. S. Jang, H. L. Tuller, J. J. Cha, and Y. S. Jung, *Adv. Mater.*, **33**, 2105199 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202105199>]
- [8] H. J. Han, G. R. Lee, Y. Han, H. Jang, E. N. Cho, S. Kim, C. S. Kim, S. Yim, J. W. Jeong, J. M. Kim, S. Yu, H. L. Tuller, and Y. S. Jung, *Adv. Funct. Mater.*, 2108891 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202108891>]
- [9] M. W. Ahn, K. S. Park, J. H. Heo, D. W. Kim, K. J. Choi, and J. G. Park, *Sens. Actuators, B*, **138**, 168 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.008>]
- [10] S. J. Kim, S. J. Choi, J. S. Jang, H. J. Cho, and I. D. Kim, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1587 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00047>]
- [11] S. J. Kim, S. J. Choi, J. S. Jang, N. H. Kim, M. Hakim, H. L. Tuller, and I. D. Kim, *ACS Nano*, **10**, 5891 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01196>]
- [12] J. S. Jang, H. J. Jung, S. Chong, D. H. Kim, J. Kim, S. O. Kim, and I. D. Kim, *Adv. Mater.*, **32**, 2002723 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202002723>]
- [13] I. D. Kim, A. Rothschild, and H. L. Tuller, *Acta Mater.*, **61**, 974 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.041>]
- [14] S. J. Choi, L. Persano, A. Camposeo, J. S. Jang, W. T. Koo, S. J. Kim, H. J. Cho, I. D. Kim, and D. Pisignano, *Macromol. Mater. Eng.*, **302**, 1600569 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201600569>]
- [15] M. H. Kim, J. S. Jang, W. T. Koo, S. J. Choi, S. J. Kim, D. H. Kim, and I. D. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 20643 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b00588>]
- [16] M. Drobek, J. H. Kim, M. Bechelany, C. Vallicari, A. Julbe, and S. S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 8323 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsmi.5b12062>]
- [17] I. S. Hwang, J. K. Choi, H. S. Woo, S. J. Kim, S. Y. Jung, T. Y. Seong, I. D. Kim, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3140 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am200647f>]
- [18] J. S. Jang, J. K. Kim, K. Kim, W. G. Jung, C. Lim, S. Kim, D. H. Kim, B. J. Kim, J. W. Han, W. Jung, and I. D. Kim, *Adv. Mater.*, **32**, 2003983 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202003983>]
- [19] J. H. Kim, J. K. Kim, J. Liu, A. Curcio, J. S. Jang, I. D. Kim, F. Ciucci, and W. Jung, *ACS Nano*, **15**, 81 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c07105>]
- [20] J. S. Jang, W. T. Koo, S. J. Choi, and I. D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11868 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05246>]
- [21] Z. J. Lin, J. Lü, M. Hong, and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5867 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60483G>]
- [22] N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112**, 933 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr200304e>]
- [23] N. Rangnekar, N. Mittal, B. Elyassi, J. Caro, and M. Tsapatsis, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7128 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00292C>]
- [24] B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J. Gascon, and F. Kapteijn, *Chem. Commun.*, **47**, 9522 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C1CC13431K>]
- [25] M. S. Yao, W. X. Tang, G. E. Wang, B. Nath, and G. Xu, *Adv. Mater.*, **28**, 5229 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201506457>]
- [26] H. Tian, H. Fan, M. Li, and L. Ma, *ACS Sens.*, **1**, 243 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acssensors.5b00236>]
- [27] W. T. Koo, S. Qiao, A. F. Ogata, G. Jha, J. S. Jang, V. T. Chen, I. D. Kim, and R. M. Penner, *ACS Nano*, **11**, 9276 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04529>]
- [28] J. S. Jang, J. Lee, W. T. Koo, D. H. Kim, H. J. Cho, H. Shin, and I. D. Kim, *Anal. Chem.*, **92**, 957 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03869>]
- [29] S. Y. Jeong, J. W. Yoon, T. H. Kim, H. M. Jeong, C. S. Lee, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 1446 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA09397C>]
- [30] S. Y. Jeong, Y. K. Moon, T. H. Kim, S. W. Park, K. B. Kim, Y. C. Kang, and J. H. Lee, *Adv. Sci.*, **7**, 1903093 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201903093>]