



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월06일
(11) 등록번호 10-1723449
(24) 등록일자 2017년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/414 (2006.01) G01N 27/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4141 (2013.01)
G01N 27/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0006672
(22) 출원일자 2015년01월14일
심사청구일자 2015년01월14일
(65) 공개번호 10-2016-0087560
(43) 공개일자 2016년07월22일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110066849 A*
KR101437289 B1
KR1020120048828 A
KR1020140097842 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
여순목
대전광역시 유성구 관평1로 12 (관평동, 대덕테크
노벨리7단지아파트) 706-701
김맹준
대구광역시 북구 학남로15길 40 (국우동) 301호
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 4 항

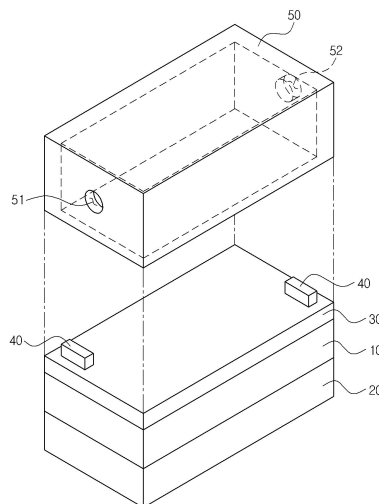
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 그래핀을 이용한 산소센서

(57) 요약

본 발명은 그래핀의 산화작용에 따른 저항의 변화를 측정하여 산소에 노출정도를 알 수 있고, 실리콘 기판의 하부에 설치되는 온도조절기의 온도조절에 따라 그래핀의 환원작용을 조절하여 영구적으로 사용 가능한 산소센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 525430-14

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 주요사업

연구과제명 양성자/이온빔 이용 연구 및 이용자 지원

기 여 율 1/1

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관(10);

상기 기관(10)의 상부에 전사 구비되어 산소에 노출정도에 따라 저항이 변하는 그래핀층(30);

상기 그래핀층(30)의 상부에 구비되는 두 개의 전극(40); 및

상기 그래핀층(30)과 상기 두 개의 전극(40)을 덮는 형태로 구비되는 덮개부(50);

를 포함하되,

상기 덮개부(50)는 산화된 상기 그래핀층(30)을 환원가스를 이용하여 환원된 산화그래핀으로 만들 때 선택적으로 사용되고, 환원가스를 유입하는 유입구(51) 및 내부 기체를 배출하는 배출구(52)를 포함하며, 환원가스가 상기 덮개부(50) 내부로 유입된 후, 상기 유입구(51) 및 배출구(52)는 닫히는 것을 특징으로 하는 그래핀을 이용한 산소센서.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 산소센서는

상기 기관(10)의 하부에 부착되는 온도조절부(20);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀을 이용한 산소센서.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 온도조절부(20)는 섭씨 20도에서 1000도까지 온도조절이 가능한 것을 특징으로 하는 그래핀을 이용한 산소센서.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 기관(10)은

SiO₂, TiN, Al₂O₃, TiO₂ 및 SiN 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 그래핀을 이용한 산소센서.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀을 이용한 산소센서에 관한 것으로, 종래에 비하여 보다 간단한 구조를 가져 제작 및 생산이

용이하고 부피가 작아 다방면에 사용이 가능한 산소 센서에 관한 것이다.

[0002] 산소는 화학 원소의 하나로 상온에서는 맛, 색깔 및 냄새가 없는 기체 상태로 존재하며 공기의 주성분으로 지구 뿐 아니라 우주 전체에 걸쳐 다른 원소와 공유 결합된 상태로 널리 퍼져있다. 산소는 생물의 호흡, 식물의 광합성, 산업상의 이용 및 기타 여러 방면에서 중요한 기체로 산소의 존재 유무와 그 농도에 따라 환경의 오염정도를 측정하기도 하고, 산업상 효율을 개선하기도 한다. 이러한 중요성 때문에 산소를 측정하기 위해 산소센서가 개발 되었고, 의료용, 학술용, 환경보존용 및 산업용으로 사용되고 있다.

[0003] 산소센서는 이렇듯 다방면에 사용되고 있지만 실생활에서 가장 쉽게 찾아 볼 수 있는 것은 자동차일 것이다. 최근 환경보존의 중요성이 부각되면서 배기가스에 대한 규제가 강화되고, 에너지의 중요성이 대두됨에 따라 정확한 연비와 연비개선에 대한 요구가 높아지고 있다. 이에 따라 각 자동차 회사들은 자동차에 배기가스 내 산소량을 측정하는 산소센서를 구비하고, 측정된 배기가스 내 산소량에 근거하여 연료분사량을 제어하거나, 촉매 컨버터 전후의 산소량을 비교하여 촉매컨버터의 효율을 모니터링 하는 시스템을 갖춘 자동차를 출시하고 있다.

배 경 기 술

[0004] 상기한 산소센서에 이용하는 종래의 기술은 지르코니아(Zirconia, ZrO_2), 초음파, 자기식, 적외선, 티타니아(Titania, TiO_2) 및 레이저 등을 이용하는 방법이 사용되고 있다. 이 중 지르코니아를 이용하는 방식은 지르코니아가 저온에서는 매우 저항이 크기 때문에 전류를 통하지 않으나 고온에서는 산소이온만 통과하여 기전력을 발생시키는 특성을 사용한다. 다시 말해 상기 지르코니아를 이용하는 방법은 산소를 이용한 일종의 발전기로, 발생하는 기전력을 측정함으로써 산소농도를 측정할 수 있다.

[0005] 일본공개특허 제1995-218468호("한계 전류식 산소 센서", 1995.08.18, 이하 선행기술 1)에는 상기 지르코니아의 특성을 이용하여 기체 중 산소농도를 측정하는 산소센서에 대해 개시된다. 보다 구체적으로 선행기술 1에서는 섭씨 650도 정도의 고온에서 지르코니아 판의 양쪽에 백금전극을 부착하고 일정 전압을 공급한 상태로 검사대상 기체를 지르코니아 판의 한쪽에 접촉되게 하고 나머지 한쪽은 산소농도가 높은 대기에 접촉되게 한다. 검사대상 기체에 산소가 존재하면 전압이 발생하며, 검사대상기체에 산소가스가 많을수록 강한 전압이 걸리게 된다. 이때 발생하는 전류의 세기를 측정함으로써 검사대상기체내의 산소 농도를 측정할 수 있는 장치이다. 선행기술 1의 지르코니아를 이용하는 방법으로 만들어진 산소센서는 수명이 3년 이상으로 길고, 교정이 불필요하며 유지비가 적은 장점이 있지만 가격이 비싸다는 단점이 있다.

[0006] 초음파를 이용하는 방법은 공기 매질의 밀도에 따라 음파의 전달 속도가 달라지는 특성을 바탕으로 하고 있다. 혼합기체 내에서 일정한 거리를 둔 두개의 트랜스듀서들 사이의 전달되는 음파의 파형을 분석하여 혼합기체의 밀도를 추정하고 주어진 성분의 기체에서 산소 분자량이 차지하는 비율을 구하는 방식이다. 초음파를 이용하는 방식은 반응속도가 빠르고 가격이 비교적 저렴하다는 장점이 있지만 음파의 파형을 분석하는 트랜스듀서를 구비해야 하고 이에 따라 부피가 커지는 단점이 있다.

[0007] 자기식 산소센서는 산소분자가 다른 기체 분자와 달리 상자성을 갖는 것을 이용한다. 상자성이란 외부의 자기장이 있으면 자기적 성질을 가지게 되지만, 외부의 자기장이 사라지면 다시 자기적 성질을 잃는 현상이다. 산소분자는 상자성을 가지기 때문에 자극에 끌여 당겨지는 성질을 가지게 되고, 이것을 응용하여 산소센서를 만든다. 보다 자세히는 휘트스톤 브리지 회로를 구성하고, 백금 온도측정 저항체 두 개를 상기 휘트스톤 브리지 회로의 2변을 이루게 구성한다. 그 중 한쪽의 온도측정 저항체를 자기장 속에 놓고 검출가스를 휘트스톤 브리지 회로로 흘린다. 검출가스 속에 산소가스가 포함되어 있으면 산소가 가지고 있는 상자성에 의해 자기장이 걸린 쪽의 온도측정 저항체 쪽으로 산소기체가 더 흐르며 휘트스톤 브리지 회로의 출력이 달라진다. 산소기체의 농도에 비례하여 출력이 달라지며 이 출력의 차이를 측정하여 산소가스의 농도를 알 수 있는 것이다. 자기식 산소센서는 수명이 길고 반응속도가 빠르다는 장점이 있지만 제품 가격이 높고, 진동에 의한 오차가 있는 단점이 있다.

[0008] 앞서 말한 방법들 외에도 적외선, 티타니아 및 레이저를 이용하여 산소를 측정하는 방법도 별개의 장치가 필요하거나 장치의 부피가 크다는 문제점을 가지고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 일본공개특허 제1995-218468호("한계 전류식 산소 센서", 1995.08.18.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 그래핀의 산화작용에 따른 저항의 변화를 측정하여 복잡하거나 다른 장치가 필요 없이 측정이 간단하고 부피가 작은 산소센서를 제공하는 것이다.

[0011] 또한 산화 그래핀의 환원작용을 통해 영구적으로 작동 가능한 산소센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 기판(10), 상기 기판(10)의 상부에 전사 구비되어 산소에 노출정도에 따라 저항이 변하는 그래핀층(30) 및 상기 그래핀층(30)의 상부에 구비되는 두 개의 전극(40)을 포함한다.

[0013] 상기 산소센서는 상기 기판(10)의 하부에 부착되는 온도조절부(20)를 포함한다.

[0014] 상기 온도조절부(20)는 섭씨 20도에서 1000도까지 온도조절이 가능하다.

[0015] 상기 기판(10)은 SiO₂, TiN, Al₂O₃, TiO₂ 및 SiN 중 어느 하나이다.

[0016] 상기 산소센서는 상기 그래핀층(30)과 상기 두 개의 전극(40)을 덮는 형태로 구비되는 덮개부(50)를 포함한다.

[0017] 상기 덮개부(50)는 환원가스를 유입하는 유입구(51) 및 내부 기체를 배출하는 배출구(52)를 포함한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 그래핀을 이용한 산소센서는 그래핀의 산화작용에 따른 저항변화를 측정함으로써 저항을 측정하기 장치 외에 다른 장치가 필요 없어 기존의 산소센서보다 구성이 간단하다.

[0019] 또한 그래핀을 이용하여 기존의 산소센서보다 부피가 작은 산소센서를 제조할 수 있다.

[0020] 또한 실리콘기판 온도조절과 환원가스와 열처리로 산화그래핀을 환원된 산화그래핀으로 만들어 영구적으로 사용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀을 이용한 산소센서의 사시도.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀을 이용한 산소센서의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0023] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0024] 앞서 종래의 다양한 산소 측정 기술에 대하여 설명하였다. 한편 최근 다양한 분야에서 그래핀(graphene)을 활용

하는 여러 기술이 개발되고 있다. 그래핀이란 탄소 원자로 이루어져 있으며 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막을 말하는 것으로, 상술한 바와 같이 한 층의 두께가 0.2nm 정도인 완벽한 2차원 물질로서 물리적 및 화학적 안정성도 높다. 그래핀은 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통하고, 반도체로 주로 쓰이는 단결정 실리콘보다 100배 이상 전자를 빠르게 이동시킬 수 있고, 강도는 강철보다 200배 이상 강하며, 최고의 열전도성을 자랑하는 다이아몬드보다 2배 이상 열전도성이 높으며, 탄성이 뛰어나 늘리거나 구부려도 전기적 성질을 잃지 않는 등 매우 우수한 성질을 가지는 신소재이다.

[0025] 이러한 그래핀의 특성 중 하나는 섭씨 25도 이상에서 산소와 반응하는 산화작용을 일으켜 산화그래핀이 된다는 것이다. 산화 반응이란 분자, 원자, 이온이 전자를 잃고 산화수(Oxidation number)가 증가하는 것을 말한다. 산화 반응은 학술뿐만 아니라 산업 및 주변 환경에서도 쉽게 찾아볼 수 있다. 그 대표적인 예가 철(iron, Fe)이다. 일상생활에서도 쉽게 볼 수 있는 철은 물과 접촉하면 대기 중의 산소와 산화반응하여 산화철이 된다. 산화철은 철에 비해 전기전도도가 떨어지고, 강도가 약해져 쉽게 부스러지는 등 순수한 철에 비해 특성이 달라진다. 환원 반응은 상기 산화반응과 반대되는 것으로 분자, 원자, 이온이 전자를 얻고 산화수(Oxidation number)가 감소하는 것을 말한다. 산화반응과 마찬가지로 환원반응의 대표적인 예는 철이다. 자연 상에 존재하는 철광석은 산화철이 다른 광물과 함께 섞여 있는 돌덩어리로, 철을 이용하려면 철광석에서 철을 뽑아내야 한다. 순수한 철을 생산하는 제련은 용광로에 산화철을 포함하고 있는 철광석과 탄소를 섞어 산화철의 환원반응, 탄소의 산화반응을 유도하는 것으로 산화철은 환원되어 철이 되고, 탄소는 산화되어 일산화탄소가 되는 과정이다. 이렇게 환원된 철은 본래 가지고 있던 특성인 우수한 전기전도도와 강성을 가지게 된다.

[0026] 상기한 철의 예와 같이 산화시 특성이 달라지는 것은 철 뿐 아니라 다른 대부분의 물질도 마찬가지다. 그래핀 또한 산화그래핀으로 바뀌면 그래핀이 가지고 있는 우수한 전기전도도특성을 잃게 된다. 다시 말해 그래핀의 저항이 올라가 전기가 잘 통하지 않는 성질을 가지게 되는 것이다. 또한 다른 물질과 마찬가지로 산화그래핀을 환원해 그래핀으로 만들면 본래 가지고 있던 특성을 다시 가지게 된다. 산화그래핀을 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide)로 만드는 방법은 몇 가지가 알려져 있다. 첫 번째로는 하이드라진(Hydrazine, N₂H₄)이나 하이드라진 수화물(N₂H₄·H₂O)용액에 24시간동안 섭씨 100도로 가열해서 만드는 방법, 환원가스를 노출시킨 후 섭씨 1000도에서 가열하는 방법, 수소플라즈마 상태에서 수 초간 산화그래핀을 노출시키는 방법 및 강한 펄스 빛에 노출시키는 방법 등이 있다. 상기 방법 중 하이드라진이나 하이드라진 수화물을 사용하는 방법이 가장 많이 쓰이고, 환원가스를 노출시킨 후 섭씨 1000도에서 가열하는 방법이 그래핀에 가장 가까운 환원된 산화그래핀을 생성한다.

[0027] 본 발명은 상기한 바와 같은 그래핀의 산화 및 환원 특성을 이용하며, 환원 방법으로는 환원물이 그래핀에 가장 가까운 환원가스를 사용하는 방법을 적용한 산소센서를 제시하고자 한다.

[0028] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀을 이용한 산소센서에 대해 간략하게 도시한 도면이다. 도 1을 참조로 하여 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀을 이용한 산소센서의 구조 및 작동 원리를 설명한다.

[0029] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀을 이용한 산소센서는 저항을 측정하기 위해 기판(10), 상기 기판(10)의 하부에 구비되는 온도조절부(20), 상기 기판의 상부에 전사 구비되어 산소에 노출 정도에 따라 저항이 변하는 그래핀층(30), 상기 그래핀층(30)의 상부에 구비되는 두 개의 전극(40)을 포함한다.

[0030] 상기 기판(10)은 SiO₂, TiN, Al₂O₃, TiO₂ 및 SiN 중 어느 하나일 수 있으며 상기한 본 발명의 일실시예에서는 SiO₂를 사용한다.

[0031] 상기 온도조절부(20)는 섭씨 20도에서 섭씨 1000도까지 온도조절이 가능하다. 온도조절범위의 하한인 섭씨 20도는 섭씨 25도 이상에서 그래핀의 산화반응이 일어나기 때문에 이를 방지하기 위함이고, 온도조절범위의 상한인 섭씨 1000도는 해당 온도에서 그래핀의 환원반응이 일어나기 때문이다.

[0032] 상기 구조의 산소센서는 상기 그래핀층(30)에 노출된 대상기체 내에 존재하는 산소를 검출한다. 앞서 말했듯, 그래핀은 섭씨 25도 이상인 상태에서 산소에 노출되면 산화가 시작되어 산화그래핀으로 변한다고 알려져 있다. 그래핀이 산화그래핀으로 변하게 되면 그래핀이 본래 가지고 있는 우수한 전기전도도특성을 잃어버리게 된다. 다시 말해, 그래핀의 저항값이 올라가게 되어 전기가 잘 통하지 않는 성질을 가지게 된다. 상기한 그래핀의 특성을 이용하여 산소를 측정하는 방법은 다음과 같다. 상기 온도조절부(20)를 이용하여 온도를 섭씨 25도 이상의 온도로 일정하게 유지하며 검사대상기체를 상기 그래핀층(30)의 위로 흘려보낸다. 검사대상기체에 산소가 포함되어 있다면 상기 그래핀층(30)은 산소와 접촉하여 산화작용이 일어나 상기 그래핀층(30)의 그래핀이 산화그래핀으로 변하게 되고, 그에 따라 상기 그래핀층(30)의 저항이 변하게 된다. 상기 그래핀층(30) 상부에 구비된 두

개의 상기 전극(40)에 저항측정을 위한 회로나 저항측정기를 연결하여 산화된 상기 그래핀층(40)의 면저항을 측정함으로써 검사대상기체의 산소농도를 알 수 있다.

[0033] 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명의 일실시예에 따른 그래핀을 이용한 산소센서는 상기 그래핀층(30)과 상기 두 개의 전극(40)을 덮는 형태로 구비되는 덮개부(50)를 포함한다.

[0034] 상기 덮개부(50)는 환원가스를 유입하는 유입구(51) 및 내부 기체를 배출하는 배출구(52)를 포함한다.

[0035] 상기 덮개부(50)는 산화그래핀을 다시 환원된 산화그래핀으로 만드는데 필요한 밀폐구조를 만들기 위해 필요하다. 앞서 말했듯 산화그래핀은 환원가스를 그래핀에 노출시키고 섭씨 1000도 정도의 열처리를 하면 다시 환원된 산화그래핀으로 환원된다. 이때 환원가스로는 수소(H₂), 요소(urea, CO(NH₂)₂), 질소(N₂), 아르곤(Ar)등이 사용된다. 상기한 방법을 이용하기 위해 상기 덮개부(50)를 상기 그래핀층(30)과 상기 전극(40) 상부에 덮은 후 상기 유입구(52)와 상기 배출구(52)를 열고 상기 유입구(51)를 통해 환원가스를 유입한다. 충분한 양의 환원가스를 유입하면 상기 유입구(51)와 배출구(52)를 닫아 내부공간을 밀폐하고 상기 온도조절부(20)를 통해 온도를 섭씨 1000도로 조절해 열처리를 한다. 상기 방법을 이용하면 산화그래핀은 환원된 산화그래핀으로 환원되어 영구적인 사용이 가능하다.

[0036] 본 발명은 산소 퓨즈(fuse)로도 사용 가능하다. 상기 퓨즈란 통상 낮은 온도에서 녹아버리는 합금으로 만든 짧은 전선을 지칭하며 전선에 규정 값 이상의 과도한 전류가 계속 흐르지 못하게 자동적으로 차단하는 일종의 안전장치이다. 본 발명을 이용한 산소 퓨즈는 높은 온도에서 그래핀은 산화반응이 급격하게 일어나고, 이에 따라 저항이 급격하게 높아진다는 점을 이용한다. 순수한 그래핀은 약 $300\Omega/cm^2$ 의 낮은 면저항을 가지지만 섭씨 600~700도에서 산화그래핀은 약 $10^{10}\Omega/cm^2$ 의 매우 높은 면저항을 가진다. 산소의 유입을 막거나 산소에 민감한 장치 또는 장소에 섭씨 600~700도의 고온을 유지하며 상기 전극(40)에 산소 차단회로 또는 산소감지회로를 연결해 구성한다면, 소량의 산소에도 상기 그래핀층(30)의 급격한 저항변화가 일어나는 회로를 구성할 수 있으므로, 산소 퓨즈로 활용할 수 있다.

부호의 설명

[0037]

10 : 기판

20 : 온도조절부

30 : 그래핀층

40 : 전극

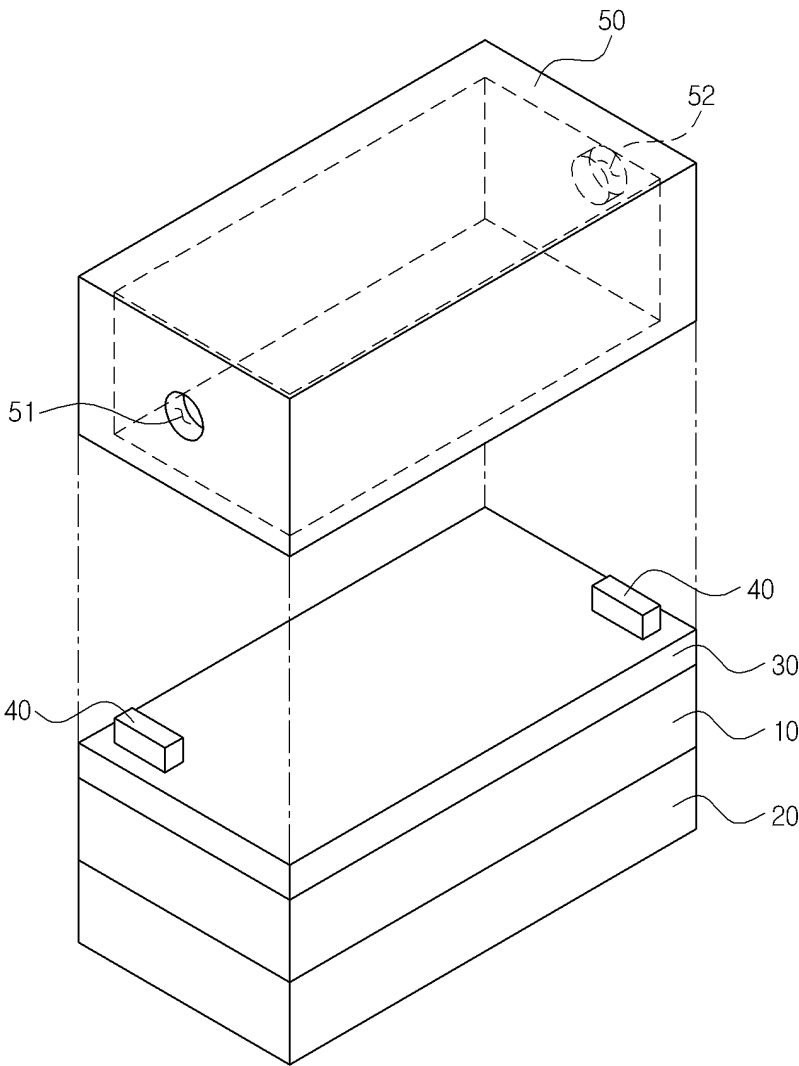
50 : 덮개부

51 : 유입구

52 : 배출구

도면

도면1



도면2

