극지 동토층에서 배출되는 온실가스 모니터링을 위한 맞춤형 가스센서 개발

Development of customized gas sensors to monitor greenhouse gases discharged from the polar permafrost soil



인하대학교

제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 "국내 학·연 극지연구진흥프로그램(PAP사업)"에 관한 연구"(극지 동토 층에서 배출되는 온실가스 모니터링을 위한 맞춤형 가스센서 개발)"과제의 최종보고서(보고 서명: 극지 동토층에서 배출되는 온실가스 모니터링을 위한 맞춤형 가스센서 개발)로 제출합 니다.

	연구기관명	·	인;	<u></u> 라 다	학교
	연구책임자	:	김	상	섭
국지	참여연구원	:	김	현	우
	"	:	김	진	ප
	"	:	방	재	-10년 년
	"	:	01	하	ප
	"	:	남	명	성
	"	:	김	태	언
	"	:	01	명	흔
	"	:	김	U 0	Ы
	"	:	바	랏	Ē

2024. 01. 16

요 약 문

I.제 목

극지 동토층에서 배출되는 온실가스 모니터링을 위한 맞춤형 가스센서 개발

Ⅱ. 연구목표

- 최종목표: 동토층에서 배출되는 온실가스를 모니터링 할 수 있는 초고감도 맞춤형 가스 센서를 개발함.
- (1) 토양에서 배출되는 온실가스 감지에 적합한 화학저항식 센서 소재 개발
- (2) CO₂ 가스를 선택적으로 감지 가능한 센서 개발

(3) 극지동토층에 설치 가능한 시작품 수준의 CO₂ 가스센서 개발

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

- 토양에서 배출되는 온실가스 감지에 적합한 화학저항식 센서 소재 개발
- 가스의 감응에 적합한 최적의 센싱방식과 센서 소재 개발
- 가스의 감지 농도 범위에서 감응 성능을 가지는 센서 소재 개발
- 가스 감응에 있어 습도에 둔감한 특성을 가지는 센서 개발
- CO₂ 가스를 선택적으로 감지 가능한 센서 개발
- CO2 가스에 대한 선택적 감응 특성 확보를 위하여 금속촉매 나노입자의 소재 선정
- CO₂ 가스에 대한 선택적 감응 특성 확보를 위하여 금속촉매의 분포, 크기, 형상 조절에 의한 선택적 센싱능력의 향상
- 센서 표면에 대한 각종 빔조사에 의하여 표면 결함 생성 등 표면 개질에 의한 선택적 센
 싱능력 향상
- 극지동토층에 설치 가능한 시작품 수준의 CO₂ 가스센서 개발
- 극지연구소와의 공조/협업을 통하여 동토층으로부터 나오는 온실가스를 효과적으로 모니
 터링할 수 있는 센서의 spec 탐색
- 본 과제에서 개발한 온실가스센서 모듈을 극지연구소와 협의한 장소에 설치하여 성능 시 험

IV. 연구개발결과

1. 1차년도

- CO₂ 가스 센싱을 위한 유리 평판 센서 [유리가 기판과 센서 동시 역할] 개발
- 유리분말 페이스트를 적용한 CO₂ 가스 센서 제작 기술 개발
- N₂O 가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발
- MOF 계 신물질 합성과 센서 성능평가 [가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발]
- 마이크로웨이브를 이용한 나노복합체 합성과 센싱 특성 평가

- 빔조사에 의한 가스센싱 특성 개선 가능성 조사
- 빔조사에 의한 가스센싱 특성 개선 가능성 조사_극지연구소 관련분야 석학과의 communication

2. 2차년도

- CO₂ 가스 센싱을 위한 유리 평판 센서 [유리가 기판과 센서 동시 역할] 개발
- 유리분말 페이스트를 적용한 CO₂ 가스 센서 제작 기술 개발
- MOF 계 신물질 합성과 센서 성능평가 [가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발]
- 1) Hf-BTC-SO4 합성
- 2) ZnO-Co₃O₄ MOF 합성
- N₂O 가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발
- 빔조사에 의한 가스센싱 특성 개선 가능성 조사
- 마이크로웨이브 합성법을 적용한 N₂O 센싱 특성 평가
- 성능지표 [CO₂ 기준] 평가 수행 [최종 목표 선제 달성]
- 동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec 탐색 및 극지연구소 석학과의 communication

3. 3차년도

- CO₂ 가스 최적 센서소재 적용 센서모듈 제작
- 센서소재 분석
- 센서모듈 실험실 test
- 센서모듈 극지 현지 test
- 온실가스의 선택적 감지를 위한 패턴인식
- 다종의 감지소재를 활용한 센서 라이브러리 구축

V. 연구개발결과의 활용계획

가. 활용방안

- 토양호흡 가스 모니터링-한국이 온실가스배출 감축 의무국이 될 경우를 대비 가능; 온실가 스 모니터링을 통한 기후변화 대비 가능 및 배출량 저감시설 확충에 대한 기준을 확립할 수 있음.
- 산업 환경 모니터링-산업 환경 모니터링을 통해 작업자의 안전 확보 및 작업 환경 개선.
- 농업/생활 환경 모니터링-농업 환경에서의 가스 모니터링을 통한 수확량 예측 시스템 개 발; 음식물 쓰레기 냄새 모니터링.

나. 기대효과

- 동토층의 변화로 인한 지중, 지표, 대기층의 교란 및 인간에의 영향 평가 자료의 확보, 실측
 을 기반으로 얻게 되는 데이터의 축적을 통해 온난화, 기후변화에 대한 빅데이터 구축.
- 극지의 기후변화뿐만 아니라 이 변화가 한반도에 미치는 영향을 예측하여 정책 결정의 근거 로 활용.
- 극지의 측정시스템 확보를 통하여 극지 관련 연구분야 [대기질, 동토층]의 발전에의 기여,
 대한민국의 극지활동분야에서의 위상제고.
- 유무기 하이브리드 및 glass 기반 소재를 이용한 새로운 가스센싱 메카니즘의 정립으로 관

련분야 발전에 기여-토양에서 배출되는 가스 센싱 기술의 획기적 발전.

- 유리 평판이나 기판의 분극 및 전기화학적 특성에 관한 메카니즘을 통하여 화학센서뿐 아니
 라 에너지, 전자소자등 미래 기술에 획기적인 돌파구가 될 것으로 예측됨.
- 센서부품을 취급하는 기업에 기술이전을 실시하여 각 산업분야의 고성능 센서 제품 생산; 가스센서 제품의 절대량이 일본을 비롯한 해외에서 생산, 수입되므로 무역역조의 개선에 기 여.



모	テレ
	시

제	1	장 서론	p.	6
제	2	장 국내외 기술개발 현황	p.	8
제	3	장 연구개발수행 내용 및 결과 제 1 절 1차년도 제 2 절 2차년도 제 3 절 3차년도	р. р. р. р.	11 11 17 31
제	4	장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 제 1 절 연구목표 제 2 절 연구내용 제 3 절 연구달성도	р. р. р. р.	47 47 48 50
제	5	장 연구개발결과의 활용계획	p.	56
제	6	장 참고문헌	p.	57

제 1 장 서론

1. 연구의 필요성

가. 국내·외 연구동향 및 기존연구의 문제점

- 극지방 동토층에서 배출되는 온실가스는 지구온난화를 유발하며 이의 선제적 정밀 모니터 링이 필요
- 온실가스는 지구복사에너지의 일부를 흡수한 뒤 다시 지표면으로 보내 지구의 온도를 높
 이는 역할을 함. 온실가스는 대기의 1% 밖에 차지하지 않지만, 지구의 온도를 높이는 데
 중요한 역할을 함.
- 지구전체 면적의 9%를 차지하는 극지방에서는 최근 지구온난화에 따른 빙하감소가 진행
 중이라 영구동토층의 탄소가 모두 온실가스로 나온다면 전 지구적 재앙이 예상됨.
- 온실가스에 의한 기후변화와 그에 따른 재앙에 대응하기 위해서는 온실가스의 모니터링
 을 통한 데이터 축적 및 분석이 필요함.
- 극지방의 급격한 환경변화에 대한 동토층 지역 관측 거점을 확보하고 ICT 융복합 관측 기술 개발 및 관련 기술 선점 필요
- 극지 기후 변화를 원격으로 장기간 관측하기 위한 기술 개발 필요
- 국내에서 토양호흡 연구가 수행되기 시작한 것은 비교적 최근으로 심지어 토양호흡을 통한
 온실가스에 대한 연구는 전무한 상황임
- 토양호흡 관련 연구는 적외선기체분석기의 발달과 더불어 CO₂ 가스에 대한 접근이 몇몇 연구자들에 의해 이루어짐.
- 국내에서도 토양호흡 관측의 중요성과 필요성을 깨달음에 따라 점점 연구의 필요성이 제 기되고 있지만 아직 표준화된 측정기기가 없으며, 토양 가스에 대한 측정 방법 및 모니터 링에 대한 연구는 전무함.
- [국외] 기후변화와 관련된 생태계 탄소수지 연구에서 토양호흡 관측의 중요성이 대두된 이 후 토양에서 이산화탄소 방출을 직접 측정하는 쳄버법을 통한 연구가 진행됨.
- 최근에는 광역적이고 장단기적인 지구규모의 탄소순환을 예측하고 그 정확성을 높이기 위한 검증자료로 산림, 초지, 농경지 등 다양한 식생과 토지이용패턴에 따른 토양호흡량 변화, 토양호흡과 환경 요인(온도, 수분 등)의 상관성과 같은 다양한 토양호흡 연구가 진 행되고 있음.
- 토양에서 나오는 non-CO₂ 가스 센싱 연구는 미진한 실정임. 또한 본 연구개발에서 제안 한 신소재를 사용하는 센싱 방식은 그 선례를 전 세계적으로 찾아보기 힘듦.
- 동토층에 대한 온실가스의 센싱에 대한 연구는 시작단계이며 기본적으로 고가의 비분산
 적외선식 가스센서 기성제품을 사용하는 상태이고 저항식 등 고감도 센서에 대한 연구는
 전무한 실정임.

나. 관련 연구동향 및 독창성(창의성)

기존 연구 동향	본 연구의 독창성 [창의성]
non-CO2 토양 온실가스에 대한 측정 방	핵심적인 온실가스인 CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O 가스를

법 및 모니터링에 대한 연구는 미진함	각각 선택적으로 감지 가능한 센서 개발
동토층에 대한 온실가스의 센싱에 대한	온실가스용 고감도 저항식 가스센서 개발
친구는 시작인계이며 기존의 고가의 미군	
산석외선식 가스센서 기성제품을 사용하	온실가스를 저가의 단순한 구조로 간단하게
는 상태이고 저항식 등 고감도 센서에 대	센싱하는 기술
한 연구는 전무한 실정	
토양 온실가스에 대한 측정 농도범위 [저	유무기 차이버리도 및 시스재 보하체르 토
농도 하한 포함]에서 원활히 동작하는 센	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
서의 부재	안 재료적 당업에 의안 센지 성증의 고도와
동토층 온도범위 에서 원활히 동작하는	발열효과를 극대화하는 구조를 적용하여 저
센서의 부재	온센싱 및 저전력 센싱 구현
	토양가스 센싱 spec [고습도 환경] 을 적용-
토양온실가스의 환경을 고려한 센서기술	습도변화에 둔감한 센서 소재 개발 적용
의 미성숙	기존의 통념을 뛰어넘는 내구성이 강한 새로
	운 센싱소재의 적용

다. 연구과제의 중요성

- > 동토층에서 나오는 온실가스 센싱에 대한 연구는 시작단계이며, 본 과제를 통하여 실제 환경에서 적용 가능한 센서 모듈 시작품 제작함-실제 환경에서의 습도, 온도, 가스농도 범위를 고려한 맞춤형임.
- 기존의 고가의 복잡한 분산적외선식 센서를 대체하여 저가의 간단 구조의 저항식 센서 모듈을 제작.
- C 감응 농도 범위: CO₂: 200 ppm-5,000 ppm; CH₄: 1 ppm-80 ppm, N₂O: 0.2 ppm-10 ppm로 세계최고 수준보다 광범위 농도동작 가능 [온실가스 3종의 전지구 대기중 평균 농도: CO₂: 410 ppm; CH₄: 1.9 ppm, N2O: 0.33 ppm @eea.europa.eu 싸이트]
- 저온 센싱 특성: @ 5 V & 100°C 조건에서 >1.2@2000 ppm [CO₂]; >1.2@40 ppm [CH₄]; >1.2@5 ppm [N₂O]의 감도로 세계최고 수준임.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 국내외 기술개발 시장 규모 및 현황

전 세계 고급 CO₂ 센서 시장 규모는 2021년에 8억 1,480만 달러에 이를 것으로 예상되며, 2031년에는 2,006억 4,000만 달러에 도달하여 에측 기간 동안 9.4%의 연평균 성장률 (CAGR)을 보일 것으로 예상된다. 센서 시장은 NDIR CO₂ 센서와 화학적 CO₂ 센서로 구분되며, 제품 측면에서는 NDIR CO₂가 가장 큰 부분임. 〈그림 2-1, 2-2〉



가스센서는 실내와 실외의 대기 품질, 산소흡착량 등을 측정하기 위한 센서로서 IoT 서비스의 구현으로 인해 초소형 저전력 무선 가스 센서 중심으로 성장이 전망됨. 글로벌 주요 기업으로는 Honeywell, MSA Safety, Bosch, Amphenol 등이 있으며, 국내 주요기 업으로는 센텍코리아, 와이즈산전 등이 있음. 〈그림 2-3, 표 2-1〉



< 글로벌 주요 기업 >	
Source: Market Research Future ('20	9)

업체명	시장점유율('19)
Honeywell	14.7 %
MSA Safety	13.3 %
Bosch	11.7 %
Amphenol	10.4 %

< 국내 주요 기업 > Source: KTW Analysis

Source: KTW Analysis

업체명	센서 매출('19) / 억원
와이즈산전	ā.
센텍코리아	5

<그림 2-3> 센서 시장의 글로벌 점유율 및 주요기업('19)

〈표 2-1〉 센서별 주요기업 동향

Source: 각 사 Homepage, Press news

업체명	센서 매줄액	
		- 매년 200만 개 이상의 가연성 가스 센서를 생산, 휴
Llon orwight (미그)	3.2억 달러	대용 가스 검출기 시장 선도
Homeywell (14)	('19)	- 휴대용 가스 검출기느 전체 매출액의 30% 비중 차
		احـــــــــــــــــــــــــــــــــــ
MSA Safety (미	3.6억 달러	- 안전 제품 및 장비 제조사로 다양한 가스 누출을 감
국)	('19)	지하는 산업용 가스 센서 위주의 사업 영역 보유
		- BME680 콤보 MEMS 솔루션은 공기 품질 측정, 다
		양한 종류의 가스 감지 등 IoT용 애플리케이션 및
		스마트기기를 위한 기능 구현
Decel (Fol)	2.6억 원 ('19)	- 비용 절감 방식으로 정확도는 높이고, 소비전력은
BOSCII (국일)		낮게 제조
		- 스마트 홈, 스마트 오피스 및 건물, 스마트 에너지,
		스마트 교통, HVAC, 노인 간호 및 스포츠/피트니스
		에 사용
		- '19년에 저전력특성으로 구동되는 LoRa 무선통신
이이ㅈ사저 (친구)	4.6억 원 ('19)	기능을 탑재한 산업용 누액감지기를 제품화
과학으선선 (한국)		- 화학물질 관리법 대응이 필요한 다수 기업에 설치
		및 운용
		- 반도체식 MEMS 가스 센서 기술이 접목된
		ALCOSCAN-C를 개발, 기기에 날숨을 불어넣지 않
세테그기시 (치그)	150어 원 ('10)	아도 저소비전력으로 6ppm의 극 저농도 알코올 감
친구포여주 (친구)	150억 원(19) -	
		- 20년 말부터 경찰청에 납품, 해외 50개국 바이어와
		신규 바이어 발굴을 통해 수출 확대

2. 연구결과의 기대효과

- > 동토층의 변화로 인한 지중, 지표, 대기층의 교란 및 인간에의 영향 평가 자료의 확보,
 실측을 기반으로 얻게 되는 데이터의 축적을 통해 온난화, 기후변화에 대한 빅데이터 구
 축.
- 극지의 기후변화뿐만 아니라 이 변화가 한반도에 미치는 영향을 예측하여 정책 결정의
 근거로 활용.
- 극지의 측정시스템 확보를 통하여 극지 관련 연구분야 [대기질, 동토층]의 발전에의 기
 여, 대한민국의 극지활동분야에서의 위상제고.
- 아무기 하이브리드 및 glass 기반 소재를 이용한 새로운 가스센싱 메카니즘의 정립으로
 관련분야 발전에 기여-토양에서 배출되는 가스 센싱 기술의 획기적 발전.
- 유리 평판이나 기판의 분극 및 전기화학적 특성에 관한 메카니즘을 통하여 화학센서뿐
 아니라 에너지, 전자소자등 미래 기술에 획기적인 돌파구가 될 것으로 예측됨.

신서부품을 취급하는 기업에 기술이전을 실시하여 각 산업분야의 고성능 센서 제품 생산; 가스센서 제품의 절대량이 일본 등 해외에서 생산, 수입되므로 무역역조 개선 기여.



제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 1차년도

- CO₂ 가스 센싱을 위한 유리 평판 센서 [유리가 기판과 센서 동시 역할] 개발
- 유리기반 센서의 전기저항식/이온전도식 가스센싱을 적용. 이온전도식 센싱 메커니즘과 촉매
 에 대한 이론 확립. 〈그림 3-1〉은 확립된 이론의 모식도임.
- 감도의 성능 목표치인 20%를 상회하는 수준으로 연구 목표 달성의 가능성을 보임 <그림
 3-2>.
- UV 조사 시간 조절하여 금속 촉매의 사이즈와 표면 커버율 [surface coverage]을 조절 〈그 림 3-3(a-e)〉.
- UV 조사 시간에 따른 표면 커버율 〈그림 3-3(f)〉는 CO₂ 센싱을 위한 최적의 UV 조사 시 간 확립함.
- 유리 분말 사이즈별 센싱 감응도 비교 및 최적화 분말 사이즈 파악하였음. 〈그림 3-4〉





〈그림 3-2〉 유리평판 센서 특성 조사: (좌) 온도별, (우) UV 조사 시간별 저항 곡선.



〈그림 3-3〉Au 기능화한 유리 평판 센서의 (a)-(e) SEM 이미지, (f) UV 조사 시간에 따른 Au 표면 적용 범위 변화 그래프.



- 유리분말 페이스트를 적용한 CO₂ 가스 센서 제작 기술 개발
- 유리분말을 페이스트(paste)화하여 실크스크린 프린팅 방법으로 센서소자를 구현함.
- 센서제작 공정기술 개발

0	STANDARD TESTING SIEVE				
	Standard	Alpha-torpin	전극위에		
Soda-lime	test		stick을	도 코 도 퀜 .	ק ב וב
slide glass의	shieves로	eol과	이용하여	도포두께:	신소 및
분쇄	분말 크기	비세유리문말	유리분말	0.2 mm	얼저리 신행
	조정	혼합	포		

〈그림 3-5〉 유리 분말 페이스트 센서 감지부 제작 공정 개발



〈그림 3-6〉 유리 분말 페이스트 센서 제작 과정

- CO₂ 센싱 성능평가



〈그림 3-7〉 유리 분말 페이스트 CO2 센서 성능평가_최적온도 탐색

- N₂O 가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발
- SnO₂ 나노선 구조의 센싱 물질 개발 〈그림 3-8(a)〉.
- TeO₂ 브랜치 구조를 형성하여 나노선-브랜치 구조의 p-n 이종접합 물질 합성. 〈그림 3-8(b)〉.
- Heterojunction 조절과 일함수의 최적화로 N₂O 가스 센싱 특성 향상 조사.
- 선행 연구로 SnO₂ 나노선-TeO₂ 브랜치 구조체를 대상으로 NO₂ 가스 테스트를 진행. <그림
 3-9(a)〉는 단순 SnO₂ 센서, <그림 3-9(b)〉는 SnO₂-TeO₂ 센서의 각 온도별 NO₂ 10ppm에 대한 감도를 보여줌.
- 〈그림 3-10(a)〉, 〈그림 3-10(b)〉는 각각 순수 SnO₂ 센서와 TeO₂ 브랜치형 SnO₂ 센서의 온 도별 NO₂ 10ppm에 대한 반응 및 회복시간을 보여줌.
- 순수 SnO₂ 나노선 센서에 비해 우수한 반응속도를 보였고 특히 회복속도의 뛰어난 감소를 보임. 이를 극지 동토층 가스 [특히 N₂O] 센서 개발에 적용하여 반응, 회복시간을 현저히 낮출 수 있을 것으로 보임.
- 이종접합 구조체의 합성으로 N₂O 가스 센싱의 고감도 확보 가능성 확인. 2차년도에 이종접 합 구조체에 금속 촉매 혹은 비정질 카본을 기능화 하거나, 빔조사 등의 표면 개질을 통하여 시제품 적용가능 수준의 고감응도를 확보할 수 있을 것으로 예상됨.



〈그림 3-8〉(a) SnO₂ 나노선 구조 및 (b) TeO₂ 브랜치 구조를 형성한 SEM 이미지



<그림 3-11〉SnO₂ 및 SnO₂-TeO₂ 센서의 감응도 변화 곡선.

○ MOF 계 신물질 합성과 센서 성능평가 [가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발]

- Solvothermal 공법에 의하여 sulfate-functionalized hafnium-organic frameworks [Hf-BTC-SO₄]를 합성하여 환원성 가스인 NH₃ 센싱에 테스트. 향후 온실가스 적용 연구로 확장가능함.
- 마이크로웨이브를 이용한 나노복합체 합성과 센싱 특성 평가

⁻ 마이크로웨이브 오븐을 이용한 새로운 합성법을 창안하여 graphene-SnO₂ 복합나노물질을 합성.

- 이 복합체는 graphene-SnO₂ 복합체나 SnO₂ 단일체에 비해 뛰어난 감응특성 [Response = 72 at 5 ppm NO₂]을 발현함.



〈그림 3-12〉좌측: 마이크로웨이브 합성에 의한 복합체 제작과정; [microwave 합성에 의한] graphene-SnO₂ 복합나노물질의 감도 수월성; 복합체의 TEM 사진. 우측: 각종가스에 대한 graphene-SnO₂ 복합나노물질의 감도의 변화

- 빔조사에 의한 가스센싱 특성 개선 가능성 조사
- 이온빔 조사: NO₂ 가스 감도 [Sensor response]의 획기적인 증가가 나타남. 또한 이 증가효과는 다른 가스
 에 대하여는 나타나지 않고 오직 NO₂ 가스에 대하여만 나타나는 것으로 보아 이온빔조사에 의하여 NO₂
 가스의 감응의 선택성이 확보되었음을 확인함.
- 이온빔 조사에 의한 표면 개질 그리고 이에 의한 감응특성 및 선택성 향성에 관한 메카니즘을 탐색하기 위 하여 First-principle DFT [density functional theory] 계산, PL 분석, XPS 분석을 행함.



〈그림 3-13〉 좌측: 온도와 ion fluence의 변화에 따른 감도의 변화. 우측: 각종가스에 대한 이온빔 조사 전후의 감도의 변화 [센싱온도: 150℃; 가스 농도: 2 ppm; ion fluence: 1 x 10¹⁶ ions/cm²].

- 레이저빔 조사: 산화물반도체 표면에 레이저 빔을 조사하여 oxygen vacancy를 생성하여 특정 가스에 대한 감응성과 선택성을 향상이 가능함.



〈그림 3-14〉 100℃ 측정한 가스 센싱 특성: (a) 저항 곡선, (b) 감도, (c) 반응 시간, (d) 회복 시간.

- 빔조사에 의한 가스센싱 특성 개선 가능성 조사 극지연구소 관련분야 석학과의 communication
- 극지의 하절기 및 동절기 온도: 알래스카의 경우 -35 ~ +25도 수준임. 하지만 북극 전체로 보면 -40도 수준까지 보아야 함. 비교적 저온 환경에서 운영되는 센서/장비들이 -40도 수준 까지 작동하는 스펙을 제시함. 다만 남극의 내륙에서 겨울철에는 -40도 이하로 내려감.
- 현재 온실기체 3종의 전지구 대기 중 평균 농도는 CO₂ (410 ppm 수준), CH₄ (1900 ppb 수 준), N₂O (330 ppb 수준)임. (ref. eea.europa.eu 사이트)
- 온실 기체 중 매우 중요한 CO₂, CH₄, N₂O 가스 측정을 위해 극지연구소에서 사용하는 장비 가 있다면 그 장비의 최저 규격은 다음과 같음.
 - CO₂: range (0-3,000 ppm), accuracy ($\langle 1\% \text{ of reading} \rangle$
 - CH₄: range (0-40 ppm), accuracy ($\langle 1\%$ of reading)
 - N_2O : range (0-4 ppm), accuracy ($\langle 1\% \text{ of reading} \rangle$

[참고 장비명: CO₂: LI-840, LI-7500, LI-7810, EC150; CH₄: LI-7700, LI-7810; N₂O: N₂O/CH₄ Analyzer of LGR]

- 챔버 방식 측정일 경우 실제 온실가스 측정의 response time은 <60 초 정도면 사용가능하나 챔버방식 관측에서 자료저장 간격이 훨씬 짧으므로 보다 정확한 조사가 필요함.
- 토양속에서의 농도를 측정하고자 한다면 대기중 농도보다 10배 수준을 설정해야 할 것임.
 (알래스카 토양 속 CO₂ 농도가 대기중 농도보다 10배 이상 높게 측정된 사례가 있음)

제 2 절 2차년도

○ CO₂ 가스 센싱을 위한 유리 평판 센서 [유리가 기판과 센서 동시 역할] 개발

- 유리 기반센서의 이온전도식 가스센싱을 적용하여 전류 측정 진행.
- 1차년도에 Soda lime glass를 이용하여 bare glass와 Au가 기능화된 Au glass를 비교했던 것 의 연장선상으로 Pd와 Pt를 기능화하여 CO₂ 센싱 테스트 진행.
- 〈그림 3-15〉는 각각 novel metal인 Au, Pd, Pt를 Soda lime glass에 기능화하기 위한 모식도 임. Pd와 Pt를 기능화하기 위해 PdCl₂, 2-propanol, Acetone과 H₂PtCl₆ · H₂O, 2-propanol, DI-water가 각각 사용되었고 UV 조사와 500℃ 30분간 열처리가 진행되었음.
- 〈그림 3-16(a-e)〉와 〈그림 3-17(a-e)〉은 각각 UV 조사 시간을 1, 5, 15, 30, 60 s로 조절하 여 금속 촉매의 사이즈와 표면 커버율[surface coverage](〈그림 3-16(f)〉, 〈그림 3-17(f)〉)을 조절한 SEM 이미지임.
- 〈그림 3-18〉는 1차년도에 진행하였던 Au glass 센서를 포함한 Pd, Pt glass의 각종 가스에 대한 센싱 그래프임. Pd glass 센서는 benzene에 가장 우수한 반응성을 띄었고, Pt glass 센서는 toluene에 가장 민감한 경향을 띔. Au glass, Pd glass, Pt glass 센서 각각 CO₂ 5000 ppm 대상으로 1.563, 1.724, 2.851의 감도를 보이며 감도 성능 목표치인 20%를 상회하는 수 준의 값을 얻음.



〈그림 3-15〉 Au, Pd, Pt 기능화한 유리 평판 센서의 제작 모식도.



<그림 3-16> Pd 기능화한 유리 평판 센서의 (a)-(e) SEM 이미지, (f) UV 조사 시간에 따른 Au 표면 커버율 그래프.



<그림 3-17> Pt 기능화한 유리 평판 센서의 (a)-(e) SEM 이미지, (f) UV 조사 시간에 따른 Au 표면 커버율 그래프.



<그림 3-18〉 350도에서 (a) Pd-Glass, (b) Pt-Glass, (c) Au-Glass 센서의 가스별(톨루엔, 벤젠, 에탄올, 일산화탄소, 이산화질소, 이산화탄소) 저항 곡선.

○ 유리분말 페이스트를 적용한 CO₂ 가스 센서 제작 기술 개발

- 1차년도에 유리분말을 페이스트(paste)화하여 실크스크린 프린팅 방법의 연장선상으로 입도 38 μm 이하 유리분말에 Au 기능화 진행. <그림 3-19>
- 감도 성능 목표치인 20%를 초과함과 동시에 Au 기능화 시 감응도가 더 증가하는 것을 확 인함.



- 입도 38 μm 이하 유리분말과 SnO₂ 나노입자를 적절 wt%를 혼합하여 CO₂ 농도별 센싱 테 스트 진행 〈그림 3-20〉
- 3 wt% SnO₂-glass 센서가 최적의 혼합 조건임을 확인.



<그림 3-20〉입도 38篇 이하 분말 및 SnO₂ 나노입자를 적절 비율(3, 5wt%)로 혼합한 센서들의 (좌) 450도에서의 저항 곡선, (우) 감응도 그래프.

- MOF 계 신물질 합성과 센서 성능평가 [가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발] (1) Hf-BTC-SO₄ 합성
- Solvothermal 공법을 통해 합성된 sulfate-functionalized hafnium-organic frameworks [Hf-BTC-SO₄]에 대하여 CO₂를 포함한 각종 가스에 대한 센싱테스트 진행. 〈그림 3-21〉은 SEM, TEM을 포함하여 성공적인 Hf-BTC-SO₄의 합성을 보여줌.
- 1, 5, 10 ppm의 초저농도 CO₂ 가스에 대해 각각 1.05, 1.19, 1.22의 감도를 보였으며 CO₂ 센 서 개발 가능성 확인 〈그림 3-22〉.



(그님 3-21) HI-BIC-SO4의 (a)-(b) SEM, (c)-(d) TEM, (e) EDS 이미지

〈그림 3-22〉Hf-BTC-SO4 센서의 가스별 저항 곡선 그래프

- (2) ZnO-Co₃O₄ MOF 합성
- ZIF-8, ZIF-67를 이용하여 침전법을 통해 다공성 ZnO-Co₃O₄ MOF 합성 성공 〈그림 3-23〉
- 1, 5, 10 ppm의 초저농도 CO₂ 가스 대상으로 센싱 테스트 진행, 100℃에서 각각 1.40, 1.46,
 1.76의 감도를 보였으며 CO₂ 센서 개발 가능성 확인 <그림 3-24>.



〈그림 3-23〉 (a-b) 다공성 ZnO-Co₃O₄ MOF의 TEM 이미지



- N₂O 가스 센싱을 위한 나노기반 소재 개발
- FCVD 기술 도입
- 1차년도에 개발한 SnO₂ 나노선-TeO₂ 브랜치 (p-n 이종접합) 구조체의 N₂O 가스 감응도를 증가시키기 위해 비정질 카본을 SnO₂ 나노선-TeO₂ 브랜치 구조체의 표면에 기능화.
- 비정질 카본층을 기능화하기 위해 자체 개발 기술인 FCVD(Flame Carbon Vapor Deposition) 기술을 도입 〈그림 3-25〉.
- 비정질 카본층의 도입으로 인해 N₂O 5 ppm에서의 감도는 1.81에서 5.57로 증가했으며 고감 도 N₂O 센싱의 가능성 확인 <그림 3-26>.



〈그림 3-25〉 비정질 카본층 기능화를 위한 FCVD 기술 적용 모식도



〈그림 3-26〉SnO₂ 나노선, SnO₂-TeO₂ 나노선 및 비정질 카본층을 기능화한 나노선의 감응도 곡선.

○ 빔조사에 의한 가스센싱 특성 개선 가능성 조사

- 대표적인 저항식 가스센서 소자인 ZnO 파우더를 이용하여 Xenon 빔(Xe⁺)조사를 통해 표면 개질 실시.
- 〈그림 3-27〉을 통하여 Xe⁺ 조사를 통한 형상 변화 여부 파악. 형상의 직접적인 변화는 없으 나 HRTEM을 통해 (100)면의 면간거리가 감소했음을 확인. Xe⁺ 빔조사를 통해 ZnO에 vacancy가 형성되어 면간거리의 감소 추정.
- 빔조사가된 ZnO와 조사되지 않은 순수 ZnO 센서를 이용하여 N₂O 센싱 테스트 진행, 10 ppm의 N₂O 가스 대상으로 빔조사를 통해 vacancy를 생성시켜 가스 감응도가 증가했음을 확인 〈그림 3-28〉.



〈그림 3-27〉 (a) ZnO 및 (b) Xe⁺ 빔조사한 ZnO의 SEM 이미지. (c) ZnO 및 Xe 빔조사한 ZnO의 TEM 이미지.



〈그림 3-28〉 ZnO 및 Xe⁺ 빔 조사한 ZnO의 감응도 곡선

○ 마이크로웨이브 합성법을 적용한 N₂O 센싱 특성 평가

- SnO₂ 파우더와 차세대 2d 물질인 Mxene 파우더를 최적분율로 혼합 (Mxene 2wt%).
- 마이크로웨이브 공법을 적용하여 2d물질의 표면에 다량한 heterojunction 및 이차상을 형성 시켜 감도 향상 〈그림 3-29〉.
- N₂O 센싱 평가 결과 마이크로웨이브 조사전 1.22의 감도에서 조사 후 39% 증가한 1.61의 감도를 가짐 (그림 3-30).
- 추후 마이크로웨이브 공법을 적용하여 고감도 온실가스 센서 제작 가능성 확인.



〈그림 3-29〉 SnO2-Mxene의 SEM 이미지



〈그림 3-30〉 마이크로웨이브 공법 적용 전후의 SnO₂-Mxene 센서의 감응도 곡선. 적용 전(1.22)에 비해 적용 후 1.61로 약 39% 상승함.

○ 성능지표 [CO₂ 기준] 평가 수행 [최종 목표 선제 달성]

- 센서 성능을 평가하기 위한 시험 장치 설계 진행 〈그림 3-31〉.
- 본 장치는 temperature, gas flow 그리고 유리센서의 전극과의 접촉을 위한 electrode로 구성.
- 일부 밀폐를 위하여 플렌지 및 가스켓을 적용하였으며, 가열은 세라믹 밴드히터를 적용.



〈그림 3-31(a)〉 센서 시험 장치 설계 모식도



〈그림 3-31(b)〉 센서 시험 장치 설계 구성도: Stage, 온도센서, 장치 외관

- 기타 성능 시험장치로는 센서물질의 접착강도를 평가하기 위해 만능인장시험기(50N급)이 사 용됨 <그림 3-32>.



〈그림 3-32〉 만능인장시험기(50N급) 이미지

- 성능 지표 목표 및 측정 방법, 평가결과는 다음과 같음 〈그림 3-33〉.

< TA 05/14 //A /						
주요 성능지표	단위	최종 개발목표	기술개발전 수준	세계최고수준 또는 수요처 요구수준 [®] (해당기업)	평가방법 ^s	평가 결과 달성도 (%)
검출병위×	ppm	200-5,000	360-5,000	360-5,000 (FIGARO, 일본, 광학식)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100
최소 작동 전압×	v	< 1.5	> 3	3.3V DC (CO2Meter, 미국; 광학식)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100
습도안정성 ж	%	< 10	±20	< ±10 (수요처: LG전자 가전)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100
강도 🛪	%	> 20	20	20 (CO2Meter, 미국; 광학식)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100
김용 시간 ж	sec	< 60	> 60	30~180 (CO2Meter, 미국; 공학식)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100
장기 안정성제	%	< 5	±20	< ±10 (수요처: LG전자 가전)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100
선택성 확보		>2			자체평가	
갑지물질 접착성¥	N/mm	>0.1	>0.02	> 0.1 (수요처: LG전자 가전)	자체평가 수행 후 입회시험 평가 수행	100

성능지표 목표 및 측정방법 및 평가결과

× 자체평가 후 공인기관 입회시험을 수행하여 공인기관 성적서를 제출.

< 시료 정의 및 측정방법 >					
주요 성능지표	시료정의	측정방법 (규격, 환경, 결과치 계산 등)			
감도 [Gas Response]	센서 모듈	센서감응부에서 air flow시 센서출력치와 CO ₂ flow시 센서출력치를 측정			
감용시간 (Response time)	센서모듈	감용가스 인가시 반용 최대치의 90% 도달시간(T90)을 감용 시간으로 정의			
검출 범위	센서모듈	ar flow시 센서울력지와 CO2 flow시 센서울력치의 출력 편자가 3% 이상일 경우 검출 범위로 인정			
최소 작동 전압	센서모듈	중력 변화 [출력편차 3%]를 나타내는 최소 전압을 측정			
고습 방치 시험	센서모듈	새로 제작된 센서 소자와 RH 90% 노출 뒤 센서 소자의 가스 경도 비교			
장기 안정성	센서모듈	새로 제작된 센서 소자와 2주일 이상 동안 연구실 환경 (RH 60%, 25°C)에서 보관된 센서 소자의 가스 감도 비교			
선택성 확보	센서모듈	2000 ppm [CO2]/40 ppm [CH4] /5 ppm [N2O] 3종 가스에 대한 감도의 비율			
감지물질 접착성	센서솜재/기 판	180" peel test (> 0.1 N/mm)			

〈그림 3-33〉 성능지표 목표, 측정방법 및 평가결과와 시료 정의 및 측정방법- 자체 평가 후 공인시험을 통한 입회시험 평가를 진행.

- 선택성 확보를 제외한 모든 성능지표에서 100%의 달성도를 보임.

[공인평가 결과]

- [검출범위, 최소 작동 전압, 습도 안정성, 감도, 감응 시간, 장기 안정성, 감지물질 접합성] 총 7개의 항목을 대상으로 입회시험 평가 진행. (〈그림 3-33〉의 측정 방법을 따름.)

^{7.1} 검출범위

			시힘		
시험항목	단위	시험방법	출력편차 (20 ppm CO ₂ Flow)	출력편차 (5 000 ppm CO ₂ Flow)	비고
검출범위 -1	%	의뢰자제시 시험방법	9.9	80.4	-
검출범위 -2	%	의뢰자제시 시험방법	8.7	43.7	-
검출범위 -3	%	의뢰자제시 시험방법	10.0	44.4	-
검출범위 -4	%	의뢰자제시 시험방법	9.9	44.0	s=
검출범위 -5	%	의 <mark>뢰자제시 시험방법</mark>	8.3	42.9	2 —
검출범위 -6	%	의뢰자제시 시험방법	8.5	42.8	
검출범위 -7	%	의뢰자제시 시험방법	6.8	41.8	2=
검출범위 -8	%	의뢰자제시 시험방법	6.1	41.9	-
검출범위 -9	%	의뢰자제시 시험방법	4.2	40.8	
검출범위 -10	%	의뢰자제시 시험방법	3.9	40.6	

▶ 의뢰자제시 시험방법 : 아래의 조건에서 Air Flow시 센서 전류와 CO₂ Flow시 센서 전류 측정하여 출력편차를 계산함. (측정조건 - 정격전압 : 5 V, CO₂ Flow : 20 ppm, 5,000 ppm, 측정온도 : 350 ℃)

		100010002	00000000
7.2	최소	작동	전압

시험항목	시험항목 단위 시험방법		시험결과 출력편차 (Air Flow / CO ₂ Flow 300 ppm)	비고
최소 작동 전압 -1	%	의뢰자제시 시험방법	7.8	-
최소 작동 전압 -2	%	의뢰자제시 시험방법	6.5	-
최소 작동 전압 -3	%	의 <mark>뢰자제시 시험방법</mark>	5.1	3 -
최소 작동 전압 -4	%	의뢰자제시 시험방법	5.6	-
최소 작동 전압 -5	%	의뢰자제시 시험방법	6.9	3 —
최소 작동 전압 -6	%	의뢰자제시 시험방법	7.7	-
최소 작동 전압 -7	%	의 <mark>뢰자제시 시험방법</mark>	11.2	3 —
최소 작동 전압 -8	%	의뢰자제시 시험방법	6.0	s=
최소 작동 전압 -9	%	의뢰자제시 시험방법	6.0	
최소 작동 전압 -10	%	의뢰자제시 시험방법	7.7	-

▶ 의뢰자제시 시험방법 :1.5V에서 Air Flow와 아래의 CO₂ Flow 및 측정운도 조건에서 출력전류의 편차를 계산함. (측정조건 - CO₂ Flow: 300 ppm, 측정온도 : 350 ℃)

- 〈그림 3-34〉은 [검출범위]와 [최소 작동 전압]의 편차를 보여줌.
- [검출범위]: 20 ppm의 경우 10개의 평균 출력 편차는 7.63 %이고 가장작은 경우도 3.5 % 여서 검출범위 기준 값인 3%에 들어감. 5,000 ppm 또한 10개 시험의 평균 출력편차는 46.33 %이고 가장 작은 경우도 40.6 %여서 검출범위에 들어감. 가스센서의 특성상 출력편차는 CO₂ 농도가 증가할수록 커지는 것이 당연하므로 20~5,000 ppm 범위의 농도는 검출범위에 들어감. 따라서 최종 개발 목표인 검출범위 200-5,000 ppm을 달성함.
- [최소 작동 전압]: CO₂ flow시 전류변화(출력 변화 3%)를 나타내는 최소전압을 측정함. 최 소 작동 전압의 최종목표가 〈1.5 V이므로 1.5 V이하에서 출력편차 3%가 확보되어야함. 화학센서 의 경우 작동전압이 증가하면 출력편차가 증가함. 1.5 V의 정격전압을 인가하여 출력편차가 3 % 이상이라면 최소작동전압은 〈1.5 V라고 할 수 있음. 10개 sample의 평균 출력편차는 7.05 %이고 가장 낮은 경우도 5.1% 임. 즉, 1.5 V이하의 전압에서도 출력편차 3%가 얻어질 것이 자명하고 따라서 최종 개발 목표인 작동 전압 〈 1.5 V을 달성함.

[〈]그림 3-34〉 공인평가 결과: 검출범위 및 최소 작동 전압 평가

7.3 습도 안정성

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
습도 안정성 -1	%	의뢰자제시 시험방법	8.5	27
습도 안정성 -2	%	의뢰자제시 시험방법	7.1	-
습도 안정성 -3	%	의뢰자제시 시험방법	5.8	
습도 안정성 -4	%	의뢰자제시 시험방법	7.6	8 1
습도 안정성 -5	%	의뢰자제시 시험방법	9.5	-
습도 안정성 -6	%	의뢰자제시 시험방법	7.8	-
습도 안정성 -7	%	의뢰자제시 시험방법	8.0	e=
습도 안정성 -8	%	의뢰자제시 시험방법	4.7	
습도 안정성 -9	%	의뢰자제시 시험방법	7.6	-
습도 안정성 -10	%	의뢰자제시 시험방법	5.9	

▶ 의뢰자제시 시험방법 : 습도 90 % R.H. 이상에서 2시간 노출 전/후 아래의 조건에서 출력값을 측정한 후, 편차를 계산함. (측정조건 - 정격전압 :5 V, CO₂ Flow : 300 ppm, 측정온도 : 350 ℃)

7.4 감도시험

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
감도시험 -1	%	의뢰자제시 시험방법	34.8	-21
감도시험 -2	%	의뢰자제시 시험방법	35.6	=0
감도시험 -3	%	의뢰자제시 시험방법	37.8	=1
감도시험 -4	%	의뢰자제시 시험방법	40.7	
감도시험 -5	%	의뢰자제시 시험방법	38.7	=0
감도시험 -6	%	의뢰자제시 시험방법	40.2	
감도시험 -7	%	의뢰자제시 시험방법	38.6	
감도시험 -8	%	의뢰자제시 시험방법	35.5	=
감도시험 -9	%	의뢰자제시 시험방법	39.9	
감도시험 -10	%	의뢰자제시 시험방법	41.3	

► 의뢰자제시 시험방법 : 아래의 조건에서 Air Flow를 통해 전류값(①)을 측정한 후, CO₂ Flow 시 전류값(②)을 측정하여 감도값(②/① x 100)을 계산하여 구함. (측정 조건 - 정격전압 :5 V, CO₂ Flow : 5,000 ppm, 측정온도 : 350 ℃)

〈그림 3-35〉 공인평가 결과: 습도 안정성 및 감도시험 평가

- 〈그림 3-35〉은 [습도 안정성]과 [감도]의 시험결과 값을 보여줌.

- [습도 안정성]: 새로 제작된 센서소자와 RH 90% 2시간 노출 뒤 센서소자의 가스감도 비교. 10 번의 시험결과 평균 7.25%의 편차를 가짐. 최종 개발 목표인 < 10%를 달성함.
- [감도]: Air flow에서의 전류 값과 CO₂ flow(5,000 ppm)에서의 전류 값의 비율인 감도는 10번의 시험결과에서 평균 38.31%의 감도를 가짐. 가장 낮은 감도의 경우도 34.8%로 최종 개발 목표인 > 20%을 달성함.

7.5 감응시간 측정

시험항목	단위	시험방법 시험결과		비고
감응시간 측정 -1	%	의뢰자제시 시험방법	8	
감응시간 측정 -2	%	의뢰자제시 시험방법	7	
감응시간 측정 -3	%	의뢰자제시 시험방법	8	
감응시간 측정 -4	%	의뢰자제시 시험방법	9	-
감응시간 측정 -5	%	의뢰자제시 시험방법	11	-
감응시간 측정 -6	%	의뢰자제시 시험방법	8	-
감응시간 측정 -7	%	의뢰자제시 시험방법	9	
감응시간 측정 -8	%	의뢰자제시 시험방법	10	-
감응시간 측정 -9	%	의뢰자제시 시험방법	11	
감응시간 측정 -10	%	의뢰자제시 시험방법	13	

▶ 의뢰자제시 시험방법 : 아래의 조건에서 Air Flow에서 CO₂ Flow를 300 ppm 투입했을 때, 최대 출력전류 값의 90 %에 이르는 시간을 측정함

(측정 조건 - 정격전압: 5 V, CO2 Flow: 300 ppm, 측정온도: 350 °C)

7.6 장기 안정성

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
장기 안정성 -1	%	의뢰자제시 시험방법	3.0	12
장기 안정성 -2	%	의뢰자제시 시험방법	4.3	-
장기 안정성 -3	%	의뢰자제시 시험방법	-3.4	22
장기 안정성 -4	%	의뢰자제시 시험방법	4.7	-
장기 안정성 -5	%	의뢰자제시 시험방법	4.3	22
장기 안정성 -6	%	의뢰자제시 시험방법	-4.5	-
장기 안정성 -7	%	의뢰자제시 시험방법	-3.9	2
장기 안정성 -8	%	의뢰자제시 시험방법	-3.1	-
장기 안정성 -9	%	의뢰자제시 시험방법	-3.9	82
장기 안정성 -10	%	의뢰자제시 시험방법	-3.3	-

▶ 의뢰자제시 시험방법 : 아래의 조건에서 습도 60 % R.H.의 환경에서 1개월간 유지한 시료와 신규 제조한 시료에 대한 상대의 조건에서 답고 60 x 1ml 는 CO 출력전류 값을 측정한 후, 편차를 구함. (측정 조건 - 정격전압 :5 V, CO₂ Flow : 300 ppm, 측정온도 : 350 ℃)

〈그림 3-36〉 공인평가 결과: 감응시간 측정 및 장기 안정성 평가

- 〈그림 3-36〉는 [감응 시간]과 [장기 안정성]의 시험 결과값을 보여줌
- [감응 시간]: Air Flow에서 CO₂ Flow를 300 ppm을 투입하였을 때 최대 출력전류 값의 90%에 이르는 시간이 60초 이내임을 확인. 10개 sample의 평균 감응시간은 9.4 sec이고 가장 긴 감응시 간은 13 sec로 최종 개발 목표인 < 60 sec을 달성함.
- [장기 안정성]: RH 60%의 환경에서 1개월간 유지한 시편과 신규 제조한 시편에 대한 출력전류 값 의 변화율 (즉 감도의 변화율)이 5% 이내인지를 확인, 10번의 시험에서 감도의 변화율이 가장 큰 경우도 4.5 %로 최종 개발 목표인 < 5%를 달성함.

7.7 감지물질 접합성

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
감지물질 접합성 -1	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.49	122
감지물질 접합성 -2	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.46	œ
감지물질 접합성 -3	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.54	325
감지물질 접합성 -4	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.52	-
감지물질 접합성 -5	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.18	122
감지물질 접합성 -6	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.36	-
감지물질 접합성 -7	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.43	12
감지물질 접합성 -8	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.49	ie (
감지물질 접합성 -9	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.49	122
감지물질 접합성 -10	N/mm	의뢰자제시 시험방법	0.42	

▶ 의뢰자제시 시험방법 : 180° Peel test를 통하여 감지물질과 유리기판과의 접착성을 측정함

〈그림 3-37〉 공인평가 결과: 감지물질 접합성 평가

- 〈그림 3-37〉는 [감지물질 접착성] 시험의 결과를 보여줌.

- [감지물질 접착성]: 180° Peel test를 통하여 유리물질과 유리기판과의 접착성을 측정. 10개 sample의 평균 접착성은 0.438 N/mm이고 가장 낮은 접착성이 0.18 N/mm으로 최종 개발 목표인 > 0.1 N/mm을 달성함.
- 선택성은 자체 평가로서 이산화탄소의 감응도에 대해 다른 가스 감응도와의 비율로 측정함.
 선택성 평가를 위한 식은 다음과 같음.

- [선택성]: 350도 조건에서 이산화탄소의 감응도를 기준으로 이산화질소(NO₂), 벤젠 (Benzene), 톨루엔(Toluene)을 확인하였을 때, 각각 2.668, 2.917, 3.197로 평균 선택성은 2.927로서 2를 초과함.
- => 결과적으로 [검출범위, 최소 작동 전압, 습도 안정성, 감도, 감응 시간, 장기 안정성, 감지 물질 접합성, 선택성] 총 8개의 항목의 성능지표를 초과 달성함. 〈그림 3-38〉



○ 동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec 탐색 및 극지연구소 석학과의

communication

- 극지연구소 박상종 박사와의 communication을 통해 여러 성능지표[검출범위, 최소작동전압, 습도안정성, 감도, 감응시간, 장기안정성, 선택성, 감지물질 접착성] 중 검출범위, 감도, 감응 시간이 중요한 성능지표임을 확인 〈표 3-1〉.
- 극지환경, 동토층 환경에 적용하기 위해 안정성(장기, 습도)의 중요성 파악.
- 개발된 센서의 동토 지역 테스트 가능성 논의.

극지 연구소 박상종 박사와의 Communication	[E-mail 발췌]
Q. 극지 동토층에서 사용하기 위해 극지연구 소에서 혹은 관련협력기관에서 개발중인 가스 센서의 성능을 알 수 있을런지요? 관련 최근 연구보고서/계획서 등 어렵다면 과제요약이라 도 여라가느하지요?	A. 우선 저희가 관련되어 따로 개발중인 가스 센서는 없어서 1번 질문에 답해드릴 내용은 없습니다.
Q. 저희는 검출범위, 최소작동전압, 습도안정 성, 감도, 감응시간, 장기안정성, 선택성, 감지	A. 센서 특성 중, 우선적으로 검출범위, 감도, 감응시간 등이 중요할 것 같습니다. 그 다음으 로는 장기 측정을 가정할 때, 안정성(장기, 습 도)도 중요한 특성으로 생각합니다. 그 외 선 택성이나 접착성은 제게 약간 생소해서 정확
물질 접착성들을 주로 측정하고 있는데 이 중 극지환경, 동토층 환경에서 특히 중요한 것은 무엇인지요?	히 답해드리기 어려운 점 양해바랍니다. 그리고, 혹시 개발하시는 센서를 내년에 저희 동토 지역에서 테스트가 가능할 지 궁금합니 다. 참고로 저는 내년 5월말이나 6월초에 알래스
	카 동토거점에 방문을 계획하고 있습니다.

〈표 3-1〉 극지저문가와의 교신 예

연구소

제 3 절 3차년도 연구결과

- [온실 감시에 적합한] 습도 및 온도 영향성 최소화를 위한 센싱소재 성능 개선
- 대표적인 금속산화물 센싱 물질인 ZnO의 습도 영향성을 최소화하기 위한 전처리 기술 개 발.
- 제논 (Xe) 이온빔을 센싱 물질에 선량을 조절하여 조사. (1 x 10¹⁴, 10¹⁵, 10¹⁶ ions/cm², 120 keV)
- TEM 분석을 통해 ZnO의 (100)면의 면간거리가 0.281 nm에서 0.256 nm로 감소함을 확인. 〈그림 3-39〉, 면간거리의 감소는 빔 조사로 인한 vacancy의 형성으로 보임.
- Pristine ZnO와 Xe⁺-irradiated ZnO의 XPS Zn 2p_{3/2}, O1s spectra에서 공통적으로 zinc vacancy의 형성과 oxygen vacancy의 형성을 확인. 〈그림 3-40〉
- 1 x 10¹⁴, 10¹⁵, 10¹⁶ ions/cm²의 선량으로 조사된 ZnO 센서 중 1 x 10¹⁵ ions/cm²의 선량으로 조사된 ZnO 센서가 pristine 센서보다 200℃, NO₂ 10 ppm에서 3.44배 향상된 88.5의 감도 값을 얻음 〈그림 3-41〉.
- Pristine ZnO 센서는 RH 80%의 습도 분위기에서 센서의 성능이 기존의 48.2%로 저하된 반면, 1 x 10¹⁵ ions/cm²의 선량으로 조사된 ZnO 센서는 79.5%로 상대적으로 적은 성능 저하를 보이며 습도에 대한 영향성이 감소됨을 확인. 〈그림 3-42〉
- 빔 조사로 인해 ZnO의 표면에 결함이 형성되었고 H₂O 분자와 비교했을 때, 감지 가스인 NO₂ 분자가 defective ZnO에 더욱 안정적으로 흡착되기 때문에 습도에 대한 영향성을 최 소화함.
- ZnO 표면의 생성된 결함과 습도 영향성에 대한 관계를 설명하기 위해 DFT calculation 도

입.

- Oxygen vacancy (V₀), zinc vacancy (V_{Zn}), Zn-O dimer vacancy (V_{Zn-O})의 세 가지 결 함 유형이 ZnO (100)면에 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우의 NO₂와 H₂O 분자와의 binding energy를 DFT를 통해 계산.
- 〈그림 3-43〉와 같이 pristine (defect-free) ZnO는 NO₂ 분자보다 H₂O 분자에 대한 binding energy가 낮아 H₂O 흡착이 용이한 반면, V₀, V_{Zn}, V_{Zn-0}가 형성된 ZnO은 NO₂ 분자가 더 낮은 binding energy를 가짐.
- 에너지적으로 defective ZnO의 표면에서는 NO₂ 흡착이 H₂O 흡착보다 에너지적으로 유리 함을 확인.



〈그림 3-39〉 (a)-(b) ZnO 및 (c)-(d) Xe⁺ 조사한 ZnO의 TEM 이미지



〈그림 3-41〉(a) ZnO 및 1 x 10¹⁴, 10¹⁵, 10¹⁶ ions/cm²의 선량으로 조사된 ZnO 센서의 저항 곡선. ZnO 및 Xe⁺ 조사된 센서들의 (b) 감응도 그래프, (c) 반응시간 (c) 회복시간 그래프



〈그림 3-42〉ZnO 및 1 x 10¹⁴, 10¹⁵, 10¹⁶ ions/cm²의 선량으로 조사된 ZnO 센서들의 다양한



〈그림 3-43〉ZnO에서 결함이 없는 경우와 세가지 결함 유형(V_O, V_{Zn}, V_{Zn-O})에 대한 DFT 결과

- CH₄ 가스 센싱을 위한 기초 연구수행
- 지표면에서 배출되는 온실가스 중 두 번째로 농도가 높은 CH₄ (16%) 가스 감지를 위한 기초 테스트 수행.
- 주석 산화물 기반 소재[SnO₂ 나노입자, SnO₂ 나노선, Ti-based MOF(MOF-901) coated SnO₂ 나노선, Xe⁺-irradiated SnO₂ 나노선]를 이용하여 CH₄ 센싱 테스트 수행.
- 〈그림 3-44〉는 각 물질의 형상을 나타냄.
- SnO₂ 나노입자의 경우 사전테스트로써 350°C 구간에서 CH₄ 50 ppm에 대하여 1.61의 감응 값을 보임 〈그림 3-45〉.
- 200°C에서 SnO₂ 나노선에 CH₄ 10 ppm의 감응 값은 1.41이였고 10¹⁴ ions/cm²의 Xe⁺을 SnO₂ 나노선에 조사하였을 때 감응 값은 1.52로 상승하여 Xe⁺ 빔 조사가 CH₄에 대한 SnO₂의 반응성을 향상시켜줌을 확인 <그림 3-46>.
- Ti-based MOF를 SnO₂에 코팅하여 동일한 조건에서 (200℃, CH₄ 10 ppm) 테스트 하였을 때는 오히려 감도가 1.17로 감소하여 MOF 코팅은 SnO₂의 CH₄ 감지에 효과적이지 않음을 확인 〈그림 3-46〉.



○ CO₂ 가스에 대한 최적의 센서소재 선정

- CO₂ 가스에 대한 최적 소재를 선정하기 위해 1,2차년도에 연구한 센서소재를 포함하여 감지 특성에 대한 비교를 진행함.

- 여러가지 센서소재들은 최적의 온도, 가스 등의 감지 조건이 다르기에, 비교를 위해 같은 조 건(350도, CO₂ 50-5000 ppm)에서 비교를 진행하였고, 이는 그림 3-47과 같음.

- 최종 선정한 센서소재인 WO₃ 기반 센서소재의 경우, CO₂ 감도가 다른 소재들과 비교했을 때, 비교적 높은 감응도를 가지고 농도별 감도 변화에 대해 뚜렷한 변화를 보이는 것을 확인할 수 있어 최종 선택함.



〈그림 3-47〉 여러가지 센서 소재에 대한 CO2 가스 감도 그래프

○ CO₂ 가스에 대한 최적의 센서소재에 대하여 센서모듈 제작

⁻ CO₂ 가스에 대한 최적의 센소소재로서 WO₃ 기반 물질을 최종 선택하고 이에 대한 센서모 둘을 제작함.



〈그림 3-48〉(a) 센서 모듈 회로도, (b) 센싱 장비의 개념도, (c) 센싱 장비의 세부 이미지

- 장비는 센싱 챔버, 측정 모듈(Arduino nano), 에어모터, 전압조절기, 배터리 및 측정확인용 노트북 등으로 구성되어 있으며, 기상상황 등의 노트북을 사용할 수 없는 시간을 대비하여 별도로 데이터를 저장할 수 있도록 세트업을 진행함. <그림 3-48>
- 센싱 챔버는 동토층의 날씨 상황에 따라 챔버 내부의 습도 영향을 줄이기 위해 2중 구조로 구성함.
- 목표 선택성 확보가 어려울 경우를 대비하여, 복수 센서 소재(WO₃, Au-WO₃, Pd-WO₃)를 조합하고, 비교를 위해 기성품(MQ2-Winsen, MQ8-Winsen, MQ135-Winsen, TGS821-Figaro)과 같이 실험을 실시함. 〈그림 3-48 내 Sensors 부분〉
- 센서소재 분석결과
- SEM, XRD, TEM, EDS-mapping 분석을 진행하여 센서 소재의 특성을 조사함. 〈그림 3-49, 3-50〉
- WO₃는 나노 단위의 육면체구조를 가지고 있으며, Au 및 Pd 금속 입자는 수 nm 수준인 것 을 확인함. 〈그림 3-49(b-g)〉
- XRD 분석 결과, (002), (200), (020), (112), (022), (202), (220) 면 등의 WO₃ 상이 형성된

것을 확인하였고, Au와 Pd는 (111), (200) 면이 각각 관찰되는 것을 확인함. 〈그림 3-49(a)〉



2θ (degree)

〈그림 3-49〉WO₃, Au-WO₃, Pd-WO₃의 (a) XRD 분석 결과. (b,e) WO₃, (c,f) Au-WO₃, (d,g) Pd-WO₃ 센서의 SEM, TEM 이미지.



〈그림 3-50〉 (a-1)-(a-5) Au-WO₃ 및 (b-1)-(b-5) Pd-WO₃의 EDS-mapping 이미지

○ 센서모듈 실험실 test

- 사전테스트로서, 최종 선택된 WO₃ 기반 센서(WO₃, Au-WO₃, Pd-WO₃)들에 대해 CO₂ 감응 특성을 조사함. 〈그림 3-51, 3-52〉
- 300도에서 250, 500, 1000, 2500, 5000 ppm CO₂ 가스에 대한 감응 특성을 조사함. 그 결과, WO₃는 각 1.03, 1.032, 1.039, 1.082, 1.124의 감응도를 가짐을 확인함. Au-WO₃ 센서는 각 1.048, 1.198, 1.409, 1.727, 1.912의 감응도를 가짐을 확인함. Pd-WO₃ 센서는 각 1.053, 1.124, 1.229, 1.38, 1.454의 감응도를 가짐을 확인함.
- 같은 온도에서 다양한 250, 500, 1000, 2500, 5000 ppm CO₂ 가스에 대해 반복성 테스트를 진 행함. 그 결과 WO₃는 평균 각 1.021, 1.028, 1.031, 1.062, 1.119의 감응도를 가짐을 확인함. Au-WO₃ 센서는 평균 각 1.033, 1.2, 1.369, 1.676, 1.879의 감응도를 가짐을 확인함. Pd-WO₃ 센서는 평균 각 1.062, 1.131, 1.226, 1.375, 1.462의 감응도를 가짐을 확인함. 그리고 오차는 최대 약 3.5%의 편차를 가짐을 확인함. <그림 3-53, 표3-1>



〈그림 3-53〉WO₃, Au-WO₃, Pd-WO₃의 반복성 테스트 결과 및 감응도 그래프.

/ 57	0 1	MIC			비비거		거 기	77	A =1 0
〈 廿	-3-1		$A_{11} = VV (J_{2})$	Pd-W()2	반폭신	감춘도	거과	<u> </u>	? 사품
	0 1/	VV ().3.	110 W O.S.		1.1.1.0			~	

WO ₃	1st	2nd	3rd	4th	Avr.	Max %		
5000 ppm	1.124	1.13	1.104	1.116	1.119	1.34		
2500 ppm	1.082	1.061	1.045	1.06	1.062	1.88		
1000 ppm	1.039	1.027	1.023	1.033	1.031	0.78		
500 ppm	1.032	1.021	1.028	1.03	1.028	0.68		
250 ppm	1.03	1.016	1.018	1.02	1.021	0.88		
					·			
Au-WO ₃	1st	2nd	3rd	4th	Avr.	Max %		
5000 ppm	1.912	1.824	1.856	1.923	1.879	2.93		
2500 ppm	1.727	1.617	1.659	1.699	1.676	3.52		
1000 ppm	1.409	1.328	1.34	1.399	1.369	2.99		
500 ppm	1.198	1.205	1.202	1.195	1.200	0.42		
250 ppm	1.048	1.049	1.017	1.017	1.033	1.55		
					·			
Pd-WO ₃	1st	2nd	3rd	4th	Avr.	Max %		
5000 ppm	1.454	1.457	1.463	1.473	1.462	0.75		
2500 ppm	1.38	1.368	1.372	1.379	1.375	0.51		

1000 ppm	1.229	1.224	1.216	1.235	1.226	0.82
500 ppm	1.124	1.128	1.129	1.143	1.131	1.06
250 ppm	1.053	1.053	1.061	1.08	1.062	1.70

○ 센서모듈 극지 현지 test

- 최종 개발된 센서 및 센싱 시스템을 동토층으로부터 나오는 CO2 가스의 센싱 테스트를 위해 2023년 9월 10일~22일 동안 미국 알래스카의 극지 동토층을 방문하여 현지 테스트를 실시 함.
- 측정 스팟은 미국 알래스카 동토연구지인 Council 지역이며, 현지의 가스 분위기 및 동토층 의 깊이별 CO₂ 가스 변화에 대해 측정을 진행함. 〈그림 3-54〉

Ĺ



센서 모듈의 측정 사진



〈그림 3-54(a)〉 현지 test: 동토연구지에서의 〈그림 3-54(b)〉 현지 test: 동토연구지에서의 센서 모듈 조율 사진1







센서 모듈 조율 사진2





'-- 〈그림 3-54(f)〉현지 test: 동토층의 깊이별 측정 테스트 사진

〈그림 3-54(e)〉 현지 test: 동토연구지에서의 설치된 센서 모듈 및 기존 극지연구소의 광센서 사진



〈그림 3-54(g)〉현지 test: 동토연구지에서의 〈그림 3-54(h)〉현지 test: 동토연구지에서의 센서 모듈 조율 사진3 센서 모듈 조율 사진4

- 현지 공기 중 테스트 결과, 시간이 지남에 따라 일정한 저항값으로 유지되는 것을 확인하였 으며, 그 값은 400-410 ppm 범위인 것을 확인하였고, 기성품과 제작품의 결과가 유사한 것 을 확인함. 〈그림 3-55, 3-56〉



〈그림 3-56〉 현지 test 결과: 상업용 센서들(MQ2, MQ8, MQ135, TGS821)의 동토연구지 환경의 저항 변화 곡선 및 이를 환산한 CO₂ 농도 변화 곡선.

- 동토층 내 CO₂ 가스의 변화를 관찰하기 위해, 동토층의 깊이별 (10, 30, 50 cm) 측정을 진 행함. 각 깊이별 측정에는 에어 모터를 활용하여 동토층의 CO₂ 가스를 센싱 챔버 내로 주입 하여 측정을 진행함. 측정 결과, 30, 50 cm 측정에 비해 10 cm 깊이에서 측정하는 경우, 반 응하지 않거나 가스 반응에 시간이 더 오래 걸리는 것을 확인함. 30 및 50 cm 깊이 측정에 서는 유사한 감응 결과를 확인함. <그림 3-57>
- 기성품의 경우, 실험실에서 테스트한 결과와 비교하였을 때, 너무 많은 감응도값이 차이가 나는 것을 확인하여, 선택성이 부족하여 CO₂ 가스를 포함한 타가스를 감지하고 반응한 것으 로 판단됨. 〈그림 3-58〉



cm 깊이에서의 센서 모듈의 감응도 곡선

cm 깊이에서의 센서 모듈의 감응도 곡선

다른 스팟에서 동일한 깊이(50 cm)로 측정을 추가로 2회 진행했으며, 확인 결과 반응은 빠르게 하지만 이후 회복에는 긴 시간이 걸리는 경우도 있음을 확인함. 이는 동토층에서 토양
 의 조건에 따라 CO₂ 함량나 습도 등 여러 가지 조건이 달라짐에 따라 나타나는 현상이라고

판단됨. 〈그림 3-59, 3-60〉

- 목표 선택성 확보가 어려워 복수 센서 소재(WO₃, Au-WO₃, Pd-WO₃)를 조합하고, 패턴인 식기법을 적용한 주성분 분석을 수행하여 2차원 공간에서 선택적으로 가스 성분 패턴화 실 험을 실시함.
- CO₂ 가스의 선택적 감지를 위해 주성분 분석을 수행하여 2차원 주성분 공간에서 선택적으로 가스 성분들의 패턴화를 진행함. 복수 센서에 대해 CO₂ 가스 감응 특성을 포함하여 아세톤 (Acetone, CH₃COCH₃), 벤젠(Benzene, C₆H₆), 포름알데히드(Formaldehyde, CHOH) 및 톨루 엔(Toluene, C₇H₈) 가스의 감응도를 측정하고, 이를 바탕으로 주성분 분석(PCA)을 수행하 여 가스 성분의 패턴을 확인함. <그림 3-61>
- 확인 결과, 대체적으로 가스별 영역이 형성되어있는 것을 확인할 수 있어, 가스 구별이 가능 하고, CO₂ 가스의 선택적 감지가 가능함을 확인함.



〈그림 3-61〉WO₃, Au-WO₃, Pd-WO₃ 센서를 적용한 가스별(아세톤, 벤젠, 이산화탄소, 포름알데히드, 톨루엔) PCA 그래프

- 극지환경 현지 테스트에서 사용한 배터리는 NEXT-208PB 제품이었음. 해당 배터리를 사용 하여 극지환경 테스트중 여러 지역에서 테스트를 진행함. 해당 배터리는 80Wh, 3.7 V/20800mAh의 대용량 파워뱅크 휴대용으로서, 극지테스트 검토를 위한 한국에서의 야외 테 스트 시 8개의 센서 측정을 기준으로 12시간 이상 사용이 가능한 것을 확인하였음. 그러나, 극 지 현지 테스트에서는 0도 이하의 날씨 및 고습도 환경으로 인하여 사용가능한 시간이 최대 약 8시간(사용시간 기준 약 70% 효율)까지 감소하는 것을 다회 측정을 통해 확인할 수 있었 음. 향후 에너지 소비를 고려하여 장시간 사용을 위한 센서소자 설계 및 저전력구현을 위한 MEMS 센서플랫폼 적용 등을 검토할 필요가 있음.

○ 온실가스의 선택적 감지를 위한 패턴인식

- 다종의 감지소재를 활용한 센서 라이브러리 구축을 위해, 다른 감지 소재를 활용하여 패턴인
 식을 위한 분석을 진행함.
- Au 기능화한 금속산화물(In₂O₃, Au-In₂O₃, Au-SnO₂, Au-In₂O₃-TiO₂, Au-SnO₂-TiO₂)을 준 비하여 NO₂, NH₃, CO 가스에 대한 감응 특성을 조사하고, 센서 라이브러리 구축을 위해 패 턴인식 및 알고리즘을 활용하여 분석을 진행함.
- 먼저, CO, NO₂, NH₃ 및 혼합가스(CO-75%+NO₂-25%, CO-50%+NO₂-50%, CO-25%+NO₂-75%, NH₃-75%+NO₂-25%, NH₃-50%+NO₂-50%)에 대한 감응도를 조사함.

각각의 가스들은 환원성/산화성 가스에 맞게, 감응도가 변화하였으며, 혼합가스의 경우, 센서 의 종류에 따라 선택적 민감도가 달라 패턴들이 섞이는 것을 확인함. 〈그림 3-62〉



〈그림 3-62〉다양한 센서에 대한 가스 감응도 비교 그래프: (a) CO 50 ppm, (b) NO₂ 50 ppm, (c) NH₃ 50 ppm, (d) CO-36 ppm, NO₂-12 ppm, (e) CO-25 ppm, NO₂-25 ppm, (f) CO-12 ppm, NO₂-36 ppm, (g) NH₃-36 ppm, NO₂-12 ppm, (h) NH₃-25 ppm, NO₂-25 ppm, (i) NH₃-12 ppm, NO₂-36 ppm

- 해당 가스들에 대해 주성분 분석(PCA)를 진행했으며, 그 결과, 각각의 가스들이 cluster 또 는 각자의 영역을 가지는 것을 확인함. <그림 3-63>



- ANN 모델을 적용하여 각각의 가스들을 감지할 수 있는지 확인을 진행하였으며, 2가지 종류 의 ANN 기반 모델을 사용함. 먼저 DNN은 가스 구별의 예비단계 역할이며, input 층, 2개의

hidden 층 및 output 층으로 구성함. 해당 모델로 학습한 후 정량평가를 진행하였을 때, 각 각의 가스 및 혼합가스에 대해 비교적 정확하게 평가가 가능한 것을 확인함. 〈그림 3-64〉



〈그림 3-64〉(a) DNN모델을 위한 Hyperparameter 조절, (b) 5-fold cross-validation 모델의 학습 오류 및 정확도 그래프, (c) DNN 모델의 유효성검사 오류 및 정확도 그래프, (d) DNN 예측모델과 관련된 heatmap 이미지, regression 모델을 이용한 (e) CO-NO₂ 혼합가스 및 (f) NH₃-NO₂ 혼합가스의 농도 평가 그래프

- CNN 모델을 적용하여 센서 어레이의 가스 구별 특성의 분석을 진행함. 분석하는 데이터 수 가 적은 20 datapoints 의 경우에는 학습 후 평가시 약 85%의 정확도를 보이지만, 그보다 많은 데이터 수(50, 100, 350)를 포함한다면 100% 정확도를 확인할 수 있음. 〈그림 3-65〉



〈그림 3-65〉(a) 예측을 위해 최적화된 CNN 기반 모델 개략도. (b) 모델 훈련에서 예측에 사용된 레이블. (c) 350, (d) 100, (e) 50 및 (f) 20 datapoints를 사용한 CNN 기반 모델의 예측 결과. 350 및 20 datapoints가 있는 CNN 기반 모델을 사용하여 달성된 (g) 검증 정확도 및 (h) 최소 손실값. (i) 표준화된 센서 저항 곡선의 다양한 datapoints 구간(20, 50, 100, 350)

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 1 절 연구목표

 최종목표: 동토층에서 배출되는 온실가스를 모니터링 할 수 있는 초고감도 맞춤형 가스센 서를 개발함.

○ 세부목표:

- 토양에서 배출되는 온실가스 감지에 적합한 화학저항식 센서 소재 개발

- CO2 가스를 선택적으로 감지 가능한 센서 개발

- 극지동토층에 설치 가능한 시작품 수준의 CO2 가스센서 개발

○ 정성적 목표

구분	년도	연구개발목표	연구개발내용							
		세	세서 소재/구즈 개발	나노기반 소재 개발						
			유리기반 물질 개발							
1차년도	2021	표면 기능와 기울 개월	표면 기능화 기술 개발							
		극지 대기 전문가 교류/협	동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec							
		의	탐색							
			나노기반 소재 개발							
	2022	센	센서 소재/구조 개발	유리기반 물질 개발						
2차년도			표면 기능화 기술 개발							
			그지 혀지 고르/혀이	동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec						
		- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· 탐색							
		세서 스케/그즈 개바	습도영향 최소화 기술 개발							
		11 오세기 오 개월	최적의 온실가스 센서 확립							
2카너드	2023		패턴인식 기술개발							
3사연도	2023	2023	2023	2023	센서 모듈 개발	가스감지 센서 제작				
			극지동토층 온실가스센서모듈 완성							
		극지 현지 교류	개발 센서 적용							

○ 정량적 목표

구분	SCIE		KCI 등재		KCI 등재 후보		특허출원(건)	
	주저자	공저자	주저자	공저자	주저자	공저자	국외	국내
1차년도	2							
2차년도	2							1
3차년도	3							1

○ 특기사항:

지표면에서 배출되는 온실가스의 농도는 CO₂ 76%, CH₄ 16%, 그리고 N₂O 6%의 순서이므로 가장 중요한 CO₂ 가스 센서 개발에 집중할 것임. 특히 센서소자, 모듈제작과 센서성능지 표 test는 CO₂가스에 대하여 진행할 것임. 1-2차년도 기초연구부분에서는 CO₂이외의 타 온실 가스 적용 연구가능함.

제 2 절 연구내용

- <1차년도>
- [온실가스 감지에 적합한] 나노 소재 개발
- 초감도 센싱 구현을 위한 나노소재 개발 [예시] 나노선-브랜치구조 등 기타 신물질 이용한 나노복합체 구성 및 합성/새로운 공법을 적용하여 다량의 heterojunction 형성 및 이차상 생 성하여 감응 특성 향상.
- CO2 혹은 CO2이외의 온실가스 적용하여 실험 및 기술평가
- CO₂ 가스 감지에 적합한 유리기반 센싱 물질 개발
- Soda lime glass의 전기저항식/이온전도식 가스센싱 적용 가능성 확보 실험
- 온실가스를 선택적으로 검출하기 위하여 표면 기능화 기술 개발
- 가스 센싱에 가장 적합한, 즉 가스분자의 흡착력을 최적화 하는 금속촉매를 선정 적용하고자
 함.
- 금속촉매의 미세화와 균일화: 촉매 입자 크기 및 표면분율을 최적화하여 적용할 것임.
- CO2 혹은 CO2이외의 온실가스 적용하여 실험 및 기술평가
- 극지연구소와의 공조/협업을 통하여 동토층으로부터 나오는 온실가스를 효과적으로 모니터 링할 수 있는 센서의 spec 탐색; 실측을 통한 토양에서 배출되는 CO₂ 가스의 농도범위 및 가스의 검지를 위한 최저 가스 농도 탐색.
- ○〈2차년도〉
- [온실가스 감지에 적합한] 나노 소재 개발
- heterojunction 조절과 최적화. 최적 나노입자조절에 의한 입계 에너지 장벽 효과 최대화 시 도- 최적 연결성 보유 공정 최적화
- 나노선/나노섬유 단위면적당 밀도 및 적층두께 (stacking thickness) 최적화
- [CO₂가스 감지에 적합한] 유리 기반 센싱 물질 개발
- Soda lime glass의 전기저항식/이온전도식 가스센싱 적용/이온전도 방식의 센싱 메커니즘 이 해 및 연구/이론 확립.
- 선택성 확보를 위하여 mobile한 이온의 종류, 함량의 적정화 및 금속촉매 입자의 종류 및 분 포 적정화 연구.
- 센서소자의 분극 현상 (polarization) 연구; 분극현상의 터득으로 accumulation charge의 센 싱에 대한 영향 파악과 분극 engineering 연구.
- 초간단 센서 구조 (유리평판 상에 금속 전극 장착) 개발/마이크로 히터 개발 및 장착/최적 센서소자 구조 확보 연구.

● 온실가스를 선택적으로 검출하기 위하여 표면 기능화 기술 개발

(1) 초고감도 센싱 구현을 위한 센서표면에의 빔조사 기술 적용

- 빔조사에 의하여 센서 표면에 구조적 화학적 결함을 생성시켜 센서표면/가스분자의 결합 유

도와 화학반응의 활성화 유도에 의한 감도 및 선택성 향상 및 감응시간 감소 연구.

- 빔조사에 의한 표면 결함의 생성 및 nature 분석-DFT 계산에 의하여 빔조사에 의해 생성된 표면 결함과 목표가스의 흡착에너지, 전자 transfer 양상의 변화를 연구-빔조사에 의한 센싱 능력 향상 메카니즘 파악 및 적용. CO₂ 혹은 CO₂이외의 온실가스 적용하여 실험 및 기술평 가
- (2) 비정질 카본(a-C)층 이용 표면 기능화
- Flame 합성법을 적용하여 a-C을 센서 기지 소재에 형성함. a-C 형성 조건 도출, 기지 센서 소재와 a-C 계면의 형상 및 미세구조 특성 조사, a-C 층 적용에 따른 센서성능 평가.
- a-C 형상, 두께에 따른 밴드갭 변화 조사, 및 a-C층 부가에 의한 센싱성능 향상 메커니즘 해석.
- CO2 혹은 CO2이외의 온실가스 적용하여 실험 및 기술평가
- (3) 상기 (1), (2) 적용평가 혹은 다른 신규표면기능화 기술 평가
- 극지연구소와의 공조/협업을 통하여 동토층으로부터 나오는 온실가스를 효과적으로 모니터 링 할 수 있는 센서의 spec 탐색-습도, 선택성 등 탐색

○ 〈3차년도〉

- [온실 감지에 적합한] 습도 및 온도영향성 최소화를 위한 센싱소재 성능 개선
- 습도영향성 연구-습기가 센서에 주는 영향과 그 근본 메카니즘을 규명하여 습도영향을 최소화 [실험조건: 0-90% RH]
- 각종 이온 도핑을 통한 습도영향 억제-OH 그룹과의 상호작용, 수산기(hydroxyl) 흡착, O₂-흡착 사이트 제공.
- 물분자의 분해 및 증발을 유도하는 금속산화물 첨가 (예) CeO₂)에 의한 습도영향 억제.
- 동계 극지에서의 사용을 위하여 40℃~40℃ 에서 동작할 수 있도록 센서소재 및 기능화 기술개발.
- CO₂ 혹은 CO₂이외의 온실가스 적용하여 실험 및 기술평가
- CO₂에 대한 최적의 센서소재에 대하여 센서모듈 제작-감도, 감응 농도범위, 선택성, 습도영 향성 등 spec 달성도 종합 평가 [1,2차년도에 선제달성가능].

- CO₂를 측정 할 수 있는 최적 센서 소재를 개발하고 목표 선택성 확보가 어려울 경우 복 수의 센서소재를 조합하여 모듈 개발. 이 때 패턴인식에 의하여 최적의 센서소재를 조합한 모듈을 완성함.

- CO₂가스의 선택적 감지를 위한 패턴인식 [목표 선택성 확보가 어려울 경우 패턴인식기법 적용가능]
- 주성분 분석을 수행하여 2차원 또는 3차원 주성분 공간에서 선택적으로 가스성분을 패턴화.
- 주성분 분석을 통한 패턴인식이 이루어지기 위해서 다종의 감지소재를 활용한 센서 라이브
 러리를 구축할 것임.
- 극지연구소와의 공조/협업을 통하여 동토층으로부터 나오는 CO₂가스 검지에 본 연구 개발 된 센서 적용.
- [본 과제 종료후 연속과제 혹은 타 사업을 이용하여 개발 계획] 토양가스 검지용 모바일 시 스템 구축-센서소자와 IoT 시스템 설계/가스센서소자 적용 와이파이 통신 모듈 개발/IoT가

스센서 전용 클라우드 시스템 구축/IoT 가스센서 전용 모바일 시스템 구축.

제 3 절 연구달성도

1. 정성적 목표 달성도

(1) 정성적 성과

구분	연도	연구개발목표	연구개발내용	달성도		
1 코 -		센서 소재/구조 개발 표면 기능화 기술	나노기반 소재 개발 유리기반 물질 개발	100%		
년도	2021	개발	표면 기능화 기술 개발			
		ㅋ시 내기 신군가 교류/협의	동도등 콘질가스를 도디더당할 두 있는 센지의 spec 탐색	100%		
			나노기반 소재 개발			
2차 녀도	2022	센서 소재/구조 개발	유리기반 물실 개말 표면 기능화 기술 개발			
		극지 현지 교류/협의	동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec 탐색	100%		
		센서 소재/구조 개발	습도영향 최소화 기술 개발 최적의 온실가스 센서 확립	100%		
3차 년도	2023	센서 모듈 개발	패턴인식 기술개발 가스감지 센서 제작 극지동토층 온실가스센서모듈 완성	100%		
		극지 현지 교류	개발 센서 적용	100%		

(2) 정성적 성과 달성 상세 내용

○ <1차년도>

당해연도 연구개발목표	달성내용	달성도	증빙자료 설명/제출 (필요시)
○ 나노기반 소재 개발	 ○ 나노 기반 가스 센서 소재 개발 - 나노선-브랜치 이종 구조 형성. - 마이크로웨이브 합성법을 적용하여 다량의 heterojunction 형성 및 이차상 생성 - MOF 가스센싱 물질 개발 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-8~3-12〉 14-16p 참고

○ 유리기반 물질 개발	 ○ 유리 분말 페이스트을 이용한 센서 소재 개발 - 분말 사이즈별 센싱 감응도 비교 및 최적화 분말 사이즈 파악. ○ 유리평판 센서의 극지 동토층 CO₂ 가스 센싱 감도 확인과 선택성 향상을 위한 후속 연구 진행. 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-1~3-7〉 11-14p 참고
○ 표면 기능화 기술 개발	 ○ 금속 촉매를 이용한 표면 기능화 - 유리 소자에 금속 촉매 기능화에 의한 CO₂ 센싱 감도 향상 메커니즘 확인. - 촉매 사이즈별 센싱 감응도 비교 및 최적화 촉매 사이즈 파악. ○ 이온빔/레이저빔 조사에 의한 센서 표면 개질 기술 개발 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-13~3-14〉 16-17p 참고 〈그림 3-1~3-4〉 11-13p 참고
○ 동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec 탐색	 토양내/지표면내 온실가스 농도 상이성 확인 감응시간의 spec의 실제 적용가능성 확인 측정의 탐지농도범위/정확도 확인 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 17p 참고

○〈2차년도〉

			증빙자료
당해연도 연구개발목표	달성내용	달성도	설명/제출
			(필요시)
○ 나노기반 소재 개발	 ○ 나노 기반 가스 센서 소재 개발 - 마이크로웨이브 합성법을 적용하여 다량의 heterojunction 형성 및 이차상 생성, N₂O 가스 센싱에 적용. - MOF 가스센싱 물질 개발 - 성능지표 [CO₂ 기준] 평가 수행, 센서 성능을 평가하기 위한 시험 장치 설계 진행: 모든 항목(검출범위, 최소 작동 전압, 습도 안정성, 감도, 감응 시간, 장기 안정성, 감지물질 접합성, 선택성 총 8개 항목)에서 성능지표에서 100% 달성도를 보임 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-21~3-24〉 20-22p 참고, 〈그림 3-29~3-30〉 24p 참고, 〈그림 3-31~3-32〉 25-26p 참고, 〈그림 3-33~3-38〉 및 증빙1 26-30p 참고
○ 유리기반 물질 개발	 유리 분말 페이스트을 이용한 센서 소재 개발 유리 분말에 Au기능화를 통한 센싱 감응도 향상 및 SnO₂ 분말과의 최적화 혼합 wt% 파악. 유리평판 센서의 극지 동토층 CO₂ 가스 센싱 감도 확인과 선택성 향상을 위한 후속 연구 진행. 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-19~3-20〉 19-20p 참고

○ 표면 기능화 기술 개발	 ○ 금속 촉매를 이용한 표면 기능화 - 유리 소자에 Pd, Pt 촉매 기능화에 의한 CO₂ 센싱 감도 향상 메커니즘 확인. ○ Xe⁺ 조사에 의한 센서 표면 개질 기술 개발 ○ FCVD 공법 적용 - FCVD 공법을 통해 나노선-브랜치 이종 구조 표면에 비정질 카본을 기능화 시켜 N₂O 센싱 특성 평가. 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-15~3-18〉 17-19p 참고, 〈그림 3-27~3-28〉 23-24p 참고, 〈그림 3-25~3-26〉 22-23p 참고
○ 동토층 온실가스를 모니터링할 수 있는 센서의 spec 탐색	- 토양내/지표면내 온실가스 농도 상이성 확인 - 감응시간의 spec의 실제 적용가능성 확인 - 측정의 탐지농도범위/정확도 확인	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈표 3-1〉 30-31p 참고

○〈3차년도〉

당해여도 여구개밬목표	달성내용	달성도	증빙자료 섴몃/제춬
		20-	(필요시)
○ 센서 소재/구조 기 발	 ○ 습도영향 최소화 기술 개발 - ZnO의 습도 영향성을 최소화하기 위 한 전처기 기술로서 제논(Xe) 이온빔 을 센싱물질에 적용 ○ CH₄ 가스 센싱을 위한 기초 연구 - SnO₂ 기반 센서로 가스 감지를 위한 기초 테스트 수행 ○ 최적의 온실가스 센서 확립 - 최적의 CO₂ 가스 센서로서 WO₃ 기반 센싱 소재 개발 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-39~3-43〉 31-34p 참고, 〈그림 3-44~3-46〉 34-35p 참고, 〈그림 3-47, 3-49~3-53, 표 3-1〉 35-39p 참고
○ 센서 모듈 개발	 ○ 패턴인식 기술개발 - 주성분 분석(PCA)을 2차원 또는 3차 원으로 활용하여 패턴인식 기술을 단 일 센서 또는 센서어레이에 적용 ○ 가스감지 센서 제작 및 극지동토층 온실가스센서모듈 완성 - WO₃ 및 Au, Pd 기능화한 센서를 제 작하고 이를 적용할 모듈을 완성함. 	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-62~3-65〉 43-46p 참고, 〈그림 3-48〉 35-36p 참고
○ 극지 현지 교류	- 극지 현지에서 개발한 온실가스센서모 듈을 적용하여 현지 테스트를 진행하 고, 유의미한 결과를 얻음.	100 %	연구개발수행 내용 및 결과 〈그림 3-54~3-61〉 39-43p 참고

2. 정량적 목표 달성도

- 연차별 중복인원 고려 연구인력 양성 달성 내역

가. 연구인력 양성 목표대비 달성 내역

- 연구인력 양성 달성 내역

								(명)
7 11	학 사		석사		박 사		계	
T ±	목표	달성	목표	달성	목표	달성	목표	달성
1차년도 인원			1	2	1	1	2	3
2차년도 인원			2	1	1	0	3	1
3차년도 인원			3	2	1	2	4	4
합 계			6	5	3	3	9	8

3. 인력양성

구 분		목표 (건)	달성 (건)	주저자 실적	달성도		증빙자료(제출)	비고	
	국외 논문	SCI(E)	2	2	주저자2건	100	%	<i>증빙2, 증빙3</i>	-
' 21	국내 논문	SCI(E)	_	_	_	_	%	_	-
	ulm	투허							
·22 '22 국내 논문	구 오 문	SCI(E)	2	7	7 주저자7건 350		%	증빙4, 증빙5, 증빙6, 증빙7, 증빙8, 증빙9, 증빙10	-
	국내 논문	SCI(E)	-	-	-	-	%	-	-
	Ē	투허	1	1	_	100	%	<i>증빙25</i>	특허 출원
' 23	국외 논문	SCI(E)	3	14	주저자14건	466 P	%	중방11, 중방12, 중방13, 중방14, 중방15, 중방16, 중방17, 중방18, 중방19, 중방20, 중방21, 중방22, 중방23, 중방24	_
	국내 논문	SCI(E)	-	-	-	-	%		-
	ju L	투허	1	1	TIO	100		증빙26	특허 출원

(명)

그 ㅂ	학 사		석 사		박 사		계	
下で	목표	달성	목표	달성	목표	달성	목표	달성
1차년도 인원			1	4	1	3	2	7
2차년도 인원			2	4	1	2	3	6
3차년도 인원			3	3	1	1	4	4
합 계			6	11	3	6	9	17

나. 달성 및 활용실적

과제 참여연구원			<u> </u>	
소속	이름	전공	학위	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
인하대	김진영	재료공학	공학박사 (2023.08)	 과제 수행을 통해 유리기반 물질 개발 목표 달성 에 대해 유리기반 물질 개발, 가스센서 제작 및 test를 진행함. 과제 수행을 통해 CO₂ 가스의 선택적 감지를 위 한 패턴인식 목표를 위해 센서 소재 테스를 위한 시스템을 구축하고, 패턴인식기법을 적용한 가스 센서모듈 제작 및 test 진행함. 해당연구인력의 박사학위 취득 (2023.08), 전자재 료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.
인하대	양동훈	재료공학	공학석사 (2022.02)	 과제 수행을 통해 나노기반 소재 개발 목표 달성 에 대해 나노 기반 소재 물질 개발 보조를 진행 함. 해당연구인력의 석사학위 취득 (2022.02), 전자재 료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.
인하대	남명성	재료공학	공학석사 (2023.02)	 과제 수행을 통해 표면기능화 연구 목표 달성에 대해 센서물질 금속입자 기능화 개발을 하였음. 해당연구인력의 석사학위 취득 (2023.02), 전자재 료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.
한양대	방재훈	재료공학	공학박사 (2021.08)	 과제 수행을 통해 나노기반 소재 개발 목표 달성 에 대해 나노입자 기반 복합체 개발을 하였음. 해당연구인력의 박사학위 취득 (2021.08), 전자재 료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.
한양대	이하영	재료공학	공학석사 (2021.08)	 과제 수행을 통해 나노기반 소재 개발 목표 달성 에 대해 나노선 기반 복합체 개발 보조를 진행함. 해당연구인력의 석사학위 취득 (2021.08), 전자재 료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.
인하대	김태언	재료공학	공학석사 (2024.02)	 과제 수행을 통해 유리 페이스트화 및 Au 기능 화를 통한 센서 제작 및 test를 진행함. 과제 수행을 통해 CO₂ 가스의 선택적 감지를 위 한 패턴인식 목표를 위해 패턴인식기법을 적용한 가스센서모듈 제작 및 test를 보조함. 해당연구인력의 석사학위 취득 (2024.02), 전자재 료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.

				① 과제 수행을 통해 나노 소재 개발 목표 달성에
인하대	이명훈	재료공학		대해 나노입자 기반 복합체 개발, 가스센서 제작
				및 test를 보조함.
			공학석사	② 과제 수행을 통해 CO ₂ 가스의 선택적 감지를 위
			(2024.02)	한 패턴인식 목표를 위해 패턴인식기법을 적용한
				가스센서모듈 제작 및 test를 보조함.
				③ 해당연구인력의 석사학위 취득 (2024.02), 전자재
				료 분야로의 진로 선택에 기여하였음.
한양대	김은비	재료공학	통합과정	① 과제 수행을 통해 나노기반 소재 개발 목표 달성
				에 대해 나노입자 기반 복합체 개발, 가스센서 제
				작 및 test를 보조함.
				② 과제 수행을 통해 습도 및 온도영향성 최소화를
				위한 센싱 소재 성능 개선 목표 달성에 대해 이
				온 도핑된 센서 제작 및 test를 진행함.
한양대	바랏트	전자공학	박사후 연구원	① 과제 수행을 통해 나노기반 소재 개발 목표 달성
				에 대해 센서소재 테스트를 위한 시스템 구축을
				하였음.



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

가. 활용방안

- 토양호흡 가스 모니터링-한국이 온실가스배출 감축 의무국이 될 경우를 대비 가능; 온 실가스 모니터링을 통한 기후변화 대비 가능 및 배출량 저감시설 확충에 대한 기준을 확립할 수 있음.
- 산업 환경 모니터링-산업 환경 모니터링을 통해 작업자의 안전 확보 및 작업 환경 개선.
- 농업/생활 환경 모니터링-농업 환경에서의 가스 모니터링을 통한 수확량 예측 시스템 개발; 음식물 쓰레기 냄새 모니터링.
- 나. 기대효과
- 동토층의 변화로 인한 지중, 지표, 대기층의 교란 및 인간에의 영향 평가 자료의 확보, 실측을 기반으로 얻게 되는 데이터의 축적을 통해 온난화, 기후변화에 대한 빅데이터 구 축.
- 극지의 기후변화뿐만 아니라 이 변화가 한반도에 미치는 영향을 예측하여 정책 결정의
 근거로 활용.
- 극지의 측정시스템 확보를 통하여 극지 관련 연구분야 [대기질, 동토층]의 발전에의 기
 여, 대한민국의 극지활동분야에서의 위상제고.
- 유무기 하이브리드 및 glass 기반 소재를 이용한 새로운 가스센싱 메카니즘의 정립으로 관련분야 발전에 기여-토양에서 배출되는 가스 센싱 기술의 획기적 발전.
- 유리 평판이나 기판의 분극 및 전기화학적 특성에 관한 메카니즘을 통하여 화학센서뿐
 아니라 에너지, 전자소자등 미래 기술에 획기적인 돌파구가 될 것으로 예측됨.
- 센서부품을 취급하는 기업에 기술이전을 실시하여 각 산업분야의 고성능 센서 제품 생산; 가스센서 제품의 절대량이 일본을 비롯한 해외에서 생산, 수입되므로 무역역조의 개 선에 기여.

제 6 장 참고문헌

- Business Research INSIGHT 고급 CO2 센서 시장규모 현황

https://www.businessresearchinsights.com/ko/market-reports/advanced-co2-sensors-marke

<u>t-100943</u>

- COMPASS MAGAZINE: 센서별 시장 및 주요기업 현황

https://www.ksia.or.kr/compass/202108/compass_business.html



