

## 실내 대기질 진단을 위한 금속산화물 기반 폼알데하이드 가스센서 연구 동향

김윤화<sup>1</sup> · 구원태<sup>2</sup> · 장지수<sup>2</sup> · 김일두<sup>1,2,+</sup>

### Review of Metal Oxide-based Formaldehyde Gas Sensor to Measure Indoor Air Quality

Yoon Hwa Kim<sup>1</sup>, Won-Tae Koo<sup>2</sup>, Ji-Soo Jang<sup>2</sup>, and Il-Doo Kim<sup>1,2,+</sup>

#### Abstract

People currently spend more than 80% of their time indoors; therefore, the management of indoor air quality has become an important issue. The contamination of indoor air can cause sick house syndrome and various environmental diseases such as atopy and nephropathy. Formaldehyde gas, which is the main contaminant of indoor air, is lethal even with microscopic exposure; however, it is commonly used as an adhesive and waterproofing agent for indoor building materials. Therefore, there is a need for a gas sensor capable of detecting trace amounts of formaldehyde gas. In this review, we summarize recent studies on metal oxide-based semiconductor gas sensors for formaldehyde gas detection, methods to improve the gas-sensing properties of metal oxides of various dimensions, and the effects of catalysts for the detection of parts-per-billion level gases. Through this, we discuss the necessary characteristics of the metal oxide-based semiconductors for gas sensors for the development of next-generation sensors.

**Keywords:** Gas sensors, Formaldehyde gas, Sick house syndrome, Indoor air quality, Metal oxide

#### 1. 실내 대기질 진단을 위한 가스센서

실내 공간에서 이루어지는 일상 생활의 비중이 점차 높아짐에 따라 실내 공기질에 대한 관심이 더욱 커지고 있다. 공기오염원에 대한 노출 정도는 실외보다 실내에서 2-5배 높다고 알려져 있으며 실내 공기오염으로 인한 조기사망은 한 해 200 만 명으로 실외 공기오염의 130만 명보다 피해규모가 더 크다[1]. 건축 자재나 벽지 등에서 나오는 유해물질로 인하여 거주자가 건강상의 문제나 불쾌감을 느끼는 현상인 새집증후군(Sick house syndrome)은 대표적인 실내 대기질 오염에 의한 질환이다. 새집증후군은 부적절한 배기·환기 시설과 건축물 시공이나 보수 시에 쓰인 벤젠, 톨루엔, 아세톤 등의 용매나 에틸렌 글라이콜, 폼

알데하이드 등의 건축자재 첨가물때문에 발생한다고 알려져 있다[2]. 이러한 물질들에 지속적으로 노출되면 두통과 메스꺼움, 가려움 등 일시적 현상 외에 천식, 비염, 피부염 등의 질병 증상이 나타날 수 있다. 이를 규제하기 위해 국제적으로 실내 공기질 유지기준을 제정하여 운영하고 있으며, 관리 항목에는 PM<sub>10</sub>(10 μm 이하 크기의 미세먼지), 일산화탄소, 폼알데하이드가 가장 많이 포함되어 있다[3]. 국내의 경우 실내 공기질 관리법을 지정하여 신축 공동주택은 폼알데하이드, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌, 라돈의 총 7가지 항목을 의무로 측정하여 결과를 보고하게 되어 있다[4]. 7가지 가스 항목들 중 폼알데하이드가 실내 공기질 오염의 주요 부분을 차지하며, 자극성 냄새를 갖는 가연성 무색 기체로 물에 잘 녹는 특징이 있다. 극소량의 누출(0.4-1 ppm)에도 눈과 기관지에 치명적인 영향을 줄 수 있다. 국제적으로 0.05-1 ppm 농도의 폼알데하이드 가스 양부터 특유의 냄새를 느낄 수 있으며, 1.6 ppm 정도 노출되면 눈과 코에 직접적인 자극을 느낀다. 2-3 ppm에 노출되었을 때 눈의 극심한 통증을 느끼며 30 ppm 이상에 노출될 경우 심하면 사망에도 이를 수 있는 독성물질이다[5]. 하지만 높은 화학안정성과 상대적으로 저렴한 가격 때문에 접착제나 방수제의 원재료가 되는 우레아, 페닐계 레진, 멜라민 레진 등을 만드는데 널리 사용되고 있다[6]. 폼알데하이드는 세계보건기구(WHO; World Health Organization)에서 지정한 1급 발암물질로 0.08 ppm에서 30분이상 노출을 금지하고 있다[7]. 미국 국립 직업안전위생연구소에서는 시간가중평균노출기준을 0.016 ppm이하로 권고하

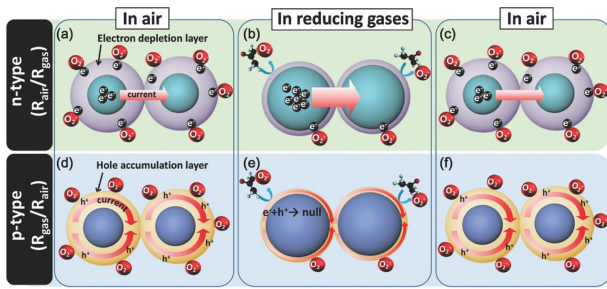
<sup>1</sup> 한국과학기술원 웨어러블 플랫폼 소재 기술센터(Wearable Platform Materials Technology Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology)  
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, South Korea

<sup>2</sup> 한국과학기술원 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology)  
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, South Korea

<sup>+</sup> Corresponding author: idkim@kaist.ac.kr

(Received : Nov. 01, 2019, Revised : Nov. 19, 2019, Accepted : Nov. 20, 2019)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



**Fig. 1.** Schematic images of gas sensing mechanisms. (a–c) n-type semiconductor metal oxide (SMO) sensing layer. (d–f) p-type SMO sensing layer[11].

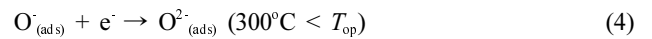
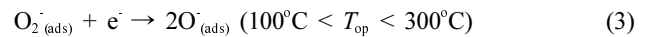
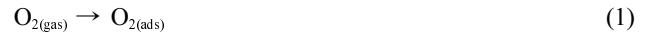
고 있으며[8], 국내의 경우 새롭게 지어진 신축건물에서 방출되는 양을 0.12 mg/m<sup>2</sup>·h 이하로 규제하고 있다[4].

가스 센서는 검출 방식에 따라 전기화학식(Electrochemical), 접촉 연소식(Catalytic combustion), 반도체식(Semiconductor), 광학식(Optical) 가스센서로 나뉜다[9]. 이 중 금속 산화물 기반 반도체식 가스센서(이하 금속산화물 기반 가스센서)는 감지원리(노출 가스 농도에 따른 저항 변화)가 간단하고 반응속도와 회복속도가 비교적 빠르며 제조비용이 상대적으로 저렴하다는 장점으로 많은 연구가 되고 있다. 특히 최근 스마트폰과 같은 소형 전자기기와 연동하여 스마트 홈 서비스와 같은 IoT(Internet of things) 서비스 시장이 급성장하면서, 가정에서 사용할 수 있는 휴대용/초소형 센서에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다. 그러나 금속 산화물 기반 가스센서는 특정 가스를 선택적으로 분리하는 선택성이 낮고 고습한 환경에서 안정성 저하의 단점을 가지고 있어 수백 ppb(Parts-per-billion) 수준의 정밀한 측정이 어렵다는 한계점이 있다. 이를 극복하기 위하여 나노 기술과 접목하여 감지 소재의 감도, 선택성, 반응속도 및 회복속도, 신뢰성 등의 특성 개선을 위한 노력이 이루어지고 있다. 본 리뷰에서는 실내 대기질 진단을 위한 금속산화물 기반 폼알데하이드 가스센서 소재의 최신 연구동향, 특히 차원별 가스감지 소재 합성방법에 가스 감지 특성과 촉매 결합에 따른 폼알데하이드 선택적 감지 효과에 대해 살펴보고 향후 나아갈 방향에 대해서 논의해보고자 한다.

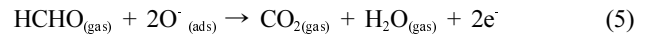
## 2. 금속 산화물 기반 반도체식 가스센서의 폼알데하이드 가스 측정 원리

1957년 Bielanski 그룹[10]이 전기저항과 반도체의 촉매 활성을 보고한 논문에서 제안된 금속산화물 기반 가스센서는 1972년 Taguchi에 의하여 첫번째 상용화 제품이 나온 이후 원리탐색부터 상용화까지 앞서 말한 단점들을 해결하고 고민감도 고선택성을 갖는 센서를 제작하기 위하여 최근까지도 많은 연구 개발이 되고 있다.

금속산화물 기반 가스센서의 기본 구동 메커니즘은 금속산화물 표면에 흡착된 산소가 산화성/환원성 기체와 반응하여 생성된 전자/정공의 이동에 의해 일어난다. 산화성 기체가 흡착되었을 때는 전도성 전자의 탈취로 인한 저항 변화가 일어나며 환원성 기체가 흡착되었을 때는 전도성 전자의 공급으로 인한 저항 변화가 일어난다 (Fig. 1)[11]. 이 때 주 전하 운반자에 따라 p-type과 n-type 금속산화물로 나눌 수 있다. 전자가 생성되는 n-type 금속산화물의 반응 메커니즘을 예로 들면, 금속산화물 표면에 생성된 흡착 산소는 전도띠(Conduction band)에 존재하는 전자를 추출하여 전자결핍영역을 형성하고 밴드 벤딩을 초래한다. 이 때, 주변 기체와의 반응에 의해 산소 이온이 제거되거나 다른 분자에 의해 흡착된 산소가 대체하면 밴드 벤딩을 역전시키고 이로 인해 검출할 가스의 농도 및 유형을 파악할 수 있을 만한 전도도 변화가 관찰된다. 이 때, 흡착산소 성분들(O<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>)는 구동온도(T<sub>op</sub>)에 의존한다[12].



흡착산소와 폼알데하이드 가스 사이의 반응은 아래와 같은 반응으로 진행된다[13].



폼알데하이드 가스와 반응으로 생성된 전자는 물질의 저항을 감소시키며 전도도를 증가시킨다. 이러한 저항변화를 측정하여 상대적인 감도와 회복 그래프를 얻을 수 있다. 전기적 저항(R) 변화에 따라서 감도는 R<sub>air</sub>/R<sub>gas</sub> 또는 R<sub>gas</sub>/R<sub>air</sub>로 정의할 수 있다.

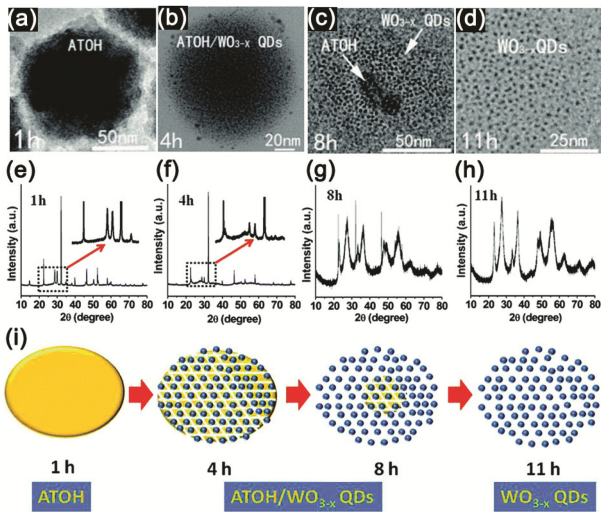
금속산화물 소재는 합성 방법 및 조건을 조절하여 다양한 형태의 구조를 합성할 수 있으며, 같은 소재 일지라도 구조 변화에 따라 감지 소재의 감도, 선택성, 반응/회복속도, 신뢰성 등의 특성 변화가 나타나게 되는 특징이 있다. 최근 연구에서는 넓은 표면적으로 반응할 수 있는 사이트가 증대되어 가스센서 특성을 향상시키는 나노 소재에 집중되고 있다.

## 3. 폼알데하이드 가스센서 동향

### 3.1 다차원의 금속산화물 가스센서 소재

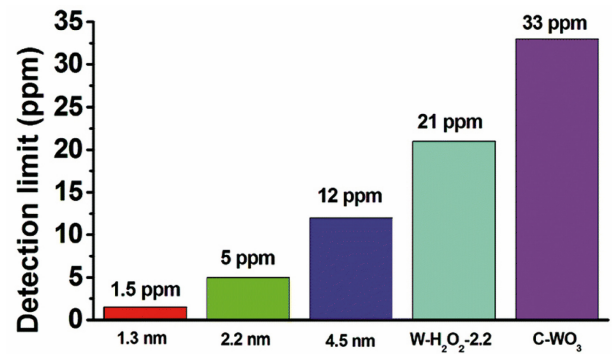
#### 3.1.1 0차원의 금속산화물 소재

0차원 물질인 양자점 기반 가스센서 소재는 수 nm 크기를



**Fig. 2.** (a-d) TEM images of the reaction intermediates from 1–11 h. (e-h) XRD patterns of the four intermediates. (i) Schematic diagram of the formation of the  $\text{WO}_{3-x}$  QDs[18].

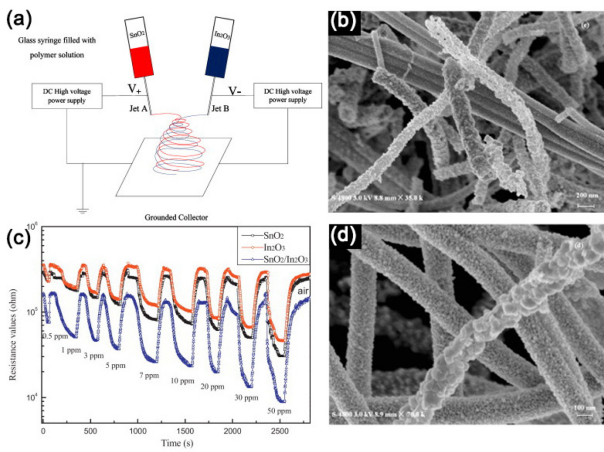
가지며 양자구속효과에 의하여 에너지를 받아 빛을 내는 특징이 있다. 이런 특징 때문에 0차원 가스센서 소재는 광반응(Light-enhanced or light-assisted)이나 광학 특성 변화에 따른 센서 물질로 사용된다[14,15]. 또한 양자점의 안정성 문제로 단일 소재보다는 나노섬유, 나노 튜브 등의 형태인 1차원이나 나노필름이나 나노면 형태인 2차원 소재에 촉매처럼 응용된다[16,17]. 이 소재는 수  $\mu\text{m}$  사이즈를 갖는 벌크 소재보다 넓은 반응면적을 가지므로 단일 소재로 응용될 경우 민감도가 높은 가스센서 소재가 될 수 있다. 최근 산소 결함이 높은 monoclinic  $\text{WO}_{3-x}$  양자점을 합성하고 이를 상온 폼알데하이드 센서로 응용한 결과가 보고되었다[18]. 수열합성법으로 반응시간을 조절하여 약 1.3-4.5 nm 크기를 갖는 양자점을 합성(Figure 2)하였으며 합성된  $\text{WO}_{3-x}$  양자점은 푸른색을 띄고 있었다. 이 물질을  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 이용하여 산화시켰을 때 분말 색 변화와 UV-Vis spectroscopy, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석으로 합성된 물질에 산소결함이 존재한다는 것을 확인하였다.  $\text{WO}_{3-x}$  양자점 기반 가스센서는 상온과 습도 20% 조건에서 폼알데하이드 100 ppm에서 감도 1.6이 측정되었으며, 양자점 크기를 1.3-4.5 nm까지 변화시켰을 때 검출한계가 1.5-12 ppm까지 증가하였다(Figure 3). 그리고 50-100 nm를 상용  $\text{WO}_3$  (c- $\text{WO}_3$ )와 비교하였을 때, 33 ppm가 검출한계를 보이며 1.3 nm 사이즈의  $\text{WO}_{3-x}$ 가 약 22 배 높은 민감도를 보이는 것을 알 수 있었다. 이 결과를 통해서 입자 크기가 가스 감지 특성과 민감하게 연관 있다는 것을 알 수 있다. 또한 같은 크기이더라도 표면에 산소결함이 없는 샘플 같은 경우 검출한계가 21 ppm까지 증가하는 것으로 표면에 존재하는 산소결함이 가스 감지 특성과 연관 있는 것으로 분석되었다.



**Fig. 3.** Detection limits of the samples with different sizes and oxygen vacancy concentrations[18].

### 3.1.2 1차원의 금속산화물 소재

1차원 나노 구조물은 나노선, 나노섬유, 나노튜브 등의 형태로 높은 종횡비(aspect ratio)와 표면적 대 부피비(Surface-to-volume ratio)를 가지고 있어 활발한 응용 연구가 진행되고 있다. N-type 대표 금속산화물인  $\text{SnO}_2$ 의 합성 온도 조절(500-800°C)로 구조 내 기공 변화에 따른 가스 감지 특성 변화가 보고되었다[19]. 최적 시료(800°C)에서 높은 폼알데하이드 가스 민감도( $R_a/R_g = 14.6 @ 500 \text{ ppb}$ )를 보이며 한계감도 50 ppb로 WHO규제량인 80 ppb를 측정할 수 있는 가스센서 소재의 가능성을 보여주었다. 이때 소재 합성온도가 높아질수록 입자성장으로 표면적이 줄어드는 것을 확인하였으며 평균 기공 사이즈는 9.4-13.7 nm로 증가하는 것을  $\text{N}_2$  등은 흡탈착 분석 및 BJH(Barrett, Joyner, and Halenda)방법을 이용한 분석으로 알 수 있었다. 이 결과는 비표면적의 절대량보다 gas와 반응하며 전자/정공을 효율적으로 움직일 수 있는 입자크기와 기공 사이즈의 적절한 비율이 가스 감지 특성과 연관된다는 것을 의미한다. 전자/정공이 효율적으로 움직일 수 있는 구조는 일함수 차이에 따른 전도띠 굽힘 현상을 일으키는 이형접합(Heterojunction)으로 구현할 수도 있다. Figure 4는 민감도를 증대하기 위하여 n-type의  $\text{In}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SnO}_2$ 가 함께 공존하는 이형접합 나노섬유의 합성 방법 및 결과를 나타 내었다[20]. 이 연구에서는 이형접합으로 제작하기 위하여 듀얼노즐을 이용한 전기방사법을 이용하였다 (Figure 4a). 합성된 소재는 섬유 형태를 잘 유지하고 있었으며 폼알데하이드 감지 특성을 보였다 (Figure 4b-d). 최적 측정 온도는 375°C(상대습도 40%)에서  $\text{SnO}_2$ 와  $\text{In}_2\text{O}_3$  섬유와 함께 비교하였을 때 이형접합 구조의 나노섬유가 폼알데하이드 5 ppm 조건에서 감도 7.5를 보이고 단일 조성 섬유는 약 4.4-4.5 정도의 감도를 보여 이형접합에 의한 감도특성 향상을 보였다. 폼알데하이드 0.5-50 ppm까지 농도 변화를 주며 측정하였을 때도 단일 섬유보다 이형접합이 좋은 감도를 보였다. 더불어 1차원 소재의 가스 선택성 향상을 위하여 MOF(Metal organic Frameworks) 소재를 나노막대 형태의 입자에 코팅한 결과가 보고되었다. ZIF-8을 ZnO 나노막

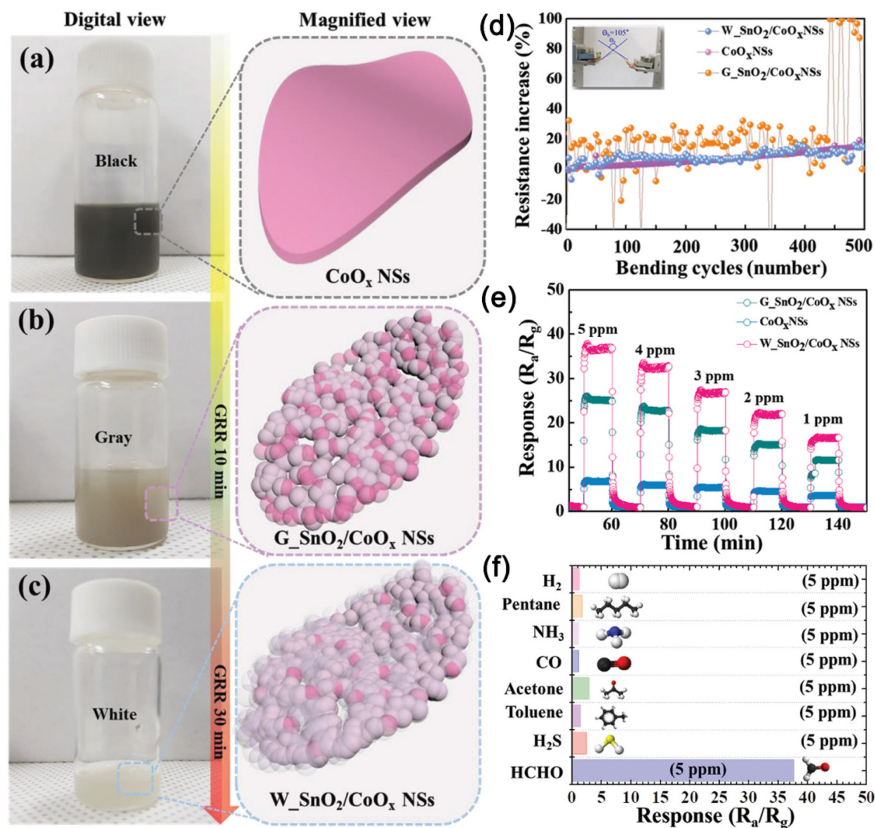


**Fig. 4.** (a) Sketch of double jets electrospinning with opposite polarities. (b) SnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers, and (c) SnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hetero-nanofibers in a high magnification. (d) Transient properties of the gas sensors based on the SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to formaldehyde with an operating temperature 375°C[20].

대 표면에 합성하여 코어셸 이형구조를 합성하였다. ZIF-8은 3.4 Å의 작은 기공을 가진 구조로써, 이 기공 덕분에 다종의 방해가스와 비교하여 상대적으로 작은 크기를 갖는 폼알데하이드 가스(2.43 Å)를 선택적으로 감지할 수 있는 거름망 역할을 하였다[21].

### 3.1.3 2차원의 금속산화물 소재

2차원 구조의 금속산화물 나노시트는 원자 크기의 두께, 초고 종횡비 및 향상된 기계적 강도와 같은 흥미로운 특성을 갖는다. 이러한 특성 때문에 2차원 소재는 웨어러블, 롤러블과 같은 유연소자 응용제품에 이용될 수 있어 각광받고 있는 소재이며 센서, 에너지 저장 시스템 및 촉매를 포함한 다양한 분야에서 연구개발되고 있다. 이들 재료는 가스센서 소재로 이용하기 위해서는 매우 작은 입자 크기 및 다수의 메조기공(2-50 nm)의 기공을 갖는 금속 산화물 나노 시트의 간단한 합성이 요구된다. 이에 2차원 구조로 합성이 용이한 산화 그래핀(GO; Graphene oxide)을 템플릿으로 한 가스센서 물질들이 보고되고 있다. 일례로 디부틸주석 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate)와 GO 사이의 정전기력을 이용하여 GO 표면에 SnO<sub>2</sub> 나노시트가 생성된 폼알데하이드 가스센서 물질이 보고되었다[22]. 이 물질은 다른 SnO<sub>2</sub> 기반의 폼알데하이드 가스센서보다 상대적으로 낮은 구동 온도 (60°C)와 높은 가스 감도 특성( $R_a/R_g = 2275.7 @ 100 \text{ ppm}$ )을 보였다. 또한 단일 금속산화물 소재뿐만 아니라 GO 기반의 이형접합 구조의 금속산화물도 보고되었다. 이 물질은 spray pyrolysis 방법을 이용하여 구겨진 형태의 GO를 합성하고 여기에 금속 이온과 GO 표면 사이의 정전기력을 이용하여 합성된



**Fig. 5.** Digital camera images of suspension for (a) exfoliated CoO<sub>x</sub> nanosheets (NSs), (b) G-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs, and (c) W-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs. (d) Baseline resistance transition of G-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs and W-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs during bending cycles. (e) Dynamic response transition of exfoliated CoO<sub>x</sub> NSs, G-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs, and W-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs. (f) Selective sensing characteristics of W-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> NSs[27].

두 가지 금속산화물이 존재하는 형태이다[23]. 이 때, SnO<sub>2</sub>/ZnO 가 1:1로 합성된 구겨진 2차원 나노시트의 경우 최적 구동온도 400°C에서 우수한 감도 특성 ( $R_a/R_g = 20.25 @ 5 \text{ ppm}$ )과 빠른 반응 속도(<32 s)를 보였다. 이러한 특성은 SnO<sub>2</sub>와 ZnO의 밴드 갭과 일함수 차이에 의하여 SnO<sub>2</sub>(밴드갭 = 3.5 eV, 일함수 = 4.9 eV)에서 ZnO(밴드갭 = 3.4 eV, 일함수 = 5.2 eV)로 전자 이동이 발생한다. 이는 SnO<sub>2</sub>와 ZnO의 입자 사이의 전위 장벽이 증가하고 SnO<sub>2</sub> 표면의 추가 산소 흡착으로 인해 계면 부근에서 SnO<sub>2</sub>는 전자 공핍 영역을 생성하고 ZnO는 전자 축적 영역을 생성할 수 있다. 이러한 효과로 단일 SnO<sub>2</sub> 나노시트보다 높은 감도 특성과 빠른 반응속도를 보일 수 있었다. GO 뿐만 아니라 금속산화물 자체를 나노시트로 합성하여 감지 소재로 응용한 결과도 보고되고 있다[24]. 글리세린을 이용하여 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노시트를 제작하고 여기에 WO<sub>3</sub>를 소량 첨가하여 합성한 WO<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노시트는 100 ppm에서 약 25의 감도를 가지며, 100일 동안 측정하였을 때도 감도값(평균 25)을 거의 유지하는 높은 안정성을 보였다. 이러한 이형접합 나노시트는 전기화학법을 이용한 합성도 제안되었다. 갈바닉 치환 반응(GRR; galvanic replacement reaction)은 이온 간 전기화학적 전위 차이에 의한 자발적인 반응으로 금속산화물의 다양한 조성, 형태, 입자 크기 및 기공을 조절할 수 있는 방법으로 알려져 있다[25,26]. 이 방법을 이용하여 p-type의 2차원 CoO<sub>x</sub> 나노시트에 10 nm 미만의 아주 작은 입자 크기를 갖는 SnO<sub>2</sub>를 치환하여 매우 기공이 많은 SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> 나노시트가 보고되었다[27]. GRR 시간에 따라 SnO<sub>2</sub>와 CoO<sub>x</sub>가 조절되었으며, 5 nm 이하의 매우 얇은 두께를 갖는 CoO<sub>x</sub> 나노시트를 이용하였기 때문에 다른 GRR 연구결과들 보다 상대적으로 짧은 반응 시간이 특징이었다 (Figure 5a-c). 500회의 굽힘 테스트를 하여 완벽하게 상 변화가 일어나지 않은 G-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> 나노시트를 제외하고 CoO<sub>x</sub>와 W-SnO<sub>2</sub>/CoO<sub>x</sub> 나노시트의 유연 감지 기관과 높은 호환성을 확인함으로써 앞서 언급한 유연소자용 소재로써 응용 가능성을 확인하였다(Figure 5d). 또한 이 소재는 폼알데하이드에 우수한 감지 특성( $R_a/R_g = 37.8 @ 5 \text{ ppm}$ , Figure 5e)과 높은 선택성(Figure 5f)뿐만 아니라 빠른 반응 속도(9.34 s) 및 회복 속도(25 s)를 보여 차세대 폼알데하이드 감지소재의 가능성을 확인할 수 있었다.

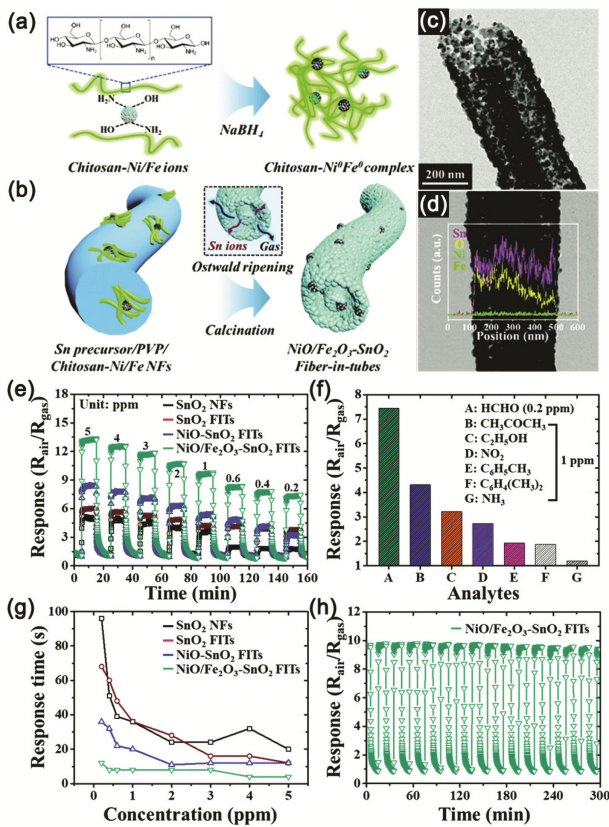
이처럼 다양한 차원의 금속산화물들이 폼알데하이드 감지 소재로 보고되었다. 위 결과들을 종합하였을 때 금속산화물의 폼알데하이드 가스 감지 특성을 향상시키기 위해서는 가스와 반응하였을 때 생성되는 전자/정공이 이동이 용이한 입자 크기와 기공 크기의 비율이 중요하며, 가스와 반응할 수 있는 표면적이 넓은 것과 산소결합 사이트가 있는 것이 감지 특성에 더 유리할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 폼알데하이드 가스 분자 크기를 고려한 분리막을 표면에 부착함으로써 선택성 향상에 도움될 수 있다는 것을 확인하였다.

### 3.2 촉매가 결합된 금속산화물 가스센서 소재

금속산화물 가스센서는 촉매 입자를 금속산화물 표면에 결합하여 금속산화물이 가스에 노출되었을 때 전자를 주고받거나 표면반응을 증대하여 감도, 선택성, 반응 및 회복속도를 향상시킬 수 있다고 알려져 있다[28]. 촉매는 크게 귀금속 나노 입자(금, 백금, 팔라듐, 은 등)와 비귀금속 나노 입자로 나눌 수 있다.

귀금속 촉매가 결합된 폼알데하이드 가스 감지용 금속산화물 소재로 은나노 입자를 촉매로 사용한 LaFeO<sub>3</sub> 나노섬유가 보고되었다[29]. 이 나노섬유 소재는 촉매인 은(Ag)양을 Ag:La 비율로 0-6% 몰비율로 증가시켰을 때 2% Ag-LaFeO<sub>3</sub> 나노섬유가 촉매가 없는 LaFeO<sub>3</sub>나노 섬유보다 약 2배 향상된 감지 특성을 보였으며 이 때 감도( $R_g/R_a$ )는 100 ppm에서 약 20 정도로 측정되었다. 또한 은나노 입자 촉매로 다공성 구조를 가지고 있는 MOF 기반의 Ag/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 금속산화물 소재도 보고되었다[30]. 앞선 연구와 마찬가지로 촉매양을 조절하여 최적화하였을 때, 촉매가 없는 메조기공의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소재( $R_a/R_g = 38.0 @ 50 \text{ ppm}$ , 반응속도 104 s, 회복속도 72 s)보다 향상된 감지특성( $R_a/R_g = 156.9 @ 50 \text{ ppm}$ , 반응속도 57 s, 회복속도 22 s)을 확인할 수 있었다. 이 결과들을 통해서 촉매의 적절한 비율이 가스 감지 특성을 향상시킬 수 있다는 것 알 수 있다.

하지만 귀금속 나노 입자의 비싼 가격으로 인해 상대적으로 저렴한 비귀금속 나노 입자 촉매에 대한 관심이 높아지고 있다. 비귀금속 물질은 주로 니켈(Ni), 철(Fe)과 같은 비교적 저렴한 물질들을 이용해 연구개발하고 있으며, 이들은 대부분 대기 중에서 자발적으로 산화되는 경향이 있어 산화물 형태의 촉매로 존재한다. 전기방사법을 이용하여 1차원의 TiO<sub>2</sub> 나노섬유에 수 열합성법으로 CuO 입자를 결합시킨 감지 소재가 보고되었다[31]. 약 50 nm 크기를 갖는 나노큐브 형태의 CuO가 표면에 결합된 CuO/TiO<sub>2</sub> 이종접합 나노섬유는 촉매가 없는 TiO<sub>2</sub> 단일 나노섬유보다 상대적으로 낮은 구동온도(340°C → 200°C)를 보이며, 폼알데하이드 가스에 높은 선택성을 보였다. 또한 최근에는 페로브스카이트(ABO<sub>3</sub>) 구조의 산화물 촉매도 보고 되었다[32]. 하지만 이 방법을 통하여 만들어진 촉매입자는 표면에 고르게 결합하기 어렵다는 한계가 있다. 이를 극복하기 위하여 촉매 합성의 단가 절감 및 작은 촉매 입자를 고르게 결합하는 방법으로 키토산을 담지체로 이용하는 방법이 소개되었다[33]. 구체적으로 키토산을 이용하여 NiFe 입자를 합성하고 이를 전기 방사용액에 함께 첨가하여 NiFe 촉매가 결합된 SnO<sub>2</sub> 나노튜브를 합성(Figure 6a,b)하고 폼알데하이드 가스 감지 특성을 확인하였다. 첨가한 NiFe 촉매는 열처리를 통해 산화되어 수 nm 크기의 NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태로 소량 존재하는 나노튜브 안 섬유 형태의 SnO<sub>2</sub>로 합성되었다(Figure 6c,d). 이 물질은 실내와 유사한 습도 환경 인 상대습도 35 % 조건에서 매우 뛰어난 감도( $R_a/R_g = 7.44 @ 200 \text{ ppb}$ ), 낮은 감지한계(< 5 ppb), 빠른 반응속도 (12 s @ 200 ppb)를 보였다(Figure 6e). 또한 우수한 선택성과



**Fig. 6.** Schematic illustration of the synthetic process of NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> fiber-in-tubes (FITs). (a) Reduction of chitosan(CS)-Ni/Fe ions to CS-NiFe complexes. (b) Calcination of as-spun Sn precursor/PVP/CS-Ni/Fe composite NFs at 600°C for 1 h to form NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> FITs. TEM analysis of NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> FITs: (c) TEM image and (d) line profile. Sensing properties at 350°C and 35RH%. (e) Dynamic HCHO response in the concentration range of 0.2–5 ppm. (f) Selective 0.2 ppm HCHO sensing characteristics toward 1 ppm of six interfering gases. (g) Response time in the concentration range of 0.2–5 ppm. (h) Stable operation properties of NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> FITs upon 15 cycles of response and recovery to 1 ppm HCHO gas[33].

함께 다른 형태와 NiO 단독 촉매와도 함께 비교하였을 때도 우수한 반응속도를 보였다(Figure 6e,g). 감지소재의 안정성을 확인하였을 때 15회 반복측정 하였을 때도 안정적인 특징을 보였다(Figure 6h) 이러한 특성은 나노튜브 인 나노섬유 (FITs; fiber-in-tubes) 구조로 인해 표면적 증가와 함께 p-type의 NiO 촉매와 n-type의 SnO<sub>2</sub>이 만나 전자와 정공이 재결합하고 큰 전자결핍층이 생성된 SnO<sub>2</sub>에 의해 발생할 수 있고, n-type의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 SnO<sub>2</sub>의 이형접합으로 일함수 차이에 의한 SnO<sub>2</sub>에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 전자기동에 의해서도 발생할 수 있다. 따라서 NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 사이의 멀티이형접합에 의한 시너지 효과라고 예상하였다. 또한 이전 금속산화물 소재가 수 십 만에서 백 만Ω의 기본저항을 갖는 것에 반해 수 천Ω의 낮은 저항을 가지는 것이 특징이었다. 이 결과는 단순한 합성방법 및 낮은 합성 단가로 감지소

재 상용화의 가능성 및 저전력 소재로의 발전가능성 역시 보여 주는 것이다.

앞선 결과들을 통하여 금속산화물 소재의 형상제어와 함께 촉매를 표면에 결착하는 방법으로 폼알데하이드 가스 수십 ppb 농도 수준까지 감지가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 금속산화물 소재가 실내대기질 진단 가스센서 소재로 적용 가능성을 보여준다.

### 4. 결 론

본 리뷰에서는 실내 대기질 오염 판단에 주요 인자인 폼알데하이드 가스의 최신 연구 동향을 소개하였다. 현대인의 소득 수준이 향상됨에 따라 실내 환경 모니터링 기기 및 공기청정기의 시장수요가 급격하게 증가하고 있으며, 폼알데하이드를 비롯한 외국산 VOCs 가스센서들이 일부 탑재되고 있다. 하지만 실내에서 배출되는 유해가스는 다양하고 극소량이기 때문에 가스 센서 소재의 높은 선택성과 민감도가 요구된다. 이러한 요구를 충족하기 위해서는 수백 ppb 레벨까지 탐지할 수 있는 고신뢰성의 센서 소재 개발이 요구된다. 최근 이슈가 되고 있는 소재국산화에 발맞추어, 위험 가스 감지에 대한 안전 의식 고취와 센서기술 개발연구에 적극적인 지원으로 가스센서 소재의 국산화 노력이 더욱 중요해지고 있다. 이를 위하여 앞서 소개된 소재 기술을 바탕으로 가스 감지 특성을 향상을 위한 1차원의 나노섬유, 나노튜브, 나노와이어 등의 소재, 2차원의 나노시트 소재, 3차원의 계층 구조 등의 나노 구조체 합성 기술 향상과, 선택성 향상을 위한 응집 없는 촉매 기능화 기술 개발이 요구된다. 또한 이전에 알려진 소재군에서 얻어진 특성들을 머신러닝과 접목하여 새로운 물질을 개발할 수도 있을 것이다. 최종적으로 센서 상용화는 감지 소재이외도 신호처리 기술, 평가 기술, 신뢰도 증진 기술 등의 센서 array화 기술도 요구된다. 따라서 소재·부품 융합연구를 통하여 국내 독자적인 기술의 고선택성 고민감도를 갖는 소형 폼알데하이드 센서 상용화 및 시장 선도를 기대한다.

### 감사의 글

본 논문은 한국연구재단 학문균형발전지원 창의도전연구 (과제번호 NRF-2019R111A1A01059630)의 지원을 받아 수행하였습니다.

### REFERENCES

[1] WHO: air pollution is single biggest environmental health risk, The Guardian, 2014-03-25.  
 [2] J.-S. Ham, "A Study on the Formaldehyde Concentration

- Producing Characteristics and Reducing Method in Newly Built Apartment House”, *J. the arch. Inst. of Korea: Planning & design*, Vol. 28, No. 9, pp. 261-268, 2012.
- [3] Ministry of Environment (South Korea), *Plan of Indoor Air Quality Control (2015~2019)*, 2015.
- [4] Ministry of Environment (South Korea), *Indoor Air Quality Control Act (Enforcement Date 13. Jun, 2018.)*.
- [5] WHO Regional Office for Europe, *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*, 2010.
- [6] Ministry of Environment and National Institute of Environmental Research (South Korea), *Indoor Air Quality Guideline*, 2012.
- [7] WHO Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines*, 2nd ed., Publisher, City, 2001.
- [8] U.S. Department of Health and Human Services, *Occupational Safety and Health Guideline for Formaldehyde Potential Human Carcinogen*, Publisher, Washington, DC, USA, 1988.
- [9] J. Lee and S.-H. Lim, “Review on Sensor Technology to Detect Toxic Gases”, *J. Sensor Sci. Technol.* Vol. 24, No. 5, pp. 311-318, 2015.
- [10] A. Bielanski, J. Deren, and J. Haber, “Electric Conductivity and Catalytic Activity of Semiconducting Oxide Catalysts”, *Nature*, Vol. 179, No. 4561, pp. 668-669, 1957.
- [11] S.-J. Choi, L. Persano, A. Composeo, J.-S. Jang, W.-T. Koo, S.-J. Kim, H.-J. Cho, I.-D. Kim, and D. Pisignano, “Electrospun Nanostructures for High Performance Chemiresistive and Optical Sensors”, *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 302, No. 8, pp. 1600569(1)-1600569(37), 2017.
- [12] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, “Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol. 365, No. 4, pp. 287-304, 1999.
- [13] N. Hongsoth, E. Wongrat, T. Kercharoenand, and S. Choopun, “Enhancement of sensor response by TiO<sub>2</sub> mixing and Au coating on ZnO tetrapod sensor”, *Sens. Actuator B*, Vol. 147, No. 2, pp. 502-507, 2010.
- [14] Q. Huang, D. Zeng, H. Li, and C. Xie, “Room temperature formaldehyde sensors with enhanced performance, fast response and recovery based on zinc oxide quantum dots/graphene nanocomposites”, *Nanoscale*, Vol. 4, No. 18, pp. 5651-5658, 2012.
- [15] L. Peng, Q. Zhao, D. Wang, J. Zhai, P. Wang, S. Pang, and T. Xie, “Ultraviolet-assisted gas sensing: A potential formaldehyde detection approach at room temperature based on zinc oxide nanorods”, *Sens. Actuator B*, Vol. 136, No. 1, pp. 80-85, 2009.
- [16] H. Liu, W. Zhang, H. Yu, L. Gao, Z. Song, S. Xu, M. Li, Y. Wang, H. Song, and J. Tang, “Solution-Processed Gas Sensors Employing SnO<sub>2</sub> Quantum Dot/MWCNT Nanocomposites”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, No. 1, pp. 840-846, 2016.
- [17] J. Zhai, D. Wang, L. Peng, Y. Lin, X. Li, and T. Xie, “Visible-light-induced photoelectric gas sensing to formaldehyde based on CdS nanoparticles/ZnO heterostructures”, *Sens. Actuator B*, Vol. 147, No. 1, pp. 234-240, 2010.
- [18] Y. Li, Q. Zhang, X. Li, H. Bai, W. Li, T. Zeng, and G. Xi, “Ligand-free and size-controlled synthesis of oxygen vacancy-rich WO<sub>3-x</sub> quantum dots for efficient room-temperature formaldehyde gas sensing”, *RSC Adv.*, Vol. 6, No. 98, pp. 95747-95752, 2016.
- [19] S. Tian, X. Ding, D. Zeng, S. Zhang, and C. Xie, “Pore-size-dependent sensing property of hierarchical SnO<sub>2</sub> mesoporous microfibers as formaldehyde sensors”, *Sens. Actuator B*, Vol. 186, No. 1, pp. 640-647, 2013.
- [20] H. Dua, J. Wang, M. Sua, P. Yao, Y. Zheng, and N. Yu, “Formaldehyde gas sensor based on SnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heteronanostructures by a modified double jets electrospinning process”, *Sens. Actuator B*, Vol. 166-167, No. 1, pp. 746-752, 2012.
- [21] H. Tian, H. Fan, M. Li, and L. Ma, “Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor”, *ACS Sens.*, Vol. 1, No. 3, pp. 243-250, 2016.
- [22] D. Wang, L. Tian, H. Li, K. Wan, X. Yu, P. Wang, A. Chen, X. Wang, and J. Yang, “Mesoporous Ultrathin SnO<sub>2</sub> Nanosheets in Situ Modified by Graphene Oxide for Extraordinary Formaldehyde Detection at Low Temperatures”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 11, No. 13, pp. 12808-12818, 2019.
- [23] R. Kim, J.-S. Jang, D.-H. Kim, J.-Y. Kang, H.-J. Cho, Y. J. Jeong, and I.-D. Kim, “A General Synthesis of Crumpled Metal Oxide Nanosheets as Superior Chemiresistive Sensing Layers”, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 29, No. 31, pp. 1903128(1)-1903128(10), 2019.
- [24] Y. Cao, Y. He, X. Zou, and G.-D. Li, “Tungsten oxide clusters decorated ultrathin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets for selective detecting formaldehyde”, *Sens. Actuator B*, Vol. 252, No. 1, pp. 232-238, 2017.
- [25] M. H. Oh, T. Yu, S.-H. Yu, B. Lim, K.-T. Ko, M.-G. Willinger, D.-H. Seo, B. H. Kim, M. G. Cho, and J.-H. Park, “Galvanic Replacement Reactions in Metal Oxide Nanocrystals”, *Science*, Vol. 340, No. 6135, pp. 964-968, 2013.
- [26] J.-S. Jang, W.-T. Koo, S.-J. Choi, and I.-D. Kim, “Metal Organic Framework-Templated Chemiresistor: Sensing Type Transition from P-to-N Using Hollow Metal Oxide Polyhedron via Galvanic Replacement”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 139, No. 34, pp. 11868-11876, 2017.
- [27] J.-S. Jang, S.-E. Lee, S.-J. Choi, W.-T. Koo, D.-H. Kim, H. Shin, H. J. Park, and I.-D. Kim, “Heterogeneous, Porous 2D Oxide Sheets via Rapid Galvanic Replacement: Toward Superior HCHO Sensing Application”, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 29, No. 42, pp. 1903012(1)-1903012(10), 2019.
- [28] N. Yamazoe, G. Sakai, and K. Shimano, “Oxide semiconductor gas sensors”, *Catal. Surv. Asia*, Vol. 7, No. 1, pp. 63-75, 2003.
- [29] W. Wei, S. Guo, C. Chen, L. Sun, Y. Chen, W. Guo, and S. Ruan, “High sensitive and fast formaldehyde gas sensor based on Ag-doped LaFeO<sub>3</sub> nanofibers”, *J. Alloy. Comp.*, Vol. 695, No. 1, pp. 1122-1127, 2017.
- [30] Y.-Y. Xue, J.-L. Wang, S.-N. Li, Y.-C. Jiang, M.-C. Hu, and Q.-G. Zhai, “Mesoporous Ag/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite derived from indium organic framework as high performance formaldehyde sensor”, *J. Solid State Chem.*, Vol. 251, No. 1, pp. 170-175, 2017.
- [31] J. Deng, L. Wang, Z. Lou, and T. Zhang, “Design of CuO-

- TiO<sub>2</sub> heterostructure nanofibers and their sensing performance”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 2, No. 24, pp. 9030-9034, 2014.
- [32] J.-Y. Kang, J.-S. Jang, W.-T. Koo, J. Seo, Y. Choi, M.-H. Kim, D.-H. Kim, H.-J. Cho, W. Jung, and I.-D. Kim, “Perovskite La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> sensitized SnO<sub>2</sub> fiber-in-tube scaffold: highly selective and sensitive formaldehyde sensing”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 6, No. 22, pp. 10543-10551, 2018.
- [33] Y. J. Jeong, D.-H. Kim, J.-S. Jang, J.-Y. Kang, R. Kim, and I.-D. Kim, “Bio-inspired heterogeneous sensitization of bimetal oxides on SnO<sub>2</sub> scaffolds for unparalleled formaldehyde detection”, *Chem. Commun.*, Vol. 55, No. 25, pp. 3622-3625, 2019.