(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0105165
(43) 공개일자 2015년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 31/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0041739
(22) 출원일자 2014년04월08일
심사청구일자 2014년04월08일
(30) 우선권주장
1020140026991 2014년03월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
정귀상
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 105동 1202호 (문수마을 동문굿모닝힐)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 11 항

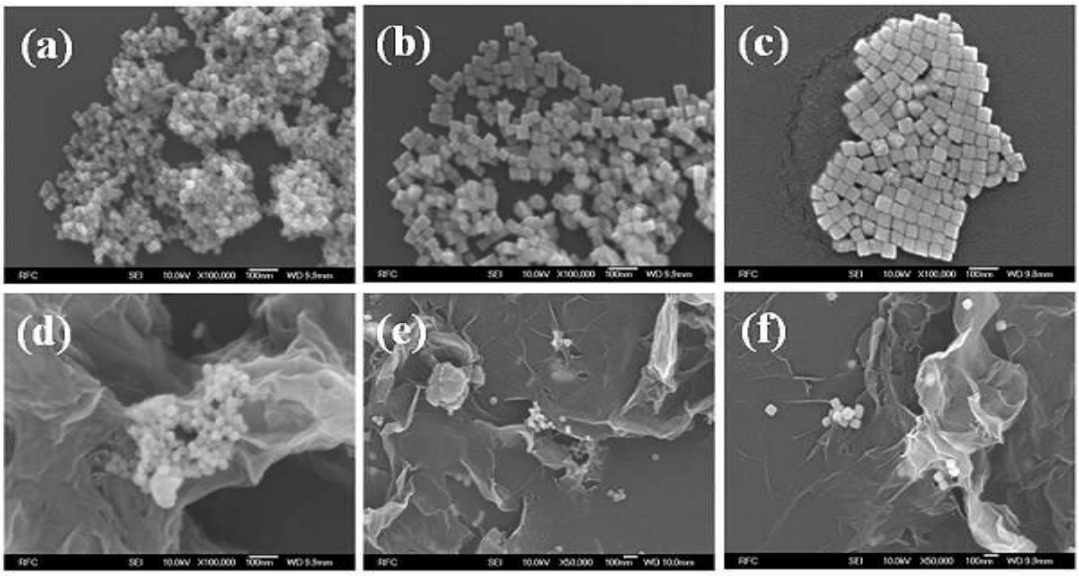
(54) 발명의 명칭 **팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 그래핀으로 지지된 팔라듐(Pd) 나노큐브는 수소 탐지에 사용하기 위해 간단한 화학적인 방법을 거쳐 합성되었다. Pd 나노큐브는 2가지 단계의 화학적인 경로(시드 매개 성장법)에 의해 합성되었다. 70nm의 크기로 된 매우 일정한 콜로이드

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



성의 Pd 나노큐브는 손쉬운 하나의 단계 반응에서 히드라진(hydrazine)에 의해 그래핀 플레이크로 간단히 환원되었다. 결과적인 그래핀으로 둘러싼 Pd 나노큐브는 높은 감도 및 좋은 선택성과 함께 새로운 수소 탐지에 적용되었다. Pd 큐브-그래핀과 함께 이용되는 저항형 센서는 실온에서 좋은 선형성(linearity)으로 6ppm에서 1000ppm까지 탐지할 수 있는 범위를 가진다. 순수한 Pd 큐브에 기반을 둔 H_2 센서와 비교하여, Pd 큐브-그래핀은 강화된 감도, 선형성 및 안정성을 가진다. 더욱이, Pd 큐브-그래핀에 기반을 둔 새로운 H_2 센서는 이전 발명의 Pd 나노입자-그래핀 복합체보다 2배의 더 높은 감도를 보여주었다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

팔라듐(Pd) 나노큐브를 수소(H_2) 탐지를 위한 촉매로 사용하도록 그래핀(Gr)과 시드 매개 성장법을 통해 얻은 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브를 혼합하되, 상기 그래핀(Gr)으로부터 얻은 그래핀 플레이크(flake)의 평면에 많은 팔라듐(Pd) 나노큐브가 개별적으로 부착된 Pd 나노큐브-Gr을 이용하여 만든 수소(H_2)센서인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 팔라듐(Pd) 나노큐브는 50~100㎚ 크기의 나노큐브인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 팔라듐(Pd) 나노큐브는 70㎚ 크기의 나노큐브인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수소센서의 수소(H_2) 탐지 범위는 10~10,000ppm인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수소센서의 작동온도는 50~150℃인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 수소센서의 제조방법에 있어서,

일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB)에 첨가하여 교반하고, 시차를 두고 아스코르브(ascorbic)산 용액을 첨가하여 교반함으로써 시드 매개 성장법을 위한 시드용액을 준비하는 단계;

상기 단계에 의해 준비된 시드용액에 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4), 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB) 및 아스코르브(ascorbic)산 용액을 혼합하고 교반하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 합성하는 단계;

순수 그라파이트 분말로 준비되는 그래핀 산화물(GO) 수용액에 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 첨가하여 교반한 후, 환원제를 추가로 첨가하고 실온보다 더 높은 온도에서 교반하여, 팔라듐(Pd) 나노큐브-그래핀 하이브리드의 혼합물을 형성하는 단계;

상기 환원제의 첨가에 의해 환원된 팔라듐(Pd) 나노큐브-그래핀 하이브리드의 혼합물을 현탁액으로 하여 분사에 의해 SiO_2/Si 기지에 피복시키는 단계; 및

상기 혼합물을 피복시키는 단계에 의해 형성된 Pd 큐브-Gr/SiO_2/Si 기지의 표면에 귀금속을 도금하여 오믹

(Ohmic) 접촉층을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액은 초과 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB)을 제거하기 위해 원심분리기에 의해 분리하고 세척하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 그래핀 산화물(GO) 수용액은 균일한 현탁액으로 하기 위해 일정시간 동안 초음파 배스에서 초음파로 파괴하는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 환원제는 65중량%의 환원제 수화물($N_2H_4.H_2O$)인 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 SiO_2/Si 기지에 팔라듐(Pd) 나노큐브-그래핀 복합체를 분사할 때 SiO_2/Si 기지를 일정온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 박막증착에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 시드 매개 성장법에 의해 형성하여 수소(H_2) 탐지를 위한 촉매로 사용하는 팔라듐(Pd) 나노큐브와 그래핀 산화물을 혼합하고, 이렇게 생성된 그래핀에 부착된 많은 개별적인 팔라듐(Pd) 나노큐브의 혼합물을 이용하여 수소센서를 만든 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소 가스는 전형적인 오일과 그것의 비독성 후연소 생산물보다 더 높은 에너지 대체 효율성 때문에 매력적인 에너지원이다. 더욱이, 낮은 농도에서조차 그것을 위험하게 하는 낮은 가연성의 제한(4%)을 갖는다. 따라서, 수소(H_2)센서는 수소 기반 에너지의 미래에서 중대하고 폭넓게 필요로 하는 안전한 기구가 될 것이다. 실온에서 잘 작동할 수 있는, 특히 낮은 수소 농도의 조건에서 수소센서는 오늘날 센서 크기, 융합 및 전력 소비의 문제 때문에 바람직하다. 이 연구 경향을 만족하게 되는 수소센서의 센싱 재료에 대한 관점에서, 금속 산화물, 탄소 기반 재료 및 귀금속의 나노구조는 많은 연구가들로부터 관심을 받고 있다. 촉매 또는 순수한 금속촉매 나노구조로써 귀금속으로 장식되는 탄소 기반 재료는 그들의 좋은 선택성과 안정성 특성에 기인하여 훨씬 바람직하다. 나노 크기에서 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)과 같은 귀금속 촉매는 실온에서조차 수소센서를 위해 제안되었다. Pt

와 비교하여, Pd은 그것의 비용과 수소 분자를 위한 낮은 흡수 에너지 때문에 더 좋은 수소 촉매이다.

[0003] 많은 Pd 나노구조 사이에서, Pd 나노입자(NPs)는 수소 센싱에 대한 좋은 촉매이다. 그러나, 순수한 Pd NPs는 복잡한 센서 제조공정과 불연속적인 Pd NPs의 낮은 전도성 때문에 수소센서로 제조하기 어렵다. 종래에는 Pd 나노선을 만들기 위해 모형 나노제조가 이용되었고 수소센서를 위해 단일의 Pd 나노선을 형성하려고 Pd NPs를 조합하는 전기화학 증착이 이용되었다. 또한 Pd 나노큐브의 선형 조립체를 유도하기 위해 모세관 힘 석판술이 보조적으로 사용되었는데, 수소센서로써 Pd 중간-선 배열을 형성하였고 적용되었다. 그러나 이들 센서들은 여전히 낮은 농도에서 수소를 탐지하는 것에 문제가 있었고 수소 흡수 동안에 선 파손을 보여주었다. Pd 재료에 기반을 둔 수소센서는 신뢰성이 있는 Pd 기반 수소센서를 제조하기 위한 더 쉬운 방법을 찾아내는 것을 요구하였다. 한편, Pd NPs는 폴리머(polymer), 금속산화물 및 탄소 기반 재료(CNT 또는 그래핀으로서)와 같은 다른 지지 촉매 재료와 함께 복합체 또는 하이브리드 구조로 형성될 수 있는가 이다.

[0004] Pd는 산업 공정과 상업적인 기구에서 사용되는 많은 촉매의 중요한 구성요소이다. 크기와 형상을 어떻게 할 것인가는 Pd 나노결정 촉매의 특성을 결정짓기 위한 2개의 전형적인 매개변수이다. 크기를 어떻게 할 것인가는 특정의 표면적과 대량의 원자에 대한 표면적의 비율을 결정하는데, Pd 촉매 표면적에 대한 반응의 정도를 나타낸다. 형상을 어떻게 할 것인가는 모서리, 가장자리 및 평면에서 원자 표면적을 제어하기 때문에, 활성도 및 선택성을 어떻게 제어하는 데에 더욱 중요한 역할을 하는데, 가능한 반응의 산출물에 영향을 끼친다. 따라서, Pd에 대해 크기와 형상을 어떻게 하는지의 영향에 대한 조사는 어떤 응용에서 Pd 촉매를 최적화하는 데에 매우 중요하다. 최근에, Pd 나노큐브는 높은 촉매 활성도를 가지고 하이브리드 또는 코어-셸 구조를 합성하기 위한 초기 재료로 사용되고 있다는 것이 보고되고 있다. 몇 가지 최근의 연구는 초고감도의 센싱 재료로 금속/금속산화물 나노큐브에 기반을 둔 새로운 복합체를 형성하는 것을 시도하고 있다.

[0005] 상기한 바와 같이, 개별적인 Pd 나노결정 재료는 최종 센서 기구로 사용하기 어렵다. 그래서, Pd 나노결정 재료는 촉매 수행능력에서 어떤 저하됨이 없이 물리적이고 기계적이며 전기적인 특성의 무엇인가를 개선하기 위한 좋은 지지 촉매재료를 요구한다. 이들 염가의 지지 촉매재료는 SiO_2, Al_2O_3와 같은 무기재료뿐만 아니라 폴리머와 탄소 기반 재료와 같은 유기 재료를 포함하였다. 전기적이고 기계적인 훌륭한 특성과 함께 새로운 2차원 재료인 그래핀(Gr)은 금속 촉매를 지지하거나 금속 그래핀 나노복합체를 형성하기 위한 잠재적인 재료로 추천되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2013-0085880호

(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2011-0120039호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 수소(H_2) 탐지를 위한 촉매로써 새로운 Pd 나노큐브-그래핀 하이브리드를 합성하여 만든 것을 이용한 수소센서 및 그 제조방법으로서, 다양한 크기의 Pd 나노큐브는 2단계로 시드 매개 성장을 통한 화학적인 방법에 의해 합성하고 수소(H_2) 가스 센싱의 촉매로 적용되며, 그 중에서도 70㎚의 Pd 나노큐브는 수소(H_2) 가스 탐지의 가장 적절한 촉매재료로 적용되어 감도 및 선택성이 좋아짐으로써 수소 탐지 범위가 넓어진 팔라듐 나노큐브－그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 팔라듐 나노큐브－그래핀 하이브리드 기반 수소센서는, 팔라듐(Pd) 나노큐브를 수소(H_2) 탐지를 위한 촉매로 사용하도록 그래핀(Gr)과 시드 매개 성장법을 통해 얻은 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브를 혼합하되, 상기 그래핀(Gr)으로부터 얻은 그래핀 플레이크(flake)의 평면에 많은 팔라듐

(Pd) 나노큐브가 개별적으로 부착된 Pd 나노큐브-Gr을 이용하여 만든 수소(H_2)센서인 것을 특징으로 하고 있다.

[0009] 또 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브는 50~100㎚ 크기의 나노큐브인 것이 바람직하며, 70㎚ 크기의 나노큐브인 것이 가장 바람직하다.

[0010] 또 상기 수소센서의 수소(H_2) 탐지 범위는 10~10,000ppm인 것이 바람직하다.

[0011] 또 상기 수소센서의 작동온도는 50~150℃인 것이 바람직하다.

[0012] 또 본 발명의 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법은, 일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB)에 첨가하여 교반하고, 시차를 두고 아스코르브(ascorbic)산 용액을 첨가하여 교반함으로써 시드 매개 성장법을 위한 시드용액을 준비하는 단계; 상기 단계에 의해 준비된 시드용액에 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4), 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB) 및 아스코르브(ascorbic)산 용액을 혼합하고 교반하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 합성하는 단계; 순수 그라파이트 분말로 준비되는 그래핀 산화물(GO) 수용액에 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 첨가하여 교반한 후, 환원제를 추가로 첨가하고 실온보다 더 높은 온도에서 교반하여, 팔라듐(Pd) 나노큐브-그래핀 하이브리드의 혼합물을 형성하는 단계; 상기 환원제의 첨가에 의해 환원된 팔라듐(Pd) 나노큐브-그래핀 하이브리드의 혼합물을 현탁액으로 하여 분사에 의해 SiO_2/Si 기지에 피복시키는 단계; 및 상기 혼합물을 피복시키는 단계에 의해 형성된 Pd 큐브-Gr/SiO_2/Si 기지의 표면에 귀금속을 도금하여 오믹(Ohmic) 접촉층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0013] 또 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액은 초과 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB)을 제거하기 위해 원심분리기에 의해 분리하고 세척하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 또 상기 그래핀 산화물(GO) 수용액은 균일한 현탁액으로 하기 위해 일정시간 동안 초음파 배스에서 초음파로 파괴하는 것이 바람직하다.

[0015] 또 상기 환원제는 65중량%의 환원제 수화물($N_2H_4.H_2O$)인 것이 바람직하다.

[0016] 또 상기 SiO_2/Si 기지에 팔라듐(Pd) 나노큐브-그래핀 복합체를 분사할 때 SiO_2/Si 기지를 일정온도로 가열하는 것이 바람직하다.

[0017] 또 상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 박막증착에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 의하면, 그래핀에 부착된 팔라듐 나노큐브에 기반을 둔 수소센서는 종래 순수 팔라듐 큐브에 기반을 둔 수소센서에 비해 감도가 강화되고, 선택성 및 선형성(linearity)이 좋아지는 효과가 있다.

[0019] 또 상기한 좋은 선형성에 의해 실온에서 10ppm부터 10,000ppm까지 수소를 넓은 범위에서 탐지할 수 있고, 이로 인해 수소센서의 안정성 및 신뢰성을 이끄는 효과가 있다.

[0020] 본 발명의 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서는 특히 150℃의 작동온도에서 뚜렷한 그리고 선형의 반응 값을 가지며, 50℃ 작동온도에서 가장 바람직한 감도, 반응시간 및 회복성이 있는 효과가 있다

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 (a) 25nm, (b) 40nm, (c) 70nm에서 순수 Pd 나노큐브, 그리고 Pd 나노큐브 그래핀 하이브리드로 (a) Pd-Gr-25, (b) Pd-Gr-40, (c) Pd-Gr-70의 SEM 이미지

도 2는 (b) 70nm, (c) 40nm, (d) 25nm 크기의 (a) 순수 Pd 나노큐브와 Pd 큐브 그래핀 하이브리드의 SEM 이미지

도 3은 50㎷/s의 스캔 속도로 1M 에탄올과 함께 N_2-포화 (a) 0.5M H_2SO_4 및 (b) 1M KOH 용액에서 Au/Si 전극이 수정된 Pd 큐브-그래핀 하이브리드의 순환 전압전류를 나타내는 그래프

도 4는 실온에서 다양한 농도의 (a) 10,000ppm 수소, (b) 10ppm 수소에 노출된 Pd 나노큐브-그래핀 하이브리드의 반응을 나타내는 그래프

도 5는 Pd 큐브-그래핀 하이브리드와 (c) spillover zone 센싱 메커니즘의 수소 센싱 특성에 대한 (a) Pd 큐브 크기와 (b) 작동온도의 영향을 나타내는 그림 및 그래프

도 6은 Pd 큐브-그래핀 하이브리드의 (a) 반응시간과 (b) 회복 시간의 수소 센싱 특성에 대한 작동온도의 영향을 나타내는 막대그래프

도 7은 (a) 55nm, (b) 85nm 및 (c) 100nm의 순수 Pd 나노큐브 크기의 SEM 이미지

도 8은 순수 Pd 나노큐브와 Pd 나노큐브-그래핀 복합체 XRD 패턴 이미지

도 9는 순수 Pd 나노큐브와 Pd 나노큐브-그래핀 복합체의 라만(Raman) 스펙트럼

도 10은 (a) 55nm, (b) 85nm, (c) 100nm의 Pd 큐브-그래핀 하이브리드의 다양한 수소 농도와 함께하는 반응을 보여주는 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 따른 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0023] 본 발명에 따른 팔라듐 나노큐브-그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법을 다음과 같이 구체적으로 설명하도록 한다.

[0024] 먼저 본 발명에 따른 수소센서의 제조방법을 실험과정을 통해 설명하면 다음과 같다.

[0025] **1.실험**

[0026] **1-1. Pd 나노큐브 시드의 합성**

[0027] 본 발명의 실험에서, 1mL의 20mM 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4, Sigma-Aldrich) 용액은 20mL의 25mM 세틸 트리메틸 암모늄 브롬화물(CTAB, Sigma-Aldrich)에 첨가되었고 100℃에서 교반되었다. 15분 후에, 새롭게 준비된 200㎕의 250mM 아스코르브(ascorbic) 산 용액이 첨가되었고, 용액은 30분 동안 교반되었다. 블랙 용액은 시드 용액으로서 나중에 사용하기 위해 30℃로 수집되고 저장되었다.

[0028] **1-2. 제어할 수 있는 크기와 함께하는 Pd 나노큐브의 합성**

[0029] Pd 나노큐브의 서로 다른 크기는 Pd 시드 용액의 양을 변화하는 것에 의해 간단하게 합성되었다. 간략하게, 70nm Pd 나노큐브는 상기한 바와 같이 2㎖의 20mM K_2PdCl_4 용액과 Pd 나노큐브의 1.5㎖ 씨드 현탁액과 함께 50㎖의 100mM CTAB를 혼합하여 합성되었다. 이어서, 새롭게 준비된 250mM 아스코르브(ascorbic) 산 용액이 첨가되었고, 혼합은 80℃에서 2시간 동안 교반되었다. 마지막에, Pd 나노큐브의 블랙 용액은 초과 CTAB를 제거하기 위해 30분 동안 5회 10,000rpm으로 원심분리기에 의해 분리되었다. 마지막으로 분리된 블랙 산출물은 70nm 콜로이드성의 Pd 나노큐브를 위해 5㎖ DI수에서 재분산되었다. 200㎕, 800㎕, 1㎖ 및 1.5㎖의 Pd 나노큐브 시드 현탁액이 각각 앞서 첨가되었던 것을 제외하고, 85nm, 55nm, 40nm 및 25nm의 Pd 나노큐브는 유사하게 합성되었다.

[0030] **1-3. Pd 나노큐브 그래핀 하이브리드의 합성**

[0031] 그래핀 산화물(GO)은 Hummers 방법에 따른 여분의 순수 그라파이트 분말(Merch, 99.99%)로부터 준비되었다. GO(10㎎/㎖)의 수용액 현탁액은 2㎎/㎖의 농도로 N,N-디메틸포름아마이드(DMF, Sigma-Aldrich)와 함께 희석되었고, DMF/물(80:20 v/v)에서 GO의 균일한 현탁액을 만들기 위해 1시간 동안 초음파 배스에서 초음파로 파괴되었다. 이때, 5㎖의 70nm Pd 나노큐브는 교반으로 이 수용액에 첨가되었다. 이어서, 1㎖의 1수화물 환원제($N_2H_4H_2O$, Sigma-Aldrich, 65wt.%)는 환원제로써, 80℃의 상승된 온도에서 6시간 동안 추가적인 교반과 함께 혼합물에 첨가되었다. 결과적인 안정적인 현탁액은 색깔로는 블랙이고, 저항형 센서를 만들고 그들의 전기화학적인 촉매의 특성을 연구하기 위해 사용되었다. 수소(H_2) 탐지의 비교를 위해서, 순수 Pd 큐브 용액과 Pd 큐브-그래핀 복합체 양쪽은 수소센서를 만들기 위해 사용되었다. 70nm의 Pd 나노큐브와 함께하는 하이브리드는 Pd-Gr-70으로 명명되었다. 85nm, 55nm, 40nm 및 25nm 크기의 Pd 나노큐브와 함께하는 유사한 Pd 큐브-그래핀 하이브리드는 각각 Pd-Gr-85, Pd-Gr-55, Pd-Gr-40 및 Pd-Gr-25로 명명되었다.

[0032] 수소센서 샘플 제조에서, Pd 큐브-Gr 하이브리드는 5㎖ 이상 현탁액으로 에어-브러시 분사(Hansa 381, 운반가스로써 N_2)를 통하여 SiO_2/Si 기지에 피복되었다. SiO_2/Si 기지 센서 칩은 0.5×1㎠의 고정된 크기로 몇 가지 조각으로 분할되었다. SiO_2/Si 기지 상에 순수 Pd 나노큐브 또는 Pd 큐브-그래핀 복합체를 분사하기 전에, 기지는 DI수와 아세톤의 초음파 배스에서 세척되었다. SiO_2/Si 기지는 분사하는 동안 열판 상에서 200℃로 가열되었다. 2개의 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 스퍼터링(150W, 7mTorr 작업압력)을 통하여 Pd 큐브-Gr/SiO_2/Si의 표면에 금(Au)을 도금하는 것에 제조되었다; 접촉층의 직경은 1mm이고, 2개의 접촉 사이의 거리는 0.9㎝이다.

[0033] 전기화학적인 측정은 Versa STAT 전기화학적인 워크스테이션(workstation)(Metek, Princeton Applied Research)에서 수행되었다. SCE 조합전극, 카운터 전극으로서 Pt 메쉬(mesh) 및 작동전극으로서 Au/Si에 피복된 Pd 큐브-Gr 하이브리드에 의해 수정된 전극을 포함하고 있는 전형적인 3전극 시스템이 사용되었다. Pd-Gr 복합체의 전기화학적인 활성 표면적은 50㎷/s의 스캔 속도로 0.5M H_2SO_4에서 -0.2V와 +1.5V 사이에 기록되었다. Pd 큐브-Gr 하이브리드의 결정에 관한 특징은 CuKα1 방사선(1.5406Å)으로 XPERT-PRO를 이용하는X-선 회절(XRD)을 이용하여 조사되었다. Pd 큐브-Gr 하이브리드의 표면은 JSM-6500F 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 특징이 나타나게 되었다. 라만 스펙트럼은 532nm 레이저 여기로 WITec 스펙트로미터에 의해 얻어졌다. 센서는 밀봉된 주의의 챔버 옆에 설치되었고, 1V로 고정된 바이어스 전압과 함께 Keithley 프로브 스테이션(SCS-4200)은 센서의 저항값을 기록하였다. 컴퓨터를 이용한 질량 유량 제어기(ATOVAC, GMC 1200) 시스템은 합성 공기에서 수소의 농도를 변화시키는 것에 사용되었다. 서로 다른 수소 농도의 가스 혼합물은 분당 50 표준 큐빅 센치미터(sccm)의 일정한 흐름속도로 전달되었다. 가스 챔버는 센서의 표면을 대기압 조건으로 되돌려 허용하기 위해 각 수소 펄스 사이에 합성 공기로 정화되었다.

[0034] **2. 결과 및 토의**

[0035] Pd 나노큐브의 유사한 크기 때문에, 도 1의 (a), (b), (c)는 25nm, 40nm 및 70nm의 Pd 큐브의 전형적인 크기만 보여준다. 55nm와 85nm의 Pd 큐브 크기는 도 7에 도시되었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 다양한 크기의 Pd 나노큐브는 2단계의 화학적 경로에 의해 성공적으로 합성되었다. Pd 나노큐브는 25nm, 40nm 및 70nm에서 훨씬 균일하였고 입자 사이에서 잘 분리되었다. Pd 나노큐브는 아주 일정한 사이즈(70nm)로 되어 있고 잘 구별된다. Pd 나노큐브는 안정제로서 CTAB의 존재에서 환원제로서 아스코르브 산과 함께 K_2PdCl_4의 수용액으로부터 준비되었다. Pd 큐브의 크기는 Pd 전구체의 농도, Pd 시드 용액의 양, 온도 및 반응시간을 변화하는 것에 의해 제어될 수 있다. 본 발명에서는 Pd 시드 용액을 변화시키는 손쉬운 방법에 의해 Pd 큐브 크기를 제어하였다. 다른 실험적인 조건을 일정하게 유지하였을 때, 반응에서 Pd 시드 용액의 양을 증가하는 것은 도 1의 (a), (b), (c) 및 도 7에 도시한 바와 같이, Pd 나노큐브 크기를 감소시켰다. Pd 시드의 수가 Pd 전구체의 일정한 농도에서 증가하였다면, 그것은 전구체의 농도를 "희석"한 것이었고 Pd 시드 용액의 증가하는 양과 함께 더 작은 Pd 큐브 크기로 이끄는 각 Pd 큐브 시드의 성장속도를 감소시켰다. 우리는 100㎕의 Pd 큐브 시드 용액만을 이용하는 것에 의해 100nm를 넘는 Pd 나노큐브 크기를 증가하는 것을 시도하였다. 그러나, 시드 매개 성장법은 도 7의 (c)에 도시한 바와 같이, Pd 큐브 형상이 심하게 왜곡한 이후에, 시드 용액의 양에 대한 "한계점"을 갖는다. 100㎕ 시드 용액이 사용된 Pd 나노입자 샘플은 도 7의 (c)에 도시한 바와 같이, 입방-, 삼각- 및 봉 형상으로 된 나노큐브를 포함하였다.

[0036] Pd 큐브-그래핀 복합체의 합성 단계에서, 그래핀 산화물(GO)의 염가의 환원제인 히드라진(hydrazine)은 GO 평면에 부착된 기능성의 산소를 제거하고 Pd에 의해 그것을 대체한다. 그 결과로, Pd 나노큐브 그래핀 하이브리드는 도 1의 (d), (e), (f)에 도시한 바와 같이, 그래핀 플레이크에 부착된 많은 개별적인 Pd 큐브를 갖는다. 좋은 기계적인 특성과 함께 아주 얇은 그래핀 플레이크는 복합체 합성에 대한 여분의 공정 동안 그리고 센서 제조공정 동안에 완벽하게 Pd 큐브를 잡아둘 수 있다. Pd 큐브 크기를 증가시키는 것은 도 1에 도시한 바와 같이, 같은 면적에서 Pd 큐브의 밀도를 감소시키는 것이다. 아주 얇은 그래핀은 Pd 큐브-그래핀 복합체의 다공성 필름을 형성하기 위해 이들 Pd 큐브를 분리하고 분산시킬 수 있다. 도 2는 다양한 Pd 나노큐브 크기에 대한 Pd 나노큐브-그래핀 하이브리드의 투과전자현미경(TEM)에 의한 이미지를 보여준다. 도 2의 (a)는 합성된 순수 Pd 큐브의 TEM 이미지를 보여주고 도 2의(b), (c), (d)는 각각 70nm, 40nm 및 25nm의 Pd 큐브 크기와 함께 Pd 나노큐브-그래핀 하이브리드의 TEM 이미지를 보여준다. Pd 나노큐브는 투명한 그래핀 플레이크로 장식되었다. Pd 나노큐브-그래핀 복합체의 XRD 패턴과 라만 스펙트럼은 도 8 및 도 9에 도시되었다.

[0037] 이들 Pd 큐브-그래핀 하이브리드의 전기화학적인 촉매의 특성을 조사하기 위해, 도 3의 (a)에 도시한 바와 같이, 순환전압전류법이 N_2-포화 0.5 M H_2SO_4 용액에서 작동전극(Au/Si)으로 수정된 Pd 큐브-그래핀의 명확한 활

성면적을 특징짓기 위해 사용되었다. 피크 위치와 강도는 작동전극에서 코팅 재료에 대한 정보를 제공하였다. 수소 흡수와 탈착은 약 -0.1V에서 시작하였다. 표면산화물 형성의 단일의 피크는 첫 번째 전압전류 스캔으로 0.6V에서 관찰되었다. 산화물 환원은 0.4V에서 발생하였다. 양쪽의 피크는 Pd 전극의 전형적인 형상을 보여주었는데, Pd 나노구조의 전기화학적인 수행능력이 나노복합체에서 유지되었다는 것을 나타내고 있다. 그러나, 강한 피크는 Pd-Gr-25가 가장 작은 Pd 큐브 크기(Pd의 체적 대비 가장 큰 표면적)를 갖고 Pd-Gr-40 및 70보다 촉매적으로 더 큰 전극 활성을 갖는다.

[0038] Pd는 산성 매개체에서 에탄올 산화에 대해 비활성이나 알칼리성 매개체에서 에탄올 산화에 대해 좋은 전기적인 촉매이다. Pd 촉매는 에탄올을 산화시켰고 전류를 발생시켰다; 이 반응은 연료전지 시스템의 주요한 작동원리이다. 에탄올 산화 특성을 조사하기 위해, 이들 Pd 큐브-그래핀 하이브리드 샘플은 알칼리성(KOH) 환경에서 EtOH로 스캔되었다; 결과는 도 3의 (b)에 도시되었다. CV 곡선은 앞쪽 방향과 반대 방향의 스캔(화살표에 의해 나타냄) 상에서 2개의 잘 확인되는 전류피크에 의해 특징지어졌다. 앞쪽 방향의 스캔에서, 산화 피크는 에탄올 흡수로부터 오는 새롭게 화학흡착된 종류의 산화에 대응한다. 반대 방향의 스캔에서, 피크는 앞쪽 방향의 스캔에서 완벽하게 산화되지 않은 탄소질 종류의 제거와 제휴된다. 가장 작은 Pd 큐브 크기(25nm)의 Pd-Gr-25는 작동전극(Au/Si)의 동일한 면적에 대한 최대 전류밀도를 주었다. 작동전극에서 Pd 큐브 산화된 에탄올로부터 발생된 전류 값은 Pd-Gr-25, -40 및 -70에 대해서 각각 25mA, 6mA 및 2.6mA이었다. Pd-Gr-25 샘플은 가장 좋은 전기적인 촉매 활성도를 보여주었는데, Pd-Gr-40 및 -70 샘플보다 몇 배나 더 높다. 이 결과는 금속 촉매 크기가 더 작은 것은 전기화학적인 촉매 활성도가 더 높다는 다른 공개자료와 일치한다는 것을 뒷받침하였다. 도 4의 (a)는 실온에서 10,000ppm 수소와 함께 하나의 시험 사이클로 서로 다른 Pd 크기와 함께 Pd 큐브-Gr 복합체에 기반을 둔 비저항 수소센서로부터 반응의 비교를 보여준다. 일반적으로, 센서는 수소 가스에 노출한 후에 증가된 저항을 나타내었고, 10,000ppm 수소와 함께 확실한 반응을 나타내었다; 그러나, 반응 값은 샘플들 사이에서 상당히 서로 차이가 났었다. 센서 반응(S)은 수소가스에 노출 후에 고정된 바이어스 전압(1V)에서 저항형 센서의 저항 변화의 비율로 다음과 같은 수학식 1로 정의되었다.

수학식 1

[0039] $$S(\%) = \triangle / R_a \times 100 = (R_g - R_a) / R_a \times 100$$

[0040] 여기서, R_a은 N_2만의 존재에서 센서의 저항이고, R_g는 일정한 농도로 H_2의 존재에서 저항이다. 반응 값 S(%)은 Pd-Gr-25, -40 및 -70에 대해서 각각 2.6%, 7.9% 및 17.7%이었다. Pd-Gr-70이 가장 큰 Pd 나노큐브(70nm)를 가졌음에도 불구하고 가장 좋은 반응을 가졌다.

[0041] 증가하는 Pd 나노큐브 크기와 함께, 수소 분자는 Pd 큐브에 쉽게 흡수되거나 탈착되었고, 반응 값을 증가시키고 있는데, 아마 수소 분자와 함께 Pd 재료의 자연적인 흡수 행동과 관련되어 있을 것이다. Pt 촉매 기반 수소센서에 대해 본 발명 이전에는 매개체 Pd 촉매 크기가 수소 센싱에 대해 가장 좋았었다는 것을 알았었다; 가장 작고 가장 큰 Pd 촉매 크기는 최적의 수소 센싱을 주지 않는다. 이들 실험결과는 다른 공개자료와 일치한다. 증가하고 있는 저항 곡선의 기울기(속도)는 가장 큰 Pd 크기와 함께 분명히 강화되었다. 도 4의 (b)는 실온에서 10,000ppm부터 10ppm에 이르는 다양한 수소 농도에 노출한 후에 서로 다른 크기의 Pd 큐브와 함께 Pd 큐브-Gr 복합체의 실시간 반응을 보여준다. 일반적으로, Pd 큐브-Gr 복합체에 기반을 둔 수소센서는 다양한 수소농도에 대해서 좋은 선형성을 갖는다. 샘플의 탐지의 제한(LOD)은 10ppm이었다. 그래핀의 좋은 전도성과 낮은 소음 특성 때문에, Pd 큐브-Gr 복합체는 실온에서 매우 낮은 농도(10ppm)의 수소를 탐지하였다. 다양한 수소 농도에 대한 Pd-Gr-55, Pd-Gr-85 및 Pd-Gr-100nm의 반응은 도 10에서 알 수 있었다.

[0042] 도 5의 (a)는 Pd 큐브-그래핀 하이브리드를 이용한 수소센서의 반응 값(S)에 대한 Pd 큐브 크기의 영향을 요약한 것이다. 실온에서 1% 수소 농도로, 수소센서의 반응 값(S)은 증가하는 Pd 큐브 크기와 함께 증가한다. 더욱이, Pd 큐브-그래핀 복합체 기반 수소센서는 도 5의 (b)에 도시한 바와 같이, 150℃에 이르기까지 실온에서 잘 작동하였다; 이 결과는 Pd NPs-Gr 복합체에 대한 본 발명의 이전 연구에서보다 더 훨씬 좋다. Pd-Gr에 기반을 둔 수소센서의 센싱 메커니즘은 잘 알려져 있다. Pd는 수소분자를 흡수하고 그것들을 PdH_x로 변화시키는데, 순수 Pd 나노큐브 재료보다 더 낮은 작동 기능성을 소유하며, Pd 큐브-그래핀 하이브리드에서 저항을 증가시키기 위해 Pd에서 그래핀으로 전자가 이동하려는 것을 촉진한다. 도 5의 (c)에서와 같이, 우리는 spillover zone이 Pd 큐브/Gr 계면 사이에서 형성하였다는 것을 가정하고, 이 spillover zone의 폭 진동은 수소 분자의 흡수/탈착 동

안에 수소센서의 전도도를 변화시킬 것이다. 이 spillover zone의 폭과 깊이는 수소센서의 감도를 결정할 것이다. 따라서, 본 발명에서는 큰 Pd 큐브에서 spillover zone이 더 작은 Pd 큐브에서 보다 더 크게 되어, Pd 큐브-그래핀 하이브리드에서 더 큰 Pd 큐브와 함께 수소센서의 더 높은 반응 값을 이끌고 있다. 더욱이, Pd-Gr-70 샘플은 실온에서의 반응 값과 비교하여 100℃에서 76%이고 150℃에서 28%로 반응 값을 감소시켰다. 그러나, 이들 온도에 따른 저하 반응은 Pd-Gr-25에 대해서 더 작은데, 각각 100℃에서 57%이고 150℃에서 19%이다. 따라서, 우리는 더 큰 Pd 나노큐브에 대한 spillover zone이 더 작은 Pd 나노큐브에 대한 spillover zone보다 온도에 따라 더 안정적이어서, 고온에서 훌륭한 수소 센싱 특성을 초래하고 있다.

[0043] 도 6은 전형적인 Pd 큐브-Gr 샘플에 대한 수소센서의 반응 시간과 회복 시간을 보여준다. 몇 분 범위 내에서 반응 시간과 회복 시간은 순수 Pd 큐브 배열에 기반을 둔 수소센서에 대한 이전의 연구결과와 유사하다. 일반적으로, 더 큰 Pd 큐브는 도 6의 (a), (b)에 도시한 바와 같이, 더 작은 것보다 더 빠른 반응 시간과 회복 시간을 준다. 더 큰 Pd 큐브와 함께 하이브리드는 높은 감도뿐만 아니라 빠른 반응을 갖는다. 종래에 Pd NPs의 수소 흡수능력은 수소 센싱을 위한 Pd 큐브 크기의 영향에 대한 본 발명의 결과를 지지할 수 있는 실험과 계산법에 의해 증가하는 입자 크기에 따라 감소한다. 수소 센싱을 위한 하이브리드에서 Pd 큐브 촉매의 크기의 영향과 전기적인 촉매의 특성은 서로 반대이고 Pd 큐브/그래핀 사이에 접촉면적에 의해 설명될 수 있다; 그러므로, spillover zone은 에탄올 산화시스템에서 Pd 큐브 촉매의 전체 면적보다 수소 센싱을 위해 더욱 중요하다.

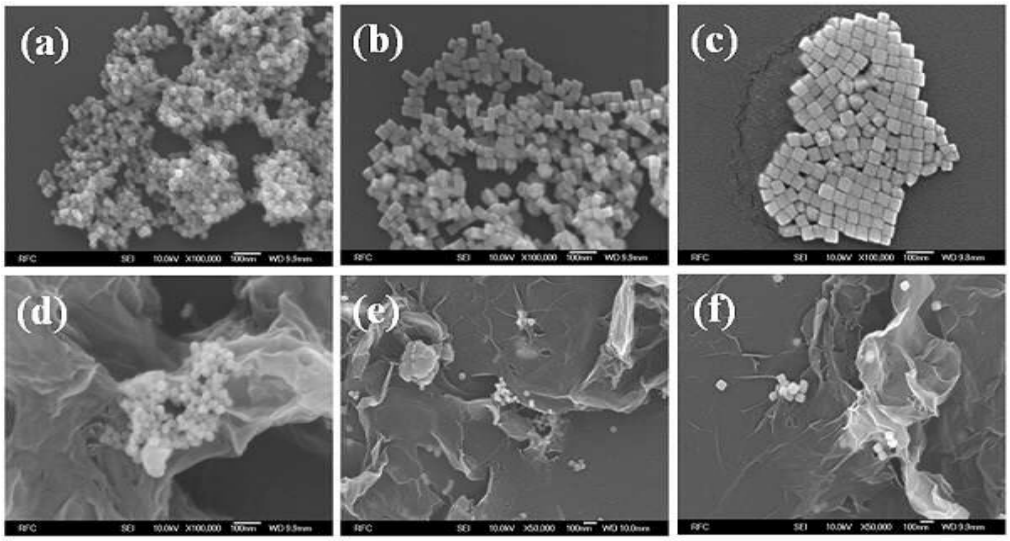
[0044] **3. 결론**

[0045] 본 발명에서는 간단한 화학적인 방법에 의해 수소 센싱에 적용하기 위한 Pd 큐브-Gr 하이브리드를 합성하였다. 25nm, 40nm, 55nm, 70 및 85nm의 훨씬 일정한 크기의 Pd 나노큐브는 그래핀 플레이크에 잘 분산된다. Pd 큐브-Gr 하이브리드에 기반을 둔 수소센서는 확실하고 실온에서 10,000ppm부터 10ppm까지의 수소에서 확실하고 좋은 선형 반응을 보여준다. 수소센서의 반응은 증가하는 Pd 큐브 크기에 따라 증가하였다. 70nm 크기의 Pd 큐브는 수소 탐지를 위한 가장 좋은 촉매로써, 그것의 전기적인 촉매 특성과는 정반대이다. Pd 큐브-그래핀 하이브리드에 기반을 둔 수소센서의 탐지 수행능력에 대한 Pd 큐브 크기의 영향은 spillover zone 센싱 메커니즘에 의해 설명되었다.

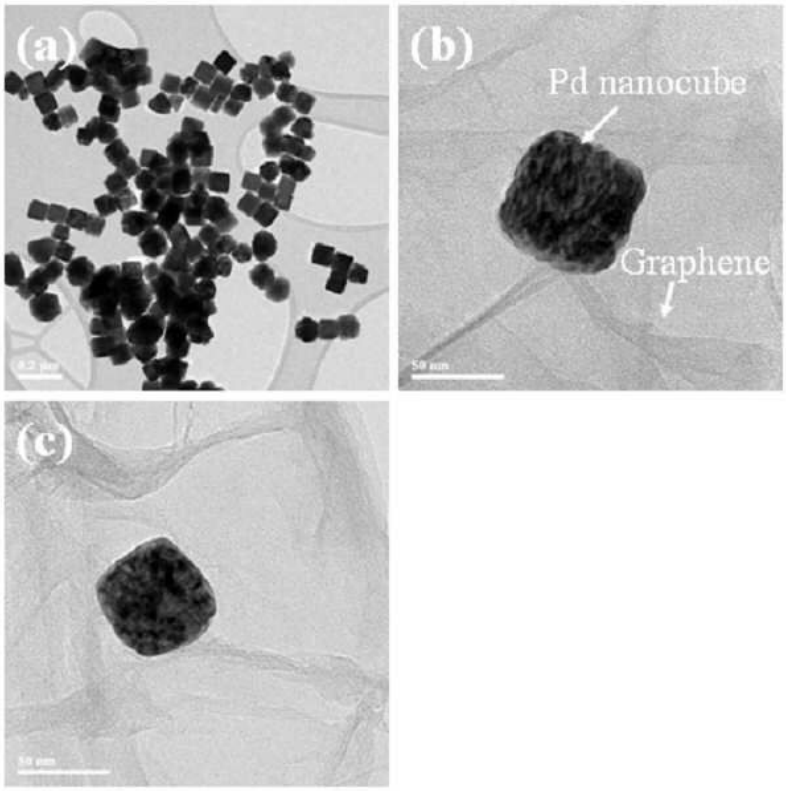
[0046] 이상과 같이 본 발명에 따른 팔라듐 나노큐브－그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

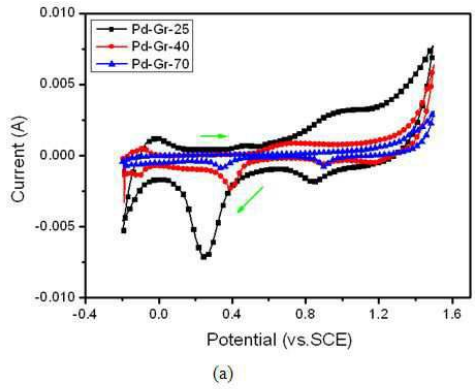
도면1



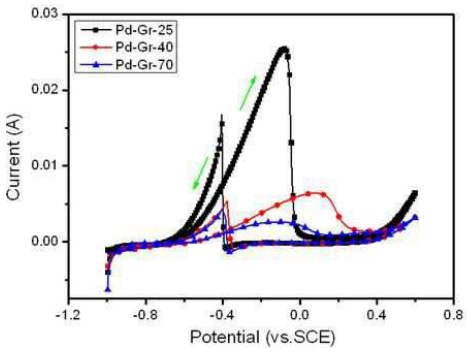
도면2


(a)
(b)
Pd nanocube
Graphene
(c)

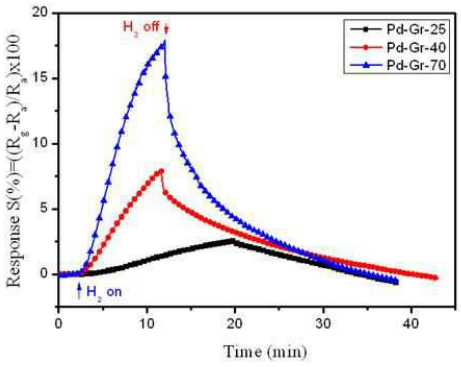
도면3


Pd-Gr-25
Pd-Gr-40
Pd-Gr-70
Current (A)
Potential (vs.SCE)

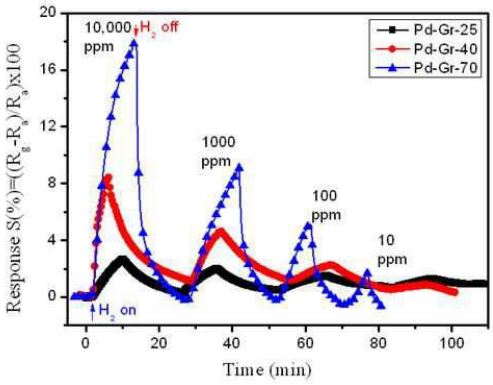
(a)


Pd-Gr-25
Pd-Gr-40
Pd-Gr-70
Current (A)
Potential (vs.SCE)

도면4

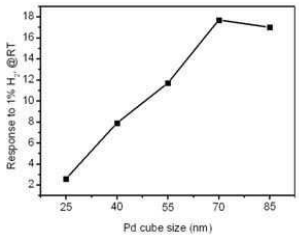


(a)

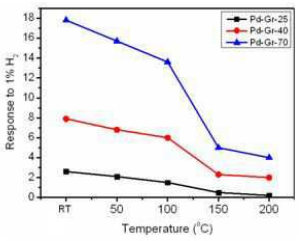


(b)

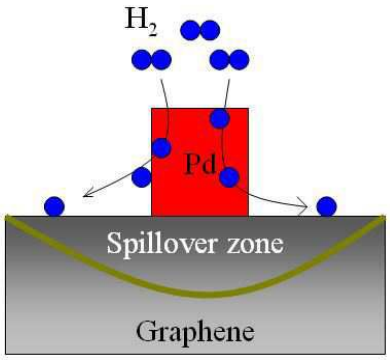
도면5



(a)

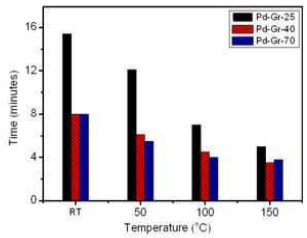


(b)

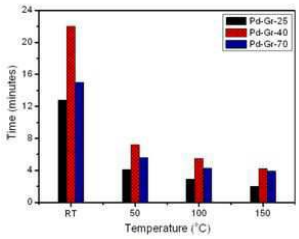


(c)

도면6

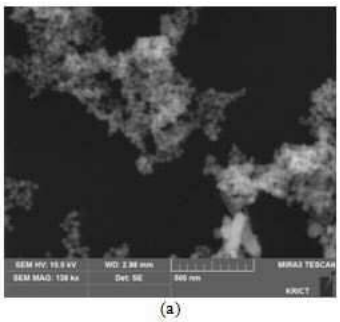


(a)

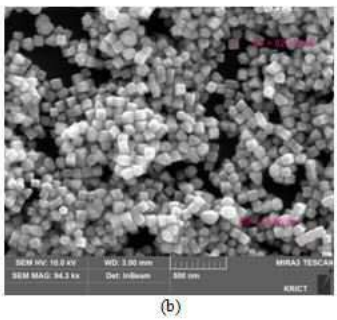


(b)

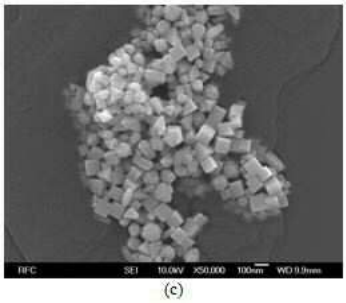
도면7



(a)

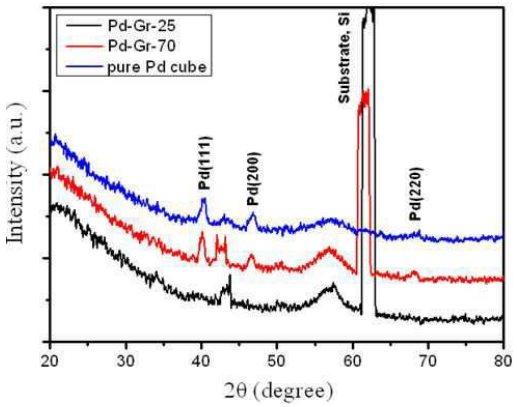


(b)

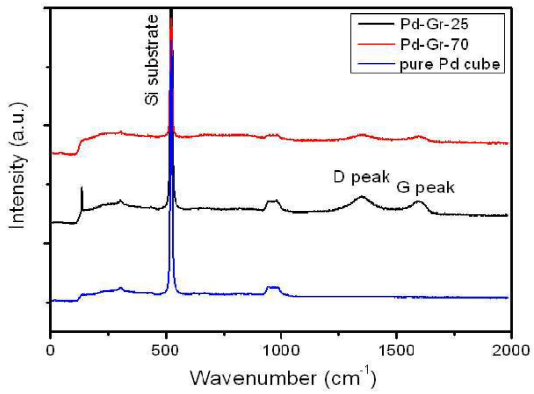


(c)

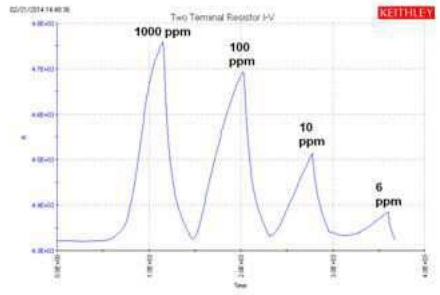
도면8


Pd-Gr-25
Pd-Gr-70
pure Pd cube
Substrate, Si
Pd(111)
Pd(200)
Pd(220)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

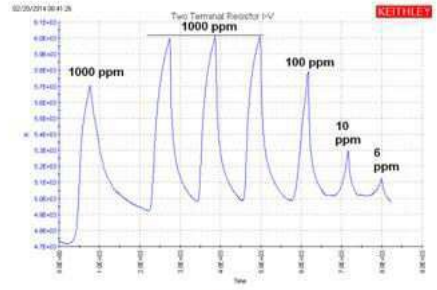
도면9


Si substrate
Pd-Gr-25
Pd-Gr-70
pure Pd cube
D peak
G peak
Intensity (a.u.)
0
500
1000
1500
2000
Wavenumber (cm-1)

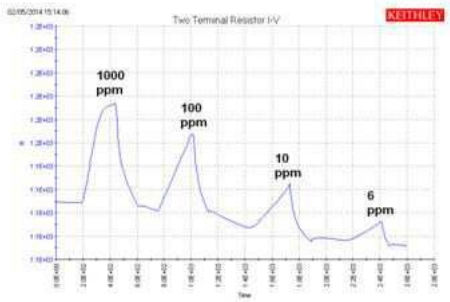
도면10


Two Terminal Resistor I-V
KEITHLEY
1000 ppm
100 ppm
10 ppm
6 ppm

(a)


Two Terminal Resistor I-V
KEITHLEY
1000 ppm
1000 ppm
100 ppm
10 ppm
6 ppm

(b)


Two Terminal Resistor I-V
KEITHLEY
1000 ppm
100 ppm
10 ppm
6 ppm

(c)