

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0065824 (43) 공개일자 2014년05월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 27/30 (2006.01) G01N 27/02 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(21) 출원번호 10-2012-0132755 (22) 출원일자 2012년11월22일 심사청구일자 2012년11월22일		(72) 발명자 심상은 인천 남동구 석정로 540-6, 1동 1306호 (간석동, 행복마을누리오피스아파트) 유혜진 경기 광명시 도덕로 56, 106동 1413호 (광명동, 중앙하이츠아파트) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **이온성 액체를 함유한 고분자를 이용한 화학센서 및 그 제조 방법**

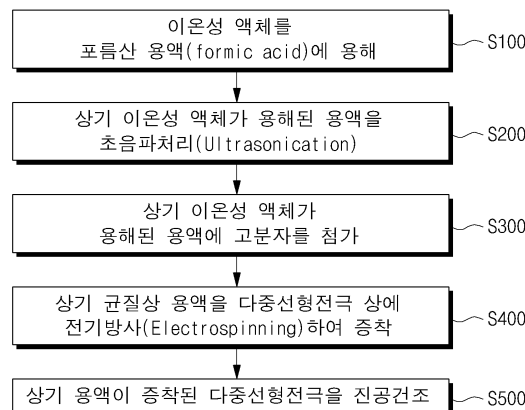
(57) 요약

본 발명에 의하면, 서로 독립적으로 배치되어 작동되는 다중선형전극(Interdigitated electrode) 상에 센싱 물질이 증착되어 있는 화학센서에 있어서, 상기 센싱 물질은 이온성 액체를 함유한 고분자로서, 상기 센싱 물질의 저항율을 측정하여 유기화합물을 감지하는 것을 특징으로 하는 화학센서가 제공된다.

따라서, 이온성 액체를 함유한 고분자를 이용한 화학센서 및 그 제조 방법에 의하면, 종래의 전기 방사-기상 증착 방법에서 전도성 고분자를 사용하지 않아도 유기화합물을 감지할 수 있는 화학센서를 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 화학센서는 상온에서도 좋은 유기증기의 감지능력을 보여주며, 정확한 반응과 회복을 보여주며 연속적인 감지에서도 동일한 효과를 나타낸다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

박건형

인천 연수구 청능대로 175, 105동 1602호 (연수동,
연수우성1차아파트)

박동화

서울 서초구 잠원로 88, 303동 204호 (잠원동, 신
반포아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B0009041

부처명 지식경제부

연구사업명 지역혁신센터(RIC)

연구과제명 제4과제)플라즈마처리에 의한 CNT 및 Graphene 기반의 화학센서 개발

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

서로 독립적으로 배치되어 작동되는 다중선형전극(Interdigitated electrode) 상에 센싱 물질이 증착되어 있는 화학센서에 있어서,

상기 센싱 물질은 이온성 액체를 함유한 고분자로서,

상기 센싱 물질의 저항율(Resistance)을 측정하여 유기화합물을 감지하는 것을 특징으로 하는 화학센서.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고분자는 백본 체인(backbone chain)에 카르복실기와 아민기가 특정한 규칙으로 반복적으로 이루어진 나일론 계열로서, 나일론 4 (Nylon 4), 나일론 4,6 (Nylon 4,6), 나일론 6 (Nylon 6), 나일론 6,6 (Nylon 6,6), 나일론 6,10 (Nylon 6,10), 나일론 11 (Nylon 11), 및 나일론 12 (Nylon 12)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 화학센서.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플로로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 나이트레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트, 및 N-부틸-N-메틸 피롤리디늄 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 화학센서.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 유기화합물은 유기증기(Organic vapours)인 것을 특징으로 하는 화학센서.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 유기증기(Organic vapours)는 C₁내지 C₄의 알콜(Alcohol), 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran) 및 아세톤(Acetone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물의 증기상태인 것을 특징으로 하는 화학센서.

청구항 6

- (a) 이온성 액체를 포름산 용액(Formic acid)에 용해시키는 단계;
- (b) 상기 이온성 액체가 용해된 용액을 초음파처리(Ultrasonication)하는 단계;
- (c) 상기 이온성 액체가 용해된 용액에 고분자를 첨가하여 균질상의 수용액을 얻는 단계;
- (d) 상기 균질상 용액을 다중선형전극 상에 전기방사(Electrospinning)여 증착하는 단계;
- (e) 상기 용액이 증착된 다중선형전극을 진공 건조하는 단계를 포함하는 화학센서 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 고분자는 나일론 6,6(Nylon 6,6)인 화학센서 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플로로포스페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; BMIMPF₆)인 화학센서 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 (b)단계는 20분 내지 30분간 초음파처리 하는 것을 특징으로 하는 화학센서 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 (c)단계는 50℃ 내지 70℃에서 3 내지 12시간 동안 혼합하는 것을 특징으로 하는 화학센서 제조방법.

청구항 11

청구항 6에 있어서,

상기 (e)단계는 진공오븐에서 60℃ 내지 80℃에서 3시간 내지 24시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 화학센서 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화학센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 대기조건(ambient condition)에서 고분자를 이용하여 유기화합물, 특히 유기 증기(Organic vapours)를 감지할 수 있는 화학센서 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 화학센서나 바이오센서의 경우 저렴하고 빠르게 감지하며 또한 구조가 간단해야 하는 조건을 만족해야 한다. 이러한 센서를 개발하기 위하여 많은 노력이 행하여졌다. 한편 화학센서를 제조하는데 있어 고려사항은 빠른 반응과 회복시간 그리고 높은 민감성과 선택성을 가지며, 낮은 운용 온도와 온도에 대한 독립성과 성능에 대한 안정성을 전제조건으로 한다. 상기 조건에 맞추어 화학 센서의 재료로써 고분자가 선택되고 있다. 고분자는 메탄올 또는 에탄올과 같은 극성용매에서 고분자 사슬과 도펀트(dopant) 이온 간의 정전기적 상호작용을 줄여줌으로써, 고분자의 전도도(Conductivity)가 증가되는 특징을 보이며 이러한 특징은 다양한 센서 장치에 고분자의 응용을 가능케 한다. 더욱이 고분자를 나노구조물로 할 경우 상대적으로 높은 표면적을 가지고 있기 때문에 분석물과의 증가된 상호작용으로 인하여 증폭된 감도와 반응을 실시간으로 제공할 수 있다. 고분자 나노섬유(Polymer nanofiber)를 제작하는 경우 물리적, 화학적, 열적, 정전(靜電)식 제조 기술이 필요하며 일반적인 제조 방법으로 전기방사법(Electrospinning), 자가조립법(Self-assembly), 상분리법(Phase separation)과 템플레이트(template)를 이용하는 방식이 있다. 이 중에서 전기방사법은 나노섬유를 제조하는데 있어 가장 널리 사용되고 있다.

[0003] 전기방사법은 제작과정이 간편하고 비용이 저렴하며 다양한 물질로부터 연속적으로 나노섬유를 제조할 수 있는 장점이 있고, 전기방사법에 의하여 제조된 나노섬유는 그 제조 조건에 따라 수백 나노미터에서 수 마이크로미터의 직경을 갖는 섬유가 제조된다. 그러므로 전기방사에 의해 제조되는 나노섬유의 단위 부피당 표면적은 굉장히 넓고 센서의 재료로써 사용되기 좋은 조건을 갖추게 된다.

[0004] 대한민국 공개특허공보 공개번호 제10-2010-0059100호에 따르면 전기 방사-기상 증착 중합을 이용하여 폴리비닐알콜(PVA)/전도성 고분자 동축 나노섬유를 제조한 후 이를 화학센서로 응용한 내용에 관한 것으로서, 구체적으로 본 발명은 전기 방사를 이용하여 폴리비닐알콜 나노섬유를 제조한 후, 이에 기상 증착 중합법을 통해 폴리비닐알콜(PVA)/전도성 고분자 동축 나노섬유를 제조하며, 제조된 폴리비닐알콜(PVA)/전도성 고분자 동축 나노섬유를 화학센서로 제공한다. 종래의 폴리비닐알콜(PVA)/전도성 고분자 동축 나노섬유를 화학센서는 간단하고 저

럼한 전기 방사-기상 증착 증합 방법에 의해 전도성 고분자로 구성된 나노섬유를 용이하게 제조할 수 있는 장점을 가진다.

- [0005] 다만 종래 전기 방사-기상 증착 방법에 의하여 전도성 고분자로 나노섬유를 제조하여 화학센서로 이용한다고 할 경우 반드시 전도성 고분자를 사용하여야 한다. 전도성 고분자는 그 제조가 어렵고 가격이 고가이다. 따라서 전도성 고분자를 제외하고 단순한 제작 과정과 저렴한 비용으로 제조가 가능하고 유기화합물(Organic compounds) 특히 유기 증기(Organic vapours)와 반응하여 감지하는 고감도 화학센서가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로서, 종래 화학센서로 이용되고 있는 고분자 중에서 고가의 전도성고분자를 사용하지 않는 화학센서를 제조하여 낮은 제조비용으로 빠르고 선택적으로 유기화합물 특히 유기증기를 감지할 수 있는 화학센서 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 서로 독립적으로 배치되어 작동되는 다중선형전극(Interdigitated electrode) 상에 센싱물질이 증착되어 있는 화학센서에 있어서, 상기 센싱물질은 이온성 액체를 함유한 고분자로서, 상기 센싱물질의 저항율(Resistance)을 측정하여 유기화합물을 감지하는 것을 특징으로 하는 화학센서를 제공한다.
- [0008] 한편 상기 화학센서에 있어서 상기 고분자는 나일론 6,6(Nylon 6,6)인 것을 특징으로 한다.
- [0009] 또한 상기 화학센서에 있어서 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움헥사플로로포스페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; BMIMPF₆)인 것을 특징으로 한다.
- [0010] 상기 유기화합물은 유기증기(Organic vapours)인 것을 특징으로 하며상기 유기증기(Organic vapours)는 C₁내지 C₄의 알콜(Alcohol), 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran; THF) 및 아세톤(Acetone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물의 증기상태인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 그리고 본 발명은 (a) 이온성 액체를 각각 포름산 용액(Formic acid)에 용해시키는 단계; (b) 상기 이온성 액체가 용해된 용액을 초음파처리(Ultrasonication)하는 단계; (c) 상기 이온성 액체가 용해된 용액에 고분자를 첨가하여 균질상의 용액을 얻는 단계; (d) 상기 균질상 용액을 다중선형전극 상에 전기방사(Electrospinning)여 증착하는 단계; (e) 상기 증착된 다중선형전극을 진공 건조하는 단계를 포함하는 화학센서 제조방법을 제공한다.
- [0012] 바람직하게 상기 고분자는 나일론 6,6(Nylon 6,6)인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 한편 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플로로포스페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; BMIMPF₆)인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한 상기 (b)단계는 20분 내지 30분간 초음파처리 하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 (c)단계는 50℃ 내지 70℃, 바람직하게는 60℃에서 3시간 내지 12시간 동안 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 (e)단계는 진공에서 60℃ 내지 80℃에서 3시간 이상, 바람직하게는 60℃에서 3시간 내지 24시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 이온성 액체를 함유한 고분자를 이용한 화학센서 및 그 제조 방법에 의하면, 종래의 전기 방사-기상 증착 방법에서 사용해 온 전도성 고분자를 사용하지 않아도 유기증기를 감지할 수 있는 화학센서를 제공한다.
- [0018] 따라서 본 발명에 의한 화학센서는 종래에 비하여 간단한 공정으로 제작되고 전도성 고분자를 사용하지 않아도 민감한 유기증기의 감지 효과를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명에 따른 화학센서는 상온에서도 좋은 유기증기의 감지능력을 보여주며, 정확한 반응과 회복을 보여주며 연속적인 감지에서도 동일한 효과를 나타낸다.

[0020] 또한 본 발명에 의한 화학센서 제조방법에 따른 화학센서는 이온성 액체의 중량분율(wt%)에 따라 고분자 나노섬유의 직경이 변하게 된다. 이에 따라 전기 전도도(Electrical conductivity)가 변화하고 전기 전도도에 따른 맞춤형 화학센서를 만들 수 있는 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 화학센서를 도시한 사시도,

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 화학센서의 제조 방법의 순서도,

도 3은 순수한 나일론 6,6의 SEM이미지와 나일론 6,6에 BMIMPF₆용액을 혼합하여 전기방사법으로 제작한 나노섬유의 SEM 이미지,

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 나일론 6,6과 순수한 BMIMPF₆, 나일론 6,6에 첨가하는 BMIMPF₆의 중량을 달리하여 제작된 나노섬유의 FTIR 스펙트럼,

도 5은 본 발명의 일실시예에 따른 전기방사법에 의하여 제작된 나일론 6,6에 BMIMPF₆가 혼합된 나노섬유의 표면 저항율을 나타낸 그래프,

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 화학센서의 유기증기에 대한 저항율을 시간에 관한 함수로 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 이온성 액체를 함유한 고분자를 이용한 화학센서 및 그 제조 방법을 보다 상세하게 설명한다. 다만 이러한 실시 예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0023] 도1을 참조하면, 실시예는 다음과 같다. 본 발명에 따른 화학센서는 다중선형전극(Interdigitated electrode) 상에 센싱 물질이 증착되어 있고 상기 센싱 물질은 이온성 액체를 함유한 고분자이다.

[0024] 상기 고분자는 백본 체인(backbone chain)에 카르복실기와 아민기가 특정한 규칙으로 반복적으로 이루어진 나일론 계열로서, 나일론 4 (Nylon 4), 나일론 4,6 (Nylon 4,6), 나일론 6 (Nylon 6), 나일론 6,6 (Nylon 6,6), 나일론 6,10 (Nylon 6,10), 나일론 11 (Nylon 11), 및 나일론 12 (Nylon 12) 으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0025] 또한 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플로로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 나이트레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트, 및 N-부틸-N-메틸 피롤리디늄 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나 특별히 제한되는 것은 아니며 바람직하게는 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플로로포스페이트(1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate;BMIMPF₆ 이하 “BMIMPF₆” 로 함)인 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 고분자로 나일론 6,6을 선택하고 이온성 액체로 BMIMPF₆를 선택한 것은 본 발명인 화학센서의 최적의 조건으로 나타났으며 이에 관한 상세한 내용은 추후에 설명하기로 한다.

[0027] 상기 센싱 물질은 다중선형전극의 기판 상에 다중선 형상으로 서로 대향되게 이격되어 형성된 제1전극(10)과 제2전극(20) 사이에 고정되고 센싱 물질(30)의 저항율(Resistance)에 따라 도전성 입자에 의하여 전기적으로 도통된다.

[0028] 한편 상기 화학센서(100)는 이온성 액체와 고분자의 중량분율(wt%)에 따라 다른 물리적 화학적 특징을 보이므로 차후 상세히 설명하기로 한다.

[0029] 상기 화학센서(100)는 간단히 센싱물질의 변화되는 전기 전도도(Electrical conductivity)를 측정함으로써 전기적 회로를 구성함에 있어서 저항의 역할을 수행하며 전기전도도의 변화에 따라 감지 대상인 유기화합물을 탐지할 수 있다.

- [0030] 상기 화학센서가 감지하는 상기 유기화합물은 증기상태(Vapour state)인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 또한 상기 유기증기(Organic vapours)는 C₁내지 C₄의 알콜(Alcohol), 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran) 및 아세톤(Acetone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물의 증기상태인 것을 특징으로 한다.
- [0032] 다만 본 발명에 따른 화학센서는 상기 유기증기 감지에 한정됨이 없이 추후 예상되는 더욱 다양한 분석물에 대한 검출 수단으로 적용될 수 있는 것도 본 발명의 범주에 들어가는 것이다.
- [0033] 일반적으로 나일론 6,6은 뛰어난 내구성을 가지며, 화학적으로 안정하고 마모에 대한 저항성이 크다. 따라서 다양한 응용제품에 가장 인기 있는 엔지니어링 플라스틱이다. 상기 나일론 6,6은 극성의 아마이드 그룹(Amide group)을 풍부하게 가지고 있고, 아마이드 그룹은 극성 화학 분자를 당길 수 있다. 결국 나일론 6,6의 극성간의 당김 현상과 수소결합 형태로 인하여 나일론 6,6에 흡착되는 어떠한 화학분자도 감지해낼 수 있어 상기 화학센서를 제조하기 위한 고분자로 선택하였다.
- [0034] 다만 균등한 성질과 효과를 보이는 고분자도 선택될 수 있고 상기 나일론 6,6에 국한되지는 않는다.
- [0035] 상온 이온성 액체(Room temperature ionic liquids 이하 "RTILs" 라 함)는 대기조건(Ambient condition)에서 액체 상태로 유기 양이온과 무기 음이온을 포함하고 있다. 상기 독특한 성질 때문에 이미다졸리움(Imidazolium), 피리디니움(Pyridinium) 및 암모니움 염(Ammonium salts) 과 같은 RTILs는 높은 이동성과 이온 농도를 가지며, 무시할만한 증기압과 높은 열적안정성, 높은 전기 전도도를 가지고 있다. 상기와 같은 성질로 인하여 RTILs는 중합반응의 촉매로 사용되거나 비수 전해질(Non-aqueous electrolytes)로 사용된다.
- [0036] 본 발명에서도 이와 같은 성질을 이용하여 이온성 액체인 BMIMPF₆를 선택하였다.
- [0037] 본 발명의 일실시예에 따른 화학센서(100)의 제조방법은 이온성 액체를 포름산 용액(Formic acid)에 용해시키는 단계(S100), 상기 이온성 액체가 용해된 용액을 초음파처리(Ultrasonication)하는 단계(S200), 상기 이온성 액체가 용해된 용액에 고분자를 첨가하여 균질상의 수용액을 얻는 단계(S300), 상기 균질상 용액을 다중선형전극상에 전기방사(Electrospinning)하여 증착하는 단계(S400), 및 상기 용액이 증착된 다중선형전극을 진공 건조하는 단계(S500)로 이루어진다.
- [0038] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공하는 것이다.
- [0039]
- [0040] <실시예1> 고분자 용액의 준비
- [0041] 먼저 BMIMPF₆는 20g의 포름산에 용해시켜 준비하였다. BMIMPF₆가 용해된 BMIMPF₆/포름산 용액을 30분간 초음파처리 하였다.
- [0042] 다음으로 3.95g의 나일론 6,6을 상기 준비된 BMIMPF₆/포름산 용액에 넣고 혼합하였다. 이때, 60 ℃에서 12시간 동안 300rpm으로 혼합하였다.
- [0043] 상기 초음파처리와 혼합과정을 통하여 나일론 6,6이 추가된 균질상(Homogenous)용액을 제조하였다.
- [0044] <실시예2> 전기방사법(Electrospinning)에 의한 화학센서의 제조
- [0045] 우선 실시예1에서 얻어진 혼합용액을 전기방사용 플라스틱 주사기에 도입하였다. 플라스틱 주사기의 바늘 끝의 내부 직경은 0.25mm이고, 주사기는 자동주사주입기(KDS100, KD Scientific, USA; Syringe pump)에 연결하였다.
- [0046] 자동주사주입기는 일반적으로 사용되는 통상의 것을 선택하였다.
- [0047] 이후 혼합용액을 상기 자동주사주입기에서 0.1 mL · h⁻¹의 속도로 인출시키되, 자동주사주입기에 연결된 주사기는 14.5kV의 전압으로 인가하여 진행하였다. 본 실시예에서 진행되는 고전압은 파워서플라이(Power supply, Nano NC, South Korea)로 정압으로 진행하였다.
- [0048] BMIMPF₆와 나일론 6,6의 고분자 나노 섬유(Polymer nanofibers)는 알루미늄막(Aluminium foil)으로 코팅된 콜렉

터(Collector)에 수집하였다.

[0049] 상기 주사기의 바늘은 양극성(Positive polarity)으로 하고 콜렉터는 그라운드 스테이트 (Ground state)로 하여 진행하였고, 상기 주사바늘과 콜렉터와의 거리는 15cm로 하였다.

[0050] 콜렉터는 50rpm으로 회전하며 전기방사되는 나노섬유를 수집하였고, 본 실시예에서 다중선형전극의 직경은 20mm 이고 제1전극(10)과 제2전극(20) 사이는 150 μ m으로 하였다.

[0051] 전기방사 이후에는 다중선형전극을 진공에서 60℃에서 24시간 동안 건조하였다.

[0052] <실험예1> 제조된 화학센서의 형태학적 분석 결과

[0053] 주사전자현미경(Hitachi, S-4300, 15kV)을 이용하여 순수한 나일론 6,6으로 제조된 고분자 나노섬유 직경을 관찰 하고, 실시예2에서 얻어진 고분자 나노 섬유의 직경의 변화를 비교 관찰하여 형태학(Morphology)적으로 분석하였다.

[0054] 다만 상기 나노섬유는 플레티늄(Platinum)으로 스퍼터 코팅(Sputter-coating)된 이후에 관찰되었으며, SEM 이미지는 사이언 이미지 분석기(Scion image analyzer)로 관찰하였다.

[0055] 한편 실험에서 전기방사를 통하여 제조된 나노섬유가 이온성 액체의 농도에 따라 직경의 변화하는 것을 설명하기 위하여 각각 순수한 나일론 6,6로 제조된 고분자 나노섬유와 BMIMPF₆와 나일론 6,6이 혼합된 고분자 나노섬유의 전기 전도도, 표면장력 및 점성을 조사하였다.

[0056] 전기 전도도의 측정은 전기전도도 미터(Walklab conductivity meter, Trans Instrument, Singapore)를 사용하였고, 고분자 용액의 표면장력은 텐시오미터(Tensiometer K19ST, Kruss, Germany)로 측정하였으며, 고분자 용액의 점성은 레오미터(Rotational shear rheometer; MCR 300, Anton Paar Physica, Germany)를 사용하여 측정하였다.

[0057] 이때 사용한 저항 측정기(Resistivity meter)는 미츠비시사(Hiresta-UP and loresta-GP, Mitsubishi Chemical Co., Japan)의 것을 사용하였다.

[0058] 도 3(a)는 순수한 나일론 6,6의 전기방사법에 의한 나노섬유의 SEM 이미지고 도 3(b), 도 4(c), 도 4(d)는 각각 농도가 1, 2, 5, 및 10 중량wt%의 BMIMPF₆을 용해시킨 나일론 6,6의 고분자 나노섬유의 SEM 이미지이다.

[0059] 도 3(a)를 보면 균일하게 전기방사된 순수한 나일론 6,6의 나노섬유의 직경은 148 $\pm$ 18nm이다. 포름산 용액에 용해된 BMIMPF₆의 중량이 10wt%가 될 때까지 증가시키면, 나노섬유의 직경은 240 $\pm$ 25nm로 증가되는 것을 알 수 있다. 표 1은 BMIMPF₆의 중량에 따른 나노섬유의 직경변화의 결과를 나타낸다.

[0060] <표1> BMIMPF₆의 중량에 따른 고분자 나노섬유의 직경변화

BMIMPF ₆ (wt% to Solvent)	0	1	2	5	10
Diameter (nm)	148.0 $\pm$ 18.3	145.8 $\pm$ 18.6	128.9 $\pm$ 30.1	169.1 $\pm$ 33.6	239.6 $\pm$ 25.3

[0061] 한편 전기방사된 나노섬유의 형태변화는 다양한 변수에 의하여 영향을 받는다. 예로써 용매, 용액의 농도, 전기 전도도, 표면 장력 및 점성 등에 의하여 결정된다. 본 실험에서는 용매와 용액의 농도는 동일한 조건으로 실시하였기 때문에 제외하고 전기전도도, 표면장력 및 점성을 측정하였다. 표 2는 측정된 결과이다.

[0063] <표2> 측정결과

BMIMPF ₆ (wt% to Solvent)	0	1	2	5	10
Electrical Conductivity (S/m)	0.23	0.35	0.39	0.45	0.55
Viscosity (cP)	669	625	612	647	702
Surface Tension (dyne/cm)	23.7	21.5	20.1	17.5	15.7

[0064] 실험에서 BMIMPF₆ 용액의 농도가 증가할수록 전기전도도가 증가하였다. 반면 표면장력은 고분자 용액 중 BMIMPF₆ 용액의 농도가 증가할수록 감소되었다. 여기서 점성이 변화하는 패턴이 나노섬유의 직경의 변화와 유사

하다는 것을 알 수 있었다.

- [0066] 한편 전기방사법으로 상기 나노섬유를 제조할 때 혼합 용액은 작은 직경의 좁은 통로를 통하여 유동하게 된다. 상기 고분자 용액이 뉴턴 액체(Newtonian fluid)라는 가정 하에 전단 속도는 다음의 식으로 계산될 수 있다. 바늘 끝에서의 전단속도(Shear rate)는 $= 8v/d$ 로 계산된다. v 는 유체의 선속도, d 는 파이프의 직경을 나타낸다. 측정된 전단 속도는 $18.1s^{-1}$ 이다.
- [0067] 실험에서 용액의 점성은 레오미터로부터 전단속도가 $18.1s^{-1}$ 일 때 측정하였다. 점성은 용해된 BMIMPF₆의 농도가 2wt%까지 증가하는 동안 감소하였다. 이후에 점성은 다시 증가하였다. 이런 변화는 고분자용액의 직경의 변화와 유사하였다.
- [0068] 여기서 순수한 나일론 6,6 용액의 점도가 5wt%의 BMIMPF₆를 포함하는 나일론 6,6 용액보다 더 크다. 그럼에도 순수한 나일론 6,6를 전기방사한 나노섬유의 직경은 5wt%의 BMIMPF₆를 포함하는 상기 고분자 용액을 전기방사한 나노섬유의 직경보다 작다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 상기 고분자 용액 속에 포함되어 있는 이온 때문이다. 고분자 용액 속에 포함된 이온들의 존재는 전기방사되는 나노섬유의 형태에 영향을 줄 수 있다는 것이 밝혀졌고, 이것은 전기방사되는 순간 바늘 끝의 고분자 용액의 액적(Droplet)의 표면을 이온들로 가득 채우기 때문이다. 이온성 액체가 낮은 온도에서 머물러 있을 때, 용해된 고분자 용액의 액적의 표면은 양이온으로 채워지고, 반면에 음이온들은 고분자 용액의 농도의 증가에 따라 표면을 채워나간다.
- [0069] 상기 현상은 전기방사법의 의하여 형성된 나노섬유의 직경이 변화하는 것을 설명하는 것이다.
- [0070] 낮은 농도에서의 전기방사되는 이온성 액체는 양극으로 하전된다. 바늘 끝의 고분자 용액의 액적이 양이온으로 채워져 있기 때문이다. 이러한 전기방사 단계에서 나노섬유의 전기적 성질은 고분자 용액이 콜렉터에 증착되는 동안 나노섬유가 집적되는 것을 방해한다. 그러므로 전기방사된 나노섬유의 직경은 감소한다.
- [0071] 한편 BMIMPF₆를 포함하는 고분자 용액 중에 이온성 액체의 농도 증가에 따라 용액의 액적 표면상의 양이온은 증가한다. 전기방사되는 나노섬유는 양이온과 음이온을 동시에 갖게 된다. 상반되게 하전된 이온들이 전기방사하는 단계 동안 나노섬유의 집적을 일으킨다. 결과적으로 전기방사되는 용액의 나노섬유의 직경은 증가한다. 더하여 이온성 액체의 비휘발성(Nonvolatility)는 나노섬유가 작은 사이즈로 집적되는 것을 막아서 이온성 액체를 포함하는 고분자 용액을 전기방사하여 나노섬유를 제작하는 경우에는 직경이 더욱 증가된다.
- [0072] 따라서 고분자 용액에 첨가되는 BMIMPF₆의 농도에 따라 제작된 나노섬유의 직경이 변화하며 물리적 성질도 변화한다.
- [0073] 가장 중요하게는 전기전도도가 변화하며 최적의 이온성 액체의 농도를 찾은 후에 이에 상응하는 화학센서를 구성하여 유기증기에 따른 맞춤형 화학센서를 제조할 수 있다.
- [0074] <실험예2> 화학센서의 적외선 분광 분석
- [0075] 실험은 BMIMPF₆의 이온성 액체가 전기방사를 통하여 나일론 6,6에 적합하게 혼합되었는지를 관찰하기 위하여 실시하였다.
- [0076] 적외선 분광 분석기(FTIR, 이하 "FTIR" 이라 함)를 이용하여 측정된 스펙트럼의 기록은 진공 분광계(Vacuum spectrometer, Vertex 80V Bruker)를 사용하여 저장되었다.
- [0077] 도 4는 나일론 6,6와 순수한 BMIMPF₆, 각각 첨가된 BMIMPF₆의 농도를 달리하여 제작된 나노섬유를 FTIR을 이용하여 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 6를 참고하면 나일론 6,6가 갖는 특징적인 피크(Peak)는 나일론 6,6에 BMIMPF₆ 첨가된 경우와 거의 유사하게 나타난다.
- [0078] $3299cm^{-1}$ 의 특징적인 밴드(band)는 N-H 스트레칭의 진동(Stretching vibration)을 나타내고, 나일론 6,6의 그래프에 2933 , 1371 및 $1199 cm^{-1}$ 나타난 다른 특징적인 밴드는 CH₂의 스트레칭, C-N 스트레칭과 인플레인 (in-plane) N-H 변형(deformation), 아마이드Ⅲ 밴드, 탄화수소의 해골구조와 짝지워지는 아마이드 Ⅲ 밴드를 각각

나타낸다.

[0079] 나일론 6,6에서 1637cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 아마이드 I 밴드와 카르보닐 스트레칭의 진동에 기인한다. 1537cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 아마이드 II 밴드와 CH_2 의 비대칭적 변형(Asymmetric deformation)에 기인한다.

[0080] 3674cm^{-1} 에서 낮은 밴드는 BMIMPF₆의 N-H의 스트레칭 진동 때문이다. 고리형 BMIM⁺의 C-H의 진동은 3170, 3126, 1168, 750 및 649cm^{-1} 에서 나타난다.

[0081] CH_2 그룹의 변형진동과 스트레칭은 2966cm^{-1} 과 1340cm^{-1} 에서 나타난다. 1573cm^{-1} 의 주파수의 밴드는 BMIMPF₆의 C-N과 C-C의 굽힘 진동(bending vibration) 때문이다.

[0082] 1465cm^{-1} 와 1386cm^{-1} 의 주파수는 CH_3 그룹의 대칭과 비대칭의 스트레칭 진동에 기인한다. 1145cm^{-1} 의 피크는 N- CH_3 에 기인하는 반면에 1095cm^{-1} 의 피크는 HCCH 고리의 대칭형 밴드, 비대칭적 스트레칭의 고리 때문이다.

[0083] 그리고 815cm^{-1} 의 특징적인 흡수 피크는 PF_6^- 의 스트레칭 진동 때문이다.

[0084] 결국 FTIR 스펙트럼의 분석을 통하여 BMIMPF₆의 이온성 액체는 전기방사를 통하여 나일론 6,6에 성공적으로 고정화된 것을 알아냈다.

[0085] <실험예3> 화학센서를 이용한 유기증기 감지

[0086] 1. 화학센서 제조의 최적조건

[0087] 실험의 실시는 제조된 화학센서를 원뿔플라스크에 배치한 뒤에 유기물질을 상기 화학센서와 5cm간격으로 이격되게 배치하여 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran) 및 아세톤(Acetone)의 유기증기에서 대하여 노출하였다.

[0088] 상기 화학센서의 저항율의 변화는 컴퓨터와 연결된 디지털 멀티미터(Digital multimeter, Agilent 3441A, USA)를 사용하여 측정하였다.

[0089] 도 5는 전기방사법에 의하여 제작된 BMIMPF₆과 나일론 6,6로 구성된 나노섬유의 표면 저항율을 나타낸 그래프다.

[0090] 표면의 저항율을 측정하는 것은 가능한 퍼콜레이션(percolation)을 찾고 BMIMPF₆와 나일론 6,6로 합성된 나노섬유가 안정적인 전기전도도를 갖는 최적의 BMIMPF₆ 농도를 찾기 위해서이다.

[0091] BMIMPF₆의 농도가 증가할수록 나일론 6,6의 모체에 캐리어 이온(Carrier ion)은 증가하며 이들의 이동성도 증가한다. 그 결과 BMIMPF₆와 나일론 6,6로 합성된 나노섬유의 표면 저항율은 BMIMPF₆의 중량분율이 증가할수록 감소하였다.

[0092] 도 5을 참고하여 살펴보면 표면 저항율은 BMIMPF₆의 중량분율이 5wt% 보다 낮을 때 급격하게 감소한다. 반면에 BMIMPF₆ 5wt% 보다 높은 경우에는 미세하게 감소한다. BMIMPF₆의 중량분율이 1 내지 2wt%인 경우에 퍼콜레이션 현상을 보여준다.

[0093] 포름산용액에 5wt% BMIMPF₆가 용해된 경우는 안정적이고 재생 가능한 전기전도도를 보여주었다.

[0094] 그러므로 BMIMPF₆와 나일론 6,6로 합성된 나노섬유를 제조하기에 충분하면서, 유기증기를 감지하는 화학센서의 센싱 물질의 제조는 5wt%의 BMIMPF₆를 사용하는 것이 최적의 선택임을 알 수 있었다.

[0095] 또한 상기 결과는 이미다졸리움(imdazolium; BMIM⁺)과 PF_6^- 의 이온들이 BMIMPF₆와 나일론 6,6의 합성된 나노섬유 안에서 자유롭게 이동한다는 것을 보여준다.

[0096] 이것은 상기 고분자 용액을 전기방사하여 센싱 물질을 제조하는 동안 BMIMPF₆는 나일론 6,6과 어떠한 공유결합도 형성하지 않는다는 것이며, BMIM⁺와 PF₆⁻이온들이 대전입자처럼 행동하기 때문에 BMIMPF₆가 증가할수록 저항율이 낮아지는 것이다.

[0097] 2. 제조된 화학센서를 이용한 유기증기 감지

[0098] 실험은 유기증기에 대한 제조된 화학센서의 감지능력을 측정하기 위하여 실시하였다. BMIMPF₆와 나일론6,6로 전기방사하여 합성된 나노섬유는 5 wt% BMIMPF₆를 사용하였다.

[0099] 실험은 상기 센싱 물질이 증착된 화학센서를 메탄올, 에탄올, 테트라히드로푸란 및 아세톤의 증기에 노출시켰다.

[0100] 도 6은 BMIMPF₆와 나일론6,6으로 전기방사하여 합성된 나노섬유의 저항의 변화를 보여준다. 상기 센싱 물질로 제작된 화학센서의 저항율은 시간에 관한 함수로 측정하였다.

[0101] 상기 모든 화학센서가 유기증기에 노출되면 저항율은 감소하는 것을 알 수 있다. 이후 상기 화학센서를 다시 공기 중에 노출시키면 저항율은 증가한다. 이러한 패턴은 도 6(a),(b),(c), 및(d)에 나타나 있다.

[0102] 도 6의 각각의 그래프에서 저항율이 변화하는 모양은 다르다. 이런 결과는 노출되는 유기증기의 물리적 성질의 차이와 농도에 따른 차이에 기인한다.

[0103] 표 3은 각각의 유기용매의 물리적 성질의 차이를 나타낸다.

[0104] <표3> 유기용매의 물리적성질

Solvents	Molar Mass (g/mol)	Molar Volume (cm ³ /mol)	Dipole Moment (D)
Methanol	32.04	40.7	1.69
Ethanol	46.07	58.5	1.69
THF	72.11	79.7	1.63
Acetone	58.08	73.42	2.91

[0105]

[0106] 실험에서 원뿔플라스크에 담긴 노출되는 유기 용매의 ppm 농도는 다음의 식에 의하여 구한다. $C_{ppm} = C \times (M/D) \times 10^6$ 이다. 여기서 M은 유기 용매의 분자량이고, D는 유기용매의 밀도, C는 노출되는 유기 증기의 농도이다.

[0107] 상기 유기 증기는 이상기체이고 포화된 것으로 가정하였다. 따라서 유기증기의 농도(C)는 $P = (n/V)RT = CRT$ 이다. 여기서 R은 기체상수이며 P는 포화 증기 압력이다. 표 4는 각각의 유기증기의 농도를 계산하여 나타내었다.

[0108] <표4> 유기증기 농도

Organic Vapour	Concentration (ppm)
Methanol	276.1
Ethanol	184.5
THF	707.4
Acetone	904.5

[0109]

[0110] 도 6을 참고하여 보면 상기 화학센서의 센싱 패턴은 이온들이 고분자 모재(Polymer matrix) 상에서 어떻게 이동하는지를 설명하여준다. 제조된 상기 화학센서상의 고분자 나노섬유는 유기 증기에 노출되었을 때 팽창하게 된다. 여기서 고분자 나노섬유의 직경은 유기 증기를 포함함으로써 증가하게 되고, 특히 나일론 6,6 의 모재에서 직경이 증가된 고분자 나노 섬유는 BMIM⁺이온과 PF₆⁻이온의 전자 운반체(Electron carrier) 역할을 수행한다.

[0111] 상기 나노 섬유의 증가된 직경은 더 넓은 단면적을 제공하여 이온들이 이동할 수 있는 추가적인 통로로 이용되기 때문이다. 따라서 나일론 6,6으로 형성된 고분자 나노섬유는 고분자 나노섬유가 BMIM⁺이온과 PF₆⁻이온의 이동통로가 되어 전기전도도가 증가하는 효과가 있다.

[0112] 한편 상기 화학센서를 유기 증기와 차단시키면 상기 나노섬유에 흡수된 유기 증기가 제거되어 상기 고분자 나노

섬유의 직경은 작아지게 되고, 상기 고분자 나노섬유의 저항율은 증가되었다.

[0113] 이상과 같은 본 발명을 요약하면 다음과 같다.

[0114] 상기 화학센서를 제조하기 위하여 준비된 나일론 6,6에 첨가되는 BMIMPF₆의 농도에 따라 제작된 고분자 나노섬유의 직경이 변화하며 물리적 성질도 변화한다. 중요하게는 전기전도도가 변화하며 화학센서 제조의 최적 조건을 찾을 수 있다.

[0115] 한편 FTIR 스펙트럼의 분석을 통하여 BMIMPF₆의 이온성 액체는 전기방사를 통하여 나일론 6,6에 성공적으로 고정된 것을 알아내었다.

[0116] 또한 BMIMPF₆와 나일론 6,6으로 합성된 나노섬유가 안정적인 전기전도도를 갖는 최적의 BMIMPF₆ 농도를 찾아서 화학센서를 제조하였고, 나일론 6,6이 추가되어 형성된 고분자 나노섬유는 고분자 나노섬유가 BMIM⁺ 이온과 PF₆⁻ 이온의 이동통로가 되어 전기전도도가 증가하는 효과가 있고 이를 이용하면 유기물질 특히 유기 증기들을 감지할 수 있는 화학센서를 제조할 수 있었다.

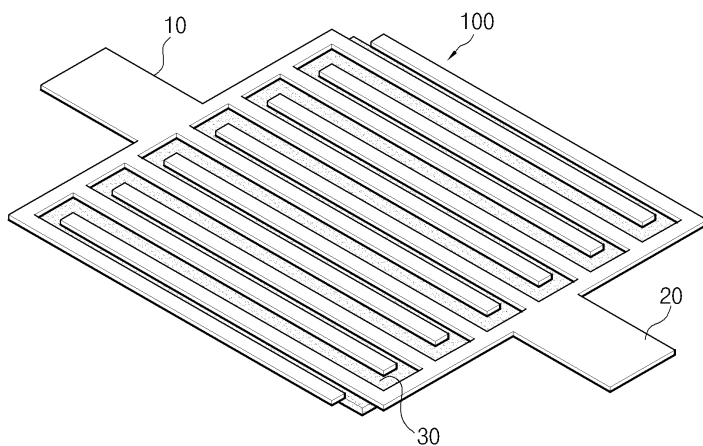
[0117] 이상으로 본 발명은 특정한 부분을 상세히 기술 하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

부호의 설명

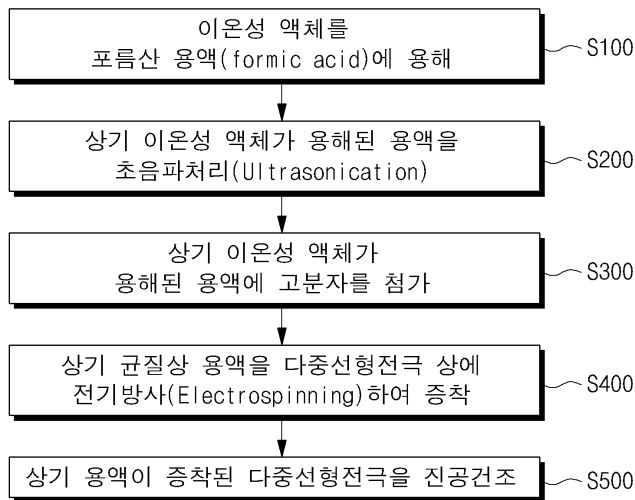
[0118] 100 : 화학센서 10 : 제1전극
20 : 제2전극 30 : 센싱물질

도면

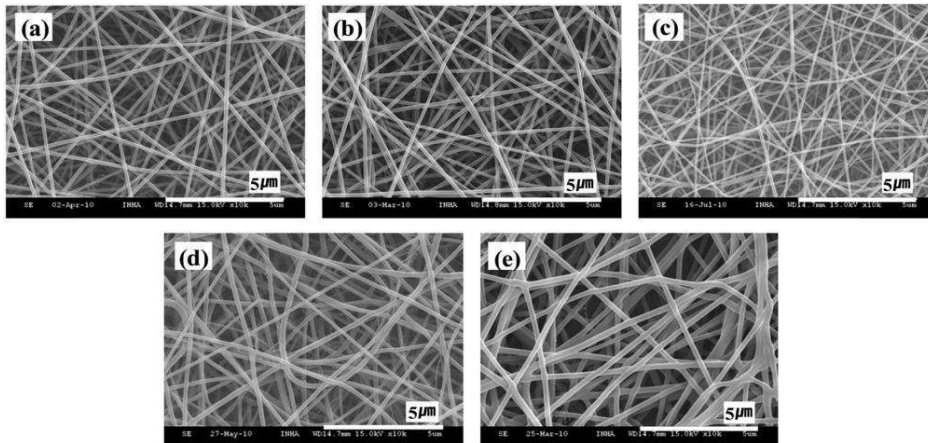
도면1



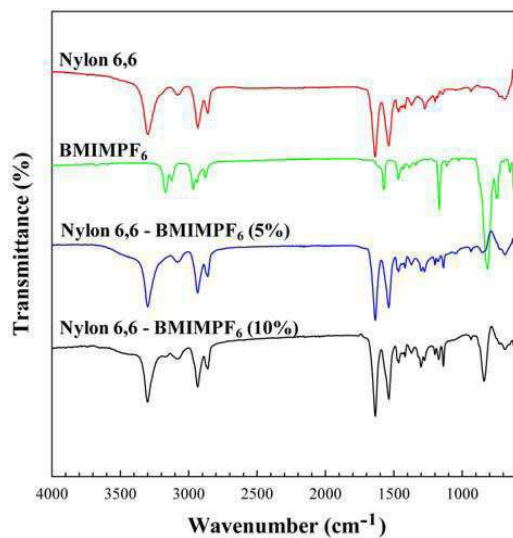
도면2



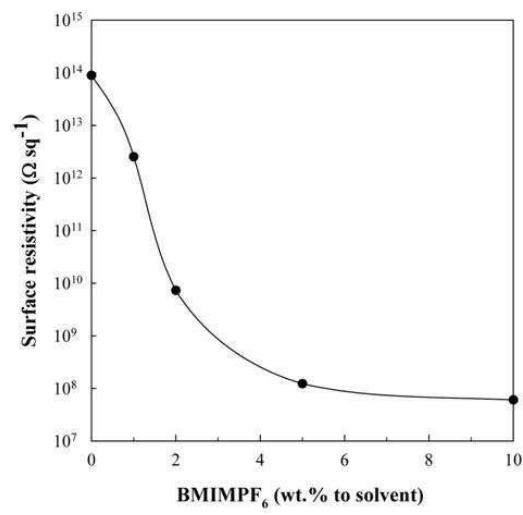
도면3



도면4



도면5



도면6

