

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0137321
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/30 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
B82Y 40/00 (2017.01) B82Y 99/00 (2011.01)

(52) CPC특허분류

G01N 27/30 (2013.01)
B82B 3/0038 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0030595

(22) 출원일자 2023년03월08일

심사청구일자 2023년03월08일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

이기영

인천광역시 남동구 아암대로1503번길 98, 604동
1802호 (논현동, 에코메트로 6블록 한화 꿈에그린
아파트)

문상현

부산광역시 해운대구 대천로103번길 47, 102동
2001호 (좌동, 대림1차아파트)

(74) 대리인

특허법인태백

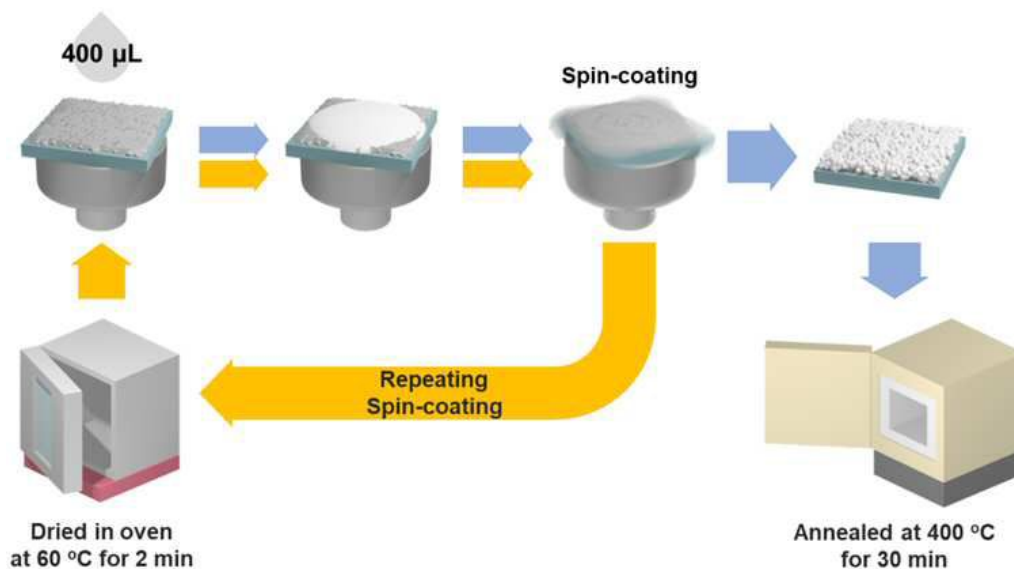
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 스핀코팅법을 이용한 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스핀코팅법을 이용한 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법에 관한 것으로, 상기 스핀코팅법을 이용한 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법은 아연산화물 나노입자를 전극에 도포하여 유기충기전사물을 전기화학적으로 감지할 수 있고, 아연산화물 나노입자의 크기 및 입자층의 두께를 조절하여 전기화학 감지 성능이 향상되고, 높은 전기전도도와 넓은 비표면적을 나타내어 센서 전극의 전기화학 센서로서 유용하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 40/00 (2013.01)

B82Y 99/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1615012521
과제번호	151631
부처명	국토교통부
과제관리(전문)기관명	국토교통과학기술진흥원
연구사업명	빅데이터기반항공안전관리 · 보안인증기술개발사업
연구과제명	항공보안장비 성능인증제 추진을 위한 시험인증기술 개발
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국산업기술시험원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358413
과제번호	2021R1A6C101A404
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아연산화물 나노입자를 물에 분산된 용액을 기재 상에 스핀코팅하여 코팅층을 형성하는 단계; 및
상기 형성된 코팅층을 1 내지 5분 동안 30 내지 100℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하고,
상기 스핀코팅은 30초 내지 5분 동안 1,000 내지 10,000 rpm의 속도로 회전시켜 수행하는 것을 특징으로 하는
아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 아연산화물 나노입자의 평균 직경은 30 내지 250nm인 것을 특징으로 하는 아연산화물 나노입자가 코팅된
전극의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 아연산화물 나노입자의 평균 직경은 30 내지 80nm인 것을 특징으로 하는 아연산화물 나노입자가 코팅된 전
극의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 아연산화물 나노입자는 아연산화물 나노입자를 물에 분산된 용액을 기준으로 5 내지 30 wt%으로 포함하는
아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 기재는 불소 주석산화물(FTO) 또는 인듐 주석산화물(ITO)인 것을 특징으로 하는 아연산화물 나노입자가 코
팅된 전극의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 코팅층을 형성하는 단계 및 건조하는 단계는 2 내지 15번 반복하여 수행하는 것을 특징으로 하는 아연산화
물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 코팅층을 형성하는 단계 이후에, 200 내지 600℃의 온도에서 10분 내지 60분 동안 열처리하는 단계를 더
포함하는 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법.

청구항 8

청구항 제1항에 따른 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법으로 제조된 전극.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전극은 기재 상에 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 아연산화물 나노입자층의 평균 두께는 1 내지 15 μm 인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 11

청구항 제8항에 따른 전극을 포함하는 전기화학 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스핀코팅법을 이용한 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재까지 지역, 민족, 종교 간의 갈등 심화 및 분쟁으로 인한 테러로부터 끊임없이 위협받고 있는 상황이며, 현장에서 폭발성 유해 화합물을 신속하게 검출하여 테러로부터의 위협에 대해 빠르게 대처하고자 한다. 2018년 10월에 항공보안장비 성능 인증제가 실시됨에 따라 테러 방지를 위한 폭발성 유해 화합물을 감지할 수 있는 휴대용 검출 장비의 국내 생산이 요구되고 있다.

[0003] 최근 국제적으로 이슬람 국가 무장세력들에 의한 테러로부터 위협을 받고 있으며, 국내 또한 이슬람 무장단체로부터 테러 대상국으로 지목되었다. 그러므로 시간과 공간에 제약없이 신속하게 테러를 예방하기 위해 휴대용 폭발물 검출기가 절대적으로 필요한 상황이다.

[0004] 기존에는 폭발물 성분을 검출하기 위해 검출 성능은 우수하지만 시간, 비용, 공간적인 측면에서 비경제적인 고성능 액체 크로마토그래피, 기체 크로마토그래피와 같은 방법이 있으나, 이들은 휴대할 수 없어 공간적 제약이 크고, 검출하기까지의 시간이 오래 소요되어 테러에 신속하게 대처하기 힘들다는 단점이 있다.

[0005] 또한, 장비가 비싸고, 조작하기 위해 전문적인 지식을 필요로 하여 누구나 사용하기 힘들기 때문에 어디서든 즉각적으로 배치하여 신속하게 검출할 수 있는 휴대용 검출기에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0006] 국내에는 아직 이러한 휴대용 폭발물 검출기를 생산하는 전문기업이 없는 상황이며, 현재 미국에서도 특정기관의 연구로 한정되어 진행되고 있다. 현재까지 TNT를 감지하기 위해 카본 전극을 이용한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 다양한 금속산화물을 1차원 나노구조물, 즉, 나노선(nanowire), 나노막대(nanorod), 나노튜브(nanotube), 나노리본(nanoribbon) 등의 형태를 사용하여 카본 전극을 수정하거나 카본 전극이 아닌 물질로 TNT를 감지하기 위한 연구가 보고되고 있다. 상기 형태의 연구가 활발한 이유는 기존의 벌크(bulk) 또는 박막 재료와 달리 나노 크기의 재료는 다양한 물리적 화학적 물성을 발현할 수 있기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2374320호(2021.11.30. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 스핀코팅 방법을 이용하여 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극을 제조하는 방법, 이에 제조된 전극 및 상기 전극을 포함하는 화약잔여물 감지 센서를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아연산화물 나노입자를 물에 분산된 용액을 기재 상에 스핀코팅하여 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 코팅층을 1 내지 5분 동안 30 내지 100℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하고, 상기 스핀코팅은 30초 내지 5분 동안 1,000 내지 10,000 rpm의 속도로 회전시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법으로 제조된 전극을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극을 포함하는 전기화학 센서를 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 스핀코팅법을 이용한 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법은 아연산화물 나노입자를 전극에 도포하여 유기충기잔사물을 전기화학적으로 감지할 수 있고, 아연산화물 나노입자의 크기 및 입자층의 두께를 조절하여 전기화학 감지 성능이 향상되고, 높은 전기전도도와 넓은 비표면적을 나타내어 센서 전극의 전기화학 센서로서 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자를 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 촬영한 이미지이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자의 크기 분포도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자의 입자 크기에 따른 X선 회절(XRD) 패턴 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자의 입자 크기에 따른 2,4,6-TNT 검출 성능을 나타낸 것으로, (a)는 2,4,6-TNT의 전기화학적 변화를 나타낸 것이고, (b)는 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극의 2,4,6-TNT 검출 시의 전류밀도를 나타낸 것이고, (c)는 아연산화물 나노입자층의 전극에 형성된 전기화학적 반응면적을 확인하기 위한 이중층 전기용량 그래프이고, (d)는 아연산화물 나노입자층에 형성된 전극의 전기화학적 임피던스를 나타내며, (e)는 전극과 전해질 사이에 형성된 란들 등가회로를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극의 단면을 주사전자현미경으로 촬영한 이미지와, 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극을 인하대 이미지 위에 올려두고 촬영한 이미지이다: (a) 스핀코팅 횟수 1회(SC-01), (b) 스핀코팅 횟수 4회(SC-04), (c) 스핀코팅 횟수 8회(SC-08) 및 (d) 스핀코팅 횟수 12회(SC-12)의 결과이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자의 스핀코팅 공정 횟수 변화에 따른 2,4,6-TNT 검출 성능을 나타낸 것으로, (a)는 아연산화물 나노입자층의 두께를 나타낸 그래프이고, (b)는 아연산화물 나노입자층에 형성된 전극의 전류밀도 그래프이고, (c)는 아연산화물 나노입자층에 형성된 전극의 전기화학적 반응면적을 확인하기 위한 이중층 전기용량 그래프이고, (d)는 아연산화물 나노입자층에 형성된 전극의 전기화학적 임피던스를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자층의 형성된 전극의 2,4-DNT 검출 성능을 나타낸 것으로, (a)는 2,4-DNT의 전기화학적 변화를 나타낸 것이고, (b)는 디페닐아민(DPA)의 전기화학적 변화를 나타낸 것이고, (c)는 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극의 2,4-DNT 검출시의 전류밀도를 나타낸 것이고, (d)는 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극의 DPA 검출시의 전류밀도를 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극을 활용하여 순환전압전류법을 수행한 결과이고, (a)는 2,4,6-TNT 검출시의 주사속도에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이고, (b)는 2,4,6-TNT 검출시 주사속도에 따른 세 번째 환원피크의 전류밀도를 나열한 그래프이고, (c)는 2,4-DNT 검출시의 주사속도에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이고, (d)는 2,4-DNT 검출시 주사속도에 따른 두 번째 환원피크의 전류밀도를 나열한 그래프이고, (e)는 DPA 검출시의 주사속도에 따른 전류밀도를 나타낸 것이고, (f)는 DPA 검출시 주사속도에 따른 두 번째 산화피크의 전류밀도를 나열한 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 아연산화물 나노입자층이 형성된 전극을 활용하여 시차 펄스 전압전류법으로 측정된 2,4,6-TNT, 2,4-DNT 및 DPA에 대한 민감도 검출한계 및 정량한계의 결과이고, (a)는 2,4,6-TNT 검출시의 농도

에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이고, (b)는 2,4,6-TNT 검출시 농도에 따른 첫 번째 환원피크의 전류밀도를 나열한 그래프이고, (c)는 2,4-DNT 검출시의 농도에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이고, (d)는 2,4-DNT 검출시 농도에 따른 첫 번째 환원피크의 전류밀도를 나열한 그래프이고, (e)는 DPA 검출시의 농도에 따른 전류밀도를 나타낸 것이고, (f)는 DPA 검출시 농도에 따른 첫 번째 산화피크의 전류밀도를 나열한 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.
- [0015] 본 발명은 아연산화물 나노입자를 물에 분산된 용액을 기재 상에 스핀코팅하여 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 코팅층을 1 내지 5분 동안 30 내지 100℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하고, 상기 스핀코팅은 30초 내지 5분 동안 1,000 내지 10,000 rpm의 속도로 회전시켜 수행하는 것을 특징으로 하는 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 상기 코팅층을 형성하는 단계에서 스핀코팅은 30초 내지 5분, 30초 내지 3분 또는 30초 내지 1분 동안 1,000 내지 10,000 rpm, 1,000 내지 5,000 rpm 또는 1,000 내지 3,000 rpm의 속도로 회전시켜 수행할 수 있다. 구체적으로 상기 스핀코팅은 30초 내지 1분 동안 1,000 내지 3,000 rpm으로 기재를 회전시키면서 아연산화물 나노입자가 물에 분산된 용액을 기재 상에 낙하시키고, 이어서 30초 내지 1분 동안 2,000 내지 3,000 rpm으로 기재를 회전시키면서 아연산화물 나노입자가 물에 분산된 용액을 기재 상에 낙하시킬 수 있다.
- [0017] 상기 아연산화물 나노입자의 평균 직경은 30 내지 250nm, 30 내지 100nm 또는 35 내지 80nm일 수 있다.
- [0018] 상기 아연산화물 나노입자는 아연산화물 나노입자를 물에 분산된 용액을 기준으로 5 내지 30 wt%, 10 내지 30 wt% 또는 15 내지 30 wt%으로 포함할 수 있다. 상기의 농도로 아연산화물 나노입자를 포함하는 경우 적절한 아연산화물 나노입자층을 형성하여 투명한 코팅층을 형성하면서도 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0019] 상기 기재는 불소 주석산화물(FTO) 또는 인듐 주석산화물(ITO)일 수 있다.
- [0020] 상기 건조하는 단계는 상기 형성된 코팅층을 1 내지 5분 또는 2 내지 4분 동안 30 내지 100℃ 또는 50 내지 80℃의 온도에서 건조할 수 있다.
- [0021] 상기 코팅층을 형성하는 단계 및 건조하는 단계는 2 내지 15번, 3 내지 15번 또는 4 내지 10번 반복하여 수행할 수 있다. 이때, 형성된 코팅층이 완전히 건조된 다음에 코팅층을 형성할 수 있다. 상기과 같이 반복적으로 코팅층을 형성하는 경우 적절한 두께의 아연산화물 나노입자층을 형성하여 투명한 코팅층을 형성하면서도 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있다.
- [0022] 상기 코팅층을 형성하는 단계 이후에, 200 내지 600℃의 온도에서 10분 내지 60분 동안 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 열처리하는 단계는 코팅층이 형성된 전극을 전기로 내에서 300 내지 600℃ 또는 300 내지 500℃의 온도에서 10분 내지 60분 또는 20분 내지 40분 동안 열처리하여 수행할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극의 제조방법으로 제조된 전극을 제공한다.
- [0025] 상기 전극은 기재 상에 아연산화물 나노입자층이 형성된 것일 수 있다.
- [0026] 상기 아연산화물 나노입자층의 두께는 1 내지 15 μm , 1 내지 10 μm 또는 2 내지 8 μm 일 수 있다.
- [0027] 상기 기재는 불소 주석산화물(FTO) 또는 인듐 주석산화물(ITO)일 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기 아연산화물 나노입자가 코팅된 전극을 포함하는 전기화학 센서를 제공한다.
- [0029] 상기 전기화학 센서는 유기충기잔사물을 감지하는 것일 수 있고, 구체적으로 유기충기잔사물 감지센서일 수 있다.
- [0030] 상기 유기충기잔사물은 2,4,6-트리니트로톨루엔(2,4,6-trinitrotoluene, 2,4,6-TNT), 2,4-디니트로톨루엔(2,4-dinitrotoluene, 2,4-DNT) 및 다이페닐아민(Diphenylamine, DPA)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 전기화학 센서는 유기충기잔사물에 결합되어 있는 니트로기와 아민기의 전기화학적 환원반응을 통해 유기충기잔사물을 감지할 수 있다.

- [0032] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0033] <실시예 1> 아연산화물 나노입자층 전극 제조
- [0034] US Research Nanomaterials, Inc.에서 판매하고 있는 직경 30-40 nm, 50-80, 그리고 80-200 nm 크기의 아연산화물 나노입자가 20 wt.% 농도로 물에 분산된 용액을 사용하였다. 30-40 nm 크기의 아연산화물 나노입자가 물에 분산된 용액은 6.7 wt.%로, 80-200 nm 크기의 아연산화물 나노입자가 물에 분산된 용액은 10 wt.%로 증류수를 이용해 희석하였다.
- [0035] 도 1은 스핀코팅법을 통해 아연산화물 나노입자층을 FTO 위에 형성시키는 과정을 나타낸 모식도이다. 아연산화물 나노입자가 물에 분산된 용액은 400 μ L만큼 FTO 위에 낙하하여 30초 동안 1,000 rpm 속도로 회전시키고, 이어서 30초 동안 3,000 rpm 속도로 회전시켜 FTO 위에 아연산화물 나노입자층을 형성하였다. 스핀코팅을 통해 FTO에 아연산화물 입자층이 형성된 전극은 2분 동안 60 $^{\circ}$ C 오븐에서 건조하였다. 아연산화물 나노입자층의 두께를 조절하기 위해 스핀코팅법부터 건조하기까지의 과정을 반복하였다. 원하는 두께까지 형성시킨 전극은 전기로 내에서 400 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 열처리를 진행하였다.
- [0036] <실험예 1>
- [0037] 실시예 1에서 제조된 전극의 아연산화물 나노입자 크기 및 나노입자층의 두께를 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Field-emission scanning electron microscopy)을 활용하였고, 결정구조를 분석하기 위해 X선 회절분석기(XRD, X-ray diffraction)를 통해 확인하였고, 그 결과는 도 2 내지 도 4에 나타났다.
- [0038] 아연산화물 나노입자 크기에 따른 유기총기잔사물 검출 성능을 비교하기 위해 나노입자층 두께를 동일하게 형성하였다. 도 2는 스핀코팅법으로 형성된 아연산화물 나노입자층 전극의 표면과 측면 형태를 보여준다. 도 2의 (a)는 아무것도 도포되지 않은 FTO 전극의 이미지이다. 도 2의 (b)는 30-40 nm 크기의 나노입자가 6.7 wt.% 농도로 물에 분산된 용액으로 스핀코팅 과정을 3번 반복한 전극의 이미지이다. 도 2의 (c)는 50-80 nm 크기의 나노입자가 20 wt.% 농도로 물에 분산된 용액으로 스핀코팅 과정을 4번 반복한 전극의 이미지이다. 도 2의 (d)는 80-200 nm 크기의 나노입자가 10 wt.% 농도로 물에 분산된 용액으로 스핀코팅 과정을 3번 반복한 전극의 이미지이다. 도 2를 살펴보면, 아연산화물 입자층이 모두 FTO 산화층 위에 2 μ m까지 증착된 것을 확인하였다.
- [0039] 또한, FE-SEM으로부터 관찰된 표면을 통해 아연산화물 나노입자 크기 분포도를 도 3에 나타냈다. 도 3을 살펴보면, 30-40 nm 크기의 나노입자가 6.7 wt.% 농도로 물에 분산된 용액으로 스핀코팅 과정을 3번 반복한 전극의 아연산화물 나노입자의 평균 입자 크기는 약 35nm이고, 50-80 nm 크기의 나노입자가 20 wt.% 농도로 물에 분산된 용액으로 스핀코팅 과정을 4번 반복한 전극의 아연산화물 나노입자의 평균 입자 크기는 약 50nm이고, 80-200 nm 크기의 나노입자가 10 wt.% 농도로 물에 분산된 용액으로 스핀코팅 과정을 3번 반복한 전극의 아연산화물 나노입자의 평균 입자 크기는 약 200nm인 것을 확인하였다. 도 3의 결과로부터 도 2의 (b) 전극을 Z-35, (c) 전극을 Z-50, (d) 전극을 Z-200으로 명명하였다.
- [0040] 스핀코팅법으로 형성된 서로 다른 세 개의 아연산화물 나노입자층 전극의 결정구조는 X선 회절(XRD) 분석을 통해 도 4와 같이 측정되었다. 도 4를 살펴보면, 상업적으로 판매되고 있는 세 종류의 아연산화물 나노입자는 모두 육방정계 결정구조로 형성되어 있음을 확인하였다.
- [0041] <실험예 2>
- [0042] 형성된 아연산화물 나노입자층 전극 간의 전기화학적 센서 성능을 비교하기 위해 전해질로는 0.1 M KCl에 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 그리고 DPA를 100 ppm 농도로 용해하였다. 기준전극으로는 3 M KCl로 채워진 Ag/AgCl을 사용하였고, 상대전극으로는 백금 촉매를 사용하였다. 순환전압전류법은 Ag/AgCl | 3 M KCl -1.3~1.3 V 범위로 시험하였고, 주사속도는 10 mV s⁻¹로 사용하였다. Non-faradaic reaction 영역인 Ag/AgCl | 3 M KCl 0.2~0.3 V에서 순환전압전류법으로 전기화학적 활성면적을 측정하였다. 전기전도도를 측정하기 위해 개방회로전위에서 전기화학적 임피던스 분광법을 적용하였으며, 0.01~10,000 Hz 주파수 범위에서 진폭 10 mV로 측정하였다.
- [0043] 최적의 전극이 가지는 각 유기총기잔사물에 대한 민감도, 검출한계, 그리고 정량한계는 시차 펄스 전압전류법으로 측정되었다. 2,4,6-TNT와 2,4-DNT는 Ag/AgCl | 3 M KCl -1.1~0 V에서, DPA는 Ag/AgCl | 3 M KCl 0~1.1 V에서 25 mV s⁻¹ 주사속도로 측정되었고, 그 결과는 도 5에 나타났다.

- [0044] 도 5는 아연산화물 나노입자 크기에 따른 2,4,6-TNT 검출 성능 변화를 보여준다. 순환전압전류법을 통해 2,4,6-TNT의 전기화학적 환원반응을 측정하였고, 환원 전류의 크기를 통해 검출성능을 비교하였다. 도 5의 (a)는 2,4,6-TNT의 전기화학적 변화를 나타낸 것이고, 도 5의 (b)를 살펴보면, 세 개의 서로 다른 아연산화물 나노입자층 전극 모두 2,4,6-TNT를 전기화학적으로 검출하였으며, 세 개의 환원 피크가 Ag/AgCl | 3 M KCl -1.0~-0.5 V 사이에서 관찰되었다. 세 개의 서로 다른 아연산화물 나노입자층 전극 중에 Z-50 전극의 전기화학적 활성면적과 전기전도도가 가장 높게 측정되었고, 이로 인해 세번째 환원 피크의 전류값이 가장 크게 측정됨을 보여줬다.
- [0045] <실험예 3>
- [0046] 상기 실험예 2에서 최적화된 아연산화물 나노입자 크기를 기반으로 아연산화물 나노입자층의 두께에 따른 2,4,6-TNT의 검출 성능을 비교하기 위해, 50-80 nm 크기의 아연산화물 나노입자가 20 wt.% 농도로 물에 분산된 용액을 사용하여 나노입자층 두께를 스핀코팅 공정 횟수로 조정하였으며, 스핀코팅 공정을 반복한 횟수가 1, 4, 8, 12번인 전극을 각각 SC-01, SC-04, SC-08, SC-12로 명명하였고, 형성된 나노입자층을 주사전자현미경 및 카메라로 촬영하였고, 형성된 나노입자층을 포함하는 전극의 2,4,6-TNT 검출 성능을 측정하였고, 그 결과는 도 6 및 도 7에 나타났다.
- [0047] 도 6을 살펴보면, 스핀코팅 공정 횟수가 늘어날수록 아연산화물 나노입자층의 두께가 증가하는 것을 확인하였고, 도 7의 (a)를 살펴보면, 두께의 편차 또한 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 도 7의 (b) 내지 (d)는 실험예 2와 같이 전기화학적 활성면적 및 전기전도도를 측정한 결과로, 아연산화물 나노입자층이 두꺼워질수록 전기화학적 활성면적과 전기전도도 모두 향상됨을 확인하였다. 아연산화물의 입자층 두께 편차가 가장 낮은 SC-04 전극으로 2,4,6-TNT를 전기화학적으로 검출하였을 때, 세 번째 환원 피크의 전류값이 가장 큰 것을 확인하였으며, 이를 통해 SC-04 전극이 최적의 전극임을 알 수 있다.
- [0048] <실험예 4>
- [0049] 상기 실험예 3에서 최적화된 아연산화물 나노입자층 두께를 기반으로 2,4-DNT와 DPA를 전기화학적으로 검출하는지 확인하기 위해, 실험예 2와 동일한 방법으로 최적의 전극인 SC-04 전극을 통해 전기화학적인 센서 성능 실험을 수행하였고, 그 결과는 도 8에 나타났다.
- [0050] 도 8의 (a)는 2,4-DNT를 검출하는 과정, (b)는 DPA를 검출하는 과정을 나타낸 것이고, (c)는 2,4-DNT의 전기화학적 센서 성능을 측정한 결과이고, (d)는 DPA의 전기화학적 센서 성능을 측정한 결과이다. 도 8을 살펴보면, 2,4-DNT는 Ag/AgCl | 3 M KCl -0.8~-0.6 V 사이에서 두 개의 환원 피크로 관찰되었고, DPA는 Ag/AgCl | 3 M KCl 0.8~1.0 V에서 두 개의 산화 피크로 관찰되었다.
- [0051] <실험예 5>
- [0052] 상기 실험예 3에서 최적화된 아연산화물 나노입자층 전극인 SC-04 전극과 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 그리고 DPA에 대한 물질전달 종류를 예측하기 위해, 순환전압전류법을 사용하였으며 주사속도는 100~1000 mV s⁻¹으로 측정하였다. 2,4,6-TNT와 2,4-DNT는 Ag/AgCl | 3 M KCl -1.4~0 V 범위에서, DPA는 Ag/AgCl | 3 M KCl 0~1.4 V 범위에서 측정하였고, 그 결과는 도 9에 나타났다.
- [0053] 도 9를 살펴보면, 2,4,6-TNT는 세번째 환원 피크, 2,4-DNT는 두번째 환원 피크, 그리고 DPA는 두 번째 산화 피크의 전류 값을 측정하여 주사속도에 따른 피크 전류 그래프를 보여줬다. 그래프의 각 축에 로그를 취하여 선형 회귀법으로 직선의 기울기를 계산하였을 때, 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, DPA 모두 기울기가 0.5~1 사이 값을 가지므로 모두 확산 제어 과정(diffusion-controlled process)와 흡착 제어 과정(adsorption-controlled process)를 통해 물질전달이 발생함을 확인할 수 있다.
- [0054] <실험예 6>
- [0055] 상기 실험예 3에서 최적화된 아연산화물 나노입자층 전극(SC-04 전극)을 활용하여 시차 펄스 전압전류법을 통해 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 그리고 DPA에 대한 민감도, 검출한계, 그리고 정량한계를 계산하였으며, 그 결과는 도 10에 나타났다.
- [0056] 도 10을 살펴보면, 20~0.25 ppm 농도범위에서의 2,4,6-TNT의 검출한계는 39.2 ppb (172.6 nM), 정량한계는 130.8 ppb (575.9 nM), 그리고 민감도는 -1.594 $\mu\text{A ppm}^{-1}$ 로 측정됐다. 20~0.1 ppm 농도범위에서의 2,4-DNT의 검출한계는 86.8 ppb (476.6 nM), 정량한계는 289.4 ppb (1.59 μM), 그리고 민감도는 -0.678 $\mu\text{A ppm}^{-1}$ 로 측정됐다. 20~0.1 ppm 농도범위에서의 DPA의 검출한계는 21.1 ppb (124.7 nM), 정량한계는 70.2 ppb (414.8 nM),

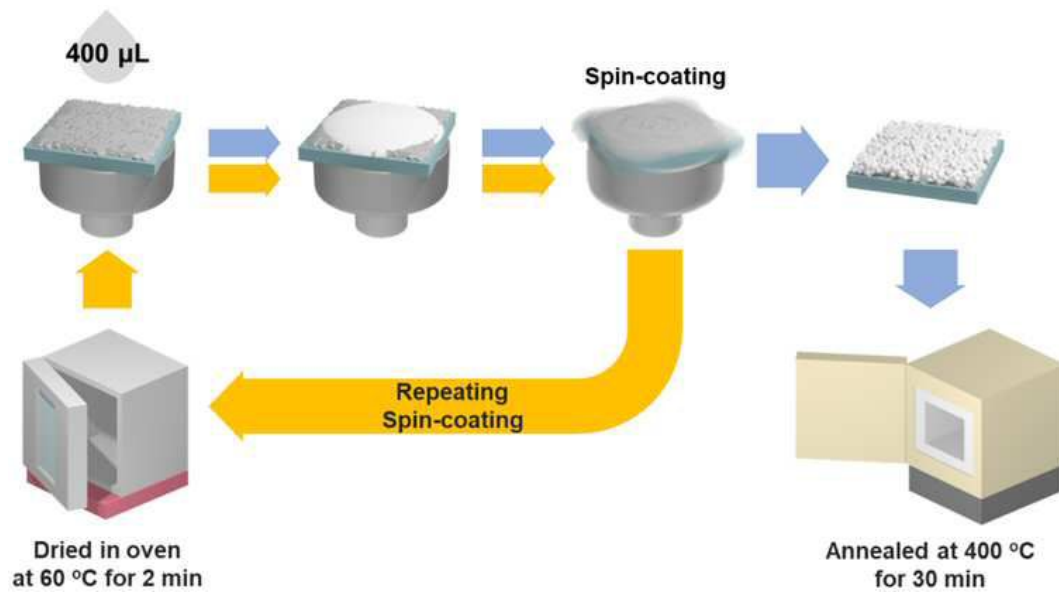
그리고 민감도는 $0.194 \mu\text{A ppm}^{-1}$ 로 측정됐다.

[0057] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

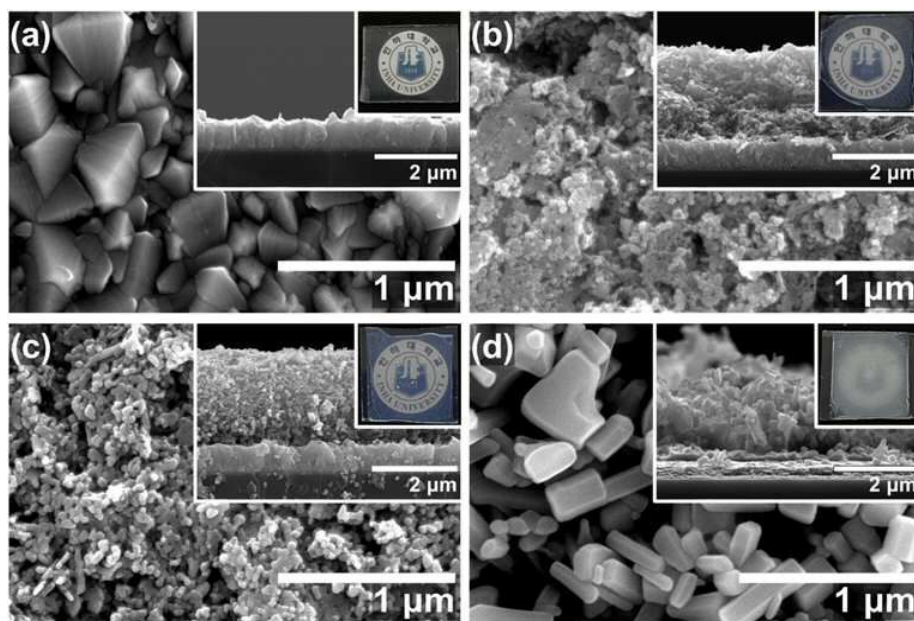
[0058] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

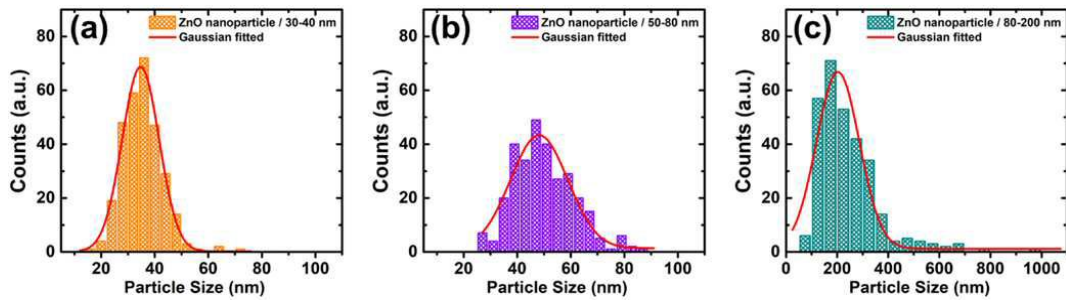
도면1



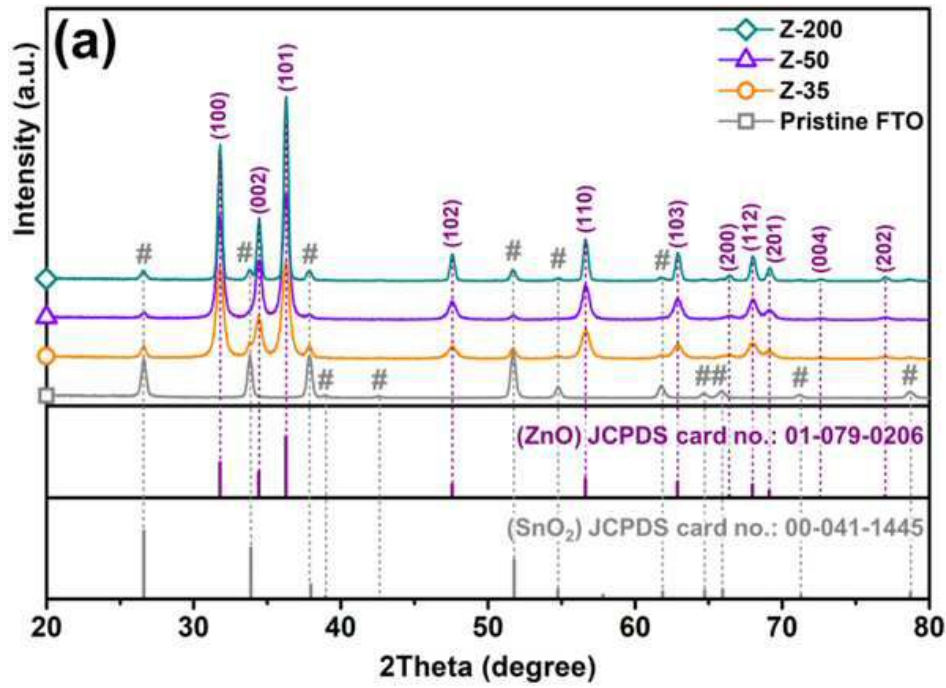
도면2



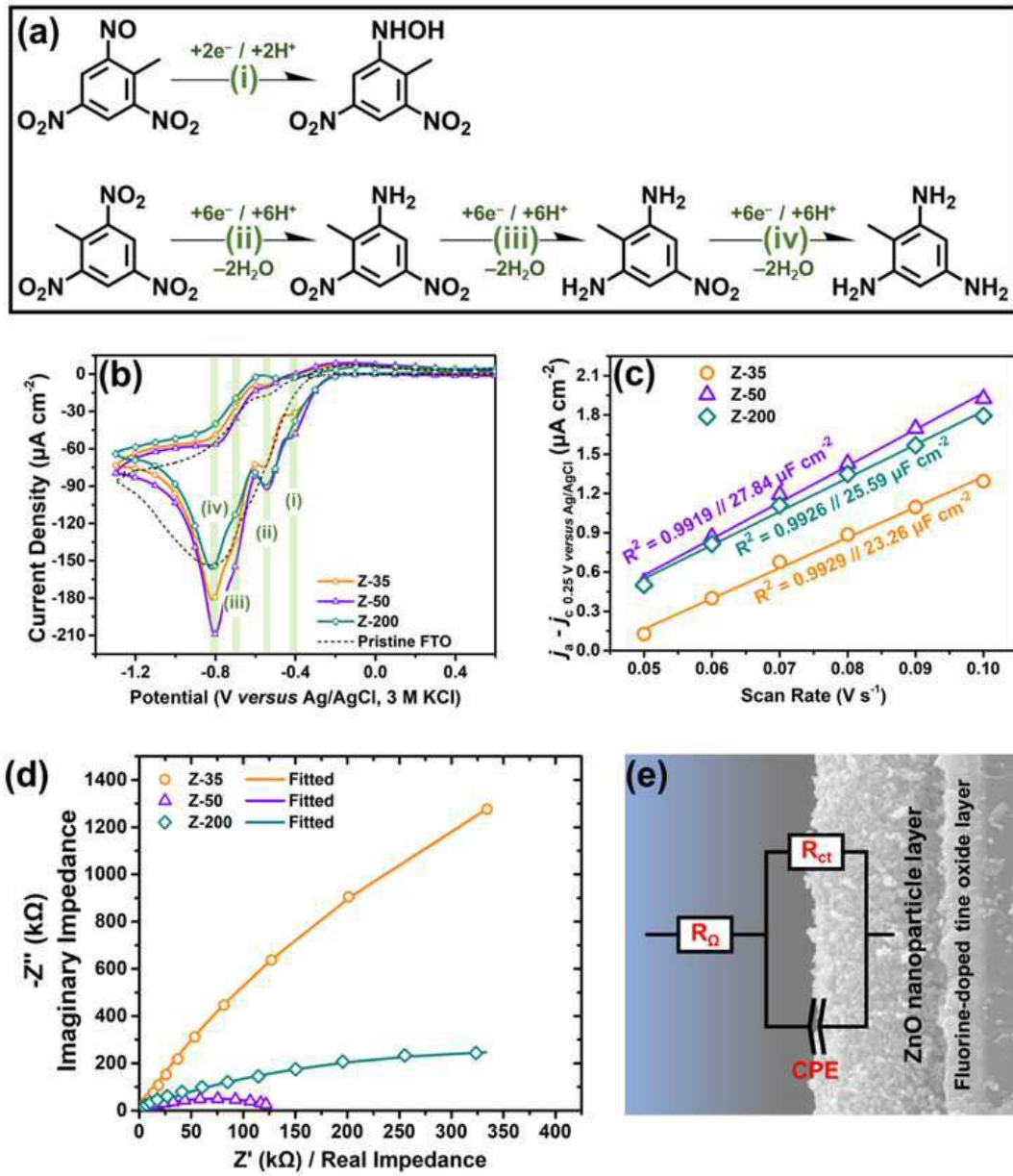
도면3



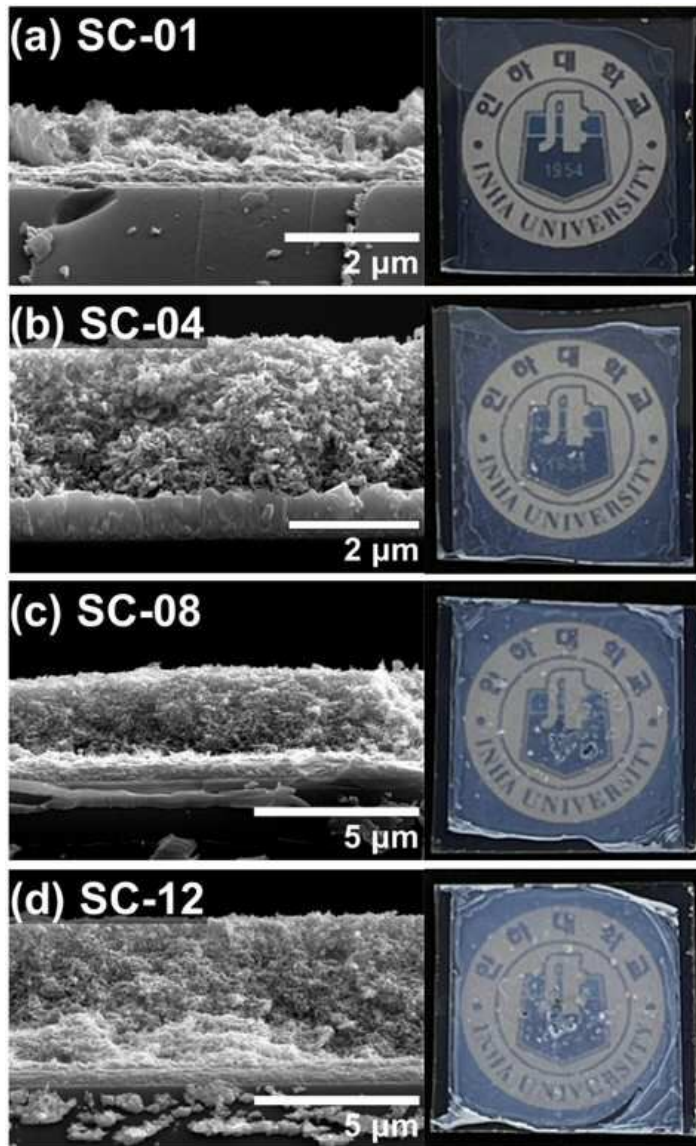
도면4



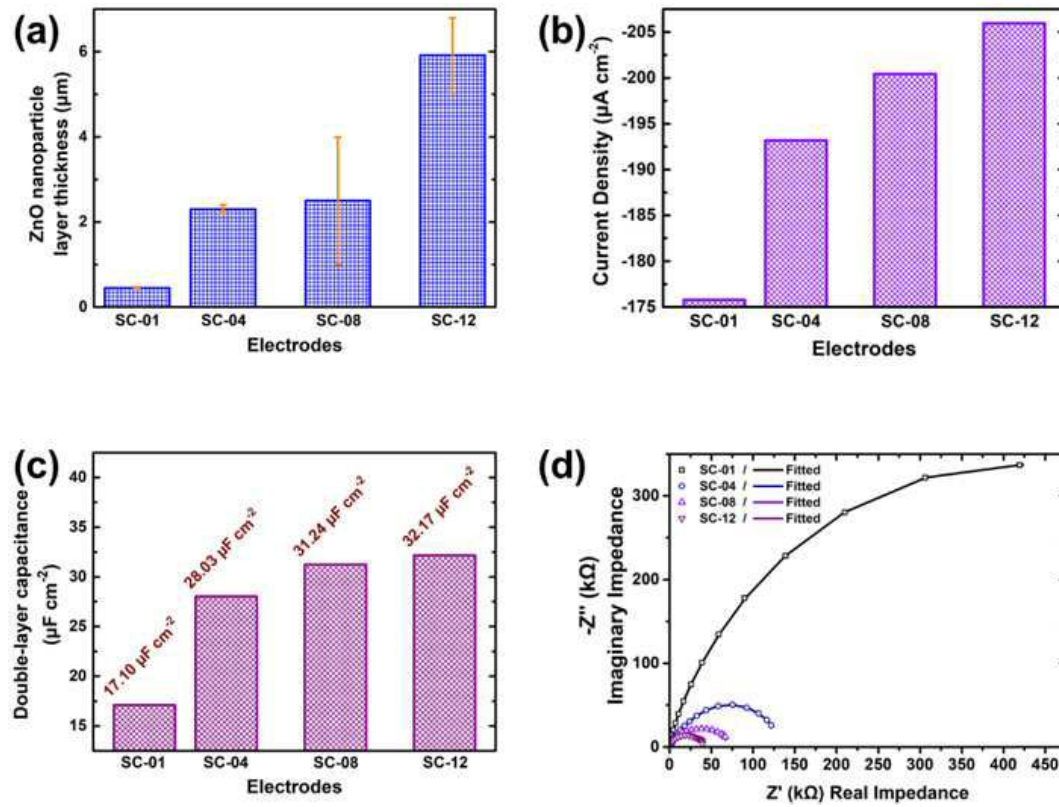
도면5



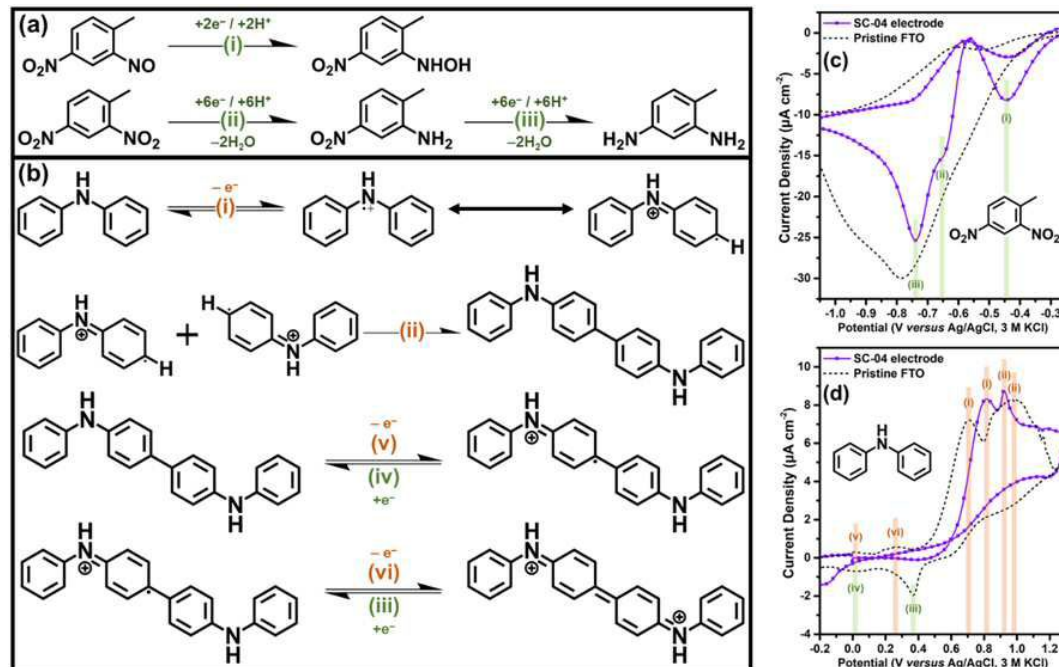
도면6



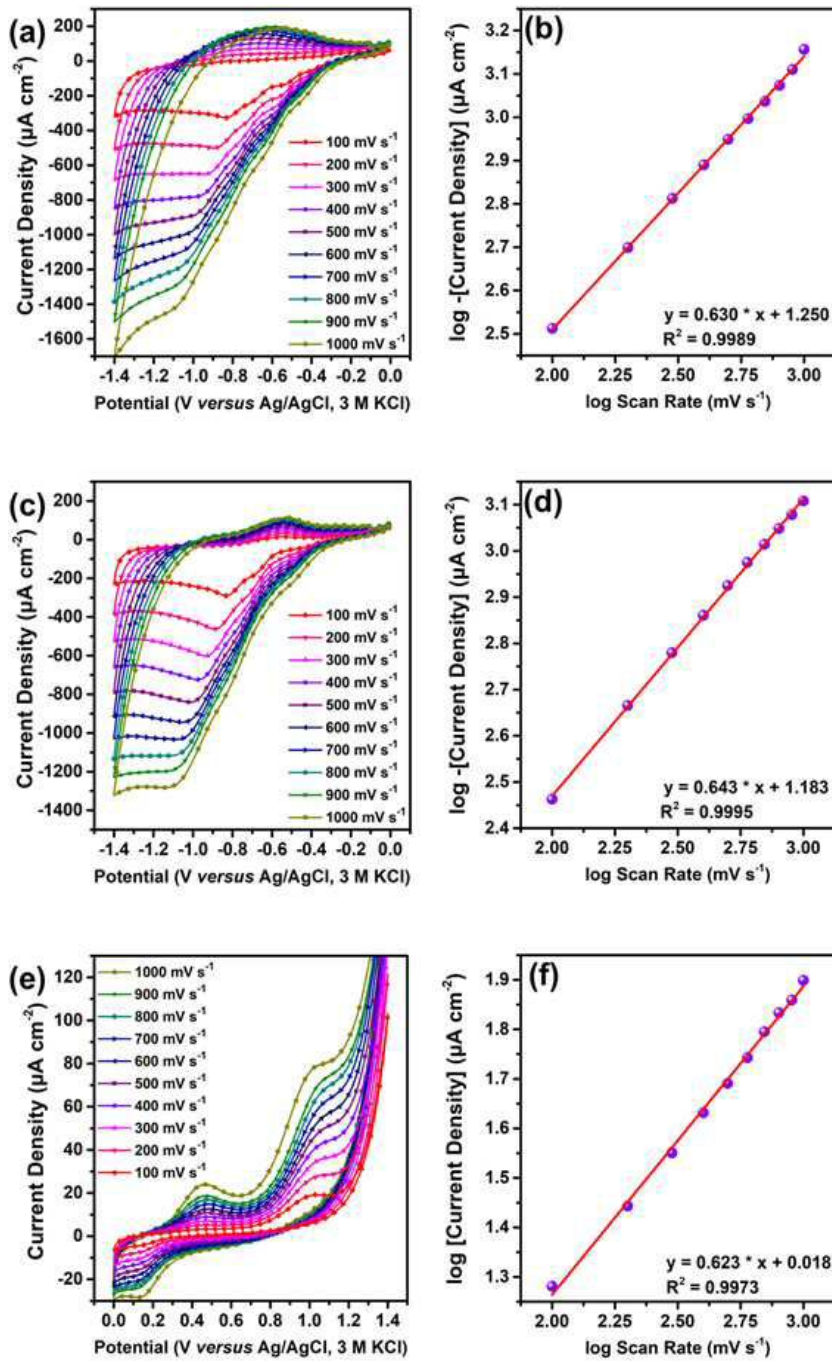
도면7



도면8



도면9



도면10

