(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0074291
(43) 공개일자 2016년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) *G01N 31/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0183437
(22) 출원일자 2014년12월18일
심사청구일자 2014년12월18일

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

전체 청구항 수 : 총 8 항

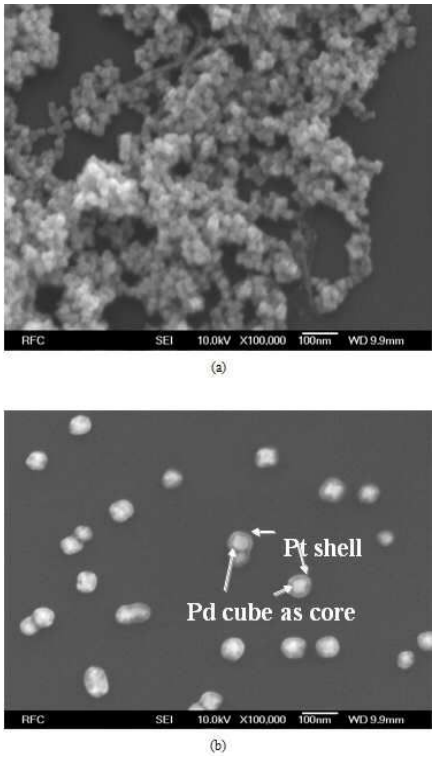
(54) 발명의 명칭 **백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, Pt/Pd(백금/팔라듐) 코어-셸로 지지된 그래핀은 새로운 수소 탐지 나노재료로서 사용하기 위해 간단한 화학적 방법을 통하여 합성되었다. Pt/Pd 코어-셸은 2단계 화학적 경로(시드를 매개로 한 성장)와 폴리머 보조 성장 공정에 의해 합성

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



되었다. 30㎚의 크기로 매우 균일한 콜로이드성의 팔라듐(Pd) 나노큐브는 코어로써 사용되었고 백금(Pt)의 얇은 층은 셀로써 각 Pd 코어의 바깥 면에 코팅되었다; 이때 Pt/Pd 코어-셀은 손쉬운 1단계 반응에서 히드라진(hydrazine:환원제)에 의한 그래핀 플레이크로 간단하게 장식하였다. Pt/Pd 코어-셀-그래핀 하이브리드에 결과물은 넓은 탐지 범위, 높은 감도와 빠른 반응/회복 시간의 이점으로 새로운 수소 탐지 재료로 적용되었다. Pt/Pd 코어-셀-그래핀 하이브리드가 사용된 저항형 센서는 실온에서 확실한 신뢰성으로 40,000에서 1ppm까지의 탐지 범위를 가졌다. 수소 센서는 36%의 큰 반응 값을 갖고 실온에서 1% 수소농도로 3/1.2분의 반응/회복 시간을 측정하였다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2014R1A2A2A01002668
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	연구재단 중견과학자 지원사업
연구과제명	자가발전형 웨어러블 가스센서에 관한 연구
기 여 율	1/1
주관기관	울산대학교 산학협력단
연구기간	2014.05.01 ~ 2015.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

코어로써 사용되는 팔라듐(Pd) 나노큐브의 바깥 면에 셀로써 사용되는 백금(Pt)을 얇은 층으로 코팅한 Pd/Pt 코어-셀을 수소탐지를 위한 촉매로 사용하되, 그래핀 산화물(GO)로부터 환원제에 의해 형성한 그래핀 플레이크(flake)로 Pd/Pt 코어-셀을 분산시키고, 다량의 상기 Pd/Pt 코어-셀을 상기 그래핀 플레이크에 부착하여 만든 수소센서인 것을 특징으로 하는 백금-팔라듐 코어-셀 그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 팔라듐(Pd) 나노큐브는 30~40㎚ 크기의 콜로이드성 나노큐브인 것을 특징으로 하는 백금-팔라듐 코어-셀 그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수소센서의 수소(H_2) 탐지 범위는 1~40,000ppm인 것을 특징으로 하는 백금-팔라듐 코어-셀 그래핀 하이브리드 기반 수소센서.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 수소센서의 제조방법에 있어서,

일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 이용하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 합성하는 단계;

상기 단계에 의해 혼합된 팔라듐 나노큐브 용액을 일정 농도의 클로로플래티닉산 육수화물($H_2PtCl_6.6H_2O$), CTAB, PVP(폴리-비닐피롤리돈) 및 아스코르빅산과 혼합하여 혼합물을 합성하는 단계;

상기 혼합물을 원심분리하고 세척하며 이온제거수로 재확산하여 Pd/Pt 코어-셀 수용액을 형성하는 단계;

상기 Pd/Pt 코어-셀 수용액을 환원제와 함께 그래핀 산화물(GO) 수용액에 첨가하여 Pd/Pt 코어-셀 그래핀 하이브리드 혼합물을 합성하는 단계;

상기 혼합물을 현탁액으로 하여 분사에 의해 열판 상의 SiO_2/Si 기지에 피복시키는 단계;

상기 혼합물을 피복시키는 단계에 의해 형성된 Pt/Pd-Gr/SiO_2/Si 기지의 표면에 귀금속을 증착하여 오믹(Ohmic) 접촉층을 형성하여 단계; 및

상기 오믹(Ohmic) 접촉층이 형성되어 만들어진 Pt/Pd-Gr/SiO_2/Si 센서칩을 후 어닐링으로 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 백금-팔라듐 코어-셀 그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

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

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 SiO_2/Si 기지에 나노복합체 혼합물을 분사할 때 열판 상의 SiO_2/Si 기지를 일정온도로 가열하는 것을 특징

으로 하는 백금-팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 스퍼터링에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 백금-팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 후 어닐링의 열처리는 400℃의 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 30분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 백금-팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 코어로써 사용되는 Pd 나노큐브에 셸로써 사용되는 백금을 코팅하여 수소탐지를 위한 촉매로 사용되는 Pt/Pd 코어-셸을 합성하고, 이를 그래핀(Gr) 플레이크에 다량으로 부착하여 Pt/Pd 코어-셸-Gr 하이브리드로 합성하며, 이 Pt/Pd 코어-셸-Gr 하이브리드를 이용하여 제조한 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 그래핀 산화물(GO)과 환원된 그래핀 산화물(RGO)은 에너지, 광촉매, 바이오 기술, 의료 및 센싱을 포함한 다양한 응용을 위해 폭넓게 사용된다. 가스 센싱에서 연구단체로부터 관심을 받고 있음에도 불구하고, 구체적인 가스/바이오 분자 타깃을 위한 그래핀에 기반을 둔 센서의 감도는 하이브리드 구조, 또는 나노복합체의 형태에서 나노재료들과 함께 그래핀의 기능성을 요구한다. 환원제를 이용한 GO의 환원으로부터 얻어진 그래핀은 불안정한 RGO로 이끄는 다른 질소 기능 그룹의 첨가에 기인하여 약한 가스 분자 감도를 나타내었다. 그러나, 귀금속 촉매를 통해 기능화된 그래핀은 타깃 가스를 향하여 감도와 선택도를 개선할 뿐만 아니라, 습한 환경에서 센서 안정성을 나타낸다.

[0003] 수소(H_2)센서는 안전을 위해 불가결한 것이고 다양한 응용을 위해 폭넓게 필요하게 된다. 수소센서에 대한 현재의 요구는 작은 ppm까지 수준을 올리기 위해 낮은 작업온도에서 높은 감도와 빠른 반응 시간을 포함한다. 실온에서 기능을 하는 수소센서는 높은 수소(H_2) 농도에서 공급 열과 점화 노출에 의해 원인이 되는 센서 칩에 주어진 전력소비를 문제화하기에 바람직하다. 나노재료에 기반들 둔 센서는 높은 표면 대비 부피 비율에 기인한 잠재적인 해결을 제공한다. 보통의 수소센서에 기반을 둔 나노재료는 폴리머, 금속산화 나노구조 및 탄소 기반 재료(탄소 나노튜브와 그래핀)를 포함한다. 이러한 옵션 중에, 탄소 기반 수소센서는 감도, 안정성, 혹독한 환경을 조종하기 위한 능력 및 액체 환경에서 기능하기 위한 능력뿐만 아니라, 산소가 없는 환경에서 기능하기 위한 능력의 분야에서 뚜렷한 장점을 유지한다. 부가적으로, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 티타늄(Ti) 및 니켈(Ni)을 포함하는 귀금속 촉매는 실온에서 수소센서의 기능을 강화하기 위해 나노재료를 첨가하게 된다. 이러한 낮은 수소 해리 작용에 기인하여, Au, Ag, Ti 및 Ni은 최적의 기능을 제공하지 않는다. 이러한 금속 촉매 사이에서, Pt과 Pd은 실온에서 H^+ 양성자로 해리하는 수소(H_2)에서 가장 효율적이다. 최근에 2가지 금속의 촉매는 촉매 제어, 형태학과 시너지 효과의 면에서의 장점과 함께 촉매의 작용을 강화하기 위해 사용되고 있다.

[0004] 본 발명자의 이전 발명에서, Pt과 Pd에 기반을 둔 촉매는 실온에서 높은 감도의 중대한 이슈와 함께 수소센서의 지속적인 개발에서 폭넓게 논의되었다. 지금까지, Pt와 Pd에 기반을 둔 촉매는 저항형에 기반을 둔 수소센서에서 효율적인 촉매로 주로 사용되고 있다. 수소 센싱에서 Pt에 기반을 촉매의 큰 이점에도 불구하고, 고비용의 많은 문제점들이 Pt 재료에 남게 되었다. 코어-셸 구조는 Pt 부하 촉매를 감소하는 훌륭한 방법이다. 그러므로, Pt-셸 사례가 효율적인 비용 설계를 가능하도록 논의되었다. 부가적으로, 양쪽 Pt과 Pd 촉매는 매우 좋은 수소의 촉매 활성도와 감도를 나타내고 있다. 수소 탐지에 대한 훌륭한 Pt-Pd 코어-셸은 코어와 셸을 사이에 두는

공동작용의 성질과, 두 기능의 코어-셸 형상에서 그들의 접촉점, 높은 표면 대비 체적 비율뿐만 아니라 양자 크기 때문이다. 더욱이, Pd NPs(팔라듐 나노입자)는 수소 흡착/탈착 동안에 그것의 체적을 확장할 것이고, 본 발명자의 이전 발명에서 논의된 바와 같이 저항 수소센서에서 히스테리시스(hysteresis) 거동을 야기할 것이다. Pd 나노큐브 바깥 면에 Pt 셸을 코팅하는 것에 의해, Pt 셸은 Pd 확장을 압축할 것이고 센서에서 히스테리시스를 감소시키는 것으로 이끈다. 부가적으로, Pd 코어 상에서 Pt 셸 성장은 Pt/Pd 나노입자의 코어-셸 경계의 계면에서 거대한 결함을 크게 할 것인데, 수소센서의 감도를 강화하기 위해 가장 중요한 역할을 한다.

[0005] 다양한 나노결정 Pd는 높은 촉매 활성도를 갖고 있고 하이브리드 또는 코어-셸 구조를 구축하기에 좋은 초기 재료가 되는 것으로 보고되고 있다. Pd에 기반을 둔 수소센서에 대한 요구는 수소 탐지뿐만 아니라 또는 수소저장에 대한 새로운 효율적인 촉매를 개발하기 위한 도전을 제공한다. 그러나, 수소 탐지를 위한 이들 순수 Pd 나노결정 촉매를 적용하는 것은 복잡한 제조공정과 Pd 나노결정 사이에서 연결의 손실에 기인하여 달성하는 것이 흔하지 않게 된다. 2차원 재료인 그래핀(Gr)은 훌륭한 전기적이고 기계적인 성질을 보여주고 있고 금속촉매를 지지하거나 금속 그래핀 복합체/하이브리드를 형성하기 위한 잠재적인 재료로 잘 알려지고 있다. 본 발명자의 이전 발명에서, 본 발명자는 Pd-Gr 그래핀 복합체/하이브리드를 준비하였는데, Pd은 나노입자에서부터 나노큐브까지 형태를 변화시켰었고, 그리고 나서 저항 기반 수소센서로써 적용하였다. 본 발명자의 이전 실험으로부터, Pd-Gr 그래핀 복합체/하이브리드는 낮은 온도에서 수소 탐지에 대한 잠재력을 보여준다. 그러나, 본 발명자의 이전 발명으로부터 수소 농도의 탐지 범위는 0.2~10,000ppm으로 제한되었다.

선행기술문헌

특허문헌

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

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

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 연세대학교 대학원 석사학위논문(2009) : Pd-Ni 합금 박막 및 Pd 나노선을 이용한 초고감도 나노 수소센서 개발(이은송이)

(비특허문헌 0002) 한국 광학회지 제18권 제6호(2007) : Pd 코팅된 단일모드 광섬유 센서를 이용한 수소 검출 시스템(김광택 외)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 가장 큰 수소 탐지 범위를 공개하고 수소 탐지에 대한 새로운 효율적인 촉매를 개발할 주문으로, Pt/Pd 코어-셸은 2단계로 시드 매개 성장을 통한 화학적인 방법에 의해 코어로써 Pd 나노큐브에 셸로써 Pt를 피복하여 합성하고, 이를 그래핀 플레이크에 다량으로 부착하여 수소가스를 탐지하는 촉매로 적용함으로써, 상기 Pt/Pd 코어-셸 그래핀 하이브리드가 수소 탐지를 위한 우수한 촉매재료로 사용되도록 한 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서는, 코어로써 사용되는 팔라듐(Pd) 나노큐브의 바깥 면에 셸로써 사용되는 백금(Pt)을 얇은 층으로 코팅한 Pd/Pt 코어-셸을 수소탐지를 위한 촉매로 사용하되, 그래핀 산화물(GO)로부터 환원제에 의해 형성한 그래핀 플레이크(flake)로 Pd/Pt 코어-셸을 분산시키고, 다량의 상기 Pd/Pt 코어-셸을 상기 그래핀 플레이크에 부착하여 만든 수소센서인 것을 특징으로 하고 있다.

[0010] 또 상기 팔라듐(Pd) 나노큐브는 30~40㎚ 크기의 콜로이드성 나노큐브인 것이 바람직하다.

[0011] 또 상기 수소센서의 수소(H_2) 탐지 범위는 1~40,000ppm인 것이 바람직하다.

[0012] 또 본 발명의 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법에 있어서, 일정 농도의 4염화 칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 이용하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 합성하는 단계; 상기 단계에 의해 혼합된 팔라듐 나노큐브 용액을 일정 농도의 클로로플래티닉산 육수화물($H_2PtCl_6.6H_2O$), CTAB, PVP(폴리-비닐피롤리돈) 및 아스코르빅산과 혼합하여 혼합물을 합성하는 단계; 상기 혼합물을 원심분리하고 세척하며 이온제거수로 재확산하여 Pd/Pt 코어-셸 수용액을 형성하는 단계; 상기 Pd/Pt 코어-셸 수용액을 환원제와 함께 그래핀 산화물(GO) 수용액에 첨가하여 Pd/Pt 코어-셸 그래핀 하이브리드 혼합물을 합성하는 단계; 상기 혼합물을 현탁액으로 하여 분사에 의해 열판 상의 SiO_2/Si 기지에 피복시키는 단계; 상기 혼합물을 피복시키는 단계에 의해 형성된 Pt/Pd-Gr/SiO_2/Si 기지의 표면에 귀금속을 증착하여 오믹(Ohmic) 접촉층을 형성하여 단계; 및 상기 오믹(Ohmic) 접촉층이 형성되어 만들어진 Pt/Pd-Gr/SiO_2/Si 센서칩을 후 어닐링으로 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0013] 또 상기 환원제는 65중량%의 환원제 수화물($N_2H_4.H_2O$)인 것이 바람직하다.

[0014] 또 상기 SiO_2/Si 기지에 나노복합체 혼합물을 분사할 때 열판 상의 SiO_2/Si 기지를 일정온도로 가열하는 것이 바람직하다.

[0015] 또 상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 스퍼터링에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0016] 또 상기 후 어닐링의 열처리는 400℃의 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 30분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 의하면, 코어로써 사용되는 팔라듐 나노큐브에 셸로써 사용되는 백금을 얇은 층으로 코팅하여 그래핀 플레이크로 장식함으로써, 종래보다 넓은 수소의 탐지범위와 큰 반응 값을 가지면서 실온에서 빠른 반응/회복 시간을 보여 이로 인해 수소센서의 확실한 안정성 및 신뢰성을 이끄는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 SEM 이미지로써 (a)는 시드(코어)로써 Pd 나노큐브이고 (b)는 첫 30분 화학반응 후에 Pt-Pd 코어-셸

도 2는 TEM 이미지로써 (a)는 순수 Pt-Pd 코어-셸이고 (b)는 Pt-Pd 코어-셸-그래핀 하이브리드

도 3은 (a)위치 1과 (b)위치 2의 서로 다른 위치에서 EDS 채색 맴핑과 EDS 스캐닝 선

도 4의 (a)는 히스테리시스 성질(수소의 3%와 1%에서)과 4% 수소의 4사이클에서 재현성을 실시간으로 시험하고 있는 서로 다른 수소 농도로 Pt-Pd 코어-셸-Gr 하이브리드의 수소센서의 일시적인 반응 값 그래프이고, (b)는 랭뮤어 모델에 의한 선형 보정 그래프

도 5는 (a)높고 (b)낮은 수소농도 범위에서 수소센서의 반응 값 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 따른 백금/팔라듐 코어-셸 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.

[0020] 본 발명에 따른 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서의 제조방법을 다음과 같이 구체적으로 설명하도록 한다.

[0021] 먼저 본 발명에 따른 수소센서의 제조를 실험과정을 통해 설명하면 다음과 같다.

[0022] **1. 실험**

[0023] **1.1 Pt/Pd 코어-셸 용액의 합성**

[0024] Pd 나노큐브 시드 용액은 30㎚의 크기로 매우 균일하게 이전 발명으로부터 합성되었다. 즉 일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB)에 첨가하여 교반하고, 시차를 두고 아스코르빅(ascorbic)산 용액을 첨가하여 교반함으로써 시드 매개 성장법을 위한 시드용액을 준비하며, 준비된 시드용액에 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4), 세틸트리메틸암모늄브롬화물(CTAB) 및 아스코르빅(ascorbic)산 용액을 혼합하고 교반하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 용액을 합성한다.

[0025] 시드로써 Pd 큐브 상에 Pt 셀은 2㎖의 5mM $H_2PtCl_6.6H_2O$(클로로플래티닉산 육수화물, Sigma-Aldrich) 수용액과 상기한 바와 같은 1.5㎖의 Pd 나노큐브 시드 현탁액과 함께 50㎖의 100mM 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 수용액을 혼합하는 것에 의해 합성되었다. 이어서, 6㎖의 PVP(폴리-비닐피롤리돈, Sigma-Aldrich)이 첨가되었고 700㎕의 새롭게 준비된 250mM의 아스코르빅 산(ascorbic acid)을 첨가하는 것이 뒤따랐으며, 혼합물은 80℃에서 2시간 동안 교반되었다. 마지막으로, Pt/Pd 코어-셀의 결과적인 검은 용액은 1000rpm에서 30분 동안 원심분리되었고 초과 계면활성제와 환원제를 제거하기 위해 5시간 세척되었다. 마지막으로 분리된 검은 산출물은 5㎖ 이온제거수(DI water)로 재확산되었다.

[0026] **1.2 Pt/Pd 코어-셀-그래핀 하이브리드의 합성**

[0027] 그래핀 산화물(GO)은 허머스(Hummers) 방법에 따라 여분의 순수 그라파이트 분말(Merck, 99.99%)로부터 준비되었다. GO(10mg/㎖)의 수용 현탁액은 2mg/㎖의 농도로 2N,N-디메틸포름아미드(DMF, Sigma-Aldrich)로 희석되었고 DMF/물(80:20 v/v)에서 GO의 균질한 현탁액을 생성하기 위해 1시간 동안 초음파 배스에서 초음파 처리되었다. 이때, 5㎖의 Pt/Pd 코어-셀은 교반과 함께 이 수용액에 첨가되었다. 이어서, 1㎖의 히드라진 1수화물($N_2H_4 \cdot H_2O$, Sigma-Aldrich, 65 중량%)이 80℃의 상승된 온도에서 6시간 동안 추가적인 교반과 함께 환원제로 혼합물에 첨가되었다. 결과적인 현탁액은 색깔로 검은색이고 저항 수소센서를 제조하기 위해 사용되었다. 기본적인 제조단계는 다음과 같다: Pt/Pd 코어-셀-Gr 하이브리드는 상기 현탁액 5㎖로 에어 브러시 분사(Hansa 381, 운반가스로서 N_2)를 통해 SiO_2/Si 기지에 피복시켰다. SiO_2/Si 기지 센서 칩은 0.5×1㎠의 고정된 크기로 몇가지 조각으로 분할되었다. SiO_2/Si 기지 상에 Pt/Pd 코어-셀-Gr복합체를 분사하기에 앞서, 기지는 DI수와 아세톤의 초음파 배스로 깨끗하게 하였다. SiO_2/Si 기지는 분사하는 동안에 열판 상에서 200℃로 가열되었다. 2개의 오믹 접촉은 금속 마스크와 RF 스퍼터링(150W, 7mTorr 작업압력)을 통해 Pt/Pd 큐브-Gr/SiO_2/Si의 표면 상에 금(Au)를 피복하는 것에 의해 제조되었다; 접촉점은 직경이 1㎜이고, 2개의 접촉점 사이의 거리는 0.9㎝이었다.

[0028] 상기의 단계 후 어닐링 공정은 Pt/Pd뿐만 아니라, 모든 샘플에서 수소 센싱에 대한 Pt/Pd 그래핀 결합의 안전성을 개선하기 위해 적용되었다. 이것은 400℃에서 30분 동안 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 Nextron RTP-1200을 이용하여 수행됨으로써 수소센서의 제조를 완성하였다.

[0029] Pt/Pd 코어-셀-Gr 하이브리드의 표면은 JSM-6500F 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 특징이 나타나게 되었다. Pt/Pd 코어-셀-Gr 하이브리드의 투과전자현미경(TEM)과 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지는 초고해상도 방사 전자현미경(JEOL JEM-2100F)을 이용하여 표시되었다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 맴핑과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 스캐닝 선에 의한 성분 분석은 TEM 장비(JEOL JEM-2100F)에 의해 수행되었다. 센서는 둘러 싸여진 환경의 챔버 내부에 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 공기(덕양 주식회사)에서 수소의 농도를 변화시키는 것에 사용되었다. 가스 혼합물은 서로 다른 수소 농도와 함께 분당 50 표준 큐빅 센치미터(sccm)의 일정한 흐름비율로 전달되었다. 가스 챔버는 센서의 표면을 대기압 조건으로 되돌려 허용하기 위해 각 수소 펄스 사이에서 합성 공기로 정화되었다.

[0030] **2. 결과 및 논의**

[0031] 도 1의 (a)는 2단계 화학적인 경로에 의한 Pd 나노큐브 시드의 성공적인 합성을 보여준다. 시드로써 Pd 나노큐브는 크기(30~40㎚)에서 매우 균일하고 잘 구별된다. Pd 나노큐브는 안정제로써 CTAB의 존재에서 환원제로써 아스코르빅 산과 함께 사염화팔라듐산(Ⅱ)칼륨(K_2PdCl_4)의 수용액으로부터 준비되었다. 제어된 크기 및 모양과 함께 금속 나노입자의 합성은 금속 전구체, 계면활성제/안정제, 환원제, 및 불순물 이온뿐만 아니라 용매와 온도와 같은 환원 매개변수의 다양성에 의존한다. 이 경우에, 안정제로써 CTAB의 존재에서 아스코르빅 산에 의한 환원 금속 이온 $PdCl_4^{2-}$은 (100)-면 방향을 뒤따르는 급속한 Pd 핵 성장을 초래하였는데, Pd 나노큐브의 특징은 Pd 나노입자(구)의 자연적인 (111)-면과 비교되었다. Pd 나노큐브의 크기는 Pd 전구체의 농도, Pd 시드 용액의

양, 온도, 및 반응 시간을 변화하는 것으로 제어될 수 있다. 이 경우에, 30~40㎚의 Pd 나노큐브의 가장 작은 크기는 Pd 시드 층(코어로써)으로 사용되었다. 코어로써 가장 작은 Pd 나노큐브의 선택은 작은 Pt-Pd 코어-셸 구조를 산출할 것인데, Pt-Pd 코어-셸-Gr 하이브리드에서 전체 표면적 대비 체적 비율은 증가하였다. 도 1의 (b)는 Pt/Pd 코어-셸의 성공을 보여주었는데, 코어로써 Pd 큐브와 셸로써 Pt의 얇은 층이 포함되어, 2단계로 시드 매개 방법에 의해 성장되었다. Pt/Pd 코어-셸은 첫 30분 성장으로 대략 50~60㎚의 크기를 갖는다. 도 1의 (b)에 각 나노입자에서 분명한 2개의 색깔은 코어-셸 구조를 나타낸다. Pt 재료의 전자 전달 때문에, Pd 코어는 그것들이 Pt 셸 층 내부에 숨겨질 때조차 관찰될 수 있다. Pt은 Pd 나노큐브 내부의 표면으로 그 자체 및 계면을 통하여 전자 빔 통과를 수행하여, Pt/Pd 코어-셸에 결과물은 SEM 장비에 의해 분명하게 볼 수 있다.

[0032] 도 2는 그래핀으로 장식된 순수 Pt/Pd 코어-셸과 Pt/Pd 코어-셸의 TEM 분석을 나타낸다. 도 2의 (a)는 단독의 Pt-Pd 코어-셸 나노입자의 고해상도를 보여주었다. Pt/Pd 코어-셸은 2시간 반응 후에 두꺼운 나노입자(NPs)로 되었다. 셸 층으로써 Pt은 도 2의 (a)에 도시한 바와 같이 높은 다공성 상태로 Pd 큐브 상에서 성장하였다. 2개의 서로 다른 재료 사이에서 자연적인 격자 불일치는 Pt 셸 층에서 이러한 다공성을 야기하였다. 도 2의 (a)에서, Pt 셸 층은 Pd 큐브 표면상에서 많은 원기둥으로 구성하였다. 그래핀은 투명하고 Pt/Pd 코어-셸 나노입자를 잘 분산하였다. Pt/Pd 코어-셸-그래핀 하이브리드의 합성에서, 그래핀 산화물(GO)의 일반적인 환원제로써 히드라진은 그래핀 산화물(GO) 면에 부착된 산소 기능 그룹을 제거할 것이고 그것들을 Pt/Pd 코어-셸 나노입자로 대체할 것이다. Pt/Pd 코어-셸로 둘러싸인 그래핀에 결과물은 도 2의 (b)에 도시한 바와 같이, 그래핀 플레이크에 부착된 많은 별개의 Pt/Pd 코어-셸과 함께 하이브리드를 형성하였다. 좋은 기계적 성질과 함께 극히 얇은 그래핀 플레이크는 하이브리드 합성과 센서 제조에 대해 요구되는 여분의 공정 동안에 Pt/Pd 코어-셸을 포함할 수 있다. 그러나, 도 1 및 도 2로부터, 본 발명에서 Pt/Pd 코어-셸은 크기와 모양에 균일하지 않았는데, 앞으로 개선되어야 할 필요가 있다.

[0033] 도 3에 EDS 맴핑은 서로 다른 2개의 위치에서 Pt/Pd 코어-셸의 성공을 확인하였다. 녹색으로 Pd는 Pt 성분을 가리키는 청색 내부에 위치되었다. TEM 장비로부터 EDS 선 스캔은 Pt/Pd 나노입자에서 셸로써 Pt과 코어로써 Pd을 보여준다. EDS 선 스캔은 나노입자 표면의 균일하지 않음을 보여주었다. 코어-셸 나노입자의 중심에서, Pt 성분의 강도는 특히 도 3의 (b)에서, Pd 성분의 강도가 증가하는 것에 의해 감소되었다. 도 3에서 EDS 분석은 이것으로 Pt/Pd 코어-셸 구조의 불균일이 앞으로 개선되어야 할 필요가 있는 도 1 및 도 2에서 SEM과 TEM 분석으로 확인하였다.

[0034] 도 4의 (a)는 실온에서 다양한 수소 농도로 Pt/Pd 코어-셸-Gr 하이브리드에 기반을 둔 저항형 수소센서의 반응을 보여준다. 일반적으로, 센서는 수소 가스에 노출 후에 증가된 저항과 순환주기마다(4%의 수소) 사이에 확실한 재현성으로 1~40,000ppm 수소와 함께 분명한 반응 및 서로 다른 수소 가스 농도(4%에서부터 6ppm까지)로 서로 다른 반응을 나타내었다. 센서 반응 값(S)은 다음의 수학식 1에서와 같이 수소가스에 노출에 의해 고정된 바이어스 전압(1V)에서 저항형 센서의 저항 변화의 비율로 정의되었다:

수학식 1

[0035] $$S(\%)=\triangle R/R_a\times 100=(R_g-R_a)/R_a\times 100$$

[0036] 여기서 R_a는 합성 공기만의 존재에서 센서의 저항이고, R_g는 일정한 농도로 수소의 존재에서 저항이다.

[0037] 반응 값 S는 4%의 수소 농도로 50%에 도달하였다. 특히, Pt/Pd 코어-셸에 기반을 둔 수소센서는 도 4의 (a)에서처럼 6에서부터 40,000ppm까지 수소탐지 범위를 이용할 수 있다. 때문에 동시작용 효과의 발견이 집중적으로 연구되고 있다. 이것의 결과는 Pt/Pd 코어-셸의 강화된 촉매 활성도이다. 현시점에서, Pt/Pd 나노입자의 코어-셸 경계의 계면에서 수소분자 흡착은 수소센싱 성질을 강화하기 위한 가장 중요한 역할을 한다. 이것을 또한 두 가지 금속으로 된 Pt/Pd을 이용하는 수소저장에 대해서 공학적으로 매우 효율적인 기능성 재료의 기회를 제공한다. 확실한 수소분리 성질로 Pt 셸은 끊임없이 수소 통과를 이끌고 코어에서 Pd과 함께 상호작용한다. 이 매커니즘에 의해, 수소센서는 넓은 탐지범위와 높은 감도를 보여주었다. 얇은 필름, 나노 디스크 및 나노 와이어와 같은 Pd 재료에서 수소 흡착은 몇 번의 수소 흡착 사이클 후에 Pd 구조에 파괴를 보여주었다. 그러나, 본 발명에서 Pt/Pd 코어-셸은 수소(4%)의 높은 농도로 4사이클 후에도 여전히 잘 작용한다. 반응신호에서 Pt/Pd 코어-셸에 기반을 둔 이들 수소센서를 시험하는 몇 시간 동안에 어떠한 스파이크(spikes)도 관찰되지 않았었다. 더욱이, 히스테리시스 현상은 도 4의 (a)에서 시험되었다. 1%와 3% 전 및 4%의 높은 수소농도로 4사이클 후에서

수소센서의 반응 값은 도 4의 (b)에서 동일한데, 수소 흡착/탈착 동안에 Pt/Pd 코어-셸의 확실한 안정성을 나타내어, Pt 셸은 수소분자와 함께 상호작용하는 동안에 Pd 구조에 파괴를 압축하였다.

[0038] 수소의 감도와 제곱근 사이에 선형 관계는 가스의 분리 흡착에 대한 랭뮤어 등온선 이론에 기인한다고 생각되고 있다. 선(Sun)을 위시하여, 표면상에서 수소의 피복율(Θ)에 비례될 것이고 센싱 필름에서 효율적인 전하 농도에 선형적으로 영향을 미치는 수소 흡착은 Pd 작용 기능을 변화시킨다고 제안하고 있다. 따라서 저항변화, △R/R_{air}는 Θ에 비례한다. Pd 표면상에서 수소 분리에 대한 제안된 반응은 다음과 같다:

[0039] 수소의 감도와 제곱근 사이에 선형 관계는 가스의 분리 흡착에 대한 랭뮤어 등온선 이론에 기인한다고 생각되고 있다. 선(Sun)을 위시하여, 표면상에서 수소의 피복율(Θ)에 비례될 것이고 센싱 필름에서 효율적인 전하 농도에 선형적으로 영향을 미치는 수소 흡착은 Pd 작용 기능을 변화시킨다고 제안하고 있다. 따라서 저항변화, △R/R_{air}는 Θ에 비례한다. Pd 표면 상에서 수소 분리에 대한 제안된 반응은 다음과 같은 화학식 1이 된다:

화학식 1

[0040] $$H+2S_{Pd}\rightarrow 2HS_{Pd}$$

[0041] 여기서 S_{Pd}는 Pd 표면 사이트를 이용할 수 있고 전체 Θ에 비례하게 되는 것으로 제안되었다. 평형에서 랭뮤어 등온선에 따라 탈착율은 다음의 수학식 2 또는 3과 같이 흡착율과 동일하다.

수학식 2

[0042] $$k_a \cdot P \cdot (1-\theta)^2 = k_d \cdot \theta^2$$

수학식 3

[0043] $$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d)^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}} = K^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}$$

[0044] 여기서 k_a와 k_b는 흡착과 탈착 상수이고 P는 수소 부분압력이다. 상기의 수학식 3을 이용하여, 수소의 낮은 피복(Θ<1)에서 저항 변화는 다음과 같은 수학식 4로 주어지게 된다:

수학식 4

[0045] $$\triangle R/R_{air} \approx \theta \approx \theta/(1-\theta) = K^{\frac{1}{2}} \cdot P^{\frac{1}{2}}$$

[0046] 여기서 Θ는 수소 피복, 혹은 수소 흡착에서 저항에 변화이고 R_{air}는 기본 저항, K는 평형상수이다. 따라서, 센서 반응 값(S)은 도 4의 (b)에서처럼 수소농도의 제곱근에 선형 보정을 보여준다. 도 5의 (a),(b)는 Pt/Pd 코어-셸에 기반을 둔 수소센서가 도 5(a) 및 (b)에서처럼 양쪽의 높고 낮은 수소농도 범위에 대해 각각 이용할 수 있다고 확인하였다. 수소센서는 6에서 40,000ppm의 수소농도 범위에서 확실한 선형성을 보여주었고 탐지의 한계(LOD)는 그래핀 재료의 확실한 전도성과 저소음 수준 성질에 기인하여 도 5의 (b)에서처럼 1ppm이었다.

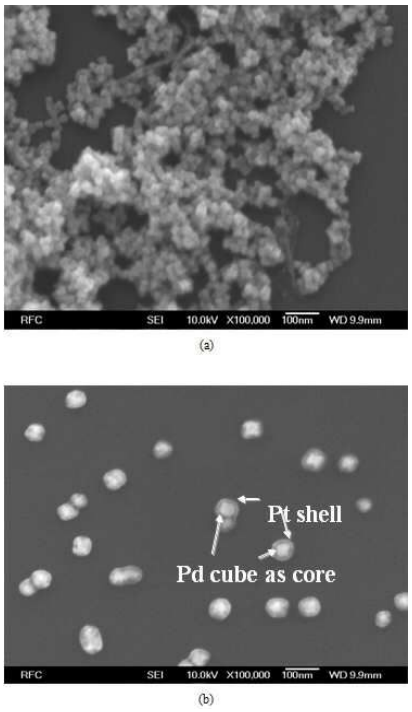
[0047] **3. 결론**

[0048] 본 발명에서, 발명자들은 간단한 화학적 방법을 통해 수소 탐지에 적용하기 위한 Pt/Pd 코어-셸-Gr 하이브리드를 합성하였다. 수소촉매로써 사용된 Pt/Pd 코어-셸은 크기로 대략 100㎚이고 그래핀 플레이크로 잘 분산된다. 수소센서에 대한 Pd-Gr 복합체/하이브리드에서 본 발명자의 이전 발명과 비교하여, Pt/Pd 코어-셸 하이브리드는 약 4배 더 높은 감도를 갖는다. 10,000ppm 수소와 함께 반응 값은 실온에서 36%이다. Pt/Pd 코어-셸-Gr 하이브리드에 기반을 둔 수소센서는 실온에서조차 40,000에서부터 1ppm까지 수소와 함께 분명한 선형 반응 값을 갖는다. 수소센서의 반응/회복 시간은 1% 수소와 함께 3/1.2분으로 매우 빠르다. 본 발명자의 실험으로부터, Pt/Pd 코어-셸-Gr 하이브리드에 기반을 둔 수소센서는 낮은 온도에서조차 크고 낮은 수소농도에서 잘 기능을 하고, 뿐만 아니라 새로운 수소저장 재료로 전도유망하다.

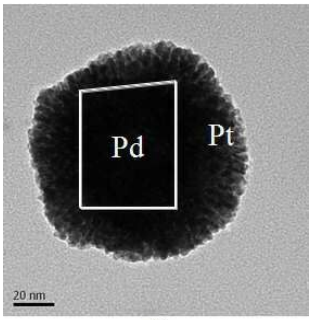
[0049] 이상과 같이 본 발명에 따른 백금/팔라듐 코어-셸 그래핀 하이브리드 기반 수소센서 및 그 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

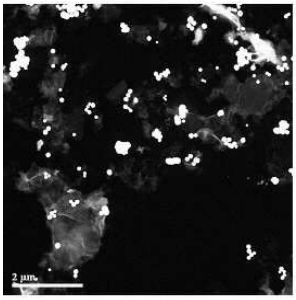
도면1



도면2

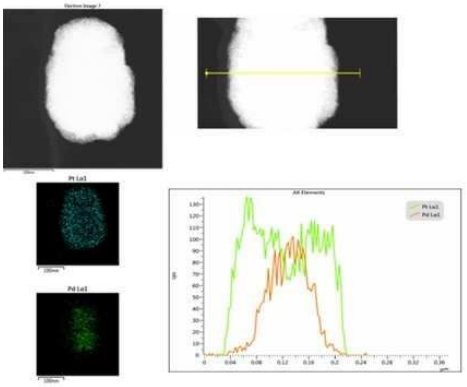


(a)

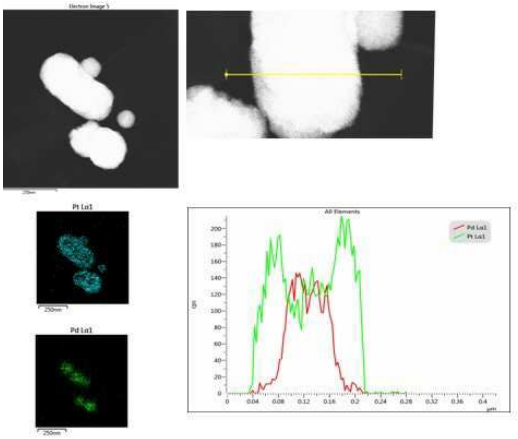


(b)

도면3

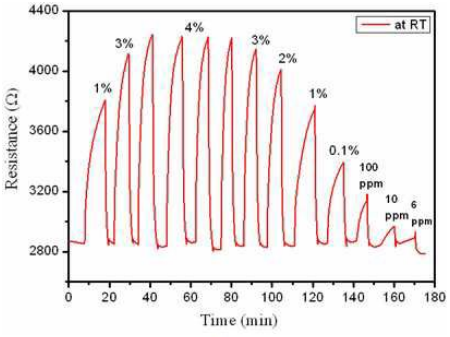


(a)

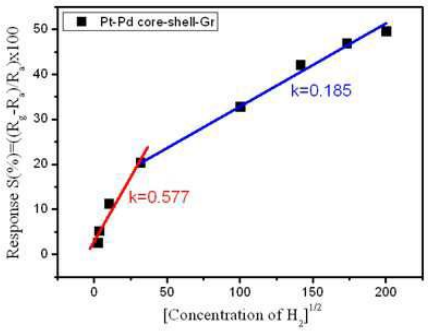


(b)

도면4

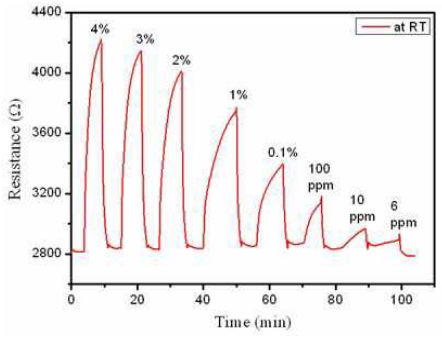

at RT
1%
3%
4%
3%
2%
1%
0.1%
100 ppm
10 ppm
6 ppm
Resistance (Ω)
Time (min)

(a)

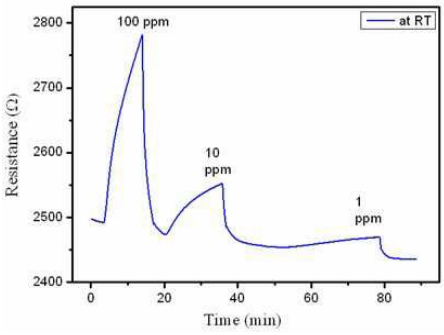

Pt-Pd core-shell-Gr
k=0.185
k=0.577
Response S(%)=(R_g-R_a)/R_a x100
[Concentration of H2]^1/2

(b)

도면5


at RT
4%
3%
2%
1%
0.1%
100 ppm
10 ppm
6 ppm
Resistance (Ω)
Time (min)

(a)


at RT
100 ppm
10 ppm
1 ppm
Resistance (Ω)
Time (min)

(b)