



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0133778
(43) 공개일자 2023년09월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)
B82Y 15/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
G01N 27/126 (2013.01)
G01N 27/127 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0029375
(22) 출원일자 2023년03월06일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020220030852 2022년03월11일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
- (72) 발명자
문희리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이재화
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
팬코리아특허법인

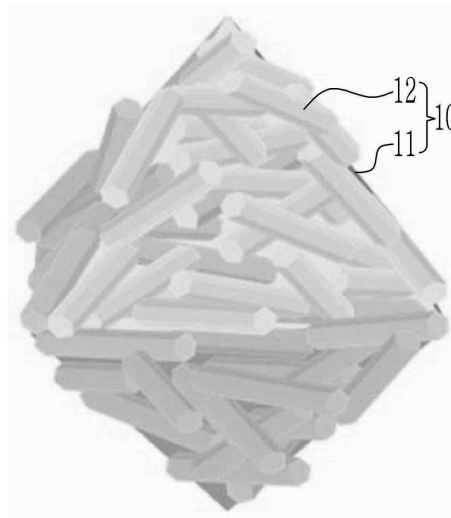
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 화학저항물질 및 그 제조방법, 화학저항 센서 및 장치

(57) 요약

삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 도전성 다공 나노복합체를 포함하고, 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에서 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 화학적으로 결합되어 있으며, 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 도전성 다공 나노복합체 내에서 코어-셸 구조를 형성하는 화학저항물질 및 그 제조 방법과 이를 포함하는 화학저항센서 및 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 33/0044 (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

조수지

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

성서연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김민혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김지한

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

권오민

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

전민규

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

김일두

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)

박충성

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

이준석

서울특별시 성동구 행당로9길 34, 504호(행당동, 다올아크로빌 아파트)

최선진

서울특별시 성동구 왕십리로 222(사근동)

명세서

청구범위

청구항 1

삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 도전성 다공 나노복합체를 포함하고,

상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에서 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 화학적으로 결합되어 있으며,

상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 도전성 다공 나노복합체 내에서 코어-셸 구조를 형성하는 화학저항물질.

청구항 2

제1항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체는 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 결합으로부터 유래되고 서로 적층되어 있는 복수의 이차원 육각 층(two-dimensional hexagonal layers)을 포함하는 화학저항물질.

청구항 3

제2항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 수소 결합성 유기 리간드는 히드록시기(OH), 아민기(NH₂), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함하는 화학저항물질.

청구항 4

제2항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터는 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ 또는 이들의 조합을 포함하는 화학저항물질.

청구항 5

제2항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 각 이차원 육각 층은 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에 수직하게 뻗어 있는 화학저항물질.

청구항 6

제2항에서,

상기 복수의 이차원 육각 층은 교대로 적층되어 있는 제1 이차원 육각 층과 제2 이차원 육각 층을 포함하고,

상기 제1 이차원 육각 층의 금속 클러스터의 배위수와 상기 제2 이차원 육각 층의 금속 클러스터의 배위수는 서로 같거나 다른 화학저항물질.

청구항 7

제6항에서,

상기 제1 이차원 육각 층에 포함된 상기 금속 클러스터와 상기 제2 이차원 육각 층에 포함된 상기 금속 클러스터는 상기 제1 및 제2 이차원 육각 층의 면내 방향에 수직한 방향을 따라 서로 나란히 배치되거나 지그재그로 배치되어 있는 화학저항물질.

청구항 8

제1항에서,

상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체의 계면에서 상기 이차원 금속-유기 골격체의 유기 리간드는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 금속 클러스터와 배위 결합되어 있는 화학저항물질.

청구항 9

제8항에서,

상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체의 계면에 위치한 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터의 배위수는 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체의 계면 이외의 영역에 위치한 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터의 배위수보다 큰 화학저항물질.

청구항 10

제1항에서,

상기 삼차원 금속-유기 골격체는 팔면체형 다공성 물질이고,

상기 이차원 금속-유기 골격체는 막대형 도전성 물질인

화학저항물질.

청구항 11

삼차원 금속-유기 골격체를 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드로 표면 개질하는 단계, 그리고 표면 개질된 상기 삼차원 금속-유기 골격체에 이차원 금속-유기 골격체용 금속 전구체를 제공하고 시드 매개 성장에 의해 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에서 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 화학적으로 결합되어 있는 이차원 금속-유기 골격체를 형성시켜 도전성 다공 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 12

제11항에서,

상기 표면 개질하는 단계는

상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드를 포함한 혼합 분산액을 준비하는 단계, 그리고

상기 혼합 분산액을 초음파 처리하는 단계

를 포함하는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 13

제12항에서,

상기 혼합 분산액은 N,N-디에틸포름아마이드를 더 포함하는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 14

제11항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드는 히드록시기(OH), 아민기(NH₂), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함하는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 15

제14항에서,

상기 벤젠 고리 또는 상기 축합 다환 방향족 고리는 6개의 수소 결합성 작용기를 가지는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 16

제11항에서,

상기 이차원 금속-유기 골격체용 금속 전구체는 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ 또는 이들의 조합에서 선택된 금속 양이온과 카운터 음이온을 포함하는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 17

제11항에서,

상기 시드 매개 성장은 상기 표면 개질된 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체용 금속 전구체의 혼합물을 40℃ 내지 100℃로 열처리하는 단계를 포함하는 화학저항물질의 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화학저항물질을 포함하는 화학저항 센서.

청구항 19

제18항에서,

상기 화학저항 센서는 황화수소를 감지하는 가스 센서인 화학저항 센서.

청구항 20

제18항에 따른 화학저항 센서를 포함하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 화학저항물질 및 그 제조 방법, 화학저항 센서 및 장치에 관한 것이다.
- [0002] 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행된 것이다(과제번호: SRFC-MA1702-51).

배경 기술

- [0004] 화학저항물질(chemiresistor)은 가스 성분의 종류 및/또는 농도의 변화에 반응하여 전기적 저항의 변화를 나타내는 물질로, 독성 가스 또는 유해 가스와 같은 가스 성분을 감지하는데 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 일 구현예는 상온에서 높은 가스 감지 성능 및 가스 선택성을 구현할 수 있는 화학저항물질을 제공한다.
- [0007] 다른 구현예는 상기 화학저항물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0008] 또 다른 구현예는 상기 화학저항물질을 포함한 화학저항 센서를 제공한다.
- [0009] 또 다른 구현예는 상기 화학저항물질 또는 상기 화학저항 센서를 포함한 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 일 구현예에 따르면, 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 도전성 다공 나노복합체를 포함하고, 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에서 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 화학적으로 결합되어 있으며, 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체는 상기 도전성 다공 나노복합체 내에서 코어-셸 구조를 형성하는 화학저항물질을 제공한다.
- [0012] 상기 이차원 금속-유기 골격체는 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 결합으로부터 유래되고 서로 적층되어 있는 복수의 이차원 육각 층(two-dimensional hexagonal layers)을 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 수소 결합성 유기 리간드는 히드록시기(OH), 아민기(NH₂), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터는 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 각 이차원 육각 층은 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에 수직하게 뻗어 있을 수 있다.
- [0016] 상기 복수의 이차원 육각 층은 교대로 적층되어 있는 제1 이차원 육각 층과 제2 이차원 육각 층을 포함할 수 있고, 상기 제1 이차원 육각 층의 금속 클러스터의 배위수와 상기 제2 이차원 육각 층의 금속 클러스터의 배위수는 서로 같거나 다를 수 있다.
- [0017] 상기 제1 이차원 육각 층에 포함된 상기 금속 클러스터와 상기 제2 이차원 육각 층에 포함된 상기 금속 클러스터는 상기 제1 및 제2 이차원 육각 층의 면내 방향에 수직한 방향을 따라 서로 나란히 배치되거나 지그재그로 배치되어 있을 수 있다.
- [0018] 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체의 계면에서 상기 이차원 금속-유기 골격체의 유

기 리간드는 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 금속 클러스터와 배위 결합되어 있을 수 있다.

- [0019] 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체의 계면에 위치한 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터의 배위수는 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체의 계면 이외의 영역에 위치한 상기 이차원 금속-유기 골격체의 상기 금속 클러스터의 배위수보다 클 수 있다.
- [0020] 상기 삼차원 금속-유기 골격체는 팔면체형 다공성 물질일 수 있고, 상기 이차원 금속-유기 골격체는 막대형 도전성 물질일 수 있다.
- [0021] 다른 구현예에 따르면, 삼차원 금속-유기 골격체를 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드로 표면 개질하는 단계, 그리고 표면 개질된 상기 삼차원 금속-유기 골격체에 이차원 금속-유기 골격체용 금속 전구체를 제공하고 시드 매개 성장(seed-mediated growth)에 의해 상기 삼차원 금속-유기 골격체의 표면에서 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 화학적으로 결합되어 있는 이차원 금속-유기 골격체를 형성시켜 도전성 다공 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 화학저항물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 상기 표면 개질하는 단계는 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드를 포함한 혼합 분산액을 준비하는 단계, 그리고 상기 혼합 분산액을 초음파 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 혼합 분산액은 N,N-디에틸포름아마이드를 더 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드는 히드록시기(OH), 아민기(NH₂), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 벤젠 고리 또는 상기 축합 다환 방향족 고리는 6개의 수소 결합성 작용기를 가질 수 있다.
- [0026] 상기 이차원 금속-유기 골격체용 금속 전구체는 Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ 또는 이들의 조합에서 선택된 금속 양이온과 카운터 음이온을 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 시드 매개 성장은 상기 표면 개질된 상기 삼차원 금속-유기 골격체와 상기 이차원 금속-유기 골격체용 금속 전구체의 혼합물을 약 40℃ 내지 100℃로 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학저항물질을 포함하는 화학저항 센서를 제공한다.
- [0029] 상기 화학저항 센서는 상기 화학저항물질이 도포될 수 있는 센서 기판과 센서 기판 상단에 상기 화학저항물질의 전기적 저항 변화를 측정할 수 있는 전극을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 화학저항 센서는 황화수소를 감지하는 가스 센서일 수 있다.
- [0031] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학저항물질 또는 상기 화학저항 센서를 포함하는 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 상온에서 높은 가스 감지 성능 및 가스 선택성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 일 구현예에 따른 화학저항물질의 개략도이고,
 도 2a는 도 1의 화학저항물질의 코어-셸 구조를 예시적으로 도시한 개략도이고,
 도 2b는 도 2a의 화학저항물질의 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 계면 부분을 확대하여 도시한 개략도이고,
 도 3은 일 구현예에 따른 화학저항물질의 제조방법의 일 예를 보여주는 개략도이고,
 도 4는 일 구현예에 따른 화학저항 센서의 일 예를 도시한 개략도이고,
 도 5a는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 주사전자현미경(SEM) 사진이고,

도 5b는 참고 준비예 1에 따른 삼차원 금속-유기 골격체인 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 SEM 사진이고,

도 5c는 참고 준비예 2에 따른 이차원 금속-유기 골격체인 니켈-헥사히드록시트리페닐렌(Ni-HHTP) 결정들의 SEM 사진이고,

도 6은 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 투과전자현미경(TEM) 사진이고,

도 7a 및 8a는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 Ni-HHTP 구조의 격자 무늬 분석(lattice fringe analysis)을 보여주는 TEM 사진이고,

도 7b 및 8b는 도 7a 및 8a의 격자 무늬 분석 결과를 각각 도시한 개략도이고,

도 9, 10a 및 10b는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면의 미세 이미지를 보여주는 전자 현미경 사진이고,

도 10c는 도 10b의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면의 미세 이미지를 도시한 개략도이고,

도 11은 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂), 참고 준비예 1에 따른 UiO-66-NH₂ 결정 및 참고 준비예 2에 따른 Ni-HHTP 결정의 전자 상자성 공명(EPR) 그래프이고,

도 12 및 13은 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 X선 흡수 미세 구조(XAFS) 그래프이고,

도 14는 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서의 황화수소 가스(H₂S) 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이고,

도 15는 제조예에 따른 화학저항 센서의 가스 농도에 따라 60분간 황화수소 가스 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 변화를 보여주는 그래프이고,

도 16은 제조예에 따른 화학저항 센서의 황화수소 가스 농도에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화의 관계를 보여주는 그래프이고,

도 17은 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서의 가스 선택성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

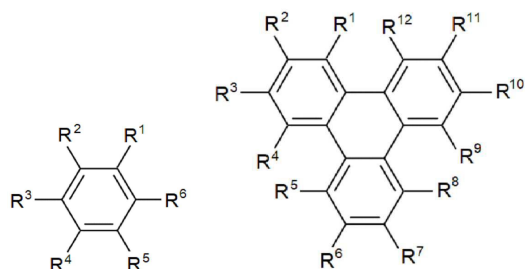
- [0036] 이하, 구현예들에 대하여 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 권리 범위는 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0037] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0038] 이하에서 '조합'이란 혼합 및 둘 이상의 적층 구조를 포함한다.
- [0039] 이하에서, '금속'은 금속과 준금속을 포함한다.
- [0040] 이하에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 또는 작용기 중의 수소 원자가 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알킬닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로고리기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알킬닐기, C3 내지 C30 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0041] 이하 일 구현예에 따른 화학저항물질(chemiresistor)을 설명한다.
- [0042] 화학저항물질은 주변 화학 환경의 변화에 따라 전기적 저항의 변화를 나타낼 수 있는 물질로서, 화학저항물질과

주변의 화학 물질 사이의 화학적 상호 작용에 따라 전기적 저항의 변화를 나타낼 수 있다.

- [0043] 일 구현예에 따른 화학저항물질은 유기 리간드(organic ligands)(또는 유기 연결기(organic linker))와 금속 클러스터(metal clusters)(또는 금속 노드(metal nodes))의 자기 조립에 의해 형성된 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs) 기반의 물질일 수 있으며, 구조적 기능적으로 상이한 복수의 금속-유기 골격체들의 나노복합체(nanocomposites)일 수 있다.
- [0044] 도 1은 일 구현예에 따른 화학저항물질의 개략도이고, 도 2a는 도 1의 화학저항물질의 코어-셸 구조를 예시적으로 도시한 개략도이고, 도 2b는 도 2a의 화학저항물질의 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 계면 및 계면 부근을 확대하여 도시한 개략도이다.
- [0045] 도 1, 2a 및 2b를 참고하면, 일 구현예에 따른 화학저항물질(10)은 구조적 기능적으로 상이한 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 나노복합체일 수 있으며, 도전성 다공 나노복합체일 수 있다.
- [0046] 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)는 도전성 다공 나노복합체 내에서 코어-셸(core-shell) 구조를 형성할 수 있으며, 이차원 금속-유기 골격체(12)가 삼차원 금속-유기 골격체(11) 표면의 일부 또는 전부를 덮고 있을 수 있다.
- [0047] 삼차원 금속-유기 골격체(11)는 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립으로 형성된 삼차원 구조를 가진 다공성 금속-유기 골격체일 수 있으며, 여기서 삼차원 구조는 X, Y 및 Z 방향으로의 공간을 가진 다면체 모양일 수 있다. 이러한 삼차원 구조로 인하여 삼차원 금속-유기 골격체(11)는 높은 공극률 및 표면적을 가질 수 있으며 가스 분자와 같은 화학 물질에 대하여 높은 흡수율 및 수용성을 나타낼 수 있다. 도 1 및 2a에서는 팔면체(octahedron) 구조를 예시하였으나 이에 한정되지 않고 예컨대 사면체(tetrahedron), 육면체(cube), 십이면체(dodecahedron), 이십면체(icosahedron) 또는 이들의 조합의 구조일 수 있다.
- [0048] 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 유기 리간드와 금속 클러스터는 전술한 다공성 삼차원 구조를 형성할 수 있는 조합(pair)과 그 외에 높은 화학 안정성, 수열 안정성 및 기체 수용 능력을 고려하여 선택될 수 있다.
- [0049] 삼차원 금속-유기 골격체(11)용 유기 리간드는 예컨대 비고분자일 수 있으며 비도전성 단분자일 수 있다. 예컨대 삼차원 금속-유기 골격체(11)용 유기 리간드는 하나 이상의 카르복실기를 포함한 방향족 화합물일 수 있으며 예컨대 2-아미노-1,4-벤젠 디카르복실레이트(2-amino-1,4-benzene dicarboxylate, BDC), 2,5-디옥시도-1,4-벤젠디카르복실레이트(2,5-dioxido-1,4-benzendicarboxylate, DOBDC), 1,3,5-벤젠트리카르복실레이트(1,3,5-benzenetricarboxylate, BTC) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 삼차원 금속-유기 골격체(11)용 금속 클러스터는 Zr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{2+} 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 삼차원 금속-유기 골격체(11)는 예컨대 $UiO-66-NH_2$, M-MOF-74, M-MIL-101, M-MOF-808 (여기서 M은 Zr, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Mg, Cr 또는 이들의 조합) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 삼차원 금속-유기 골격체(11)는 도전성 다공 나노복합체의 코어-셸 구조의 코어를 이룰 수 있다.
- [0052] 이차원 금속-유기 골격체(12)는 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립으로 형성된 이차원 구조를 가진 도전성 금속-유기 골격체일 수 있으며, 여기서 이차원 구조는 면내 방향(예컨대 XY방향)으로 뻗은 평면 구조 또는 그러한 복수의 평면 구조가 적층된 층상 구조일 수 있다. 일 예로, 이차원 금속-유기 골격체(12)는 적층되어 있는 복수의 층상 구조(후술하는 복수의 이차원 육각 층)를 포함한 일 방향으로 긴 막대(rod) 모양일 수 있으며, 여기서 막대 모양의 길이 방향은 층상 구조의 적층 방향과 같을 수 있다. 이차원 금속-유기 골격체(12)는 층상 구조의 면내 방향을 따라 및/또는 인접한 층상 구조들 사이에서 높은 공액(conjugation)을 형성하여 화학저항물질(10)에 높은 도전성을 제공할 수 있다.
- [0053] 이차원 금속-유기 골격체(12)용 유기 리간드는 삼차원 금속-유기 골격체(11)용 유기 리간드와 다를 수 있으며, 이차원 금속-유기 골격체(12)용 금속 클러스터는 삼차원 금속-유기 골격체(11)용 금속 클러스터와 같거나 다를 수 있다. 이차원 금속-유기 골격체(12)용 유기 리간드와 금속 클러스터는 도전성 및 타겟 화학 물질(예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자)과의 높은 결합 에너지를 제공할 수 있는 조합(pair)을 고려하여 선택될 수 있다.
- [0054] 이차원 금속-유기 골격체(12)용 유기 리간드는 예컨대 수소 결합성 유기 리간드일 수 있으며 예컨대 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축

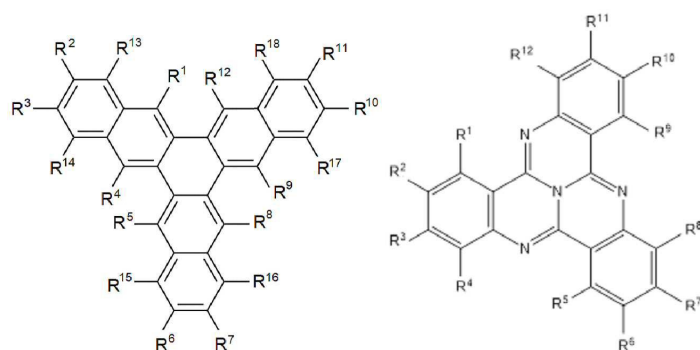
합 다환 방향족 고리를 포함할 수 있다. 축합 다환 방향족 고리는 2개 내지 10개의 탄화수소 방향족 고리, 헤테로 방향족 고리 또는 이들의 조합이 서로 축합되어 있을 수 있다. 수소 결합성 유기 리간드는 예컨대 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표현될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] [화학식 1] [화학식 2]



[0056]

[0057] [화학식 3] [화학식 4]



[0058]

[0059] 화학식 1 내지 4에서,

[0060] R^1 내지 R^{18} 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로고리, 할로젠, 시아노기 또는 이들의 조합일 수 있고,

[0061] R^1 내지 R^{18} 중 적어도 하나는 수소 결합성 작용기일 수 있고 예컨대 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0062] 일 예로, 수소 결합성 유기 리간드는 6개의 수소 결합성 작용기를 가질 수 있으며 이에 따라 후술하는 이차원 육각 층을 형성할 수 있다. 예컨대 화학식 1의 R^1 내지 R^6 은 각각 수소 결합성 작용기일 수 있고, 예컨대 화학식 2 내지 4의 R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 수소 결합성 작용기일 수 있다. 6개의 수소 결합성 작용기는 금속 클러스터와 배위 결합할 수 있는 반응 지점일 수 있다.

[0063] 수소 결합성 유기 리간드는 예컨대 헥사히드록시벤젠(hexahydroxybenzene), 헥사아민벤젠(hexaminebenzene), 헥사티올벤젠(hexathiolbenzene), 헥사히드록시트리페닐렌(hexahydroxytriphenylene), 헥사아민트리페닐렌(hexaminetriphenylene), 헥사티올트리페닐렌(hexathioltriphenylene), 헥사히드록시트리나프틸렌(hexahydroxytrinaphthylene), 헥사아민트리나프틸렌(hexaminetrinaphthylene), 헥사티올트리나프틸렌(hexathioltrinaphthylene) 또는 이들의 조합일 수 있고, 예컨대 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사아민(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexamine), 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥솔(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexol), 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사티올(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexathiol), 트리나프틸렌-3,4,9,10,15,16-헥사아민(trinaphthylene-3,4,9,10,15,16-hexamine), 트리나프틸렌-3,4,9,10,15,16-헥솔(trinaphthylene-3,4,9,10,15,16-hexol), 트리나프틸렌-3,4,9,10,15,16-헥사티올(trinaphthylene-3,4,9,10,15,16-hexathiol) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 이차원 금속-유기 골격체(12)의 금속 클러스터는 예컨대 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이차원 금속-유기 골격체(12)는 도전성 다공 나노복합체의 코어

-셀 구조의 셀을 이룰 수 있다.

- [0065] 이차원 금속-유기 골격체(12)는 상술한 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 자기 조립(결합)으로부터 유래된 복수의 이차원 육각 층(two-dimensional hexagonal layers)을 포함할 수 있다. 각 이차원 육각 층은 복수의 육각형 공극(hexagonal pores)(12a)을 가진 벌집 모양일 수 있고 육각형 공극 둘레에 연속적으로 배열된 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 착화합물이 위치되어 있을 수 있다.
- [0066] 수소 결합성 유기 리간드와 금속 클러스터의 착화합물의 연속적인 배열은 화학저항물질(10)에 높은 도전성을 제공할 수 있다. 각 이차원 육각 층은 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에 실질적으로 수직하게 뻗어 있을 수 있다. 예컨대 이차원 금속-유기 골격체(12)의 이차원 육각 층은 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에 대하여 약 60도 내지 120도의 각도로 뻗어 있을 수 있으며 상기 범위 내에서 약 70도 내지 110도, 약 75 내지 105도, 약 80 내지 100도, 약 85도 내지 95도 또는 약 90도로 뻗어 있을 수 있다.
- [0067] 복수의 이차원 육각 층은 서로 적층되어 있을 수 있으며 각각 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에 대하여 실질적으로 수직하게 뻗어 있을 수 있다.
- [0068] 일 예로, 복수의 이차원 육각 층은 교대로 적층되어 있는 제1 이차원 육각 층과 제2 이차원 육각 층을 포함할 수 있으며, 제1 이차원 육각 층의 금속 클러스터의 배위수와 제2 이차원 육각 층의 금속 클러스터의 배위수는 서로 같거나 다를 수 있다.
- [0069] 일 예로 제1 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터와 제2 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터는 제1 및 제2 이차원 육각 층의 면내 방향에 수직한 방향을 따라 서로 나란히 배치되거나(소위 eclipsed parallel structure) 지그재그로 배치되어 있을 수 있다(소위 slipped-parallel structure). 예컨대 제1 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터와 제2 이차원 육각 층에 포함된 금속 클러스터는 제1 및 제2 이차원 육각 층의 면내 방향에 수직한 방향을 따라 지그재그로 배치되어 있을 수 있으며, 이 경우 더 높은 결합 에너지를 가짐으로써 주위 가스 성분(예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자)과의 상호작용을 높여 주위 가스 성분과의 결합 능력을 높일 수 있다.
- [0070] 이차원 금속-유기 골격체(12)는 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에서 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 화학적으로 결합되어 있을 수 있다. 즉, 코어-셸 구조에서 삼차원 금속-유기 골격체(11)인 코어와 이차원 금속-유기 골격체(12)인 셸의 계면(interface, IF)에서 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12) 사이의 화학 결합을 가질 수 있으며, 화학 결합은 예컨대 배위 결합, 공유 결합 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 화학 결합은 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 시드 매개 반응(seed-mediated reaction)에 의해 효과적으로 형성될 수 있다. 여기서 화학 결합은 원자들 사이의 실질적인 결합일 수 있으며 반데르발스 상호작용(Van der Waals interaction)과 같은 상호작용은 포함되지 않을 수 있다. 이러한 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 화학 결합에 의하여 화학저항물질(10)은 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 단순 물리적 혼합물이 아닌 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 화학적 결합으로 이루어진 복합체(나노복합체)일 수 있다.
- [0071] 일 예로, 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면(IF)에서 이차원 금속-유기 골격체(12)의 수소 결합성 유기 리간드는 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 금속 클러스터와 배위 결합되어 있을 수 있다.
- [0072] 일 예로, 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면(IF)에서 이차원 금속-유기 골격체(12)의 금속 클러스터는 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면(IF) 이외의 영역에 위치한 이차원 금속-유기 골격체(12)의 금속 클러스터와 다를 수 있다.
- [0073] 후술하는 바와 같이 이차원 금속-유기 골격체(12)는 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에서 셸 형태로 성장될 수 있으며 이러한 셸 성장 반응 동안 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12) 사이에 매칭되지 못한 격자 파라미터(unmatched lattice parameters) 및 연결 지점(connection points)은 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면에서 이차원 금속-유기 골격체(12)의 구조적 변형을 유도할 수 있다. 이러한 구조적 변형으로 인하여 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면에 위치한 이차원 금속-유기 골격체(12)의 금속 클러스터의 배위수(coordination number)는 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면 이외의 영역에 위치한 이차원 금속-유기 골격체(12)의 금속 클러스터의 배위수보다 클 수 있다.

- [0074] 이와 같은 이차원 금속-유기 골격체(12)의 구조적 변형에 의한 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면(IF)에서의 추가적인 결합에 의해 이차원 금속-유기 골격체(12)는 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에 단단하게 고정되는 동시에 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면에서의 시너지 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 독특한 계면 특성으로 인하여 화학저항물질(10)은 강하게 결합되고 균일도가 높은 코어-셸 구조를 형성할 수 있고 이로부터 연속적인 도전성 통로(continuous conductive pathway)를 효과적으로 제공할 수 있다.
- [0075] 이에 따라 삼차원 금속-유기 골격체(11) 단독 및/또는 이차원 금속-유기 골격체(12) 단독인 경우와 비교하여 주위 가스 성분(예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자)에 대한 높은 선택성(selectivity) 및 감도(sensitivity)를 나타낼 수 있고 이에 따라 타겟 화학 물질을 효과적으로 감지하고 감지된 화학 물질을 전기적 신호로 효과적으로 변환할 수 있는 시너지 효과를 나타낼 수 있다.
- [0076] 이하 기술한 화학저항물질(10)의 일 구현예에 따른 제조방법을 설명한다.
- [0077] 도 3은 일 구현예에 따른 화학저항물질의 제조방법의 일 예를 보여주는 개략도이다.
- [0078] 도 3을 참고하면, 일 구현예에 따른 화학저항물질(10)의 제조방법은 삼차원 금속-유기 골격체(11)를 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드(이하 '수소 결합성 유기 리간드'라 한다)(HB-OL)로 표면 개질하여 셸 전구체(12-1)를 형성하는 단계(STEP1), 그리고 셸 전구체(12-1)로 표면 개질된 삼차원 금속-유기 골격체(11)에 이차원 금속-유기 골격체(12)용 금속 전구체(MP)를 제공하고 시드 매개 성장(seed-mediated growth)하는 단계(STEP2)를 포함하고, 이에 따라 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에서 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 화학적으로 결합되어 있는 이차원 금속-유기 골격체(12)를 형성시켜 도전성 다공 나노복합체인 화학저항물질(10)을 형성할 수 있다.
- [0079] 삼차원 금속-유기 골격체(11)는 전술한 바와 같이 다공성 금속-유기 골격체일 수 있으며, 사면체, 육면체, 팔면체, 십이면체, 이십면체 또는 이들의 조합의 삼차원 구조를 가질 수 있다. 삼차원 금속-유기 골격체(11)는 예컨대 UiO-66-NH_2 , M-MOF-74, M-MIL-101, M-MOF-808 (여기서 M은 Zr, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Mg, Cr 또는 이들의 조합) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 수소 결합성 유기 리간드는 전술한 바와 같이 히드록시기(OH), 아민기(NH_2), 티올기(SH) 또는 이들의 조합에서 선택된 수소 결합성 작용기로 치환된 벤젠 고리 또는 축합 다환 방향족 고리를 포함할 수 있으며 예컨대 전술한 화학식 1 내지 4 중 어느 하나로 표현될 수 있으며 예컨대 벤젠 고리 또는 상기 축합 다환 방향족 고리는 6개의 수소 결합성 작용기를 가질 수 있다.
- [0081] 삼차원 금속-유기 골격체(11)를 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드(HB-OL)로 표면 개질하는 단계는 예컨대 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 수소 결합성 유기 리간드(HB-OL)를 포함한 혼합 분산액을 준비하는 단계 및 상기 혼합 분산액을 초음파하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0082] 혼합 분산액은 공통의 분산매에 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)용 수소 결합성 유기 리간드(HB-OL)를 분산시켜 얻을 수도 있고, 각각의 분산매에 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)용 수소 결합성 유기 리간드(HB-OL)를 각각 분산시킨 후 혼합하여 얻을 수도 있다.
- [0083] 혼합 분산액은 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 첨가제는 예컨대 N,N-디에틸포름아마이드(N,N-diethylformamide)를 포함할 수 있다. N,N-디에틸포름아마이드는 후술하는 시드 매개 성장에서 루이스 염기(Lewis base)로 작용하여 궁극적으로 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에 이차원 금속-유기 골격체(12)가 균일하게 부착될 수 있도록 할 수 있다.
- [0084] 혼합 분산액을 초음파 처리하는 단계는 약 5분 내지 1시간 동안 수행할 수 있으며, 초음파 처리에 의하여 삼차원 금속-유기 골격체(11) 표면에 수소 결합성 유기 리간드(HB-OL)가 효과적으로 부착 및 결합될 수 있다.
- [0085] 이차원 금속-유기 골격체(12)용 금속 전구체(MP)는 예컨대 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} 또는 이들의 조합에서 선택된 금속 양이온과 카운터 음이온을 포함할 수 있다. 시드 매개 성장은 열처리하는 단계를 포함할 수 있으며, 열처리는 예컨대 40℃ 내지 100℃에서 약 5분 내지 10시간 동안 수행할 수 있고, 상기 범위 내에서 약 40℃ 내지 80℃, 40℃ 내지 70℃ 또는 40℃ 내지 60℃에서 수행할 수 있다.
- [0086] 시드 매개 성장은 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면 개질 과정을 통해 삼차원 금속-유기 골격체(11) 표면에 이차원 금속-유기 골격체(12)가 효과적으로 성장할 수 있는 유기 리간드 시드를 도입하고 소정 온도에서의 열처

리를 통해 이차원 금속-유기 골격체(12)의 성장 속도 및 핵 형성 속도를 조절할 수 있다. 이에 따라 반응 과정에서의 불필요한 부산물 및/또는 과도하게 빠르게 형성되어 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에서 정상적으로 성장하지 못한 비정상 이차원 금속-유기 골격체의 형성을 효과적으로 방지하거나 줄일 수 있다.

[0087] 전술한 바와 같이 화학저항물질(10)은 삼차원 금속-유기 골격체(11)를 이차원 금속-유기 골격체용 수소 결합성 유기 리간드(HB-OL)로 먼저 표면 개질한 후 이차원 금속-유기 골격체(12)용 금속 전구체(MP)의 시드 매개 성장에 의해 삼차원 금속-유기 골격체(11) 표면에 이차원 금속-유기 골격체(12)를 효과적으로 결합시킬 수 있고, 이에 따라 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면(IF)에서의 효과적인 화학적 결합에 의해 이차원 금속-유기 골격체(12)는 삼차원 금속-유기 골격체(11)의 표면에 단단하게 고정되는 동시에 삼차원 금속-유기 골격체(11)와 이차원 금속-유기 골격체(12)의 계면에서의 시너지 특성을 나타낼 수 있고, 타겟 화학 가스 성분을 효과적으로 감지하고 감지된 화학 물질을 전기적 신호로 효과적으로 변환할 수 있는 시너지 효과를 나타낼 수 있다.

[0088] 전술한 화학저항물질(10)은 화학저항 센서(chemiresistive sensor)(또는 저항변화식 화학센서)의 활성 물질로 포함될 수 있다.

[0089] 도 4는 일 구현예에 따른 화학저항 센서의 일 예를 도시한 개략도이다.

[0090] 도 4를 참고하면, 일 구현예에 따른 화학저항 센서(100)는 기관(20), 전극(21) 및 화학저항층(22)을 포함한다.

[0091] 기관(20)은 예컨대 유리와 같은 무기 물질; 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르술폰 또는 이들의 조합과 같은 유기 물질; 또는 실리콘 등으로 만들어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0092] 전극(21)은 도전체를 포함할 수 있으며, 예컨대 알루미늄(Al), 은(Ag), 금(Au), 니켈(Ni) 또는 이들의 합금과 같은 금속; 아연산화물, 인듐산화물, 주석산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO) 또는 불소 도핑된 주석 산화물과 같은 도전성 금속 산화물; 은 나노와이어 및 탄소나노소재와 같은 나노구조체; 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 화학저항층(22)은 활성층일 수 있으며, 전술한 화학저항물질(10)을 포함할 수 있다. 화학저항층(22)은 전술한 화학저항물질(10)을 포함한 분산액을 코팅하고 건조하여 형성할 수 있다. 화학저항층(21)은 상온(약 25℃)에서 예컨대 황화수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합과 같은 가스 분자에 대한 높은 선택성 및 감도를 나타내는 동시에 높은 도전성을 가짐으로써 타겟 화학 물질을 효과적으로 감지하고 감지된 화학 물질을 전기적 신호로 효과적으로 변환할 수 있다.

[0094] 화학저항 센서(100)는 다양한 장치에 적용될 수 있으며, 실시간 화학 물질(가스 분자)을 측정 및 모니터링할 수 있는 센서 장치, 제어 장치, 공기 정화 장치, 표시 장치 또는 무선 장치에 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0096] 이하 실시예를 통하여 상술한 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 권리범위를 제한하는 것은 아니다.

[0098] 코어-셸 구조의 화학저항물질의 합성

[0099] 참고 준비예 1

[0100] N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide) 100mL에 2-아미노-1,4-벤젠디카르복실산(2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid, Sigma-Aldrich사) 290mg을 녹여 제1 용액을 준비한다. 이와 별도로 N,N-디메틸포름아마이드 100mL에 염화 지르코늄(IV) 8수화물(Zirconium(IV) chloride octahydrate, Sigma-Aldrich사) 516mg과 아세트산 27mL를 녹여 제2 용액을 준비한다. 이어서 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 혼합한 후 120℃에서 24시간 가열하고 원심분리에 의해 파우더를 얻는다. 이어서 상기 파우더를 메탄올로 3번 아세톤으로 3번 세정하고 진공 80℃에서 18시간 동안 건조하여 UiO-66-NH₂ (C₄₈H₃₄N₆O₃₂Zr₆)를 얻는다.

[0101] 준비예

- [0102] 탈이온수 2mL와 1-프로판올 2mL의 혼합 용매에 참고 준비예 1에서 얻은 UiO-66-NH₂ (C₄₈H₃₄N₆O₃₂Zr₆) 15mg과 2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌 하이드레이트(2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene hydrate, HHTP)(TCI 사) 3.5mg(0.011mmol)을 분산시킨다. 이어서 상기 분산액을 상온에서 10분 동안 40kHz 주파수로 초음파 조사(Branson, Branson[®], CPX388H Ultrasonic Cleaner)하고 약 10분간 대기 중에 방치한 후 여기에 N,N-디에틸포름아마이드(N,N-diethylformamide) 500μl를 넣어 HHTP@UiO-66-NH₂ 분산액을 준비한다.
- [0103] 탈이온수 2mL와 1-프로판올 2mL의 혼합 용매에 니켈(II) 아세테이트 4수화물 (Nickel(II) acetate tetrahydrate, Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O) 3mg(0.012mmol)을 분산시키고 여기에 상기에서 준비된 HHTP@UiO-66-NH₂ 분산액을 넣고 혼합한다.
- [0104] 이어서 상기 혼합물을 55℃에서 3시간 가열한 후 원심분리에 의해 파우더를 얻는다. 이어서 상기 파우더를 탈이온수로 3번 아세톤으로 3번 세정하고 진공 하에서 60℃ 3시간 동안 건조하여 코어-셸 구조의 화학저항물질인 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂를 얻는다.
- [0105] **참고 준비예 2**
- [0106] 탈이온수 60mL와 1-프로판올 60mL의 혼합 용매에 2,3,6,7,10,11-헥사히드록시트리페닐렌 하이드레이트 (TCI사) 210mg를 분산시키고 여기에 아세트산니켈 4수화물 (Nickel(II) acetate tetrahydrate) 30mg을 첨가한다. 이어서 상기 분산액을 상온에서 10분 동안 40kHz 주파수로 초음파 조사(Branson, Branson[®], CPX388H Ultrasonic Cleaner)하고 55℃에서 3시간 가열한 후 원심 분리에 의해 파우더를 얻는다. 상기 파우더를 탈이온수 3번 아세톤 3번으로 세정한 후 진공 60℃에서 18시간 건조하여 Ni-HHTP (C₅₄H₅₄O₃₆Ni₆)를 얻는다.
- [0107] **참고 준비예 3**
- [0108] 참고 준비예 2에서 얻은 Ni-HHTP와 참고 준비예 1에서 얻은 UiO-66-NH₂를 2.8:7.2의 중량비로 혼합하여 Ni-HHTP와 UiO-66-NH₂의 단순 혼합물을 준비한다.
- [0110] **평가 I**
- [0111] 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 구조를 평가한다.
- [0112] 도 5a는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이고, 도 5b는 참고 준비예 1에서 얻은 삼차원 금속-유기 골격체인 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 SEM 사진이고, 도 5c는 참고 준비예 2에서 얻은 이차원 금속-유기 골격체인 니켈-헥사히드록시트리페닐렌(Ni-HHTP) 결정들의 SEM 사진이다.
- [0113] 도 5a 내지 5c를 참고하면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)은 팔면체의 UiO-66-NH₂ 코어 결정 위에 막대형 Ni-HHTP 결정들(길이: 50~100nm)로 비교적 균일하게 덮여진 코어-셸 구조인 것을 확인할 수 있다.
- [0114] 도 6은 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다.
- [0115] 도 6을 참고하면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)에서 막대형 Ni-HHTP 결정들의 길이 방향은 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 (111)면에 나란히 배향되는 경향이 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0116] 또한 에너지-분산 X-선 분광 성분 분석(energy-dispersive X-ray spectroscopy mapping, EDS mapping)에 따르면, 막대형 Ni-HHTP 결정들이 UiO-66-NH₂ 코어 결정에 매우 밀착되어 있고 팔면체의 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0117] 도 7a 및 8a는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 Ni-HHTP 구조의 격자 무늬 분석(lattice fringe analysis)을 보여주는 TEM 사진이고, 도 7b 및 8b는 도 7a 및 8a의 격자 무늬 분석 결과를 각각 도시한

개략도이다.

[0118] 도 7a, 7b, 8a 및 8b를 참고하면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 Ni-HHTP 결정은 적층되어 있는 복수의 이차원 육각 층을 포함하고 각 이차원 육각 층의 *d*-spacing 값은 2.18nm (하나의 층을 따라 인접한 육각 공극들의 중심-중심 간격(center-to-center distance)) 및 1.79nm (하나의 층을 따라 노드-노드 간격(node-to-node distance))인 것을 확인할 수 있다. 이로부터 Ni-HHTP 결정 내의 각 이차원 육각 층이 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 표면에 대하여 수직하게 배열되어 있음을 확인할 수 있다.

[0120] 평가 II

[0121] 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면을 평가한다.

[0122] 도 9, 10a 및 10b는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면의 미세 이미지를 보여주는 전자 현미경 사진이고, 도 10c는 도 10b의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면의 미세 이미지를 도시한 개략도이다.

[0123] 도 9 및 10a 내지 10c를 참고하면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)은 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면에서 아주 매끄러운 연결을 가지면서 1.74nm (Ni-HHTP; node-to-node (100)면) 및 1.18nm (UiO-66-NH₂; (111)면)의 격자 무늬(lattice fringe)를 확인할 수 있다. 이로부터 Ni-HHTP의 이차원 육각 층은 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 표면에 대하여 수직하게 배열되어 있고 HHTP 리간드가 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 표면에서 배위결합을 형성하였음을 확인할 수 있다.

[0124] 도 11은 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂), 참고 준비예 1에 따른 UiO-66-NH₂ 결정 및 참고 준비예 2에 따른 Ni-HHTP 결정의 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance, EPR) 그래프이다.

[0125] 도 11을 참고하면, 참고 준비예 1, 2에 따른 UiO-66-NH₂ 결정 및 Ni-HHTP 결정 각각은 EPR 피크가 거의 나타나지 않는데 반해 준비예에서 얻은 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂는 *g*=2.002에서 강한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0126] 이로부터 준비예에서 얻은 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂는 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면에 HHTP 리간드가 Ni²⁺ 대신 Zr⁴⁺에 배위되어 있는 세미퀴논 종(semiquinone species)의 존재를 확인할 수 있으며, HHTP 리간드의 일부가 UiO-66-NH₂ 코어 결정의 금속 클러스터(Zr⁴⁺)에 배위결합되어 있음을 확인할 수 있다. 이로부터 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)은 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면에서 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정 사이의 화학적 결합에 의해 잘 조직된 코어-셸 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0127] 도 12 및 13은 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 X선 흡수 미세 구조(X-ray absorption fine structure, XAFS) 그래프이다.

[0128] 도 12 및 13을 참고하면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)은 참고 준비예 2에서 얻은 Ni-HHTP 결정과 다른 강한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있고 이는 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면에서 인접한 Ni 노드(Ni nodes)가 비전형적인 배위 결합을 하고 있음을 확인할 수 있다. 좀더 구체적인 분석(k₂-weighted extended XAFS)에 따르면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)의 UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 계면에서의 Ni-C 배위수(coordination number)(3.44)는 계면 이외의 영역에 위치한 Ni-HHTP의 배위수(2.88)보다 높은 것을 확인할 수 있다.

[0129] 이들 결과들을 종합할 때, UiO-66-NH₂ 코어 결정과 Ni-HHTP 결정의 독특한 계면 특성으로 인하여 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)은 화학적으로 강하게 결합되고 균일하게 분포되어 있는 코어-셸 구조를

형성할 수 있고 이로부터 연속적인 도전성 통로(continuous conductive pathway)를 효과적으로 제공하여 Ni-HHTP 단독, UiO-66-NH₂ 단독 및/또는 Ni-HHTP와 UiO-66-NH₂의 단순 혼합물과 차별화되는 개선된 화학적 및 전기적 특성을 나타낼 것을 예상할 수 있다.

[0131] 평가 III

[0132] 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)과 참고 준비예에서 얻은 UiO-66-NH₂ 및 Ni-HHTP의 표면적을 평가한다.

[0133] 표면적은 BET 표면적 측정 장치(Brunauer-Emmett-Teller surface area analyzer)로 측정된 BET 표면적이며, BET 표면적은 평가 물질이 포함되지 않은 기준 셀과 평가 물질이 포함된 평가 셀에 각각 동일한 양의 N₂ 가스를 공급하고 평가 물질의 표면에 흡착된 N₂ 가스로 인한 기준 셀과 평가 셀 사이의 압력 차이로 기체와 물리 흡착할 수 있는 평가 물질의 표면적을 측정할 수 있다.

[0134] 그 결과는 표 1과 같다.

표 1

	BET 표면적 (m ² /g)
Ni-HHTP@UiO-66-NH ₂	1071
UiO-66-NH ₂	1320
Ni-HHTP	449

[0136] 표 1을 참고하면, 준비예에서 얻은 화학저항물질(Ni-HHTP@UiO-66-NH₂)은 코어-셀 구조의 나노복합체 형성 후에도 공극이 잘 유지되어 있고 충분한 활성 반응 영역을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0138] 제조예: 화학저항 센서의 제조

[0139] 제조예 1

[0140] 준비예에서 얻은 화학저항물질인 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂을 에탄올에 1 mg/mL로 분산시켜 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂ 분산액을 준비한다. 이어서 알루미늄 전극이 패터닝되어 있는 유리 기판 위에 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂ 분산액을 적하 코팅(drop coating)한 후 건조하여 화학저항 센서를 제조한다.

[0141] 참고 제조예 1

[0142] 준비예에서 얻은 화학저항물질인 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂ 대신 참고 준비예 2에서 얻은 Ni-HHTP를 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화학저항 센서를 제조한다.

[0143] 참고 제조예 2

[0144] 준비예에서 얻은 화학저항물질인 Ni-HHTP@UiO-66-NH₂ 대신 참고 준비예 3에서 얻은 Ni-HHTP와 UiO-66-NH₂의 혼합물을 사용한 것을 제외하고 제조예 1과 동일한 방법으로 화학저항 센서를 제조한다.

[0146] 평가 IV

[0147] 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서의 가스 감지 성능을 평가한다.

[0148] 가스 감지 성능은 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서를 상온(약 25℃)에 두고 5ppm 농도의 황화수소 가스(H₂S)에 60분 동안 노출시 저항 값의 변화로부터 확인한다.

[0149] 그 결과는 표 2 및 도 14와 같다.

[0150] 도 14는 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서의 황화수소 가스(H_2S) 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화를 보여주는 그래프이다.

표 2

[0151]

	$\Delta R/R_0$
제조예	3.4
참고 제조예 1	0.7
참고 제조예 2	1.45

[0152] 표 2와 도 14를 참고하면, 제조예에 따른 화학저항 센서는 참고 제조예에 따른 화학저항 센서와 비교하여 황화수소 가스(H_2S)에 대한 높은 감지성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 제조예에 따른 화학저항 센서는 전술한 코어-셸 나노복합체에 의해 시너지 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0154] 평가 V

[0155] 제조예에 따른 화학저항 센서를 상온(약 25°C)에 두고 0.5ppm 내지 10ppm의 황화수소 가스(H_2S)에 60분 동안 노출하면서 가스 감지 성능을 평가한다.

[0156] 그 결과는 도 15 및 16과 같다.

[0157] 도 15는 제조예에 따른 화학저항 센서의 가스 농도에 따라 60분간 황화수소 가스 노출에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 변화를 보여주는 그래프이고, 도 16은 제조예에 따른 화학저항 센서의 황화수소 가스 농도에 따른 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화의 관계를 보여주는 그래프이다.

[0158] 도 15 및 16을 참고하면, 제조예에 따른 화학저항 센서는 황화수소 가스(H_2S)의 농도에 실질적으로 비례하여 감도($\Delta R/R_0$) 값의 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0160] 평가 VI

[0161] 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서의 가스 선택성을 평가한다.

[0162] 가스 선택성은 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서를 상온(약 25°C)에 두고 각 5ppm 농도의 황화수소(H_2S), 이산화질소(NO_2), 일산화탄소(CO), 암모니아(NH_3), 톨루엔($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 아세톤(CH_3COCH_3) 및 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)에 60분 동안 노출시 저항 값의 변화로부터 감도를 확인한다.

[0163] 그 결과는 도 17과 같다.

[0164] 도 17은 제조예 및 참고 제조예에 따른 화학저항 센서의 가스 선택성을 보여주는 그래프이다.

[0165] 도 17을 참고하면, 제조예에 따른 화학저항 센서는 황화수소(H_2S)에 대한 가스 선택성이 높은 것을 확인할 수 있으며, 참고 제조예에 따른 화학저항 센서와 비교해서도 황화수소(H_2S)에 대한 가스 선택성이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0167] 이상에서 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 권리범위에 속하는 것이다.

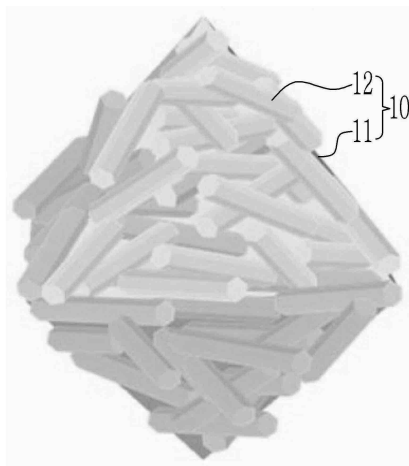
부호의 설명

[0169] 10: 화학저항물질

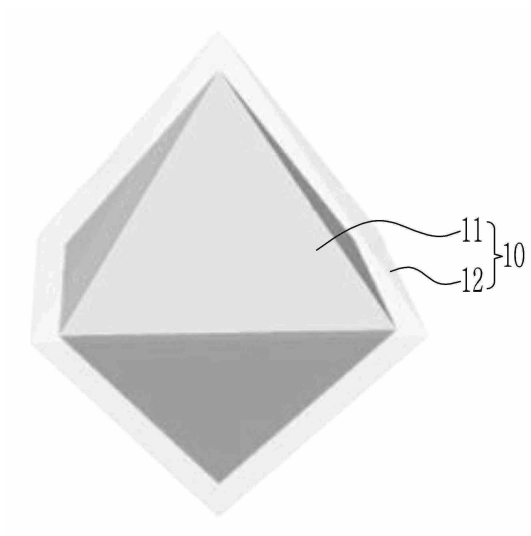
- 11: 삼차원 금속-유기 골격체
- 12: 이차원 금속-유기 골격체
- 12a: 육각형 공극
- 12-1: 셀 전구체
- 1F: 삼차원 금속-유기 골격체와 이차원 금속-유기 골격체의 계면
- 20: 기판
- 21: 전극
- 22: 화학저항층
- 100: 화학저항 센서

도면

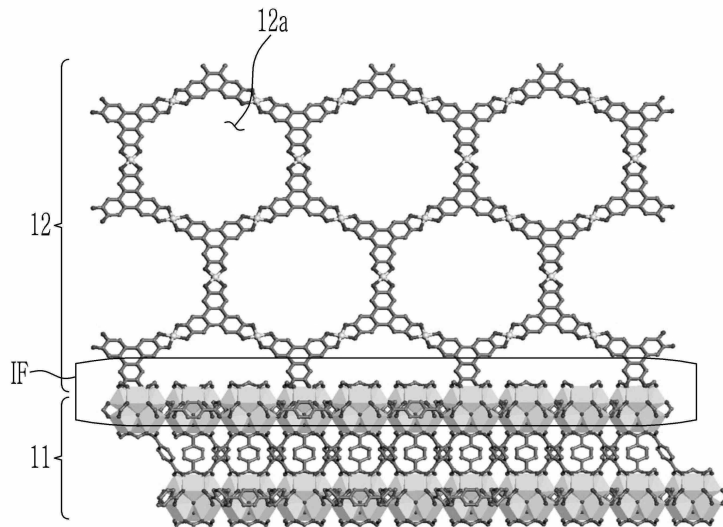
도면1



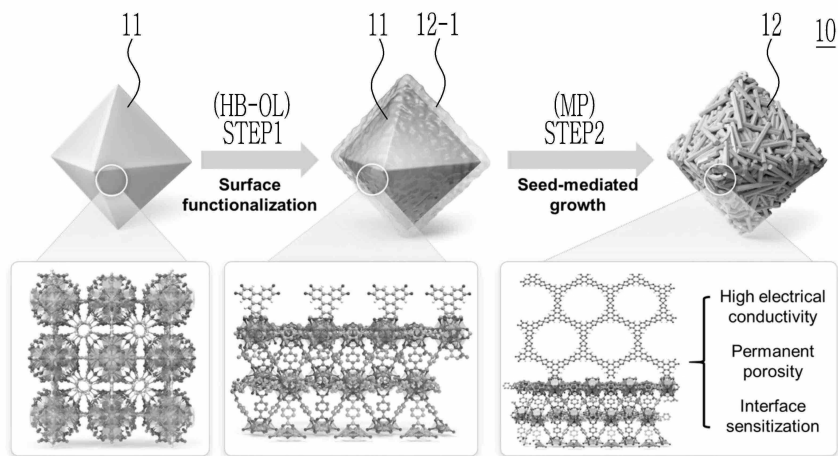
도면2a



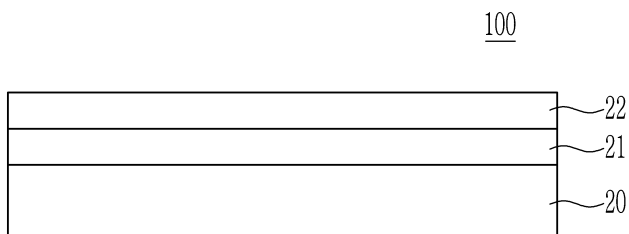
도면2b



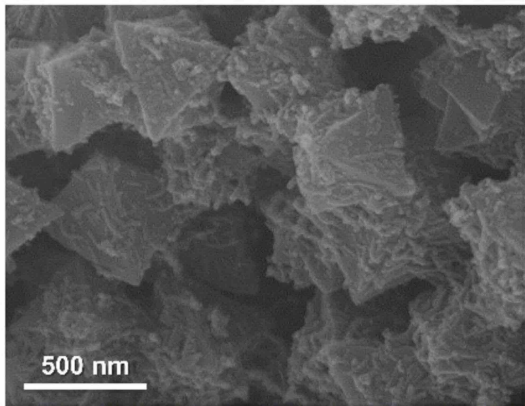
도면3



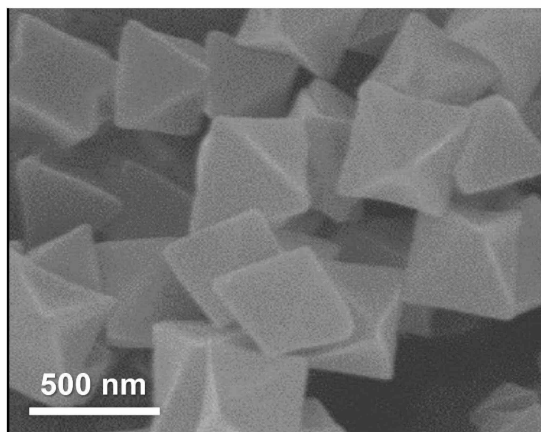
도면4



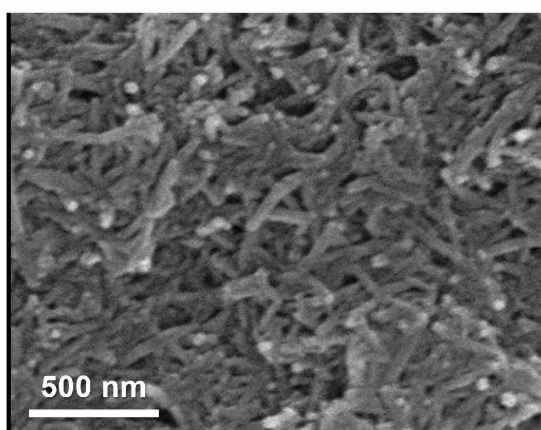
도면5a



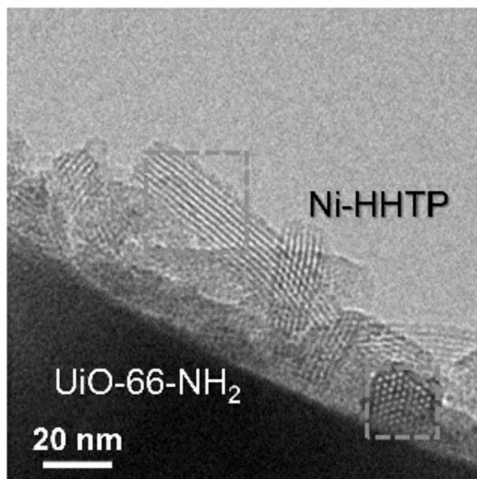
도면5b



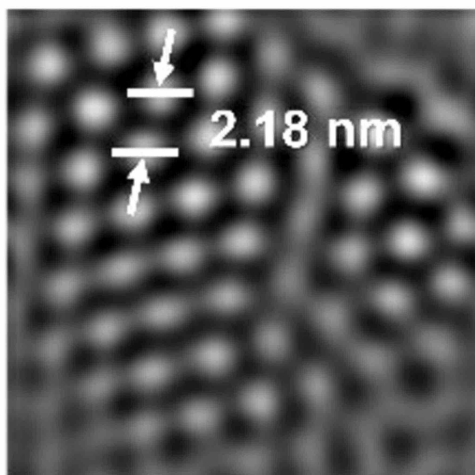
도면5c



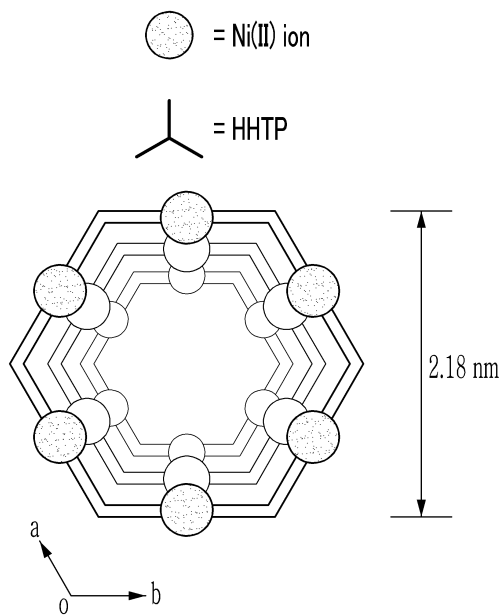
도면6



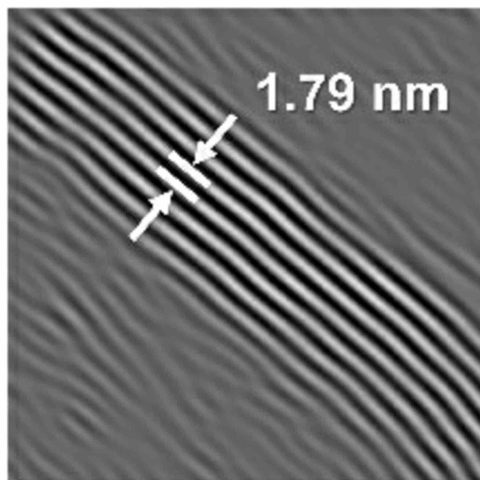
도면7a



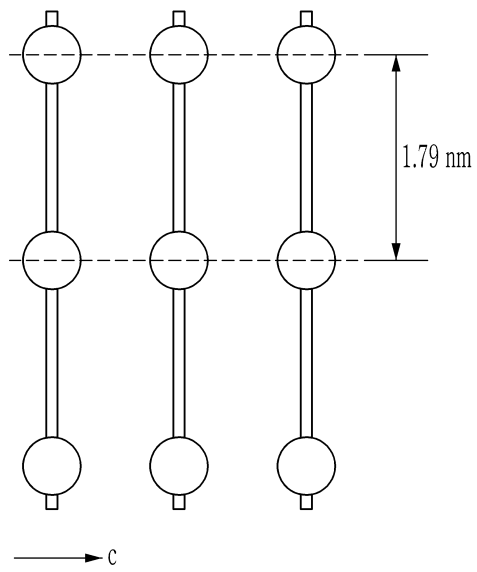
도면7b



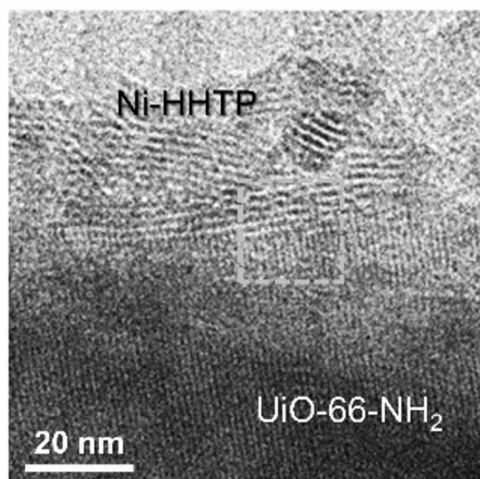
도면8a



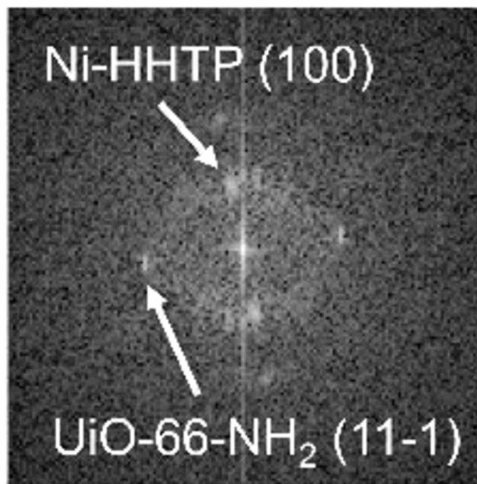
도면8b



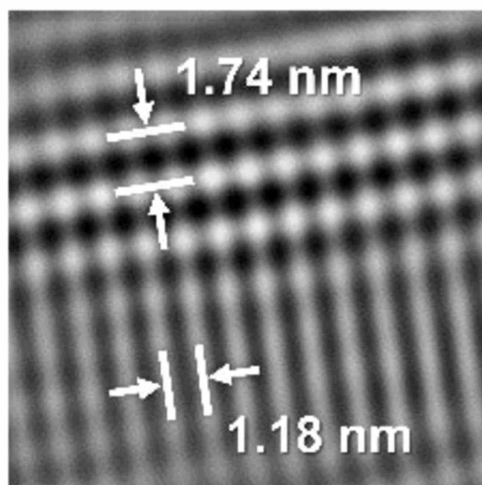
도면9



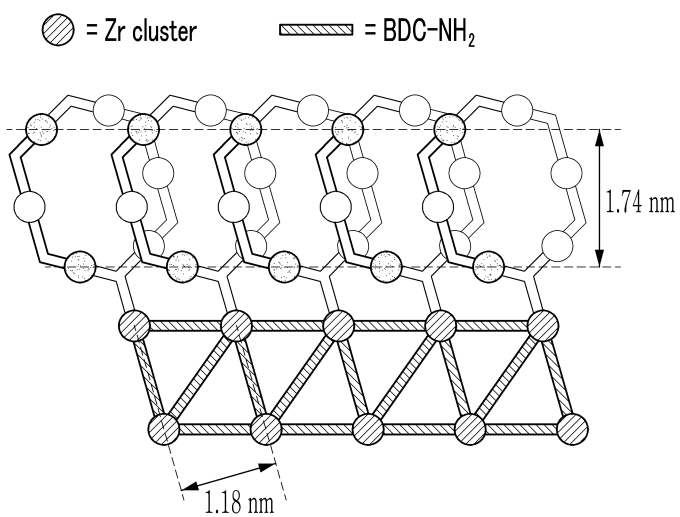
도면10a



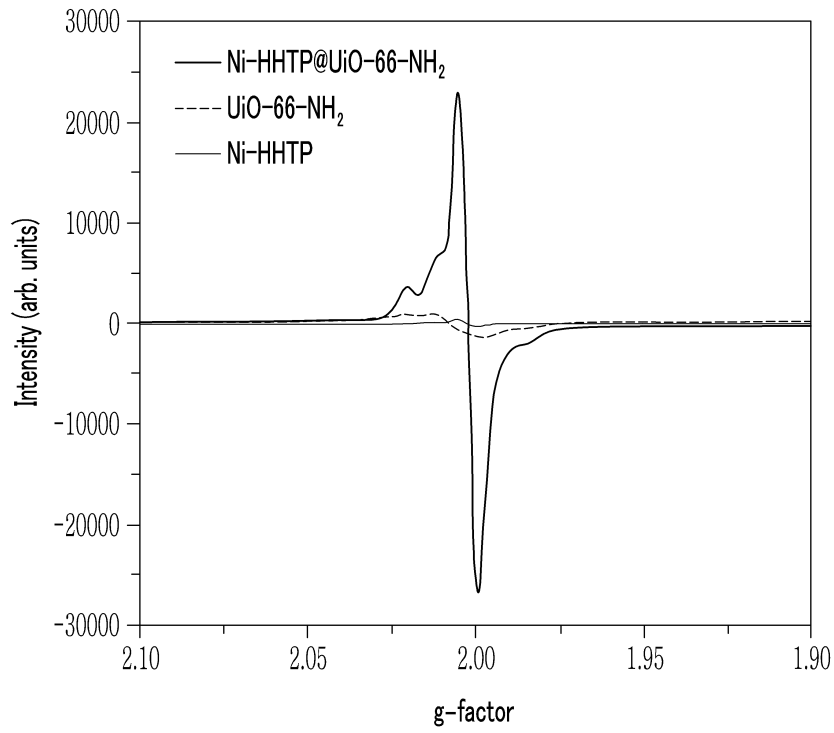
도면10b



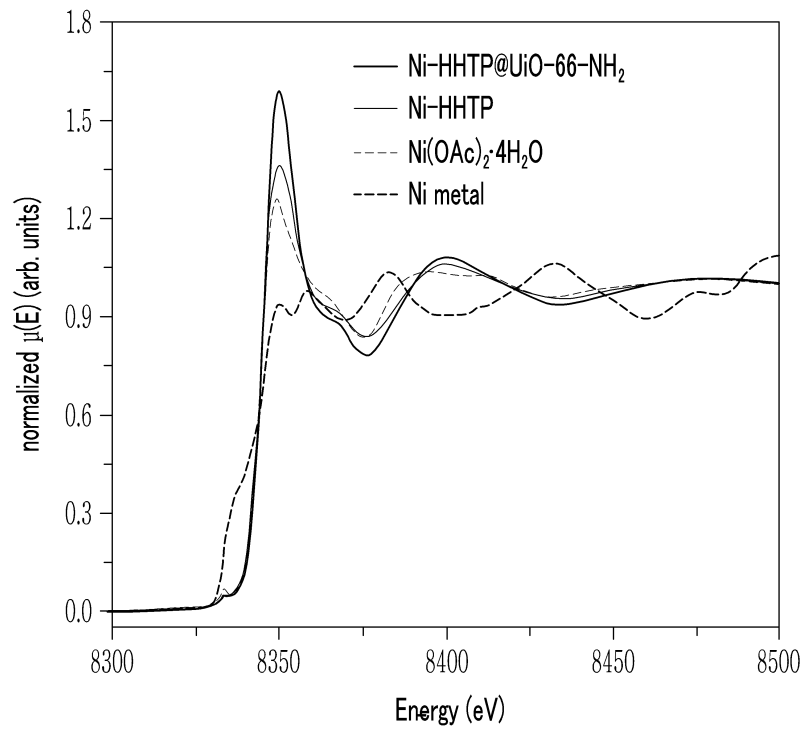
도면10c



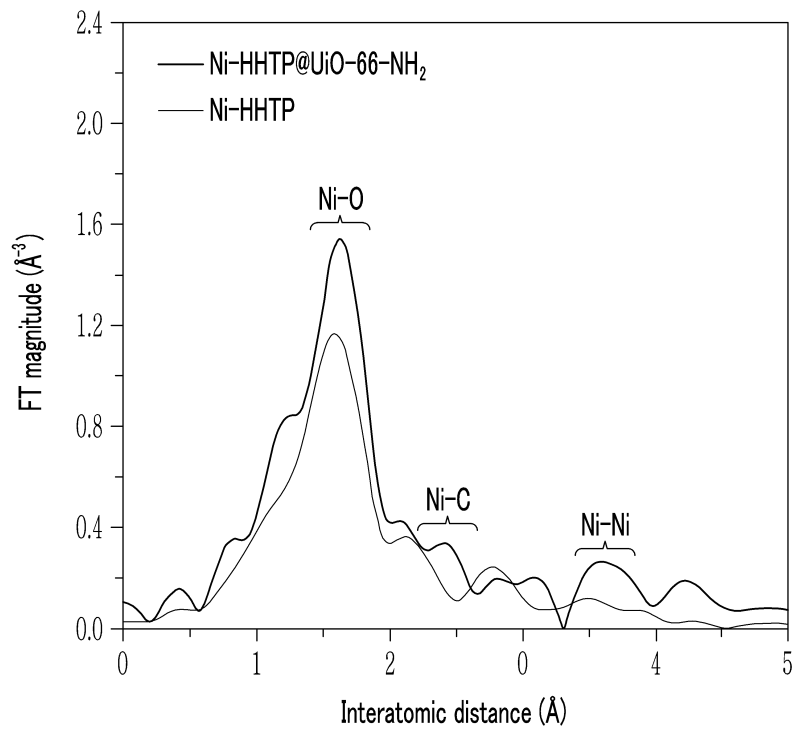
도면11



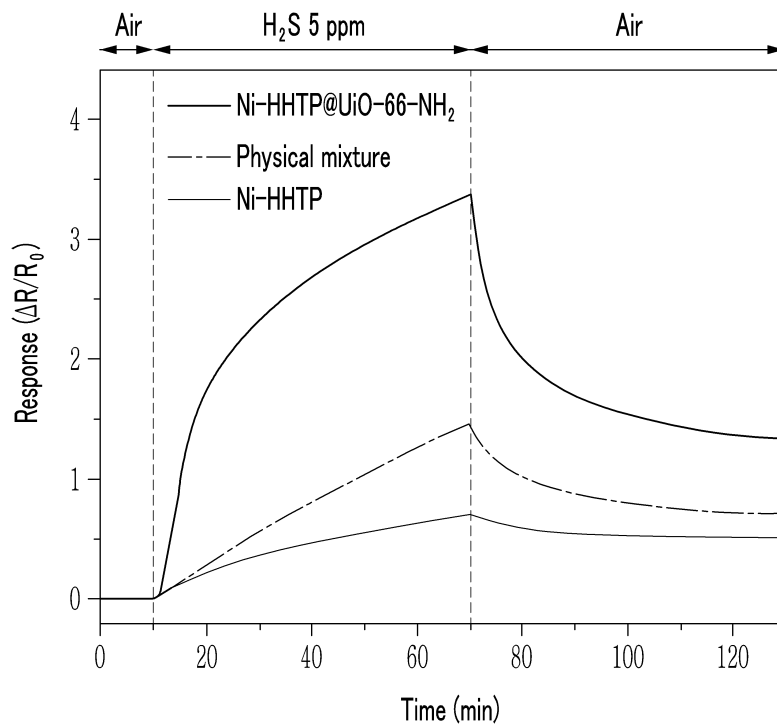
도면12



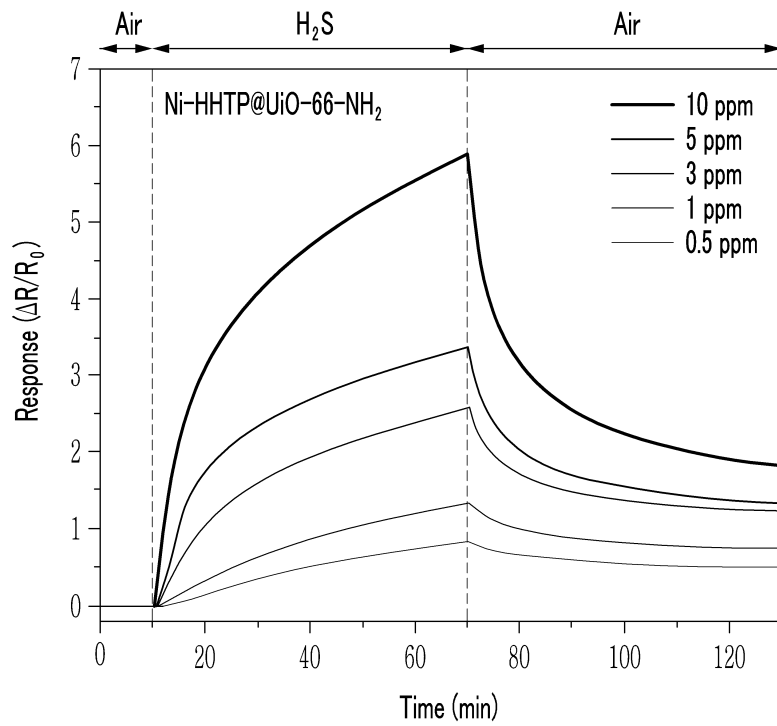
도면13



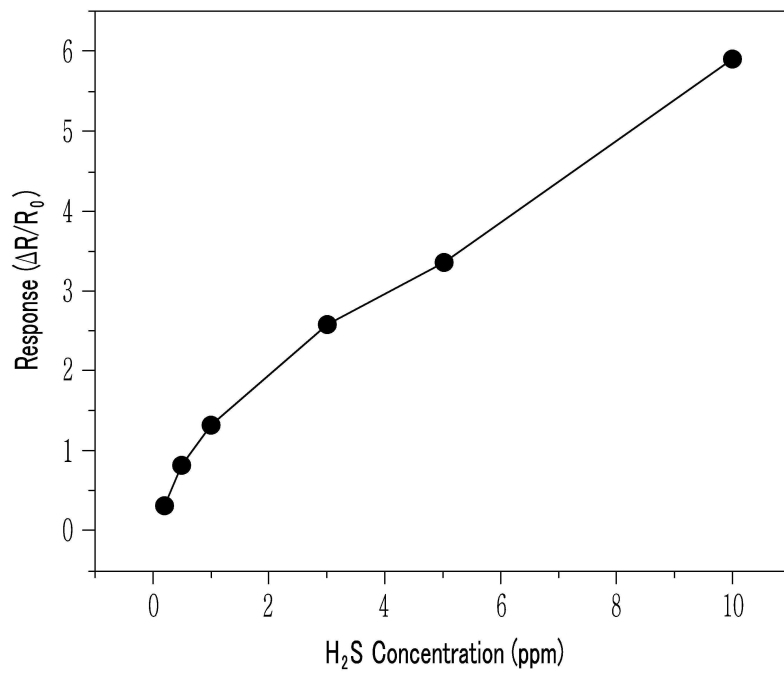
도면14



도면15



도면16



도면17

