



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월15일
(11) 등록번호 10-1686398
(24) 등록일자 2016년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4074 (2013.01)
C01B 31/0438 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0100445
(22) 출원일자 2015년07월15일
심사청구일자 2015년07월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140035139 A
KR1020150020334 A
P.A. Pandey et al. Sensors and Actuators B. 2013, Vol. 183, pp. 478-487.*
Shaobin Tang et al. RSC Advances. 2014, Vol. 4, pp. 23084-23096.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
전기준
서울특별시 영등포구 국회대로44길 11-13
안승배
울산광역시 동구 방어진순환도로 1099 1602호 (서부동, 신광그린파크)
비제이
인천광역시 남구 재념이길 147-7 204동 104호 (용현동, 문학아파트)
(74) 대리인
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 4 항

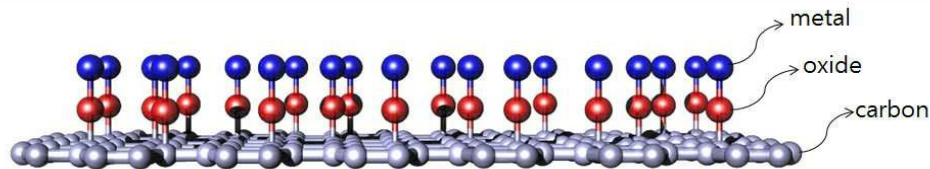
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체

(57) 요약

본 발명은 그래핀의 물성 및 화학 특성이 향상되면서도 구조의 안정성이 뛰어난 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 제공하고자 한다. 본 발명에 따르면, 단층 그래핀에 금속 원자를 산소 원자가 링크하여 금속 원자를 그래핀에 강하게 결속시킴으로써 구조적 안정성이 향상되는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 2204/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A1A1006365

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진연구자지원사업

발 연구과제명 저농도 유해대기오염물질 모니터링용 고감도 그래핀/금속 산화물 나노구조체 기반 센서 개

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 소재의 박막에 산소 원자를 링크로 하여 팔라듐 원자가 흡착된 팔라듐-옥사이드-탄소 구조이며,
상기 팔라듐-옥사이드-탄소 구조는, 염화 팔라듐(PdCl_2)과 염산(HCl)이 혼합된 탈이온화된 증류수에 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 범위의 전류가 인가되어 생성된 것을 특징으로 하는 팔라듐-옥사이드-탄소 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄소 소재의 박막은,
단층 그래핀(single layer graphene)인 것을 특징으로 하는 팔라듐-옥사이드-탄소 복합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

탄소 소재의 박막에 산소 원자를 링크로 하여 팔라듐 원자가 흡착된 구조이며,
상기 구조는, 염화 팔라듐(PdCl_2)과 염산(HCl)이 혼합된 탈이온화된 증류수에 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 범위의 전류가 인가되어 생성된 것을 특징으로 하는 팔라듐-옥사이드-탄소 구조의 수소 센서.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 탄소 소재의 박막은,
단층 그래핀(single layer graphene)인 것을 특징으로 하는 팔라듐-옥사이드-탄소 구조의 수소 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체에 관한 것으로서, 특히 탄소 박막에 금속계의 원자를 산소 원자로 링크하여 형성한 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 원자적 스케일에서 금속과 비금속 층 사이에 다른 원자가 결합된 구조는 의미가 있다. 그 예시로서, 형상학적 컨트롤로 원물질의 특성이 향상되거나 두 물질간 인터락킹에 의해서 구조적으로 물성이 강해지는 등의 이점이 생길 수 있다.
- [0003] 한편, 그래핀 소재는 탄소 원자들이 모여 2차원 평면을 이루고 있는 벌집격자 구조로서, 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막이다. 그래핀은 0.2nm의 두께로 매우 얇으면서 물리적, 화학적 안정성이 신소재로 각광 받는 탄소나노튜브를 뛰어넘는 소재로 평가받고 있다.
- [0004] 그래핀 재료는 그 응용 분야를 넓히기 위하여 물리적 및 화학적 방법을 통하여 그 물성을 변화시켜 왔다. 최근, 금속 베이스의 단단한 소재와 그래핀 기반의 유연한 소재를 결합하여 그래핀 소재의 용량, 선택성, 전도성 등의 특성을 향상시키려는 하이브리드 구조의 연구 개발이 활발하다. 그러나, 현재까지 금속 소재와 그래핀 소재간 인터페이스에 관한 연구가 부족한 실정이다. 이론적인 연구로는 많은 원자 물질이 그래핀에 다이렉트로 흡착되어 확산없이 강하게 결합될 수 있다는 가능성을 제시하고 있다.
- [0005] 다만, 금속과 같은 원자 물질과 그래핀 소재 사이의 인터페이스는 아직 정확히 연구되지 못하였다. 실험적으로 다른 원자물질과 그래핀을 흡착시키는 공정에 있어 불순물, 결합 등이 포함되어 두 원자간 인터링크의 구조의 제조방법이 개시되지 않았고, 따라서 인터링크된 구조의 성능 평가에 관한 문헌도 많지 않은 실정이다.
- [0006] 단일 그래핀 층에 금속 산화물을 흡착시킨 나노 복합체에 관한 종래기술로 미국공개특허 제2014-0030181호가 있다. 상기 문헌에 따른 나노 복합체는 그래핀-금속 산화물(그래핀-금속원자-산소원자)의 구조를 갖는다. 상기 종래기술은 그래핀에 금속 산화물을 흡착하여 용량을 향상시킨 그래핀 복합체를 개시한다. 다만, 이 경우 역시 그래핀과 금속원자 사이의 인터링크에 관한 연구 내용은 개시되지 않았다. 그래핀은 유연성이 높은 소재로 플렉서블 전자 기기에 그 응용성이 뛰어나다. 이러한 상황에서 그래핀과 금속원자는 그래핀의 밴딩에 의해 쉽게 떨어질 수 있는 문제점이 있다.
- [0007] 이에 따라 본 발명은, 단층 그래핀 상에 링크 원자를 이용하여 금속 원자를 결속시킴으로써 금속 원자의 결합력이 향상되어 구조가 안정화되고, 그래핀의 성능이 강화된 복합 구조체에 관하여 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2014-0030181호

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Ekiz, O. O., Urel, M., Guner, H., Mizrak, A. K. & Dana, A. Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide. ACS Nano 5, 2475-2482, (2011).
- (비특허문헌 0002) Wei, Z. et al. Nanoscale Tunable Reduction of Graphene Oxide for Graphene Electronics. Science 328, 1373-1376, (2010).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 그래핀의 물성 및 화학 특성이 향상되면서도 구조의 안정성이 뛰어난 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 메탈-옥사이드-탄소 복합체에 있어서, 탄소 소재의 박막에 산소 원자를 링크로 하여 금속 원자가 흡착된 것을 일 특징으로 한다.

- [0012] 바람직하게, 본 발명에 따른 탄소 소재의 박막은 단층 그래핀(single layer graphene)으로 제공될 수 있다.
- [0013] 바람직하게, 본 발명에 따른 금속 원자는 팔라듐(palladium)으로 제공될 수 있다.
- [0014] 바람직하게, 산소 원자를 링크로 하여 금속 원자가 흡착된 메탈-옥사이드-탄소 구조는 염화 팔라듐(PdCl_2)과 염산(HCl)이 혼합된 탈이온화된 증류수에 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 내지 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 범위의 전류가 인가되어 생성될 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 메탈-옥사이드-탄소 구조의 수소 센서에 있어서 탄소 소재의 박막에 산소 원자를 링크로 하여 팔라듐 원자가 흡착된 것을 다른 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 단층 그래핀에 금속 원자를 산소 원자가 링크하여 금속 원자를 그래핀에 강하게 결속시킴으로써 구조적 안정성이 향상되는 이점이 있다.
- [0017] 또한 본 발명에 따른 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체는, 수소를 흡수하는 성질을 갖는 팔라듐을 유연한 단층 그래핀의 표면에 결속시킴으로써 다양한 분야에 적용이 가능한 수소 센서로 이용될 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 EDM(electrodeposition method)으로 제조하는 모습과 이에 따라 흡착된 팔라듐 원자의 사이즈 분포도를 나타낸 모습이다.
- 도 3은 산소 원자의 링크가 없는 메탈-탄소 구조의 복합체의 라만 매핑 이미지를 나타낸다.
- 도 4는 도 2의 실시예에 따라 제조되어 산소 원자의 링크로 메탈-옥사이드-탄소 구조가 형성된 복합체의 라만 매핑 이미지를 나타낸다.
- 도 5는 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 비교 실험을 위한 도 3의 메탈-탄소 구조의 복합체와 도 4의 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 확인한 모습이다.
- 도 6은 도 3의 팔라듐-그래핀 구조의 복합체를 수소와 반응시켜 성능을 테스트한 결과를 나타낸다.
- 도 7은 도 1의 팔라듐-옥사이드-그래핀 구조의 복합체를 수소와 반응시켜 성능을 테스트한 결과를 나타낸다.
- 도 8은 도 1, 도 3의 각 구조체에 외력을 가하여 구부리는 실험을 통하여 구조의 안정성 테스트를 수행한 결과를 나타낸다.
- 도 9는 도 1, 도 3의 각 구조체의 에너지 흡수 정도를 DFT 계산으로 파악하여 각 구조의 안정성 테스트를 수행한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 첨부된 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 예시적 실시 예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 각 도면에 제시된 동일 참조부호는 실질적으로 동일한 기능을 수행하는 부재를 나타낸다.
- [0020] 본 발명의 목적 및 효과는 하기의 설명에 의해서 자연스럽게 이해되거나 보다 분명해 질 수 있으며, 하기의 기재만으로 본 발명의 목적 및 효과가 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0021] 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 사용된 "흡착원자(adatom)"는 단층 그래핀의 표면에 흡착되는 원자를 포함하는 의미로서, 본 발명에서는 흡착원자의 실시예로서 산소 및 팔라듐이 사용되었다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 나타낸다. 도 1을 참조하면, 메탈-옥사이드

드-탄소 구조의 복합체는 탄소 소재의 박막에 산소 원자를 링크로 하여 금속 원자가 흡착된 구조이다.

- [0023] 본 실시예로 탄소 소재의 박막은 단층 그래핀(single layer graphene)이 될 수 있다. 또한, 본 실시예로 산소 원자를 링크로 흡착되는 금속 원자는 팔라듐(palladium)이 될 수 있다. 메탈 소재로는 팔라듐 외의 금속 원자가 제공될 수 있고 탄소 구조의 박막 또한 그래핀 소재로 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 본 출원인은 상기 실시예에 따라 팔라듐과 산소가 그래핀의 표면에 순차적으로 흡착된 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 제조하였으며, 본 구조가 팔라듐-그래핀 복합체보다 구조의 안정성이 뛰어난을 확인하였다. 단층 그래핀은 화학적 증착에 매우 민감하여 어떤 원자가 흡착되었느냐에 따라 다양한 이점이 발현될 수 있다.
- [0025] 본 실시예로 메탈 소재로 팔라듐 원자를 그래핀에 결합함으로써 상기 복합체는 수소 센서로 이용될 수 있다. 이는 수소를 잘 흡수하고 통과시키며 이에 따라 부피가 변하는 팔라듐의 성질 때문이다. 따라서, 본 실시예에 따른 수소 센서는 탄소 소재의 박막에 산소 원자를 링크로 하여 팔라듐 원자가 흡착된 구조로 제공될 수 있다. 이 경우, 플렉시블한 수소 센서로의 적용이 가능할 것이다.
- [0026] 나노 물질이 결합된 그래핀 복합체는 STEM, HRTEM과 같은 마이크로스코프 장비로 원자들과 인터페이스를 통해 그 구조를 관찰할 수 있다. 상기 장비는 원자 스케일에서 원자들이 흠어지는 정도를 에너지 디텍션으로 검출함으로써 웅스트롬(Å) 이하 단위의 분해능으로 분석이 가능하다.
- [0027] 본 실시예에서는 메탈-옥사이드-탄소 복합체의 구조를 라만 분광기(Raman spectroscopy)으로 확인하였다. 라만 분광법은 특정 분자에 레이저를 쏘았을 때 그 분자의 전자의 에너지 준위의 차이만큼 에너지를 흡수하는 사건을 통해 분자의 종류를 알아내는 방법이다. 라만 분광기는 STEM, HRTEM에 비하여 상대적으로 저가이며 강성(hard)과 연성(soft)이 결합된 복합체의 나노 구조 관찰에 적합하다.
- [0028] 이하, 후술하게 될 도 2에 따라 그래핀에 산소가 흡착되고, 산소에 팔라듐이 흡착된 복합체를 생성하고, 생성된 구조체를 라만 분광법으로 확인한다. 이후, 이를 링크 매개체인 산소 없이 그래핀에 팔라듐이 흡착된 복합체와 비교하여 성능 및 안정성 테스트를 수행하였다.
- [0029] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 EDM(electrodeposition method)으로 제조하는 모습과 이에 따라 흡착된 팔라듐 원자의 사이즈 분포도를 나타낸 모습이다.
- [0030] 도 2와 같이 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체는 전해 흡착법으로 제조될 수 있다. 본 실시예로, 전해 흡착법 시 전해액으로는 염화 팔라듐(PdCl₂)과 염산(HCl)이 혼합된 탈이온화된 증류수를 사용한다. 해당 증류수에 양극(+)은 플래티늄 전극을 사용하고 음극(-)에는 타겟 물질인 그래핀을 배치한다.
- [0031] 이와 같이 세팅된 상태에서, 증류수에 0.1 mA/cm² 내지 1mA/cm² 범위의 전류를 10분에서 120분 사이로 인가하면, 먼저 팔라듐 복합체(PdCl₃H₂O⁻) 이온이 생성되고, 팔라듐-옥사이드(Pd-O) 복합체가 단층 그래핀의 탄소 원자 표면에 흡착된다. 증류수의 온도는 25도 내지 50도가 바람직하다. 이후, 산소 원자를 링크로 팔라듐 원자는 지속적으로 그래핀 표면에 흡착되어 원자층을 형성한다.
- [0032] 본 실시예에 따른 EDM 조건으로 생성된 팔라듐-산소-그래핀 복합체에 흡착된 팔라듐은 평균 20nm 내지 30nm의 나노 입자 형태로 결합되었다. 도 2의 팔라듐 입자의 크기는 SEM을 통해 측정하였다.
- [0033] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 또한, 이하의 실시예에서는 특정 화합물을 이용하여 예시하였으나, 이들의 균등물을 사용한 경우에 있어서도 동등 유사한 정도의 효과를 발휘할 수 있음은 당업자에게 자명하다.

[0034] 실시예 1

[0035] 1) 단층 그래핀(SLG)의 제조

[0036] 25μm 두께의 구리 호일에 화학증착법을 이용하여 SLG를 성장시켰다. 카본 소스로는 메탄을 이용하였다. 성장 온도와 시간은 각각 1000℃와 35min을 유지하였다. 구리 호일 위의 그래핀에 지지층으로서 PMMA를 코팅시킨 다음, 상기 구리 호일을 암모늄 퍼설페이트 수용액을 이용한 습식 에칭법으로 제거시켰다. 상기 구리 호일을 완전히 에칭시킨 다음, 그래핀/PMMA 샘플을 증류수로 30분간 세척시켰다. 상기 그래핀/PMMA를 SiO₂/Si 기판에 전

이시킨 다음, 140℃에서 30분간 건조시켰다. 그리고 상기 PMMA 코팅층을 아세톤에 녹여 제거시켰다.

2) 팔라듐-산소-그래핀 복합체 제조

본 실시예에서는 제조된 단층 그래핀에 산소-팔라듐을 순차적으로 흡착시키기 위하여 전해 흡착법(EDM)을 사용하였다. 전해액으로는 염화 팔라듐(PdCl₂)과 염산(HCl)이 혼합된 탈이온화된 증류수를 사용하였다. 이 경우, 염화 팔라듐은 20mg, 염산은 0.05mL를 100mL의 탈이온화된 증류수와 함께 혼합하였다.

탈이온화된 증류수(Deionized Water)는 물속에 녹아있는 이온이 모조리 제거되어 물이 자체 이온화하여 생긴 이온을 제외하고는 불순물이 하나도 없는 순수한 물을 말한다. 탈이온화된 증류수는 증류수를 양이온, 음이온 교환수지를 순차적으로 통과시킴으로써 제조할 수 있다.

증류수의 온도는 25도로 설정하였다. 양극(+)에는 백금 전극을 사용하였고, 음극(-)에는 타겟 물질인 그래핀을 배치하였다.

이와 같은 조건에서, 0.1 mA/cm²의 전류를 10분간 인가하였다. 이 경우, 팔라듐-옥사이드(Pd-O) 이온은 미리 정해진 탄소의 탑 사이트에 옥사이드 결합되어 최종적으로 팔라듐-옥사이드-탄소(Pd-O-C) 구조의 원자층이 형성된다.

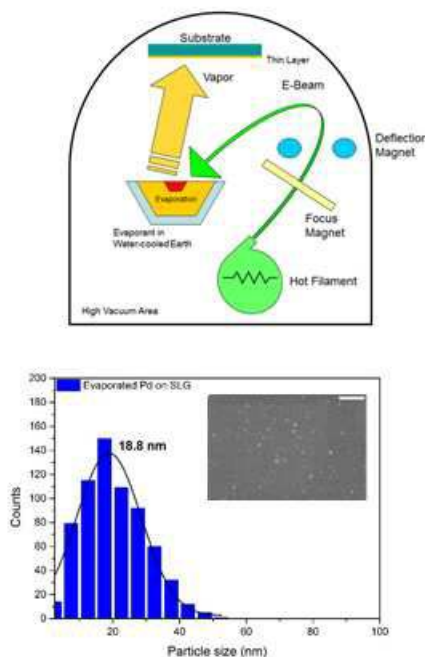
EDM의 조건에 따라, 옥사이드가 링크에 연결되지 않고 최외각에 결합되기도 하므로 본 복합체의 제조 방법은 0.1 mA/cm²의 전류를 25도의 상기 전해액에 10분간 인가하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 전해액의 조건으로는 염화 팔라듐이 20mg, 염산은 0.05mL를 100mL의 탈이온화된 증류수와 함께 혼합된 것이 가장 바람직하다.

이에 따라 제조된 복합체가 탄소-옥사이드-팔라듐의 순서로 결합되었는지는 라만 분광법으로 확인하였으며 이와 관련 후술한다.

3) (대조군)팔라듐-그래핀 복합체 제조

본 실시예에 따른 메탈-옥사이드-탄소 복합체와 비교를 위한 대조군으로 단층 그래핀(SLG) 상에 산소의 링크 없이 팔라듐만 흡착된 구조의 복합체를 제조하였다. 팔라듐-그래핀 복합체의 제조는 하기의 [그림]과 같이 전자빔 증착법(EEM: e-beam evaporation method)을 이용하였다.

[그림]



EEM은 10^{-6} 토르(torr) 기압의 진공 상태에서 0.1Å/sec, 3nm 성장률 조건으로 수행되었다. 이에 따라 단층 그

래핀 상에 흡착된 팔라듐 입자는 도 2와 같이 SEM으로 사이즈를 측정하였으며, 팔라듐은 15~30 nm의 나노 입자로 흡착되어 도 2와 거의 같은 조건의 금속 입자가 그래핀에 결속된 것을 확인할 수 있었다.

[0049] 본 실시예에 따른 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체와 팔라듐-그래핀 복합체의 구조는 라만 분광법으로 확인하였다. 라만 분광 측정은 홀로그래픽 격자가 2,400 grooves/mm이고, 레이저 소스는 532 nm 인 마이크로라만 스펙트로미터(XploRa, Horiba, Japan)를 이용하여 수행하였다.

[0050] 개구수 값이 0.9를 가지는 100배 objective를 이용하였다. (spot area = $1\mu\text{m}^2$). 레이저로 인한 열손상을 피하기 위하여, 상기 측정은 낮은 레이저 파워인 6mW 하에서 수행하였다. 상기 기기는 각 측정을 하기 전에 calibrated 되었고, 기기의 해상도는 약 1 cm⁻¹였다.

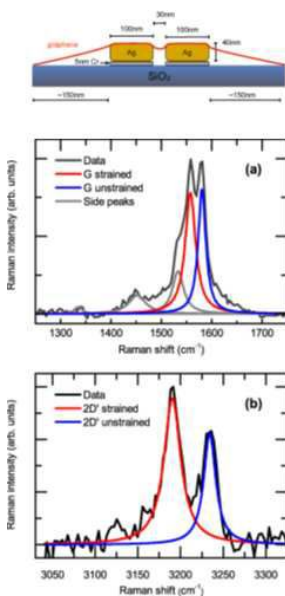
[0051] 라만 매핑은 컴퓨터로 조절된 x-y-트랜스레이션 스테이지(computer controlled x-y translation stage)에 의해 수행되었다. 라만 매핑 이미지는 각 픽셀의 스펙트럼으로부터 얻어진 I_{G'}/I_G ratio의 값을 이용하여 얻었다.

[0052] 도 3은 산소 원자의 링크가 없는 메탈-탄소 구조의 복합체의 라만 매핑 이미지를 나타낸다. 도 3을 참조하면, 에너지 흡수도가 계산된 팔라듐의 피크 강도를 분석하여 팔라듐이 단층 그래핀에 고르게 결합된 것을 확인할 수 있다. 산소의 결합은 G'/G 피크를 통해 결정될 수 있다. 라만 맵핑 이미지는 모두 푸르게 산출되어 산소 원자가 흡착되지 않은 팔라듐-그래핀 구조의 복합체임을 확인할 수 있다.

[0053] 도 4는 도 2의 실시예에 따라 제조되어 산소 원자의 링크로 메탈-옥사이드-탄소 구조가 형성된 복합체의 라만 매핑 이미지를 나타낸다. 도 4를 참조하면, 라만 맵핑에서 단층의 그래핀 표면에 산소가 결합된 것을 확인할 수 있다.

[0054] 이는 그래프의 G' 와 G 피크의 비율을 통해 확인된다. 그래핀의 표면에 산소 원자가 결합된 경우, G 피크가 G' 위치로 이동된다. 이러한 현상은 그래핀의 스트레스와 도핑 이펙트에 의한 것이다. 그래핀은 인장변형 하에서, G 피크는 왼쪽 지점으로 이동되며, 그래핀 층에 흡착원자(adatom)가 표면에 부착되면 G 피크는 오른쪽으로 이동된다. 이는 하기의 [참고]와 같이 SiO₂ 기판에 Ag 흡착원자가 결합시 라만 분광법으로 분석한 결과에 따라 기 연구된 결과이다.

[0055] [참고]



Nano Lett. 2013, 13, 301-308

[0056]

[0057] 라만 매핑 결과 옥사이드, 팔라듐의 흡수에너지가 존재하며 라만 스펙트럼 분석에 의하면 EDM에 의하여 팔라듐이 산소 원자를 링크로 그래핀 상에 결합된 것으로 이해될 수 있다.

[0058] 도 5는 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 대조군인 도 3의 메탈-탄소 구조의 복합체와 도 4의 메탈-옥사이드-탄소 구조의 복합체를 확인한 모습이다. XPS 데이터의 결합 에너지(eV)와 intensity 결과를 보면, 도 3 및 4의 라만 데이터와 일치된 해석이 가능하다.

[0059] 광전자 분광기로 200eV의 에너지를 인가하여 직경이 400um인 타겟 지점을 측정하였다. 측정 동안 베이스 압력은 1×10^{-9} (bar)로 유지하였다.

[0060] 이하, 도 1 내지 5에서 확인된 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체와 팔라듐-그래핀 복합체를 이용하여, 흡착원자가 인터링크된 구조의 본 실시예의 복합체의 성능 및 안정성이 더 우수한지 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

[0061] 실험예 2

[0062] 1) 수소 센서로서의 성능 평가

[0063] 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체와 팔라듐-그래핀 복합체는 수소를 감지하는 센서로서의 퍼포먼스가 가능하다. 이에 따라, 챔버 상에 1% 농도의 수소 가스를 유입하여 센서의 성능을 테스트하였다. 배기구에는 진공 펌프와 연결하여 정확한 농도의 수소 가스를 오염없이 제공하였다.

[0064] 도 6은 도 3의 팔라듐-그래핀 구조의 복합체를 수소와 반응시켜 성능을 테스트한 결과를 나타낸다. 도 6을 참조하면, 팔라듐-그래핀 복합체는 수소의 반응에 따라 팔라듐 원자가 단층 그래핀 상에서 이탈되어 센서의 성능이 시간에 따라 점점 감소되는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 도 7은 도 1의 팔라듐-옥사이드-그래핀 구조의 복합체를 수소와 반응시켜 구조의 안정성 테스트를 수행한 결과를 나타낸다. 도 7을 참조하면, 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체는 수소의 반응에도 산소 원자가 팔라듐 원자를 인터락킹하여 그래핀 상에 팔라듐 원자의 이탈이 거의 일어나지 않음으로써 센서의 성능이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0066] 2) 휨(bending) 실험에 의한 복합체의 구조적 안정성 평가

[0067] 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체와 팔라듐-그래핀 복합체를 상하로 외압을 가하는 인장 실험 기구를 이용하여 반경 3mm에 굽힘을 1000회 가하였다. 도 8은 도 1, 도 3의 각 구조체에 외력을 가하여 구부리는 실험을 통하여 구조의 안정성 테스트를 수행한 결과를 나타낸다.

[0068] 도 8을 참조하면, 팔라듐-그래핀 복합체는 sensitivity 특성이 1을 기준으로 1에서 0.7 범위까지 떨어졌으나, 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체는 sensitivity 특성이 1에서 0.85 범위까지 떨어진 것으로 평가되었다. 이것은 기계적 인장강도에서 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체가 우수한 것을 나타낸다. 따라서, 산소 원자가 그래핀과 팔라듐 사이에 인터링크되어 구조적 안정성이 강화된 것으로 이해될 수 있다. 결국, 메탈과 같은 hard한 소재와 비금속인 soft한 소재 사이에 인터링크된 원자는 hard-soft 인터페이스를 강화함으로써 복합체의 퍼포먼스를 강화시키는 것으로 평가된다. 상기 성능 평가를 이론적으로 확인하기 위하여 DFT(density functional theory)로 원자간 결합력인 흡수 에너지(absorption energy)를 계산하였다.

[0069] 2) DFT 계산에 의한 복합체의 구조적 안정성 평가

[0070] DFT 계산은 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)를 사용하여 수행하였다. 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체와 팔라듐-그래핀 복합체의 스트레스 테스트를 에너지와 외력이 각각 10^{-6} , 0.01 eV/Å 까지 가한 상황에서 흡수 에너지를 하기 [수학식]에 따라 계산하였다.

[0071] [수학식]

$$E_a = n_{Pd} * E_{Pd} - n_O * E_O - E_{Gr} - E_{total}$$

[0072]

[0073] 여기서, E_{total} 은 흡착원자가 결속된 복합체가 굽혀진 상태에서의 흡수 에너지를 나타낸다. E_{Pd} 와 E_O 는 격리된 팔라듐(Pd)과 산소(O)원자의 에너지를 나타낸다. n_{Pd} 와 n_O 는 슈퍼셀 안의 팔라듐(Pd)과 산소(O)원자

의 개수를 나타낸다. 슈퍼셀은 z 축 방향으로 30 Å의 진공 공간에서 복합체의 4x4 범위로 설정하였다. E_{Gr} 은 격리된 단층 그래핀의 에너지를 나타낸다.

[0074] 도 9는 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체와 팔라듐-그래핀 복합체의 에너지 흡수 정도를 DFT 계산으로 파악하여 각 구조의 안정성 테스트를 수행한 결과를 나타낸다. 도 9를 참조하면, 단층 그래핀의 탄소 구조는 팔라듐 또는 팔라듐-옥사이드가 결합될 수 있는 위치로 탑(T), 브릿지(B), 할로우(H)의 세 공간으로 분류할 수 있다.

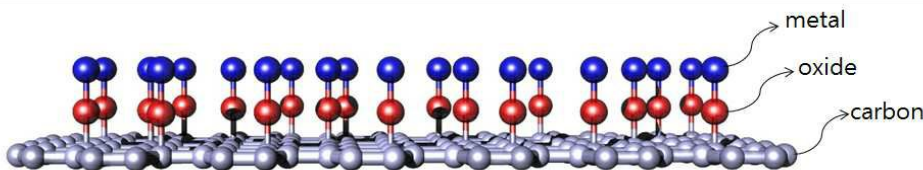
[0075] 흡수 에너지(eV)의 분석 결과, 팔라듐-그래핀 복합체에서 팔라듐은 1.07eV의 흡수 에너지를 보이므로 할로우(H) 위치에 결합되는 것으로 분석된다. 팔라듐-옥사이드-그래핀 복합체는 흡수 에너지가 3.03eV로 탑(T) 사이트에 팔라듐-옥사이드(Pd-O)가 결합되는 것으로 분석된다.

[0076] 상기 분석에 따르면, 구조적 안정성은 산소 원자가 팔라듐과 그래핀 사이에 링크된 구조의 안정성이 현저히 뛰어난 것으로 이해될 수 있다.

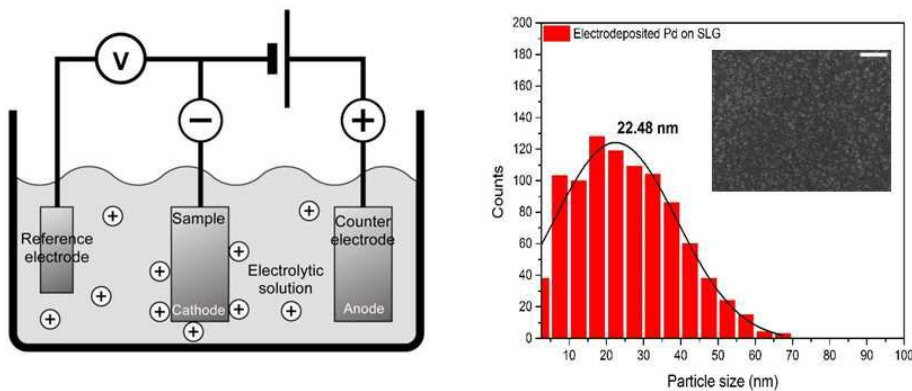
[0077] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리 범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

도면

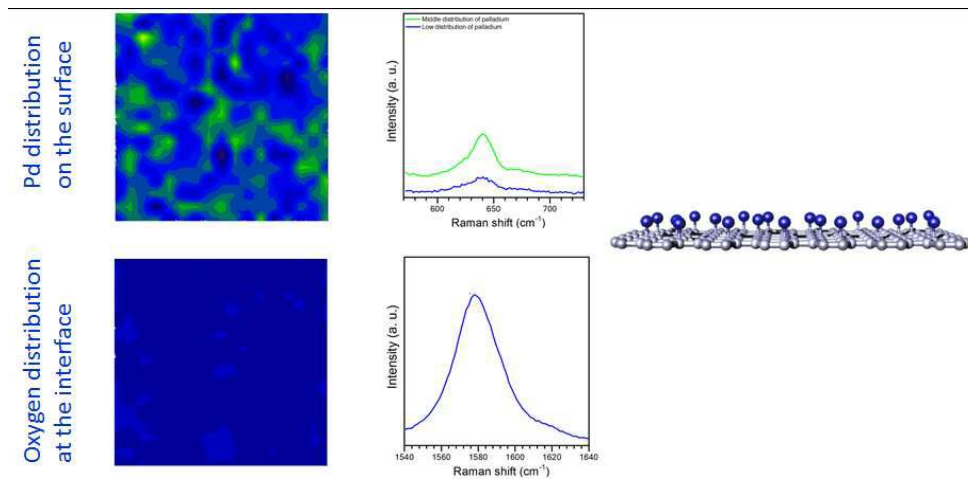
도면1



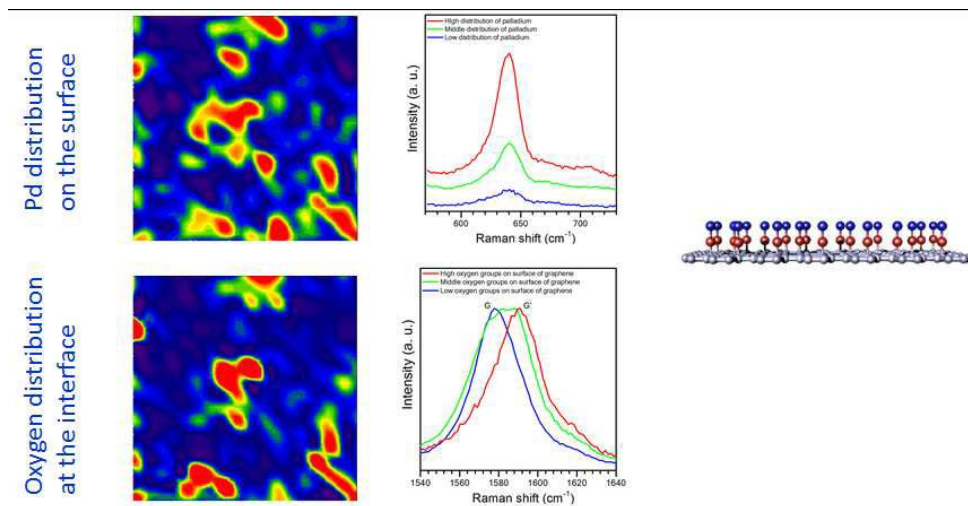
도면2



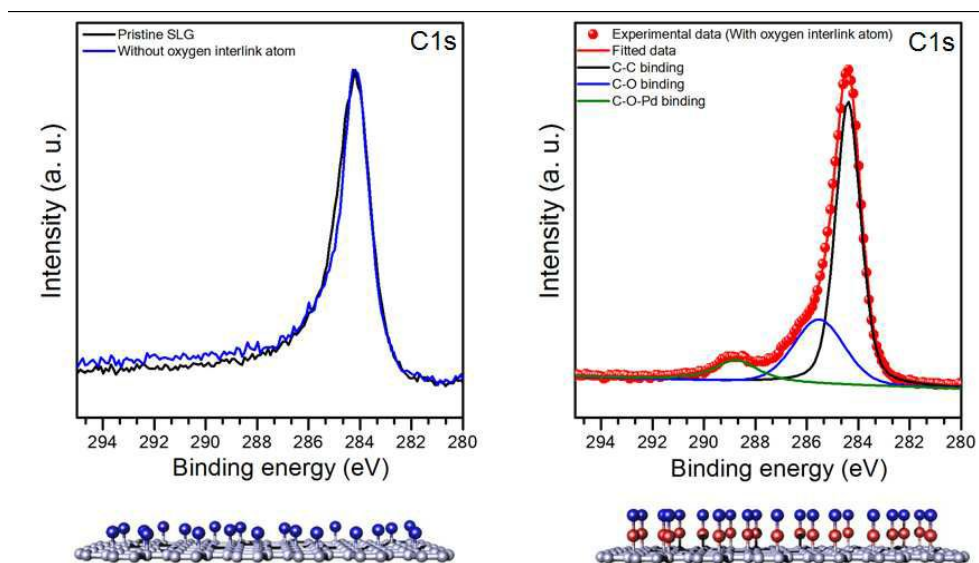
도면3



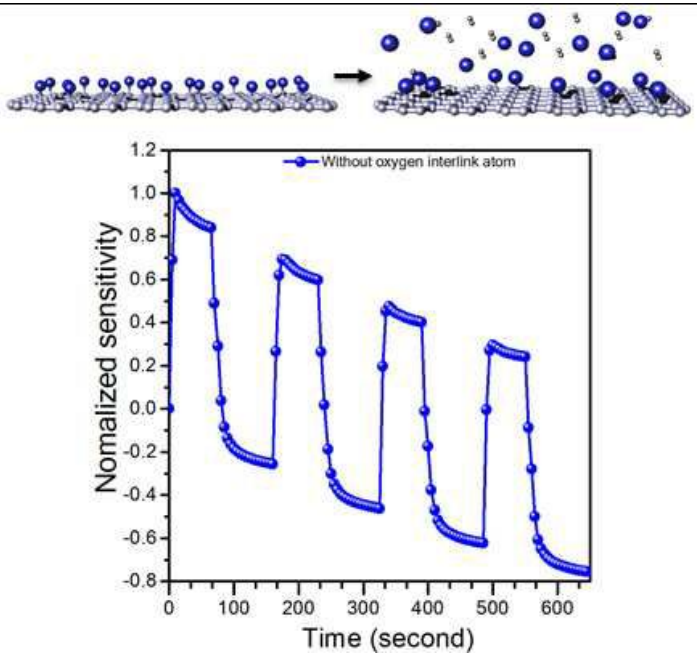
도면4



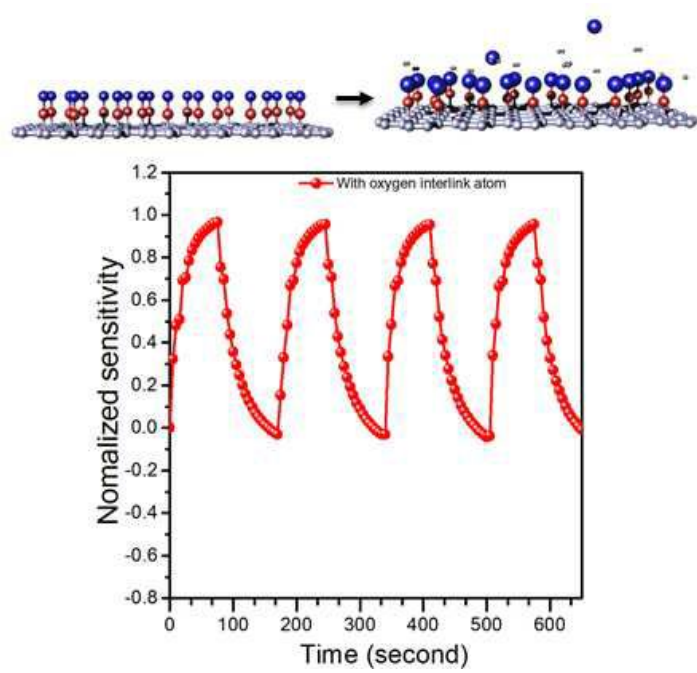
도면5



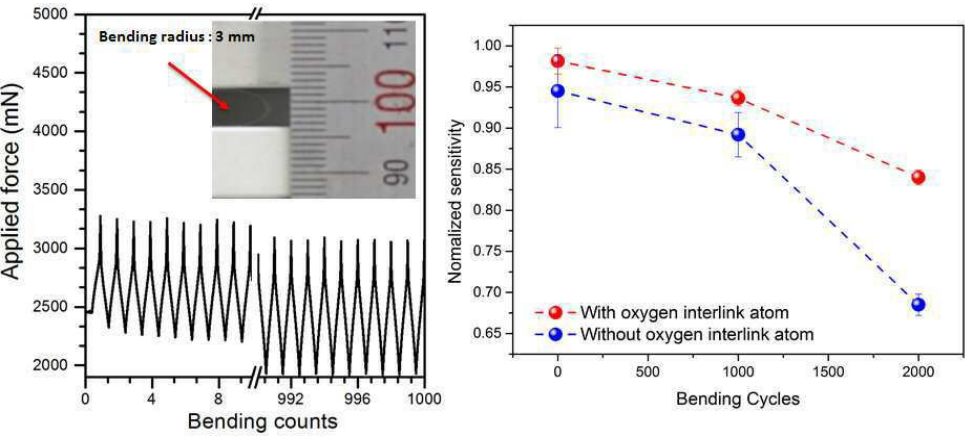
도면6



도면7



도면8



도면9

