



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0089291

(43) 공개일자 2015년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 27/407 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0009743

(22) 출원일자 2014년01월27일

심사청구일자 2014년01월27일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93

(72) 발명자

정귀상

울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 105동  
1202호 (문수마을 동문굿모닝힐)

(74) 대리인

특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 8 항

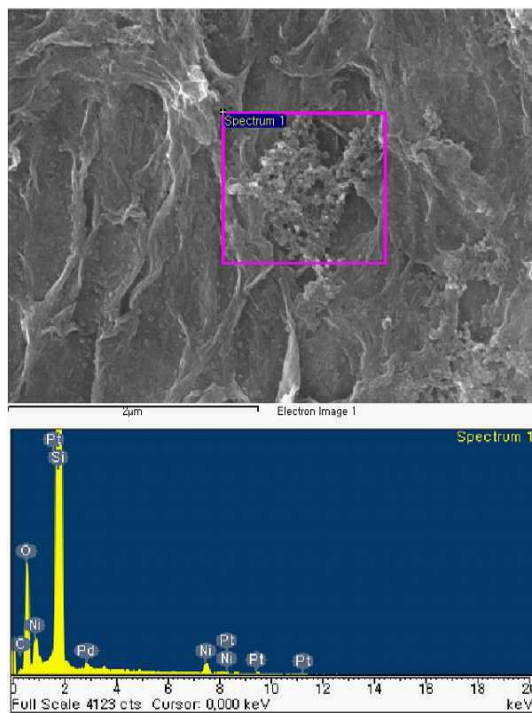
(54) 발명의 명칭 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서 및 그 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 니켈/팔라듐(Ni/Pd)의 2가지 금속의 나노입자 지지 그래핀(Ni/Pd-Gr)은 간단한 화학적 방법과, 다음의 후 어닐링 공정을 통해 합성되었다. 비저항형 Pd 나노입자(Pd NPs)에 첨가된 소량의 Ni로 Pd-Gr 나노입자로 되어있는 수소(H<sub>2</sub>)센서

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



의 특징으로써, Pd 격자에 심어진 Ni의 서로 다른 양과 함께 Pd NPs는 Ni-Pd 전구체의 몰 비를 변화시키는 것에 의해 합성되었다. 본 발명의 결과로써 Ni의 첨가는 수소( $H_2$ )센서 기반 Pd-Gr 복합체의 수행능력을 강화할 뿐만 아니라, 히스테리시스 거동을 상쇄하는 것을 가리킨다.  $H_2$ 는 적절한 Ni/Pd 비와 함께 완전하고 급속한 회복반응에 기초하여 1에서 1000ppm까지 탐지될 수 있다. 7%(Ni/Pd ~7%)의 최적의 Ni/Pd 비에서, 센서는 뚜렷한 감도 강화와 반응 시간을 보여주었고, 히스테리시스 거동이 없었다. Pd-Gr 나노복합체에 기반을 둔 수소( $H_2$ )센서에서 Pd NPs에 Ni를 첨가하는 것은 구조적인 안정성과 신뢰성을 이끈다.

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

비저항형 팔라듐 나노입자(Pd NPs)에 니켈 나노입자(Ni NPs)를 첨가하여 니켈/팔라듐(Ni/Pd)의 2가지 금속의 나노입자로 형성된 니켈-팔라듐 나노복합체를 그래핀에 부착시켜 지지한 나노입자 지지 그래핀(Ni/Pd-Gr)으로 만든 수소센서인 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 나노입자(Pd NPs)에 첨가하는 니켈 나노입자(Ni NPs)의 비율을 나타내는 니켈/팔라듐(Ni/Pd)의 비는 7% 이하인 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항의 수소센서의 제조방법에 있어서,

팔라듐 나노입자(Pd NPs)가 포함된 일정 농도의 팔라듐 염화물( $\text{PdCl}_2$ )에 니켈 나노입자(Ni NPs)가 포함된 일정 농도의 니켈 염화물( $\text{NiCl}_2$ )을 용해하는 단계;

상기 단계에 의해 혼합된 팔라듐과 니켈 염화물( $\text{PdCl}_2 + \text{NiCl}_2$ )을 그래핀 산화물(GO)과 실온에서 교반하면서 1대1로 혼합하여 나노복합체의 혼합물을 합성하는 단계;

상기 혼합물을 합성할 때 환원제를 추가로 첨가하여 실온보다 더 높은 온도에서 교반하는 단계;

상기 환원제의 첨가에 의해 환원된 니켈-팔라듐 그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체의 혼합물을 현탁액으로 하여 분사에 의해  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기지에 침전시키는 단계;

상기 혼합물을 침전시키는 단계에 의해 형성된 Ni/Pd-Gr/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기지의 표면에 귀금속을 도금하여 오믹(Ohmic) 접촉층을 형성하여 단계; 및

상기 오믹(Ohmic) 접촉층이 형성되어 만들어진 Ni/Pd-Gr/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  센서칩을 후 어닐링으로 열처리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 팔라듐 염화물( $\text{PdCl}_2$ )에 용해되는 니켈 염화물( $\text{PdCl}_2 + \text{NiCl}_2$ )은 농도조절에 의해 니켈 나노입자(Ni NPs)가 7% 이하로 첨가되는 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 환원제는 65중량%의 환원제 수화물( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )인 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법.

#### 청구항 6

제3항에 있어서,

상기  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기지에 나노복합체 혼합물을 분사할 때  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기지를 일정온도로 가열하는 것을 특징으로 하는

니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법.

#### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 박막증착에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법.

#### 청구항 8

제3항에 있어서,

상기 후 어닐링의 열처리는 400℃의 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 30분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 니켈-팔라듐/그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 비저항형 Pd 나노입자(PdNPs)에 소량의 Ni 나노입자(NiNPs)를 첨가하여 형성한 니켈-팔라듐(Ni-Pd) 나노 복합체를 그래핀에 부착하여 지지함으로써 나노입자 지지 그래핀(Ni-Pd/Gr)을 만들고, 이 나노입자 지지 그래핀(Ni-Pd/Gr)을 이용하여 제조한 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[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 타겟을 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 타겟 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  $H_2$  센서는 높은  $H_2$  농도에서 공급 열과 점화 노출에 의해 원인이 되는 센서 칩에 주어진 전력 소비를 문제화하기에 바람직하다. 나노재료에 기반을 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 수소( $H_2$ ) 센서는 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]

다양한 귀금속 촉매 사이에서, 팔라듐(Pd) 나노구조는 잘 알려져 있고 수소( $H_2$ ) 탐지자로 사용하는 것이 일반적이다. 적은 비율에 의한 부피에서 팔라듐은 확장하고, 수소( $H_2$ ) 흡수/탈착 동안에 팔라듐 하이브리드( $PdH_x$ )를 형성한다; 이것은 센서에서 구조적인 불안정과 히스테리시스(hysteresis)를 쉽게 야기하는 원인이 될 수 있다. 수소( $H_2$ ) 센서에 기반을 둔 Pd의 우수한 감도에도 불구하고, 선형성(linearity), 모든 범위 탐지(초기 포화) 및 히스테리시스(hysteresis) 거동의 면에서 몇 가지 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 종래에는 Ni-Pd, Pt-Pd 2가지의 금속, Pd-Ni 얇은 필름에서 나노 갭의 첨가, 단속적인 Pd 나노입자, 또는 Pd 나노 봉/나노 와이

어를 연구하고 있다. 종래 방법들 중에서, 2가지의 금속은 합성의 단순화 및 제조의 양을 포함하는 장점이 있다. Pt-Pd 및 Ni-Pd과 같은 2가지의 금속은 Pd 격자에 깊게 침투하는 것으로부터 수소( $H_2$ ) 분자를 막고 센싱 재료의 구조적인 안정성을 개선한다. Pd-Ni은 그것의 내구성과 빠른 반응 시간에 기인하여 특히 주목을 받고 있다.

[0005]

최근에 그래핀은 팔라듐 나노입자(PdNP) 촉매를 지지하거나, 또는 팔라듐-그래핀(Pd-Gr) 나노복합체를 형성하기 위한 잠재적인 재료로 뛰어난 성질을 보여주고 있고, 높은 감도, 안정성 및 유연성의 면에서 수소( $H_2$ ) 센싱에 대해 매력적인 결과를 내고 있다. 본 발명자의 이전 연구에서, 우리는 그래핀 산화물(GO) 수용액과 팔라듐(Pd) 전구체로부터 팔라듐-그래핀(Pd-Gr) 복합체를 만들었고, 비저항에 기반을 둔 수소( $H_2$ ) 센서로서 이 복합체를 적용하였다. 본 발명자의 이전 실험으로부터, 비록 팔라듐-그래핀(Pd-Gr) 복합체가 낮은 온도에서 수소( $H_2$ ) 탐지에 대한 잠재력을 보여주지만, 센서에 남아있는 히스테리시스(hysteresis) 거동은 심각한 문제임을 명확히 하였다.

## 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 비저항에 기반을 둔 수소( $H_2$ ) 센서를 위한 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체를 합성하고, 센서 수행에서 Pd-Gr 복합체에 섞여진 Ni의 영향을 평가하는 것으로, 수소( $H_2$ ) 센서의 감도, 반응시간 및 히스테리시스(hysteresis) 거동은 Ni/Pd 다양한 비에서 변화를 평가하며, 이로 인해 Pd-Gr 기반 복합체의 수소( $H_2$ ) 센싱 수행능력을 개선하기 위해 팔라듐 나노입자(Pd NPs)에 첨가되는 니켈 나노입자(Ni NPs)를 나타내는 최적의 Ni/Pd 비가 7% 이하임을 이끌어낸 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서를 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0009]

상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서는, 비저항형 팔라듐 나노입자(Pd NPs)에 니켈 나노입자(Ni NPs)를 첨가하여 니켈/팔라듐(Ni/Pd)의 2가지 금속의 나노입자로 형성된 니켈-팔라듐 나노복합체를 그래핀에 부착시켜 지지한 나노입자 지지 그래핀(Ni/Pd-Gr)으로 만든 수소센서인 것을 특징으로 하고 있다.

[0010]

또 상기 팔라듐 나노입자(Pd NPs)에 첨가하는 니켈 나노입자(Ni NPs)의 비율을 나타내는 니켈/팔라듐(Ni/Pd)의 비는 7% 이하인 것이 바람직하다.

[0011]

또 본 발명의 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법은, 팔라듐 나노입자(Pd NPs)가 포함된 일정 농도의 팔라듐 염화물( $PdCl_2$ )에 니켈 나노입자(Ni NPs)가 포함된 일정 농도의 니켈 염화물( $NiCl_2$ )을 용해하는 단계; 상기 단계에 의해 혼합된 팔라듐과 니켈 염화물( $PdCl_2+NiCl_2$ )을 그래핀 산화물(GO)과 실온에서 교

반하면서 1대1로 혼합하여 나노복합체의 혼합물을 합성하는 단계; 상기 혼합물을 합성할 때 환원제를 추가로 첨가하여 실온보다 더 높은 온도에서 교반하는 단계; 상기 환원제의 첨가에 의해 환원된 니켈-팔라듐 그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체의 혼합물을 현탁액으로 하여 분사에 의해 SiO<sub>2</sub>/Si 기지에 침전시키는 단계; 상기 혼합물을 침전시키는 단계에 의해 형성된 Ni/Pd-Gr/SiO<sub>2</sub>/Si 기지의 표면에 귀금속을 도금하여 오믹(Ohmic) 접촉층을 형성하여 단계; 및 상기 오믹(Ohmic) 접촉층이 형성되어 만들어진 Ni/Pd-Gr/SiO<sub>2</sub>/Si 센서칩을 후 어닐링으로 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0012] 또 상기 팔라듐 염화물(PdCl<sub>2</sub>)에 용해되는 니켈 염화물(PdCl<sub>2</sub>+NiCl<sub>2</sub>)은 농도조절에 의해 니켈 나노입자(Ni NPs)가 7% 이하로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0013] 또 상기 환원제는 65중량%의 환원제 수화물(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)인 것이 바람직하다.

[0014] 또 상기 SiO<sub>2</sub>/Si 기지에 나노복합체 혼합물을 분사할 때 SiO<sub>2</sub>/Si 기지를 일정한 온도로 가열하는 것이 바람직하다.

[0015] 또 상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 박막증착에 의해 형성하며, 상기 후 어닐링의 열처리온도는 400℃의 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 30분 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

[0016] 본 발명의 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서 및 그 제조방법에 의해, 팔라듐 나노입자에 적절한 비율로 니켈 나노입자를 첨가한 나노복합체를 그래핀에 부착하여 지지하고, 상기 나노복합체 지지 그래핀으로 수소센서를 만들면, 상기 수소센서의 수행능력과 관련된 감도와 반응 시간 및 반응 값이 개선되고, 히스테리시스(hysteresis) 거동이 없어지며, 이로 인해 수소센서의 안정성 및 신뢰성을 이끄는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 GO, PdCl<sub>2</sub> 및 NiCl<sub>2</sub> 용액의 수용액으로부터 하나의 단계에서 성공적으로 합성되었던 본 발명의 Ni/Pd-Gr 나노복합체의 이미지

도 2는 본 발명의 합성된 Ni/Pd-Gr 나노복합체로서의 TEM 이미지

도 3a는 Ni의 서로 다른 첨가량으로 본 발명의 Pd-Gr 나노복합체의 XRD 패턴 그래프

도 3b는 E2g 모드의 제1 분산에 대응하는 1600cm<sup>-1</sup>에서 G 피크를 포함하는 그래핀의 라만 스펙트럼(Raman spectra) 그래프

도 4a는 실온(RT)에서 2개의 Au 접촉층과 함께 SiO<sub>2</sub>/Si 기지에 H<sub>2</sub> 센싱 재료로서 Ni/Pd-Gr 얇은 필름으로 구성된, 제조된 비저항 H<sub>2</sub> 센서의 도식적인 이미지

도 4b는 하나의 시험 사이클에서 일련의 Ni/Pd 비에 대한 Pd-Gr 복합체에 기반을 둔 상대적인 비저항 H<sub>2</sub> 센서의 반응을 보여주는 그래프

도 5는 실온에서 1부터 1000ppm까지 이르고, 다양한 H<sub>2</sub>농도에 노출한 다음 다양한 복합체 샘플의 실시간 반응을 보여주는 그래프

도 6의 (a), (b), (c), (d)는 실온에서 H<sub>2</sub> 센싱에 대해 Pd-Gr 복합체와 본 발명에 따른 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체의 실시간 히스테리시스 거동을 보여주는 그래프

도 7은 실온에서 증가하고 감소하는 H<sub>2</sub> 농도에 대해 로그 스케일에서 다양한 복합체 샘플들의 반응을 요약한 것을 보여주는 그래프

도 8의 (a), (b), (c)는 본 발명의 수소센서의 반응 시간에 따른 반응성을 보여주는 그래프

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 따른 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 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.

[0019] 본 발명에 따른 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서의 제조방법을 다음과 같이 구체적으로 설명하도록 한다.

[0020] 먼저 본 발명에 따른 수소센서의 제조를 실험과정을 통해 설명하면 다음과 같다.

[0021] 그래핀 산화물(GO)은 허머스(Hummers) 방법에 따라 별도의 그라파이트 분말로부터 준비되었다. 니켈/팔라듐-그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체는 25mL의 GO 수용액(1mg/mL의 농도)과 1.5mM 농도의 팔라듐(II) 염화물(PdCl<sub>2</sub>, Aldrich, 99%)을 포함하는 25mL의 DI(deionized)수로부터 간단한 하나의 단계 공정을 통해 합성되었다. 나노복합체의 합성 공정은 종래의 방법과 유사하다. 그래핀에 2가지 금속의 Ni/Pd를 준비하기 위해, 용액에서 Ni 농도는 0%에서부터 21%까지 니켈(II) 염화물(NiCl<sub>2</sub>, 98%, Aldrich)로 변화시켰는데, Ni/Pd의 0%, 1%, 7% 및 21%를 달성하기 위해 0, 0.015, 0.105 및 0.315mM 농도로 PdCl<sub>2</sub> 용액에 용해시켰다. 초기에, 25mL의 그래핀 산화물(GO) 용액은 25mL의 PdCl<sub>2</sub>+NiCl<sub>2</sub>로 합성하여 혼합물을 만들었고, 그래핀 산화물(GO)과 금속이온 전구체 사이에서 이온교환을 완성하기 위해 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 500℃의 환원제 수화물(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Aldrich, 65중량%)은 이때 160℃로 높은 온도에서 6시간 동안 추가 교반과 함께 환원제로서 혼합물에 첨가되었다. 이렇게 그래핀 산화물(GO)과 PdCl<sub>2</sub>+NiCl<sub>2</sub>를 합성하여 얻어진 50mL의 혼합물은 안정적인 현탁액으로 색깔은 검은색이고, 비저항 센서를 제조하기 위해 사용된다. 상기 비저항 센서를 제조하기 위한 기본적인 단계는 다음과 같다: 니켈/팔라듐-그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체는 현탁액 6mm 이상으로 에어 브러시 분사(Hansa 381, 운반가스로서 N<sub>2</sub>)를 통해 SiO<sub>2</sub>/Si 기지에 침전시켰다. SiO<sub>2</sub>/Si 기지 센서칩은 0.5×1cm<sup>2</sup>의 고정된 사이즈로 몇 가지 조각으로 분할하였다. SiO<sub>2</sub>/Si 기지에 Ni/Pd-Gr를 분사하기 이전에, 기지는 DI수와 아세톤의 초음파 배스에서 세척되었다. SiO<sub>2</sub>/Si 기지는 분사하는 동안 핫플레이트 상에서 200℃로 가열되었다. 2개의 옴(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 박막증착(150W, 7mTorr 작업공정)을 통해 Ni/Pd-Gr/SiO<sub>2</sub>/Si 기지의 표면에 금(Au)을 도금하는 것에 의해 형성함으로써 Ni/Pd-Gr/SiO<sub>2</sub>/Si의 센서칩이 제조되었다; 접촉층의 직경은 1mm이었고 2개의 접촉층 사이의 거리는 0.9cm였다. 하나의 단계 후 어닐링 공정은 Ni/Pd뿐만 아니라, 모든 샘플에서 H<sub>2</sub> 센싱에 대한 Ni/Pd 그래핀 결합의 안전성을 개선하기 위해 적용되었다. 이것은 400℃에서 30분 동안 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 Nextron RTP-1200을 이용하여 수행됨으로써 수소센서의 제조를 완성하였다.

[0022] 니켈/팔라듐-그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체의 결정 특징은 CuK α 방사선(1.5406 Å)으로 X-선 회절(XRD)을 이용하는 XPERT-PRO를 사용하여 조사되었다. Pd-Gr 나노복합체의 표면은 JSM-6500F 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 특징이 나타나게 되었다. 합성 후에 그래핀 얇은 조각으로 장식된 Ni/Pd의 at.%(원자비)는 FE-SEM에 부착된 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 특징이 나타나게 되었다. Ni/Pd-Gr 나노복합체의 투과전자현미경(TEM)과 고해상도 TEM (HRTEM) 이미지는 초고해상도 방사 전자현미경(JEOL JEM-2100F)을 이용하여 표시하였다. 센서는 둘러 싸여진 주위의 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 질소(N<sub>2</sub>) 가스에서 H<sub>2</sub>의 농도를 변화시키는 것에 사용되었다. 가스 혼합물은 확산 H<sub>2</sub> 농도와 함께 분당 50 표준 큐빅 센치미터(SCCM)의 일정한 흐름 비율로 전달되었다. 가스 챔버는 센서의 표면을 대기압 조건으로 되돌려 허용하기 위해 각 H<sub>2</sub> 펄스 사이에 N<sub>2</sub> 가스로 정화되었다.

[0023] 상기한 실험과정을 통해 만들어진 수소센서의 물리적인 성질을 포함하는 특징을 설명하면 다음과 같다.

[0024] 도 1은 GO, PdCl<sub>2</sub> 및 NiCl<sub>2</sub> 용액의 수용액으로부터 하나의 단계에서 성공적으로 합성되었던 Ni/Pd-Gr 나노복합체의 이미지이다. 후 어닐링 공정은 상기한 바와 같이 400℃에서 Ar으로 수행되었는데, 열 에너지의 결과로서 그래핀에 2가지 금속의 Ni/Pd의 더 큰 나노입자를 합체하고 형성하기 위해 작은 팔라듐 나노입자(Pd NPs)와 니켈 나노입자(Ni NPs)를 발생시키게 된다. 그래핀의 뛰어난 열전도와 나노복합체에서 그것의 존재에 기인하여, Pd와 Ni NPs는 낮은 후 어닐링 온도(400 ℃)에서조차 더 큰 나노입자(NPs)를 쉽게 형성하기 위해 합체하였다. 어닐링 전에, 이들 아주 작은 Pd NPs와 Ni NPs는 그래핀 얇은 조각으로 분리하여 형성할 것이다. 후 어닐링 공정 후에, 이들의 근접한 아주 작은 금속 나노입자(Ni와 Pd)는 Pd NPs에 섞어진 소량의 Ni로 더 큰 2가지 금속의 나노입자를 형성하기 위해 합체하였다. 이 매커니즘은 2가지 금속의 입자가 어떻게 형성될 수 있고 나노복합체에서

그래핀 얇은 조각에 고정될 수 있는지를 설명해준다. 일반적으로, Pd NPs의 크기는 Ni/Pd 비가 증가함에 따라 감소된다, 도 1 (a)의 Pd의 비와 함께 비교하였을 때, Ni의 격자상수는 10% 이하이다; 그러나, 증가된 Ni/Pd 비와 함께 더 작은 NPs로 이끌어, Pd에서 Ni는 확산하고 Pd으로 치환할 수 있다. Ni/Pd NPs는 고밀도에서 그래핀 얇은 조각에 잘 고립되고 부착된다. 2가지 금속의 Ni/Pd 그래핀 나노복합체의 EDS 분석은 복합체에서 Ni/Pd의 비가 Ni/Pd 샘플 각각의 1%, 7% 및 21% 1.1%에서 4.7%와 16.4%이었음을 가리킨다. EDS로 발견된 낮은 Ni/Pd 비가 Pd 격자에서 Ni 원자의 용해도에 기반을 둔 실험적인 값과 비교할 수 있다. 21% Ni/Pd 샘플에서 전형적인 EDS 분석은 도 1의 (b)에 도시한 바와 같다.

[0025]

도 2는 합성된 니켈/팔라듐-그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체로서의 TEM 이미지를 보여준다. 도 2의 (a)는 대략 10 nm의 팔라듐 나노입자(Pd NPs)로 순수한 Pd-Gr 복합체를 보여준다. Pd-Gr는 도 2의 (a)에 도시한 바와 같이, 2.3Å의 Pd 격자상수로 코어-셸 구조를 형성하였다. 5-6층으로 된 그래핀 얇은 조각은 대략 2nm의 두께를 가지고 Pd NPs를 둘러싸 완성할 수 있다. 2.3Å의 Pd 격자상수로 Pd NPs는 깨끗하고 잘 정돈되었다. 대략 10nm(합성된 채로)의 Ni/Pd(Ni/Pd ~7%) 나노입자는 도 2의 (b, c, d)에 도시한 바와 같이, 그래핀 얇은 조각에 잘 분산되고 둘러싸여 있다. 순수한 Pd NPs를 비교함에 있어, 불규칙적인 격자와 함께 Ni/Pd NPs는 검은 면적을 포함하는데[도 2의 (b, c, d)], Pd 격자의 뚜렷한 뒤틀림을 가리킨다. Ni 격자는 2Å 주변에서 TEM으로 관찰되었고, Ni/Pd NPs[도 2의 (c)]에서 Pd 격자에 함께 존재한다.

[0026]

도 3a는 Ni의 서로 다른 첨가량으로 Pd-Gr 나노복합체의 XRD 패턴을 보여준다. 주 피크는  $2\theta=40.5^\circ$ ,  $47.02^\circ$  및  $68.8^\circ$  에서 관찰되었는데, 회절 데이터에 대한 국제센터(JCPDS 01-087-0645)에 의해 표시되는 바와 같이, 각각 팔라듐의 (111), (200) 및 (220) 면반사에 해당한다. 일반적으로, 가장 강한 피크는  $2\theta=40.5^\circ$  에서 나타나는데, Pd NPs가 (111) 방향 면에서 주로 그래핀에 장식된다는 것을 가리킨다. XRD 패턴은 순수한 Pd-Gr, Ni/Pd ~1%(데이터는 도시하지 않음) 및 7% Ni/Pd (데이터는 도시하지 않음)에서 유사하다; 그러므로, 도 3(a)에 도시한 바와 같이, 순수한 Pd-Gr의 패턴만 Ni/Pd ~21%와 비교하는 것으로 사용되었다. Ni/Pd ~21%의 XRD 패턴에서,  $2\theta=45.36^\circ$  상에 작은 피크는 Ni(111) 면을 가리키는 Ni 결정과 일치하였다. Ni 전구체의 양이 증가함에 따라, Ni 재료는 XRD 분석을 통하여 관찰되는 존재의 가능성을 가진다. Ni/Pd 비로 근소하게 증가하는 Pd 재료에 대한 (111) 피크의 흔들리는 곡선의 최대 절반(FWHM)에서 전체 폭은 증가하였다. 더욱이, Pd 격자에서 심한 뒤틀림을 가리키는 Pd(111)의 피크 위치는 Ni/Pd 비가 증가하였을 때 적색 이동을 보여주었다.

[0027]

도 3b는 E2g 모드의 제1 분산에 대응하는  $1600\text{cm}^{-1}$ 에서 G 피크를 포함하는 그래핀의 라만 스펙트라(Raman spectra)를 보여준다.  $1340\text{cm}^{-1}$ 에서 현저한 D 피크와  $2670\text{cm}^{-1}$ 에서 2D 피크는 또한 관찰되었다(도 3b). 팔라듐 나노입자(Pd NPs)는 그래핀에서 결함을 유도하였고 D와 D' 피크에서 상당한 추가적인 강도를 야기하였다. 순수한 Ni-Gr, Pd-Gr 복합체 비교에서는 비슷하게 강화된 강도로 라만 스펙트라(Raman spectra)를 가지는데, Pd NPs로 장식된 그래핀에서 표면 강화된 라만 산란(SERS)을 가리킨다. 이들 Pd NPs는 기지의 형광을 그치게 할 수 있고 그래핀의 라만 신호를 철저히 강화할 수 있다. 도 3b에서, 라만 강도는 Ni/Pd 비가 증가함에 의해 감소하는데, Ni/Pd NPs와 그래핀 사이에서 보다 작은 접촉 면적에 의해 원인이 될 수 있을 것이다. Ni/Pd 비에 따라 SEM을 통해 관찰되는 Ni/Pd NPs 크기에 감소는 도 1의 (a)에 도시한 바와 같이 증가하였다. 열적인 환원된 그래핀 산화물(RGO)의 라만 스펙트라(Raman spectra)(Ar로  $400^\circ\text{C}$ 에서 어닐링되는)는 모양과 강도(데이터는 도시되지 않음)의 면에서 순수한 Ni-Gr의 라만 스펙트라(Raman spectra)와 유사하다. 증가하는 Ni/Pd 비와 함께 Raman 강도에서 관찰되는 감소뿐만 아니라, 도 3b에 도시된 순수한 Ni NPs로 장식된 그래핀(순수한 Ni-Gr)에서 빈약한 표면 강화된 라만 산란(SERS)을 완전하게 설명하기 위해 더욱더 연구가 필요하게 될 것이다.

[0028]

도 4a는 실온(RT)에서 2개의 Au 접촉층과 함께  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  기지에  $\text{H}_2$  센싱 재료로서 니켈/팔라듐-그래핀(Ni/Pd-Gr) 얇은 필름으로 구성되는, 제조된 비저항 수소( $\text{H}_2$ )센서의 도식적인 이미지를 보여준다. 도 4b는 하나의 시험 사이클에서 일련의 Ni/Pd 비에 대한 Pd-Gr 복합체에 기반을 둔 상대적인 비저항 수소( $\text{H}_2$ )센서의 반응을 보여준다. 일반적으로, 센서는  $\text{H}_2$  가스에 노출한 후에 증가하는 저항을 나타내었고, 1000ppm 수소와 함께 확실한 반응을 나타내었다; 그러나,  $\text{H}_2$ 가 나오지 않게 된 후에 회복 상태는 샘플 사이에서 상당히 변화한다. Ni 첨가와 함께 샘플들은 더 빠르고 더욱 완전한 회복 상태를 나타내었다. 대략 7%의 최적의 Ni/Pd 비에서, 복합체는 순수한 Pd-Gr보다 더 빠른 반응과 회복을 보여주었다; 도 4b에 도시된 히스테리시스 값은 증가하는 Ni/Pd 비와 함께 감소하는 것을 보여주게 될 것이다. 1000ppm  $\text{H}_2$ 에서 히스테리시스 값은 순수한 Pd-Gr, 그리고 Ni/Pd ~7%에서 각각 30.7%와 11%이다. 팔라듐 나노입자(Pd NPs)에 Ni 원자를 첨가하는 것에 의해, Ni은 2가지 금속의 Ni/Pd에서

Pd 격자에 깊게 들어가는 것으로부터 H<sub>2</sub> 가스 분자를 막는다.

[0029] 센서 반응(S)은 H<sub>2</sub> 가스의 노출에 의해 고정된 바이어스 전압(1V)에서 비저항 센서의 저항변화의 비율로서 정의되었다.

[0030] 
$$S(\%) = \frac{\Delta}{R_a} \times 100 = (R_g - R_a) / R_a \times 100$$

[0031] 여기서 R<sub>a</sub>는 N<sub>2</sub>만의 존재에서의 센서의 저항이고, R<sub>g</sub>는 일정한 농도로 H<sub>2</sub>의 존재에서의 저항이다. 도 4b에 도시한 바와 같이, 반응(S)은 최적의Ni/Pd-Gr(Ni/Pd ~7%) 복합체에 대해서 순수한 Pd-Gr 9%에서 11%까지 증가한다. 반응(S) 값에서 낮은 Ni/Pd 비(1%와 7%)로 순수한 Pd-Gr 샘플과 Ni/Pd-Gr 복합체 사이에 작은 변화는 Pd NPs 크기의 효과를 통해 설명될 수 있는데, Ni/Pd-Gr 샘플에서 더 작다. 높은 Ni/Pd 비(Ni/Pd ~21% 또는 더 높은)에서, H<sub>2</sub>에 센서의 반응은 Pd 재료에서, 심각한 뒤틀림에 기인하여 감소하였다. 순수한 Ni-Gr 샘플은 H<sub>2</sub> 가스와 함께(테이터는 도시하지 않음) 어떤 명백한 반응을 보이지 않게 되었다.

[0032] 도 5는 실온에서 1부터 1000ppm까지 이르고, 다양한 H<sub>2</sub> 농도에 노출한 다음 다양한 복합체 샘플의 실시간 반응을 보여준다. 가장 낮은 감도는 Ni/Pd ~21% 샘플인데, 1ppm H<sub>2</sub>로 저항에 어떤 변화 없이 H<sub>2</sub>에 빈약한 반응을 보여주었다. 가장 높은 감도는 ~7% Ni/Pd에서 얻어졌는데, 순수한 Pd-Gr과 Ni/Pd ~1% 샘플들과 비교하였을 때, 1ppm로 H<sub>2</sub> 농도의 더 낮은 한계점에 이르기까지 확실한 반응을 보여준다. 센서 반응(S)은 Ni/Pd ~7%, 순수한 Pd-Gr 및 Ni/Pd ~21% 각각에 대해 실온에서 1000ppm H<sub>2</sub>과 함께 11%, 9% 및 4%이었다. 이들 센서의 반응시간은 실온에서 대략 10분의 회복시간과 함께 몇 분의 규모이었다. 순수한 Pd-Gr의 센서 회복은 도 5에 도시한 바와 같이, N<sub>2</sub> 가스에서 상대적으로 느렸고 불완전하였다; 그러나, 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체 샘플들은 더 좋은 회복을 보여주었고, Ni/Pd ~7% 샘플은 유사한 실험조건 하에 초기 상태(기본 선 이동이 없는)에서 완전한 회복을 보여주었다. Ni/Pd 2가지 금속의 구조에서 미시적인 결함을 통해 수소 원자의 빠른 침투에 기인하여, 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체의 반응시간은 순수한 Pd-Gr 복합체의 반응시간보다 더 짧았다.

[0033] Pd-Gr에 기반을 둔 H<sub>2</sub> 센서의 센서 매커니즘은 잘 알려져 있다. Pd는 H<sub>2</sub> 분자를 흡수하고 PdH<sub>x</sub>(몇 퍼센트에 의해 Pd의 부피를 동시에 확장하는)에서 그것들을 변화시키는데, 순수한 Pd NPs 재료보다 더 낮은 재료기능을 소유한다. PdH<sub>x</sub>에 제후된 더 낮은 재료기능은 그래핀에서 Pd NPs으로부터 전자의 이동에 도움이 되며, 전자에서 증가로 이끈다. Pd과 그래핀의 계면에서 축적하고 있는 전자는 그래핀에서 홀들을 중화할 수 있고, 그러므로 그래핀에서 p형 캐리어 밀도를 감소시키고 있으며, 센서 저항에서 증가를 초래하고 있다. Pd 격자에 소량의 Ni를 첨가함에 의해, 아주 작은 수소 원자는 Ni/Pd 침투를 허용하게 되었고 H<sub>2</sub>를 흡수하는 동안 Pd 재료에서 상 전이를 저지하여, Pd 구조적인 안정성이 개선되는 것으로 이끌게 된다.

[0034] 도 6은 실온에서 H<sub>2</sub> 센싱에 대해 Pd-Gr 복합체와 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체의 실시간 히스테리시스 거동을 보여준다. 히스테리시스 거동은 계속적으로 증가하고 있고 H<sub>2</sub>의 농도를 감소하는 것으로 모니터링되었다. 변화하는 H<sub>2</sub>의 농도에서 양쪽 증가와 감소 경로에 대한 반응 값은 히스테리시스 값으로서 얻어졌다. 확실한 변이도는 증가하고 감소하는 H<sub>2</sub> 농도 경로 사이에서 순수한 Pd-Gr 복합체 샘플로 100ppm과 10ppm의 동일한 농도에 대한 반응 값(S)으로 도 6의 (a)에서 관찰될 수 있다. H<sub>2</sub> 분자는 H<sub>2</sub> 가스가 꺼진 후에 순수한 Pd-Gr 샘플들에 남아있는 것으로 나타났다. 반대로, Ni/Pd-Gr 복합체에서 상당한 히스테리시스는 100ppm에서 관찰되지 않았었다, 도 6의 (b, c, d). 10ppm에서, 작은 히스테리시스 거동은 Ni/Pd-Gr 복합체에서 관찰되었는데, 10ppm H<sub>2</sub>과 0ppm H<sub>2</sub> 수준(순수한 N<sub>2</sub>) 사이에서 관찰된 작은 차이에 대해 설명한다.

[0035] 도 7은 실온에서 증가하고 감소하는 H<sub>2</sub> 농도에 대해 로그 스케일에서 다양한 복합체 샘플들의 반응을 요약한 것이다. 도 7에 도시한 바와 같이, 순수한 Pd-Gr은 증가하고 감소하는 경로 사이에서 반응 값에 커다란 차이를 보여주는데, 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체와 함께 감소하였다. Ni/Pd-Gr 샘플 수소(H<sub>2</sub>)센서에서 반응의 선형성(linearity)은 도 7에 도시한 바와 같이, 순수한 Gr보다 우수하다. 순수한 Pd-Gr 복합체와는 달리, Ni/Pd-Gr 복합체는 아주 낮은 히스테리시스 거동과 함께 반응(S)과 H<sub>2</sub> 농도 사이에 더 좋은 선형 관계를 보여주었고, 낮은 농도 H<sub>2</sub>의 탐지를 가능하게 하였으며, 실온에서 1ppm으로 낮춘다. Pd NPs에 Ni를 첨가하는 것에 의해, Ni/Pd-Gr

복합체에 기반을 둔 수소( $H_2$ )센서는 순수한 Pd-Gr 복합체보다 실온에서 더 높은 수행능력과 신뢰성을 가진다. ~7%의 최적의 Ni/Pd에서 수소( $H_2$ )센서는 도 8에 도시한 바와 같이, 좋은 선형성(linearity), 반복성과 거의 히스테리시스 거동이 없는 것을 보여주었다. 종래와 비교하여, 최적의 Ni/Pd ~7% 값에서 본 발명의 센서 반응(S ~11%)은 Pd/Ni 합금 얇은 필름(S ~2%)보다 우수하고, 동일한 실험조건(1000ppm  $H_2$ 와 실온) 하에서 Pd/CNT/Ni(S ~9%)와 비교할 수 있다. 본 발명의 Ni/Pd-Gr과 Pd/CNT/Ni 샘플에서  $H_2$  가스와 제취된 현저하게 더 좋은 반응 값과 더 낮은 히스테리시스 거동은 단속적인 나노입자와 얇은 필름 사이에서 차이 상태에 기인하여 Pd/Ni 합금 얇은 필름과 비교한다.

[0036]

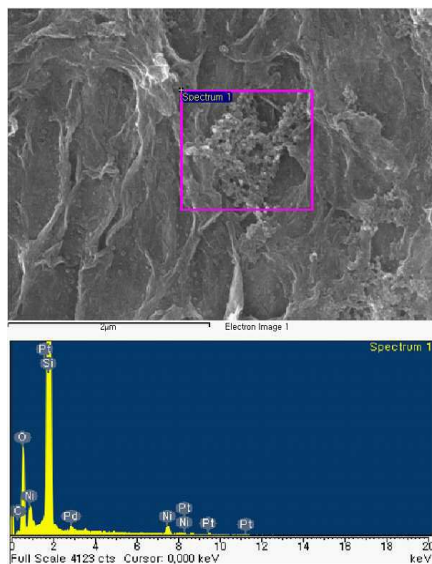
상기한 바와 같은 본 발명의 수소센서에서는 간단한 하나의 단계의 화학적인 방법과 후 어닐링 공정을 통하여  $H_2$  센싱에 응용하기 위한 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 나노복합체를 합성하였다. 수소( $H_2$ )센서를 위한 Pd-Gr에서 종래의 센서와 비교하였을 때, Pd 격자에 Ni를 첨가하는 것은 히스테리시스 거동을 상쇄하는 것이 발견되었고, 반응 시간과 반응 값 양쪽을 개선한다. 2가지 금속의 Ni/Pd-Gr 복합체 샘플은 회복상태로 되돌아갔을 때 거의 완전한 회복과 급속한 반응을 보여주었다. 7%의 최적의 Ni/Pd 비에서, 수소( $H_2$ )센서는 미미한 히스테리시스와 함께 1부터 1000ppm까지 확실한 선형 반응을 보여주었다. 실온에서 1000ppm  $H_2$ 와 함께 발견된 반응 값은 Ni/Pd ~7%와 순수한 Pd-Gr 각각에 대해 11%와 9%이다. 순수한 Pd-Gr의 1000ppm에서 히스테리시스 값은 최적의 2가지 금속의 Ni/Pd ~7%의 비로 30.7%에서 11%까지 감소될 수 있다. 우리의 실험으로부터, Pd-Gr 복합체에 기반을 둔 낮은 온도에서 수소( $H_2$ )센서는 Pd 격자에 소량의 Ni를 첨가하여 2가지 금속의 니켈/팔라듐-그래핀(Ni/Pd-Gr) 나노복합체를 형성하는 것에 의해 높은 감도, 급속한 반응의 면에서 히스테리시스가 없다는 것을 알 수 있게 되었다.

[0037]

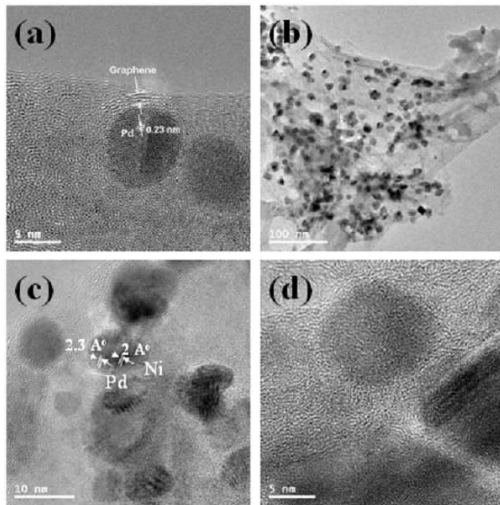
이상과 같이 본 발명에 따른 니켈 / 팔라듐-그래핀 나노복합체 기반 수소센서 및 그 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

## 도면

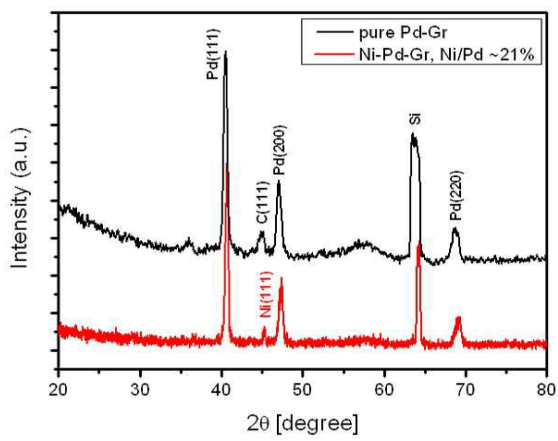
### 도면1



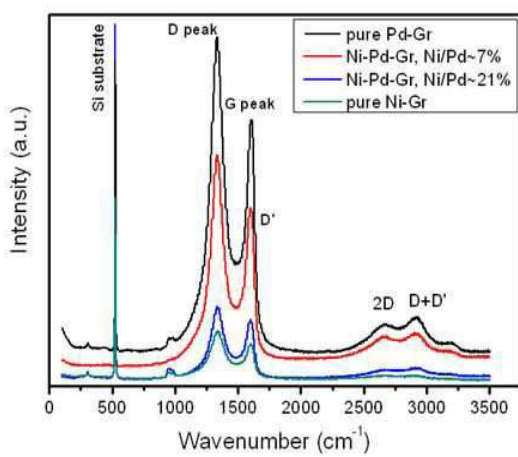
도면2



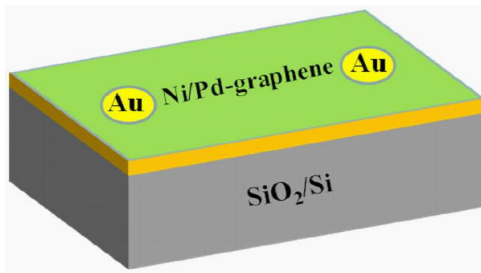
도면3a



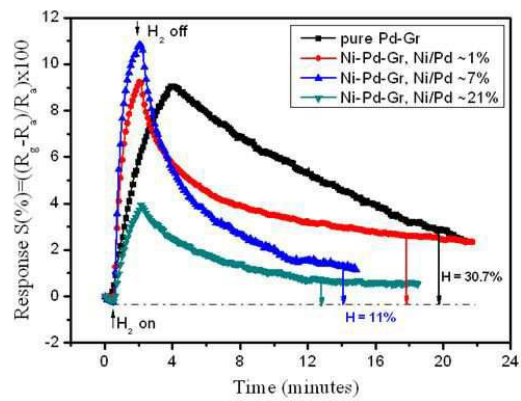
도면3b



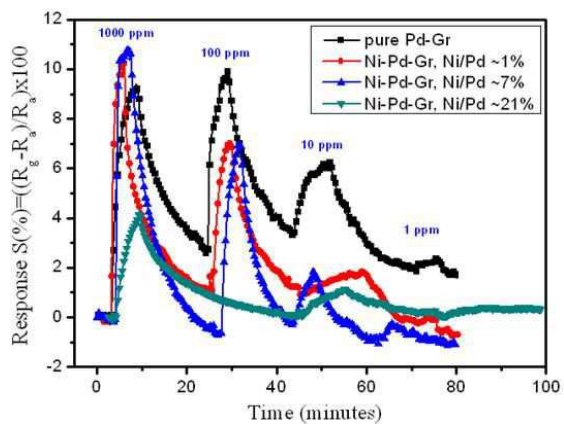
도면4a



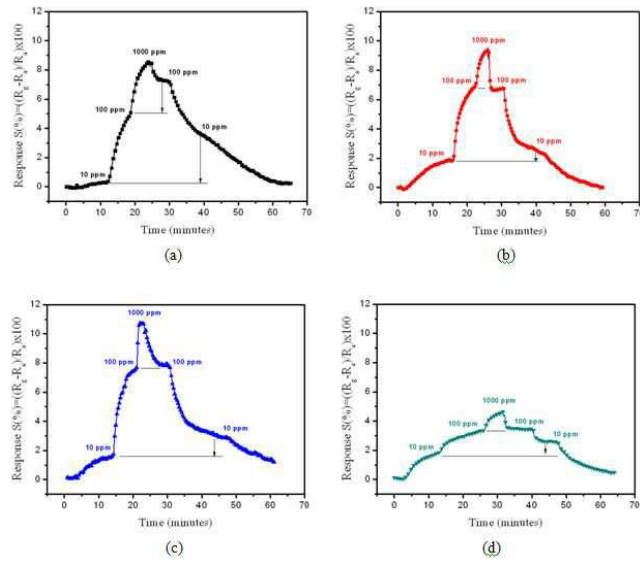
도면4b



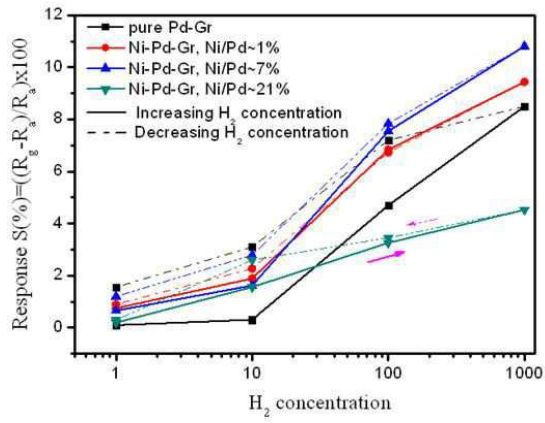
도면5



도면6



도면7



도면8

