



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월02일
(11) 등록번호 10-1701928
(24) 등록일자 2017년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) B82Y 15/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4074 (2013.01)
G01N 27/4075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0140105
(22) 출원일자 2015년10월06일
심사청구일자 2015년10월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050039016 A*
KR1020110100807 A
Yugang Sun et al. J. Phys. Chem. C 2008, Vol. 112, pp.1250-1259.
Duy-Thach Phan et al. Sensors and Actuators B. Vol. 199, pp354-360.
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
기술이전 희망 : 기술양도

(73) 특허권자
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 13 항

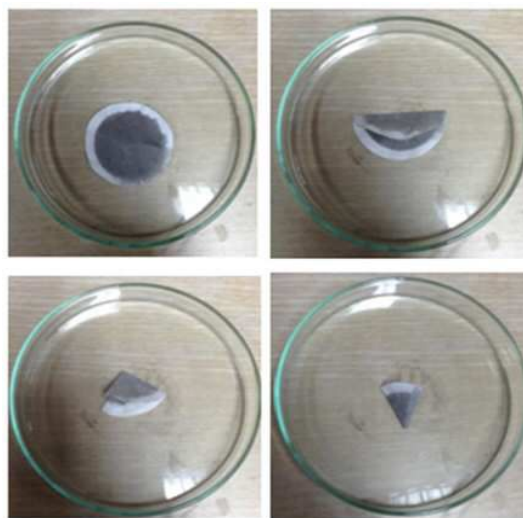
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 Pd 나노큐브(nanocube), 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체; 또는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브-그래핀 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체를 포함하는 폴더블(foldable) 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수소센서는 실온에서 10 ppm 내지 10,000 ppm의 수소 가스 검출 범위를 가지며, 접힘 전과 후 및 접힌 상태에서도 성능 및 특성에 변화가 거의 없는 폴더블/플렉서블한 특성을 갖는다.

대표도 - 도1b



(52) CPC특허분류

B82Y 15/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A2A2A01002668

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 자가발전형 웨어러블 가스센서에 관한 연구

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015BHFC04

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 에너지관리공단

연구사업명 친환경 전지융합 실증화단지 구축 기술개발사업

연구과제명 실증단지용 보급형 수소센서 개발 및 모니터링 연구

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.07.01 ~ 2018.05.30

명세서

청구범위

청구항 1

Pd 나노큐브(nanocube), 그래핀(graphene; Gr)과 혼합된 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체를 포함하는 폴더블(foldable) 수소센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 지지체는 나일론, 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)인 수소센서.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 MWCNT와 Gr은 1:1 중량비로 혼합되어 있는 수소센서.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 Pd 나노큐브는 시드-매개 성장을 통한 화학적 방법으로 제조되는 수소센서.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 Pd 나노큐브는 50 nm 내지 100 nm의 평균 크기를 갖는 수소센서.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 수소센서는 실온에서 10 ppm 내지 10,000 ppm의 수소 가스 검출 범위를 갖는 수소센서.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 Pd 나노큐브 및 MWCNT는 여과 방법에 의해 상기 고분자 지지체 상에 위치되는 수소센서.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 Pd 나노큐브 및 MWCNT와 Gr의 혼합물은 여과 방법에 의해 상기 고분자 지지체 상에 위치되는 수소센서.

청구항 10

하기 단계를 포함하는 폴더블 수소센서의 제조 방법:

(a) Pd 나노큐브 용액을 제공하는 단계;

(b) 그래핀(graphene; Gr)이 혼합된 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 용액을 제공하는 단계;

- (c) 상기 Pd 나노큐브 용액 및 MWCNT 용액을 혼합한 혼합 용액을 초음파 처리하여, 현탁액을 수득하는 단계;
- (d) 상기 현탁액을 고분자 막에 여과하여, 고분자 막 상에 Pd 나노큐브 및 MWCNT가 위치된 형태의 Pd 나노큐브, MWCNT 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체를 수득하는 단계; 및
- (e) 상기 복합체를 포함하는 수소센서를 수득하는 단계.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 MWCNT와 Gr은 1:1 중량비로 혼합되는 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 고분자 지지체는 나일론, 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)인 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, Pd 나노큐브는 시드-매개 성장을 통한 화학적 방법으로 제조되는 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

Pd 나노큐브는 50 nm 내지 100 nm의 평균 크기를 갖는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 Pd 나노큐브(nanocube), 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체; 또는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브-그래핀 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체를 포함하는 폴더블(foldable) 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

포터블(portable) 및 웨어러블(wearable) 전자 장치에서의 증가하는 관심은 저가, 플렉서블, 경량 및 환경친화적 에너지 저장/전환 장치에 대한 연구를 이끌어왔다(비특허문헌 1 참조). 이 중, 수소 가스 관련 장치가 미래의 재생가능한 에너지 세계에서 수소(H_2) 가스의 독특한 특성으로 인해 가장 인기가 있다. H_2 가스가 신에너지 세계에서 가장 인기있다고 하더라도, H_2 -기반 장치는 H_2 누출로부터의 다수의 문제에 직면해 있다(비특허문헌 2 참조). H_2 누출은 장치의 작동 효율을 감소시키거나 대규모 피해를 동반하는 폭발을 야기할 수 있다. 따라서, 폴더블/플렉서블 센서에서의 연구 경향에 따라, 최근 H_2 누출의 검출이 최대의 관심사로 떠올랐다. 저가 및 배치(batch)-제조 공정의 폴더블 H_2 센서는 최근 진보된 센서 기술의 요건을 만족시킬 수 있다(비특허문헌 1, 3 및 4 참조). 최근, 용이한 설치, 높은 굽힘 조건 하에서 작동하는 능력 및 우수한 센싱 성능의 이점을 갖는 폴더블 H_2 센서는 수요가 많다.

[0003]

Pd 나노결정의 촉매 활성은 그의 크기 및 형태에 의존한다. 촉매 형태는, 모서리, 가장자리 및 평면에서 표면 원자를 조절하고, 이는 가능한 반응의 결과에 영향을 미치기 때문에, 응답 활성 및 선택성을 조절하는데 있어서

상당한 역할을 한다(비특허문헌 5 내지 8 참조). 따라서, 큐브, 케이지(cage), 8면체, 4면체에 더불어, 양추(bipyramid), 플레이트(plate), 바(bar), 로드(rod) 및 와이어(wire)를 포함하는, 다양한 Pd 형태가 합성되고 연구되어 왔다(비특허문헌 5 내지 8 참조). 이러한 형태 조절을 갖는 Pd-촉매된 나노결정이 연구되었고, 감소된 적재 및 비용으로 산업적인 용도에 적용되었다. 다양한 형태 중, Pd 나노큐브(NCs)는 높은 촉매 활성(비특허문헌 6 참조)을 갖고, 하이브리드 또는 코어-셸(core-shell) 구조를 만들기 위한 유망한 초기 물질인 것으로 보고되어 왔다. 본 발명자들의 이전 연구에서, Pd NCs는 H_2 검출에 대해 탁월한 촉매 특성을 나타내었다(비특허문헌 9 내지 11 참조). Pd NC-그래핀 하이브리드는, 실온에서의 H_2 , 낮은 검출 한계 및 우수한 능력으로 작동하는 것과 같은 이점을 발생시켰다(비특허문헌 9 내지 10 참조). 그래핀에 도포되고 물리적 증착 방법에 의해 합성된 Pd 나노입자(nanoparticles; NPs)는 유연성(flexibility)을 갖는 고성능 H_2 센서를 생산하였다(비특허문헌 12 참조). 불행히도, 본 발명자들의 경험에 의하면, (중간체 물질로서 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO)를 통한) 화학적 박리(exfoliation)에 의한 그래핀은 플렉서블 장치 용도에 대해 우수한 특성을 나타내지 않는다. 플렉서블 장치로 실현가능한 많은 종류의 탄소 물질들 중, 탄소 나노튜브(carbon nanotubes; CNTs)는 높은 기계적 강도, 높은 탄성 계수 및 높은 전기 전도도의 이점을 갖는다(비특허문헌 13 및 14 참조). 이러한 이점들은 플렉서블 장치 용도로 CNTs를 적용하기에 적합하다.

[0004] 본 발명자들의 이전 연구에서, 본 발명자들은 GO 용액 및 Pd 전구체로부터의 그래핀 하이브리드 내의 다양한 Pd 나노결정(예컨대, 나노큐브, 나노다공성 및 코어-셸)인 Pd-그래핀(Pd-Gr) 복합체(비특허문헌 15 참조)를 제조하였고, 이후 이를 저항식-기반 H_2 센서로 적용하였다(비특허문헌 9, 10, 16 및 17 참조). 본 발명자들의 이전 실험으로부터, Pd-Gr 복합체/하이브리드가 저온에서의 H_2 검출에 대한 잠재적인 후보임이 나타났다(비특허문헌 9, 10, 16 및 17 참조).

[0005] 본 연구에서, 본 발명자들은 플렉서블/폴더블 H_2 센서를 위한 신규한 Pd 나노큐브-CNT 하이브리드를 합성하고 연구하였으며, 여기서 그래핀은 센서의 성능을 향상시키기 위한 목적으로 첨가되었다. Pd 나노큐브는 2 단계의 시드-매개 성장(seed-mediated growth)을 통한 화학적 방법으로 합성되었고, 이후 H_2 가스 검출을 위한 촉매로서 적용되었다. 기능화된 CNTs는 DI 수(DI water)에 분산되었고, 여과 방법을 통해 Pd 나노큐브 및 그래핀과 함께 나일론 막 상에 위치되었다(assembled). 또한, Pd 촉매 물질 지지체로서의 CNTs의 이점 및 플렉서블/폴더블 H_2 센서에서의 그래핀의 역할이 본 명세서에서 상세히 논의된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) D. Ge, L. Yang, L. Fan, C. Zhang, X. Xiao, Y. Gogotsi, S. Yang, Foldable supercapacitors from triple networks of macroporous cellulose fibers, single-walled carbon nanotubes and polyaniline nanoribbons, Nano Energy 11 (2015) 568-578.
- (비특허문헌 0002) T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, Hydrogen sensors - A review, Sens. Actuators B 157 (2011) 329-352.
- (비특허문헌 0003) L. Donaldson, Stretchable and foldable electronic displays, Mater. Today 16 (2013) 416-.
- (비특허문헌 0004) R.E. Triambulo, H.-G. Cheong, J.-W. Park, All-solution-processed foldable transparent electrodes of Ag nanowire mesh and metal matrix films for flexible electronics, Organic Electron. 15 (2014) 2685-2695.
- (비특허문헌 0005) B. Lim, M. Jiang, J. Tao, P.H.C. Camargo, Y. Zhu, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 189-200.
- (비특허문헌 0006) H. Zhang, M. Jin, Y. Xiong, B. Lim, Y. Xia, Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications, Acc. Chem. Res. 46 (2012) 1783-1794.
- (비특허문헌 0007) Z. Shao, W. Zhu, H. Wang, Q. Yang, S. Yang, X. Liu, G. Wang, Controllable Synthesis of Concave Nanocubes, Right Bipyramids, and 5-Fold Twinned Nanorods of Palladium and Their

Enhanced Electrocatalytic Performance, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 14289-14294.

(비특허문헌 0008) W. Niu, L. Zhang, G. Xu, Shape-Controlled Synthesis of Single-Crystalline Palladium Nanocrystals, ACS Nano 4 (2010) 1987-1996.

(비특허문헌 0009) D.-T. Phan, G.-S. Chung, A novel Pd nanocube-graphene hybrid for hydrogen detection, Sens. Actuators B 199 (2014) 354-360.

(비특허문헌 0010) D.-T. Phan, G.-S. Chung, Effects of Pd nanocube size of Pd nanocube-graphene hybrid on hydrogen sensing properties, Sens. Actuators B 204 (2014) 437-444.

(비특허문헌 0011) M.F.B. Alam, D.-T. Phan, G.-S. Chung, Palladium nanocubes decorated on a one-dimensional ZnO nanorods array for use as a hydrogen gas sensor, Mater. Lett. 156 (2015) 113-117.

(비특허문헌 0012) M.G. Chung, D.-H. Kim, D.K. Seo, T. Kim, H.U. Im, H.M. Lee, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T.J. Kang, Y.H. Kim, Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration, Sens. Actuators B 169 (2012) 387-392.

(비특허문헌 0013) M. Asad, M.H. Sheikhi, M. Pourfath, M. Moradi, High sensitive and selective flexible H₂S gas sensors based on Cu nanoparticle decorated SWCNTs, Sens. Actuators B210 (2015) 1-8.

(비특허문헌 0014) J. Li, E.-C. Lee, Carbon nanotube/polymer composite electrodes for flexible, attachable electrochemical DNA sensors, Biosens. Bioelectron. 71 (2015) 414-419.

(비특허문헌 0015) D.-T. Phan, G.-S. Chung, Characteristics of resistivity-type hydrogen sensing based on palladium-graphene nanocomposites, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 620-629.

(비특허문헌 0016) D.-T. Phan, G.-S. Chung, A novel nanoporous Pd-graphene hybrid synthesized by a facile and rapid process for hydrogen detection, Sens. Actuators B 210 (2015) 661-668.

(비특허문헌 0017) D.-T. Phan, A.S.M.I. Uddin, G.-S. Chung, A large detectable-range, high-response and fast-response resistivity hydrogen sensor based on Pt/Pd core-shell hybrid with graphene, Sens. Actuators B 220 (2015) 962-967.

(비특허문헌 0018) F. Aviles, J.V. Cauich-Rodriguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, Carbon 47 (2009) 2970-2975.

(비특허문헌 0019) D.T. Phan, G.S. Chung, P-n junction characteristics of graphene oxide and reduced graphene oxide on n-type Si(111), J. Phys. Chem. Sol., 74 (2013) 1509-1514.

(비특허문헌 0020) P.V. Kamat, Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support, J. Phys. Chem. Lett. 1 (2009) 520-527.

(비특허문헌 0021) A. Kaniyoor, R. Imran Jafri, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor, Nanoscale 1 (2009) 382-386.

(비특허문헌 0022) U. Lange, T. Hirsch, V.M. Mirsky, O.S. Wolfbeis, Hydrogen sensor based on a graphene - palladium nanocomposite, Electrochim. Acta 56 (2011) 3707-3712.

(비특허문헌 0023) Y. Sun, H.H. Wang, High-Performance, Flexible hydrogen sensors that use carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles, Adv. Mater. 19 (2007) 2818-2823.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

본 발명의 목적은 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다. 특히, Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 및 고분자 지지체(예컨대, 나일론)를 포함하는 복합체; 또는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브-그래핀 및 고분자 지지체(예컨대, 나일론)를 포함하는 복합체를 포함하는 수소센서를 제조함으로써, 접합 전과

후 및 접힌 상태에서도 수소센서의 성능 및 특성에 변화가 거의 없는 폴더블/플렉서블한 특성을 나타내도록 하였다. 또한, 실온에서 10 ppm 내지 10,000 ppm의 수소 가스 검출 범위를 갖도록 하였으며, 높은 응답 값을 갖도록 하였다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체를 포함하는 폴더블 수소센서를 제공한다.
- [0009] 또한, 본 발명은, 하기 단계를 포함하는 폴더블 수소센서의 제조 방법을 제공한다:
- [0010] (a) Pd 나노큐브 용액을 제공하는 단계;
- [0011] (b) 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 용액을 제공하는 단계;
- [0012] (c) 상기 Pd 나노큐브 용액 및 MWCNT 용액을 혼합한 혼합 용액을 초음파 처리하여, 현탁액을 수득하는 단계;
- [0013] (d) 상기 현탁액을 고분자 막에 여과하여, 고분자 막 상에 Pd 나노큐브 및 MWCNT가 위치된 형태의 Pd 나노큐브, MWCNT 및 고분자 지지체를 포함하는 복합체를 수득하는 단계; 및
- [0014] (e) 상기 복합체를 포함하는 수소센서를 수득하는 단계.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고분자 지지체는 나일론, 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 MWCNT는 그래핀(Gr)과 혼합될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 MWCNT와 Gr은 1:1 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 Pd 나노큐브는 시드-매개 성장을 통한 화학적 방법으로 제조될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 Pd 나노큐브는 50 nm 내지 100 nm의 평균 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 수소센서는 실온에서 10 ppm 내지 10,000 ppm의 수소 가스 검출 범위를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 Pd 나노큐브 및 MWCNT는 여과 방법에 의해 상기 고분자 지지체 상에 위치될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, MWCNT와 Gr이 혼합되는 경우, 상기 Pd 나노큐브 및 MWCNT와 Gr의 혼합물은 여과 방법에 의해 상기 고분자 지지체 상에 위치될 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 및 고분자 지지체(예컨대, 나일론)를 포함하는 복합체; 또는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브-그래핀 및 고분자 지지체(예컨대, 나일론)를 포함하는 복합체를 포함하는 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수소센서는 실온에서 10 ppm 내지 10,000 ppm의 수소 가스 검출 범위를 가지며, 접힘 전과 후 및 접힌 상태에서도 성능 및 특성에 변화가 거의 없는 폴더블/플렉서블한 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 수소센서는 더 높은 신호-대-노이즈 수준을 가짐으로써, 스마트 의류, 직물, e-섬유(e-textile), 스마트 스킨, 인텔리전트 의류 및 웨어러블 센서 기술에서의 H₂ 검출에 바람직하게 적용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 수소센서는 본 발명자들의 이전 연구에서 보고한 Pd 나노큐브-Gr 하이브리드보다 2 배 높은 응답 값을 가지는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 (a) 여과 방법 및 (b) 상이한 접힘 상태의 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 막의 광학 이미지를 나타낸다.
- 도 2는 (a) Pd 나노큐브, (b) 기능화된 CNTs, (c) 나일론 막, 및 (d) Pd 나노큐브/MWCNTs/나일론의 SEM 이미지를 나타낸다.

도 3은 (a, b) Pd 나노큐브/MWCNTs/나일론 및 (c, d) Pd 나노큐브/MWCNTs-Gr/나일론의 SEM 이미지를 나타낸다.
 도 4는 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 (a) I-V 곡선(압도: 시험 샘플), (b) H₂에 대한 응답, 및 (c) 센싱 성능에 대한 접합의 효과를 나타낸다.
 도 5는 (a) 제조된 센서의 광학 이미지, (b) 1% H₂에 대한 센서의 반복성 거동, 및 (c) 다양한 H₂ 농도에 대한 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플의 응답을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT) 및 고분자 지지체(예컨대, 나일론)를 포함하는 복합체; 또는 Pd 나노큐브, 다중벽 탄소 나노튜브-그래핀 및 고분자 지지체(예컨대, 나일론)를 포함하는 복합체를 포함하는 폴더블 수소센서 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명에 대해 간략히 설명하면, 본 발명자들은 그래핀(Gr)을 갖는 탄소 나노튜브(CNT)-지지된 팔라듐(Pd) 나노큐브를 간단한 화학적 방법을 통해 합성하여, 폴더블 수소(H₂) 센서를 제조하였다. Pd 나노큐브는 2-단계 화학적 루트(시드-매개 성장)에 의해 합성되었다. 70 nm의 평균 크기를 갖는 고도로 균일한 콜로이드성 Pd 나노큐브가 여과 방법을 통해 나일론 여과 막 상에 위치한 CNT-Gr 네트워크 상에 도포되었다. 수득된 Pd 나노큐브-도포된 CNT-Gr 네트워크가 높은 민감성 및 우수한 선택성을 갖는 수소 센싱 물질로서 적용되었다. Pd 나노큐브-CNT-Gr을 갖는 폴더블 저항식-타입 센서는 실온에서 우수한 선형성으로 10 ppm 내지 10,000 ppm 사이의 검출 범위를 가졌다. 또한, 신규한 H₂ 센서는 본 발명자들의 이전 연구에서 보고한 Pd 나노큐브-Gr 하이브리드보다 2 배 높은 응답을 나타내었다.
- [0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0032] <실시예>
- [0033] [실시예 1] Pd 나노큐브의 제조
- [0034] 본 합성 방법에서 사용된 모든 화학물질은 Sigma Aldrich, Dongwoo Fine-Chem., 및 Dae Jung Chem. & Inds. Co. Ltd.로부터 구입된 분석용 등급이었고, 추가적인 정제 없이 사용되었다. 본 발명자들의 이전 연구에 개시된 바와 같이, 70 nm의 평균 나노큐브 크기를 갖는 Pd 나노큐브 용액이 시드-매개 성장에 의해 제조되었다(비특허 문헌 9 내지 10 참조).
- [0036] [실시예 2] MWCNT의 제조
- [0037] 1 g의 MWCNTs를 100 mL의 진한 H₂SO₄ 및 100 mL의 HNO₃에 혼합함으로써, 상업용 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNTs) ($\phi = 4.5-5$ nm; $l = 3-6$ μ m)가 기능화되었다. 혼합된 용액은 테플론 비커에서 85°C에서 10 시간 동안 교반되었다. 이후, 현탁 용액은 수 시간 동안 냉각된 후, 1L DI 수가 첨가되었다. 수 일 후, 자유 침강(free settling)에 의해 MWCNTs가 수집되었다. 용액의 pH 수준이 7 내지 8에 도달할 때까지 DI 수를 반복적으로 첨가함으로써, 중화된 MWCNTs가 수득되었다. 중화 공정 후, 분산된 MWCNT 용액은 초고속으로 원심분리되었다. 침전된 MWCNTs가 제거되었고, 점재하는(isolated) MWCNTs를 함유하는 현탁 DI 수가 추가적인 실험으로 위해 수집되었다.
- [0039] [실시예 3] Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 및 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 센서 샘플의 제조
- [0040] 본 연구에서, 2 개의 센서 샘플이 제조되었는데, 한 개는 그래핀이 없는 것(Pd 나노큐브/MWCNT/나일론)이었고, 한 개는 그래핀이 있는 것(Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론)이었다. 먼저, Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플에서, 10 mL Pd 나노큐브 용액 및 90 mL 분산된 MWCNT 용액을 포함하는 100 mL 용액이 2 시간 동안 초음파처리되어, 균일한 현탁액을 수득하였다. Pd 나노큐브 및 MWCNTs의 현탁 용액이 여과 방법으로 나일론 종이(CHMLAB) 상에 위치되었다. 여과 공정 후, Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 종이는 40°C에서 밤새 건조되었다. 표면 상에 Pd 나노큐브/MWCNTs를 갖는 수득된 나일론 종이 저항식 센서를 제조하기 위해 사용되었다. Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플과 관련하여, 여과 공정에서의 제조된 현탁 용액이 순수한 MWCNTs 대신에 MWCNT-그래핀(1:1)의 100 mL 혼합

물이었다. 현탁 그래핀(환원된 그래핀 옥사이드) 용액이 본 발명자들의 이전 연구에 개시된 것과 유사한 방식으로 제조되었다(비특허문헌 9 내지 10 참조). 센서 샘플은 단순히 가위로 나일론 막 종이로부터 일부를 잘라냄으로써 제조되었다. 제조된 센서의 표면 상에 은(Ag) 페이스트를 도포함으로써, 2 개의 옴 접촉(Ohmic contact)이 제조되었다. 이후, 상기 샘플은 오븐에서 100℃에서 1 시간 동안 가열되어, 센서 제조 공정 동안의 모든 오염물질을 제거하였다.

[실시예 4] 센서 성능 연구

센서 기능성을 연구하기 위하여, 센서를 개방 공간 환경에 두었다. 1 V로 고정된 바이어스 전압을 갖는 Keithley 프로브 스테이션(probe station)(SCS-4200)이 센서의 저항 값을 기록하였다. 컴퓨터화된 질량 유량 제어기 시스템(ATOVAC, GMC 1200)이 합성 공기(Deokyang Co. Ltd) 내의 H₂의 농도를 변화시키기 위해 사용되었다. 1 분 당 50 표준 세제곱 센티미터(standard cubic centimeters per minute (sccm))의 일정한 유속으로 상이한 H₂ 농도의 가스 혼합물이 근접한 센서 샘플로 전달되었다. 합성 공기가 각각의 H₂ 펄스 사이에 퍼징되어(purged), 센서의 표면이 대기 조건으로 돌아가도록 하였다.

도 1(a)는 여과 방법에서의 MWCNT-Gr 및 Pd 나노큐브를 포함하는 현탁 용액의 광학 이미지를 나타낸다. H₂SO₄/HNO₃의 산 혼합물로 처리 후, MWCNT 표면 상으로의 하이드록실(-OH) 및 카르복실(-COOH)의 부착으로 인해, 도 1(a)에 개시된 바와 같이, MWCNTs는 안정한 콜로이드로서 DI 수에 분산될 수 있다. DI 수 내에 분산된 MWCNTs는, COOH 기 및 OH 기가 MWCNTs의 표면에 성공적으로 부착된 것을 분명히 나타낸다(비특허문헌 18 참조). MWCNTs의 산화 처리는 그래핀 옥사이드를 수득하기 위한 순수한 그라파이트의 산화 공정과 유사하다(비특허문헌 19 참조). 기저면 또는 가장자리 면에 부착된 다량의 하이드록실(-OH), 카르복실(-C(=O)OH) 카르보닐(-C=O) 및 에폭사이드 작용기로 인해, 그래핀 옥사이드는 강한 친수성이고 수중에서 쉽게 박리되어 안정한 콜로이드성 분산액을 형성한다. 그러나, 산소-함유 작용기가 하이드라진과의 환원 동안 거의 대부분 제거됨에 따라, GO가 우수한 전도도 특성을 갖는 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide; RGO) 또는 그래핀으로 변환된다. GO와 비교하여, 표면에 부착된 산소 작용기를 갖는 산화된 MWCNTs는 여전히 우수한 전도도를 갖고, MWCNTs의 특성은 H₂SO₄/HNO₃ 혼합물로 처리한 후에도 거의 변하지 않는다(비특허문헌 18 내지 19 참조). 도 1(b)는 수 회 접힌 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 광학 이미지를 나타낸다. Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플 및 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플의 전도도가, 프로브를 샘플의 표면에 직접적으로 연결함으로써 측정되었다. 도 2(a) 및 (b)는 합성도니 Pd 나노큐브 및 산화된 MWCNTs(H₂SO₄/HNO₃ 처리 후)를 나타낸다. 도 3(c) 및 (d)는 나일론 막의 표면 및 서로 분산되고 나일론 표면 상에 위치된 Pd 나노큐브/MWCNTs를 나타낸다.

도 3(a) 및 (b) 및 3(c) 및 (d)는 각각 낮은 배율에서의 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 및 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 3(a)에서, Pd 나노큐브/MWCNTs의 매우 얇은 층으로 인해, 나일론 막 종이의 표면이 관찰되었다. 도 3(b)는, Pd 나노큐브 및 MWCNTs가 Pd 나노큐브 및 MWCNTs의 서로 간의 우수한 분산으로 나일론 표면 상에 위치되어 있음을 나타낸다. 그래핀을 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플에 첨가한 후, 도 3(c)에 개시된 바와 같이, Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플은 나일론 표면 상에 Pd 나노큐브 및 MWCNT-Gr의 보다 두꺼운 응집층을 나타내었다. 도 3(d)는 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플의 확장된 표면 이미지이고, 여기서 MWCNT-Gr 네트워크의 다공성 및 다른 나노물질과의 복합체/하이브리드에서의 그래핀의 탁월한 특성으로 인해, Pd 나노큐브의 밀도가 증가하였다. 복합체/하이브리드에서, 그래핀은 Pd 나노큐브를 지지하기 위한 보다 많은 비표면적(specific area)을 갖고, 따라서, MWCNTs 보다 우수한 기계적 특성을 갖는, 잘 분산되고, 접재하고, 둘러싸여있고, 유지된 Pd 나노큐브를 위한 완벽한 뼈대이다(비특허문헌 20 참조). 또한, 그래핀의 원자 두께는 나노복합체-기반 가스 센서에서 중요한 가스 분자 확산 및 전하 이동을 위한 새로운 통로를 제공한다(비특허문헌 20 참조).

도 4(a)는 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 기계적 안정성 및 우수한 전도도를 나타낸다. 첫 번째로, 도 4(a)의 삽도에 개시된 바와 같이, 프로브가 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 표면에 직접적으로 연결되어 I-V 곡선을 기록하였다(MWCNTs의 우수한 전도도, 유연성 및 기계적 안정성으로 인해, 임의의 전극을 제조하지 않음). 두 번째로, 도 4(a)의 I-V 곡선은 프로브 및 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 표면 사이의 우수한 옴 접촉을 나타내며, 여기서 수 회 접고(fold-in) 편(fold-out) 후에 무시할만한 변화가 I-V 곡선에서 관찰된다. 이 결과는, 나일론 표면 상에 위치된 Pd 나노큐브/MWCNT 네트워크가 우수한 기계적 안정성 및 폴더블/플렉서블 특성을 갖는다는 것을 나타낸다. 도 4(b)는 실온에서의 1% 및 0.5% H₂ 가스에 대한 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 응답을 나타낸다. H₂ 가스는 미리 설정된 농도로 합성 공기와 혼합되고, 도 4(a)의 삽도에 개시된 바와 같이, 유출구 가스

는 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플에 근접하게 위치된다. 도 4(b)에 개시된 바와 같이, H₂ 가스가 방출된 경우, Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 저항이 서서히 증가하였고, 이후 H₂ 공급이 중단된 후에 감소하였다. 도 4(c)는 접힘 전과 후에, 1% H₂에 대한 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 응답을 나타낸다. MWCNTs의 탁월한 실현 가능성 덕분에, 응답은 샘플 접힘 동안 거의 변하지 않았다. 그러나, Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플의 도 4(a)의 I-V 곡선 및 도 4(b) 및 (c)의 H₂ 가스에 대한 응답은, 샘플의 노이즈 수준이 여전히 높다는 것을 나타낸다. 신호-대-노이즈 수준이 낮은 수준이어서, 실제 적용에 있어서 H₂ 센서의 보다 적은 신뢰성을 야기한다. 이 문제를 해결하고 센서 응답의 안정성을 향상시키기 위하여, 본 발명자들은 그래핀을 MWCNT 네트워크에 첨가하였다. 그래핀의 역할은 MWCNT 네트워크에 더 많은 전도 통로를 부여함으로써 샘플에서 노이즈를 감소시키는 것 뿐만 아니라, Pd 나노큐브 적재를 위한 지지체 부위를 증가시키고 Pd 나노큐브 및 그래핀 계면 사이의 효율적인 상호작용을 제공함으로써 센서의 민감성을 향상시키기 위한 것이다(비특허문헌 9 내지 10 참조).

[0048] 도 5(a)는 평평하고 접힌 부위의 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플로부터 제조된 H₂ 센서의 광학 이미지를 나타낸다. Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플에 비해, Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플에서 보다 어두운 색이 관찰되었다(RGO의 흑색에 기인함). 도 5(b)는 1% H₂ 가스에 대한 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플의 우수한 반복성을 나타낸다. 그래핀의 우수한 전도도로 인해, 센서 신호가 명확하고, 높은 신호-대-노이즈 수준이다. 또한, 응답/회복 시간이 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플보다 빨랐다. 도 5(c)는 상이한 H₂ 가스 농도에 대한, 접힌 상태의 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플의 응답을 나타낸다. H₂ 센서-기반 Pd-Gr 또는 Pd-CNT의 센싱 메커니즘은 잘 알려져 있으며, 여기서 Pd는 H₂ 분자를 흡착하고, PdH_x로 변화시키며(동시에 Pd의 부피를 수 퍼센티지 포인트 확장시킴), 이는 순수한 Pd 나노큐브 물질에 비해 더 적은 작동 기능을 갖는다. PdH_x와 관련된 더 적은 작동 기능은 Pd 나노큐브로부터 그래핀 또는 MWCNTs로 더 많은 전자를 이동시키기에 유리하다. Pd 및 그래핀/MWCNTs의 계면에 축적되는 전자는 그래핀/MWCNTs의 정공(hole)을 중성화시킬 수 있고, 그에 따라 그래핀/MWCNTs의 p-형 캐리어 밀도를 감소시킬 수 있으므로, 센서의 저항의 증가를 야기한다(비특허문헌 9 내지 10 참조).

[0049] 센서 응답(S)은 H₂ 가스에 대한 노출에 의한, 고정된 바이어스 전압(1 V)에서의 저항식-센서의 저항 변화의 퍼센트로 정의된다:

$$[0050] \quad S(\%) = \Delta R/R_a \times 100 = (R_g - R_a)/R_a \times 100 \quad (1)$$

[0051] 식 중, R_a는 공기만의 존재 하에서의 센서의 저항이고, R_g는 특정 농도의 H₂의 존재 하에서의 저항이다. 1% 가스 농도에 대한 H₂ 센서의 응답 값 S(%)는 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 및 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플 각각에서 13% 및 35% 였다. Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플에서, 그래핀은 Pd 나노큐브를 지지하기 위한 더 높은 비표면적을 갖고, 따라서 MWCNTs 보다 우수한 특성을 갖는, 잘 분산되고, 점재하고, 둘러싸여있고 접촉된 Pd 나노큐브를 위한 완벽한 뼈대이다(비특허문헌 9, 10 및 20 참조). 또한, 평면의 2D 구조를 갖는 그래핀은 1D 구조의 MWCNTs에 비해 Pd 나노큐브의 평평한 표면에 더 많은 접촉 영역을 제공한다. H₂ 흡착/탈착 동안 전자 또는 전자 이동은 Pd 및 탄소 물질(MWCNTs 및 그래핀) 사이의 상기 접촉 영역에서 거의 나타났고, 따라서 Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론 샘플은 Pd 나노큐브/MWCNT/나일론 샘플에 비해 더 높은 응답을 갖는다. Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론을 기반으로 하는 본 발명자들의 실온에서의 H₂ 센서의 응답(10,000 ppm H₂에서 S = 35%)은 이전에 보고된 본 발명자들의 Pd 큐브-Gr 하이브리드(10,000 ppm H₂에서 S = 18%)(비특허문헌 9 내지 10 참조)보다 2 배 높고, 문헌에서 기타 보고된 결과들, 예컨대 Pt/Gr(40,000 ppm H₂에서 S = 16%)(비특허문헌 21 참조), Pd/Gr(1,000 ppm H₂에서 S = 33%)(비특허문헌 12 참조), Pd-Gr 복합체(5,000 ppm H₂에서 S = 32%)(비특허문헌 22 참조) 및 플렉서블 Pd-CNTs(10,000 ppm H₂에서 S = 44%)(비특허문헌 23 참조)와 비교할만한 수준이다.

[0053] 본 연구에서, 본 발명자들은 담지 그래핀(embedded graphene)과 함께 및 담지 그래핀 없이, Pd 나노큐브/MWCNT/나일론을 합성함으로써, 간단한 화학 및 여과 방법을 통해 폴더블 H₂ 센서를 제조하였다. H₂ 측매로 사용되는 Pd 나노큐브는 크기(대략 70 nm)가 매우 균일하였고, MWCNT/나일론 및 MWCNT-Gr/나일론 네트워크 내에 잘 분산되었다. H₂ 센서를 위한 Pd 나노큐브-Gr에 대한 본 발명자들의 이전 연구와 비교하여, Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론

샘플은 약 2 배 높은 응답을 가졌다. Pd 나노큐브/MWCNTs/나일론을 기반으로 하는 H_2 센서는, 폴더블/플렉서블 특성과 함께, 1% 및 0.5% H_2 에 대하여 분명한 응답을 나타내었다. Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론이 또한 1% H_2 에 서의 35%의 응답(S)을 포함하는 동일한 특성을 나타내었으나, 이는 더 높은 신호-대-노이즈 수준을 나타내었다. 또한, 본 연구의 결과는, Pd 나노큐브/MWCNT-Gr/나일론이 스마트 의류, 직물, e-섬유(e-textile), 스마트 스킨, 인텔리전트 의류 및 웨어러블 센서 기술에서의 H_2 검출에 바람직하게 적용될 수 있다는 것을 나타낸다.

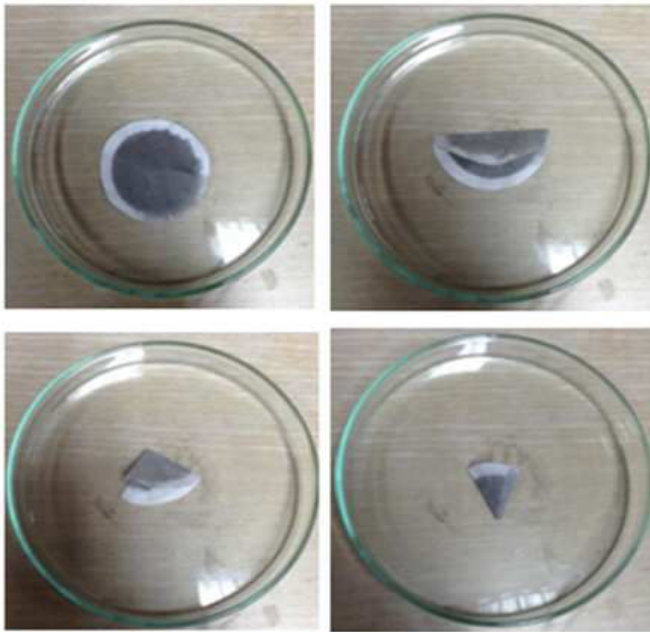
[0055] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통 상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고 려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

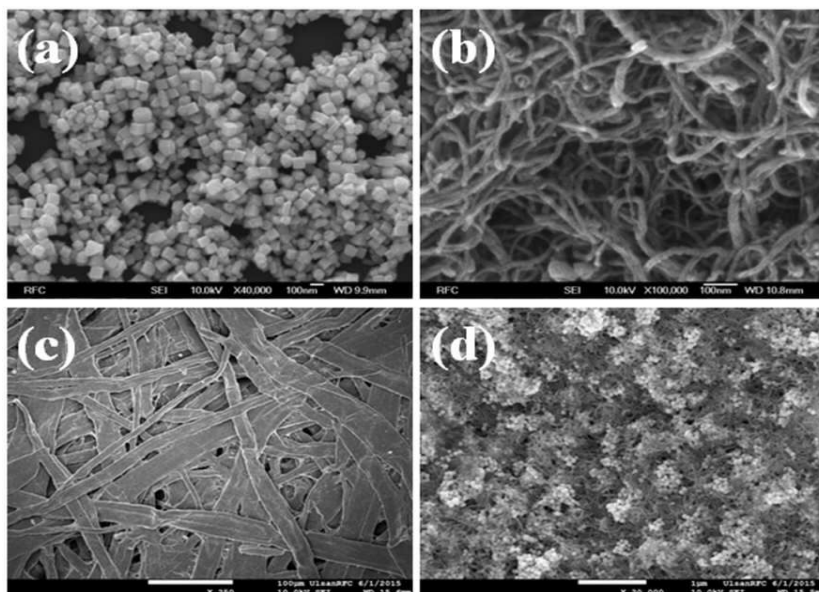
도면1a



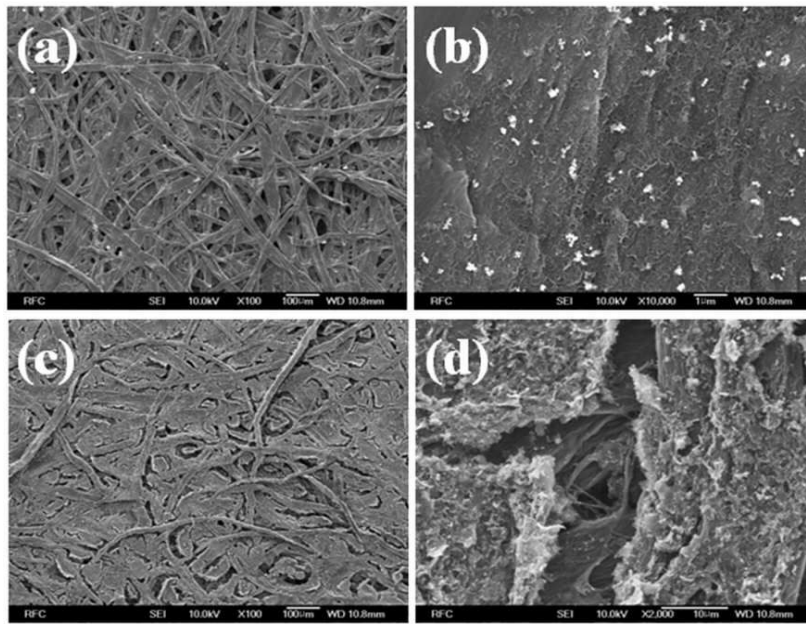
도면1b



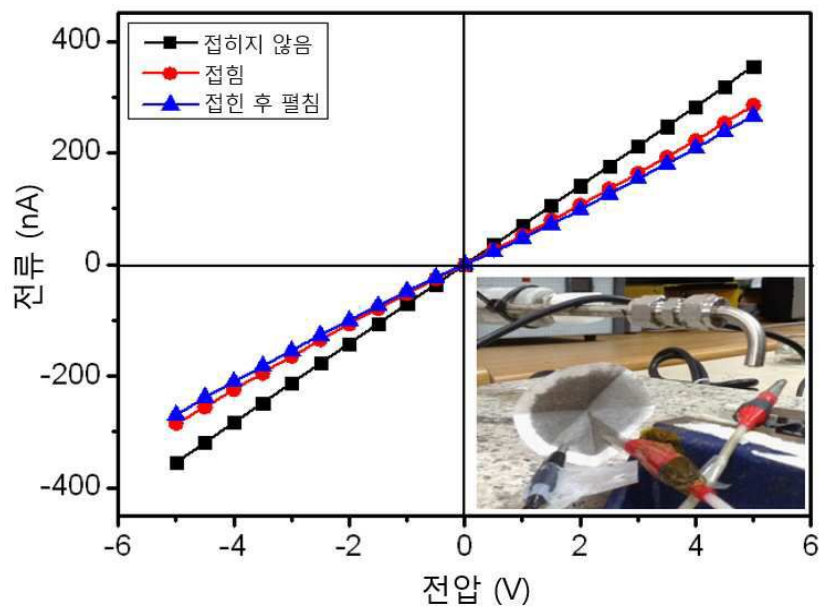
도면2



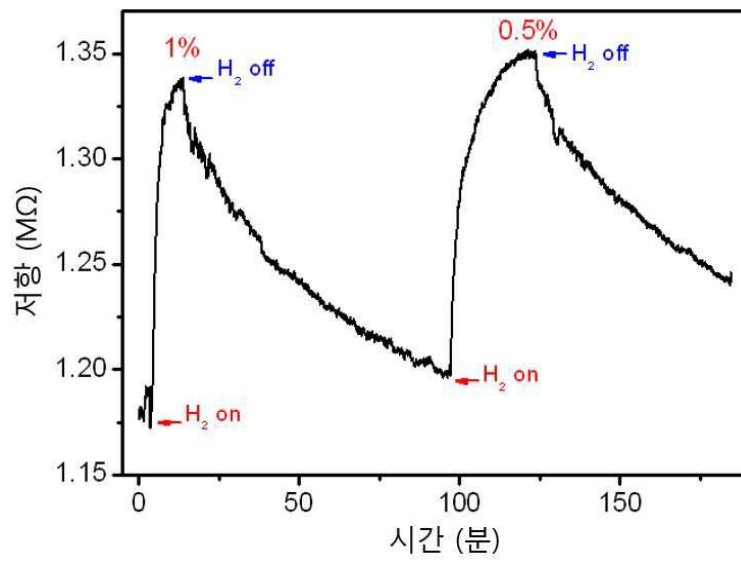
도면3



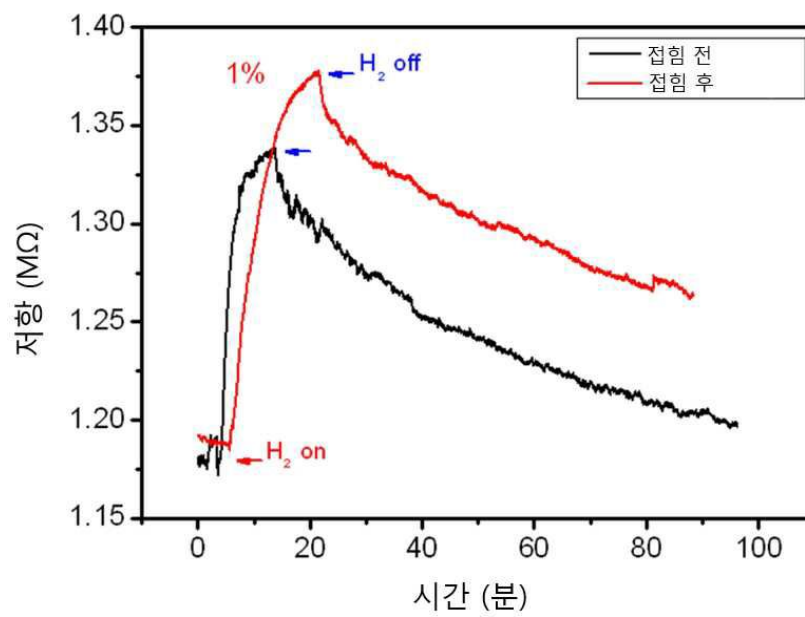
도면4a



도면4b



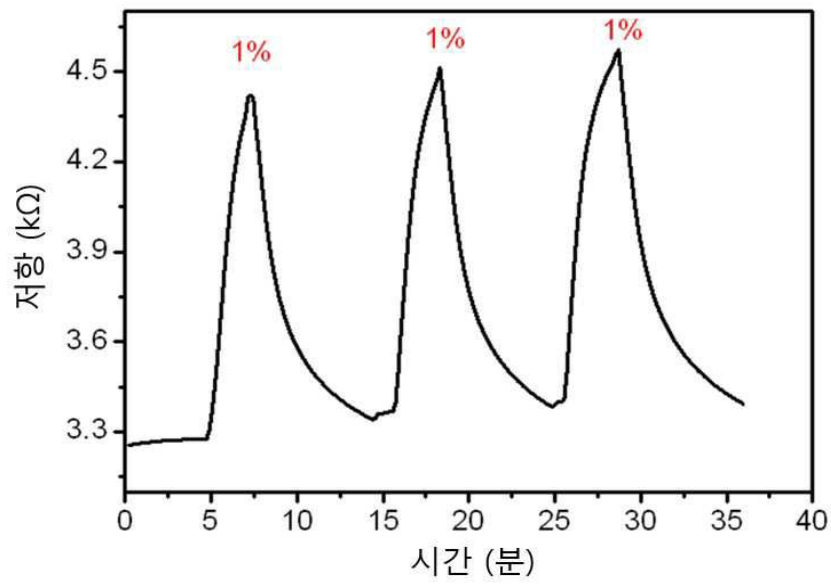
도면4c



도면5a



도면5b



도면5c

