

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0097364 (43) 공개일자 2011년08월31일
(51) Int. Cl. G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0017173 (22) 출원일자 2010년02월25일 심사청구일자 2010년02월25일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전 유성구 궁동 220 충남대학교 (72) 발명자 김형일 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호 이영석 대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 503동 1101호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 박창희, 김종관, 권오식	

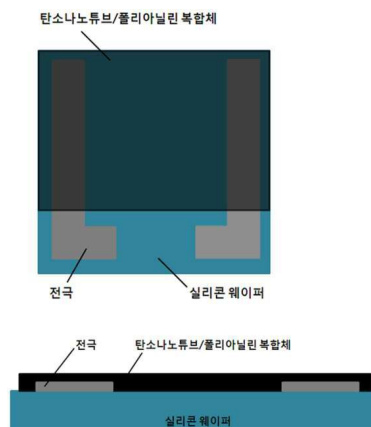
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 폴리아닐린이 코팅된 합산소불소화 탄소나노튜브를 이용한 가스센서의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리아닐린이 코팅된 합산소불소화 탄소나노튜브를 이용한 가스센서의 제조방법에 관한 것으로, 탄소나노튜브의 표면을 합산소불소화 처리하여 용매 분산성을 향상시키고, 합산소불소화 탄소나노튜브에 폴리아닐린을 코팅함으로써 감도가 높고, 열정 안정성이 우수하며, 미량의 가스에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서의 제조방법에 관한 것이고, 보다 상세하게는 NO_x 가스센서의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전소녀

대전광역시 대덕구 중리동 영진상록아파트 202동
210호

윤주미

대전광역시 서구 만년동 강변아파트 101동 1004호

임지선

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

오애리

경상남도 통영시 정량동 한창마운트 1301호

진동휘

경상북도 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102동
1804호

한민희

대전광역시 동구 용운동 주공아파트 140동 303호

김연이

경상북도 칠곡군 약목면 복성5리 822-15

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 합산소불소화 탄소나노튜브 및 계면활성제를 혼합한 혼합수용액을 조음과 진동하여 분산액을 제조하는 단계;
- (b) 상기 제조된 분산액에 아닐린 단량체, 염산 용액 및 중합개시제를 혼합하고 중합반응하여 폴리아닐린이 코팅된 합산소불소화 탄소나노튜브를 수득하는 단계;
- (c) 상기 수득한 폴리아닐린이 코팅된 합산소불소화 탄소나노튜브를 유기용매에 분산시켜 잉크를 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 제조된 잉크를 한쌍의 전극을 구비한 기판에 인쇄하고 열처리하여 감지막을 형성하는 단계;를 포함하는 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 합산소불소화 탄소나노튜브는 탄소나노튜브를 삼불화질소(NF₃), 사불화탄소(CF₄), 삼불화탄소(CHFe₃), 팔불화삼탄소(C₃F₈) 및 팔불화사탄소(C₄F₈)로부터 선택되는 하나 이상의 불소 가스; 및 산소 가스;의 혼합가스로 처리하여 제조되는 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 불소 가스와 산소 가스는 5~95 : 95~5 의 부피비로 혼합하는 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계의 계면활성제는 소듐도데실설페이트인 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 합산소불소화 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여, 계면활성제 1 내지 10 중량부로 혼합하는 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 (a) 단계의 합산소불소화 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여, 아닐린 단량체 200 내지 1000 중량부, 염산 용액 150 내지 800 중량부, 중합개시제 250 내지 1300 중량부로 혼합하는 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 중합개시제는 황산칼륨인 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 (c) 단계의 유기용매는 단독 또는 혼합용매인 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 유기용매는 아세톤인 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계의 탄소나노튜브는 단일벽, 다중벽 또는 다발형 탄소나노튜브인 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 NOx 가스센서의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의해 제조되는 NOx 가스센서.

청구항 13

제12항의 NOx 가스센서를 장착한 NOx 가스센서 장치.

청구항 14

제13항의 NOx 가스센서 장치를 구비한 배기가스 정화 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리아닐린이 코팅된 함산소불소화 탄소나노튜브를 이용한 가스센서의 제조방법에 관한 것으로, 탄소나노튜브의 표면을 함산소불소화 처리하여 용매 분산성을 향상시키고, 함산소불소화 탄소나노튜브에 폴리아닐린을 코팅함으로써 감도가 높고, 열정 안정성이 우수하며, 미량의 가스에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서의 제조

방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로 가스센서는 가스 분자의 흡착에 따라 전기전도도가 변화하는 특성을 이용하여 유해가스의 양을 측정하는 원리에 의해 작동된다. 가스센서로 많이 사용되어진 물질로는 SnO_2 와 같은 금속산화물 반도체, 고체전해질 물질, 다양한 유기물질, 그리고 카본 블랙(carbon black)과 유기물의 복합체 등이 있다.
- [0003] 그런데, 이와 같은 물질로 이루어진 가스센서의 경우 많은 문제점이 있다. 예를 들어, 금속산화물 반도체나 고체전해질을 사용하는 경우에는 200°C 내지 600°C 혹은 그 이상의 온도로 가열을 하여야 센서의 동작이 정상적으로 이루어지고, 유기 물질의 경우에는 전기전도도가 매우 낮으며, 카본 블랙과 유기물의 복합체는 매우 낮은 감도(sensitivity)를 가지고 있다.
- [0004] 또한 최근에는 탄소나노튜브를 다양한 센서의 재료로 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 탄소나노튜브는 육각형 고리로 연결된 탄소들로 이루어진 흑연 판상(SP²)을 둥글게 말아서 생긴 튜브 형태의 분자로 그 직경이 수 내지 수십 나노미터에 이른다. 탄소나노튜브는 강도가 강하면서도 잘 휘고 연속적인 반복 사용에도 잘 손상되거나 마모되지 않으며, 또한, 말린 형태와 구조 및 직경에 따라 전기적 특성이 달라진다. 하지만, 이 같은 탄소나노튜브의 특성에도 불구하고 탄소나노튜브는 거의 모든 용매에 용해도를 갖지 않는 문제점 때문에 해당분야에 쉽게 적용을 못하고 있는 문제점이 있다. 탄소나노튜브의 용매 분산성은 탄소나노튜브를 센서 재료로 이용하는데 많은 제약이 되며, 강제적으로 다른 화합물과 혼합한다하더라도 입자 분포가 고르지 못하여 전기적 특성이 저하되고, 기계적 강도가 현저하게 감소하며, 응답 속도가 느려지게 되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상기의 문제점을 해결하고자 본 발명은 탄소나노튜브의 용매 분산성을 향상시키기 위하여 탄소나노튜브 표면을 함산소불소화 처리하여 용매 분산성을 향상시키고, 이를 계면활성제와 혼합하여 어떠한 용매에도 함산소불소화 탄소나노튜브의 분산이 이루어지도록 하며, 분산된 함산소불소화 탄소나노튜브의 표면을 폴리아닐린으로 코팅하여 열적 안정성이 우수하며, 감도가 우수하고, 미량의 가스에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 탄소나노튜브 및 폴리아닐린의 화학적, 전기적 특성을 이용하여 열적 안정성이 우수하고, 감도가 뛰어나며, 미량의 가스에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서의 제조방법을 제공한다. 자세하게는 탄소나노튜브의 용해도 등의 물리적 결점을 해결하고자, 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 친수성 치환기인 함산소불소화기가 치환된 탄소나노튜브를 제조하며, 이를 폴리아닐린과 혼합한 가스센서를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명의 가스센서의 제조방법에 의해 제조된 가스센서는 일반 탄소나노튜브보다 열적 안정성이 우수하며, 전기적 특성을 갖는 탄소나노튜브와 폴리아닐린을 이용함으로써 감도가 매우 우수한 가스센서를 개발할 수 있으며, 산소나 수분의 영향을 받지 않으면서 노이즈가 없이 목적하는 기체를 탐지할 수 있으며, 미량의 기체에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서를 제공한다.
- [0007] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0008] 본 발명은 함산소불소화 탄소나노튜브 및 폴리아닐린을 포함하는 가스센서의 제조방법에 있어서,
- [0009] (a) 함산소불소화 탄소나노튜브 및 계면활성제를 혼합한 혼합수용액을 조음과 진동하여 분산액을 제조하는 단계;
- [0010] (b) 상기 제조된 분산액에 아닐린 단량체, 염산 용액 및 중합개시제를 혼합하고 중합반응하여 폴리아닐린이 코팅된 함산소불소화 탄소나노튜브를 수득하는 단계;
- [0011] (c) 상기 수득한 폴리아닐린이 코팅된 함산소불소화 탄소나노튜브를 유기용매에 분산시켜 잉크를 제조하는 단계; 및

- [0012] (d) 상기 제조된 잉크를 한쌍의 전극을 구비한 기판에 인쇄하고 열처리하여 감지막을 형성하는 단계;를
- [0013] 포함하는 가스센서의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 탄소나노튜브는 단일벽, 다중벽 또는 다발형 탄소나노튜브를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 다중벽 탄소나노튜브를 이용하는 것이 보다 유리하다. 상기 탄소나노튜브는 직경 및 길이에 제한을 두지 않으며, 바람직하게는 직경 110 내지 170 nm, 길이 5 내지 9 micron의 탄소나노튜브를 이용하는 것이 적합하다.
- [0015] 본 발명의 상기 (a) 단계의 탄소나노튜브는 도 13과 같은 장치를 이용하여 합산소불소화 처리하여 탄소나노튜브 표면을 친수성기로 개질하는 것을 특징을 한다. 상기 탄소나노튜브의 합산소불소화(oxyfluorination)는 불소가스 및 산소 가스의 혼합가스를 이용하여 반응기 내에 불소화 총합이 0.01 내지 1.0 bar에서 1 내지 30분 동안 처리하며, 보다 바람직하게는 1 내지 10분 동안 이루어지게 반응한다.
- [0016] 상기의 범위를 벗어난 높은 산소압의 긴 반응시간은 추후 아닐린 단량체를 중합하는 과정에서 과산화물을 야기하여 C=O 결합을 생성시킴으로써, 지나친 친수성 처리로 인하여 폴리아닐린 고분자의 정전기적 이온화 작용을 소실하게 된다. 따라서 상기 범위의 총 반응 압력, 산소 부분압 및 반응시간은 C=O가 아닌 C-OOH 관능기를 도입시키는 것이 중요하다.
- [0017] 상기 불소 가스는 삼불화질소(NF₃), 사불화탄소(CF₄), 삼불화탄소(CHFe₃), 팔불화삼탄소(C₃F₈) 및 팔불화사탄소(C₄F₈)에서 선택되는 하나 이상인 것이고, 상기 불소 가스 및 산소 가스의 혼합가스는 불소와 산소 가스의 혼합 비율이 5 내지 95 : 95 내지 5 부피비로 혼합하여 사용한다.
- [0018] 본 발명은 상기 합산소불소화로 탄소나노튜브 표면에 생성된 친수성 관능기로 표면이 개질되기 때문에 상기 (a)단계의 분산액을 제조함에 있어서 탄소나노튜브의 분산성이 향상되는 효과를 얻는다.
- [0019] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 합산소불소화 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키기 위하여 계면활성제를 더 첨가할 수 있다. 탄소나노튜브의 분산성을 높일수록 고가의 탄소나노튜브 재료를 소량 사용하면서도 탁트 기체와의 접촉면적을 높여 미량의 기체도 고감도로 감지할 수 있기 때문에 최대한 분산성을 향상시키는 것이 중요하다. 상기 계면활성제는 바람직하게 음이온성 계면활성제를 이용하는 것이 적합하며, 더 바람직하게는 소듐도데실설페이트(Sodium dodecyl sulfate, SDS)를 이용하는 것이 가장 적합하다.
- [0020] 본 발명은 상기 (a) 단계에서 혼합수용액에 초음파 진동을 가함으로써 분산성을 더욱더 향상시킬 수 있다.
- [0021] 상기 (a) 단계의 분산액은 전체 농도가 1 내지 20 중량%인 분산액을 제공하며, 합산소불소화 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여 계면활성제 1 내지 10 중량부로 혼합하는 것이 적합하며, 계면활성제가 1 중량부 미만인 경우 만족할만한 분산성을 얻지 못할 수 있으며, 10 중량부를 초과한 경우 분산성에 비해 재료가 과량 첨가되어 비경제적이다.
- [0022] 본 발명의 상기 (b) 단계는 분산액의 합산소불소화 탄소나노튜브의 표면에 폴리아닐린 코팅층을 형성하는 단계로서, 폴리아닐린 코팅층은 상기 합산소불소화 탄소나노튜브의 표면에 아닐린 단량체를 인-시츄 중합방법으로 중합하여 형성된 코팅층으로, 용도 및 필요 조건에 따라 코팅층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0023] 본 발명은 상기 (b) 단계에서, 상기 (a) 단계의 합산소불소화 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여, 아닐린 단량체 200 내지 1000 중량부, 염산 용액 150 내지 800 중량부, 중합개시제 250 내지 1300 중량부로 혼합하는 것이 적합하다. 상기 중합개시제는 통상의 중합개시제를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 황산칼륨(Potassium sulfate, K₂SO₄)을 이용하는 것이 적합하다.
- [0024] 본 발명에 따른 아닐린 단량체를 함유하는 중합액에 나노파이버를 담지하여 인-시츄 중합하여 폴리아닐린 코팅층을 형성하는 단계는 다음과 같이 설정하는 것을 특징으로 한다. 상기 중합액은 1 M의 염산에 아닐린 단량체를 용해시켜 농도가 1×10^{-6} 내지 1 mol인 용액이 바람직하다. 상기 중합액에 인-시츄(in-situ) 중합하여 폴리아닐린 코팅층을 형성하는 단계는 -5 내지 25℃의 온도에서 4 내지 24 시간 동안 수행되고, 더욱 바람직하게는 0℃의 온도에서 6시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 중합액으로부터 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브를 반응액으로부터 여과하고, 증류수와 유기용매를 사용하여 세척한다. 본 발명에서 상기 증류수와 유기용매인 메탄올, 아세톤을 사용하여 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브에 남아있을지 모르는 유기잔여물을 제거하는 것이

바람직하다.

- [0026] 상기 세척된 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브를 건조하는 단계는 0 내지 100℃의 진공오븐에 18 내지 30 시간 동안 건조시켜주며, 바람직하게는 30 내지 50℃의 진공오븐에 24 시간 동안 건조시켜주는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 상기 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브의 길이와 직경은 응용 분야 및 필요 조건에 따라 제어할 수 있으며, 상기 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브의 길이와 직경은 특별히 제한하지 않으며, 상기 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브의 길이는 탄소나노튜브의 길이에 기인하며, 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브의 직경은 탄소나노튜브의 직경 및 폴리아닐린 코팅층의 두께에 기인한다.
- [0028] 본 발명의 또다른 특징은 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브의 폴리아닐린 코팅층이 일반적으로 50℃를 초과함에 따라 고온에 불안정하여 폴리아닐린의 변형이 일어나는 것이 일반적이거나, 본 발명의 폴리아닐린 코팅층은 고온에서도 열적 안정성을 유지한다. 본 발명의 도 11은 본 발명의 실시 일례로, 폴리아닐린 코팅층을 형성한 합산소불소화 탄소나노튜브의 열적 안정성을 측정한 것으로, 도면에서 확인할 수 있듯이 200℃에서도 98% 이상 그대로 유지하여 열적으로 안정한 특성을 보인다. 이러한 특징은 가스센서로 이용할 때, 센서의 타겟 기체를 연속적으로 감지 후, 프레쉬(fresh)한 센서로 복원하기 위해 열처리 시에 매우 유용하며, 열적으로 안정하기 때문에 간단한 열처리로 프레쉬한 센서를 유지할 수 있는 강점이 있다.
- [0029] 본 발명의 상기 (c) 단계는 상기 (b) 단계에서 수득한 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브를 고온 분말로 분쇄하여 유기용매에 분산시켜 잉크로 제조하여 이용할 수 있다. 상기 유기용매는 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브에 대하여 분산성이 우수한 유기용매라면 어떤 것을 사용하여도 무방하며, 지방족 탄화수소, 지환족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에테르 및 에스테르 등의 유기용매로부터 선택되는 단독 또는 2종 이상의 혼합용매를 이용할 수 있으며, 바람직하게는 아세톤을 이용하는 것이 분산성이 좋으며, 막 형성 후, 제거하는데 용이하다. 상기 잉크는 유기용매 100 중량부를 기준으로 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1~2중량부인 것이 적합하다. 상기 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브를 0.1 중량부 미만으로 분산시킬 경우, 타겟 기체에 대한 탐지 감도가 떨어지고, 고농도의 타겟 기체의 경우 탐지 한계를 드러낼 수 있으며, 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브 10 중량부를 초과하여 분산시킬 경우, 감지막이 필요 이상으로 두텁게 형성되며, 감도 등의 전기적 특성에 있어서 크게 향상되는 특성이 없기 때문에 비효율적이다.
- [0030] 본 발명은 상기 (d) 단계는 상기 (c) 단계에서 제조한 잉크를 한쌍의 전극을 구비한 기판에 인쇄하여 감지막을 형성하는 단계를 제공한다. 상기 한쌍의 전극을 구비한 기판은 실시 일례로 도 1과 같은 형태의 전극을 구비한 기판을 이용할 수 있으며, 전기적 특성 및 감도를 향상시키기 위하여 기판의 전극은 여러 가지 형태로 변형할 수 있다. 또한 상기 전극은 구리선, 금선 등의 금속성 선을 구비할 수 있으며, 전기 전도성이 우수한 금속 소재를 스퍼터링 또는 증착법을 이용하여 박편으로 형성할 수도 있다.
- [0031] 본 발명의 상기 잉크는 한쌍의 전극의 일부를 도 1과 같이 도포하여 감지막을 형성할 수 있다. 상기 도포는 종래의 프린트스크린, 액적캐스팅 등의 도포 방법을 이용하여 인쇄할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 상기 가스센서의 제조방법에 의해 제조된 가스센서는 일반 탄소나노튜브보다 열적 안정성이 우수하며, 전기적 특성을 갖는 탄소나노튜브와 폴리아닐린을 이용함으로써 감도가 매우 우수한 가스센서를 개발할 수 있으며, 산소나 수분의 영향을 받지 않으면서 노이즈가 없이 목적하는 기체를 탐지할 수 있으며, 미량의 기체에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서를 제공한다.
- [0033] 특히, 본 발명의 상기 가스센서는 NO_x(질소산화물)을 탐지하는데 유용하며, 보다 자세하게는 NO 또는 NO₂ 기체를 탐지하는데 매우 유용하다. 본 발명의 가스센서는 전극에 전기, 전자 소자를 연결하여 NO_x의 농도를 탐지할 수 있는 가스센서 장치로 이용할 수 있으며, 구체적으로는 내연기관 등의 엔진에 연결된 배기가스 정화 장치에 상기 가스센서 장치를 장착함으로써 NO 또는 NO₂를 탐지하여 암모늄 기체의 발생량을 예측할 수 있으며, 이 외에 다양한 분야에서 기체 센서 및 이를 구비한 장치에 응용할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 상기 가스센서의 제조방법에 의해 제조된 가스센서는 일반 탄소나노튜브보다 열적 안정성이 우수하며, 전기적 특성을 갖는 탄소나노튜브와 폴리아닐린을 이용함으로써 감도가 매우 우수한 가스센서를 개발

할 수 있으며, 산소나 수분의 영향을 받지 않으면서 노이즈가 없이 목적하는 기체를 탐지할 수 있으며, 미량의 기체에도 높은 신뢰도를 갖는 가스센서를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0035]

도 1은 본 발명에 따라 제조된 가스센서의 모식도이고,
 도 2는 가스감응 특성을 측정하기 위한 장치의 모식도이고,
 도 3은 본 발명에 따르는 실시예 1의 폴리아닐린 코팅층을 형성한 합산소불소화 탄소나노튜브의 표면을 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰한 것이고,
 도 4는 본 발명에 따르는 실시예 2의 폴리아닐린 코팅층을 형성한 합산소불소화 탄소나노튜브의 표면을 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰한 것이고,
 도 5는 본 발명에 따르는 실시예 3의 폴리아닐린 코팅층을 형성한 합산소불소화 탄소나노튜브의 표면을 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰한 것이고,
 도 6은 본 발명에 따르는 비교예 1의 폴리아닐린 코팅층을 형성한 합산소불소화 탄소나노튜브의 표면을 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰한 것이고,
 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 가스센서의 감지막 표면을 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰한 것이고,
 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 폴리아닐린 코팅층을 형성한 합산소불소화 탄소나노튜브의 내부구조를 200kV FE-TEM apparatus(JEOL, JEM-2100F (HR))로 관찰한 것이고,
 도 9는 본 발명에 따라 제조된 가스센서에 사용되는 탄소나노튜브의 화학결합을 XPS 분석을 통하여 관찰한 것이고(73CNT=실시예 1, 55CNT=실시예 2, 37CNT=실시예 3, OOCNT=비교예 1),
 도 10은 본 발명에 따라 제조된 가스센서에 사용되는 탄소나노튜브의 구조 변화를 라만 스펙트럼 분석을 통하여 관찰한 것이고(73CNT=실시예 1, 55CNT=실시예 2, 37CNT=실시예 3, OOCNT=비교예 1),
 도 11은 본 발명에 따라 제조된 가스센서의 열적 안정성을 TGA 분석을 통하여 관찰한 것이고(73AC=실시예 1, 55AC=실시예 2, 37AC=실시예 3, OOCNT=비교예 1),
 도 12는 본 발명에 따라 제조된 가스센서의 NO가스에 대한 감응특성을 측정한 결과이며(73AC=실시예 1, 55AC=실시예 2, 37AC=실시예 3, OOCNT=비교예 1),
 도 13은 본 발명에 따른 불소화로 표면이 개질된 탄소나노튜브를 제조하기 위한 불소처리장치를 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036]

이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

[0037]

[실시예 1]

[0038]

증류수 30ml에 산소:불소=7:3(부피비)로 합산소불소화 처리된 직경 110~170 nm, 길이 5~9 μ m인 탄소나노튜브(Carbon nanotube, aldrich chemical co.) 0.1 g 과, SDS(Sodium Dodecyl Sulfate, ICN Biomedicals, INC.) 0.25g을 증류수 20ml에 용해시킨 용액 중 4ml를 취하여 혼합하고, 2시간 동안 초음파 분해하였다.

[0039]

상기 혼합용액에 아닐린(Aniline, aldrich chemical co.) 0.75g, 염산(Hydro chloric acid, 35.0 ~ 37.0%, Samchun Co., Ltd) 0.6g, 증류수 10ml에 용해시킨 개시제인 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate, 99+%, A.C.S. reagent, aldrich chemical co.) 1.0g을 혼합하고 0℃에서 6시간 동안 교반하여 중합하였다.

[0040]

상기 제조된 중합용액을 증류수, 메탄올(Methyl alcohol, 99.5%, Samchun Co., Ltd), 아세톤(Acetone, 99.5%, Samchun Co., Ltd)을 이용해 세척 후, 여과하여 폴리아닐린 코팅층이 형성된 합산소불소화 탄소나노튜브를 수득하였으며, 45℃의 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

- [0041] [실시에 2]
- [0042] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 산소:불소=5:5(부피비)로 함산소불소화 처리된 직경 110~170 nm, 길이 5~9 μm 인 탄소나노튜브(Carbon nanotube, aldrich chemical co.) 0.1 g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0043] [실시에 3]
- [0044] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 산소:불소=3:7(부피비)로 함산소불소화 처리된 직경 110~170 nm, 길이 5~9 μm 인 탄소나노튜브(Carbon nanotube, aldrich chemical co.) 0.1 g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0045] [비교예 1]
- [0046] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 함산소불소화 처리하지 않은 탄소나노튜브(Carbon nanotube, aldrich chemical co.) 0.1 g을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0047] [평가]
- [0048] (1) 표면 관찰
- [0049] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에 따라 제조된 폴리아닐린 코팅층을 형성한 탄소나노튜브의 표면을 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰하였다.
- [0050] 그 결과, 도 3 내지 도 6에서도 확인 할 수 있듯이, 탄소나노튜브를 함산소불소화 처리한 것과 그렇지 않은 탄소나노튜브를 이용하였을 때, 표면 특성에 큰 차이가 있음을 관찰할 수 있다.
- [0051] (2) 내부구조 관찰
- [0052] 상기 실시예 1에 따라 제조된 폴리아닐린 코팅층을 형성한 탄소나노튜브의 내부구조를 200kV FE-TEM apparatus(JEOL, JEM-2100F (HR))로 관찰하였다.
- [0053] 그 결과, 도 8에서도 확인 할 수 있듯이, 폴리아닐린이 나노사이즈의 박막으로 코팅된 탄소나노튜브를 확인할 수 있었다.
- [0054] (3) 화학결합 분석
- [0055] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 가스센서에 사용된 탄소나노튜브의 함산소불소화를 이용한 친수성 관능기 도입에 따른 표면의 화학조성변화를 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(Thermo Electron Co., MultiLab 2000)를 통하여 조사하였다.
- [0056] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 사용된 각각의 탄소나노튜브의 화학결합에서 친수성으로 변화된 정도를 탄소량, 산소량 및 불소화량을 통해서 조사하였고, 그 결과를 하기 도 9에 나타내었으며, 각 원소별 관련 화학결합에너지 값을 표 1에 나타내었다.
- [0057] 그 결과, 도 9에서도 확인할 수 있듯이, 함산소불소화에서 산소의 비율이 전체가스 압력의 30%(실시에 3)에서 70%(실시에 1)로 갈수록 F1s의 피크가 낮아진 것을 볼 수 있고, 반대로 O1s 피크가 높아진 것을 볼 수 있었다. 또한 이에 부합하여 함산소불소화에서 산소의 비율이 높아질수록 C1s 피크에서 C-O 결합을 나타내는 285.9 eV 결합에너지 값과 C=O 결합을 나타내는 286.7 eV 결합에너지 값이 높아지는 것을 보아서 실시예 1에서 사용된 탄소나노튜브의 표면 작용기가 친수성으로 가장 많이 개질되었음을 확인할 수 있었다.

[0058] 표 1. XPS를 이용한 C1s, F1s, O1s의 화학결합에너지

(1) C1s

Component	Peak Position (eV)	Assignment
C(1)	284.5	Aliphatic non-functionalized sp^2 or sp^3 C
C(2)	285.9	C-O
C(3)	286.7	C=O
C(4)	287.7	Semi-ionic C-F bond
C(5)	289.3	Covalent C-F bond
C(6)	292.8	Perfluorinated C-F bond

[0059]

(2) F1s

Component	Peak Position (eV)	Assignment
F(1)	686.7	Semi-ionically bound fluorine (C-CF)
F(2)	687.7	Covalent CF
F(3)	689.52	Perfluorinated CF bonding

[0060]

(3) O1s

Component	Peak Position (eV)	Assignment
O(1)	531.2	Carbon Oxygen double bond
O(2)	532.5	Carbon Oxygen single bond

[0061]

[0062] (4) 구조변화 분석

[0063] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 제조된 가스센서에 전기전도성 향상을 목적으로 사용된 탄소나노튜브가 함산소불소화를 시행한 후, 구조가 얼마나 변화되었는지를 알기위해서 라만 스펙트럼(LabRam HR, Jobin-Yvon Co., France)을 통하여 조사하였다.

[0064] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에서 사용된 각각의 탄소나노튜브에서는 2 가지 peak가 관찰되는데, defect peak인 1356 cm^{-1} 과 graphite peak인 1586 cm^{-1} 지점에서의 함산소불소화 비율에 따른 변화된 정도를 하기 도 7에 나타내었다.

[0065] 그 결과, 도 10에서도 확인할 수 있듯이, 탄소나노튜브를 함산소불소화를 시행하면서 defect peak에서 graphite peak으로 가는 비율이 늘어나는 것을 보아서 함산소불소화를 한 다중벽 탄소나노튜브의 구조는 본래의 다중벽 탄소나노튜브와 같은 높은 전기전도성을 구현할 수 있는 graphite 구조로써 유지되는 것으로 확인할 수 있었다.

- [0066] (5) 열적 안정성 분석
- [0067] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 제조방법에 따라 제조된 가스센서를 위한 탄소나노튜브 / 폴리아닐린 복합체의 열적 안정성을 분석하기 위해서 TGA(TA Instruments, 2960SDT)로 관찰하였다.
- [0068] 그 결과, 도 11에서도 확인 할 수 있듯이, 탄소나노튜브의 함산소불소화를 시행시 전체의 가스압력에서 산소의 압력이 높은 실시예 1의 탄소나노튜브 / 폴리아닐린 복합체가 가장 열적 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0069] [실시예 4] 가스센서의 제조 및 성능 평가
- [0070] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에 따라 제조한 폴리아닐린 코팅층을 형성한 탄소나노튜브를 곱게 갈아서 아세톤에 분산시켜 잉크를 제조하였다. 상기 잉크는 아세톤 100g에 폴리아닐린 코팅층을 형성한 탄소나노튜브 1 g을 첨가하여 제조하였다.
- [0071] 상기 잉크를 한쌍의 전극을 구비한 실리콘 웨이퍼 상에 떨어뜨린 후 핫플레이트 상에 올려놓고 80℃에서 30분 동안 용매를 증발시키기 위한 열처리를 하여 도 1과 같은 가스센서를 제조하였다.
- [0072] 상기 제조한 가스센서의 표면 특성을 알아보기 위하여 FE-SEM apparatus(JEOL, JSM-7000F)로 관찰하였다.
- [0073] 그 결과, 도 7에서 확인 할 수 있듯이, 잉크가 실리콘 웨이퍼의 전극 상에 고르게 인쇄되어 감지막을 형성하였음을 확인할 수 있었다.
- [0074] 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에 따라 제조한 폴리아닐린 코팅층을 형성한 탄소나노튜브를 가스센서의 감지막으로 형성한 가스센서 감응 특성을 평가하였다. 가스 감응 특성을 평가하기 위한 장치의 모식도는 도 2에 나타내었다. 가스 감응특성은 도 2에 도시된 장치를 이용하여 25℃의 온도(상온)에서 NO가스를 50ppm의 농도로 주입하여 NO의 가스 분위기에서 전압을 공급하고 시간에 따른 저항을 측정하였다. 가스 감응 특성은 저항변화 값을 통해 알 수 있다. 저항변화 값은 식 1에 의해 측정 할 수 있다.
- [0075] [식 1]
- [0076]
$$\text{저항변화 값} = (\text{최종 저항값} - \text{초기 저항값}) / \text{초기 저항값}$$
- [0077] 도 12의 결과에서도 확인 할 수 있듯이(그래프의 X축은 측정 시간을 나타내고, Y축은 저항 변화율을 나타낸다.), 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 1에 따라 제조한 폴리아닐린 코팅층을 형성한 탄소나노튜브를 가스센서의 감지막으로 형성한 가스센서가 NO 가스에 감응함을 확인할 수 있다. 함산소불소화 처리가 안 된 탄소나노튜브(비교예 1)를 포함한 가스센서보다 함산소불소화 처리가 된 탄소나노튜브(실시예 1 내지 3)를 포함한 가스센서가 NO 가스에 더 잘 감응하고, 산소:불소=3:7로 함산소불소화 처리된 탄소나노튜브를 포함한 가스센서보다 산소:불소=7:3로 함산소불소화 처리된 탄소나노튜브를 포함한 가스센서가 NO가스에 더 잘 감응하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 산소압력을 높여서 함산소불소화 처리를 시킬수록 함산소불소화 처리가 된 탄소나노튜브를 포함한 가스센서가 NO 가스에 더 잘 감응하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0078] 이는 탄소나노튜브 표면을 함산소불소화 처리함으로써, 친수성 관능기로 표면을 개질시키고 분산성이 향상되면서 가스센서의 감도가 더 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

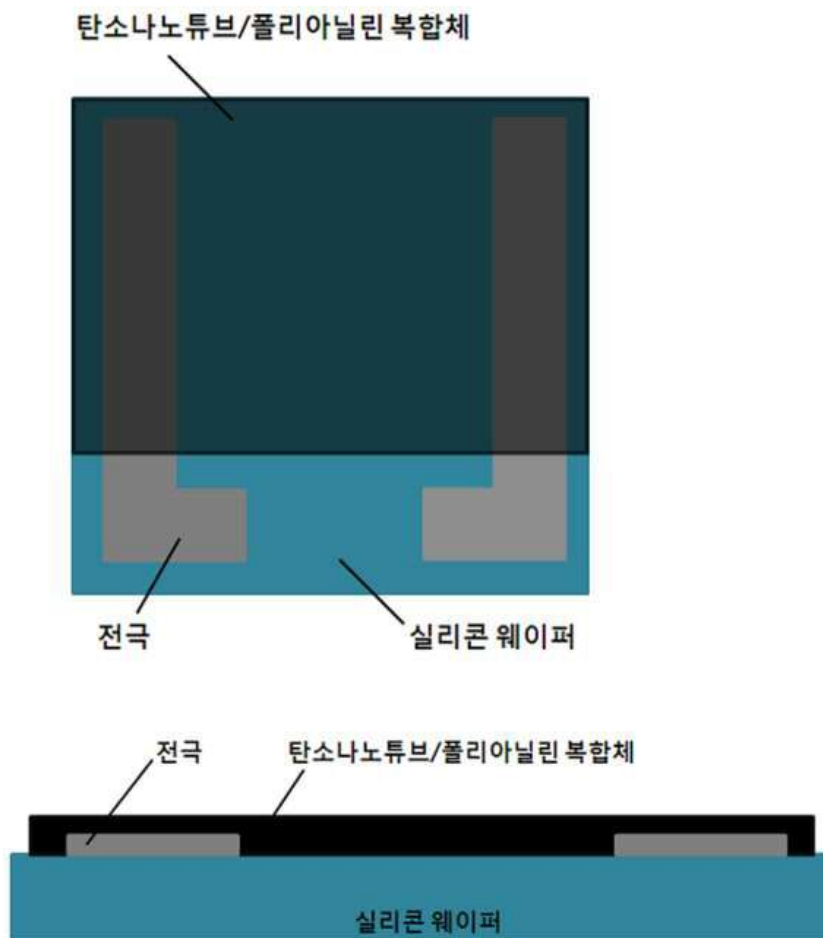
부호의 설명

- [0079] 101: 불소가스 용기
102: 질소가스 용기

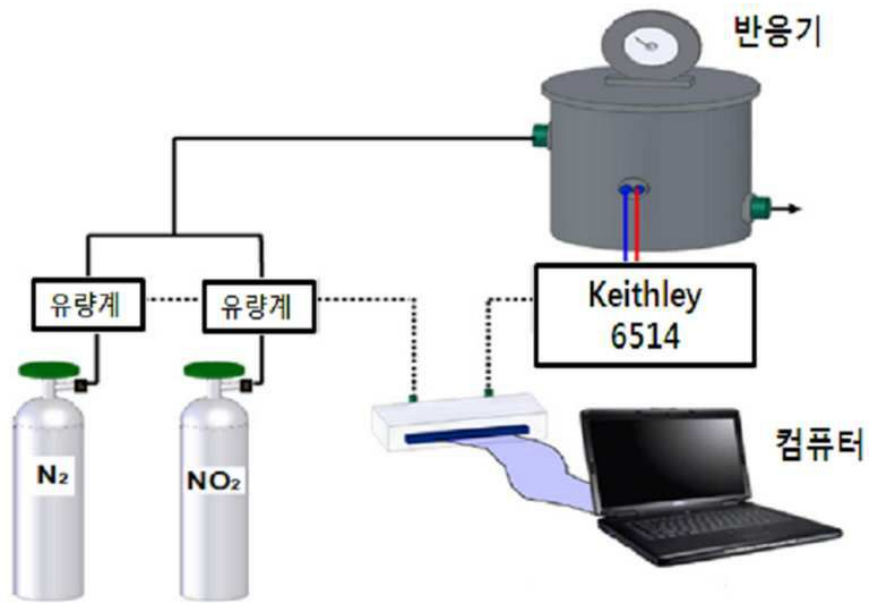
- 103: 산소가스 용기
- 104: 임시저장 용기
- 105: 불화나트륨 펠렛
- 106: 반응기
- 107: 압력 게이지
- 108: 삼산화이알루미늄
- 109: 유리 밸브
- 110: 액화 질소
- 111: 진공펌프

도면

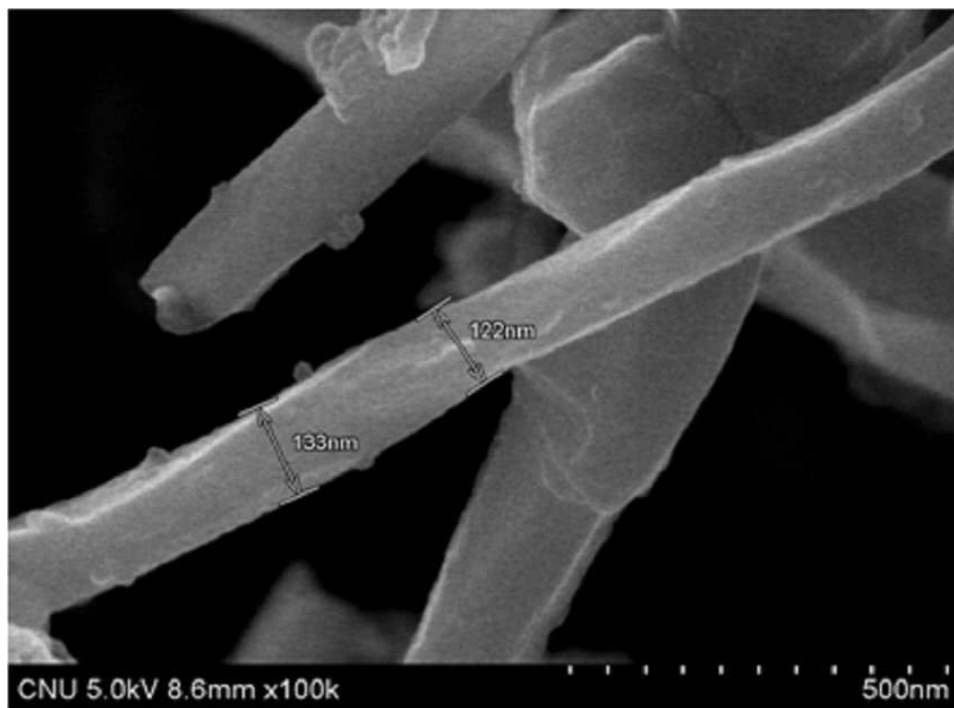
도면1



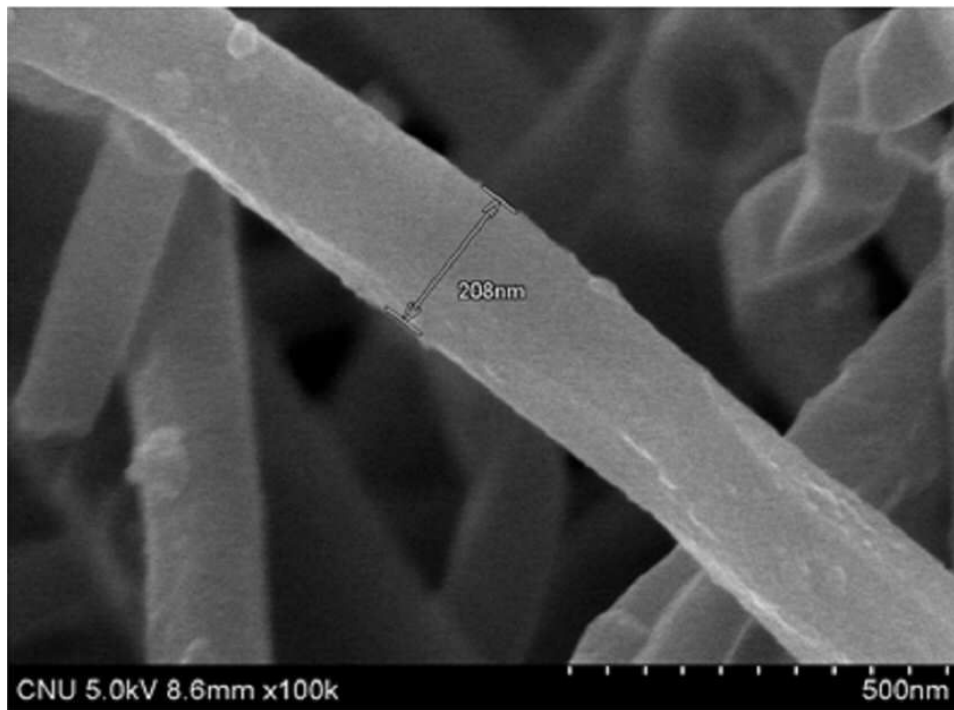
도면2



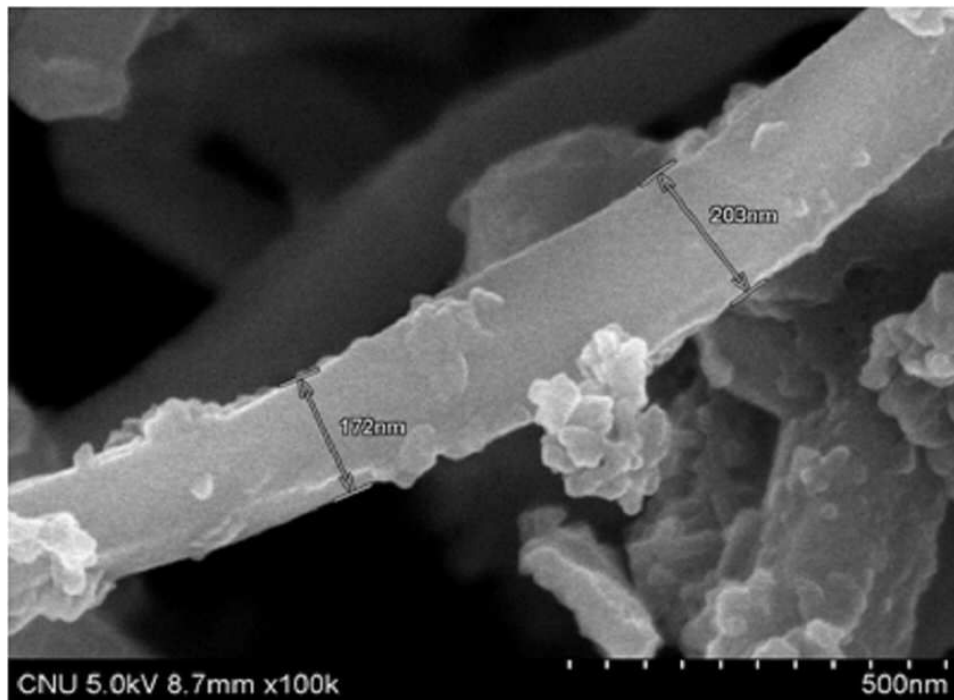
도면3



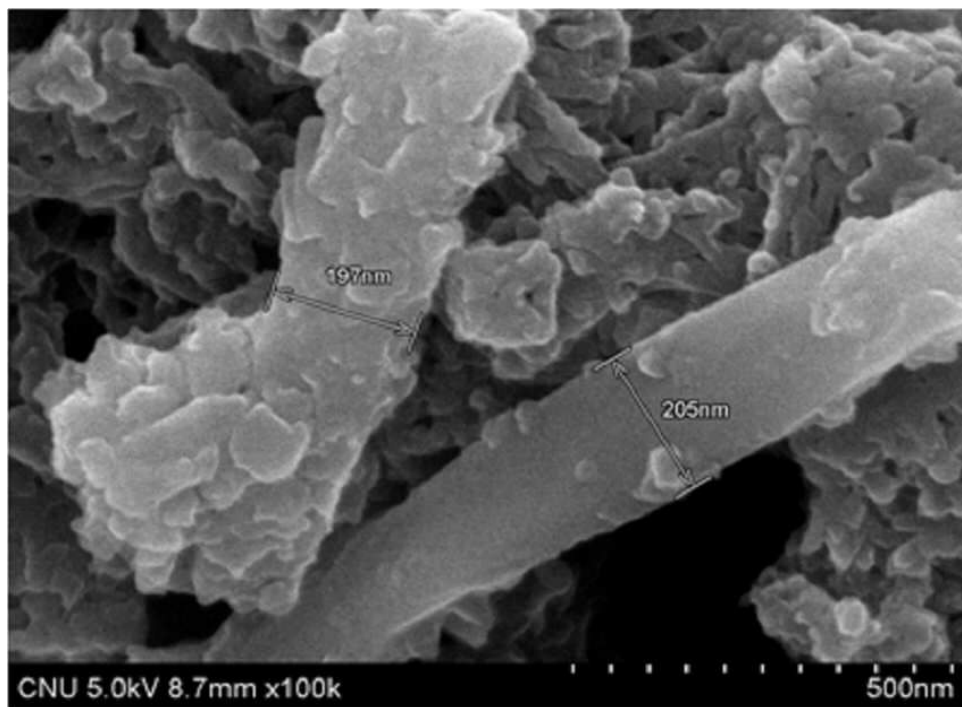
도면4



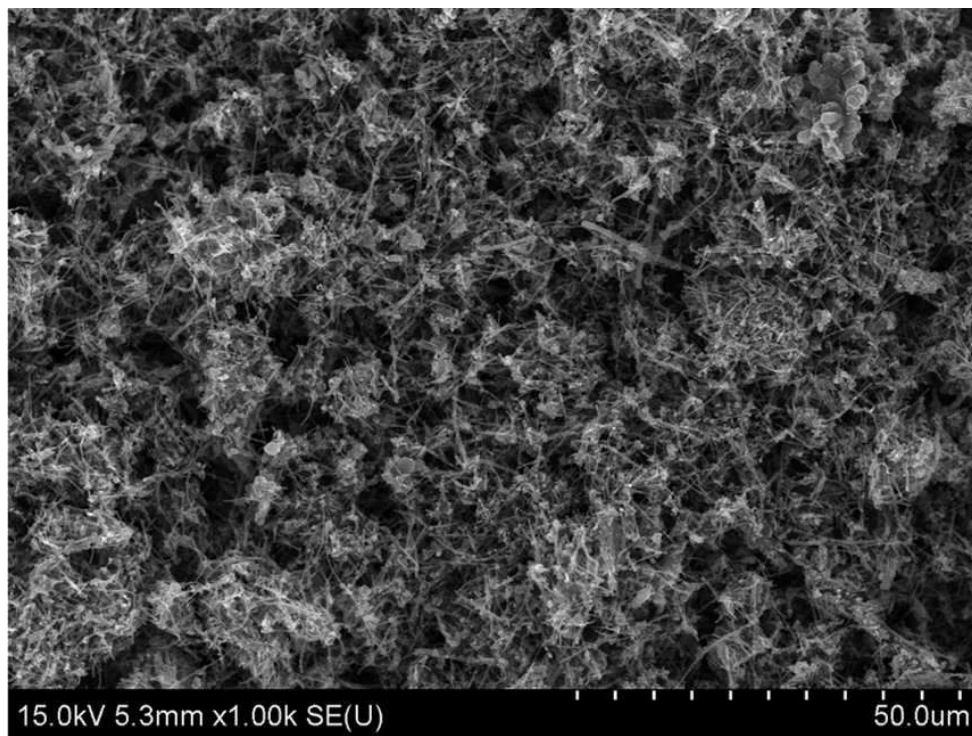
도면5



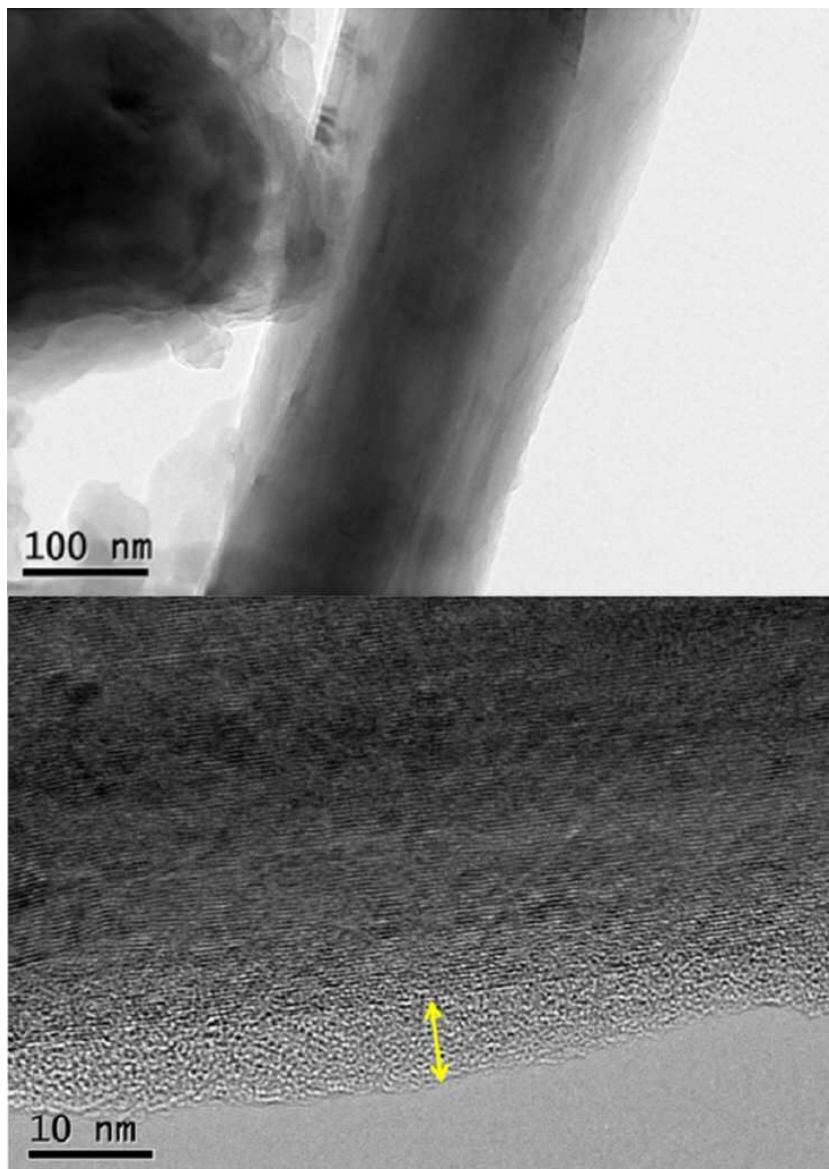
도면6



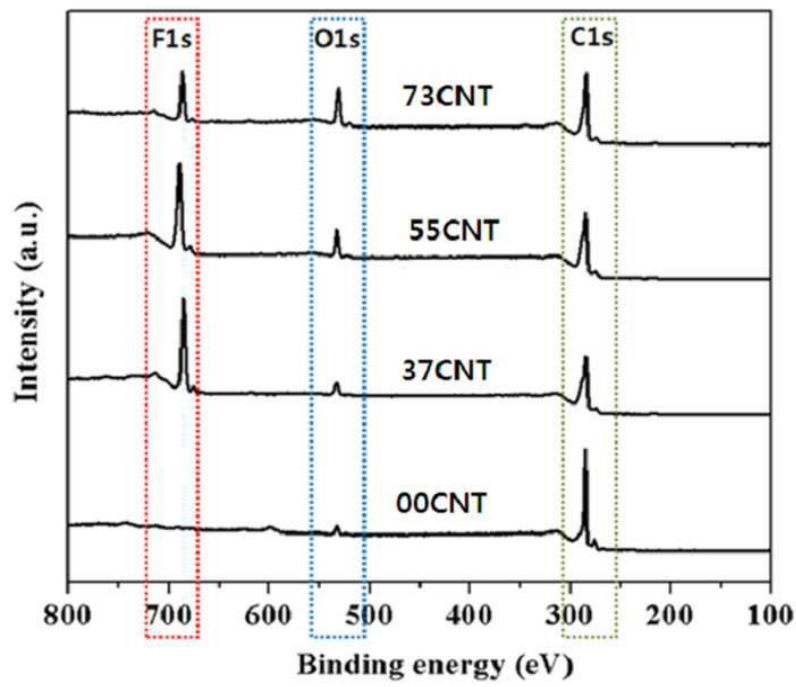
도면7



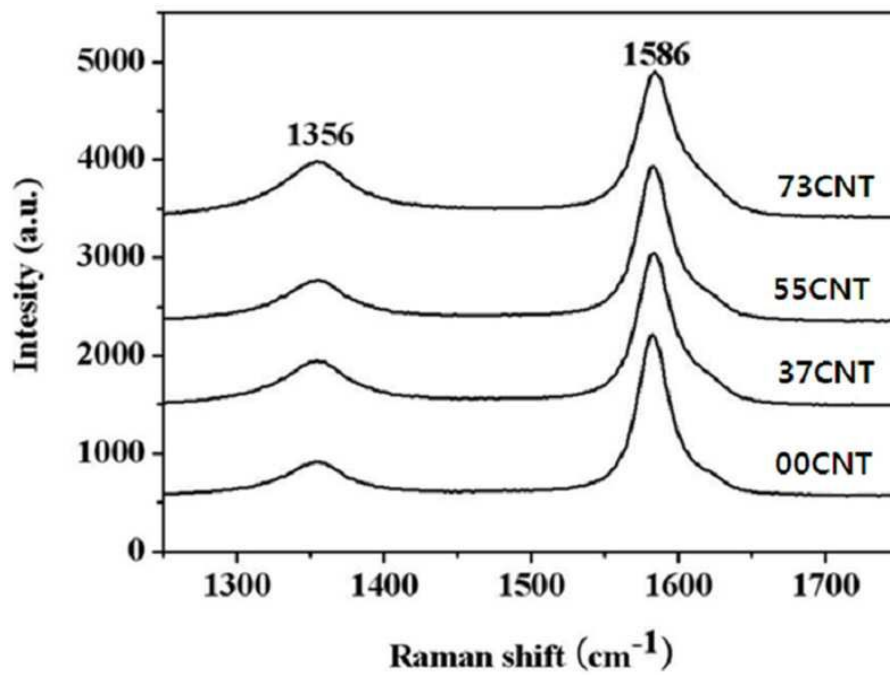
도면8



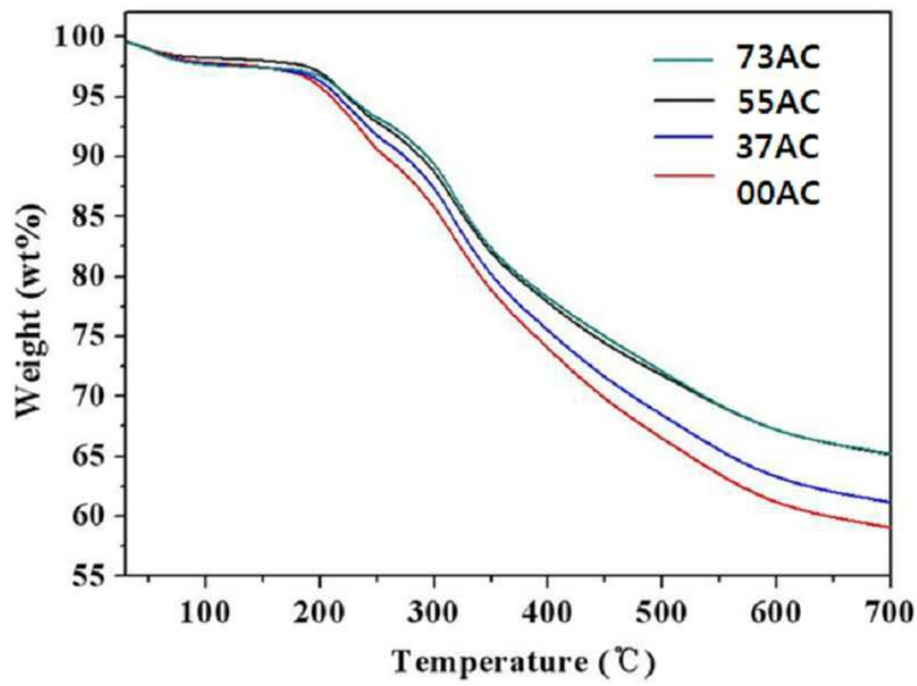
도면9



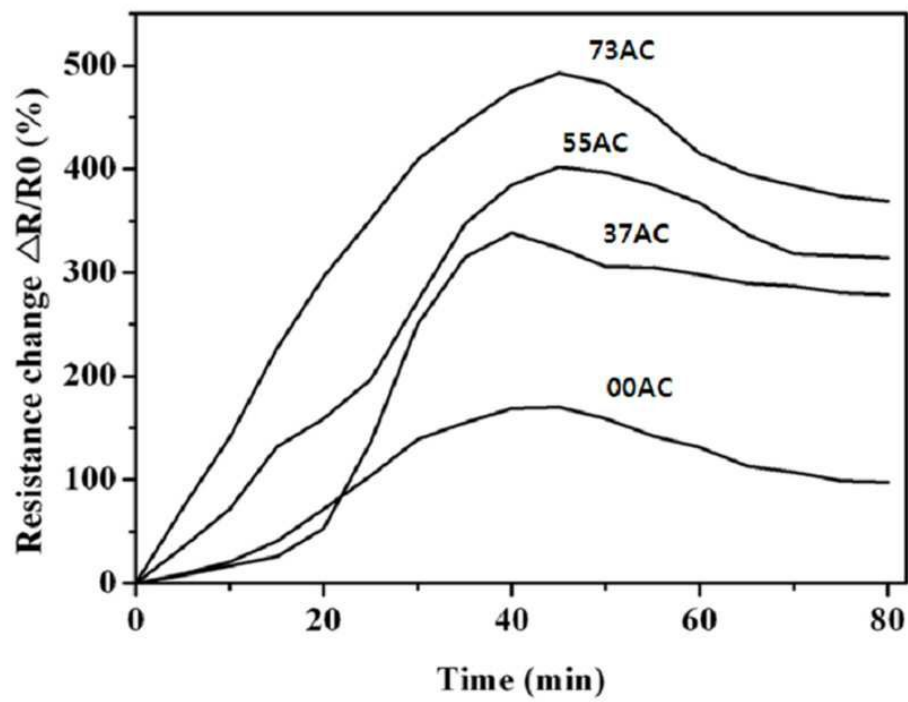
도면10



도면11



도면12



도면13

