

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0022275
(43) 공개일자 2020년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B82B 3/00 (2017.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
C01G 55/00 (2006.01) G01N 27/30 (2006.01)
B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

B82B 3/0095 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0098210

(22) 출원일자 2018년08월22일

심사청구일자 2018년08월22일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

최원준

서울특별시 용산구 백범로90다길 12, 202동 401호

서병석

서울특별시 강서구 강서로68길 108 동성아파트
104동 1406호

(74) 대리인

특허법인 누리

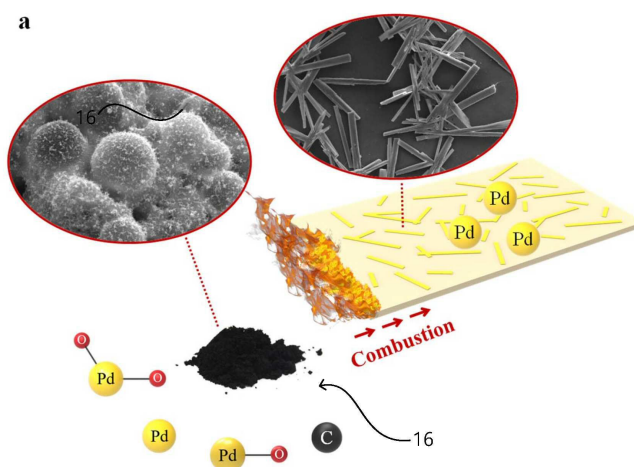
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 연소파 기반 팔라듐 산화물 복합체의 제조 방법 및 pH 센서의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법은, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(CH_3COCH_2COCH_2)_3Pd$)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계; 상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 연소파 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체를 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01J 35/023 (2013.01)
B01J 6/001 (2013.01)
C01G 55/004 (2013.01)
G01N 27/302 (2013.01)
G01N 31/00 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)
C01P 2002/85 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 No. 20173010032170
 부처명 산업통상자원부(MOTIE)
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원(KETEP)
 연구사업명 산업기술혁신사업-에너지기술개발사업
 연구과제명 300~500 oC 저온 1 W/cm² 이상 고안정 대면적 다층나노구조 프로톤 전도성 세라믹 연료전
 지 원천기술 개발

기 여 율 4/10
 주관기관 고려대학교 산학협력단
 연구기간 2017.12.01 ~ 2020.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10080611
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 산업기술혁신사업
 연구과제명 자가 전원 기반 다중모드 환경 IoT 센서 통합플랫폼 개발
 기 여 율 3/10
 주관기관 고려대학교 (총괄주관-건국대학교)
 연구기간 2017.07.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M1A2A2044986
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기후변화대응기초. 원천기술개발사업
 연구과제명 복합열화 현상 제어를 위한 고내구도/내피독성 분리판 설계/개발
 기 여 율 3/10
 주관기관 고려대학교 (KIST 주관 3세부 위탁)
 연구기간 2017.08.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계;

상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체를 형성하는 단계;

상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 팔라듐산화물 복합체는 탄소층을 가진 Pd, PdO, 그리고 PdO₂의 혼합물인 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 포름알데히드의 중량비는 1:25 내지 1: 1.5 인 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 콜로디온 용액의 중량비는 1: 400 인 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)와 아세톤의 중량비는 1: 170인 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

콜로디온 용액은 디에틸 에터(diehtyl ether), 에탄올(ethanol), 및 니트로셀룰로스 (nitro-cellulose)를 포함하는 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 팔라듐산화물 복합체를 후속-열처리를 공정을 진행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 8

팔라듐과 연료 및 포름알데히드를 첨가한 전구체에 연소과 공정을 적용함으로써 팔라듐/팔라듐 산화물/탄소 복합체를 형성하는 것을 특징으로 하는 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법.

청구항 9

팔라듐 아세틸아세토네이트($(CH_3COCH_2COCH_2)_3Pd$)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계;

상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체를 형성하는 단계;

상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체를 형성하는 단계;

상기 팔라듐산화물 복합체를 분산재에 혼합하여 분산시키는 단계;

분산된 팔라듐산화물 복합체를 상기 기판에 접착제를 이용하여 결합하는 단계; 및

상기 기판을 열처리하여 잔류물을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 pH 센서의 제조 방법.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 팔라듐산화물 복합체는 탄소층을 가진 Pd, Pd0, 그리고 PdO2의 혼합물인 것을 특징으로 하는 pH 센서의 제조 방법.

청구항 11

제9 항에 있어서,

상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 포름알데히드의 중량비는 1:25 내지 1: 1.5 인 것을 특징으로 하는 pH 센서의 제조 방법.

청구항 12

제9 항에 있어서,

상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 콜로디온 용액의 중량비는 1: 400 인 것을 특징으로 하는 pH 센서의 제조 방법.

청구항 13

제9 항에 있어서,

팔라듐 아세틸아세토네이트($(CH_3COCH_2COCH_2)_3Pd$)와 아세톤의 중량비는 1: 170인 것을 특징으로 하는 pH 센서의 제조 방법.

청구항 14

제9 항에 있어서,

콜로디온 용액은 디에틸 에터(diehtyl ether), 에탄올(ethanol), 및 니트로셀룰로스 (nitro-cellulose)를 포함하는 것을 특징으로 하는 pH 센서의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 팔라듐 산화물 복합체의 제조 방법에 관한 것이며, 보다 상세하게는 연소파(combustion waves)를 이용한 팔라듐과 팔라듐 산화물 및 탄소로 이루어진 팔라듐 산화물 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 새로운 장치를 개발하고, 에너지 저장 시스템, 에너지 수확 시스템, 센서와 같은 기존 플랫폼의 전반적인 성능을 향상시키기 위해서는 재료의 전기 화학적 특성을 최적화하는 것이 필수적이다. 금속 산화물의 환원된 상태,

표면적 및 유기-무기(organic-inorganic) 하이브리드 구조의 합성을 포함하는 활성 물질의 제어는 전기 화학적 응용의 성능 및 안정성에 관련된 핵심 특징이다. 금속 산화물의 화학적 조성이 산화-환원 전위(redox potential) 및 에너지 장벽을 결정하지만, 바람직한 다공성 구조는 전기 화학적 반응의 표면을 확장하고, 유기 계면(organic interfaces)은 활성 물질의 전도성을 향상시킨다. 예를 들어, 동일한 금속 코어에서 산화 상태에 따라, 결합 에너지 레벨(binding energy level), 물리 화학적 안정성(physiochemical stability), 응답 시간(response time) 및 활성 물질(active materials)의 가역성(reversibility)은 다른 측면으로 나타나며, 이질적인 조성(heterogeneous composition), 형태(morphology) 및 전도성(conductivity)의 정확한 조작성은 중요한 과제이다.

[0003] 팔라듐은 가장 중요한 수소 특정 물질 중 하나이고, 수소 저장 또는 수송, 수소의 높은 침투성(permeability)을 가진 정화 처리(purification treatment), 수소 감지 장치 및 수소 종(hydrogen species)의 물리 화학적 반응을 수반하는 촉매를 개발할 수 있도록 허용한다.

[0004] 특히, 팔라듐과 산화 팔라듐(II)의 혼합물은, 감지 동작에서 합성의 용이성과 안정성 때문에, pH 센서에서 사용하기 위해 개발되었다. 또한, 양성자와의 화학 반응 동안 적당한 스페시픽 포텐셜(specific potential)를 제공한다.

[0005] 그러나 양성자 농도 변화에 반응하는 특정 출력 전위(specific output potential)의 향상은, 팔라듐(II) 산화물의 결합 에너지가 상대적으로 낮기 때문에, 까다로운 문제이다. 결합 에너지는 이론적으로 네른스트(Nernst) 방정식을 사용하여 추정된다.

[0006] 한편, 팔라듐(II) 산화물보다 높은 산화 상태에 있는 팔라듐(IV) 산화물은 pH 센서의 활성 물질로 사용될 때 강한 화학 결합 에너지로 인해 더 높은 전위 전압(potential voltage)을 생성할 수 있다. 이러한 특성은 감지 애플리케이션에서 높은 성능을 실현할 수 있다. 왜냐하면, 소량의 팔라듐(IV) 산화물만이 작은 타겟 물질에 반응하여 높은 감도를 가능하게 하여, 감지 분해능을 향상시키고 측정 오류를 감소시킬 수 있다. 그럼에도 불구하고, 활성 물질로서 팔라듐(IV) 산화물의 이용하기 위하여, 합성에서 전구 물질(precursors)에서 결과 물질(resulting materials)로의 안정한 전이(stable transition)의 어려움, 순방향 및 역방향 반응에서의 비가역성(irreversibility), 그리고 비용과 시간에서 비효율성(inefficiency)의 문제점을 가진다.

[0007] 어닐링과 같은 열처리가, 상대적으로 단순한 취급 및 후-처리에 기인하여, 금속 산화물의 환원 상태를 조작하기 위해 광범위하게 연구되어왔다. 반면에, 특정 분위기 가스(specific ambient gas) 제어를 사용하여 부피가 큰 챔버에서 장시간 처리는 충분한 열 에너지를 제공하고 각 상태에 대한 열역학 역치(thermodynamic threshold)의 변화를 유도하는 것이 요구되어왔다. 또한 최적의 공정 조건 근처에서 온도의 상승 및 하강은 필연적으로 추가 자원을 소비한다. 이러한 열처리의 한계를 극복하기 위해, 최근 몇 초 동안 지속되는 연소과가 금속 산화물에 대한 환원 상태(reduced state), 상 변환(phase transformation), 구조 변화(structural changes) 및 금속 산화물에 유기 물질의 직접 코팅을 제어하는 ?????쉬운 방법으로 사용된다. 연소 합성(combustion synthesis)에 관한 이러한 연구들은 산화철, 산화 비스무트, 산화 망간, 탄소 층의 다양한 공정 조건을 제공했다. 그러나, 이전의 보고들은, 금속 산화물 및 화학 연료의 고체 필름 층을 포함하는 원료 물질(raw materials) 내의 산소 소모에 의해 유도된 목표 금속 산화물의 환원을 수행한다. 반면, 팔라듐 산화물의 높은 산화 상태가, 높은 전위 전압(potential voltage)을 얻기 위하여 센싱 소자에 대하여 요구된다.

[0008] 팔라듐 기반의 산화물 복합체는 합성의 용이성 및 높은 화학적 안정성 등의 이유로 인해 pH 센서의 활성 물질로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 하지만, 기존의 pH 센서에 사용되는 +2가 산화물은 수소 이온과 반응 시 생성할 수 있는 전위(potential)의 한계를 가진다. 이로 인해, +2가 산화물은 센싱 정확도의 향상에 어려움이 있다. 이를 극복하기 위하여, 타 금속과의 하이브리드 적용 및 단일 복합체의 높은 산화 상태 구현 등에 관한 연구가 진행되고 있다. 하지만, 이들 구현하기 위하여 고온 공정이 요구되고, 가격 상승의 비용적 문제가 수반된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 팔라듐 산화물 복합체를 합성함에 있어 높은 산화 상태를 짧은 시간 내에 저비용으로 구현하는 것이다.

[0010] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 팔라듐의 산화물 구성을 제어함으로써 우수한 전기화학 특성을

제공하는 것이다.

[0011] 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 복합체 내 탄소 네트워크를 형성함으로써 물질의 안정성 및 반응성을 개선하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법은, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계; 상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐산화물 복합체는 탄소층을 가진 Pd, Pd0, 그리고 Pd02의 혼합물일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 포름알데히드의 중량비는 1:25 내지 1: 1.5 일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 콜로디온 용액의 중량비는 1: 400 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)와 아세톤의 중량비는 1: 170일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 콜로디온 용액은 다이에틸 에터(diehtyl ether), 에탄올(ethanol), 및 니트로셀룰로스(nitro-cellulose)를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐산화물 복합체를 후속-열처리를 공정을 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법은, 팔라듐과 연료 및 포름알데히드를 첨가한 전구체에 연소과 공정을 적용함으로써 팔라듐/팔라듐 산화물/탄소 복합체를 형성한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 pH 센서의 제조 방법은, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계; 상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 형성하는 단계; 상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체를 형성하는 단계; 상기 팔라듐산화물 복합체를 분산제에 혼합하여 분산시키는 단계; 분산된 팔라듐산화물 복합체를 상기 기판에 접착제를 이용하여 결합하는 단계; 및 상기 기판을 열처리하여 잔류물을 제거하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐산화물 복합체는 탄소층을 가진 Pd, Pd0, 그리고 Pd02의 혼합물일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 포름알데히드의 중량비는 1:25 내지 1: 1.5 일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 콜로디온 용액의 중량비는 1: 400 일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)와 아세톤의 중량비는 1: 170일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 콜로디온 용액은 다이에틸 에터(diehtyl ether), 에탄올(ethanol), 및 니트로셀룰로스(nitro-cellulose)를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐과 연료 및 포름알데히드를 첨가한 전구체에 자가전과 연소 공정을 적용함으로써 팔라듐/팔라듐 산화물/탄소 복합체를 합성한다. 이 합성 방법은 기존의 공정에서 필요로 하는 긴 시간

과 높은 열에너지 공급에 기인하는 시간 및 비용 측면에서의 비효율을 해결할 수 있다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 높은 산화수를 가지는 팔라듐 산화물 복합체를 합성하기 위해 고온의 열에너지 대신 포름알데히드가 첨가된다. 포름알데히드의 첨가 비율만으로 산화물의 구성 및 조성비를 제어할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 자가전과 연소 공정 시 국부적 불완전 연소로 생성되는 탄소 네트워크를 통해 기존의 금속 산화물이 가지는 낮은 전기전도성을 개질할 수 있다. 자가전과 연소과 반응은 팔라듐 산화물 복합체의 전기화학적 특성을 개질함으로써 높은 안정성과 반응성을 확보할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체를 미소 분말 형태로 수확함으로써 전기화학 응용 분야에 활성 물질로 적용하기 용이하며, 특히 가요성한 기판 위에 코팅하여 가요성을 가진 전기화학 분야에 응용할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체는 우수한 전기화학 특성을 pH 센서로 동작할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체의 제조 방법은 기존의 어닐링 공정에 비해 수 초 이내의 빠르고 저렴한 비용으로 합성할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체의 제조 방법은 통상적인 공정에 비해 높은 산화수를 가지는 팔라듐 산화물을 합성할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체의 제조 방법은 포름알데히드의 첨가량에 따라 복합체의 다양한 조성비를 제어할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성된 팔라듐 산화물 복합체는 표면 및 내부에 탄소 네트워크를 형성하여 기존 금속 산화물에 비해 높은 전기전도성을 가질 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성된 팔라듐 산화물 복합체는 순간적인 고온 공정을 통해 다공성의 나노 구조를 형성하여 넓은 표면적을 가진다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성된 팔라듐 산화물 복합체는 미소 분말 형태로 수확 가능하기에 다양한 분야에 손쉽게 적용 가능할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 합성된 팔라듐 산화물 복합체는 pH 센서의 활성 물질로 적용할 시 아주 높은 전압 값을 가지며, 빠른 반응 시간과 안정성 및 내구성을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1a는 야외 환경(open-air environment)에서 Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로오스(NC) 하이브리드 복합체에서 Pd/PdxOy@C 하이브리드 나노 구조물로 직접 변환하기 위한 원스텝 연소과 공정을 설명한다.
 도 1b는, 고성능 pH 감지 장치를 위한 Pd/PdxOy@C의 직접 응용을 나타낸다.
 도 2a는 아세트론 용매에 용해된 팔라듐 (II) 아세틸 아세트 네이트 (ACAC)/ F 콜로이드를 포함하는 전구체 용액의 준비를 나타낸다. Pd/FA/NC 프리 스탠딩 하이브리드 복합체를 와류 혼합을 사용하여 형성시킨 후, 12 시간 동안 건조시켰다.
 도 2b는 대기 조건에서 Pd/FA/NC 복합체에서 Pd/PdxOy@C 하이브리드 나노 구조로의 변환을 위해 레이저 조사에 의해 시작된 원스텝 연소과를 나타낸다.
 도 2c는 고 산화 상태의 팔라듐 산화물 합성하는 동안, 산소가 풍부한 환경 형성을 위한 FA 작동 메커니즘(하단) 및 원스텝 연소과 진행의 실시간 이미지 (상단)을 나타낸다.
 도 2d는 Pd/FA/NC 복합체에서 시작 위치와 끝 위에서 시간에 따른 원스텝 연소의 온도를 나타낸다.
 도 2e는 Pd/FA/NC 복합체에서 시작 위치와 끝 위에서 진행되는 연소과의 속도를 나타낸다.
 도 3a는 야외 대기(open-air atmosphere)에서의 건조를 통해 준비된 Pd 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
 도 3b는 1000 ℃에서 3 시간 동안 어닐링을 통해 준비된 Pd 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
 도 3c는 연소과 적용 전에 Pd/FA/NC의 프리 스탠딩 하이브리드 합성물의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.

도 3d는 연소과 적용 후 하이브리드-다공성 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.

도 3e는 연소과 적용 후 하이브리드-다공성 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지 및 연소과 적용 후 하이브리드 나노 구조의 에너지 분산 분광기 (EDS) 분석을 나타낸다. Pd, PdxOy 및 탄소 원소 (Pd/PdxOy@C) 만 이 분석에 나타난다.

도 3f는 연소과 적용 후 Pd/PdxOy@C 하이브리드 나노 구조의 고해상도 TEM 이미지 및 해당 EDS 라인 프로파일이다.

도 4a는 오픈 에어 분위기(pen-air atmosphere)에서의 건조를 통해 준비된 Pd 나노 구조의 X-선 광전자 분광학 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)의 스펙트럼 결과이다.

도 4b는 1000 °C에서 3 시간 동안 어닐링을 통해 준비된 Pd 나노 구조의 X-선 광전자 분광학 (XPS)의 스펙트럼이다.

도 4c는 연소과 적용 후 Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조의 X-선 광전자 분광학 (XPS)의 스펙트럼이다. 금속 팔라듐, 팔라듐 (II) 일산화물 및 팔라듐 (IV) 이산화물은 각각 청색, 녹색 및 적색 선으로 나타낸다.

도 4d는 다양한 조건 하에서의 Pd0와 PdO2 사이의 팔라듐 산화물의 상대적 생산량에 대한 정량 분석 및 무게 비율에 대한 XPS 데이터 세트이다. (●): 공기 건조, (▲): 어닐링. ACAC 및 포름알데히드 중량비(1:42 (■), 1:25(★), 1:10(◆), 그리고 1:1.5(▼))를 가진 원스텝 연소과. (1) 1:25, (2) 1:10, (3) 1 : 1.5의 무게 비율에 대한 XPS 데이터 세트(오른쪽).

도 5a는 폴리에틸렌 테레 프탈레이트 (PET) 기판 준비, 기판 상에 탄소 결합체의 증착, 및 연소과에 의하여 합성된 Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조물을 활성 물질로 기판 상에 드롭 캐스팅하여 제조된 pH 센서의 제조 공정을 나타낸다.

도 5b는 pH 센서를 240 °C에서 2 시간 후속-어닐링을 통해 pH 센서 및 그 활성층을 나타낸다.

도 5c는 카본-바인더와 Pd/PdxOy@C 하이브리드-다공성 나노 구조를 포함하는 pH 센서의 활성 영역의 표면 모폴로지 및 EDS 매핑을 나타낸다.

도 6a는 2와 12 사이에서 변화하는 pH 값을 갖는 특정 전위 전압의 피팅 곡선이다. 원스텝 연소과 구동 Pd/PdxOy@C 센서의 pH 감지 성능이 개방 회로 방식으로 측정되었다.

도 6b는 pH 값의 단계적 변화의 관점에서 스페시픽 포텐셜 전압의 변화로 인한 실시간 감지 성능을 나타낸다. 그래프는 Pd/PdxOy@C 기반 센서와 상업적으로 이용 가능한 pH 미터의 pH 감지 성능을 보여준다.

도 6c는 Pd/PdxOy@C 기반 센서와 상업적으로 이용 가능한 pH 미터 사이의 감지 성능을 절대 pH 값 및 백분위 오차의 관점에서 직접 비교한다.

도 6d는 6.5 기준으로 pH 값이 8.61에서 4.01까지 연속적으로 증가 및 감소하는 Pd/PdxOy@C 기반 pH 센서 전극의 히스테리시스를 나타낸다.

도 7은 4.5 시간 작동을 위한 Pd/PdxOy@C 기반 센서의 특정 전위 전압의 pH 감지 안정성을 나타낸다.

도 8은 Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 나노 구조의 전기화학적 성능을 최적화하여 pH 성능을 최대화하기 위한 전구체 용액 조성비를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐, 니트로셀룰로스(nitrocellulose; NC) 및 포름알데히드(formaldehyde; FA)를 혼합하여 제작한 전구체에 연소과(combustion waves; CWs) 공정을 적용한다. 상기 연소과 공정은 수 초 이내에 고온의 열에너지를 공급함으로써 시간-비용 측면에서 효율적인 팔라듐 산화물 합성을 제공한다. 상기 전구체는 포름알데히드를 포함한다. 상기 포름알데히드는 연소과 공정 시 부가적인 산소 제공 환경을 형성함으로써 높은 산화 상태를 가지는 팔라듐 산화물 복합체를 합성한다. 상기 팔라듐 산화물 복합체는 Pd, PdxOy, 및 카본층을 포함할 수 있다.

[0040]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체 합성에 사용된 연소과 공정의 온도 및 열에너지 전과 속도 등 연소 환경이 분석되었다. 고온의 어닐링 공정 및 대기 환경에서 합성된 팔라듐 산화물 복합체의 나노 구

조 및 화학적 구성이 비교 분석되었다.

- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전구체의 포름알데히드의 함량에 따른 합성된 팔라듐 산화물 복합체 내 팔라듐 산화물 조성비가 분석되었다. 또한, 우리는 최적의 조건을 확인하였다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 팔라듐 산화물 복합체의 전기화학적 성질을 확인하기 위해, 가요성 기판 위에 활성 물질로 팔라듐 산화물 복합체를 코팅 또는 증착하여 pH 센서가 제작되었다. 상기 pH 센서는 우수한 성질을 제공한다.
- [0043] 금속 산화물의 환원-산화 제어 및 유기-무기 하이브리드 구조의 합성은 그들의 전기 화학적 성질과 관련된 중요한 특징이다. 그러나 그들은 필연적으로 높은 비용을 초래하고 확장성이 제한적인 벌크 설치 및 오랜 시간 프로세스를 필요로 한다.
- [0044] 본 발명에서는, 우리는 제어 가능한 Pd_xO_y 원자 조성을 갖는 하이브리드-다공성 팔라듐/팔라듐 산화물/카본(Pd/Pd_xO_y@C) 나노 구조의 제작을 위한 원스텝 연소파(one-step combustion waves; CW)와 고성능 pH 센서로서의 적용을 제안한다. 프리 스탠딩 필름으로 Pd/포름알데히드(formaldehyde; FA)/니트로셀룰로스(nitrocellulose; NC) 하이브리드 복합체를 전구체로 준비된다. 니트로셀룰로스 네트워크를 통한 자기 전파 연소파(self-propagating combustion waves)는 높은 산화 상태(the higher oxidation state)에서 Pd에서 PdO₂로의 변환 및 탄소 층의 직접적인 형성을 수행한다.
- [0045] 또한, 연소파(CW) 동안, 화학 물질의 신속한 방출은 표면적을 증가시키는 다공성 나노 구조의 제조를 가능하게 한다. 합성된 Pd/Pd_xO_y@C 분말을 활성 물질로 사용하는 유연한 pH 센서는 우수한 스페시픽 전압 포텐셜(pH 8.0에서 2.08 V / mg)과 민감도(167 mV / mg · pH) 값을 나타낸다. 한편, 측정된 pH의 오차는 상용화된 pH 미터와 비교하여 1 % 미만이다.
- [0046] Pd/Pd_xO_y@C 기반 pH 센서는 pH 값의 반복 사이클(repetitive cycling) 동안 히스테리시스를 나타내지 않았고, 4 시간의 작동 동안 높은 안정성을 보였다(전압 변화 <0.89 %).
- [0047] 표면적이 큰 Pd/Pd_xO_y@C의 높은 산화 상태와 전도성 탄소 층은 스페시픽 포텐셜(specific potential)을 향상시키고, pH 값의 미세한 변화에서 안정성을 향상시키고, 그리고 양성자의 순방향 - 역방향 교환을 향상시킨다.
- [0048] 연소파(CWs)를 이용한 금속 산화물의 제어 가능한 물리 화학적(physichemical) 합성은 화학 센서, 연료 전지, 에너지 저장 물질 및 전자기 차폐를 포함한 전기 화학적(electrochemical) 응용을 위한 확장 가능한 공정을 개발하는 새로운 방법에 기여할 것이다.
- [0049] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 실험 조건, 물질 종류 등에 의하여 본 발명이 제한되거나 한정되지는 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다. 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 구성요소는 명확성을 기하기 위하여 과장되어진 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0050] 도 1a는 야외 환경(open-air environment)에서 Pd/포름알데히드(FA)/니트로 셀룰로오스(NC) 하이브리드 복합체에서 Pd/Pd_xO_y@C 하이브리드 나노 구조물로 직접 변환하기 위한 원스텝 연소파 공정을 설명한다.
- [0051] 도 1b는, 고성능 pH 감지 장치를 위한 Pd/Pd_xO_y@C의 직접 응용을 나타낸다.
- [0052] 도 2a는 아세트론 용매에 용해된 팔라듐(II) 아세틸 아세토 네이트(ACAC)/FA/폴로디온을 포함하는 전구체 용액의 준비를 나타낸다. Pd/FA/NC 프리 스탠딩 하이브리드 복합체를 와류 혼합을 사용하여 형성시킨 후, 12 시간 동안 건조시켰다.
- [0053] 도 2b는 대기 조건에서 Pd/FA/NC 복합체에서 Pd/Pd_xO_y@C 하이브리드 나노 구조로의 변환을 위해 레이저 조사에 의해 시작된 원스텝 연소파를 나타낸다.
- [0054] 도 2c는 고 산화 상태의 팔라듐 산화물 합성하는 동안, 산소가 풍부한 환경 형성을 위한 FA 작동 메커니즘(하단) 및 원스텝 연소파 진행의 실시간 이미지(상단)를 나타낸다.
- [0055] 도 2d는 Pd/FA/NC 복합체에서 시작 위치와 끝 위에서 시간에 따른 원스텝 연소의 온도를 나타낸다.

- [0056] 도 2e는 Pd/FA/NC 복합체에서 시작 위치와 끝 위에서 진행되는 연소파의 속도를 나타낸다.
- [0057] 도 1a 내지 도 1b, 도 2a 내지 도 2e를 참조하면, 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법은, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$; Pd ACAC)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계; 상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체(precursor)를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체(composites)를 형성하는 단계; 및 상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체(20)를 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체(16)를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0058] 팔라듐산화물 복합체의 제조 방법은 상기 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체(16)를 후속-열처리를 공정을 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0059] 콜로디온 용액은 50 부피%의 다이에틸 에터(diehtyl ether), 45 부피%의 에탄올(ethanol), 및 5 부피% 니트로셀룰로스(nitro-cellulose)를 포함할 수 있다. 상기 팔라듐산화물 복합체(16)는 탄소층을 가진 Pd, PdO, 그리고 PdO₂의 혼합물일 수 있다. 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 포름알데히드의 중량비는 1:25 내지 1: 1.5 일 수 있다.
- [0060] 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 콜로디온 용액의 중량비는 1: 400 일 수 있다. 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)와 아세톤의 중량비는 1: 170일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 pH 센서의 제조 방법은, 팔라듐 아세틸아세토네이트($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Pd}$)를 아세톤에 포화시키어 예비 전구체를 형성하는 단계; 상기 예비 전구체에 콜로디온 용액과 포름알데히드를 혼합하여 전구체를 형성하는 단계; 상기 전구체를 건조하여 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 팔라듐-포름알데히드-니트로셀룰로스 복합체를 연소과 공정을 수행하여 팔라듐산화물 복합체(16)를 형성하는 단계; 상기 팔라듐산화물 복합체(16)를 분산제에 혼합하여 분산시키는 단계; 분산된 팔라듐산화물 복합체를 기판(12)에 접착제(14)를 이용하여 결합하는 단계; 및 상기 기판(12)을 열처리하여 잔류물을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0062] 상기 기판(12)은 폴리(에틸렌 테레 프탈레이트) (PET) 기판, 또는 유연성을 가지는 폴리이미드(polyimide; PI) 기판, Polydimethylsiloxane(PDMS) 기판, polyethylene(PE) 기판, polyvinyl chloride(PVC) 기판일 수 있다. 상기 기판(12)은 유연성을 가진 폴리머 기판일 수 있다.
- [0063] 접착제(14)는 카본 접착제, 전도성 및 접착력을 가지는 실버페이스트(silver paste) 또는 polyvinylidene difluoride(PVDF)일 수 있다.
- [0064] 우리는 제어할 수 있는 원자 조성(controllable atomic composition)의 Pd_xO_y를 가지고, 하이브리드 다공성 팔라듐/팔라듐 산화물/카본 (Pd/Pd_xO_y@C) 나노 구조의 제조를 위한 원스텝(one-step) 연소과 (CW)를 제시한다. 하이브리드 다공성 팔라듐/팔라듐 산화물/카본 (Pd/Pd_xO_y@C) 나노 구조는 성능 pH 센서로서의 적용될 수 있다.
- [0065] 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (Palladium ACAC), 포름알데히드 (FA) 및 아세톤에서 니트로 셀룰로오스 (NC)의 전구체 용액(precursor solution)이 준비된다. 그리고, 건조 공정을 통해 프리 스탠딩 필름으로 Pd/FA/NC의 하이브리드 복합체(composites)를 얻을 수 있다. 이어서, 레이저 점화(laser ignition)에 의해 유도된 니트로 셀룰로오스 네트워크를 통한 원스텝 연소과는 추가 챔버 또는 에너지 입력없이 야외 환경(open-air environment)에서 자가 전파 열화학 반응(self-propagating thermal-chemical reaction)으로 발달한다.
- [0066] 포름알데히드(FA)의 분해로 인한 순간 열에너지와 과잉 산소는 수십 초 내에 높은 산화 상태에서 Pd/Pd_xO_y를 직접 합성한다. 반면, 불완전한 연료 연소(incomplete fuel combustion)는 네트워크 사이에 탄소 층의 증착을 야기한다.
- [0067] SEM, EDS 매핑 및 XPS 분석은 물리적 구조 및 화학적 조성을 확인하고, 물리적 구조 및 화학적 조성은 하이브리드 다공성 나노 구조 및 Pd/Pd_xO_y@C 의 혼합물(mixtures)로 특성화된다.
- [0068] 이 합성 조건은, 포름알데히드(FA)를 가진 원스텝 연소과의 작동 메커니즘을 해명하기 위하여, 공기 건조(air-drying) 및 어닐링 구동 Pd/Pd_xO_y 물질(annealing-driven Pd/Pd_xO_y materials)과 비교된다.
- [0069] 연소과 공정 조건의 최적화에서 실현된 최대 PdO₂ 비율에 대한 정량적 분석에 기초하여, 합성된 분말은 가요성 pH 센서에서 활성 물질로서 사용되었다. 가요성 pH 센서는 기판으로 폴리(에틸렌 테레 프탈레이트) (PET) 기판 및 탄소-바인더(carbon-binder)를 포함한다.
- [0070] 가요성 pH 센서는 브리튼-로빈슨 완충액(Britton-Robinson buffer solution)에서 다양한 pH 수준에서 높은 스

페시픽 포텐셜 전압(high specific potential voltage) (pH 2.83에서 ~ 2.08V / mg) 및 민감도 (167mV / mg · pH) 측면에서 탁월한 성능을 보였다.

- [0071] 백분위 오차는 다른 pH 측정기와 비교하여 1 % 미만이고, 포텐셜 드리프트(potential drift)는 4.5 시간 이상에서 0.89 % 미만이었다. 더 높은 산화 상태에서의 PdO₂의 높은 결합 에너지 및 탄소 층의 향상된 전도성은 민감도(sensitivity) 및 안정성(stability)을 상당히 개선시켰다.
- [0072] 합성 과정에서 물리 화학적 환경을 제어할 수 있는 화학 물질의 원스텝 연소과는, 제어 가능한 산화 상태를 갖는 금속 산화물 마이크로 나노 구조(metal oxide micro-nanostructures) 및 탄소 층을 가지는 하이브리드 복합물의 확장 가능한 제조(scalable fabrication)의 간단한 경로로 개발 될 수 있다.
- [0073] 정밀하게 제어되는 이 금속 산화물 하이브리드는 화학 센서, 에너지 저장 물질 및 촉매 반응을 비롯한 다양한 전기 화학 응용 분야에 널리 사용될 수 있다.
- [0074] [프리-스탠딩 Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로스 (NC) 복합체의 제조]
- [0075] 도 2a를 참조하면, Pd/포름알데히드(FA)/니트로 셀룰로스(NC) 복합체를 위한 전구체 용액은, 다음과 같은 순서로 합성된다.
- [0076] 아세톤 용매에 용해되고 포화된 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC) (≥99 %, Mn ~ 304.64, T_m ≥200 ~ <251 °C)가 준비된다.
- [0077] 포름알데히드(FA)(≥35 % , Mn ~ 30.03)는, 원스텝 연소과를 적용하는 동안 초과 산소(excess oxygen)를 공급하기 위해, 상기 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC) 용액에 첨가된다.
- [0078] 포름알데히드(FA)의 첨가량을 조절하여, 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC)와 포름알데히드(FA)의 중량비를 1:42, 1:25, 1:10 및 1 : 1.5로 설정하였다.

표 1

	단위	Pd ACAC	Acetone	FA	Collodion	total
1:42	g	0.1	17.0941	4.2	40.607	62
	wt. %	0.161	27.5	6.77	65.49	100
1:25	g	0.1	17.0941	2.5	40.607	60.3
	wt. %	0.165	23.3	4.14	67.3	100
1:10	g	0.1	17.0941	1	40.607	58.8
	wt. %	0.17	29	1.7	69	100
1:1.5	g	0.1	17.0941	0.15	40.607	57.95
	wt. %	0.17	29.5	0.258	70.07	100

- [0079]
- [0080] 이후, 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC)/포름알데히드(FA)의 혼합 용액에 콜로디온(collodion)을 첨가하여 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC)/포름알데히드(FA)/콜로디온으로 구성된 전구체 용액이 합성된다. 콜로디온은 디에틸에테르(diethyl ether)(≥50 % ~ <55 %), 에탄올(ethanol) (≥45 % ~ <50 %), 그리고 셀룰로오스 질산염(cellulose nitrate) (≥5 % ~ <10 %)을 포함한다.
- [0081] 상기 전구체 용액에서, 팔라듐 아세틸아세토네이트와 포름알데히드의 중량비는 1:25 내지 1: 1.5 일 수 있다. 상기 팔라듐 아세틸아세토네이트와 콜로디온 용액의 중량비는 1: 400 일 수 있다. 팔라듐 아세틸아세토네이트 ((CH₃COCH₂COCH₂)₃Pd)와 아세톤의 중량비는 1: 170일 수 있다.
- [0082] 도 2a를 참조하면, 전구체(precursor)의 균질한 분포를 유지하기 위해 용액에 와류 혼합(Vortex mixing)을 적용했다. 최종적으로, 전구체 용액을 실온에서 12 시간 동안 건조시켜 아세톤 용매 및 에탄올을 증발시킨다. 이에 따라, 나머지 물질은 니트로 셀룰로오스 (NC) 기반 필름에 팔라듐 및 포름알데히드(FA)의 균질한 분포를 갖는 Pd/포름알데히드(FA)/니트로 셀룰로오스(NC)의 프리-스탠딩 필름(free-standing film)을 형성한다.
- [0083] [원스텝 연소파(one-step combustion waves)를 이용한 Pd/Pd_xO_y@C 하이브리드 다공성 나노 구조의 제조]
- [0084] 도 2b 및 도 2c를 참조하면, 프리-스탠딩 Pd/포름알데히드(FA)/니트로 셀룰로오스 (NC) 하이브리드 복합체 필름

을 유리 기판 위에 놓고, 특정 환경 조건없이 야외 환경에서, 레이저 광을 한쪽 끝에 인가하여 지속적으로 열 에너지를 목표 영역에 공급한다. 가열 지점이 니트로 셀룰로오스 (NC)의 임계 연소 온도를 초과하면, 자가 전파 연소파(self-propagating CWs)가 발생하여 약 2 초에 걸쳐 하이브리드 복합체 필름 전체에 퍼진다. 연소파는 열 에너지를 Pd 및 포르말데히드(FA) 네트워크로 빠르게 전달한다. 반면, 포르말데히드(FA)의 전이(transition)는 초과 산소(excess oxygen)를 공급하여 높은 산화 상태의 Pd/PdxOy를 생성한다. 동시에, 니트로 셀룰로오스 (NC)에서 불완전 연소된 탄소 질 연료(incompletely combusted carbonaceous fuel)는 Pd/PdxOy 나노 구조물을 둘러싸는 탄소층으로 남는다. 연소파가 하이브리드 복합체 필름을 통과 한 후에, Pd/PdxOy@C의 다공성-하이브리드 나노 구조물을 포함하는 분말이 유리 기판 상에 얻어진다.

[0085] [연소파와 Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 나노 구조의 특성]

[0086] 현미경 렌즈 (Macro 105 mm, f / 2.8D, Nikon)를 갖춘 고속 전하 결합 소자 (CCD) 카메라를 3000 프레임(3000 frames/s)의 속도로 반응 전파를 기록하기 위해 사용했다. 카메라는 윈스텝 연소파의 점화 및 자가 전파를 관찰 할 수 있다. 광학 고온계(optical pyrometer)는 윈스텝 연소파의 시작과 끝 위치에서 하이브리드 복합체의 실시간 온도를 측정한다.

[0087] 윈스텝 연소파 적용 전과 후의 Pd-기반 물질(Pd-based materials)과 1000 °C에서 3 시간 동안 열처리된 재료의 특성은 전자 현미경 (canning electron microscopy; SEM) 영상, field-emission SEM에서 에너지 분산 X-선 분광법 (energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) 라인 프로파일 데이터, EDX mapping, 그리고 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 사용하여 특성화되었다.

[0088] [Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조를 이용한 가요성 pH 센서 제조]

[0089] 전구체 용액 중의 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC) 및 포르말데히드(FA)의 배구성 비율(configuration ratio)은 1:25로 선택되었다. 이 구성 비율은 높은 산화 상태에서 PdO2의 양을 최대화시킨다. 콜로이드는 총 전구체 용액의 부피의 50 %를 차지한다. 윈스텝 연소파 공정의 완료 후, 얻은 Pd/PdxOy@C의 다공성-하이브리드 나노 구조물 분말은 아세톤에 Pd/PdxOy@C 다공성-하이브리드 나노 물질을 분산하기 위해 5 시간 초음파 처리 (sonicated)하였다.

[0090] 가요성 폴리에틸렌 테레 프탈레이트 (poly(ethylene terephthalate); PET)를 탈이온수 (deionized water; DI water)와 아세톤으로 세척했다. 가요성 폴리에틸렌 테레 프탈레이트 (PET)는 기판(substrate)으로 사용된다.

[0091] 탄소 접착제(carbon glue)는 Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조를 PET 기판에 결합시키기 위하여 사용된다. 분산된 Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조는 PET 기판 위에 드롭-캐스팅(drop-casting) 방법을 통해 증착되고, 증착된 PET 기판은 실온에서 건조된다. 결과물인 카본 접착제/PET 기판 상의 Pd/PdxOy@C pH 센서는 탄화수소(hydrocarbon)와 같은 잔류물을 제거하기 위해 240 °C에서 2 시간 동안 열처리된다.

[0092] [Britton-Robinson pH 완충 용액 준비 및 개방 회로 전압에 의한 pH 센서 성능 측정]

[0093] Britton-Robinson 표준 pH 완충액은, 0.04M 인산 (H3PO4, ≥85 %, Mn ~ 98.00), 0.04M 붕산 (H3BO3, ≥99.97 %, ≥99.9 %), 0.04M 아세트산(acetic acid,

[0094] ≥99.7 %, Mn ~ 60.05) 및 0.2M 수산화 나트륨 (NaOH, Mn ~ 40)을 혼합하여 제조된다. pH 범위는 2와 12 사이에서 조정되었다.

[0095] pH 감지 성능을 평가하기 위해 회로 전류가 0으로 설정된 갈바노스태틱 모드(galvanostatic mode)에서 potentiostat를 사용하여 개방 회로 전압(open circuit voltage)이 측정된다.

[0096] 백금 및 Ag/AgCl pH 전극은 각각 카운터 전극 및 기준 전극으로 사용된다. 또한 상업용 pH 측정기를 사용하여 pH 표준 용액을 사용하여 보정 한 후, 버퍼 용액의 실시간 pH 기준 측정을 제공한다. 개방 회로 전압은 매 0.5 초 간격으로 200 초 동안 측정되어 피팅 커브를 완성한다. 지속적인 pH 변화를 수반하는 실시간 테스트는 pH 센서의 표면 세척없이 준비된 다른 pH 완충액에 pH 센서를 순차적으로 담그어 수행된다.

[0097] [윈스텝 연소파를 통한 Pd/PdxOy@C의 하이브리드 나노 구조의 합성]

[0098] 도 2a를 참조하면, 윈스텝 연소파 공정을 위한 전구체는 팔라듐 (Pd), 포르말데히드 (FA) 및 니트로 셀룰로오스 (NC)의 하이브리드 복합체로서 준비된다. 팔라듐 (Pd)은 활성 물질 공급원으로 동작하고, 포르말데히드 (FA)는 초과 산소의 공급원으로 동작하고, 및 니트로 셀룰로오스 (NC)는 화학 연료로 작동한다.

- [0099] 첫째, 팔라듐 아세틸 아세토네이트 (ACAC), 포름알데히드 (FA) 및 콜로디온 (니트로 셀룰로오스 포함)을 아세톤으로 혼합한다. 아세틸 아아세토네이트 (ACAC)가 팔라듐 (II) 이온을 화학적으로 포착함에 따라, 팔라듐 아세틸 아아세토네이트 (ACAC)는 아세틸 아세토네이트 (ACAC) 형태로 존재한다. 아세틸 아세토네이트 형태는 D_{2h} 대칭성을 갖는 평면 격자 구조(planar lattice structure)를 갖는다.
- [0100] 팔라듐 아세틸 아아세토네이트 (ACAC)가 아세톤에 용해되면, 두 개의 아세틸 아세토네이트 결합이 깨지고, 팔라듐 금속 이온이 혼합 용액에 나타난다. 화학 반응에 따라, 나머지 팔라듐 (II) 이온은 포름알데히드 (FA) 분자와 니트로 셀룰로오스(NC)와 아세톤에서 공존한다.
- [0101] 전구체 용액을 제조하는 동안, 와류 혼합(vortex mixing)을 적용하여 균일한 용액을 획득한다.
- [0102] 이어서, 상기 전구체 용액을 페트리 접시(petri-dish)에 부어 아세톤 용매를 건조하여 제거하고 Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로오스(NC) 복합체를 제조한다. 아세톤 용매의 증발 동안, 서로 다른 극성을 갖는 포름알데히드 (FA) 분자들은 팔라듐 이온의 그룹화로 인해 형성되는 화학 물질의 점진적인 응집(gradual aggregation) 및 응고된 Pd 구조(solidified Pd structures)를 유도한다. 모든 아세톤 용매가 증발된 후, Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로오스(NC)의 하이브리드 복합체(composites)가 프리-스탠딩 필름으로서 얻어진다.
- [0103] 도 2b를 참조하면, 다음으로, 윈스텝 연소파는 Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로오스(NC)의 하이브리드 복합체에서 Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조물로 변환시킨다. 윈스텝 연소파 공정은 저비용, 대규모, 고속 변환을 수행할 수 있다.
- [0104] 점화 도구(ignition tool)로서 Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로오스(NC)의 하이브리드 복합체 필름의 한쪽 끝에 레이저 조사(laser irradiation)는 연소파에 필요한 열 에너지를 공급하기 위하여 사용된다.
- [0105] 도 2c를 참조하면, 점화 후, 니트로 셀룰로오스(NC)의 열역학적 위상 변화로 인해 자가 전파 연소파(self-propagating CWS)가 발생하고, 더 이상 에너지를 필요로 하지 않고 수십 초 이내에 전체 필름을 통과한다.
- [0106] 연소파(CWS)가 전파하는 동안, 균일한 열 에너지가 개별 Pd/포름알데히드 (FA) 복합체를 둘러싼 니트로 셀룰로오스(NC)의 분해로부터 제공되고, 복합체 내의 모든 마이크로 나노 구조 물질로 전달된다.
- [0107] 포름알데히드 (FA)의 연속적인 분해는 산소가 풍부한 환경을 만든다. 산소가 풍부한 조건 하에서 제어된 열 에너지 분포는 PdO₂를 포함하는 더 높은 산화 상태를 갖는 Pd/PdxOy의 혼합된 조성물의 형성을 가능하게 한다. 또한, 불완전하게 연소된 니트로셀룰로오스(NC)는 응고된 다공성 마이크로-나노 구조(solidified porous micro-nanostructures) 주위에 비정질 탄소 층으로 남는다. 이 윈스텝 연소파 공정에 의해 획득된 분말은 Pd/PdxOy@C로 표시되고, 탄소층을 가진 Pd, PdO, PdO₂의 혼합물이다.
- [0108] 연소파의 특정 측면은 열 에너지 수준과 전파 조건을 평가하기 위해 광학 고온계와 고속 카메라로 분석된다. Pd/포름알데히드 (FA)/니트로 셀룰로오스(NC) 복합체 필름의 실시간 온도 분포는 2.5 cm 떨어진 시작 점 및 끝 지점에서 연소가 전파됨에 따라 분석된다.
- [0109] 도 2d를 참조하면, 연소가 시작된 후, 온도가 점차적으로 증가하고, 연소가 완료된 후, 밀리 초 이내에 급속하게 냉각된다. 최대 온도는 두 위치 모두에서 약 1000 °C이고, 높은 산화 상태를 형성하기에 충분한 열 에너지를 제공한다. 국부적 영역의 높은 온도에도 불구하고, 수초 동안 야외 환경에서 완전 연소가 연소파 공정으로 실현될 수 없기 때문에, 불완전 연소는 비정질 형태의 탄소 층 형성을 유도한다.
- [0110] 도 2e를 참조하면, 합성 과정에서 연소파의 전파 속도는 초기에 0.3 초에서 약 5.6 mm / s이었고, 1.5 초에서 최대 속도 7.45 mm/s에 도달한다.
- [0111] 대기로의 열 에너지 손실 및 연소파로부터의 열 에너지 공급의 점진적 감소에 따라, 반응 속도는 연소파의 종결까지 점차적으로 감소된다. 이 결과는 그림 2d의 실시간 온도 분포와 일치한다. 니트로 셀룰로오스(NC)의 분해로 인한 높은 열 에너지는 니트로 셀룰로오스(NC)의 반응 동역학과 직접적으로 관련이 있으며, 순간 열 에너지는 짧은 시간 동안 팔라듐 산화물의 물리적 및 화학적 특성을 조작할 수 있다.
- [0112] 도 3a는 야외 대기(open-air atmosphere)에서의 건조를 통해 준비된 Pd 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
- [0113] 도 3b는 1000 °C에서 3 시간 동안 어닐링을 통해 준비된 Pd 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
- [0114] 도 3c는 연소파 적용 전에 Pd/FA/NC의 프리 스탠딩 하이브리드 합성물의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.

- [0115] 도 3d는 연소과 적용 후 하이브리드-다공성 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
- [0116] 도 3e는 연소과 적용 후 하이브리드-다공성 나노 구조의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지 및 연소과 적용 후 하이브리드 나노 구조의 에너지 분산 분광기 (EDS) 분석을 나타낸다. Pd, PdxOy 및 탄소 원소 (Pd/PdxOy@C) 만 이 분석에 나타난다.
- [0117] 도 3f는 연소과 적용 후 Pd/PdxOy@C 하이브리드 나노 구조의 고해상도 TEM 이미지 및 해당 EDS 라인 프로파일이다.
- [0118] [Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 나노 구조의 특성]
- [0119] 다양한 조건에서 팔라듐 기반 구조의 전이는 원스텝 연소과에 의해 유도된 특징을 설명하기 위하여 비교된다.
- [0120] 도 3a를 참조하면, 첫째 사례, 팔라듐 아세틸 아아세토네이트 (ACAC)가 실온에서 건조 될 때, 생성된 분말은 막대 및 가지 형 Pd 미세 구조(rod and branch-like Pd micro-structure)를 갖는다. 아세톤 용매가 증발함에 따라 전구체 용액에서 팔라듐 (II) 금속 이온의 환원이 전구체 용액에서 점진적으로 진행되고, 각 팔라듐 이온 사이의 특정 결합이 막대와 가지 모양의 구조를 형성한다.
- [0121] 도 3b를 참조하면, 둘째 사례는, 3 시간 동안 1000 °C에서 열처리를 통해 열에너지를 적용하는 것을 설명한다. 이 어닐링 공정의 온도 범위는 원스텝 연소과의 최대 온도와 비슷한 크기로 고정된다. 하지만, 지속 시간은 일반적인 팔라듐 어닐링 과정으로 결정되었다. 어닐링 공정 후, 고온에서의 오랜 시간 어닐링은 Pd 구조의 응집을 야기하기 때문에 잔류 분말에 팔라듐 기반 구조의 덩어리가 나타났다. 온도 범위에 따라, 특정 팔라듐 결정 구조가 어닐링 공정 중에 형성된다. 반면에, 원스텝 연소과로 제작된 나머지 물질들은 구별된 다공성 마이크로-나노 구조이고, 이전의 방법들과 구별된다.
- [0122] 도 3c를 참조하면, 연소과의 적용 전에, 프리-스탠딩 하이브리드 복합 필름은 두꺼운 메쉬와 같은 구조를 가진 Pd/FA/NC의 응집된 혼합물을 보였다.
- [0123] 도 3d를 참조하면, 원스텝 연소과를 적용한 후에, Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 마이크로-나노 구조가 남아있는 파우더에 나타났다.
- [0124] 연소과는 수초 내에 고온 조건을 유발하고, 반응 전선 전파(reaction front propagation)를 통해 신속하게 화학적 분해를 한다. 따라서, 트랩되거나 결합된 질소 및 산소 종은 하이브리드 복합 재료에서 즉시 방출된다. 높은 열 에너지에 이어지는 빠른 냉각 단계는, 다공성 구조를 만들 수 있고, 다공성 구조에서 방출된 원자 종은 복합체를 점유한다. 이 고유 한 특성은 열 어닐링과 구별되어야하며, 활성 물질 및 촉매로서 팔라듐 및 팔라듐 산화물의 물리 화학적 성질을 조작하는 데 매우 매력적이다. 그것은 넓은 표면적 밀도(large surface area density)를 유지하고, 전기 화학 반응뿐만 아니라 전하와 이온수송을 촉진한다. 또한, 연소과에서 포름알데히드(FA)의 존재는 정상 조건과 비교하여 초과 산소를 제공하고, Pd/PdxOy@C를 보다 높은 산화 상태로 이동시키도록 기여한다. 또한, Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 마이크로-나노 구조의 제조 공정은 특정 가스 환경에서 진공 처리 또는 어닐링을 이용하지 않는다. 따라서, 원스텝 연소과는 확장 가능한 제조 방법을 촉진할 수 있다.
- [0125] 도 3e를 참조하면, 포름알데히드(FA)를 포함하는 원스텝 연소과는 PdO₂ 및 Pd₂O₃와 같은 높은 산화 상태에서 Pd를 가진 Pd/PdxOy@C를 합성할 수 있다. 고해상도 스캐닝 전자 현미경 (HR-SEM) 이미지는 다공성 하이브리드 구조에 포함된 마이크로-나노 구조의 구체(micro-nanostructured spheres)를 보여준다.
- [0126] 이러한 구형 구조는 팔라듐과 포름알데히드(FA)의 확산과 반응에 의해 합성된 팔라듐 산화물 일 수 있다. 한편, 탄소 층은 니트로 셀룰로스 (NC)의 불완전 연소에 기인하고, 탄소 층은 구조 네트워크(structure networks)를 형성한다.
- [0127] 도 3f를 참조하면, EDS 분석은 개별 구형 구조의 화학적 조성을 보여준다. 다공성-하이브리드 구조에서 원자 종(atomic species)은 팔라듐, 산소 및 탄소이고, 팔라듐과 산소 종의 비율은 약 5:11이다. 이 결과는 생성된 물질의 대부분이 팔라듐 ((II) ~ (IV)) 산화물로 구성된 복잡한 구조 일 것이라는 것을 지지한다.
- [0128] 또한, 탄소 층은 다른 주성분으로 관찰된다. 하이브리드 마이크로-나노 복합체 (Pd/FA/NC)는 밀폐된 공간 내부의 불완전 연소를 야기하고, 팔라듐 산화물 (Pd/PdxOy@C)에 탄소 층의 증착을 초래할 수 있다.
- [0129] 도 3f를 참조하면, 고해상도 TEM에서의 EDS 라인 프로파일은 탄소 층의 물리적 구조와 분포를 확인하기 위해 75nm 직선 길이로 분석되었다. 탄소 층은 Pd/PdxOy의 코어-셸 네트워크로서 균일하게 분포한다. 이러한 결과는, Pd/PdxOy@C의 하이브리드 나노 구조의 존재로 인해, 전기 전도성 및 반응성 표면적이 원-스텝 연소과로

개선될 수 있음을 보여준다. 이 윈스텝 반응에서, 포름알데히드(FA)는 보다 높은 산화 상태에서 Pd_xO_y 의 형성을 촉진시킨다. 팔라듐/FA/NC의 하이브리드 복합체는 연소과에 의해 조작된 경우, 구속된 공간에서 높은 열 에너지는 포름알데히드(FA)를 포함하는 순간적인 화학 반응(instant chemical reaction) 및 탄산 형태의 임시 배위 결합(temporary coordinate bonding)의 후속 형성에 도달한다. 연소과에서 반응 전선(reaction front)이 전파된 직후, 이 불안정한 배위 결합이 깨지고, 추가 산소가 방출된다.

- [0130] 포름알데히드(FA)는 야외에서 쉽게 산(acid)으로 변환되지만, 건조 과정에서 구조적으로 니트로 셀룰로스(NC) 네트워크에 의해 포집되며, 산화 환원 반응은 하이브리드 복합체 내로 제한된다. 동시에, 방출된 산소는 팔라듐 산화물 (Pd_xO_y)의 형성에 영향을 미치고, 생성된 분말은 PdO_2 와 같은 높은 산화 상태에서, 더 많은 팔라듐 산화물을 갖는다.
- [0131] 도 4a는 오픈 에어 분위기(pen-air atmosphere)에서의 건조를 통해 준비된 Pd 나노 구조의 X-선 광전자 분광학(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)의 스펙트럼 결과이다.
- [0132] 도 4b는 1000 °C에서 3 시간 동안 어닐링을 통해 준비된 Pd 나노 구조의 X-선 광전자 분광학(XPS)의 스펙트럼이다.
- [0133] 도 4c는 연소과 적용 후 $Pd/Pd_xO_y@C$ 하이브리드 다공성 나노 구조의 X-선 광전자 분광학(XPS)의 스펙트럼이다. 금속 팔라듐, 팔라듐(II) 일산화물 및 팔라듐(IV) 이산화물은 각각 청색, 녹색 및 적색 선으로 나타낸다.
- [0134] 도 4d는 다양한 조건 하에서의 PdO 와 PdO_2 사이의 팔라듐 산화물의 상대적 생산량에 대한 정량 분석 및 무게 비율에 대한 XPS 데이터 세트이다.
- [0135] 다양한 조건에서 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼은 공기 건조 및 어닐링 구동 Pd 구조로 구분되는 윈스텝 연소과를 통한 $Pd/Pd_xO_y@C$ 의 형성에 대한보다 상세한 메커니즘을 조사할 수 있다.
- [0136] 도 4a를 참조하면, 먼저, 니트로 셀룰로스(NC)가 없는 전구체 용액을 야외 환경에서 2 일 동안 건조시켰을 때, 생성된 물질의 대부분은 팔라듐 및 팔라듐(II) 산화물이다(PdO). 팔라듐은 더 많은 열에너지를 공급하지 않고 자연 상태에서 산화되지만, 이 조건은 PdO 만 생산하는 데 오랜 시간이 걸린다.
- [0137] 도 4b를 참조하면, 둘째, 1000 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 생성된 분말에서, 팔라듐(II) 피크는 여전히 우세하다. 반면, 소량의 팔라듐(IV) 산화물(PdO_2)이 나타나고, 팔라듐 피크가 사라진다. 어닐링으로부터의 높은 열 에너지가 재료가 PdO 의 형성에 대한 열역학적 한계를 극복하는 것을 허용하여, PdO_2 가 생성된다. 그러나, 이 조건은 주요 종(major species)으로서 PdO_2 를 형성하기에 불충분하다.
- [0138] 도 4c를 참조하면, 마지막으로, 특정 비율의 팔라듐 ACAC 대 포름알데히드(FA) (1:42)를 갖는 $Pd/FA/NC$ 하이브리드 복합체를 윈스텝 연소과로 처리할 때, 팔라듐 산화물의 대부분은 높은 산화 상태에서 팔라듐(IV) 산화물(PdO_2)로 이동하고, 소량의 팔라듐(II) 산화물(PdO)이 잔류한다. 큰 열 에너지의 즉각적인 동시 공급(instant-simultaneous supply), 윈스텝 연소과를 통한 초과 산소 종(excess oxygen species) 및 포름알데히드(FA)의 분해는 팔라듐 산화물을 보다 높은 산화 상태로 빠른 전이(rapid transitio)를 할 수 있게 한다.
- [0139] 도 4d를 참조하면, Pd , PdO 및 PdO_2 사이의 비율의 조절 가능성을 조사하기 위해, 팔라듐 ACAC 대 FA의 상이한 비율을 가진 팔라듐 산화물, 공기 건조 및 어닐링-구동 분말(the air-drying and annealing-driven powders)의 정량적 화학 조성 분석을 수행하였다. (●): 공기 건조, (▲): 어닐링. ACAC 및 포름알데히드 중량비(1:42 (■), 1:25(★), 1:10(◆), 그리고 1:1.5(▼))를 가진 윈스텝 연소과. (1) 1:25, (2) 1:10, (3) 1 : 1.5의 무게 비율에 대한 XPS 데이터 세트(오른쪽).
- [0140] 도 4a 및 도 4b에 도시된 바와 같이, 공기 건조 분말 내의 팔라듐 산화물은 대부분 PdO 이고, 어닐링-구동 분말은 PdO_2 에 의해 주로 점유되었고, PdO_2 는 소량이다. 또한, 두 경우 모두, 장시간 동안의 공정을 필요로 한다. 한편, 어닐링에는 고온 환경을 장기간 유지하기 위해 부피가 큰 챔버와 많은 양의 에너지 자원이 필요하다.
- [0141] 팔라듐 ACAC 대 FA의 비율(1:42, 1:25, 1:10 및 1 : 1.5)이 다른 윈스텝 연소과를 사용한 3 가지 경우의 파워더는 공기 건조 및 어닐링보다 높은 산화 상태의 팔라듐 산화물을 생성한다. 그들 사이에서, 증가하는 FA는 1 : 42 및 1:25의 비율에서 PdO_2 수율을 개선하는 경향이 있다. 반면, 임계 감소는 1:10 및 1 : 1.5의 비율에서 존재한다. 이러한 결과는 FA의 증가가 임시 배위 결합의 형성을 도울 수 있지만, 과잉 FA는 전구체에서 포획되지 않은 FA를 남긴다는 것을 나타낸다. 나머지 FA 양은 공기에 노출되어 산으로 변한다. 이러한 과도한 전환(redundant conversion)은 연소과 공정에서 이산화탄소와 물의 추가적 발생(additive generation)을 유발하여,

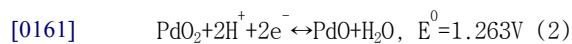
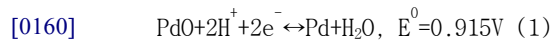
고 산소 환경(high-oxygen environment)을 방해합니다. 따라서, FA의 과도한 첨가는 높은 산화 상태의 팔라듐 산화물을 초래할 수 있는 탄산(carbonic acid)으로의 전환을 보장하지 못한다.

- [0142] [Pd/PdxOy@C 하이브리드-다공성 나노 구조를 이용한 가요성 pH 센서]
- [0143] 도 5a는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 기판 준비, 기판 상에 탄소 결합체의 증착, 및 연소과에 의하여 합성된 Pd/PdxOy@C 하이브리드 다공성 나노 구조물을 활성 물질로 기판 상에 드롭 캐스팅하여 제조된 pH 센서의 제조 공정을 나타낸다.
- [0144] 도 5b는 pH 센서를 240 °C에서 2 시간 후속-어닐링을 통해 pH 센서 및 그 활성층을 나타낸다.
- [0145] 도 5c는 카본-바인더와 Pd/PdxOy@C 하이브리드 - 다공성 나노 구조를 포함하는 pH 센서의 활성 영역의 표면 모폴로지 및 EDS 매핑을 나타낸다.
- [0146] 도 5a를 참조하면, 윈스텝 연소과를 통해 제작된 Pd/PdxOy@C 다공성 나노 구조는 가요성 pH 센서에서 활성 물질로 사용된다. 그 이유는 넓은 표면적과 높은 산화 상태가 양성자 농도의 변화에 반응하여 높은 스페시픽 포텐셜 (specific potential)을 생성할 수 있기 때문이다. 탈이온수(DI water)와 아세톤으로 세척한 가요성 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름은 pH 센서의 기판으로 사용된다. 카본 블랙은 PET 필름 상에 탄소-바인더로서 증착되어 활성 물질 내에 도전 네트워크를 형성한다. 윈스텝 연소과에 대한 하이브리드 복합체의 형성을 위해 팔라듐 ACAC 대 FA의 1:25 비율을 갖는 전구체 용액이 사용된다. 왜냐하면, 이 공정 조건은 높은 산화 상태에서 PdO₂의 생산 비율을 최대화 할 수 있고, pH 감지하는 동안 스페시픽 포텐셜의 증폭을 가능하게하기 때문이다. pH 감지 장치를 위한 전구체 용액의 상세한 구성은 도 8에 요약되어 있다.
- [0147] 도 8은 Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 나노 구조의 전기화학적 성능을 최적화하여 pH 성능을 최대화하기 위한 전구체 용액 조성비를 나타낸다.
- [0148] 도 8을 참조하면, 팔라듐 ACAC는 3.846 중량 %(304.64 g/mol)이고, 포름알데히드는 96.154 중량 %(30.03 g/mol)이고, 아세톤은 포함된다. 콜로이드는 50 볼륨 %이다.
- [0149] pH 감지 장치를 위한 전구체 용액의 상세한 구성은 도 7에 요약되어 있다. 윈스텝 연소과의 적용에 의해 합성된 Pd/PdxOy@C 하이브리드-다공성 나노 구조물을 포함하는 생성된 분말은 아세톤 용매에서 5 시간 동안 펄스-입력 모드로 초음파 처리되었다. 추가적인 처리 없이, 분산된 Pd/PdxOy@C 하이브리드-다공성 나노 구조 용액은 드롭 캐스팅(drop-casting)을 통해 탄소-바인더 상에 증착되었다.
- [0150] 도 5b를 참조하면, pH 감지 장치의 제조 후, 활성 물질의 표면으로부터 잔류 탄화수소(residual hydrocarbons)를 제거하기 위해, 2 시간 동안 240 °C에서 후속-어닐링(post-annealing)이 수행되었다.
- [0151] 도 5c를 참조하면, Pd/PdxOy@C를 이용한 pH 센서의 표면의 EDS 매핑은 팔라듐, 산소 및 탄소 종의 분포를 특징으로 한다. pH 감지 장치의 표면 모폴로지는 Pd, O, C의 특정 위치에 일치하고, Pd/PdxOy@C 나노 구조의 균일한 분포를 나타낸다.
- [0152] 도 6a는 2와 12 사이에서 변화하는 pH 값을 갖는 특정 전위 전압의 피팅 곡선이다. 윈스텝 연소과 구동 Pd/PdxOy@C 센서의 pH 감지 성능이 개방 회로 방식으로 측정되었다.
- [0153] 도 6b는 pH 값의 단계적 변화의 관점에서 스페시픽 포텐셜 전압의 변화로 인한 실시간 감지 성능을 나타낸다. 그래프는 Pd/PdxOy@C 기반 센서와 상업적으로 이용 가능한 pH 미터의 pH 감지 성능을 보여준다.
- [0154] 도 6c는 Pd/PdxOy@C 기반 센서와 상업적으로 이용 가능한 pH 미터 사이의 감지 성능을 절대 pH 값 및 백분위 오차의 관점에서 직접 비교한다.
- [0155] 도 6d는 6.5 기준으로 pH 값이 8.61에서 4.01까지 연속적으로 증가 및 감소하는 Pd/PdxOy@C 기반 pH 센서 전극의 히스테리시스를 나타낸다.
- [0156] 도 6a를 참조하면, Pd/PdxOy@C 기반 pH 센서의 성능은, 2와 12 사이의 값을 가지는 Britton-Robinson pH 버퍼 용액에 접촉했을 때, 개방 회로 전압 방법(open-circuit voltage method)으로 평가된다. pH 값의 변화에 따른 절대 전위 전압(absolute potential voltages)은 스페시픽 포텐셜 전압(specific potential voltage)을 조사하기 위해 활성 물질의 총 중량으로 나누었다.
- [0157] pH 값이 2에서 12로 증가함에 따라, 스페시픽 포텐셜 전압(specific potential voltage)은 감소하는 경향이 있고, 이것은 pH 포텐셜의 일반적인 추세와 적절히 일치한다. 특히, 2에서 12 사이의 pH 값에 대한 출력 전위 전

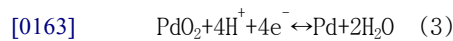
압(output potential voltages)은 0.69 V 내지 2.08 V 의 범위에 있다. 이 결과는 이전에 보고 된 값보다 훨씬 더 높은 감도 ($\sim 167 \text{ mV} / \text{mg} \cdot \text{pH}$)를 나타낸다.

[0158] 높은 산화 상태를 가진 팔라듐 산화물 (PdO_2)은 더 큰 결합 에너지를 가진다. 이것은, 양성자 (수소 이온)와의 화학 결합이 활성 물질에서 형성되거나 종결될 때, 더 큰 에너지 교환을 유도한다. 이전의 연구에서 팔라듐/팔라듐 (II) 산화물 (Pd/PdO)의 혼합물의 pH 감지 메카니즘은 널리 연구되어왔다. 그러나 pH에 대한 팔라듐 (IV) 산화물 (PdO_2)의 동작 원리는 거의 이루어지지 않았다. $\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{O}_y/\text{C}$ 기반 pH 센서에서 고출력 전위 전압의 원인을 이해하기 위하여, 화학 반응이 논의된다.

[0159] 이종 팔라듐 산화물(heterogeneous palladium oxides)에서, 전기 화학적 반응은 다음과 같은 화학 반응으로 기술될 수 있다.



[0162] 여기서, E^0 는 표준 환원 포텐셜(standard reduction potential)이다. 화학식 (1)과 (2)를 결합하면, 다음의 산화-환원 반응식이 얻어질 수 있다.



[0164] 다음으로, 출력 포텐셜 전압은 Nernst 방정식에 의하여 다음과 같이 이론적으로 추정될 수 있다.

[0165] $E = E^0 - 2.303 \text{ RT/F pH} = E^0 - 0.059 \text{ pH}$ (4)

[0166] 여기서 R은 일반적인 기체 상수(universal gas constant), T는 절대 온도, F는 표준 온도 및 압력 (STP)에서의 패러데이 상수(Faraday constant)이다. 상기 방정식에 따르면, PdO/PdO_2 기반 활성 물질은 Pd/PdO 혼합물에 비해 약 2V의 훨씬 높은 전기 화학 포텐셜(electrochemical potential)을 생성 할 수 있다. 절대 출력 포텐셜(absolute output potentials)가 큰 값을 가지므로 능동 포텐셜 범위(active potential range)가 확장되고, 포텐셜 불안정성(potential instability)의 영향은 무시 될 수 있다. 또한, 활성 물질상의 비정질 탄소 층(amorphous carbon layers)은 $\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{O}_y$ 하이브리드 나노 구조 사이의 내부 전도도(inner conductivity)를 향상시키고, 전기 화학 반응(electrochemical reactions)을 향상시킬 수 있다. 활성 물질을 포함하는 금속 산화물에서 산화-환원 반응(redox reaction)이 일어날 때, 낮은 전기 전도도 및 네트워크에서 양성자와의 직접 접촉의 한계는 성능의 저하를 유발한다. 한편, 탄소 층의 존재는 활성 물질의 네트워크의 빠른 전하 수송을 촉진시킬 수 있고, 반응 표면적을 증가시킬 수 있다. 따라서 개발된 $\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{O}_y/\text{C}$ 다공성-하이브리드 물질은 전기 화학적인 감지뿐만 아니라 다양한 분야에서 활물질로 응용 될 수 있다.

[0167] 도 6b를 참조하면, 높은 출력 포텐셜 전압에 따라, 개발된 장치는 실시간으로 미세한 pH 감지 성능을 보여준다. pH 값이 점진적으로 증가함에 따라, 빠른 응답 시간으로 포텐셜 전압이 급격히 변한다. 또한 제작된 장치에서 측정된 pH 값은 상용화된 pH 미터의 값과 잘 일치한다.

[0168] 도 6c를 참조하면, pH 미터의 성능은, 완충액의 pH 값이 단계적으로 증가하거나 감소할 때, 상당히 안정하다. 또한, $\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{O}_y/\text{C}$ 기반 장치의 pH 감지 오차는 1 % 미만으로 매우 정확한 감지 성능을 나타낸다.(그림 6c).

[0169] 도 6d를 참조하면, 개발된 pH 센서의 히스테리시스(hysteresis)는 완충액에서 pH 값의 사이클링 하에 조사되었다. 완충 용액의 PH 값이 6.5, 8.61, 6.5, 4.01, 6.5 사이에서 연속적으로 변했지만, pH 값이 6.5로 반복적 회구(repetitive returns)에 불구하고, 출력 전압 드리프트(output voltage drift)는 발생하지 않았다. 동시에, 얻어진 pH 값은 상업적 pH 미터와 동일한 측정을 유지했다. 따라서 원스텝 연소파로 합성된 $\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{O}_y/\text{C}$ 의 경우, 순방향 및 역방향 반응은 히스테리시스없이 안정적으로 진행된다. 한편, 활성 물질은 수소 이온과 연속적으로 반응한다.

[0170] 도 7은 4.5 시간 작동을 위한 $\text{Pd}/\text{Pd}_x\text{O}_y/\text{C}$ 기반 센서의 특정 전위 전압의 pH 감지 안정성을 나타낸다.

[0171] 도 7을 참조하면, 개발된 pH 센서는, 응답 내구성(response durability)을 확인하기 위해, 4.5 시간 동안 임의의 pH 값을 갖는 완충 용액에 담갔다 (그림 7). 센서가 몇 시간 동안 버퍼 용액에 노출되더라도, 포텐셜 드리프트는 1 % 미만이다. 이것은 활성 물질, 카본-바인더 및 기판 사이의 견고한 네트워크(solid network)에 기인한

안정한 성능을 나타낸다.

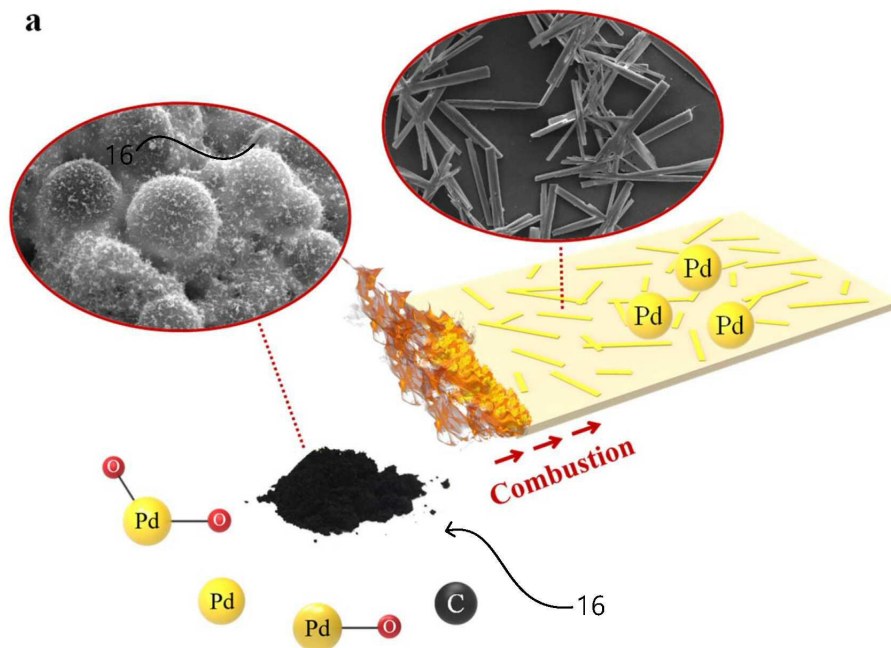
- [0172] 요약하면, Pd, PdO 및 PdO₂ 함량을 제어하여 Pd/PdxOy@C 다공성 하이브리드 나노 구조를 제조하기 위해 원스텝 연소파 방법이 개발되었다. 아세톤에서 팔라듐 ACAC/FA/폴로디온의 전구체 용액은 와류 혼합으로 제조된다. Pd/FA/NC 하이브리드 복합체는 건조 공정을 통해 형성된다. NC의 레이저 조사는 Pd를 PdxOy로 직접 변환시키는 자가 전파 연소파의 접화를 유도한다. FA의 분해는 초과 산소를 제공하여 PdxOy의 산화 상태를 PdO₂가 풍부한 함량으로 조작한다. 연소파에서 불완전 연소된 탄소질 연료(incompletely combusted carbonaceous fuel)는 합성된 팔라듐 산화물을 둘러싸는 비정질 탄소 층을 형성한다. 동시에, 화학 물질들은 하이브리드 복합체로부터 방출되었고, 다공성 마이크로-나노 구조물은 연소파로부터의 즉각적이고 빠른 고온 반응으로 인해 Pd/PdxOy@C으로 형성된다.
- [0173] Pd/PdxOy@C은 가요성 pH 센서용 활성 물질로서 직접 사용된다. 센서는 높은 스페시픽 포텐셜 전압 (~ 2.08V / mg, pH 2.83)을 나타내어, pH 값의 미세한 변화에 대한 반응으로 뛰어난 감도를 나타낸다. 솔리드 네트워크에서 Pd/PdxOy@C 하이브리드 - 다공성 나노 구조의 넓은 표면적, 높은 전기 화학 포텐셜 및 전도성 탄소 층은 히스테리시스없이 포텐셜 전압 변화를 증폭 할 수 있다. 양성자와 활성 물질 사이의 순방향 및 역방향 반응(Forward and reverse reactions)은 개발된 pH 센서에서 진행되었고, 상용화된 pH 미터와 비교한 측정된 pH 값의 차이는 1 % 미만이고, 4 시간 이상의 포텐셜 드리프트는 약 0.89 %였다. 금속 산화물의 제어 가능한 환원-산화 및 탄소 층의 직접 형성을 위한 원스텝 연소파는 다양한 금속 산화물에 대한 대규모, 저비용 및 고속 합성 방법을 가능하게 한다. 또한, 금속 산화물 및 유기-무기 하이브리드 물질의 물리 화학적 조건을 정밀하게 조작함으로써, 화학 센서, 에너지 저장 물질 및 촉매와 같은 고성능 전기 화학 응용을 개발하는 새로운 방법에 기여할 수 있다.
- [0174] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 팔라듐산화물 복합체는 메탄(Methane; CH₄)의 분해에 사용될 수 있다. 기판은 Al₂O₃ 기판이고, 상기 기판 상에 상기 팔라듐산화물 복합체가 배치될 수 있다. 상기 팔라듐산화물 복합체는 메탄을 분해 촉매로 사용될 수 있다.
- [0175] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 팔라듐산화물 복합체는 휘발성 유기물(Volatile Organic Compounds; VOCs)을 분해하기 위하여 사용될 수 있다. Mn/Al₂O₃ 상에 상기 팔라듐산화물 복합체가 배치되고, 상기 팔라듐산화물 복합체는 포름알데히드(formaldehyde)를 제거하는 촉매로 활용될 수 있다.
- [0176] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 팔라듐산화물 복합체는 액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas; LPG) 센서로 사용될 수 있다. ZnO 기판 상에 상기 팔라듐산화물 복합체가 배치될 수 있다.
- [0177] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 팔라듐산화물 복합체는 광촉매로 사용될 수 있다. 상기 질소(nitrogen)가 도핑된 티타늄 산화물(TiO₂)과 상기 팔라듐산화물 복합체는 혼합될 수 있다. 티타늄 산화물(TiO₂)과 상기 팔라듐산화물 복합체는 광촉매의 소독 효과를 향상시킬 수 있다.
- [0178] 본 발명의 변형된 실시예에 따르면, 상기 팔라듐산화물 복합체는 일산화탄소를 제거할 수 있다. 상기 팔라듐산화물 복합체는 일산화탄소를 산화시키어 상기 일산화탄소를 제거할 수 있다.
- [0179] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

부호의 설명

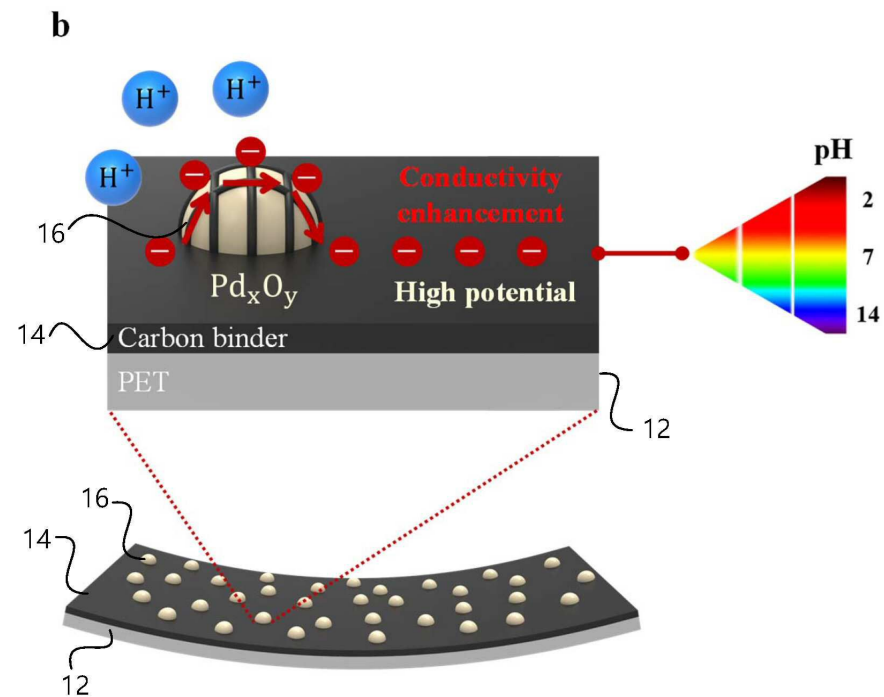
- [0180] 12: 기판
14: 집착체
16: 팔라듐산화물 복합체

도면

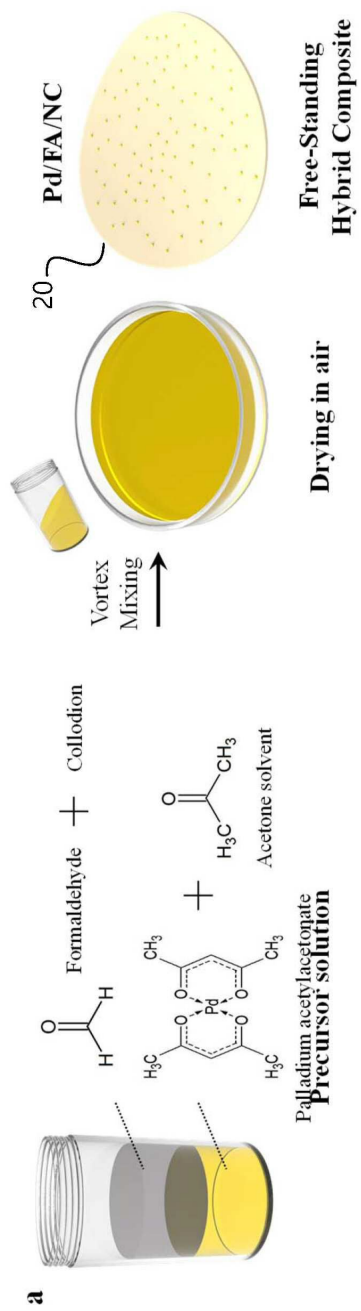
도면1a



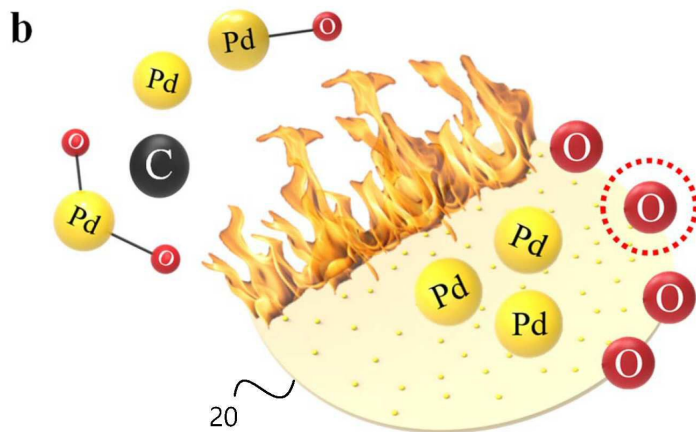
도면1b



도면2a

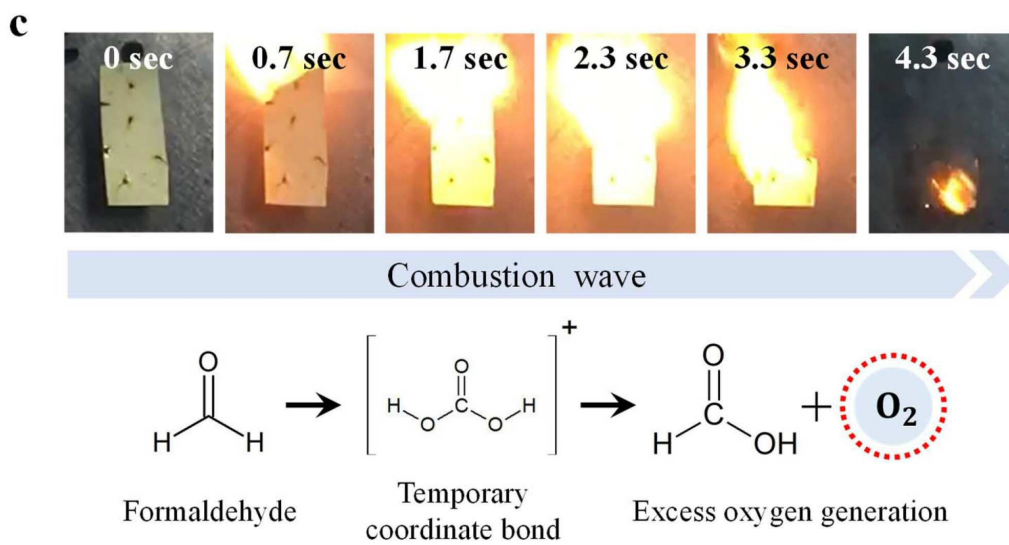


도면2b

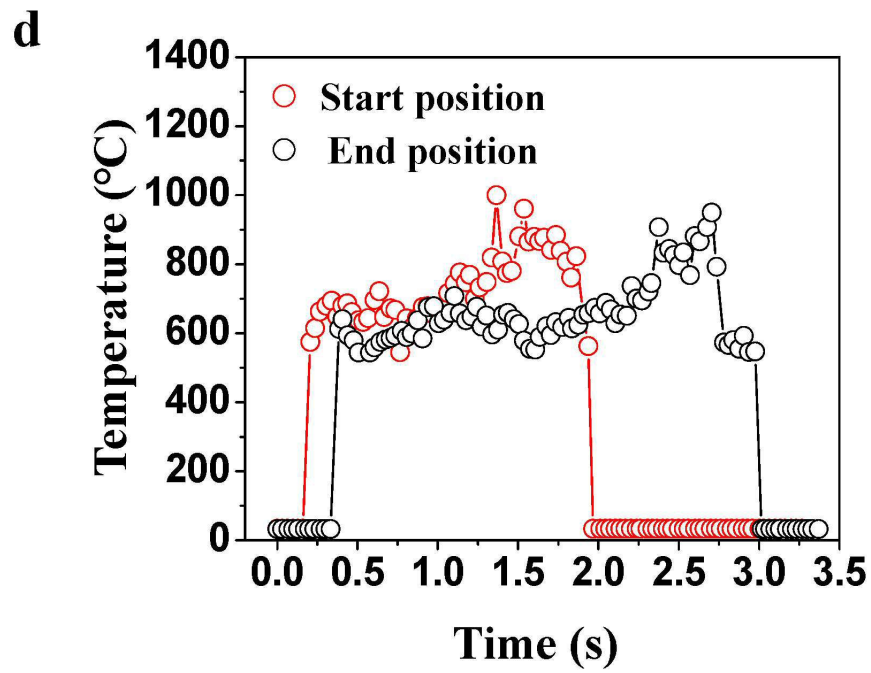


Combustion propagation

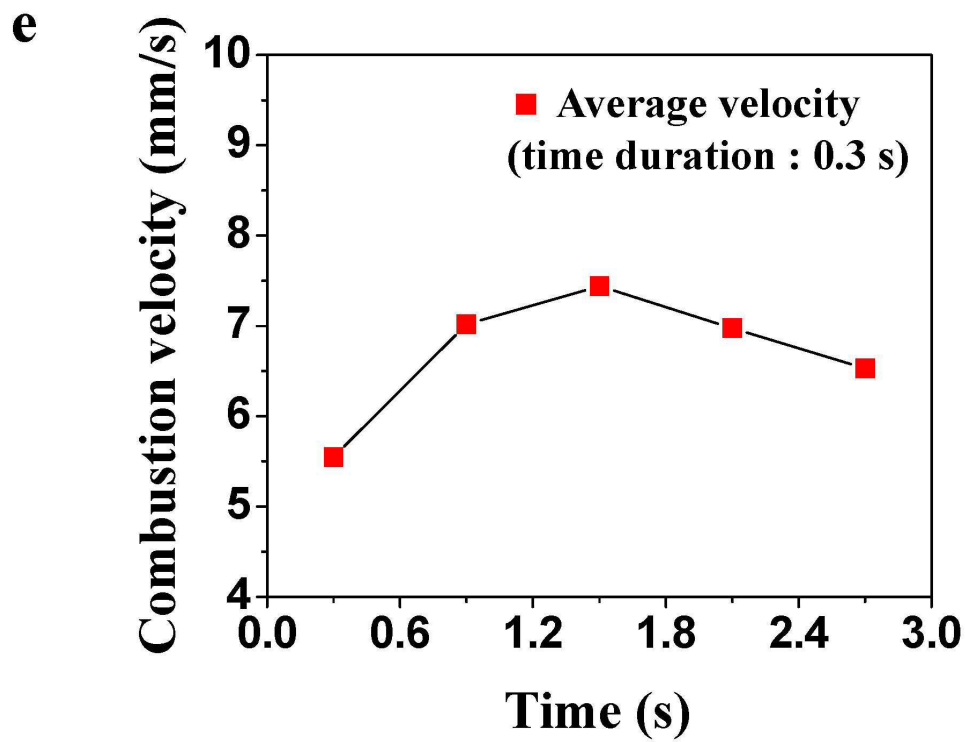
도면2c



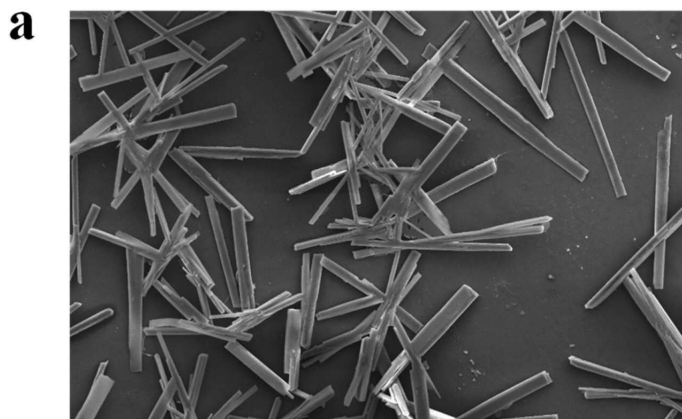
도면2d



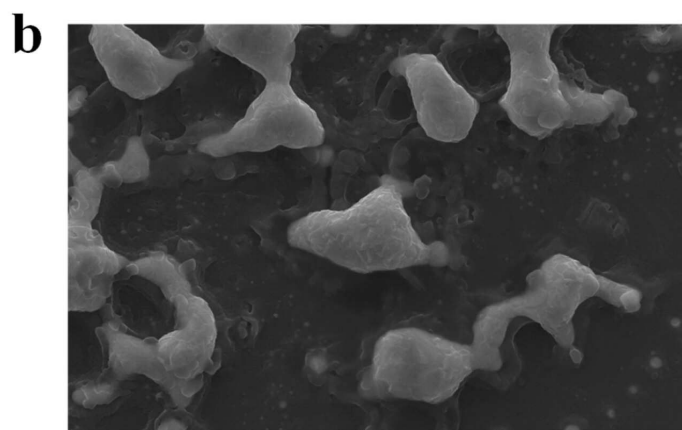
도면2e



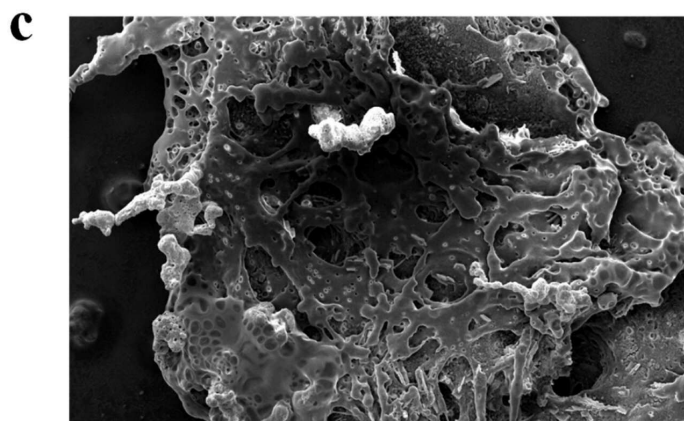
도면3a



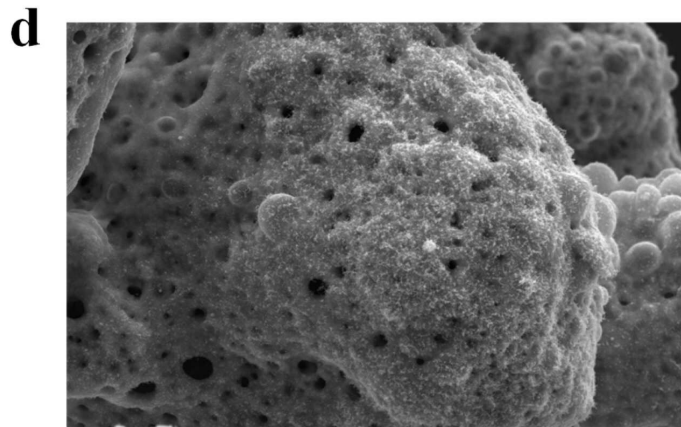
도면3b



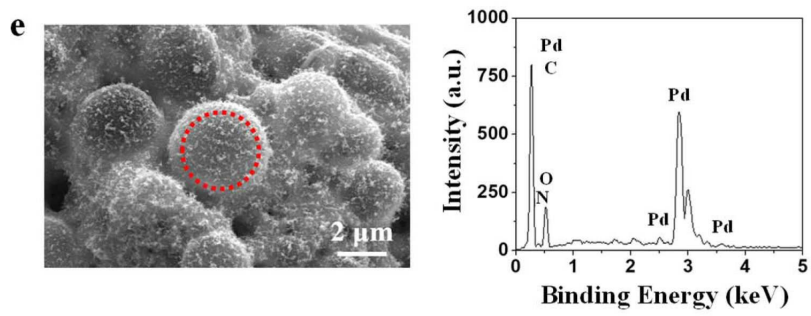
도면3c



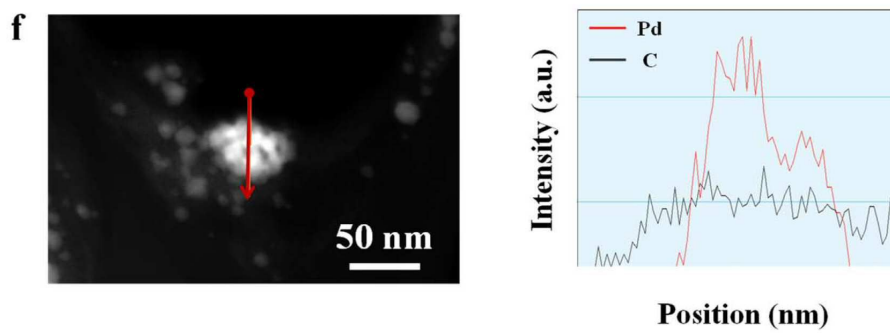
도면3d



도면3e

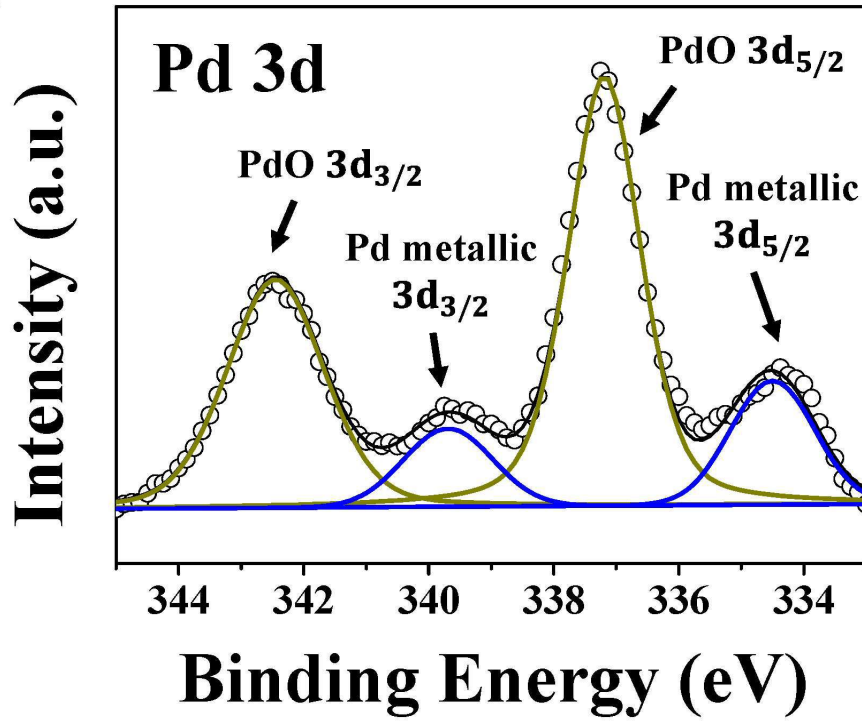


도면3f



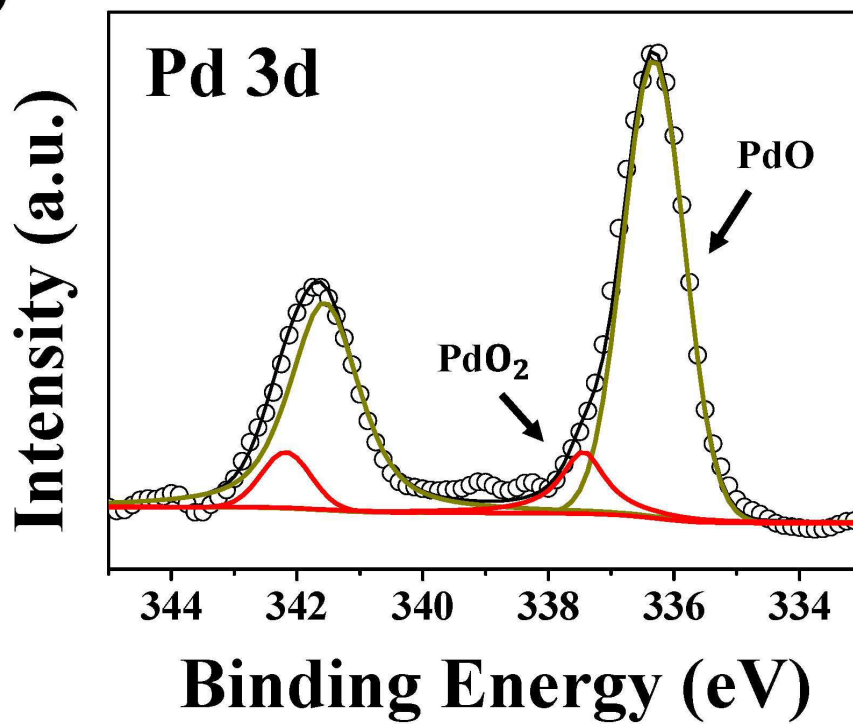
도면4a

a

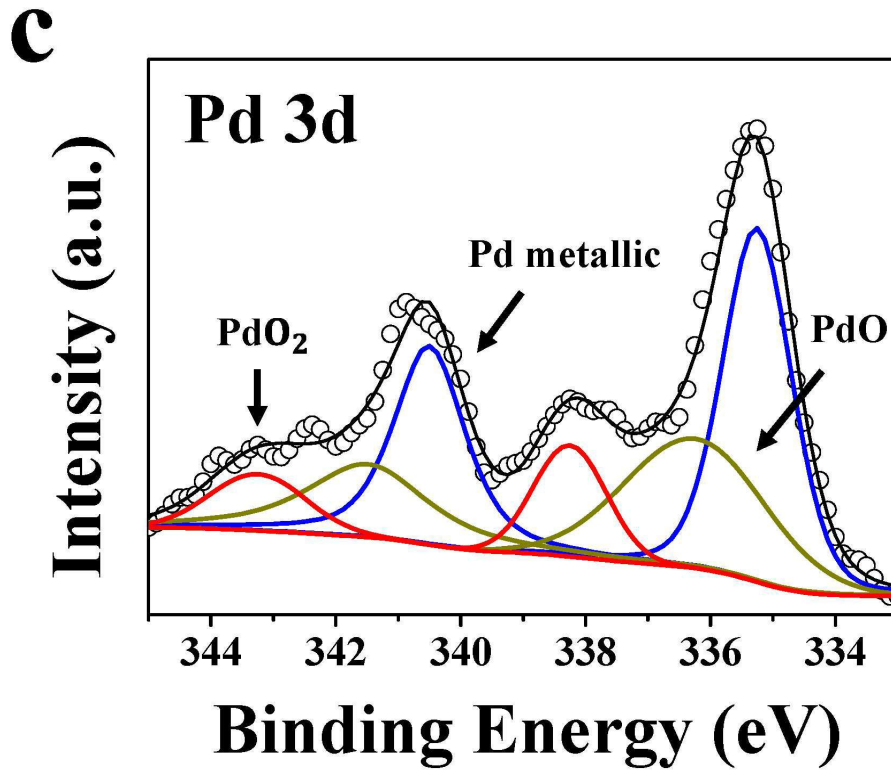


도면4b

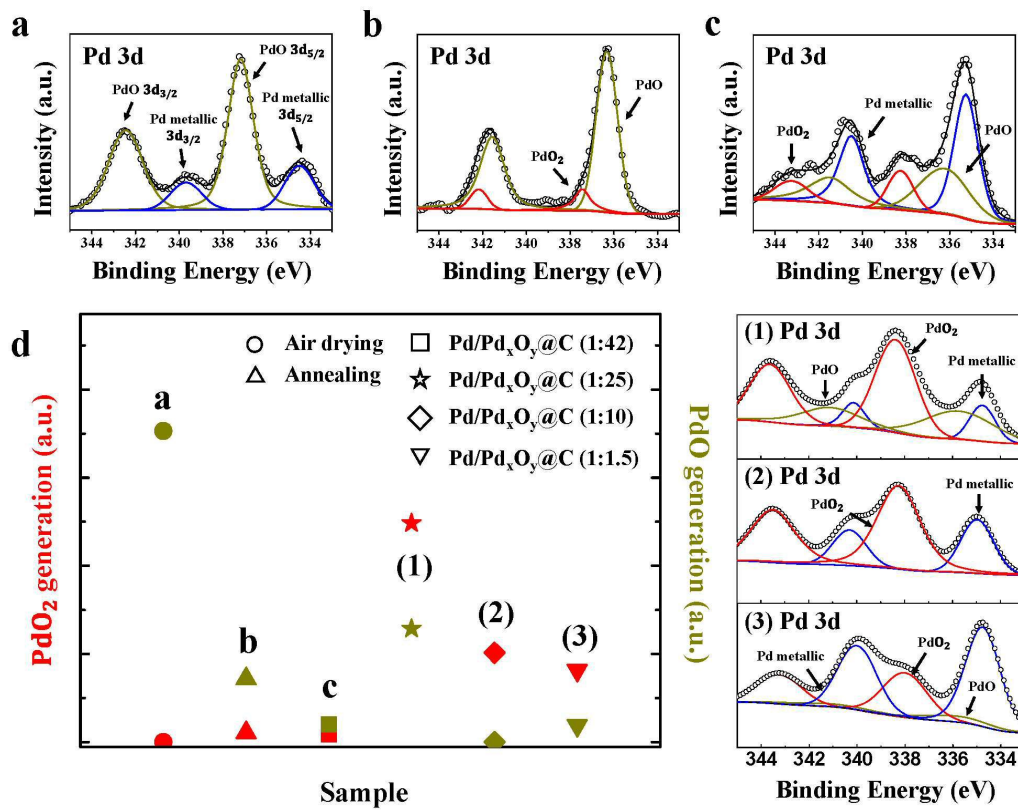
b



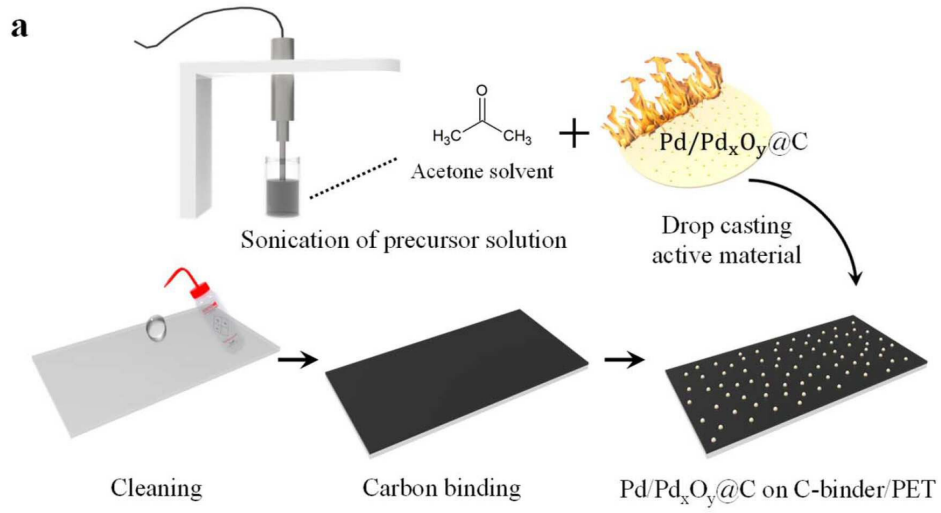
도면4c



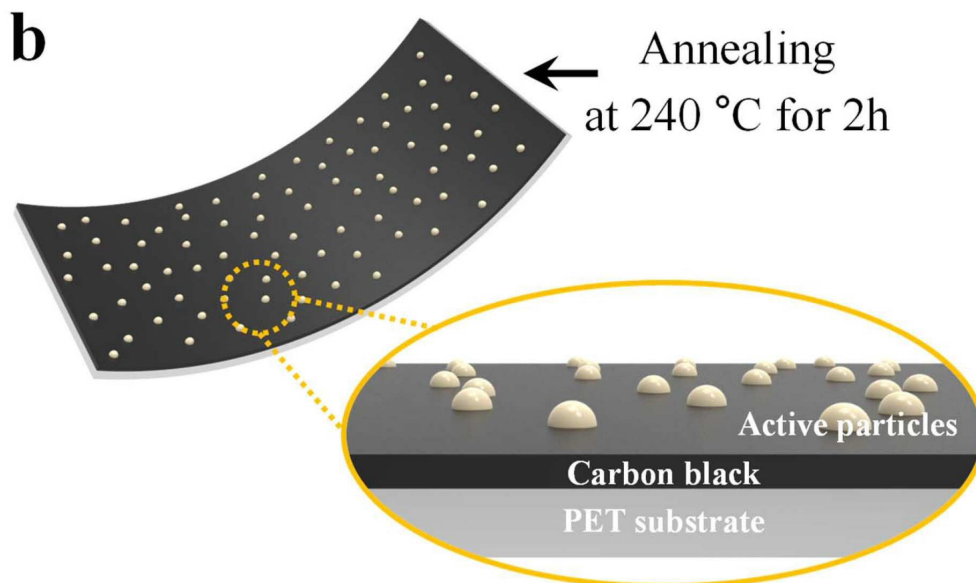
도면4d



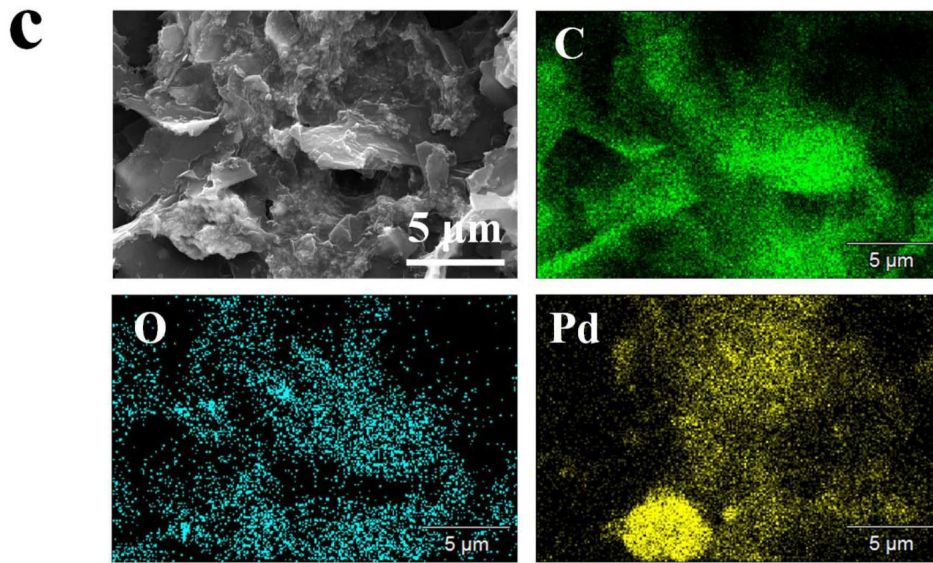
도면5a



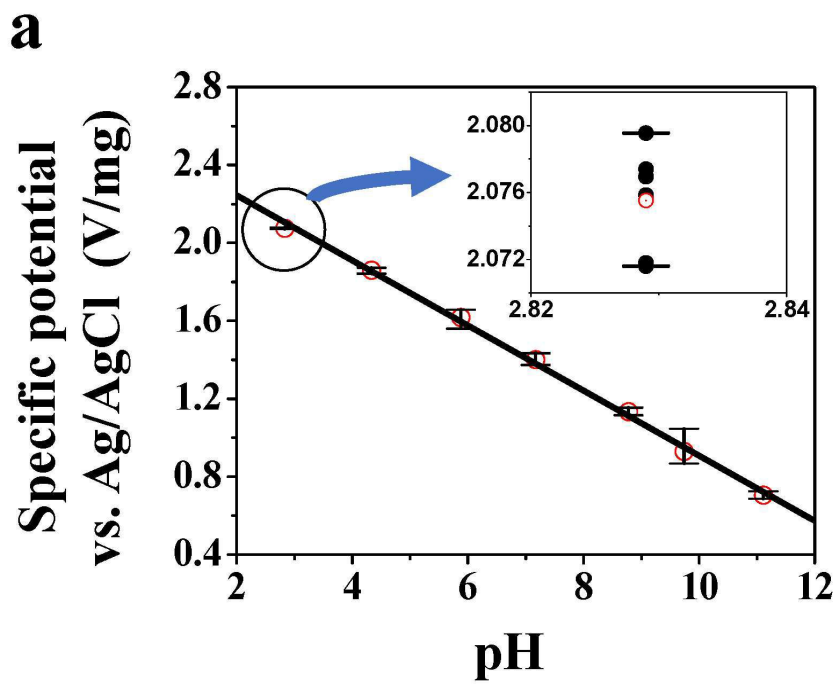
도면5b



도면5c

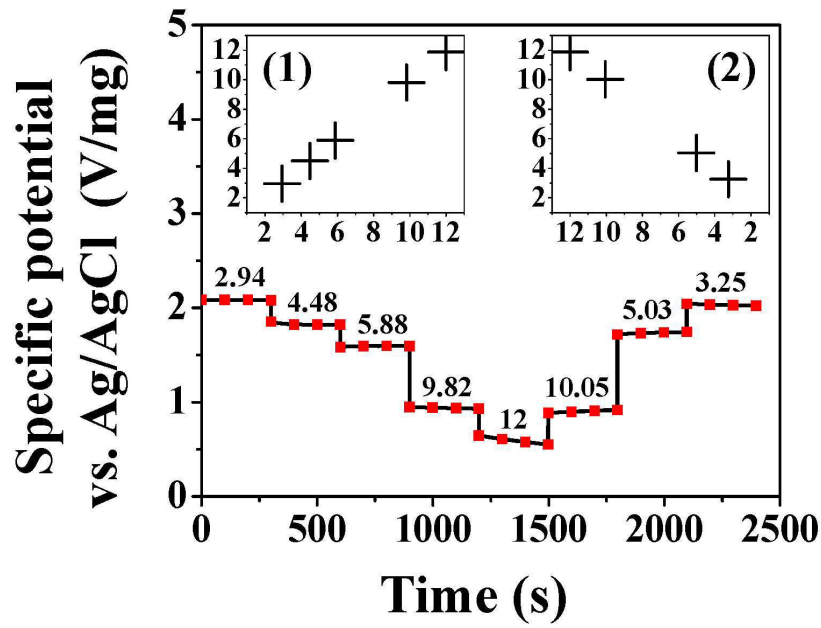


도면6a



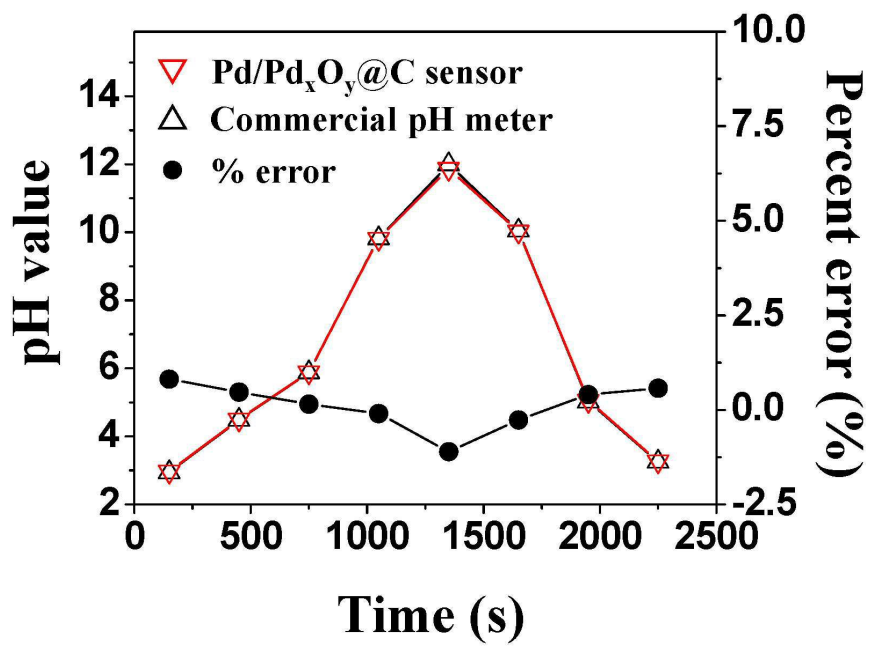
도면6b

b



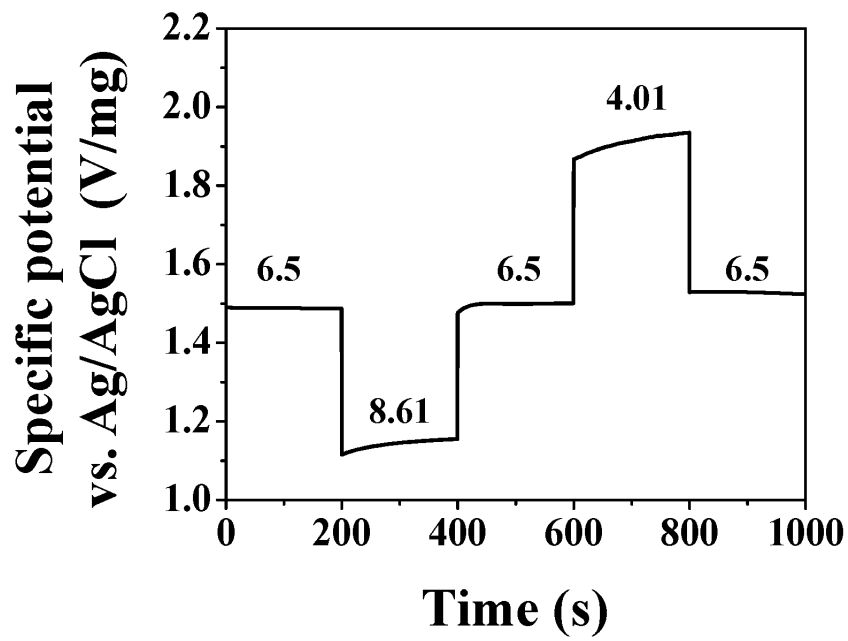
도면6c

c

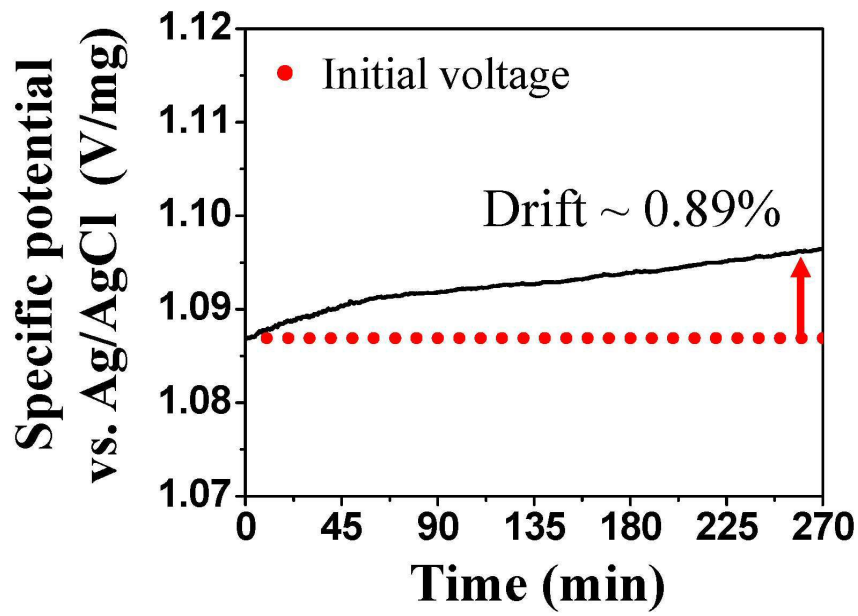


도면6d

d



도면7



도면8

	wt. %	Mn (g/mol)	volume %
Palladium ACAC	3.846	304.64	
Acetone	sat.		sat.
Formaldehyde	96.154	30.03	
Collodion (Cellulose nitrate)			50