(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0022142
(43) 공개일자 2018년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/414 (2006.01) *G01N 27/416* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4146 (2013.01)
G01N 27/4168 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0107076
(22) 출원일자 2016년08월23일
심사청구일자 2016년08월23일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
정귀상
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 105동 1202호(문수마을 동문굿모닝힐)
(74) 대리인
특허법인충정

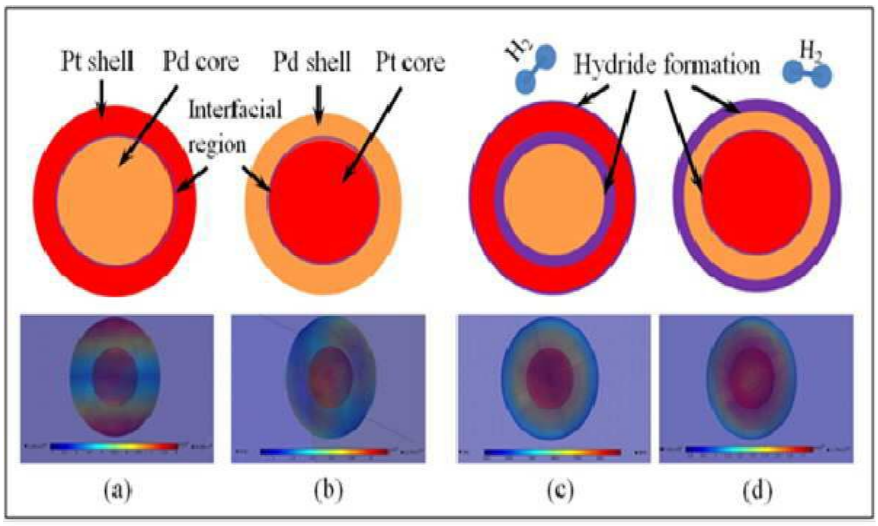
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **백금/팔라듐 두가지 초박막이 코팅된 산화아연 나노막대 기반 수소센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 백금-팔라듐 초박막 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 si기판 상에 ZnO 의 얇은 층을 적층시키고 그 위로 Pd 및 Pt 박막을 순차적으로 적층시켜 Pt 박막이 Pd 박막을 캡핑(capping)하고 있는 구조로 제조한 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 수소센서는 수소농도가 10ppm에서 40,000ppm 까지 탐지할 수 있는 범위를 가지며, 높은 반응값과 45초의 빠른 반응/ 회복 시간 등의 장점을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 33/005 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2014R1A2A2A01002668
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 핵심연구지원사업
연구과제명 자가발전형 웨어러블 가스센서에 관한 연구
기 여 율 50/100
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 71000039
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국에너지관리공단
연구사업명 친환경 전지융합 실증화단지 구축 기술개발 지원 사업
연구과제명 실증단지용 보급형 수소센서 개발 및 모니터링 연구
기 여 율 50/100
주관기관 울산대학교 산학협력단
연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판;

상기 기판 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 및 백금 박막이 순차적으로 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및

상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 팔라듐 및 백금 박막의 두께는 각각 2~11nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화아연 나노로드의 직경은 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기판은 질화알루미늄(aluminum nitride), SiO_2, Si, Al_2O_3, 및 폴리마이드로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수소센서는 10~40,000ppm의 수소농도를 탐지하는 것을 특징으로 하는 수소 센서.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수소센서의 반응온도는 80~120℃인 것을 특징으로 하는 수소 센서.

청구항 7

(a) 기판을 준비하는 단계;

(b) 상기 기판 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계;

(c) 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계;

(d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시키는 단계; 및

(e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 및 백금을 증착시키는 단계를 포함하며, 상기 증착은 PLD방식에 의해 이루어지는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 팔라듐 및 백금 박막의 두께는 각각 2~11nm인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 수소센서는 10~40,000ppm의 수소농도를 탐지하는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 수소센서의 반응온도는 80~120℃인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서

상기 (c) 단계에서 상기 열수법은 질산아연 및 헥사메틸렌테트라아민의 수용액 내에서 85 내지 100℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 12

상기 (e) 단계에서 상기 증착 시간은 7 내지 21초인 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항에 있어서

상기 수소 센서는 제7항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화아연 기반 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 환경문제와 더불어 고유가는 화석 에너지가 안고 있는 가장 큰 문제점으로 이는 전 세계적으로 대체에너지 수요를 끌어올리는 계기가 되었다. 유력한 대체에너지원으로 꼽히는 수소에너지는 선진국을 중심으로 수소 활용기술의 연구 및 상용화가 점점 확대되고 있다. 미국은 미국 에너지성(Department of Energy)을 주축으로 수소에너지 활용기술을 개발하고 있으며, 일본과 독일 역시 화석에너지를 대체할 수소에너지 활용 기술을 개발하고 있으며, 일본과 독일 역시 화석에너지를 대체할 수소에너지 활용기술을 확보하는 데 많은 인력과 자본을 투입하고 있다. 또한 아이슬란드는 2040년 수소사회를 이룩하는 목표로 수소에너지 개발 및 상용화에 박차를 가하고 있다. 우리나라 역시 수입의존적인 에너지 문제에서 벗어나고자 수소에너지 저장 및 활용기술을 연구하고 있다. 대덕에 처음 수소충전소가 생긴 것을 시작으로 2007년에는 서울 도심에 수소충전소가 세워졌으며 2020년에는 전국에 1700여개의 수소충전소가 세워질 예정이다.

[0003] 수소는 청정연료로서 화석연료의 소비를 줄이고 대기오염 및 온실가스 배출을 줄일수 있다는 점에서 엄청난 각광을 받고 있다. 그러나 수소는 가연성이 높은 기체이고 무색무취의 기체이다. 만약 수소가스가 누출시에는 일의 효율성을 떨어뜨릴 수 있으며 심각한 폭발사고로 까지 번질 수 있다. 따라서 이러한 잠재적 사고 발생이 항상 우려가 되어왔다. 공기 중의 수소의 낮은 인화성 한계의 부피는 약 4%이다. 그러므로 미량의 ppm에서조차 수소의 존재와 수소 누설의 위험이 있는 분야에서 안전을 위하여 개선된 수소센서를 개발하는 것이 반드시 필요하다. 실온(RT)에서 높은 감도, 낮은 탐지 한계(미량의 ppm), 좋은 선택성, 반복성 및 안전성과 함께 수소센서는 간단하고 저비용으로 제조할 수 있는 것이 바람직하다.

[0004] 산화아연(Zinc Oxide: ZnO)은 화학적 및 열적 안정성으로 인해 가장 광범위하게 적용되는 가스 감지산화물이다. 또한, 산화아연은 저비용 및 간단한 방법을 통하여 다른 나노구조체로 쉽게 합성될 수 있는 이점이 있다. 나노입자(nanoparticles: NPs) 및 나노로드/나노와이어(nanorods: NRs/nanowires: NWs)와 같은 나노구조체는 컴팩트 센싱 필름에 비하여 용적 대비 표면 비율(surface-to-volume ratio)이 높고 깊이 침투함으로써 감도가 높다. 효율적인 가스 감지 물질로서 ZnO 박막, NPs 및 NRs가 광범위하게 적용되고 있음이 보고되고 있지만, 이들 간에

센싱 성능 차이를 설명하기 위한 근원적 메카니즘은 확인되지 않고 있다. 가스 센싱에 있어 ZnO 나노구조체의 이점은 높은 용적 대비 표면 비율뿐만 아니라 나노구조체 표면에 분포되는 결정성 구조 및 표면 결함(defets)에 있다. 가스 분자를 흡수하는 활성 위치로 기여하는 이러한 표면 결함의 역할은 지금까지 잘 인식되지 못하였다. 가스 감지를 강화하도록 ZnO 전기(electrical)센서,전기화학(elctrochemical)센서,열전도(thermoconductivity)센서, 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonances)센서, 표면 탄성파(surface acoustic waves)센서등 다양한 종류의 수소센서가 개발되어 왔다. 상업적으로 이용가능한 수소센서는 대체로 Pd박막을 사용하였으며 반응시간과 물리적 크기면에서 제한이 있어왔다. 그들 고유의 물리적, 화학적 특성 및 센서 성능의 개선에 대한 가능성 때문에 수소센서에 나노구조의 물질을 사용하는 것이 요구되어 왔다. 왜냐하면 나노구조의 물질을 수소센서에 사용시 크기적 제한에서 벗어날 수 있으며 저비용으로 제조 및 사용할 수 있기 때문이다. 다수의 Pd 나노 구조물은 초박막 연속 또는 불연속 나노 결정, 나노 와이어로 이루어지는 필름 및 나노 튜브등을 포함하여 수소(H_2)센서에 사용되었다. Pd 박막을 이용한 수소 가스 검지 센서는 그 성능이 월등히 뛰어나 빠른 반응 및 회복속도를 보인다. 왜냐하면 수소 흡수(absorption), 흡수에너지(absorption energy) 및 팔라듐(PD)의 수소 확산 계수(Hydrogen diffusion coefficient)의 역학(kinetic) 때문이다. 이와 함께 백금(Pt)의 결합은 수소 가스 분자의 흡착을 강화할 것을 가능하게 하였다. 또한 다공성 또는 나노크기의 센싱 물질은 수소센서의 빠른 반응 및 회복능력의 향상에 기여할 수 있다. 대안으로서 정확하게 바이메탈 조성을 제어한 구조 역시 향상된 촉매 활성, 선택성 및 안정성을 허용하는 각각의 대응 고유의 장점을 조합할 가능성을 제공한다. 본 발명에서 제안된 Pt/Pd 초박막은 수소센서 감지 기술 중 가장 유망한 bimetal 불균일 촉매로 간주된다. 불행하게도, 5 ㎚이하 직경의 균일 바이메탈 나노 입자의 합성은 습식 함침 및 콜로이드 화학같은 전통적인 촉매 합성 방법에서 어려운 작업에 해당한다.

[0005] 나노입자, 나노-튜브/나노-와이어의 다양한 형태로 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)을 포함하고 있는 귀금속 촉매와 다른 재료가 함께하는 복합체는 낮은 온도에서조차 수소 탐지에 대한 좋은 해결책으로 제시되었다. 팔라듐 촉매는 아주 저비용일뿐만 아니라 백금 촉매와 비교하여 높은 수소 흡수능력이 있다. 그러므로, 팔라듐은 수소 탐지 재료, 수소 저장, 연료전지 및 촉매 시스템에 대해서 가장 인기가 있다.

[0006] 최근 센서용 수소 감지기술로서 이용되는 재료에는 Pd 박막 센서, MISFET 등의 반도체, 카본나노튜브 센서, 및 티타니아 나노튜브센서등이 있다. 그러나 이들 기술이 보유한 각각의 장점에도 불구하고, 수소센서의 핵심이라 할 수 있는 감지할 수 있는 초기 수소농도, 반응시간, 감지온도, 구동 소비전력 등의 측면에서 그 성능은 아직 미미한 수준에 머물러 있다. 기존에 개발된 기술로는 팔라듐(Pd)의 수소와의 반응을 이용하여 graphite 층을 이용하여 Pd이 생성될 수 있는 자리를 마련하고, 이렇게 생성된 팔라듐 입자들이 기능화한 기판에 수소가 유입됨에 따라서 Pd 격자의 팽창이 발생하여 서로 연결된 와이어(wire)처럼 형성됨으로써 전기저항이 감소되는 현상을 이용하는 기술이 제시되어 있다. 여기에는 수소흡착에 의한 Pd의 격자 팽창을 실험적으로 확인함으로써 Pd 나노입자들을 연속적이지 않는 와이어의 형태로 배열하여 전기신호를 검출하였다. 하지만 제작방법이 복잡하고 최소 검지 농도가 높다는 단점을 가지고 있다.

[0007] Pd 박막을 이용한 수소 가스 검지 센서는 다른 소재를 이용하여 제작한 센서에 비하여 수소검지능력이 월등히 뛰어나기 때문에 통상적으로 많이 사용되고 있다. 종래에 이러한 수소센서의 경우 스퍼터와 증기증착법 등으로 강한 힘을 Pd 입자에 주어 기판에 밀착하여 격자를 팽창시키는 방법을 이용하였는데, 이 결과는 수소 노출 이후에도 연결이 지속되지 않은 효과를 가져오기는 하나 팽창되는 양이 기판과의 결합력에 의해 감소되기 때문에 수소에 대한 민감도가 크지 않은 모습을 보였다. 또한 Pd 입자를 기판에 접착하지 않은 경우에는 수소 노출시 Pd 격자가 팽창한 후 수소 노출을 중단하면 Pd 간의 결합력으로 인해 초기 상태로 복구되지 않아 재현성이 떨어지는 단점이 있다. 나아가, Pd 입자를 이용한 이들 수소센서는 고농도의 수소에만 반응하고 수소 노출을 중단하게 되면 초기 저항값이 변하는 문제점도 있다.

[0008] 본 발명자의 이전 발명에서, Pt와 Pd에 기반을 둔 촉매는 실온에서 높은 감도의 중대한 이슈와 함께 수소센서의 지속적인 개발에서 폭넓게 논의되었다. 지금까지 Pt와 Pd에 기반을 둔 촉매는 저항형에 기반을 둔 수소센서에서 효율적인 촉매로 주로 사용되고 있다. 수소 센싱에서 Pt에 기반을 촉매의 큰 이점에도 불구하고, 고비용의 많은 문제점들이 Pt 재료에 남게 되었다. 코어-셀 구조는 Pt 부하 촉매를 감소하는 훌륭한 방법이다. 그러므로 Pt-셀 사례가 효율적인 비용 설계를 가능하도록 논의되었다. 부가적으로 양쪽 Pt와 Pd 촉매는 매우 좋은 수소의 촉매 활성도와 감도를 나타내고 있다. 수소 탐지에 대한 훌륭한 Pt-Pd 코어-셀은 코어와 셀을 사이에 두는 공동작용의 성질과, 두 기능의 코어-셀 형상에서 그들의 접촉점, 높은 표면 대비 체적 비율뿐만 아니라 양자 크기 때문이다. 더욱이 Pd NPs(팔라듐 나노입자)는 수소 흡착/탈착 동안에 그것의 체적을 확장할 것이고, 본 발명자의 이전 발명에서 논의된 바와 같이 저항 수소센서에서 히스테리시스(Hysteresis) 거동을 야기할 것이다. Pd 나노큐

브 바깥 면에 Pt 셀을 코팅하는 것에 의해, Pt 셀은 Pd 확장을 압축할 것이고 센서에서 히스테리시스를 감소시키는 것으로 이끌 것이다. 부가적으로 Pd 코어 상에서 Pt 셀 성장은 Pt/Pd 나노입자의 코어-셀 경계의 면에서 거대한 결합을 크게 할 것인데, 수소센서의 감도를 강화하기 위해 가장 중요한 역할을 한다. 다양한 나노결정 Pd는 높은 촉매 활성도를 갖고 있고 하이브리드 또는 코어-셀 구조를 구축하기에 좋은 초기 재료가 되는 것으로 보고되고 있다. Pd에 기반을 둔 수소센서에 대한 요구는 수소 탐지 뿐만 아니라 또는 수소저장에 대한 새로운 효율적인 촉매를 개발하기 위한 도전을 제공한다.

[0009] 최근 들어 금속 반도체 박막을 성장시킴에 있어서 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition)이 널리 이용되고 있다. 펄스 레이저 증착법은 증착하고자 하는 물질을 포함하는 타겟에 레이저를 부딪혀 기판 상에 박막을 성장시키는 기술이다. 이 때 성장되는 박막 내에 불순물이 도핑되도록 하려면 타겟 내에 해당 불순물 원소를 포함시키거나 또는 성장이 일어나는 챔버 내에 불순물 원소를 포함하는 기체를 주입하여 해당 기체 내의 불순물 원소가 성장되는 박막 내에 포함되도록 하는 방법을 이용할 수 있다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 수소 가스 감도(sensitivity)가 우수하여 저농도의 수소 가스 검출이 가능할 뿐만 아니라 반응 시간과 회복 시간이 빠르고 장기 안정성을 갖는 산화아연 기반 수소 센서를 발명하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국공개특허 10-2009-0115324

(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국공개특허 10-2011-0075841

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 수소센서는 기판; 상기 기판 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 및 백금 박막이 순차적으로 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및 상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 산화아연 기반 수소 센서이다.

[0013] 상기 백금 및 팔라듐 박막의 두께는 각각 211nm이며 산화아연 나노로드의 직경은 20내지 100nm인 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 기판은 질화알루미늄(aluminum nitride), SiO_2, Si, Al_2O_3, 및 폴리마이드로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 수소센서의 효능은 10~40,000ppm의 수소농도를 감지하며 반응 개시 온도는 80~120℃인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따른 수소센서의 제조방법은 (a) 기판을 준비하는 단계; (b) 상기 기판 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계; (c) 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계; (d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을 배치시키는 단계; 및(e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 및 백금 박막을 증착시키는 단계를 포함하며, 상기 증착은 PLD방식에 의해 이루어지는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 팔라듐 및 백금 박막의 두께는 각각 2~11nm인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 수소센서의 효능은 10~40,000ppm의 수소농도를 탐지하며 반응온도는 80~120℃인 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한 상기 (c) 단계에서 상기 열수법은 질산아연 및 헥사메틸렌테트라아민의 수용액 내에서 85 내지 100℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것을 상기 (e) 단계에서 상기 증착 시간은 7 내지 21초인 것을 각각 특징으로 한다.

[0020] 마지막으로 상기 수소 센서는 제7항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 수소 가스 감도가 우수하여 저농도의 수소 가스 검출이 가능할 뿐만 아니라 반응 시간이 짧고 회복 시간이 짧으며 장기 안정성을 가져 장기간(8주 이상) 사용 가능하다.

[0022] 특히, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서는 오일에 용해된 수소를 감지할 수 있는 능력이 뛰어나 변압기 안전 진단용 절연유 중 수소가스 센서로 유용하게 이용될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 산화아연 기반 수소 센서 제조방법을 이용하면 간단한 방법으로 상기와 같이 우수한 특성을 갖는 수소 센서를 대량으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1. (a, c) Pd-core/Pt-shell NPs and (b, d) Pt-core/Pd-shell NPs in (a, b) air and (c, d) H2media 의 개략도 및 시뮬레이션 결과.

도 2. ZnO NRs 와 Pt/Pd-ZnO NR cluster 의 SEM 이미지 사진.

도 3. (a) Pt/Pd-ZnO NRs의 TEM 이미지 사진 (b) 백금 / 팔라듐 코어 쉘의 시야의 HRTEM 이미지와 NP (삽입)은 푸리에 변환 패턴 대응 (c) Pt/Pd coreshell NP의 TEM 사진 (d) Pt/Pd coreshell NP의 라인스캔.

도 4. Pt/Pd-ZnO NRs/Si 의 (a) 전형적인 EDS 스텍트럼 분석 (b) XRD 회절분석 사진이다.

도 5. (a) bare Si, (b) ZnO NRs/Si, (c) Pt/Pd-ZnO NRs/Si의 접촉각 사진이다.

도 6 백금,팔라듐 초박막을 증착한 산화아연 나노막대 기반 수소센서의 제안된 메커니즘.

도 7. 10,000 ppm H2가스 농도에 대한 본원발명의 수소센서의 반응크기와 반응회복시간에 대한 그래프이다.

도 8. Pt/Pd-ZnO NRs/Si가 10,000 ppm H2at100° C 조건에서 반응회복시간의 특성을 나타낸 그래프이다.

도9. (a) 본원의 산화아연나노막대기반의 다양한 수소농도에서의 순간적인 반응 (b) 랭뮤어 모델에 따른 선형 상관관계.

도 10. (a) 최적화된 센서의 선택을 위한 다양한 가스에 대한 실험 (b) 100 ℃에서 상이한 습도 하에서 같이 제작 된 센서의 일시적인 반응. 수소 농도를 0.2ppm에서 1000ppm으로 확장.

도 11. 공기와 수소 미디어 NP 반경에 비해 표면 전하 밀도

도 12. (a) ZnO seed layer/Si, (b) ZnO NR cluster, and (c) Si 기판에서 성장하는Pt/Pd-decorated ZnO NR 클러스트에 대한 각각의 SEM 사진

도 13. 백금 / 팔라듐 바이메탈 NP에 코팅된된 산화아연 나노막대 클러스터의 표면 전하 밀도의 동작 온도의 효과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 수소센서는 기판; 상기 기판 위에 형성되어 있고 표면에 팔라듐 및 백금 박막이 순차적으로 증착되어 있는 산화아연 나노로드; 및 상기 산화아연 나노로드 상부 또는 하부 소정 위치에 배치되는 전극을 포함하는 산화아연 기반 수소 센서이다.

[0026] 상기 백금 및 팔라듐 박막의 두께는 각각 211nm이며 산화아연 나노로드의 직경은 20내지 100nm인 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 기판은 질화알루미늄(aluminum nitride), SiO_2, Si, Al_2O_3, 및 폴리마이드로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 수소센서의 효능은 10~40,000ppm의 수소농도를 감지하며 반응 개시 온도는 80~120℃인 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따른 수소센서의 제조방법은 (a) 기판을 준비하는 단계; (b) 상기 기판 상부에 산화아연 용액을 이용하여 산화아연 씨드 레이어를 형성하는 단계; (c) 열수법에 의하여 상기 산화아연 씨드 레이어 상에서 산화아연 나노로드를 성장시키는 단계; (d) 상기 성장된 산화아연 나노로드 상부 또는 하부에 전극을

배치시키는 단계; 및(e) 상기 산화아연 나노로드에 팔라듐 및 백금 박막을 증착시키는 단계를 포함하며, 상기 증착은 PLD방식에 의해 이루어지는 산화아연 기반 수소 센서의 제조방법을 제공한다.

[0030] 상기 팔라늄 및 백금 박막의 두께는 각각 2~11nm인 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 수소센서의 효능은 10~40,000ppm의 수소농도를 탐지하며 반응온도는 80~120℃인 것을 특징으로 한다.

[0032] 또한 상기 (c) 단계에서 상기 열수법은 질산아연 및 헥사메틸렌테트라아민의 수용액 내에서 85 내지 100℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것을 상기 (e) 단계에서 상기 증착 시간은 7 내지 21초인 것을 각각 특징으로 한다.

[0033] 마지막으로 상기 수소 센서는 제7항의 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 산화아연 기반 수소 센서이다.

[0035] 이하 본 발명에 따른 백금/팔라듐 초박막이 코팅된 산화아연 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.

[0036] 먼저 본 발명에 따른 수소센서의 제조과정을 설명한다.

[0038] **<실시예>**

[0039] **1. 산화아연 기반 수소센서의 제조**

[0040] 합성 과정 에 사용 된 모든 화학 물질들은 알드리치 또는 대정 로부터 구입 하였다. 분석적 등급 이었고, 추가의 정제없이 사용 하였다. ZnO 의 템플릿 NR을 이용한 ZnO 박막의 합성을 수행 하는 데 사용되는 공정은 이전 작업에 상세하게 보고 되어있다. 중요한 것은, NR 클러스터를 얻으려면 실리콘 지지 기판이 열수처리 방식을 거쳐야 한다는 것이다. 이어서 상기의 ZnO NR을 / 실리콘 재료는 핫 플레이트상에서 30 분 동안 150 ° C 에서 건조 하였다.

[0041] 백금 / 팔라듐 바이메탈 된 NP 로 피복 된 수직 의 ZnO NR을 합성 하기 위해, 얇은 백금 / 팔라듐 막은 PD (99.95 % 순도) 및 Pt(99.98 % 순도) 의 사용을 포함하는 PLD 법에 의해 산화 아연 NR을 / 실리콘 기판 상에 증착 하였다.

[0042] Pt/Pd 초박막층을 2 cm^2 알루미나(Al_2O_3)에 PLD 방식을 사용하여 증착하였다. 이때 사용하는 타겟은 Pd (99.95% purity) 와 Pt (99.98% purity)를 사용하였다. 증착에는 통상의 PLD방식을 적용하였다. 구체적으로 레이저로 krypton fluoride (KrF) excimer laser (Lambda Physik Compex Pro 201)를 사용하였는데, 먼저 레이저 장치에서 0.35J의 에너지를 가진 248nm 파장의 자외선 빔을 발생시켜 반응관 입구에서 렌즈에 의해 집광된 후 반응관 내부로 입사되도록 빔의 경로를 설정하고, 이 빔이 타겟에 45도의 기울기로 충돌한 후 타겟의 조성이 아래의 기판에 증착하게 된다. 기판과 타겟 사이의 거리는 3.5cm를 유지하게 된다. 적층시키는 동안 기판의 온도는 100℃를 유지한다. Pt/Pd 이중박막은 2500에서 3500의 pulse에 의하여 적층이 된다.

[0043] 마지막으로 정교한 수소센서를 제공하기 위하여 두 개의 200nm 두께의 금 전극을 센서의 각면에 RF 마그네트론 스퍼터링 방식에 의하여 증착시킨다. 이는 150W 7m토르의 압력하에서 수행된다.

[0045] **2. 제조된 수소센서의 특성분석**

[0046] 실온에서 정적법을 사용하여 초박막의 접촉각을 측정하였다. 증류된 탈 이온수 방울 (약 3 μL)을 마이크로 시린지를 사용하여 박막 표면에 적하하는 방식으로 측정하였다.물방울 접촉각의 평균 값은 동일한 샘플에 대한 다섯 개의 상이한 위치에서 experimental drop profile에 의해 결정하였다. 증착된 막의 표면상태는 semi-contact (tapping) mode에서 atomic force microscopy (AFM) (NT-MDT, Ntegra)에 의하여 측정된다. 준비된 샘플에 대한 조성의 분석은 JEOL JEM-2010F energy-dispersive spectrometer (EDS)에 의하여 측정되었으며 상기 수소센서의 구조적 특성을 알아보기 위하여 X레이 회절 분석을 사용하였다. 구체적으로 X레이 회절 분석은 Cu K α (λ= 0.154 nm) radiation with a 2θ scanning range of 1090°을 X 선 광전자 분광법 (XPS, 써모 피셔 -

알파)는 X 선 소스로 알 Kα 방사선을 사용하여 수행되었다.

[0047] 제조된 수소센서의 능력의 측정은 대기압, 20200℃의 챔버에서 이루어졌다. 센서는 둘러 싸여진 환경의 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 합성 공기에서 수소의 농도를 변화시키는 것에 사용되었다. 가스 혼합물은 서로 다른 수소 농도와 함께 분당 50 표준 큐빅 센치미터(scm)의 일정한 흐름비율로 전달되었다. 가스 챔버는 센서의 표면을 대기압 조건으로 되돌려 허용하기 위해 각 수소 펄스 사이에서 합성 공기로 정화되었다. 센서의 반응정도(S%)는 (Rg-Ra)/Ra x100 식에 의하여 계산되는데 여기에서 Ra,Rg 는 각각 합성공기와 특정 수소농도에서의 저항값을 나타낸다.

[0048] 센서의 응답 복구 시간은 총 저항 변화의 90%에 도달하는 시간으로 정의 하였다. 상기 챔버 내부의 습도는 Testo 625 hygrometer를 사용하여 모니터링 하였다. 가스 챔버 내의 상대 습도 (RH)는 water bubbler controller를 사용 40~80%까지 변화시켰다.

[0049] **3. 결과와 토의**

[0050] **3.1 Pt/Pd and Pd/Pt bimetallic NPs의 컴퓨터를 사용한 분석**

[0051] Pt/Pd and Pd/Pt bimetallic NPs의 컴퓨터를 사용한 분석이 수행되었다.(도 1). 비교 연구를 지원하기 위해, 각각의 바이메탈 NP 원자의 총 수는 약 1 내지 5 nm의 반경 (R)에 대응하는 5,416 10,832으로 설정 하였다. 바이메탈 된 NP의 전체 쉘층을 보장하기 위해, 백금 비율은 백금 / 팔라듐 구조 미만 56.4 % 및 Pd / Pt를위한 구조보다 43.6 %였다. 따라서, 백금 조성이 연속적으로 0 내지 100 %로 변할 수있다금속의 원 자간 상호 작용 잠재력을 입력 양자 보정 서튼 - 첸 (Q-SC)를 사용하여 설명 할 수 있다. 이와 함께, 이러한 격자 파라미터, 응집 에너지, 체적 탄성률 탄성 상수, 포논 분산 공극 형성 에너지, 표면 에너지 및 표면 전하 밀도 등의 금속의 열역학적 및 수송 특성 또한 계산 될 수있다. 원자시스템의 전체 잠재 에너지는 아래와 같이 쓰여질 수 있다. .

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(R_{ij}) - c\sqrt{\rho_i} \right] \qquad (1)$$

[0052]

[0053] 여기에서 는 상호작용 기능을 나타낸다.

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^n, \qquad (2)$$

[0054]

[0055] 여기서 는 원자의 cohesion과 연관된 로컬 전자 밀도를 나타낸다.

$$(\rho_i) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^m. \qquad (3)$$

[0056]

[0057] 식 1-3에서, R_ij는 원자 i와 j 사이의 거리이고; A는 길이 매개 변수이고; C는 차원 스케일링 파라미터이다; ε는 전체 에너지 스케일을 표현; n 및 m은 그 N> m은 정수 파라미터를 나타낸다. 백금과 팔라듐과 표면 전하 밀도 사이의 원자 상호 작용은 콤솔 멀티 피직스의 정전기 모델링을 사용하여 설명 하였다; 하기의 표1에 결과가 기재되어 있다. 기하 평균 에너지 파라미터 ε을 얻기 위해 이용하고, 산술 평균은 표 1에 나머지 매개 변수를 사용 하였다. 반경 3 nm 인 공기 매체 된 NP의 경우, 표면 전하 밀도는 팔라듐 / 백금 바이메탈 NP에 대한 보다 백금 / 팔라듐 바이메탈 NP (7.62 PC / m2) 높았다. (5.01 pC/m2;도 1a, b). 팔라듐 / 백금 바이메탈 나노입자의 표면 전하 영역은 백금 / 팔라듐 구조보다 더 눈에띄는 결과를 보여주었다. 중요한 것은, H2 매체의 표면 전하 밀도가 극적 팔라듐 / 백금 NP (3.82 PC / m2)에 비해 백금 / 팔라듐 NP (2.19 PC / m2)에 대해 감소되었다. 실험적인 응집 에너지는 각각 5.84 및 Pt 및 Pd 벌크 재료 원자 당 3.89 eV로 인 것으로 알려져있다.

그 결과, 매체에 H2, H2 가스 분자는 백금 / 팔라듐 구조의 코어 - 쉘 내부를 관통하였다. 그리고 하이드 라이드 형성은 계면 지역에서 발생했습니다. 그러나, 팔라듐 / 백금 구조의 경우, 수 소화물 형성는 쉘의 외부 표면에서 발생하였다이는 M 원자 당 수소 원자의 수, H / M (M = Pd0.79Pt0.21)으로 일어났다. 표면 전하 밀도는 백금 / 팔라듐 구조의 계면 영역에서와 PD / 편 구조의 외부 표면 영역으로 낮았다. NP의 반경에 대응하는 표면 전하 밀도는 3 nm의 반경에 대해, 공기 및 H2 미디어 둘 모두에 대해 계산되었다. (도 11); 공기와 H2 매체 사이의 표면 전하 밀도의 차이는 팔라듐 / 백금 코어 - 쉘 구조보다 백금 / 팔라듐 코어 - 쉘 구조 보다 낮았다.

표 1

[0059] 백금 / 팔라듐 및 Pd / Pt를 바이메탈 나노 입자의 시뮬레이션에 사용되는 잠재적인 매개 변수0

Component	n	m	ε (meV)	c
Pt	11	7	9.7894	71.336
Pd	12	6	3.2864	148.205

표 2

[0061] Bare Si와 ZnO NRs/Si 그리고 Pt/Pd NP/ZnO NR/Si 각각의 접촉각도와 표면에너지.

Sample	Contact angle (°)	OwensWendt method			Wu method		
Bare Si	50.6	70.85	31.69	39.46	79.02	41.32	37.69
ZnO NRs/Si	140.6	3.58	1.59	1.98	9.46	4.24	5.23
Pt/Pd-ZnO NRs/Si	143.2	0.0085	0.0085	0.0085	4.46	1.413	3.04

[0063] **3.2. 구조와 형태학**

[0064] 실리콘 기판에서 생산된 산화아연(ZnO) NR 위에 코팅한 3/3 nm 백금/팔라듐 (Pt/Pd)의 바이메탈 코어-쉘 NP의 대표적인 전자현미경 (FESEM)들이 도 2에 제시되어 있다. 많은 산화아연 NR들은 클러스터들 내부의 나노와이어의 거리보다 비교적 큰 인접한 클러스터 사이의 거리를 두고 지엽적으로 무리를 형성하고 있는 것은 주목할 만한 것이다. 나노로드들의 평균 직경은 거의 56 나노미터로 측정되었다. 나노로드들의 길이는 실리콘 시드층에서 1400 나노미터 정도였다 (도 12). 대부분의 나노로드들은 곧게 서있었지만 일부는 비스듬해 보였다. 이것은 NR 클러스터를 형성하기 위한 합성 기술 때문이다. 백금/팔라듐 (Pt/Pd) 바이메탈 NP는 그것들의 작은 크기 (≤ 6 nm) 때문에 SEM 으로 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

[0065] 백금/팔라듐 (Pt/Pd) 바이베탈 NP로 장식된 산화아연 (ZnO) NR의 TEM과 고해상도 TEM (HRTEM) 분석이 세부적인 형태학적 연구를 위해 수행되었다. 백금/팔라듐 (Pt/Pd)의 바이메탈 코어-쉘 NP는 산화아연 (ZnO) NR의 표면을 거의 덮고 있었고 단일의 초 박막 필름을 형성하고h 있었다 (도. 3a). 관찰된 격자형태의 특징들은 (도. 3b) 코어-쉘 NP의 구성이 자연계에서 단일결정체인 것을 확인시켰다 (도. 3c). 계산된 0.22 nm와 0.195 nm의 간격들은 각각 Pt 111과 200의 면들에 대응했다. 백금 (Pt)과 팔라듐(Pd)은 그것들의 격자 상수와 화학적 물성치에 의하면 매우 비슷하기 때문에 그것들은 정각의 코팅의 형태로 코어-쉘 NP를 형성하는 경향이 있다. 더욱이 백금/팔라듐 (Pt/Pd) 구조에서 껍데기는 주로 백금 (Pt)으로 구성되었고 팔라듐 (Pd)은 작은 격자의 술 형태로 중심에 존재하는 것이 관찰되었다. 상응하는 푸리에 변환 (Fourier transform) 패턴은 코어-쉘 NP가 111과 100면으로 둘러 쌓인 단일 결정물 이라는 것을 한층 더 입증했다 (도. 3b.). 도 3c는 백금/팔라듐 (Pt/Pd) NP가 단일 산화아연 NR의 표면에 잘 분포 된 것을 보여준다. 입자의 크기를 측정하기 위해 도 3c에 표시된 영역에 선주사 (Line Scanning)를 실시했다; 결과는 도 3d. 에 제시되었다. 중심의 크기는 약 3 나노미터로, 그리고 평균 바이메탈 코어-쉘 NP의 크기는 5-6 nm로 측정되었다.

[0066] 산화아연 (ZnO) NR에 침전된 백금/팔라듐 (Pt/Pd) 바이메탈의 초박막 필름의 기본 성분을 조사하기 위해, 선택된 부분에서 EDS 스펙트럼이 추출되었다 (도. 4a). 아연 (Zn), 산소 (O), 백금 (Pt) 그리고 팔라듐 (Pd) 의 다양한 피크들의 존재와 불순물과 관련된 피크들의 부재는 높은 순도의 감지용 물질 (센서의 재료)의 구성임을 확인했다. 상대적으로 낮은 함량의 감지용 물질들 (백금, 팔라듐)은 나노로드 표면에 걸쳐 초 박막 필름의 형태로 제안된다. XRD 패턴들은 백금/팔라듐으로 장식된 산화아연 (ZnO) NR의 결정도를 특성화하기 위해 사용되었다 (도. 4b.). 2Θ의 값들 약 30.47° 34.51° 35.38° 그리고 62.85° 에서 관찰된 특성 피크들은 각각 산화아연 (ZnO) NR의 (100), (002), (101) 그리고 (103) 면에 각각 색인될 수 있다 (JCPDS card no.01-073-8765). 34.2° 에서 (002) 면의 강도는 다른 어떤 피크들 보다 확연하게 높고 이것은 특히 c-절편을 따라 성장한 것을 나타낸다. 더불어, 41.31° 46.9° 67.85° 그리고 69.5° 의 2Θ의 값들에서 측정된 회절 피크들은 백금 혹은 팔라듐의 면심입방구조의 (111), (200), (220) 그리고 (311) 면에 해당한다 (Pt: JCPDS card no. 04-0802; Pd: JCPDS card no. 46-1043).

[0067] 산화아연 (ZnO) NR과 실리콘 기판에서 생산된 산화아연(ZnO) NR 위의 백금/팔라듐 (Pt/Pd) 바이메탈 코어-쉘 NP의 습윤성과 표면에너지를 결정하기 위해, 물방울의 특성분석을 수행했다. 3상 경계에서 표면장력간에 힘들의 평형은 Young' 식에 의해 묘사될 수 있다.

$$\cos\theta_w = \gamma_{sv} - \frac{\gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \qquad (4)$$

[0068]

[0069] 여기서, , 그리고 는 각각 고체-기체, 고체-액체 그리고 액체-기체 사이의 표면에너지들이고 는평형접촉각도이다. 기본 실리콘 기판, 산화 아연 NR, 산화아연(ZnO) NR 위의 백금/팔라듐 (Pt/Pd) 바이메탈 코어-쉘 NP의 접촉각도 그림들은 도 5. 에 제시되어있다. 백금/팔라듐-산화아연 NR에서 물의 접촉 각도는 143.2° 로 측정되었고 시험된 세가지 시료들 중에서 가장 높았다. 더욱이, 표면의 거칠기는 접촉 각도에 직접적으로 비례하고, 따라서 표면 에너지에 반비례 한다. 중요한 것은, 표면 거칠기와 화학적 구성은 박막 필름의 표면에너지를 결정하는 중요한 요소들이다. 표면에너지를 결정하기 위해, Owens와 Wendt 그리고 Wu의 것을 각각 사용했다; 이것들은 식 (5)와 (6)에 각각 나타나있다.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\left(\sqrt{\gamma_{sv}^{D}\gamma_{lv}^{D}} + \sqrt{\gamma_{sv}^{p}\gamma_{lv}^{p}}\right) \qquad (5)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4\left(\frac{\gamma_{lv}^{D} \times \gamma_{sv}^{D}}{\gamma_{lv}^{D} + \gamma_{sv}^{D}} + \frac{\gamma_{lv}^{P} \times \gamma_{sv}^{P}}{\gamma_{lv}^{P} + \gamma_{sv}^{P}}\right) \qquad (6)$$

[0070]

[0071] 여기서 , 그리고 , 는 여기서 각각 분산적인 그리고 극성성분자들의 액체기체 ()에너지 그리고 고체기체 () 에너지이다. 모든 시료들에 대해 비슷한 방법으로 표면에너지가 계산되었다. 백금/팔라듐-산화아연 NR의 높은 접촉 각도는 최소 표면 에너지를 가리킨다. 만약 Θw>90° 이면 표면은 소수성의, 그렇지 않으면 친수성인 것은 잘 알려져 있다; 그러므로 백금/팔라듐-산화아연 NR 물질은 높은 소수성이다. 이 현상은 표면의 소수성을 올려주고 보호막으로서 작용하는 팔라듐 층을 포함할 수 있게 한다. 표 2는 각 시료의 계산된 접촉 각도들과 표면에너지들의 목록이다. 중요한 것은, 물질들의 습윤 특성과 표면 에너지들은 감지 메커니즘에 중요한 역할을 한다. 감지 물질들의 높은 본연의 소수성 특징과 낮은 표면 에너지 때문에, 그것의 입자크기는 축적된 입자들 사이의 거리에 의해 더 작아진다. 이러한 환경은 서로 다른 수소 농도 영역에서 근접한 입자들 사이의 접촉에 의해 가장 짧은 전류의 통로를 만드는 것을 유도한다. 그것은 수소의 흡착 후, 전자의 흩어짐이 줄어드는 것과 저항이 빠르게 바뀌는 것의 원인이 된다. 더욱이, 산화아연(ZnO) NR 클러스터들 위의 백금/팔라듐 바이메탈 나노입자들의 초 박막 필름의 분리되는 본연의 성질은 더 짧은 시간 안에 수소가스가 탈착되기 위한 공간을 만든다.

[0072] **3.3 가스센서의 특징**

[0073] 산화아연(ZnO)의 감지 메커니즘은 표면 제어, 그리고 입자 크기, 표면 상태 그리고 산소 흡착 모두가 중요한 역할을 한다. 수소 감지의 반응 메커니즘은 매우 복잡하고 많은 연구가들의 관심대상 이어왔다. 전기 저항의 변화는 표면에 화학적으로 흡착된 산소의 양 뿐만 아니라 가스 분자의 존재에 의존한다. 센서가 수소에 노출되었을

때, 물과 자유전자를 방출하면서 산화아연 NR 표면에 있는 흡착된 산소와 반응한다. 산화 환원반응은 발열반응이고 표면으로부터 만들어진 물 분자의 탈착을 빠르게 야기시킨다. 결국, 방출된 전자는 산화아연의 전도대에 기여하여 저항도를 낮춘다. 반대로 팔라듐의 경우, 수소가 팔라듐의 표면에 먼저 물리적 흡착하고, 그때 수소화 팔라듐 (PdH)를 형성하기 위해 (수소가) 분리하여 팔라듐으로 화학적 흡착을 한다. 이러한 환경에서 수소화 팔라듐 (PdHx)의 전기적 저항도는 거의 0.79이다. 이것은 거의 합금되지 않은 팔라듐의 두 배이고 팔라듐 저항기의 저항 증가로 수소를 찾는 것을 가능하게 한다. 백금의 경우 수소화 백금 (Ptx)의 전기적 저항은 0.21일뿐이다. 그러나, 높은 온도에서 백금 원자당 수소의 개수는 증가하고 이것은 센서의 응답의 속도제한반응이다. 이러한 이유로, 높은 온도에서는 백금이 수소화를 위한 촉매제로 더 유리하다. 중요한 것은, 대기 중에서 산소의 존재는 백금/팔라듐 표면에서 촉매작용을 하는 물 분자의 형성을 가능하게 한다. 그렇게 함으로써 수소화 백금 (PtHx)과 수소화 팔라듐 (PdHx)으로 화학적 흡착되는 가용 수소의 지속적 표면공급을 줄인다. 화학적으로 흡착된 산소는 금속의 흡착 위치와 흡착하려는 수소를 막고 수소화 백금 (PtHx)과 수소화 팔라듐 (PdHx)과 가스 상태의 수소의 평형의 속도를 줄인다 (도 7 참조). 이것은 온도의 증가가 백금/팔라듐 바이메탈 나노 입자들의 감지 능력을 증가시키는 한 가지 가능한 방법인 이유이다.

[0074] 운전온도가 백금/팔라듐-산화아연 NR이 수소를 감지하는 것에 미치는 여향을 알아보기 위해, 다양한 운전조건에서 콤솔 멀티피직스 (Comsol Multiphysics)의 정전기 연구를 사용하여 센서의 표면 전하밀도가 시뮬레이션 되었다. 시뮬레이션 된 다른 운전 온도조건들 중 섭씨 100도의 운전조건에서는 공기 중에서 팔라듐/백금 NP (3/3 nm)/산화아연 NR/실리콘의 표면 최대 전하밀도는 2 μ으로 관찰되었다. 반면, 수소 중에서는 1 μ뿐 이였다 (도 1 참고). 이 현상은 산화아연 위의 백금/팔라듐 바이메탈의 단일 조직은 섭씨 100도에서 수소 탈착-화학적 흡착과 수소화 구조를 이루는 것을 최대화 시킨다는 것을 밝혀냈고, 그러므로 이것은 필름 표면의 전기적 저항을 효율적으로 증가시킨다. 시뮬레이션 결과에 근거하여, 제작된 센서들은 섭씨 25-125도의 영역에서 실험적으로 테스트되었다. 10,000 ppm의 수소가스농도에서 운전 온도에 대하여 제작된 센서의 반응 크기와 반응-회복 속도의 영향에 대한 연구가 진행되었다 (도. 7). 이질적으로 접합된 백금/팔라듐이 장식된 산화이온 NR이 낮은 온도에서 수소에 노출 되었을 때, 벽의 높이 (ϕSB)가 충분히 높았고 표면이 수소 분자와 반응 할 수 있도록 충분히 활성화되지 않았다; 이와 같이 흡착-탈착 동역학은 같이 명백하지 않았다. 반면, T < 100 ° 조건에서는 백금에 안정적인 수소 상이 존재하지 않았다; 이런 이유로 팔라듐의 수소 탐지를 위해 도입한 메커니즘은 백금을 위해서는 존재하진 않을 것이다. 그러나, 중간 정도의 온도 (≥ 100 ° 에서는 화학적으로 흡착된 산소이온들 가수소분자들과반응하기위해백금/팔라듐/산화아연 접점으로부터 더 많은 전자들을 점유하는 것과 충분한 표면 에너지를 얻는 것에 의해 더 잘 생성되었다. 그러므로, 섭씨 100도는 백금/팔라듐 바이메탈로 장식된 산화아연 NR을 기반으로 한 수소 센서의 최적 작업 온도로 설정되었다. 그리고 이 온도는 감지 특성의 추가적인 실험을 위해 사용되었다.

[0075] 제작되고 있는 센서들의 실시간 저항 변화가 연구되었다. 제작되고 있는 센서의 반응-회복 시간은 섭씨 100도, 10,000 ppm의 수소에서 빠르게 (5/76초) 나타났다. 이것은 백금이 두 가지 기능의 캐핑 (capping) 배열을 제공하기 위해 팔라듐 나노 입자들을 덮기 때문에 발생한다. 섭씨 100도에서 가스 감지를 하는 동안, 물리적 흡착과 화학적 흡착이 수소와 금속 사이에서 일어난다. 화학적 흡착 과정 동안에는, 수소 기체 분자들이 수소화 금속 (MHx)을 이루면서 금속 결정 사이로 들어간다. 반면, 물리적으로 흡착된 분자들은 백금/팔라듐 NP 사이의 공간들과 반응한다. 이러한 공간들은 전자를 퍼트리는 중심지로서 활동하며, 그렇게 함으로써 운반자의 운동성을 떨어트린다. 이러한 과정들은 백금/팔라듐 초 박막 필름의 전자기 저항에서 수소-유도 증가를 발생시키고 이것은 보통 감지하는 동안 전자기 효과로서 마무리 된다. 더욱이, 백금/팔라듐 (3/3 nm)은 양자 사이즈의 나노입자로서 고려되었고, 산화아연의 NR 표면에 분리된 초 박막 필름으로서 침전되었다. 백금/팔라듐으로 장식된 산화아연 NR은 두 전극 사이의 다양한 거리를 갖는 많은 나노로드 클러스터들을 포함하면서 배열 행렬 구조를 갖고 있다. 이 상황은 전류의 길을 만드는 것을 유도하고 이것은 더 높은 수소 농도의 영역에서 각 클러스터 안에 있는 거의 모든 나노로드들 사이의 완벽한 접촉 형태뿐만 아니라 근접하는 클러스터들 사이의 접촉에 의해 활성화 되었다. 이러한 이유로, 수소 흡착 후에 전자 분산이 감소되었고 저항이 빠르게 바뀌었다. 섭씨 100도에서 제작된 센서의 역학적 저항 변화는 다양한 수소 테스트 농도에 의해 조사되었다 (도 9a). 센서는 실험된 넓은 영역의 수소 가스 농도 (0.2 40,000 ppm)에서 일차함수 잘 맞는 반응을 보였다. 얇은 필름, 나노디스크, 그리고 나노와이어 같은 팔라듐에 수소 흡착으로 만든 물질들은 좁은 영역의 탐지 농도에서 몇 번의 수소 흡착 주기를 거친 후 팔라듐 구조의 깨짐을 보였다. 그러나, 현재 연구되는 백금/팔라듐 산화아연 NR 구조는 4%의 수소농도에서 잘 작동했다. 이것은 백금 껍질이 수소를 통과시켜 중심부에 있는 팔라듐과 상호작용 하게 하면서 원만한 수소 방출 특성을 가지고 있기 때문이다. 더 중요한 것은, 테스트된 가장 낮은 수소농도 (0.2 ppm)의 백금/팔라듐/산화아연 NR 접점에서 고정효과 때문에 기계적인 변형은 관찰되지 않았다. 고정효과는 표본 합판의 인장강성이 표

본의 두께에 반비례 관계를 가지고 있는 것을 나타낸다. 그러나, 이런 현상 때문에 팔라듐 수소 시스템의 낮은 수소 농도에서 무시할만한 이력현상과 신호 대 잡음 비 (SNR)를 동반하며 α상에서 β상으로의 상 변화가 일어났다. 반응과 수소의 제곱근과의 일차함수적 관계는 가스의 분리적 흡착에 대한 Langmuir 등온선 이론으로 간주되어 왔다. 팔라듐 표면의 수소 분자의 흡착 때문에, 팔라듐의 동작 함수는 바뀌게 되었고 그것은 표면에서 수소의 부분적인 소모(Θ)에 비례하는 것이다. 이것들에 따라, 감지 필름에서 효과적인 전하 농도 역시 Θ에 정비례하게 바뀐다. 그러므로, 저항 변환, 는Θ에 비례한다. 제안된 팔라듐 표면에서의 수소 방출을 위한 반응은

$$H + 2S_{Pd} \rightarrow 2HS_{Pd}, \qquad (7)$$

[0076]

[0077] 이다.

[0078] 여기서는 이용가능한 팔라듐 표면의공간, 그리고 (1 Θ)에 비례하도록 제안되었다. Langmuir 등온선 이론에 따르면, 평형 위치에서는

$$K_a \times P \times (1-\theta)^2 = K_d \times \theta^2 \qquad (8)$$

[0079] 또는

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \sqrt{\left(\frac{K_a}{K_d}\right)} \times \sqrt{P} = \sqrt{K} \times \sqrt{P}. \qquad (9)$$

[0080]

[0081] 이다.

[0082] 여기서 와 는 각각 흡착, 탈착 상수이고 는 수소의 부분농도이다. Eq.(9)를 사용하여, 낮은 수소 소모 영역에서 저항의 변화는 아래와 같다.

$$\frac{\Delta R}{(R_{air})} \approx \theta \approx \frac{\theta}{(1-\theta)} = \sqrt{K} \times \sqrt{P}, \qquad (10)$$

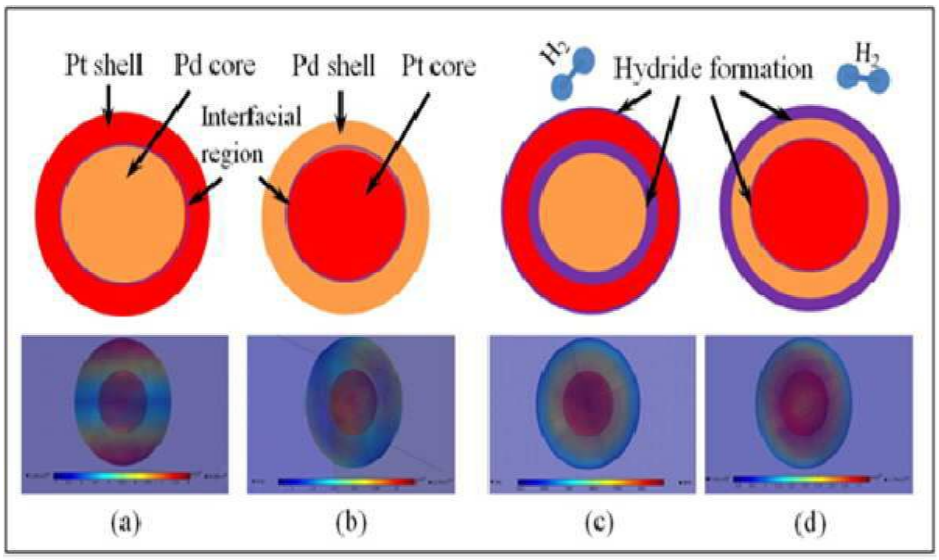
[0083]

[0084] 여기서 은 수소 흡착에 따른 저항 변화, 은 기본 저항 그리고 는 평형상수이다. 그러므로 센서의 응답은 수소 농도의 제곱근과 일차함수적으로 상관되어 있다 (도. 9b). 화학적 예민화 메커니즘은 수소 가스에 대해 백금/팔라듐 바이메탈로 장식된 산화아연 NR 클러스터의 높은 선택성에 대해 필수적이다. 도 10.a는 수소, 산소, 이산화질소, 일산화탄소, 이산화탄소 그리고 질소 가스들에 대해 이러한 센서들의 반응을 요약한다. 팔라듐과 백금 촉매에 의한 수소의 높은 선택적 흡착 때문에 제작된 센서들은 표적 가스들의 선택적 분석에 효과적일 수 있다. 백금/팔라듐-산화아연 NR 센서가 공기에 노출되었을 때, 그것은 순수한 산화아연이 하는 것 보다 백금/팔라듐 바이메탈로 장식된 산화아연 NR 표면에서 더 많은 산소를 흡수한다. 그리고 산소 흡착제를 형성하기 위해 더 많은 자유전자들을 포획한다. 섭씨 100도의 동작온도에서, 수소를 분해하는 방향의 백금/팔라듐 산화아연의 촉매 활동은 아마 강력하게 촉진되었을 것이다. 이 단계에서, 반응 (어떤 온도에서의 백금/팔라듐 산화아연과 수소 사이의)은 수소 결합을 극복할 수 있는 충분한 표면에너지를 제공하는 발열 그리고 자발적 반응일 것이다. 그러나, 백금/팔라듐 산화아연 NR과 다른 테스트 가스들의 반응은 흡열반응이고 자발적일 수 없고 센서 반응을 감소시키는 결과를 초래한다. 그러나, 섭씨 100도에서, 초과적인 표면 에너지 때문에 백금/팔라듐 산화아연 NR의 동작 함수가 불일치하기 때문에 이것은 이러한 가스들에 대해 낮은 반응을 초래하게 되었다. 현실적인 적용에는 물 분자의 흡착이 센서의 반응을 심각하게 저하시키기 때문에, 습도의 영향이 센서의 성능을 평가하는데 매우 심각한 골칫거리이다. 이 성능저하 현상을 피하기 위해 우리는 열 적으로 활성화된 소수성의 백금/팔라듐 바이메탈 나노입자들로 장식된 산화아연 NR을 제조했다. 이 디자인은, 백금/팔라듐 바이메탈 층은 보호막으로서 작

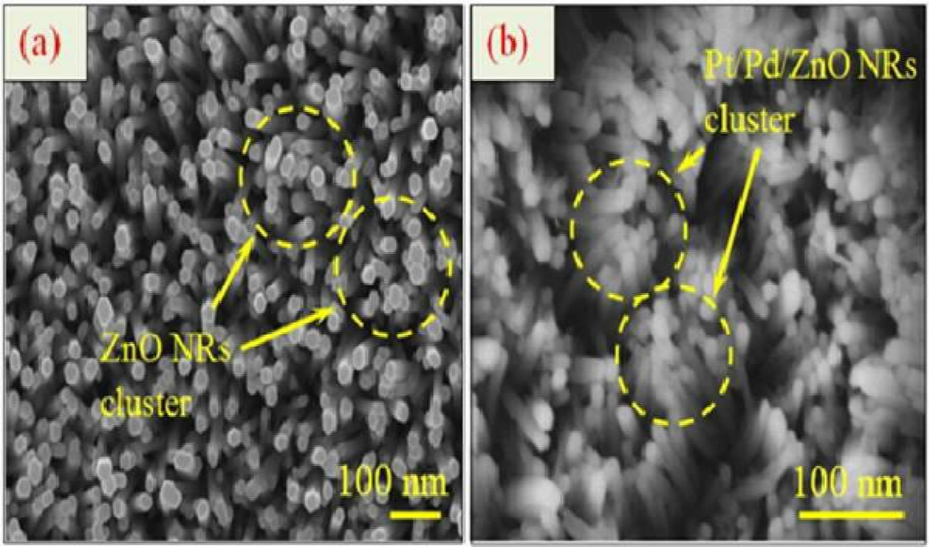
용하고 산화아연 NR 표면의 소수성을 증가시킨다. 소수성의 성질은 수소화와 탈 수소화 과정 후에도 유지된다. 도 10b는 섭씨 100도에서 습도가 준비되고 있는 센서에 미치는 영향을 제시한다: 상대습도를 80%까지 올렸을 때, 반응 규모 측면에서 심각한 성능저하는 관찰되지 않았다. 이것은 현실 적용하기에 알맞은 고효율 센서를 확실히 제작한 것을 제안한다.

도면

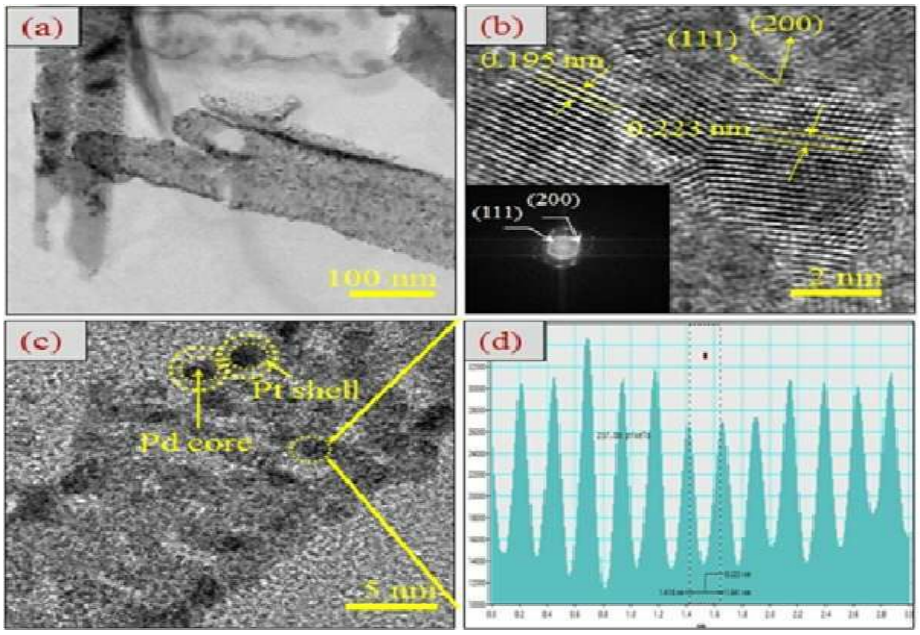
도면1



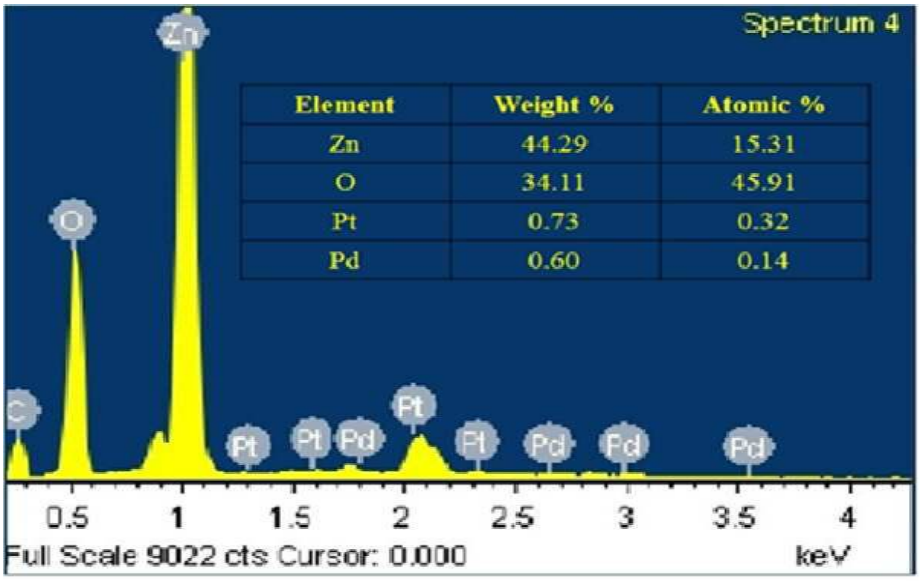
도면2



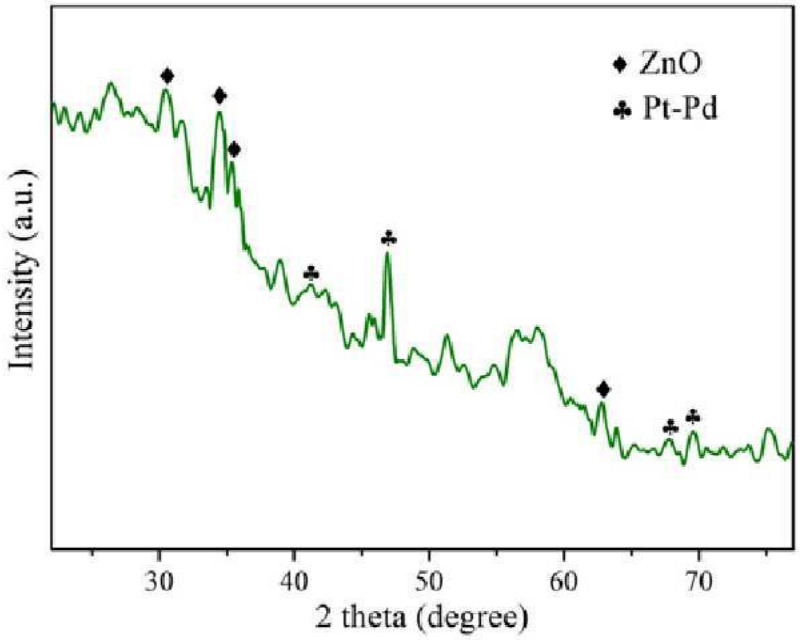
도면3


(a)
100 nm
(b)
(111)
(200)
0.195 nm
0.223 nm
(111)
(200)
2 nm
(c)
Pt shell
Pd core
5 nm
(d)

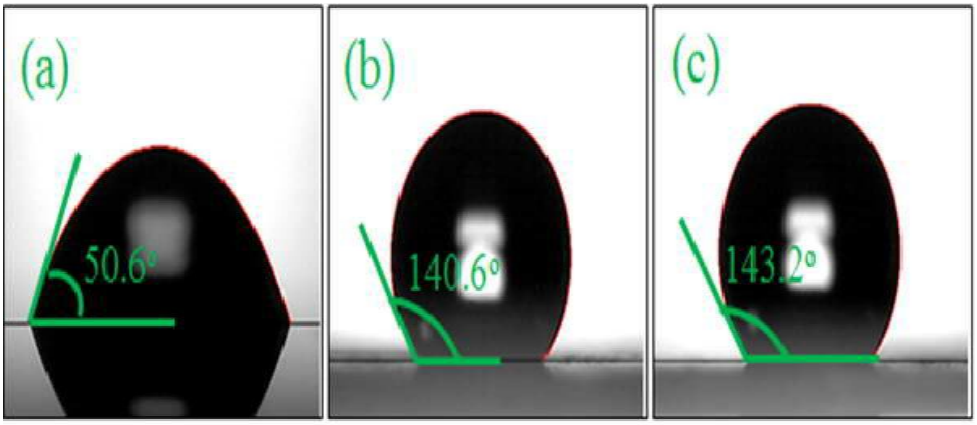
도면4a


Spectrum 4
Element | Weight % | Atomic %
Zn | 44.29 | 15.31
O | 34.11 | 45.91
Pt | 0.73 | 0.32
Pd | 0.60 | 0.14
Zn
O
C
Pt
Pt
Pd
Pt
Pt
Pd
Pd
Pd
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
Full Scale 9022 cts Cursor: 0.000
keV

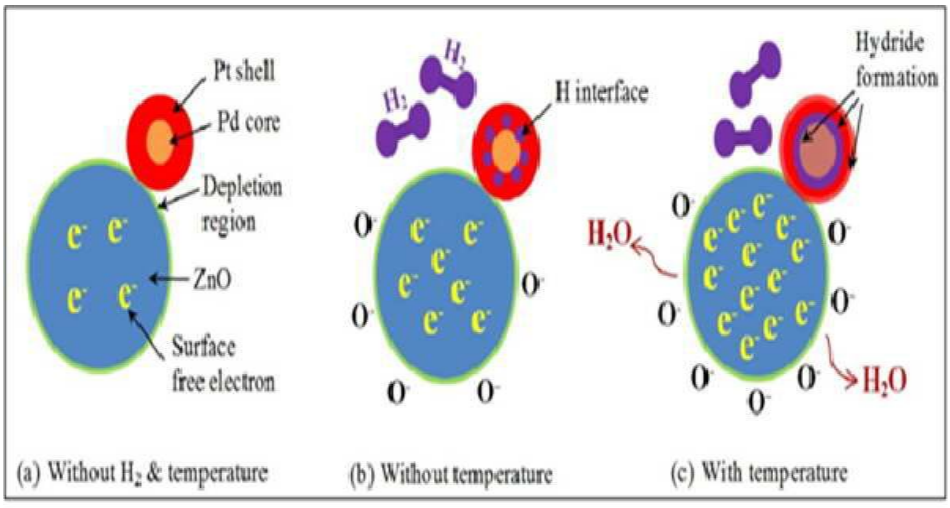
도면4b


ZnO
Pt-Pd
Intensity (a.u.)
30
40
50
60
70
2 theta (degree)

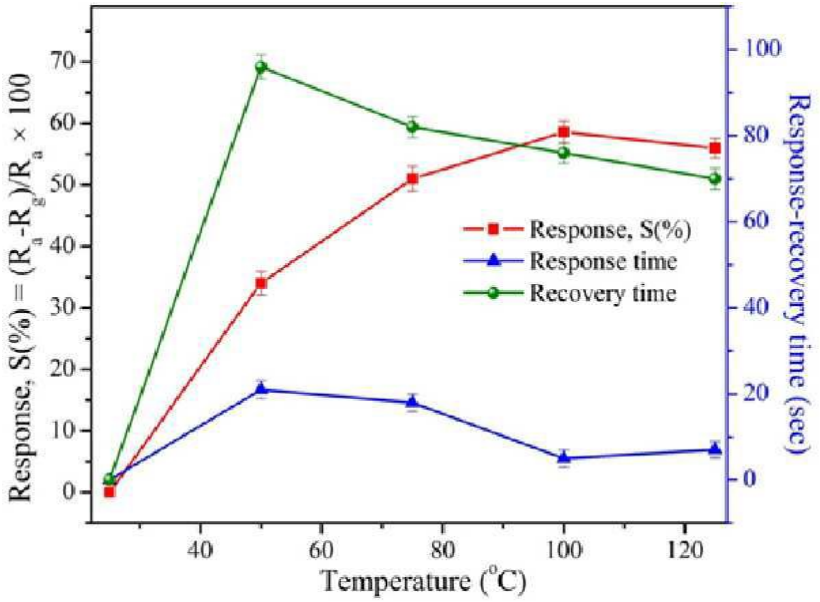
도면5


(a)
50.6°
(b)
140.6°
(c)
143.2°

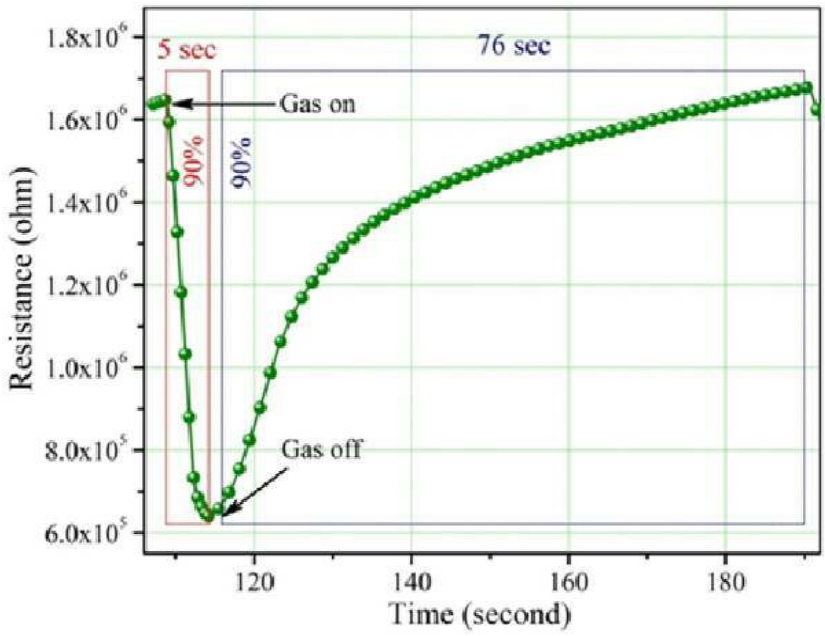
도면6


Pt shell
Pd core
Depletion region
ZnO
Surface free electron
H interface
Hydride formation
H_2O
H_2O
(a) Without H_2 & temperature
(b) Without temperature
(c) With temperature

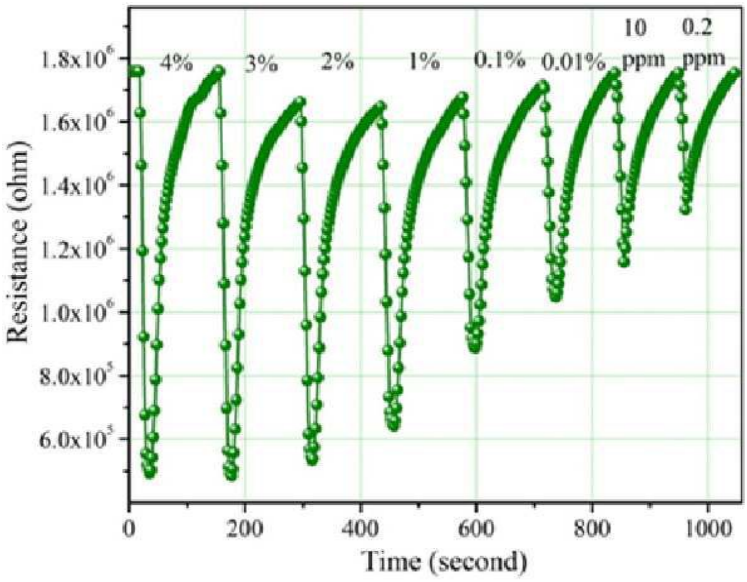
도면7


Response, S(%) = (R_a -R_g)/R_a × 100
Response-recovery time (sec)
Temperature (°C)
Response, S(%)
Response time
Recovery time

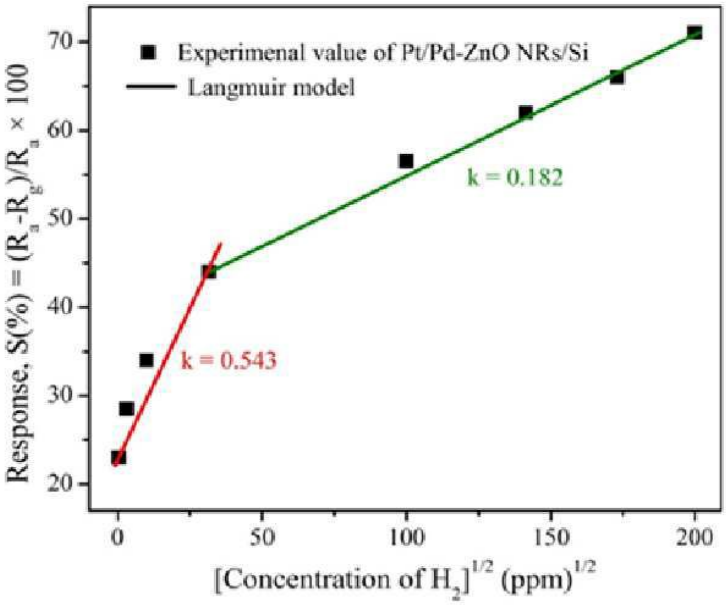
도면8


Resistance (ohm)
Time (second)
5 sec
76 sec
Gas on
Gas off
90%
90%

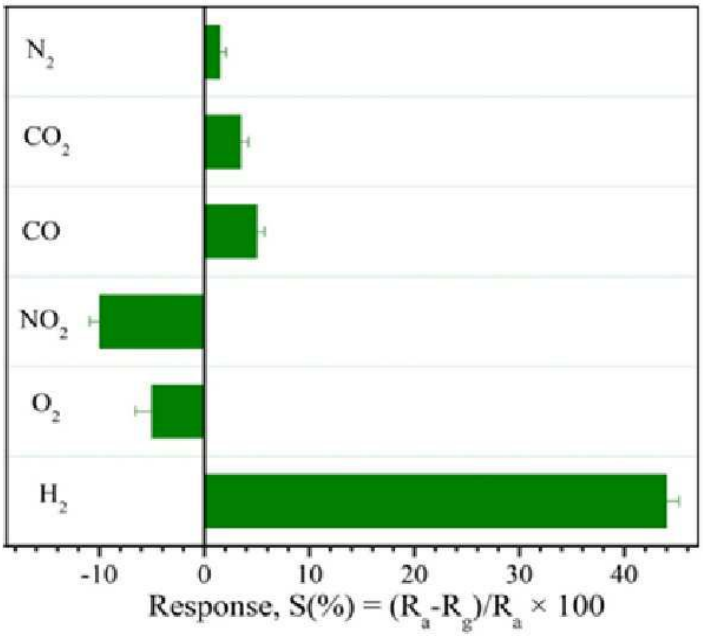
도면9a


4%
3%
2%
1%
0.1%
0.01%
10 ppm
0.2 ppm
Resistance (ohm)
Time (second)

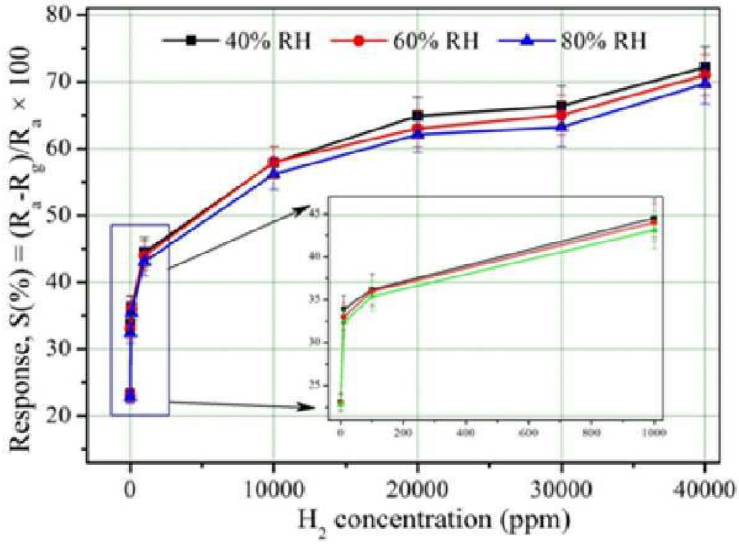
도면9b


Experimenal value of Pt/Pd-ZnO NRs/Si
Langmuir model
k = 0.182
k = 0.543
Response, S(%) = (Ra-Rg)/Ra × 100
[Concentration of H2]1/2 (ppm)1/2

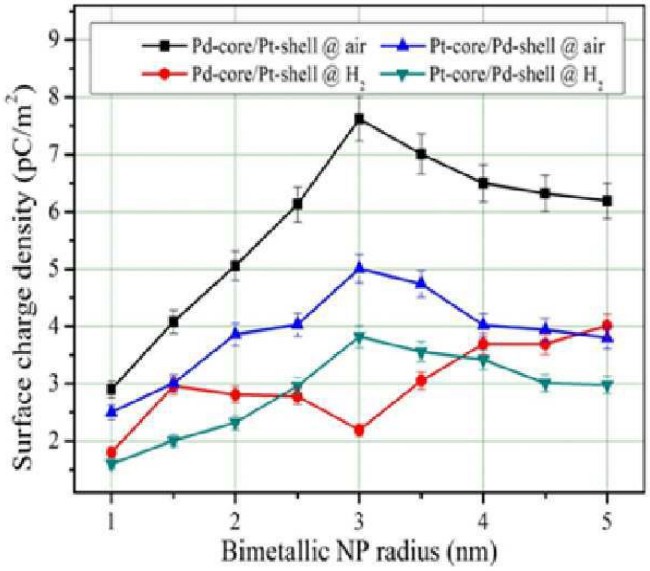
도면10a


N2
CO2
CO
NO2
O2
H2
-10
0
10
20
30
40
Response, S(%) = (Ra-Rg)/Ra × 100

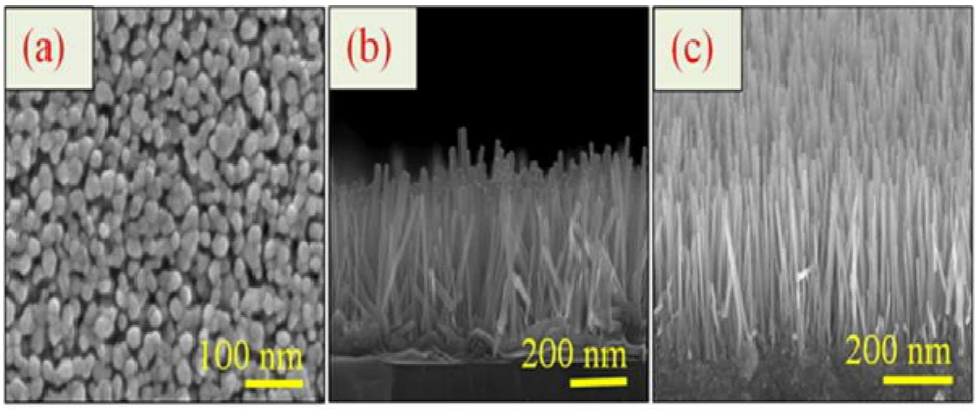
도면10b


40% RH
60% RH
80% RH
Response, S(%) = (Ra-Rg)/Ra × 100
H2 concentration (ppm)
0
10000
20000
30000
40000

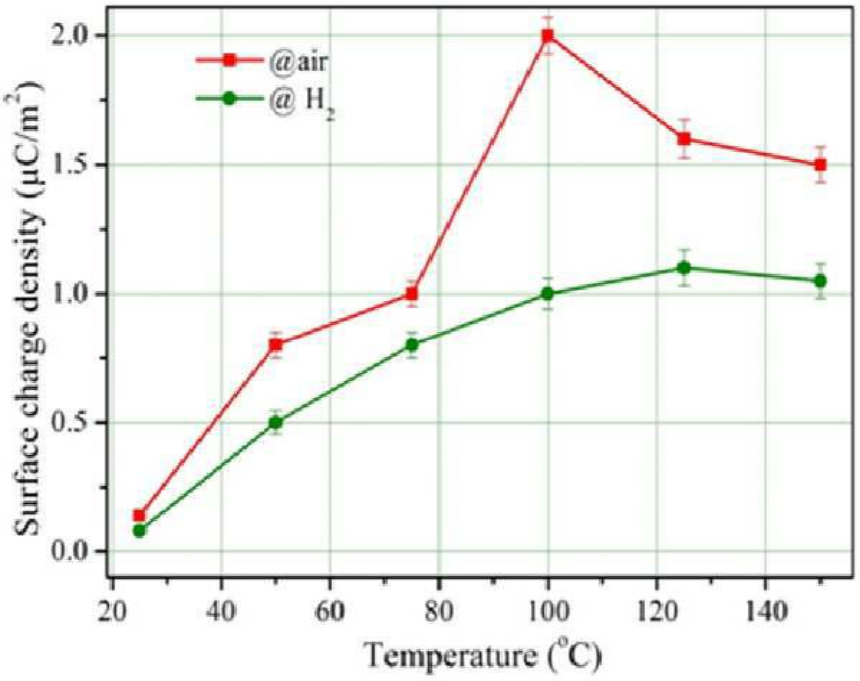
도면11


Pd-core/Pt-shell @ air
Pt-core/Pd-shell @ air
Pd-core/Pt-shell @ H2
Pt-core/Pd-shell @ H2
Surface charge density (pC/m2)
Bimetallic NP radius (nm)
1
2
3
4
5
2
3
4
5
6
7
8
9

도면12


(a)
100 nm
(b)
200 nm
(c)
200 nm

도면13


@air
@ H2
Surface charge density (μC/m2)
Temperature (°C)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
20
40
60
80
100
120
140