



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월27일
(11) 등록번호 10-1710798
(24) 등록일자 2017년02월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/06 (2006.01) G01N 27/07 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G01N 27/06 (2013.01)
G01N 27/07 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0127099
(22) 출원일자 2015년09월08일
심사청구일자 2015년09월08일
- (56) 선행기술조사문헌
Myungsup Lee et al., "High Performance Flexible Supercapacitor Electrodes Composed of Ultralarge Graphene Sheets and Vanadium Dioxide", Adv. Energy Mater., 2014, 1401890*
Feng Yang et al., "Influence of pH on the Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots Using Ozonation Pre-oxide Hydrothermal Synthesis" (Supporting Information), The Journal of Materials Chemistry,*
KR1020000008430 A
JP2003516538 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
- (72) 발명자
홍종달
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교
위분홍
인천광역시 연수구 아카데미로 119 인천대학교
- (74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 24 항

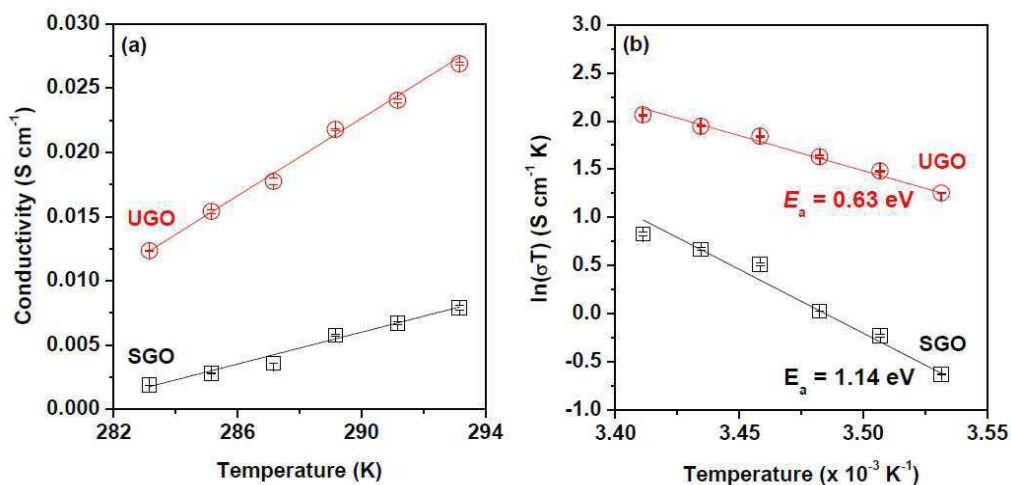
심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 거대면적 그래핀 산화물에 기초한 고성능 수분센서

(57) 요약

본 발명은 거대면적 그래핀 산화물에 기초한 고성능 수분센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 에 이르는 거대면적 그래핀 산화물(UGO)을 수분센서용 전극의 감습막으로 코팅 사용함으로써, 통상의 소면적 그래핀 산화물(SGO)을 사용한 경우 대비 민감도 및 안정성을 크게 증가시키고, 환원된 그래핀(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



산화물(rGO) 등을 사용한 경우 대비 매우 빠른 응답시간 및 회복시간을 구현할 수 있는 수분센서용 전극, 이를 쉽고 저렴하게 제작할 수 있는 방법, 및 이러한 전극을 포함하는 고성능 수분센서에 관한 것이다.

본 발명에 따른 수분센서는 차세대 첨단소자, 인공피부를 통한 수분 모니터링, 스마트폰 혹은 스마트워치 등에 직접 연결할 수 있는 비접촉성 스크린, 전자기기용 정밀 공기 조절(Precision air conditioning controls), 공기 흡입 시스템(Breathing air systems), 가압 전기통신 전송 케이블용 수분 알람(Moisture alarms for pressurized telecommunications transmission cables) 등 수분센싱이 필요한 다양한 분야에 광범위하게 적용될 수 있을 것이다.

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 인 거대면적 그래핀 산화물(Ultralarge Graphene Oxide; UGO)이 코팅된, 수분센서용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 거대면적 그래핀 산화물(UGO)은 기저면에 에폭사이드기 및 수산기가 존재하고, 가장자리에 카르복실기가 존재하는 것으로,

거대면적 시트를 형성함에 따라 상기 가장자리에 존재하는 카르복실기 수가 동일 면적의 기판에 코팅된 측면크기(Lateral size)가 $0.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 인 소면적 그래핀 산화물(Small-size Graphene Oxide; SGO) 시트 대비 더욱 감소된 것임을 특징으로 하는, 수분센서용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 거대면적 그래핀 산화물(UGO)에서, 프로톤 전도(Proton conduction)를 위한 활성화 에너지(E_a)는 0.63eV 인 것을 특징으로 하는 수분센서용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전극의 컨덕턴스(Conductance)는 상대습도(RH) 7%에서 $2.8 \times 10^{-11}\text{S}$, 상대습도(RH) 100%에서 $1.2 \times 10^{-7}\text{S}$ 인 것을 특징으로 하는 수분센서용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

전극 상에 코팅된 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 필름의 표면 거칠도(R_a)는 9nm 인 것을 특징으로 하는 수분센서용 전극.

청구항 6

- (a) 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하는 단계;
- (b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 로 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 단계;
- (c) 산화제를 투입하고 $3900 \sim 4100\text{rpm}$ 의 회전속도로 원심분리를 수행하여 그래핀 산화물층을 분리해내는 단계;
- (d) 분리된 그래핀 산화물층에 대해 $7900 \sim 8100\text{rpm}$ 및 $3900 \sim 4100\text{rpm}$ 의 회전속도로 각각 원심분리를 수행하여, 소

면적 그래핀 산화물(SGO) 시트와 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 인 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 시트를 분리해내는 단계; 및

(e) 분리된 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 시트를 전극 기관 상에 코팅하여 감습막을 형성하는 단계;를 포함하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 수분센서용 전극의 제조방법은 초음파 처리를 하지 않고 거대면적 그래핀 산화물 시트를 분리해내는 것임을 특징으로 하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계는 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 1000°C 로 10초 동안 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 것임을 특징으로 하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계는 산화제를 투입하고 4000rpm의 회전속도로 원심분리를 수행하여 그래핀 산화물층을 분리해내는 것임을 특징으로 하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (d) 단계는 분리된 그래핀 산화물층에 대해 8000rpm의 회전속도로 40분 동안 원심분리를 수행하여 소면적 그래핀 산화물 시트를 분리해낸 후, 침전물을 다시 수용액에 분산한 후에 4000rpm의 회전속도로 40분 동안 재차 원심분리를 수행하여 거대면적 그래핀 산화물 시트를 분리해내는 것임을 특징으로 하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 전극은 금(Gold) 전극인 것을 특징으로 하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 (e) 단계의 코팅은 드롭 코팅(Drop-coating)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 수분센서용 전극의 제조방법.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 수분센서.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 수분센서는 저항형(Resistive-type) 수분센서인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 수분센서의 최대 민감도(S)는 4339 ± 433 인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 수분센서의 응답시간(Response time)은 0.2초인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 수분센서의 회복시간(Recovery time)은 0.7초인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 수분센서는 항온, 항습 조건에서 5일에 걸쳐 측정한 값의 편차가 $\pm 4.6\%$ 이내인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 수분센서는 상대습도(RH) 97% 및 20℃ 조건의 습도 챔버에서 5일에 걸쳐 측정한 DC 컨덕턴스 및 AC 전도도 값의 편차가 $\pm 4.6\%$ 이내인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 20

제14항에 있어서,

전극에 코팅된 거대면적 그래핀 산화물(UGO)과 손가락 끝 사이의 거리가 0.5mm일 때, 민감도는 17.4, 응답시간은 0.6초, 회복시간은 1.3초이며,

전극에 코팅된 거대면적 그래핀 산화물(UGO)과 손가락 끝 사이의 거리가 2.5mm일 때 응답시간은 0.4초, 회복시간은 0.7초인 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 21

제14항에 있어서,

상기 수분센서는 비접촉 위치 인터페이스(Touchless position interface applications), 비접촉-모드 수분센싱(Noncontact-mode moisture sensing), 비접촉 터치스크린, 인공피부, 의료기기, 실내 습도조절 시스템, 수분 알람, 생화학 배양기, 농작물 모니터링 기기, 플렉서블 기기, 플렉서블 투명전극 또는 웨어러블 디바이스(Wearable device)에 적용되는 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 수분센서는 인공피부를 통한 수분 모니터링, 또는 스마트폰 내지 스마트워치에 직접 연결할 수 있는 비접촉성 스크린에 적용되는 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 23

제14항에 있어서,

상기 수분센서는 전자기기용 정밀 공기 조절(Precision air conditioning controls), 공기 흡입 시스템(Breathing air systems), 또는 가압 전기통신 전송 케이블용 수분 알람(Moisture alarms for pressurized telecommunications transmission cables)에 적용되는 것을 특징으로 하는 수분센서.

청구항 24

제14항에 있어서,

상기 수분센서는 음식물쓰레기 처리기, 가전제품, 제습기, 공기조화장치, 전자레인지, 이동통신 단말기, 의류 건조기, 습식 청소기, 적기에 물 공급이 필요한 화초, 기저귀, 자동차 내장센서, 냉장고, 선박용 탱크 또는 능동적 실내 온/습도센서에 적용되는 것을 특징으로 하는 수분센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 거대면적 그래핀 산화물에 기초한 고성능 수분센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 에 이르는 거대면적 그래핀 산화물(UGO)를 수분센서용 전극의 감습막으로 코팅 사용함으로써, 통상의 소면적 그래핀 산화물(SGO)을 사용한 경우 대비 민감도 및 안정성을 크게 증가시키고, 환원된 그래핀 산화물(rGO) 등을 사용한 경우 대비 매우 빠른 응답시간 및 회복시간을 구현할 수 있는 수분센서용 전극, 이를 쉽고 저렴하게 제작할 수 있는 방법, 및 이러한 전극을 포함하는 고성능 수분센서에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따른 수분센서는 차세대 첨단소자, 인공피부를 통한 수분 모니터링, 스마트폰 혹은 스마트워치 등에 직접 연결할 수 있는 비접촉성 스크린, 전자기기용 정밀 공기 조절(Precision air conditioning controls), 공기 흡입 시스템(Breathing air systems), 가압 전기통신 전송 케이블용 수분 알람(Moisture alarms for pressurized telecommunications transmission cables) 등 수분센싱이 필요한 다양한 분야에 광범위하게 적용될 수 있을 것이다.

배경 기술

[0003] 습도센서(Humidity sensor; 이하, 본원에서 "수분센서"로도 지칭함)는 자동차, 생물의학, 화학 및 전자산업 분

야를 비롯해 과학적 연구 실험실에서도 광범위하게 이용되고 있는 중요한 센서이다. 이러한 습도센서는 전자기 기용 정밀 공기 조절(Precision air conditioning controls), 공기 흡입 시스템(Breathing air systems) 및 가 압 전기통신 전송 케이블용 수분 알람(Moisture alarms for pressurized telecommunications transmission cables) 등에 일반적으로 적용되고 있다.

[0004] 현재 시중의 습도센서 대부분은 주변환경의 수분 수준을 정밀하게 측정하기 위해 무기(Inorganic)- 또는 유기(Organic)-기반의 습도센싱 물질을 사용하고 있다.

[0005] 이 중 무기-기반 센싱 물질(예컨대, Al_2O_3 , In_2O_3 , MnWO_4 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 및 ZrTiO_3)은 수분에 대한 민감도는 우수하지만, 높은 공정 온도(1000°C)를 요구하는바 마이크로칩 제작 산업에서의 활용성이 제한되어 반도체 제조 분야에는 적합하지 않은 단점이 있다.

[0006] 이러한 무기 물질을 고-가용성의 유기 또는 폴리머-기반 센싱 물질(예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리(디메틸디알릴암모늄 클로라이드), 폴리(소듐 *p*-스티렌 설포네이트), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리아닐린 및 이들의 유도체)로 대체하려는 몇몇 시도들이 있었으며, 이들 물질은 저온에서 용액-공정이 가능하다는 등의 장점을 지닌다.

[0007] 그러나, 일부 경우 이러한 유기 물질의 높은 수용성은 큰 단점으로 작용하는데, 특히 이러한 중합 물질이 높은 습도 조건에서 사용되어야 할 경우가 그러하다.

[0008] 또한, 종래 대부분의 저항 센서(Resistive sensor)는 응답시간(전형적으로, 10초~30초 범위)이 상대적으로 느리다는 결정적 약점을 지니고 있으며, 몇몇 저가의 습도센서는 1~2분이 넘는 긴 응답시간을 지녀 사실상 실용성이 없을 정도이다.

[0009] 따라서, 이들 센서는 고-민감도, 빠른 응답 및 높은 에너지 효율을 요구하는 웨어러블 및 모바일 전자기기에 통합 적용하기에는 부적합하다.

[0010] 이에, 보다 개선된 습도센서를 설계하려는 노력 하에 최고급의 차세대 혁신 제품이 요구하는 니즈를 만족시킬 수 있는 고성능 센싱 물질에 대한 개발이 지속적으로 필요한 상황이다.

[0011] 한편, 최근 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)를 이용한 다양한 형태의 소자 개발에 관한 연구가 진행 중에 있다.

[0012] 그래핀 산화물(GO)은 기저면(Basal plane) 및 시트 가장자리(Sheet edges)에 부착된 다양한 산소 작용기(Oxygenated functional groups)를 지닌 우수한 양친매성 소프트 물질이다. 이러한 산소 작용기로 인해 GO는 프로톤 컨덕터(Proton conductor)에 활용될 수 있다.

[0013] 그러나, GO에 대한 다양한 실험적 및 이론적 연구가 있었음에도 불구하고, GO의 산소화 부분과 연관된 수분센싱 메커니즘은 아직까지 논쟁 거리로 존재하고 있다. 일부 연구자들은 GO가 어떠한 이온 전도성도 나타내지 않을 거라 추측한 반면, 다른 연구자들은 Grotthuss 메커니즘($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$)에 따라 GO 기저면에 있는 에폭사이드기 및 수산기가 프로톤 전도(Proton conduction) 경로로 작용하는 프로톤 호핑(Proton hopping) 사이트의 우수한 네트워크를 형성할 수 있다고 주장하였다.

[0014] 이러한 가정은 최근 몇몇의 실험적 연구에 의해 지지된바 있다. 환원된 GO(rGO), 그래핀 양자점(Graphene quantum dots) 및 H-도핑 그래핀(H-doped graphene)으로 구성된 습도센서의 경우 에폭사이드기 및 수산기가 부족하여 저조한 습도센싱 특성을 나타내었다. 반면 (에폭사이드기 및 수산기로 기능화된) GO는 높은 표면적/부피비와 흡습성으로 인해 매우 훌륭한 습도센싱 물질이 될 수 있음이 최근 입증되었다.

[0015] 그러나, 현재까지 GO의 여러 특성 중 GO 시트의 측면크기가 습도센싱 특성에 미치는 구체적 영향에 대해서는 연구된 바가 없다.

[0016] 이에, GO 시트의 측면크기(면적)와 당해 GO-기반 수분센서의 습도센싱 특성 간의 상관관계를 적극적으로 규명, 입증하고, 그 결과를 바탕으로 최적의 GO 시트를 센서에 적용하여 수분 민감도, 응답/회복시간 및 안정성 등 제반 요구물성 모두를 조화롭게 극대화할 수 있는 새로운 기술에 대한 개발이 필요한 시점이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0017] (비특허문헌 0001) K. Hatakeyama, M. R. Karim, C. Ogata, H. Tateishi, A. Funatsu, T. Taniguchi, M. Koinuma, S. Hayami and Y. Matsumoto, Angew. Chem. Int. Edit., 2014, 53, 6997-7000.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 인 거대면적 그래핀 산화물(UGO)이 코팅된 수분센서용 전극, 이에 사용되는 UGO 시트를 손상없이 온전하게 분리해 내어 전극을 효율적으로 제조하는 방법, 및 이러한 전극을 포함하는 고성능 수분센서를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.
- [0019] 구체적으로, 본 발명자들은 프로톤 전도 메커니즘에 기초하여 예의 연구를 거듭한 결과 GO의 측면크기(Lateral size) 및 수분센싱 특성 간의 상관관계를 규명, 입증하였다. 즉 GO 소자의 특성이 사용되는 GO의 시트의 크기에 크게 영향을 받으며, 특히 GO 수분센서의 경우 GO의 크기를 증가시키면 수분센서의 성능(컨덕턴스, 민감도, 반응/회복속도 및 안정성)이 현저히 개선됨을 확인하고 본 발명에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 인 거대면적 그래핀 산화물(Ultralarge Graphene Oxide; UGO)이 코팅된, 수분센서용 전극을 제공한다.
- [0021] 본 발명에 사용되는 거대면적 그래핀 산화물 시트는 평균 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 수준, 개별 시트의 측면크기는 최대 $150 \mu\text{m}$ 이상에 이를 정도로 크기가 매우 큰 것이다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 측면크기(Lateral size)란 그래파이트로부터 분리된 그래핀 산화물 시트 조각의 길이를 직사각형 프레임 기준으로 측정했을 때 가로 및 세로 길이 중 상대적으로 더욱 긴 길이, 또는 그래핀 산화물 시트 조각의 임의의 양단을 연결한 거리 중 최장 거리로 해석될 수 있다.
- [0023] 본 발명은 그래핀 산화물(GO)의 사이즈가 수분센싱 특성에 미치는 영향에 대해 규명한 연구로, GO의 사이즈가 커짐에 따라 프로톤 전도 경로의 유효 길이(= 프로톤이 GO 시트의 접촉 경계에서 느려짐 또는 중단 없이 이동할 수 있는 거리)가 증가하고, 프로톤 전도에 유리한 조건이 제공되어 수분에 대한 민감도 등 습도센싱 특성이 크게 향상된다.
- [0024] 구체적으로, 상기 거대면적 그래핀 산화물(UGO)은 기저면(Basal plane)에 에폭사이드(Epoxyde) 및 수산(Hydroxyl)기가 존재하고, 가장자리(Edges)에 카르복실(Carboxylic acid)기가 존재하는 것으로, 거대면적 시트를 형성함에 따라 상기 가장자리에 존재하는 카르복실기 수가 동일 면적의 기판에 코팅된 일반적으로 통용되는 사이즈의 소면적 그래핀 산화물(Small-size Graphene Oxide; SGO, 측면크기 = $0.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 수준) 시트 대비 더욱 감소된 것임을 특징으로 한다.
- [0025] Lerf와 Klinowski에 의해 처음 제안된 GO 구조에 관한 모델에 따르면, GO의 기저면은 주로 에폭사이드기 및 수산기를 함유(시트 내부의 홀 가장자리 부근에 소수의 카르보닐기 존재)하는 반면, 시트 가장자리는 주로 카르복실기를 함유한다. (탄소 원자에 결합된) 수산기는 항상 인접 탄소 원자에 구속된 에폭사이드기와 함께 존재한다는 점은 중요하다. 이처럼 아주 근접되어 있는 에폭사이드기 및 수산기는 GO의 기저면 상에서 연속적인 잘 정렬된 프로톤 교환 사이트를 생성하며, 프로톤 전도(Proton conduction)에 유리하게 작용할 수 있다. 그러나 프로톤 전도 경로는 GO 시트 가장자리에 흩어져있는 카르복실기에 의해 차단되는 경향을 보인다.

- [0026] 이러한 프로톤 전도 메커니즘에 기초하여, 본 발명자들은 UGO 시트(측면크기 $\sim 47\mu\text{m}$)가 SGO(측면크기 $<1\mu\text{m}$)의 경우 대비, 기저면 상에서 프로톤 전도를 위한 더욱 길어진 중단없는 이동거리를 제공하여 더욱 높은 프로톤 전도도를 나타낼 것으로 예측하였다. 사이즈가 큰 UGO 시트의 경우 프로톤이 주변에서 하나의 시트로부터 다른 시트로 호핑(Hopping)하는데 대한 에너지 장벽이 감소되는 것으로 여겨진다.
- [0027] GO에서의 전기적 컨덕턴스(Electrical conductance)는 Grotthuss 메커니즘과 관련하여 이해될 수 있는바, Grotthuss 메커니즘은 H_3O^+ 부분과 자유 회전하는 가장 가까운 인접 물 분자 사이의 프로톤 호핑에 대해 설명하고 있다(도 1a). GO 시트의 평면을 따라 일어나는 프로톤 이동은 프로톤 공여체(물) 및 프로톤 수용체(GO 상의 에폭사이드기 또는 알코올기) 사이의 수소결합 형성을 통한 프로톤의 빠른 교환과 관련된다. 따라서 물 분자와 산소 작용기(에컨대, 에폭사이드기, 수산기 및 카르복실기) 사이에 형성되는 수소결합의 세기는 GO에서의 프로톤 전도에 크게 영향을 미치게 된다. 이러한 산소 작용기(에컨대, 에폭사이드기, 수산기 및 카르복실기) 중 GO 시트의 가장자리 및 경계에 위치하는 카르복실기는 물 분자와 가장 강한 수소결합을 형성하는데, 이로 인해 물 분자가 GO 시트의 가장자리에 강하게 결합되어 프로톤 전도에 불리하게 작용하는바, 실제로 GO 가장자리의 카르복실기 부분의 수가 증가하면 프로톤 전도도가 감소하게 된다. 즉 GO 시트 크기가 감소(SGO의 경우)하면 가장자리(Edges) 또는 입계(Grain boundaries)의 수가 증가하고, 이로 인해 카르복실기의 수량이 증가하여 프로톤 수송 경로를 막는 경향을 보이게 되며(도 1b), 그 결과 전반적인 프로톤 전도도를 감소시키는 것이다.
- [0028] SGO와 달리, 본 발명에 따른 UGO 시트는 그 넓은 기저면을 따라 장거리 프로톤 전도가 이루어지도록 유리한 조건을 제공하는바, 구체적으로 약 $47\sim 150\mu\text{m}$ 의 이동거리를 제공하는 효과가 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 거대면적 그래핀 산화물(UGO)에서, 프로톤 전도(Proton conduction)를 위한 활성화 에너지(E_a)는 0.63eV 수준인 것일 수 있다.
- [0030] GO의 크기가 전반적인 프로톤 전도도에 미치는 영향은 GO 시트에서 측정된 프로톤 전도 활성화 엔탈피(E_a)로부터 명확히 확인할 수 있었다. UGO 및 SGO의 전도도를 온도의 함수로 결정하고(도 2a), 이를 이용하여 각각의 Arrhenius 플롯을 도시하였다(도 2b). 예상한 대로, UGO에서 프로톤 전도에 대한 활성화 에너지($E_a = 0.63\text{eV}$)는 SGO의 경우($E_a = 1.14\text{eV}$) 대비 절반 정도였는바, 이는 GO의 가장자리 및 입계에 흩어져있는 카르복실기가 평면 프로톤 전도(In-plane proton conduction)를 막는다는 가설을 뒷받침해준다.
- [0031] 일 구체예에서, 본 발명에 따라 UGO가 코팅된 수분센서용 전극의 컨덕턴스(Conductance)는 상대습도(RH)가 $7\sim 100\%$ 로 변함에 따라 약 10^4 배 증가하는 것, 예를 들어 상대습도(RH) 7%에서 $2.8 \times 10^{-11}\text{S}$, 상대습도(RH) 100%에서 $1.2 \times 10^{-7}\text{S}$ 인 것일 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따라 전극 상에 코팅된 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 필름의 표면 거칠도(R_a)는 9nm 수준인 것일 수 있다. 스핀 코팅(Spin-coating)과 달리 드롭-캐스팅(Drop-casting)의 경우 일반적으로 균일한 필름을 얻기가 쉽지 않다는 점을 고려할 때, 이러한 9nm 정도의 거칠도는 매우 균일한 필름에 해당하는 것이다.
- [0033] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 수분센서용 전극을 얻기 위한 전제로서, 최적의 그래핀 산화물 시트(즉, UGO 시트)를 쪼개짐이나 손상없이 온전한 상태로 그래파이트로부터 박리해낼 수 있는 방법이 제공된다.
- [0034] 구체적으로, 본 발명은
- [0035] (a) 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하는 단계;
- [0036] (b) 상기 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 단계;
- [0037] (c) 산화제를 투입하고 $3900\sim 4100\text{rpm}$ 의 회전속도로 원심분리를 수행하여 그래핀 산화물층을 분리해내는 단계;
- [0038] (d) 분리된 그래핀 산화물층에 대해 $7900\sim 8100\text{rpm}$ 및 $3900\sim 4100\text{rpm}$ 의 회전속도로 각각 원심분리를 수행하여, 소면적 그래핀 산화물(SGO) 시트와 측면크기(Lateral size)가 $47.4 \pm 22.2\mu\text{m}$ 인 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 시트

를 분리해내는 단계; 및

- [0039] (e) 분리된 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 시트를 전극 기판 상에 코팅하여 감습막을 형성하는 단계;를 포함하는 수분센서용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명은 대면적 그래핀으로 구성된 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 내부로 용액이 흡수되도록 한 상태에서 약 1000℃의 고온으로 짧은 시간(예컨대, 10~30초 정도) 동안 가열하여 용매의 증발에 따라 그래파이트층이 팽창되도록 한 후, 초음파 처리를 하지 않고 산화공정 및 원심분리를 수행하여 그래파이트로부터 GO층을 분리해낸 다음, 분리된 GO층에 대해 회전속도별로 순차적으로 원심분리를 수행하여 거대면적 그래핀 산화물 시트를 분리해낸다. 즉 전체 제조 공정에 있어 종래 하머스 방법에서와 같은 물리적인 초음파 처리가 배제되어 시트의 손상없이 온전한 상태로 거대면적 그래핀 산화물 시트를 수득할 수 있고, 이로부터 수분센서용 전극을 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 수분센서용 전극 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는 원료로서 시트가 넓은 대면적 그래핀으로 구성된 그래파이트를 황산 용액에 침지시켜 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 수득하는 단계이다.
- [0042] 일 구체예에서, 상기 (b) 단계는 그래파이트 층간삽입 화합물(GIC)을 1000℃로 10초 동안 가열하여 열적으로 팽창된 그래파이트를 얻는 것일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 (c) 단계는 산화제(예컨대, $H_2SO_4 + KMnO_4$)를 투입하고 4000rpm의 회전속도로 20분 동안 원심분리를 수행하여 그래핀 산화물층(= GO 전구체)을 분리해내는 것일 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 (d) 단계는 분리된 그래핀 산화물층에 대해 8000rpm의 회전속도로 40분 동안 원심분리를 수행하여 소면적 그래핀 산화물(SGO) 시트를 분리해낸 후, 침전물을 다시 수용액에 분산한 후에 4000rpm의 회전속도로 40분 동안 재차 원심분리를 수행하여 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 시트를 분리해내는 것일 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 (e) 단계는 분리된 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 시트를 금(Gold) 전극 상에 드롭 코팅(Drop-coating)하여 감습막을 최종 형성하는 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기와 같은 전극을 포함하는 고성능 수분센서가 제공된다.
- [0047] 본 발명에 따라 거대면적 그래핀 산화물(UGO)로 코팅된 전극을 이용하여 수분센서(구체적으로, 저항형(Resistive-type) 수분센서)를 제작할 경우, 수분에 대한 최대 민감도(S)가 4339 ± 433 으로서 매우 높음은 물론, 특히 수분센서의 응답시간(Response time) 및 회복시간(Recovery time)이 각각 0.2초 및 0.7초로서 매우 짧아 종래 수분센서 대비 그 성능이 크게 향상된다. 응답시간(Response time) 및 회복시간(Recovery time)은 보다 진보된 센싱 제품을 구현하기 위한 매우 중요한 요소들로서, 본원에서 응답시간(Response time) 및 회복시간(Recovery time)은 최종 평형 값의 90%에 도달하는데 소요되는 시간으로 정의된다. 나아가 본 발명에 따른 수분센서는 항온, 항습 조건(예컨대, RH 97% 및 20℃ 조건의 습도 챔버)에서 5일에 걸쳐 측정된 값(예컨대, DC 컨덕턴스 및 AC 전도도 값)의 편차가 단지 $\pm 4.6\%$ 이내일 정도로 탁월한 안정성을 나타낸다.
- [0048] 또한, 본 발명자들은 본 발명에 따른 저항형 UGO 수분센서의 비접촉-모드 수분센싱에 대해 조사하였으며, 그 결과 비접촉 위치 인터페이스 분야에도 유용하게 적용될 수 있음을 확인하였다.
- [0049] 일 구체예로, 본 발명에 따른 수분센서의 경우, i) 전극에 코팅된 거대면적 그래핀 산화물(UGO)과 손가락 끝 사이의 거리가 0.5mm일 때, 민감도는 17.4, 응답시간은 0.6초, 회복시간은 1.3초였고, ii) 전극에 코팅된 거대면적 그래핀 산화물(UGO)과 손가락 끝 사이의 거리가 2.5mm일 때 응답시간은 0.4초, 회복시간은 0.7초였으나, 매우 우수한 손가락 끝 수분센싱 특성을 나타내었다.
- [0050] 본 발명의 수분센서는 수분센싱 기능이 요구되는 각종 분야에 광범위하게 활용될 수 있다.
- [0051] 예를 들어, i) 음식물쓰레기 처리기, 가전제품, 제습기, 공기조화장치, 전자레인지, 이동통신 단말기, 의류 건

조기, 습식 청소기, 적기에 물 공급이 필요한 화초, 기저귀, 자동차 내장센서, 냉장고, 선박용 탱크 또는 능동적 실내 온/습도센서와 같은 기존의 적용 분야는 물론, ii) 비접촉 위치 인터페이스(Touchless position interface applications), 비접촉-모드 수분센싱(Noncontact-mode moisture sensing), 비접촉 터치스크린, 인공피부, 의료기기, 실내 습도조절 시스템, 수분 알람, 생화학 배양기, 농작물 모니터링 기기, 플렉서블 기기, 플렉서블 투명전극 또는 웨어러블 디바이스(Wearable device)와 같은 차세대 첨단 소자, iii) 구체적으로, 인공피부를 통한 수분 모니터링, 또는 스마트폰 내지 스마트워치에 직접 연결할 수 있는 비접촉성 스크린, iv) 전자기기용 정밀 공기 조절(Precision air conditioning controls), 공기 흡입 시스템(Breathing air systems), 또는 가압 전기통신 전송 케이블용 수분 알람(Moisture alarms for pressurized telecommunications transmission cables)에도 매우 적합하게 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [0052] 본 발명에 따른 UGO(측면크기 = $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$)를 이용한 수분센서용 전극은 상대습도(RH)가 7~100%로 변함에 따라 약 10^4 배나 증가된 평면 컨덕턴스(In-plane conductance) 값을 나타낸다. (* SGO의 경우 = 약 10^3 배 증가)
- [0053] 또한, 본 발명에 따른 UGO 수분센서는 4339 ± 433 수준의 매우 높은 최대 민감도(S)를 나타낸다. (* SGO의 경우 = 1982 ± 122 수준)
- [0054] 또한, 본 발명에 따른 UGO 수분센서는 각각 0.2초/0.7초로서 종래 센싱 물질 대비 매우 짧은 초고속 응답/회복 시간을 나타낸다. (* rGO의 경우 = 4초/10초; 그래핀 양자점의 경우 = 10초/20초; 탄소나노튜브의 경우 = 6초/120초; SnO_2 의 경우 = 120초/20초; H-도핑 그래핀의 경우 = 3분/수 시간; VS_2 의 경우 = 30초/12초)
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 UGO 수분센서는 5일 동안의 편차가 단지 $\pm 4.6\%$ 일 정도로 안정성 또한 탁월하다. (* SGO의 경우 = 편차 48.9%)
- [0056] 또한, 본 발명은 GO를 이용해서 비교적 쉽고 저렴하게 고성능 수분센서 전극을 제작할 수 있으며, 종래 무기(Inorganic)-기반 센서와 같은 고온 조건, 내지 GO 제조를 위한 초음파 처리 공정을 거칠 필요가 없다.
- [0057] 본 발명에 따른 고성능 UGO 수분센서는 차세대 첨단소자 등 수분센싱이 요구되는 다양한 산업 분야에 광범위하게 적용될 수 있으며, 손가락 끝 수분센싱 면에서도 뛰어난 성능을 보였는바 비접촉 디스플레이 위치 인터페이스 분야에 대한 잠재적 활용 가능성 또한 매우 클 것으로 예상된다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1의 (a)는 프로톤 전도에 대한 Grotthuss 메커니즘을 개략적으로 나타낸 도면; (b)는 한 쌍의 금 전극 상에 드롭 코팅된 UGO(상부 좌측 이미지) 및 SGO(상부 우측 이미지) 필름의 디지털 이미지;이다. (* 3D 이미지는 금 전극 상의 UGO 및 SGO 시트의 정렬을 나타내며, SGO 경계 또는 가장자리가 프로톤-수송 경로를 차단하는 스캐터링 센터(Scattering centers)로 작용하여 전반적인 프로톤 전도도를 감소시킴을 보여줌.)
- 도 2의 (a)는 UGO(○) 및 SGO(□) 각각에 대한 97% RH에서의 전도도의 온도-의존성을 나타낸 그래프; (b)는 이를 적용한 UGO(○) 및 SGO(□)의 아레니우스 플롯(Arrhenius plot);이다. (* UGO 및 SGO의 활성화 에너지(E_a)는 각각 0.63eV 및 1.14eV인 것으로 나타남.)
- 도 3은 UGO 및 SGO 센서의 습도센싱 특성을 동적 측정하기 위한 셋업을 나타낸 도면이다. (* 금 전극 및 전극 간 갭의 길이는 각각 0.3cm 및 $50 \mu\text{m}$ 로 고정함.)
- 도 4는 UGO(좌측) 및 SGO(우측)의 FE-SEM 이미지이다. (* UGO 및 SGO 시트는 안정한 분산액($5 \mu\text{l}$)을 이용하여 Si/ SiO_2 기판 상에 드롭 코팅함.)
- 도 5는 UGO 시트(a,c) 및 SGO 시트(b,d)의 FE-SEM 이미지 및 측면크기 분포에 대한 히스토그램이다.
- 도 6의 (a), (b) 및 (c)는 각각 C 1s, UGO 및 SGO에 대한 조사 스캔(Survey scan) 및 고에너지 분해 XPS 스캔이다. (* (b) 및 (c)의 (○) = 실험 XPS 곡선, (—) = Shirley 백그라운드 교정을 수행한 후 Gaussian-Lorentzian 함수를 이용하여 도출된 피팅 XPS 곡선).

도 7은 (a) UGO 및 (b) SGO의 Visible 라만 스펙트럼($\lambda_{ex} = 532\text{nm}$)을 비교한 도면이다. (* (○) = 실험 라만 스펙트럼, (—) = Gaussian-Lorentzian 함수를 이용한 피팅 라만 곡선. 피팅에 사용된 화학적 성분을 곡선(1 내지 5)에 나타냄. 피크 1 --> D 밴드, 피크 2 --> G 밴드, 피크 3 --> D' 밴드, 피크 4 --> anti-Stokes, 피크 5 --> E_{2g} LO 포논 및 B_{2g} ZO' 포논의 Stokes combination (layer-breathing 모드).)

도 8은 UGO(상부 2개의 이미지) 및 SGO(하부 2개의 이미지)의 표면 정밀 SEM 및 AFM 이미지이다. (* UGO 및 SGO의 두께는 각각 $617 \pm 20\text{nm}$ 및 $711 \pm 27\text{nm}$ 로 측정됨.)

도 9는 UGO(상부 좌측 이미지) 및 SGO(상부 우측 이미지)의 AFM 탭핑모드 이미지와, 이들에 상응하는 높이 프로파일 측정을 나타낸 도면이다.

도 10의 (a)는 다양한 RH 값에 노출된 UGO(적색) 및 SGO(흑색) 필름의 컨덕턴스 응답; (b)는 조절된 습공기 흐름(32.7% RH)에 노출된 UGO(○) 및 SGO(□)의 컨덕턴스 응답(* 모든 측정은 20°C 에서 DC 전압 1V를 적용하여 수행); (c)는 20°C 습도 챔버(97 RH%)에서 소자의 DC 컨덕턴스를 측정하여 수행한 UGO(○) 및 SGO(□) 습도센서의 안정성 결과; (d)는 20°C 습도 챔버(97 RH%)에서 소자의 AC 전도도를 측정하여 수행한 UGO(○) 및 SGO(□) 습도센서의 안정성 결과;이다.

도 11의 (a)는 손가락 끝 수분에 동적으로 응답하는 비접촉-모드 UGO 습도센서의 그래픽 이미지; (b)는 손가락 끝 및 UGO 전극 간 거리의 함수로 나타낸 컨덕턴스 변화; (c)는 손가락 끝 및 UGO 전극 간 거리의 함수로 나타낸 상응 민감도; (d)는 손가락 끝 상의 빠른 펄스 수분 자극(* UGO 전극 표면에 손가락 끝을 빠르게 접근 또는 떼어내는 방식)에 따라 나타나는 UGO 습도센서의 응답 및 회복시간을 나타낸 그래프;이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0060] 실시예

[0061] (1) 재료

[0062] 천연 그래파이트 플레이크(입자 크기 = -10 메쉬)를 Alfa Aesar로부터, 과망간산칼륨을 Sigma-Aldrich로부터, 발연 질산(93%)을 Matsuno Chemicals Ltd.(Japan)로부터, 수산화암모늄(29%)을 Mallinckrodt Baker Inc(NJ, USA)로부터, 염화리튬 일수화물(98.2%)을 Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd.(Japan)로부터, 중크롬산나트륨 이수화물(99.0%)을 Junsei Chemical Co. Ltd.(Japan)로부터, 진한 황산(95%), 과산화수소(34.5%), 염산(35%) 및 크롬산칼륨(98.5%)을 Samchun Pure Chemical Co. Ltd.(South Korea)로부터, 황산칼륨(99.0%) 및 염화마그네슘 육수화물을 Oriental Chemical Industry(South Korea)로부터, 아질산나트륨(98.0%), 수산화나트륨(97.0%) 및 염화나트륨(99.5%)을 Daejung Chemicals and Metals. Co. Ltd.(South Korea)로부터 각각 구입하였다.

[0063] 모든 화학물질은 분석용 등급의 것을 추가적인 정제없이 사용하였다.

[0064] 증류수(DI water)($18\text{ M}\Omega/\text{cm}$)를 세척 절차를 포함한 모든 실험 단계에 사용하였다.

[0065] 실리콘 웨이퍼($d = 100\text{mm}$, Libby Owens Ford, USA)를 피라나 용액($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3$) 및 RCA 용액($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH} = 5:1:1$)의 순으로 70°C 에서 1시간 동안 세척한 후, 증류수로 린스하였다.

[0066] 투명 PET 필름을 Saehan Industries(South Korea)로부터 구입한 후 디지털 UV 오존 시스템(PSD Series, Novascan)을 이용해 1시간 동안 세척하여 분자상 유기 오염물질을 제거하였다.

[0067] (2) 열적으로 팽창된 그래파이트(EG)로부터 그래핀 산화물(GO)의 제조

[0068] 열적으로 팽창된 그래파이트를 이용하여 Hummers method에 기초해 아래와 같이 전구체 GO를 합성하였다.

[0069] 먼저, 천연 그래파이트 플레이크(2g) 및 진한 황산(60mL)을 24시간 동안 잘 교반하였다.

[0070] 발연 질산(20mL)을 상기 혼합물에 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 24시간 동안 계속 교반하였다. 증류수(80mL)를

천천히 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. 혼합물을 증류수로 3회 세정한 후, 4000rpm에서 20분 동안 원심분리 한 다음, 침전물을 60℃에서 2일 동안 건조시켜 그래파이트 층간 화합물(GIC)을 수득하였다.

[0071] 상기 화합물을 세라믹 보트에 넣은 후, 긴 석영관에 삽입하였다. 석영관을 아르곤으로 충전시키고 밀봉하였다.

[0072] 밀봉된 석영관을 1000℃까지 예열된 세라믹 퍼니스 안에 30초 동안 넣어두어, 팽창된 그래파이트(EG) 화합물을 수득하였다.

[0073] 이러한 열처리 후, 고밀도 그래파이트 플레이크의 물리적 외관은 고도로 팽창된 그래파이트 분말의 형태로 급격히 변화하였다.

[0074] EG로부터 GO를 합성하기 위해, EG 분말(1g)을 진한 황산 200mL 중에 교반한 후, 과망간산칼륨(10g)을 천천히 첨가하고 24시간 동안 교반하였다. 이어서, 증류수(200mL) 및 과산화수소(50mL, 35%)를 혼합물에 서서히 첨가하고, 30분 동안 교반하였다. 이러한 과정을 통해, 서스펜션의 색상이 짙은 녹색에서 밝은 갈색으로 변화하였다.

[0075] 상기 서스펜션을 10% HCl(v/v) 용액으로 반복 세척하고 4000rpm에서 20분 동안 3회 원심분리하였다.

[0076] 이어서, 서스펜션의 pH가 5~6에 도달할 때까지 증류수로 세척하였다.

[0077] (3) 거대면적 그래핀 산화물(UGO) 및 소면적 그래핀 산화물(SGO)의 제조

[0078] 상기 제조된 GO 서스펜션을 증류수로 희석하고, 8000rpm에서 40분 동안 원심분리하여 상층액(소면적 그래핀 산화물; SGO)을 수집하였다.

[0079] 침전물을 다시 증류수에 분산시킨 후, 4000rpm에서 40분 동안 원심분리하여 거대면적 그래핀 산화물(UGO)을 함유하는 침전물을 수집하고, 증류수에 재분산시켰다.

[0080] 즉, 전체 제조 공정에 있어 초음파 처리를 배제함으로써, GO 시트의 측면크기가 유의적으로 감소되는 것을 방지할 수 있었다.

[0081] (4) 특성화 방법

[0082] UGO 및 SGO 시트의 측면크기와 필름의 표면 모폴로지는 전계방출 주사전자 현미경(FE-SEM)(JEOL JSM-7800F)을 이용하여 특성화하였다.

[0083] UGO 및 SGO 필름의 표면 거칠도와 필름 두께는 원자력 현미경(AFM)(Park Systems, XE-100)을 이용하여 측정하였다.

[0084] UGO 및 SGO 필름의 원소 조성은 X-선 광전자 분광계(PHI 5000 VersaProbeII)를 이용하여 조사하였다.

[0085] UGO 및 SGO 필름의 구조적 특징은 라만 분광계(Raman-LTPL)(532nm excitation laser)를 이용하여 조사하였다.

[0086] 각각 다른 상대습도(RH)에서 센서의 DC 컨덕턴스는 1V DC 전압을 적용하여 Keithley 2400 source meter를 통해 측정하였다. 상세한 측정 셋업은 도 3에 나타내었다. RH는 포화된 염 용액을 통해 에어를 버블링시켜 조절하였다. 습공기를 실온(20℃)에서 30분 동안 샘플 위로 직접 불어넣었다. 각각 다른 종류의 염을 사용하여 RH를 조절하였다; NaOH.H₂O(7% RH), LiCl.H₂O(11.3% RH), MgCl₂.6H₂O(32.7% RH), Na₂Cr₂O₇.2H₂O(53.7% RH), NaNO₂(64.4% RH), NaCl(75.1% RH), K₂CrO₄(86.5% RH), 및 K₂SO₄(97.0% RH). 100% RH를 위해서는 탈이온수(DI water)를 사용하였다. 에어 노즐과 샘플 사이의 거리는 2mm로 고정하였다.

[0087] UGO 및 SGO 센서에서 프로톤 전도의 활성화 엔탈피를 계산하기 위해, 전기화학적 임피던스 분광법(Ivium-StatTechnologies Compactstat)(주파수 범위 1MHz~50Hz, 1V의 DC 전압 적용)을 이용하여 습도 챔버(20℃, 97% RH)에서 센서의 AC 프로톤 전도도를 측정하였다. 측정에 앞서 샘플을 20℃의 습도 챔버에 항습 조건으로 24시간 동안 두어 평형 상태에 도달하도록 하였다. 샘플의 프로톤 전도도 σ 는 식 『 $\sigma = L/(R \times T \times D)$ 』를 이용하여 계산하였다. 여기서, 임피던스 R 은 상응하는 Nyquist 플롯의 직경으로부터 측정하였고, Nyquist 플롯은 ZView 프로그램(버전 2.3d, Scribner Associates Inc.)을 이용하여 등가회로에 피팅 플롯함으로써 확보할 수 있었다. 2

개 전극 사이의 거리 L 은 모든 샘플에 대해 5×10^{-3} cm로 고정하였다. 필름 두께 T 는 AFM을 이용하여 측정하였다. 전극 길이 D 는 0.3cm로 고정하였다.

[0088] 실험예

[0089] (1) UGO 및 SGO의 FE-SEM 분석

[0090] Si/SiO₂ 기판 상에 드롭 코팅된 UGO 및 SGO 시트의 측면크기를 각각의 FE-SEM 이미지로부터 측정하였다(도 4 참조).

[0091] 183 조각의 UGO 시트 및 162 조각의 SGO 시트를 분석한 결과(도 5 참조), UGO 및 SGO 시트의 평균 측면크기는 각각 $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$ 및 $0.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 일부 경우 UGO 시트의 측면크기는 $150 \mu\text{m}$ 를 초과하였다.

[0092] 이러한 대면적 부분이 UGO 분산액의 약 7%를 차지하였으며, 이러한 대면적은 SGO(수백 nm ~ 수 μm)의 최대 크기보다도 더욱 큰 것이었다.

[0093] (2) UGO 및 SGO의 X-선 광전자 분광(XPS) 결과

[0094] X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 UGO 및 SGO의 표면 화학 분석을 수행하였다.

[0095] UGO 및 SGO 필름의 XPS 조사 스캔(Survey scan) 결과, C 1s(287.2eV) 및 O 1s(534.8eV)에 상응하는 2개의 뚜렷한 피크를 나타내었다(도 6a 참조).

[0096] GO의 고분해(High-resolution) XPS 스펙트럼은 각각 다른 화학적 환경에서 탄소 원자에 상응하는 수개의 상대적으로 잘 분해된 피크를 나타내었다.

[0097] C 1s의 화학적 상태 및 그에 상응하는 면적 조성을 각각의 고에너지 XPS 신호를 피크-피팅하여 확보하였다(도 6b, 6c 및 표 1).

[0098] 흥미롭게도, 방향족 탄소 원자에 상응하는 284.5eV에서의 피크가 UGO 및 SGO 모두에서 존재하지 않는 것으로 확인되었는데, 이는 완전 산화된 GO가 방향성을 상실한다는 종래의 보고와 유사하다.

[0099] 탄소/산소(C/O) 비율은 GO의 산화 정도를 조사하는데 유용한 파라미터이다. UGO의 C/O 값(0.85)은 SGO(0.75)보다 약간 더 높은 것으로 확인되었다.

[0100] GO의 C 1s 피크는 3개의 서로 다른 화학적으로 전이된 성분, 즉 C-O(287.3eV); C=O(289.2eV); 및 C(=O)-(OH)(290.3eV);으로 테콘볼루션될 수 있는바, 이는 기 보고된 내용들과 잘 일치하는 것이다.

[0101] C-O 결합은 기저면의 알코올, 페놀 및 에테르기에 기인한 것이고, C=O 결합은 주로 GO 시트의 가장자리를 장식하는 단일 케톤 및 퀴논으로부터 유래된 것이다. 반면 C(=O)-(OH)는 GO 시트의 가장자리에 주로 존재한다.

[0102] XPS 결과(표 1)에 기초하여, 프로톤 컨덕터로서 UGO의 탁월한 성능을 가치있게 통찰, 설명할 수 있는 2가지 매우 중요한 결론을 얻을 수 있다.

[0103] 첫째, UGO에서 C-O의 면적 백분율(40.0%)은 SGO의 경우(31.1%)보다 높았다. Hatakeyama *et al.*에 따르면, 이러한 기저면의 C-O 부분은 프로톤 전도를 위한 중요한 경로를 제공할 수 있다.

[0104] 둘째, UGO에서 C(=O)-(OH)의 면적 백분율(18.2%)은 SGO의 경우(25.3%)보다 낮았다. 이는 더욱 작은 SGO 시트가 상대적으로 더욱 높은 양의 가장자리 사이트를 지닌다는 사실을 뒷받침한다. SGO 필름에서의 이러한 edge-to-edge 접합은 프로톤이 하나의 시트에서 인접 시트로 호핑하는데 추가적인 에너지를 요하게 하고, 그 결과 프로톤 수송을 차단할 수 있다는 점에서 바람직하지 못하다.

[0105] [표 1] UGO 및 SGO 박막의 고에너지 분해 XPS 스펙트럼에서 C 1s 코어-레벨 피크 화학 상태의 결합 에너지(eV) 및 상응하는 면적 조성(%)

Sample	C=C/C-C	C-O (eV)	C=O (eV)	C(=O)-(OH) (eV)	C/O
UGO	-	40.0 (287.3)	41.8 (289.2)	18.2 (290.3)	0.85
SGO	-	31.3 (287.6)	43.4 (289.5)	25.3 (290.3)	0.75

[0106]

[0107] (3) UGO 및 SGO의 라만 분광 결과

[0108] 라만 분광법은 그래핀 산화물에서의 결합 밀도를 특징지을 수 있는 강력한 툴로서, 결합 밀도는 GO의 산화 정도에 비례하는 것으로 여겨진다.

[0109] 습도센싱에의 적용에 있어, 산소 작용기로부터 유래된 이러한 결합은 GO에서의 프로톤 전도 특성을 지배하는 필수적인 요소이다.

[0110] $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 에서의 D 피크는 구조적 결함에 의해 활성화되는 6-원자 고리의 브리딩 모드(Breathing modes)에 기인한 것이다. 또한 GO에서의 높은 무질서도는 G 피크($\sim 1590\text{cm}^{-1}$)와 오버랩되는 D' 피크($\sim 1615\text{cm}^{-1}$)의 존재에 의해 서도 확인되며, 그 결과 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 에서 단일의 상향 이동된 넓은 피크가 나타났다. 따라서 상기 2개의 오버랩되는 피크를 단일의 넓은 피크로 간주하는 것이 더욱 편리하다.

[0111] 완전 산화된 UGO 및 SGO의 라만 스펙트럼은 5개의 피크로 데콘볼루션될 수 있다(도 7 참조). 결합들 사이의 평균 거리(L_D)는 식 $I_D/I_G = C'(\lambda)L_D^2$ 에서와 같이 D-to-G 강도 비율(I_D/I_G)에 비례한다.

[0112] 계산 결과(표 2), UGO(1.78nm) 및 SGO(1.73nm)에 대한 L_D 값은 매우 비슷했는데, 이는 완전 산화된 UGO 및 SGO의 기저면 상에서 구조적 결함의 정도가 높음을 의미한다. 또한 G 피크의 반값 전폭(Full width at half height) 값(FWHM(G))이 크다는 점도 UGO 및 SGO에서 구조적 무질서 정도가 높다는 것을 나타낸다.

[0113] [표 2] UGO 및 SGO의 D-to-G 비율(I_D/I_G), 결합 사이의 평균 거리(L_D) 및 G 피크의 반값 전폭(FWHM(G))

Sample	I_D/I_G	L_D (nm)	FWHM(G)
UGO	1.98 ± 0.01	1.78 ± 0.01	77.8 ± 0.4
SGO	1.88 ± 0.02	1.73 ± 0.02	79.4 ± 0.1

[0114]

[0115] (4) UGO 및 SGO의 표면 모폴로지 및 습도센싱 특성

[0116] PET 기판 상에 형성된 2개의 금 전극(전극 간 갭: $50\mu\text{m}$) 위에 UGO 및 SGO 시트를 드롭 코팅(도 3 참조)하여 시트의 습도센싱 특성을 평가하였다.

[0117] 또한, FE-SEM 및 AFM을 이용하여 UGO 및 SGO 필름의 표면 모폴로지를 조사하였다(도 8).

[0118] UGO 필름은 SGO 대비 덜 주름진 평탄한 모폴로지를 나타내었다. Shen *et al.*의 보고에 따르면, SGO 필름에서의 주름진 구조는 인접한 개별 GO 시트 사이의 edge-to-edge 상호작용에 의해 발생한 것이다.

[0119] UGO 필름 내의 시트는 SGO 필름의 경우보다 더욱 작은 edge-to-edge 상호작용을 지녀 덜 주름진 및 균일한 필름을 형성한 것으로 파악된다.

[0120] UGO의 표면 거칠도(R_a)(AFM 이미지 분석으로부터 결정)은 9nm이었으나, 이는 SGO의 표면 거칠도($R_a = 27\text{nm}$) 대비 1/3에 불과한 수치이다(도 9).

[0121] 1V DC 전압 적용 및 7~100% RH 범위 조건에서의 전기적 특성에 기초하여, 습도에 노출되었을 때 UGO 및 SGO 전극의 민감도(20°C 기준)를 평가하였다(도 10).

[0122] UGO 및 SGO 전극 모두 7% RH에서 낮은 전기적 컨덕턴스(2.8×10^{-11} S)를 나타내었다(도 10a). 그러나 RH가 7%에서 100%로 변화함에 따라 UGO의 컨덕턴스(1.2×10^{-7} S)는 약 10^4 배 증가하였다. 반면 SGO의 컨덕턴스(5.7×10^{-8} S)는 약 10^3 배 증가에 머물렀다.

[0123] RH가 7%에서 100%로 증가함에 따라 전기적 컨덕턴스는 기하급수적으로 증가하였으며, UGO 센서는 4339 ± 433 에 이르는 민감도(S) 값을 나타내어 SGO 센서($S = 1982 \pm 122$)보다 2배 이상 민감성이 우수하였다. (* 민감도 $S = [G_{100\%RH} - G_{7\%RH}] / G_{7\%RH}$).

[0124] 즉, 본 발명에 따른 UGO 전극은 H-도핑 그래핀($S = 0.8$), 그래핀 양자점($S = 0.5$) 또는 환원된 그래핀 산화물($S = 0.06$) 등 종래 보고된 센싱 물질보다 $10^3 \sim 10^4$ 배 높은 탁월한 습도 민감도를 나타내었다(표 3).

[0125] [표 3] 저항형 습도센서의 성능 비교

Ref.	Journal	Material	Sensitivity	Relative humidity (Temperature)	Response (Recovery) Time
2	<i>Adv. Mater.</i> 2015	Reduced GO	0.06 (75.7%RH)	4.3-75.7%RH	4 s (10 s)
3	<i>Nano Lett.</i> 2013	Graphene quantum dots	0.5	No data	10 s (20 s)
4	<i>Adv. Mater.</i> 2012	VS ₂ ultrathin nanosheets	30 (0-100%RH)	0-100%RH (25 °C)	30 s (12 s)
5	<i>J. Phys. Chem. C</i> 2012	Carbon nanotube	3.6 (10-70%RH)	10-90%RH (25 °C)	6 s (120 s)
6	<i>J. Exp. Nanosci.</i> 2009	H-doped Graphene	0.8 (4-84%RH)	4-84%RH (25 °C)	3 min (few hours)
7	<i>JACS</i> 2007	SnO ₂ NW	326 (5-85%RH)	5-85%RH (30 °C)	120 s (20 s)
8	<i>Sens. Actuators, B</i> 2004	Nanostructured carbon film	No Data	5-85%RH (20 °C)	No Data
9	<i>Phys. Stat. Sol.</i> 2004	WO ₃ /Y ₂ O ₃	1535 (5-98%RH)	5-98%RH (25 °C)	120 s (360 s)
10	<i>Cryst. Res. Technol.</i> 2004	MgCu Ferrite	No Data	11-100%RH	50 s
11	<i>Phys. Stat. Sol.</i> 2002	ZnO-Y ₂ O ₃	2800 (5-98%RH)	5-98%RH (25 °C)	No Data
Present study		UGO	4339 (7-100%RH)	7-100%RH (20 °C)	0.2 s (0.7 s)
Present study		SGO	1982 (7-100%RH)	7-100%RH (20 °C)	0.1 s (0.3 s)

[0126]

[0127] 전술한 종래 그래핀-기반 습도센서의 열악한 성능은 2가지 이유로 설명될 수 있다: (a) 프로톤 수송에 결정적인 에폭사이드기 및 수산기가 그래핀 기저면에 없다는 점, (b) 환원된 GO의 가장자리에 존재하는 카르복실기가 프로톤 전도를 방해한다는 점이다.

[0128] 이처럼 GO의 크기가 전반적인 프로톤 전도도에 미치는 영향은 GO 시트에서 측정된 프로톤 전도 활성화 엔탈피(E_a)로부터 명확히 확인할 수 있었다. UGO 및 SGO의 전도도를 온도의 함수로 결정하고(도 2a), 이를 이용하여 각각의 Arrhenius 플롯을 도시한 결과(도 2b), UGO에서 프로톤 전도에 대한 활성화 에너지($E_a = 0.63$ eV)는 SGO의 경우($E_a = 1.14$ eV) 대비 절반 정도였는데, 이는 GO의 가장자리 및 입계에 흩어져있는 카르복실기가 평면 프로톤 전도(In-plane proton conduction)를 막는다는 가설을 뒷받침해준다.

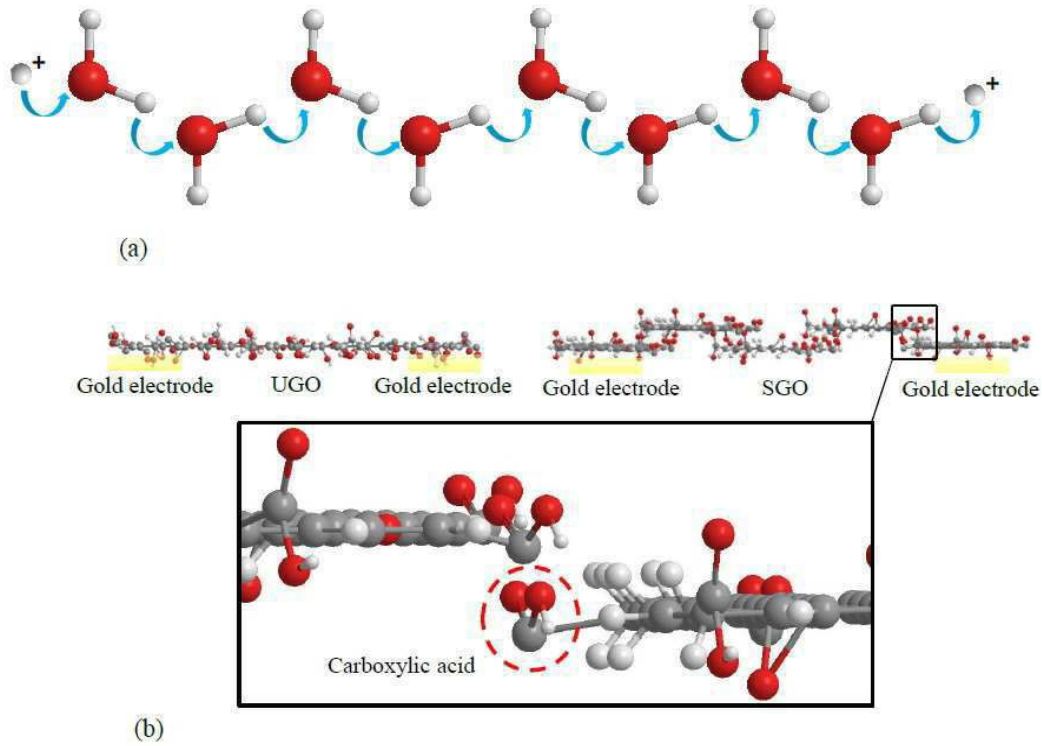
[0129] 습도센서의 응답시간 및 회복시간(정상 상태의 90%에 도달하는데 요구되는 시간)은 UGO 전극의 경우 0.2/0.7초, SGO 전극의 경우 0.1/0.3초로 측정되었다(도 10b).

[0130] UGO 전극이 SGO 전극보다 약간 느린 회복시간을 보였지만, 환원된 GO(4초/10초), 그래핀 양자점(10초/20초), 탄소나노튜브(6초/120초), SnO₂(120초/20초) 또는 H-도핑 그래핀(3분/수 시간) 등 종래 센싱 물질과 비교할 때 유의적으로 짧아진 응답/회복시간임을 주목해야 한다.

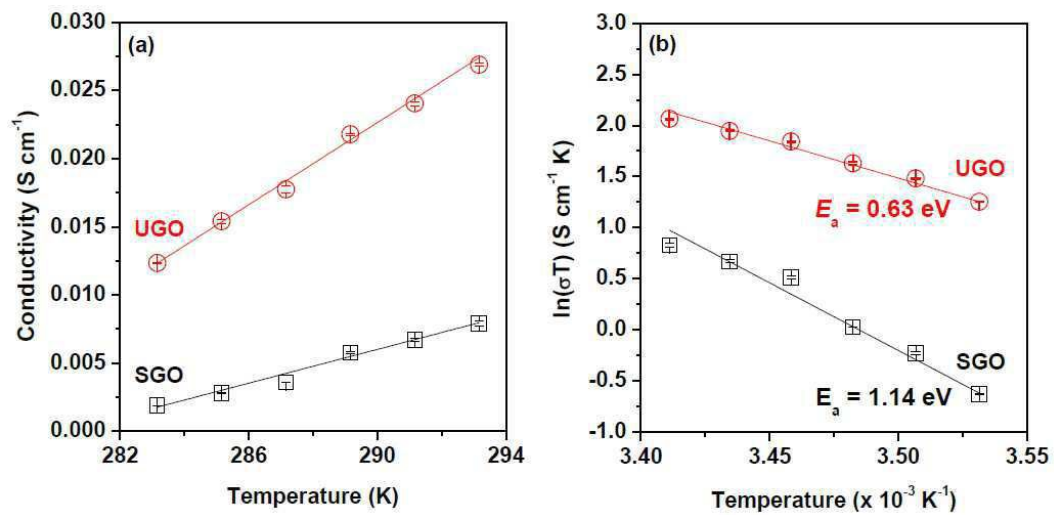
- [0131] 또한, 습도 챔버(97% RH, 20℃)에서 5일에 걸쳐 보관한 결과 나타나는 DC 컨덕턴스 및 AC 전도도에 기초하여 UGO 및 SGO 습도센서의 안정성을 평가하였다(도 10c,d).
- [0132] 평가 결과, UGO 습도센서는 5일 동안의 편차가 $\pm 4.6\%$ 에 불과해, SGO 습도센서($\pm 48.9\%$)와 비교할 때 극명히 비교되는 탁월한 안정성을 보였다.
- [0133] (5) UGO 센서의 손가락 끝 습도센싱 특성
- [0134] 도 11a의 그래픽 다이어그램과 같이, UGO 전극의 손가락 끝 수분센싱에 대한 유용성을 조사하였다.
- [0135] UGO 전극은 손가락 끝 위치가 UGO 표면으로부터 멀어짐에 따라(0.5 → 2.5mm), 손가락 끝 습도에 대해 탁월한 실시간 컨덕턴스 응답을 나타내었다(도 11b).
- [0136] 구체적으로, 손가락 끝-UGO 거리 0.5mm에서, UGO 습도센서는 17.4의 민감도와 더불어 0.6초/1.3초의 매우 빠른 응답/회복시간을 나타내었다(도 11c,d). 또한 손가락 끝-UGO 거리가 0.5mm → 2.5mm로 증가함에 따라 민감도 및 회복/응답시간은 점차적으로 감소하였다. UGO 습도센서의 가장 빠른 응답/회복시간(0.4초/0.7초)은 손가락 끝-UGO 거리 2.5mm에서 얻어졌음을 주목할 필요가 있다.
- [0137] 이를 통해, 본 발명의 UGO-기반 손가락 끝 습도센서는 rGO- 및 VS₂-기반 센서와 비교할 때 민감도(rGO = 0.06; VS₂ = 3) 및 응답/회복시간(rGO = 4초/10초; VS₂ = 30초/12초) 면에서 탁월한 성능을 보임을 알 수 있다.
- [0138] **결과 검토**
- [0139] 본 발명에서는 UGO(측면크기 = $47.4 \pm 22.2 \mu\text{m}$) 또는 SGO 시트(측면크기 = $0.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$) 중 어느 하나로 드롭 코팅된 한 쌍의 금 전극(전극 간 갭 = $50 \mu\text{m}$)을 대상으로 하여, 그래핀 산화물의 크기가 습도센싱 성능이 미치는 영향을 실험하였다.
- [0140] RH가 7%에서 100%로 증가함에 따라, UGO-코팅 전극의 평면 컨덕턴스는 10⁴배 증가한 반면, SGO-코팅 전극의 평면 컨덕턴스는 10³배 증가하였다. UGO 및 SGO 습도센서의 최대 민감도 값은 각각 4339 ± 433 및 1982 ± 122 였으며, 이는 GO의 크기가 평면 컨덕턴스에 영향을 미침을 의미한다.
- [0141] 이러한 GO 크기의 영향은 사이즈가 큰 GO가 (GO 시트 간에 위치하는) 프로톤 호핑 장벽 높이를 감소시켜 기저면을 통한 프로톤 전도에 유리한 조건을 제공한다는 가설을 뒷받침해 주었다.
- [0142] GO 크기가 전반적인 프로톤 전도도에 미치는 영향은 UGO 및 SGO 시트에서 프로톤 전도에 필요한 활성화 엔탈피(E_a)를 계산하여 확인하였다. UGO에서 프로톤 전도의 활성화 엔탈피(E_a = 0.63eV)는 SGO에서 측정된 값(E_a = 1.14eV)의 절반 정도였다. 여기서, E_a 값은 UGO 및 SGO 전극 전도도의 온도-의존성에 기초하여 아레니우스 플롯으로부터 도출, 계산하였다.
- [0143] 또한, UGO 습도센서(편차 $\pm 4.6\%$)는 SGO 습도센서(편차 $\pm 48.9\%$) 대비 탁월한 안정성을 나타내었다. 여기서, 센서 안정성은 습도 챔버(97% RH, 20℃)에서 5일간 보관하여 DC 컨덕턴스 및 AC 전도도를 측정하여 평가하였다.
- [0144] 흥미롭게도, 습도센서의 응답시간 및 회복시간은 GO 시트 크기에 크게 의존하지는 않았다(UGO 전극 = 0.2/0.7초; SGO 전극 = 0.1/0.3초).
- [0145] 비접촉-모드 습도센싱에 본 발명의 저항형 UGO 습도센서(1V의 낮은 DC 전압에서 구동)를 사용한 결과, 센서로부터 0.5mm 떨어진 손가락 끝에 대해 17.4의 민감도 및 0.6초/1.3초의 응답/회복시간으로 수분을 검출해 내었다.
- [0146] UGO 전극의 응답 및 회복시간은 무기계 이황화바나듐(VS₂)(응답/회복시간 = 30초/12초) 등보다 훨씬 빨랐다.
- [0147] 본 발명에 따른 UGO-기반 습도센서는 탁월한 수분센싱 특성을 지니는바, 실시간 피부 수분 모니터링 및 비접촉 온/오프 스위치 센서와 같은 임상 장치와 더불어, 스마트폰 또는 스마트워치에 직접 설치될 수 있는 고속 비접촉 상호작용 장치 등 다양한 분야에 있어 잠재적 유용성이 매우 크다.

도면

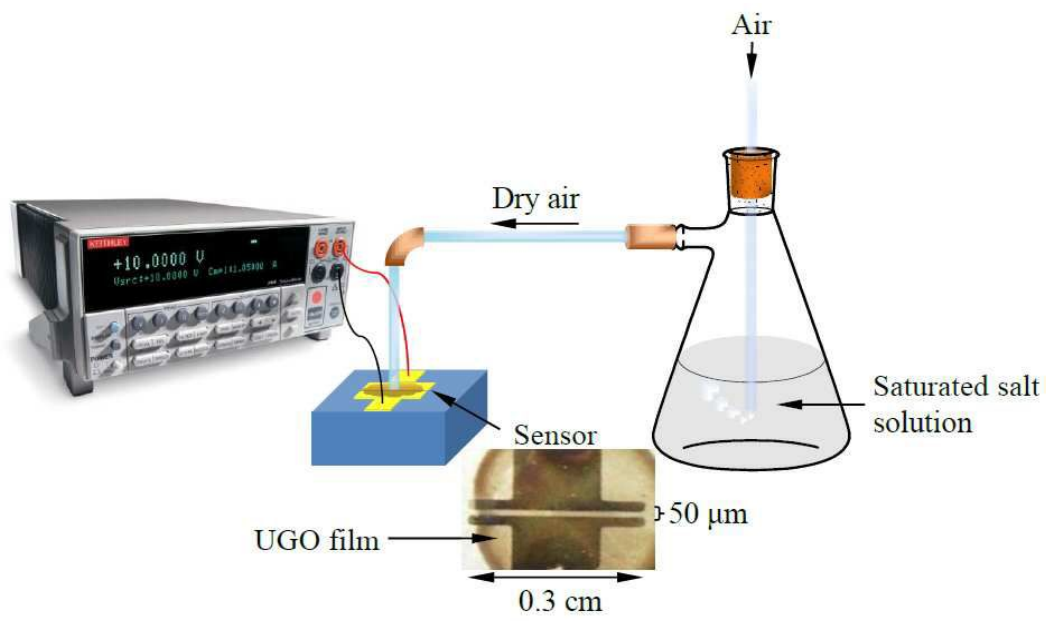
도면1



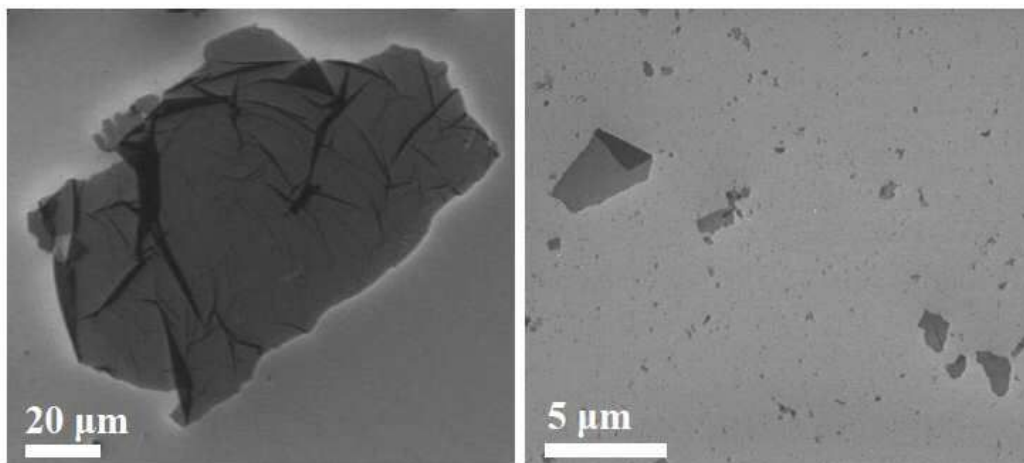
도면2



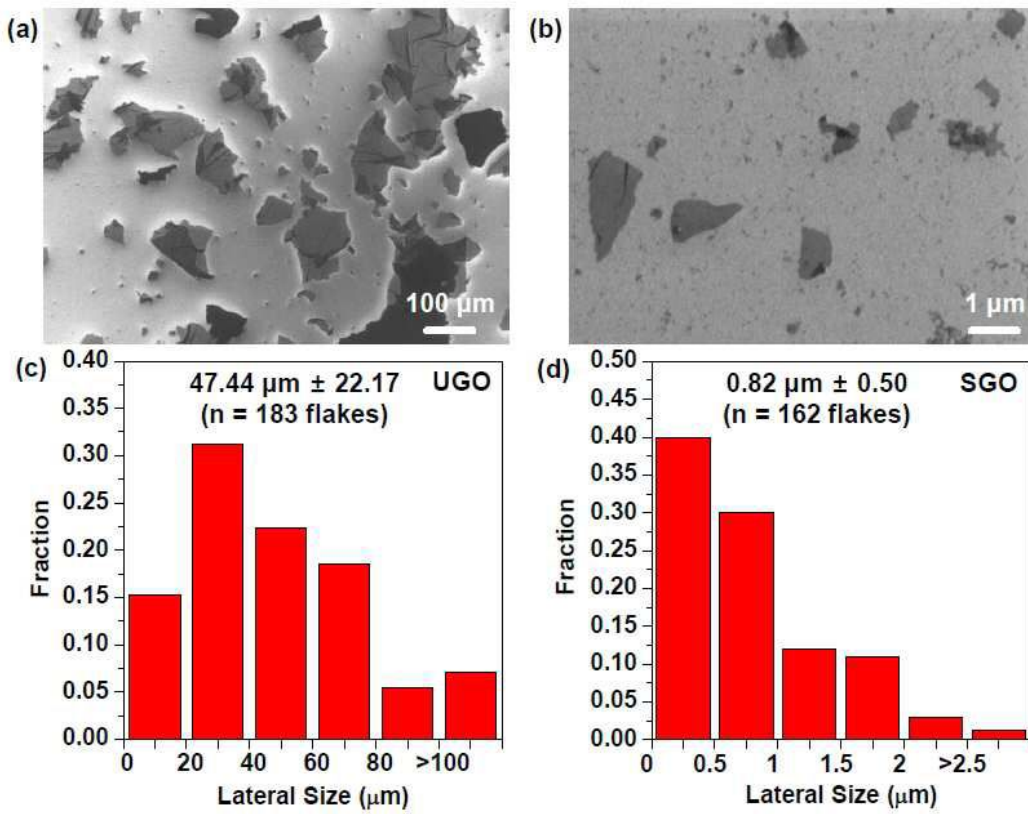
도면3



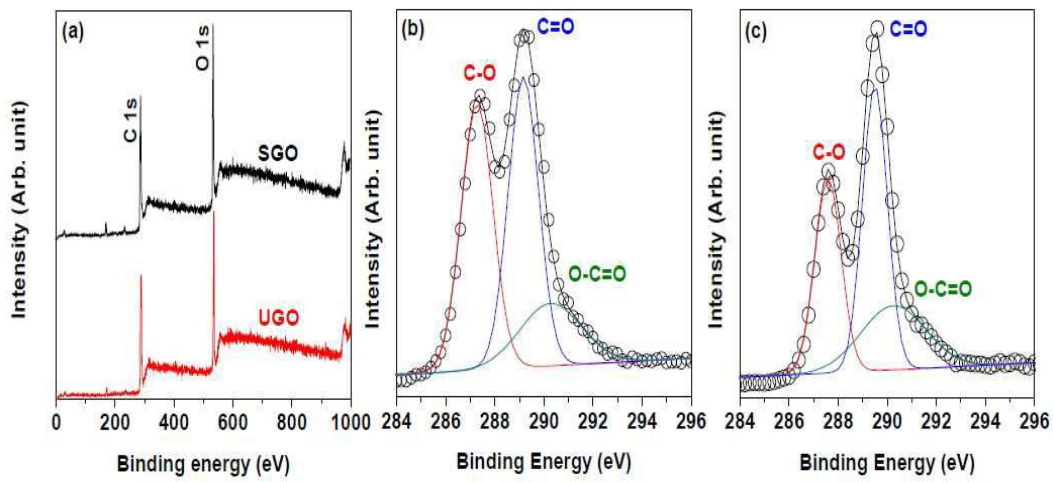
도면4



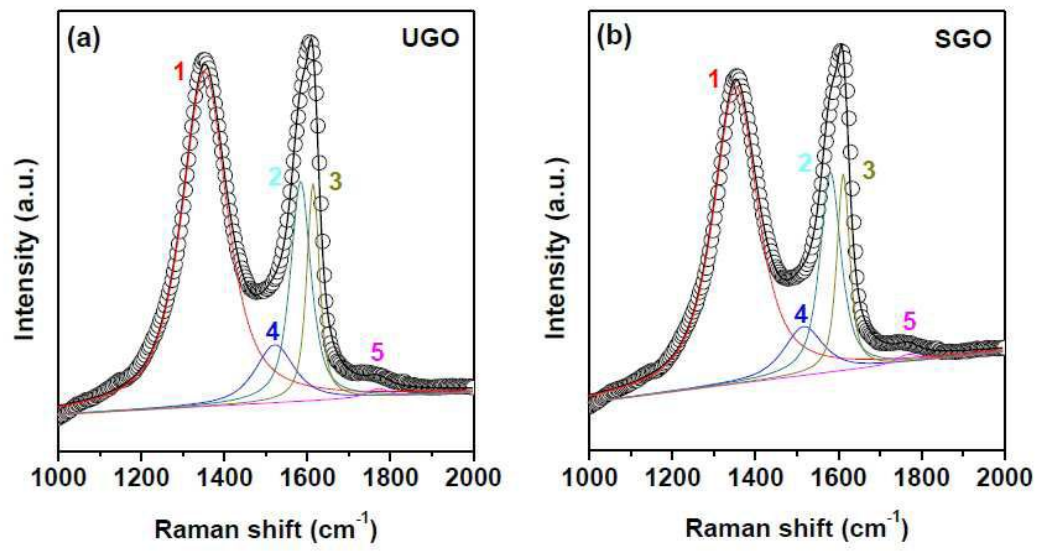
도면5



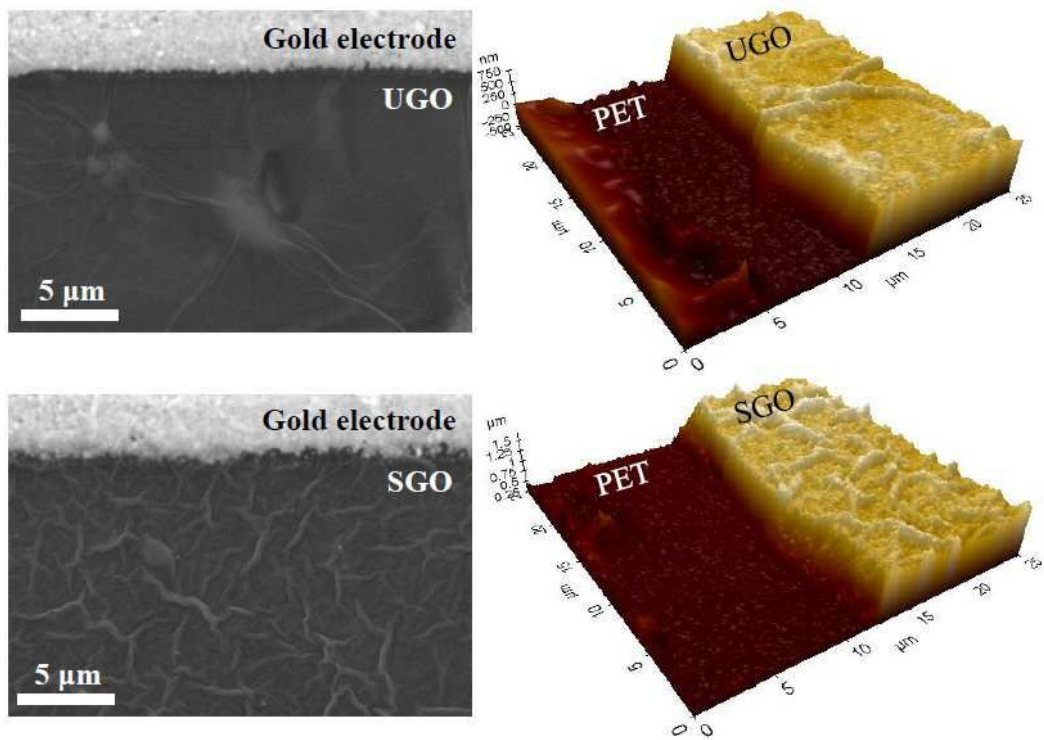
도면6



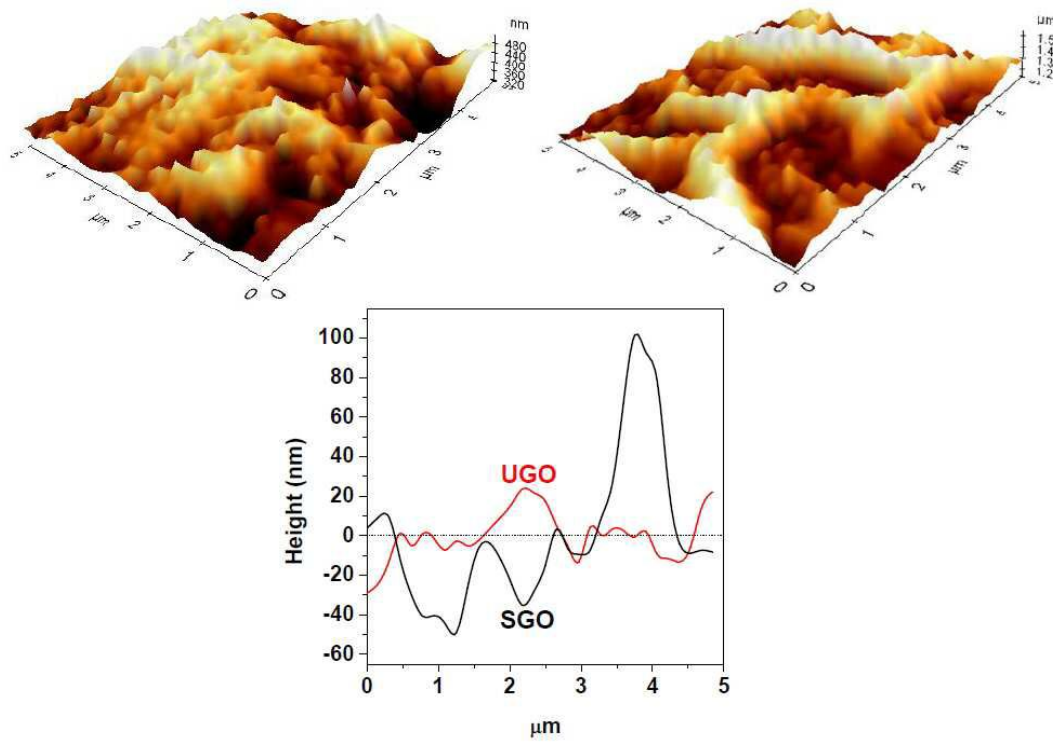
도면7



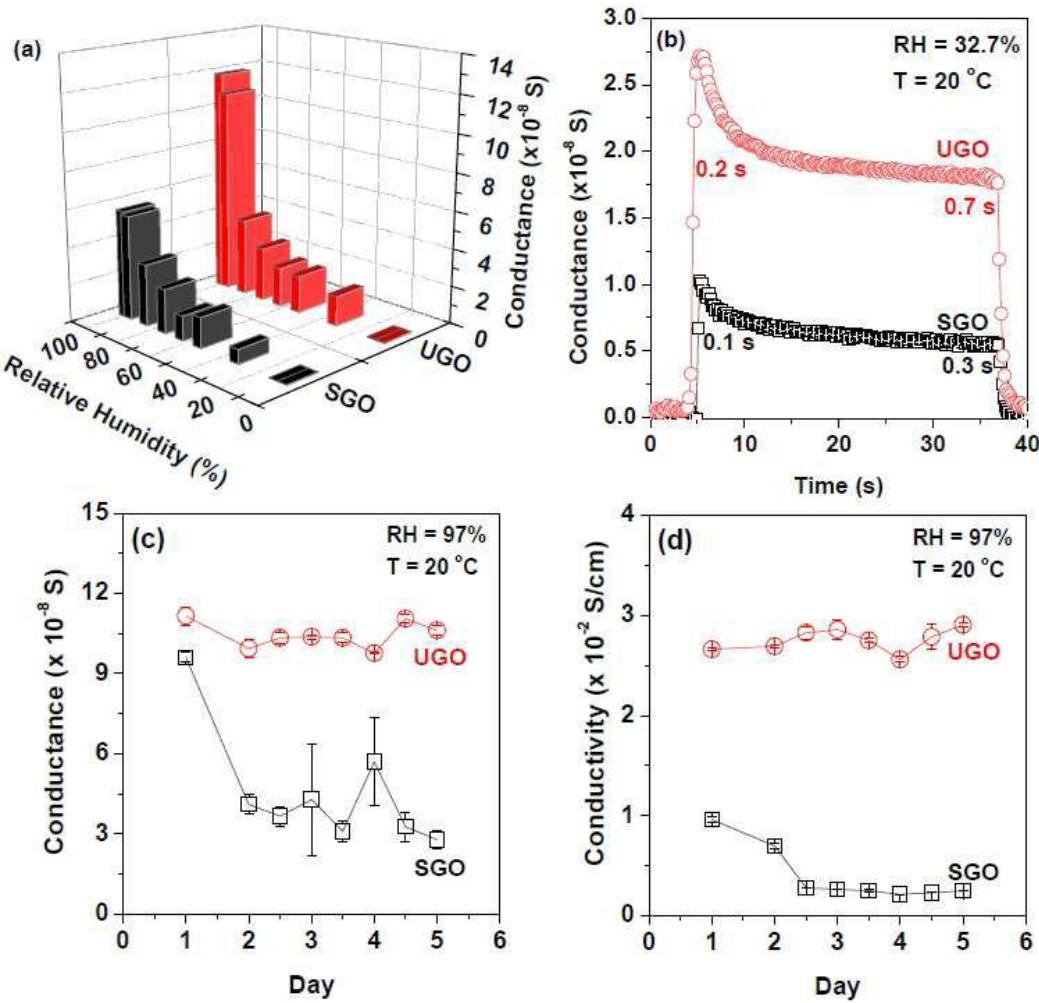
도면8



도면9



도면10



도면11

