



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0024409
(43) 공개일자 2017년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) C23C 14/04 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) B82Y 15/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4074 (2013.01)
C23C 14/042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0119652
(22) 출원일자 2015년08월25일
심사청구일자 2015년08월25일
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

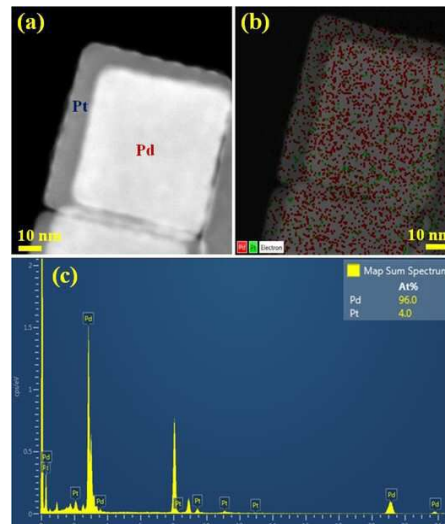
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셸 나노입자 기반 수소센서 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자기조립 단분자막(SAM) 기술을 이용한 단분자막 Pt/Pd 코어-셸 나노입자에 기반을 둔 저항형 수소센서에 관한 것이다. 콜로이드성으로서 Pt/Pd 코어-셸 나노입자는 화학적 경로를 이용하여 합성되었고 단분자 도포막으로 이산화 실리콘/실리콘(SiO_2/Si)기지에서 잘 조립되었다. 단분자막 Pt/Pd 코어-셸의 사용은 Pd 나노입자 재료에 기반을 둔 저항형 수소센서의 반응/회복 시간을 상당히 감소하였다. 센서의 매우 신속한 반응은 단분자막 Pt/Pd 코어-셸의 짧은 확산 길이에 기인한다고 생각된다. 센서는 150℃의 최적의 작동온도에서 6초의 반응 시간과 69초의 회복 시간을 보여주었다. 부가적으로, 제조된 센서는 10,000 ppm H_2 에서 좋은 반복성과 10-10,000 ppm의 탐지 범위를 나타내었는데, 이는 안전한 적용을 위한 H_2 센서의 요구를 만족시켜준다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C23C 14/34 (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A2A2A01002668

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 자가발전형 웨어러블 가스센서에 관한 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

자기조립 단분자막(SAM) 기술을 이용한 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 나노입자를 기지 상에 도포하여 수소를 탐지하는 센서로 만든 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기지는 SiO_2/Si 기지인 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Pt-Pd코어-셀/ SiO_2/Si 기지 상에 금(Au)을 도포하는 것에 의해 센서로 작용하기 위한 2개의 옴릭(Ohmic) 접촉을 형성한 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 2개의 옴릭 접촉 사이의 거리는 0.9cm인 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수소센서의 수소(H_2) 탐지 범위는 10~10,000ppm인 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 수소센서의 제조방법에 있어서,

일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 이용하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 시드 용액을 합성하는 단계;

상기 단계에 의해 합성된 팔라듐 나노큐브 시드 용액을 일정 농도의 클로로플래티닉산 육수화물($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), CTAB, PVP(폴리-비닐피롤리돈) 및 아스코르빅산과 혼합하여 혼합물을 합성하는 단계;

상기 혼합물을 원심분리하고 세척하고 이온제거수로 재확산하며, 자기조립 단분자막(SAM) 기술로 단분자막 Pd/Pt 코어-셀 수용액을 형성하는 단계;

상기 단분자막 Pd/Pt 코어-셀 수용액에 SiO_2/Si 기지를 첨가하여 가열함으로써 상기 SiO_2/Si 기지에 단분자막 Pd/Pt 코어-셀 나노입자가 적어도 1회 이상 도포되어 단분자막 Pt/Pd 코어-셀/ SiO_2/Si 기지를 형성하는 단계 및

상기 단분자막 Pt/Pd 코어-셀/ SiO_2/Si 기지의 표면에 귀금속을 증착하여 옴릭(Ohmic) 접촉층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 SiO_2/Si 기지는 가열판 위에서 가열하여 수분을 제거하는 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 SiO_2/Si 기지가 첨가된 Pd/Pt 코어-셀 수용액을 일정 온도에서 일정 시간동안 가열하는 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Pd/Pt 코어-셀 수용액의 가열 온도는 100°C 이고, 가열 시간은 2시간인 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 스퍼터링에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 자기조립 단분자막(SAM) 기술을 이용하여 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 나노입자를 합성하였고, 이를 SiO_2/Si 기지에 도포하여 수소(H_2) 탐지의 반응/회복 시간을 빠른 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소(H_2)는 산업, 재생 가능 에너지 및 연료전지에서 수많은 적용 대상을 갖는다; 그러나, 농도의 폭넓은 범위($4\sim 75\%$)를 넘어서는 누설은 둘러싸인 공간에서 폭발 또는 질식을 초래할 것이다. 게다가, 연료전지를 이용한 수소(H_2) 차와 같은 운송수단은 프로세서와 안전한 센서 구성 양쪽에서 높은 정확성과 빠른 반응으로 수소(H_2) 가스의 탐지를 요구한다. 그러므로, 높은 민감도와 선택도 및 빠른 반응시간으로 수소를 정밀하게 탐지하기 위한 방법이 환경적인 보호와 인간의 안전을 보증하기 위해 수소(H_2) 에너지 경제의 개발에 대해 요구하게 된다. 안전한 적용대상에 대한 H_2 센서에서 가장 중요한 요구사항은 반응/회복 시간인데, 이는 일반적으로 5초보다 더 짧다.

[0003] 수소(H_2) 센서에서 매우 빠른 반응 시간을 얻기 위해 몇몇 연구 그룹에 의해 다양한 방법들이 시험되고 있다. 전도성(저항형)에 기반을 둔 수소(H_2) 센서의 반응/회복 시간은 센싱 재료에서 동적인 흡수, 흡수 에너지 및 타깃 가스의 확산 길이에 주로 의존하고 있다. 팔라듐(Pd) 및 백금(Pt)과 같은 우수한 촉매는 수소(H_2) 가스 분자에서 동적인 흡수를 강화하기 위해 사용되고 있다. 부가적으로, 매우 다공성 또는 정확히 나노 크기의 센싱 재료는 반응과 회복 시간을 강화하는 것에 기여할 수 있다. 그 대신에, 단분자막 Pd 나노입자(NPs)에 기반을 둔 저항형 수소(H_2) 센서는 나노입자 사이에서 나노 갭을 메우고 있는 것에 의해 1초 내로 매우 짧은 반응 시간을 나타내었다. Pd NPs는 수소(H_2) 흡수 동안에 체적을 팽창시키고 이웃하는 나노입자들은 연결하는데, 이는 수소(H_2) 가스에 노출될 때 단분자막 Pd NPs의 전도성을 증가시키는 것으로 이끌고 있다. 이전의 연구에서, Pd NPs는 단분자막의 형성에 기인하여 1초 내로 나노입자들 사이에서 확장하고 폐쇄하였다. 단분자층 Pd NPs에서, 수소(H_2) 가스 분자는 각 Pd NP의 전체 표면적과 상호작용하는데, 이는 센싱 재료로서 단분자막의 가장 중요한 이점이다.

- [0004] Pd 나노촉매는 우수한 촉매로서 최근에 관심을 얻고 있다. 다양한 형상들 사이에서, Pd 나노큐브는 높은 촉매 활성을 갖고 하이브리드 또는 코어-셀 구조를 구축하기 위한 초기 재료로 되는 것으로 보고되어 있다. 단분자막 Pd NPs에 기반을 둔 저항형 H_2 센서는 매우 빠른 반응 시간을 보여주고 있다. Pt-Pd 코어-셀은 H_2 탐지에 대해 뛰어난데, 이는 두 기능의 코어-셀 형상, 큰 표면적 대 부피 비율 및 양자 크기 사이에서 공동의 상호작용에 기인하여 가능한 강화가 수월하게 될 것이다. Pt-Pd 코어-셀의 수소(H_2) 흡수에 대한 Pt-Pd 코어-셀의 이점은 Pt/Pd 경계에서 결합이다. 이전의 연구에서, 본 발명자는 다른 Pd 나노촉매보다 더 큰 탐지할 수 있는 범위와 더 빠른 반응으로 Pt-Pd 코어-셀 그래핀 하이브리드에 기반을 둔 우수한 수소(H_2) 촉매와 수소(H_2) 센서로서 Pt-Pd 코어-셀을 보고하였다.
- [0005] 본 발명자들은 자기조립 단분자막(SAM) 기술에서 단분자막 Pt-Pd 코어-셀 NPs를 사용하였고 빠른 반응/회복 시간과 높은 수행능력의 기대와 함께 저항형 수소(H_2) 센서에 막을 적용하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1314839호
(특허문헌 0002) 한국 등록특허공보 제10-1340524호
(특허문헌 0003) 미국 공개특허공보 2013-0240439

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) 학회논문 한국 고분자학회지 폴리머 제36권 제5호(2012. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 자기조립 단분자막(SAM) 기술을 이용한 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 나노입자를 SiO_2/Si 기지 상에 도포하여 빠른 반응/회복 시간으로 수소를 탐지하는 센서로 사용할 수 있는 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소 센서는, 자기조립 단분자막(SAM) 기술을 이용한 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 나노입자를 기지 상에 도포하여 수소를 탐지하는 센서로 만든 것을 특징으로 하고 있다.
- [0010] 또 상기 기지는 SiO_2/Si 기지인 것이 바람직하다.
- [0011] 또 상기 Pt-Pd코어-셀/ SiO_2/Si 기지 상에 금(Au)을 도포하는 것에 의해 센서로 작용하기 위한 2개의 오믹(ohmic) 접촉을 형성하며, 상기 2개의 오믹 접촉 사이의 거리는 0.9cm인 것이 바람직하다.
- [0012] 또 상기 수소센서의 수소(H_2) 탐지 범위는 10~10,000ppm인 것이 바람직하다.
- [0013] 또 본 발명의 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조방법은, 일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4) 용액을 이용하여 팔라듐(Pd) 나노큐브 시드 용액을 합성하는 단계; 상기 단계에 의해 합성된 팔라듐 나노큐브 시드 용액을 일정 농도의 클로로플래티닉산 옥수화물($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), CTAB, PVP(폴리-비닐피롤리돈) 및 아스코르빅산과 혼합하여 혼합물을 합성하는 단계; 상기 혼합물을 원심분리하고 세척하고 이온 제거수로 재확산하며, 자기조립 단분자막(SAM) 기술로 단분자막 Pd/Pt 코어-셀 수용액을 형성하는 단계; 상기

단분자막 Pd/Pt 코어-셀 수용액에 SiO_2/Si 기지를 첨가하여 가열함으로써 상기 SiO_2/Si 기지에 단분자막 Pd/Pt 코어-셀 나노입자가 적어도 1회 이상 도포되어 단분자막 Pt/Pd 코어-셀/ SiO_2/Si 기지를 형성하는 단계 및 상기 단분자막 Pt/Pd 코어-셀/ SiO_2/Si 기지의 표면에 귀금속을 증착하여 오믹(Ohmic) 접촉층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0014] 또 상기 SiO_2/Si 기지는 가열판 위에서 가열하여 수분을 제거하는 것이 바람직하다.

[0015] 또 상기 SiO_2/Si 기지가 첨가된 Pd/Pt 코어-셀 수용액을 일정 온도에서 일정 시간동안 가열하되, 가열 온도는 100°C 이고, 가열 시간은 2시간인 것이 바람직하다.

[0016] 또 상기 오믹(Ohmic) 접촉층은 금속마스크와 RF 스퍼터링에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서 및 그의 제조방법에 의하면, 수소를 탐지함에 있어 종래의 본 발명의 수소센서와 비교하여 최적의 작동온도에서 6초와 69초의 빠른 반응/회복 시간을 보여주는 효과가 있다.

[0018] 또 본 발명의 수소센서는 넓은 수소 탐지 범위와 일정 온도의 수소에서 좋은 반복성, 안정성 및 선형성을 보여 주어, 실온(20°C)에서 200°C 까지 매우 잘 작동하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 준비된 상태 그대로의 Pt-Pd 코어-셀 NPs(a)와 NPs의 확대 배율(b)의 SEM 이미지

도 2는 본 발명에 따른 Pt-Pd 코어-셀 NPs의 어두운 TEM 이미지(a)와 EDS 분석(b, c)

도 3은 Pt-Pd 코어-셀 나노입자의 EDS 선 스캐닝 분석

도 4는 1회(a), 2회(b) 및 3회(c) 도포로 SAM 기술을 이용한 단분자막 Pt-Pd 코어-셀 NPs의 SEM 분석

도 5는 10,000 ppm(a)과 다양한 H_2 농도로 150°C 의 작동온도에서 H_2 센서의 반응 값

도 6은 H_2 센서의 센서 샘플 구조(a) 및 작업 원리(b)

도 7은 다양한 H_2 농도(a)와 10,000 ppm H_2 에서 H_2 센싱 수행능력에 대한 작동온도의 효과

도 8은 H_2 센서 수행능력에 대한 작동온도의 효과의 요약

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명에 따른 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서 및 그의 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.

[0021] 본 발명에 따른 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서 및 그의 제조방법을 다음과 같이 구체적으로 설명하도록 한다.

[0022] 먼저 본 발명에 따른 기초립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셀 나노입자 기반 수소센서의 제조를 실험과정을 통해 설명하면 다음과 같다.

[0023] 1. 실험

[0024] 1.1 Pt/Pd 코어-셀 용액의 합성

[0025] Pd 나노큐브 시드 용액은 본 발명자들의 이전의 연구에서 기재된 바와 같이, 일정 농도의 4염화칼륨팔라듐(K_2PdCl_4)용액을 이용하여 30nm의 균일한 크기로 합성되었다. Pd 큐브 상에 Pt 셀은 2ml의 5mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (클로로플라티닉산 육수화물, Sigma-Aldrich) 수용액과 상기한 바와 같은 1.5ml의 Pd 나노큐브 시드 현탁액과 함께 50ml의 100mM 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB) 수용액을 혼합하는 것에 의해 합성되었다. 이어서, 6ml의

PVP(폴리-비닐피롤리돈, Sigma-Aldrich)이 첨가되었고 700 μ l의 새롭게 준비된 250mM의 아스코르빅 산(ascorbic acid)을 첨가하는 것이 뒤따랐으며, 혼합물은 80℃에서 30분 동안 교반되었다. 마지막으로, Pt/Pd 코어-셀의 결과적인 검은 용액은 1000rpm에서 16분 동안 원심분리되었고 초과 계면활성제와 환원제를 제거하기 위해 5시간 세척되었다. 분리된 검은 산출물은 다음의 실험공정을 위해 5ml 이온제거수(DI수)로 재확산되었다.

1.2 SiO₂/Si상에서 Pt/Pd 코어-셀의 단분자막 도포

SiO₂/Si 기지 센서 칩은 0.5×1cm²의 고정된 크기로 몇몇의 조각으로 분할되었다. 기지는 DI수와 아세톤을 이용하여 초음파 욕조에서 세척되었다. SiO₂/Si기지는 모든 수분을 제거하기 위해 가열판 위에서 100℃로 가열되었다. SiO₂/Si기지 상에서 실록산(siloxane) 그룹을 보다 기능적이지게 하기 위해, SiO₂/Si은 증기 상 염류화 공정을 이용하여 트리메틸클로로실란(TMCS, Sigma Aldrich) 으로 처리되었다. TMCS 용액의 소량의 방울은 진공 건조기에서 SiO₂/Si기지의 존재로 가스가 제거되었다. 실록산 그룹을 기능적이지게 한 후에, SiO₂/Si기지는 SAM 고정을 위해 밤새도록 Pt-Pd 코어-셀 용액에 담가두었다. SiO₂/Si기지는 이때 100℃에서 2시간 동안 가열되었다. 실란 기능화와 Pt-Pd 코어-셀을 도포하기 위한 이들 실험 단계는 2시간 또는 3시간 반복되었고, 샘플은 각각 1회, 2회 및 3회 도포하는 것으로 맡겨졌다. 2개의 오믹 접촉은 금속 마스크와 RF 스퍼터링(150 W, 7 mTorr 작업압력)을 통하여 Pt-Pd코어-셀/SiO₂/Si기지 상에 금(Au)을 증착하는 것에 의해 제조되었다. 2개의 접촉 사이에 거리는 0.9 cm이었다.

단분자막 Pt-Pd 코어-셀의 표면은 JSM-6500F 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 특징이 나타나게 되었다. Pt/Pd 코어-셀의 투과전자현미경(TEM)과 고해상도 TEM(HRTEM) 이미지는 초고해상도 방사 전자현미경(JEOL JEM-2100F)을 이용하여 표시되었다. 에너지 분산 X선 분광(EDS) 맵핑과 EDS 스캐닝 전에 의한 성분 분석은 TEM 장비(JEOL JEM-2100F)에 의해 수행되었다. 센서는 둘러 싸여진 환경의 챔버 내부에 설치되었고, 1V로 고정된 바이어스 전압으로 Keithley 프로브 스테이션(SCS-4200)은 센서의 저항 값을 기록하였다. 컴퓨터를 이용한 질량 유량 제어기(ATOVAC, GMC 1200) 시스템은 합성 공기(덕양 주식회사)에서 수소의 농도를 변화시키는 것에 사용되었다. 서로 다른 수소 농도의 가스 혼합물은 분당 50 표준 큐빅 센치미터(sccm)의 일정한 유속으로 전달되었다. 가스 챔버는 센서의 표면을 대기압 조건으로 되돌려 허용하기 위해 각 수소 펄스 사이에서 합성 공기로 정화되었다. 가스챔버에서 습도는 물방울 제어기에 의해 실온에서 대략 30~40% 상대 습도로 유지되었고 N₂ 가스에 의해 챔버 내로 흐르게 되었다. 챔버 내부에 습도 수준은 Testo 625 습도계를 이용하여 실시간으로 모니터링 되었다.

2. 결과 및 토의

도 1은 2단계 화학적인 경로를 통하여 준비된 상태의 그대로의 Pt-Pd 코어-셀의 성공적인 합성을 보여준다. Pd 나노큐브 시드는 크기(대략 40nm)에 있어 매우 균일하였고 잘 구분되었다. Pd 나노큐브는 안정제로써 CTAB의 존재에서 환원제로써 아스코르빅 산과 함께 테트라클로로팔라듐산 칼륨(K₂PdCl₄)의 수용액으로부터 준비되었다. 합성은 (100)-면에서 급속한 Pd 핵성장을 초래하였는데, 이는 Pd 나노큐브의 특징이고 Pd 나노입자(구)의 자연스런 (111)-면과는 다른 것이다. 도 1(b)는 Pt/Pd 코어-셀의 확대 배율을 보여주는데, 이는 코어로서 Pd 큐브의 형성과 셀로서 Pt의 얇은 층을 나타낸다. Pt/Pd 코어-셀은 30분의 성장 후에 대략 60nm의 크기를 가졌다. 도 1(b)에서 보여준 각 나노입자들에서 2개의 별개의 색은 코어-셀 구조를 도시한 것이다.

도 2는 30분의 성장 후 2단계로 시드-매개 방법에 의해 성장된 순수한 Pt/Pd 코어-셀의 TEM 이미지와 EDS 분석을 보여준다. 코어 Pd 큐브와 셀의 Pt 얇은 층으로 구성된 2개의 별개 층은 도 2(a)에 도시되는데, 구조 내부에 밝은 영역은 코어(Pd)를 나타내고 밝은 층보다 비교적 덜 밝은 가장 바깥쪽은 Pt 셀을 나타낸다. 도 2(b, c)에 도시된 바와 같이, EDS 성분 분석은 96%와 4%로 Pd와 Pt의 비율을 입증하였다. 도 2(b)에서 적색과 녹색 점은 각각 Pd와 Pt의 존재를 확인한 것이다. 도 3에서 EDS 선 스캔은 서로 다른 성분 농도로 Pd와 Pt의 존재를 더 확인한 것이다. Pd 성분의 선 전에 Pt 선이 시작하고 나서 일치하게 되는데, 이는 Pd 코어를 덮어서 셀로서 Pt가 존재하는 것을 가리킨다.

도 4는 자기조립 단분자막(SAM) 기술에 의해 SiO₂/Si기지 상에 도포된 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 NPs를 보여준다. Pt/Pd 코어-셀의 밀도는 도포 시간에 따라 증가하였다. Pt/Pd 코어-셀 NPs의 클러스터는 2번의 도포 후에 나타났다. 풍부한 클러스터링은 3번의 도포 후에 관찰되었다. Pt/Pd 코어-셀 NPs의 박막은 3번의 도포 후에 Pt/Pd 필름에 전도성을 보여주었다. 도 4에 도시된 SEM 관찰에 기초하여, Pt/Pd 코어-셀 박막의 전도성은 NPs의 연결

또는 클러스터링 때문이었다.

[0033] 도 5는 150℃의 최적의 온도에서 다양한 H₂농도와 함께 3번의 도포 후에 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 NPs에 기반을 둔 저항형 H₂센서의 반응 값을 보여준다. 일반적으로, 센서는 H₂가스에 노출 후 감소된 저항과 10에서 10,000 ppm의 H₂범위에서 명백한 농도 의존 반응 값을 나타내었다. 센서 반응 값(S)은 H₂가스에 노출에 의해 고정된 바이어스 전압(1V)에서 저항 센서의 저항의 변화 비율로 다음과 같은 식으로 정의된다;

[0034]
$$S(\%) = \Delta R / R_a \times 100 = (R_a - R_g) / R_a \times 100$$

[0035] 여기서, R_a는 합성 공기만의 존재에서 센서의 저항이고, R_g는 일정 농도에 H₂의 존재에서 저항이다. Pt/Pd 코어-셀 NPs 사이에 연결은 도 5(b)에 도시된 바와 같이, H₂ 노출 하에 센서의 저항을 감소시켰다. 도 5(a)는 10,000 ppm H₂와 150℃에서 1사이클의 H₂ 반응 값을 보여준다. 센서는 3.6%의 반응 값(S)을 가졌다; 그러나, 두드러진 반응과 회복 시간은 각각 불과 6초와 69초이었다. 6초의 반응 시간은 매우 빠르고 안전한 적용으로 H₂ 센서의 요구를 만족한다. Pt/Pd 코어-셀 그래핀 하이브리드에 기반을 둔 H₂센서의 본 발명자의 이전 발명과 비교하여, 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 NPs의 반응/회복 시간은 180/72초에서 6/69초로 상당히 감소하였다. 2개의 센싱 재료의 서로 다른 반응 시간은 센싱 메커니즘에 차이 때문이다. 단분자막의 경우에, Pt/Pd 코어-셀 NPs는 부피를 팽창하였고 흡수 반응속도를 용이하게 하기 위해 이웃하는 Pd NPs를 연결하였다. 그 대신에, Pt/Pd 코어-셀-그래핀 하이브리드의 경우에, 저항에 변화는 Pt/Pd NPs와 그래핀 시트 사이에 전하 이동 때문이다. 게다가, 단분자막-센싱 층의 이점은 H₂센서에서 빠른 반응/회복 시간이다.

[0036] 도 6은 센서 구조와 그것의 작동원리를 보여준다. 도 6(a)는 실록산이 SiO₂/Si기지에서 Pt/Pd 코어-셀 NPs를 부착하는 결합제로서 필수적인 역할을 한다는 것을 보여준다. 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 NPs에 기반을 둔 H₂센서의 작동원리는 도 6(b)에 도시되었다. Pd NPs가 H₂ 가스 분자를 흡수하였을 때, 상은 팔라듐 하이브리드를 변화시켰고, 부피는 팽창하였다. 팽창된 Pd NPs는 도 6(b)에 도시된 바와 같이, 입자들 사이에 나노 갭을 감소시키고 2개의 금 전극들 사이에 저항을 감소시킨다. 상승 효과는 Pt/Pd 코어-셀의 촉매 활성을 강화하였다. Pt/Pd 나노입자들의 코어-셀 경계의 계면에서 수소 분자 흡수는 일반적으로 H₂ 센싱 성질을 강화하는 것에 가장 중요한 역할을 한다. 충분한 H₂ 분리와 함께 Pt 셀은 Pt/Pd 코어-셀 NPs의 부피 팽창을 이끄는 코어에서 Pd와 함께 통하여 흐르고 상호작용하기 위한 H₂를 허용한다.

[0037] 도 7은 H₂ 센서의 초기의 저항 값, 반응/회복 시간 및 S(%)에서 작동온도의 효과를 보여준다. 도 (7a)에 도시된 바와 같이, 단분자막 Pt/Pd 코어-셀에 기반을 둔 H₂ 센서는 RT(20℃)에서 200℃까지 넓은 작동온도 범위를 넘는 H₂ 탐지를 위해 잘 작동한다. 센서 신호는 안정적이고 다양한 작동온도로 서로 다른 H₂ 가스 농도에서 좋은 반복성을 나타내게 되었다. 센서의 저항은 20-75℃에서 대략 240Ω이고 150~200℃에서 대략 180Ω이었다. S는 RT(20℃)에서 5.3%이었고 75~200℃에서 10,000 ppm H₂에 따라 3.6%로 감소되었다. 그러나 반응 시간은 도 7(b)에 도시된 바와 같이, 20℃와 150℃에서 51초에서 6초로 상당히 감소되었다.

[0038] 도 8은 H₂ 센서의 S와 반응/회복 시간에서 작동온도의 효과를 요약한 것이다. 이 센서의 최적의 작동온도는 150℃이었다. H₂ 센서의 S%가 150℃의 최적의 작동온도에서 감소하였음에도 불구하고, 센서의 반응 시간은 도 5(b)에 도시된 바와 같이, 불과 6초이었고 다양한 H₂ 농도에서 변화되었다.

[0039] **3. 결론**

[0040] 본 발명에서, 저항형 수소센서를 생산하기 위해 2단계의 화학적 경로를 통하여 Pt/Pd 코어-셀을 합성하였고 SAM 기술을 이용하여 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 나노입자를 제조하였다. 결과는 150℃의 최적의 작동온도에서 10,000 ppm H₂로 6/69초의 매우 빠른 반응/회복 시간을 보여주었다. 게다가, H₂ 센서는 10에서 10,000 ppm의 H₂ 농도 범위에서 좋은 반복성, 안정성 및 선형성으로, 실온(20℃)에서 200℃까지 잘 작동하였다. Pt/Pd 코어-셀의 단분자막은 150℃에서 6초의 최소의 반응시간과 RT에서 최대 51초로, 저항형 H₂ 센서에서 더 빠른 반응 시간을 산출하였다. 단분자막 Pt/Pd 코어-셀 나노입자에 기반을 둔 H₂ 센서는 빠른 반응 시간의 엄격한 요구를 갖는 안전한

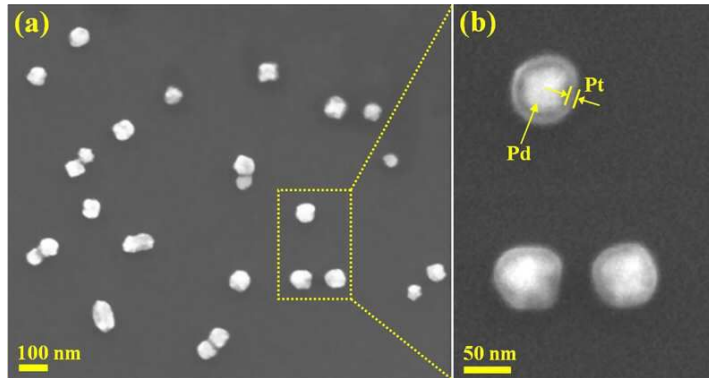
적용을 위해 미래 H_2 탐지를 개발하는 것에 기여하게 될 것이다.

[0041]

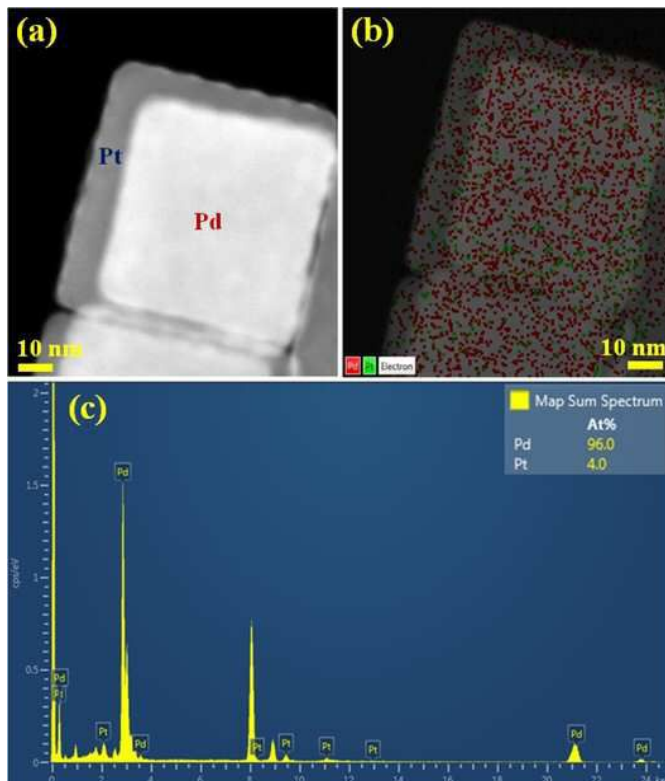
이상과 같이 본 발명에 따른 자기조립 단분자막 백금/팔라듐 코어-셸 나노입자 기반 수소센서 및 그의 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

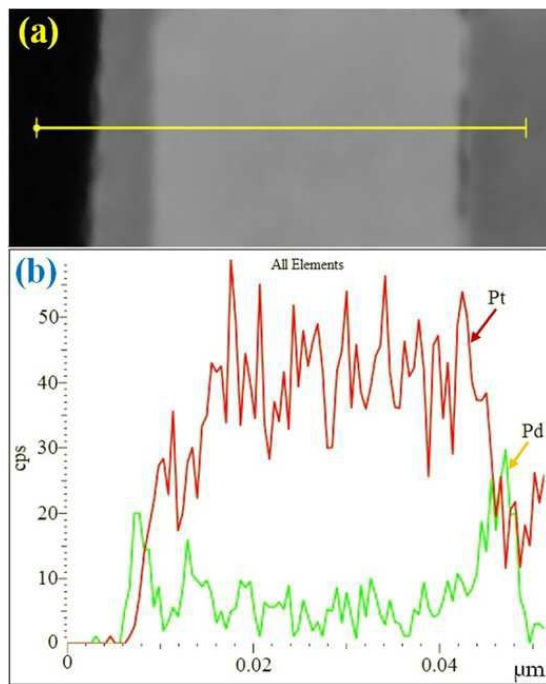
도면1



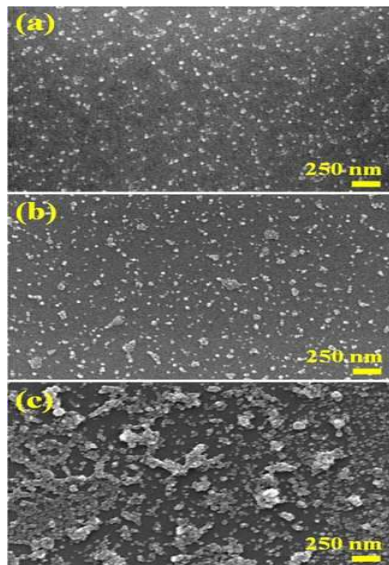
도면2



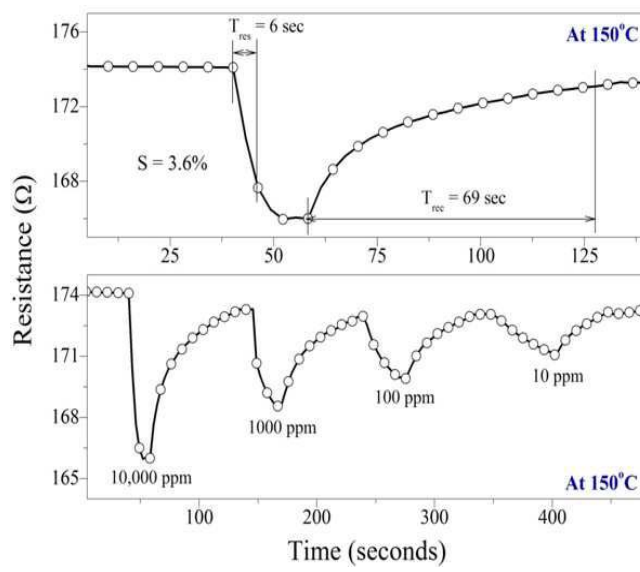
도면3



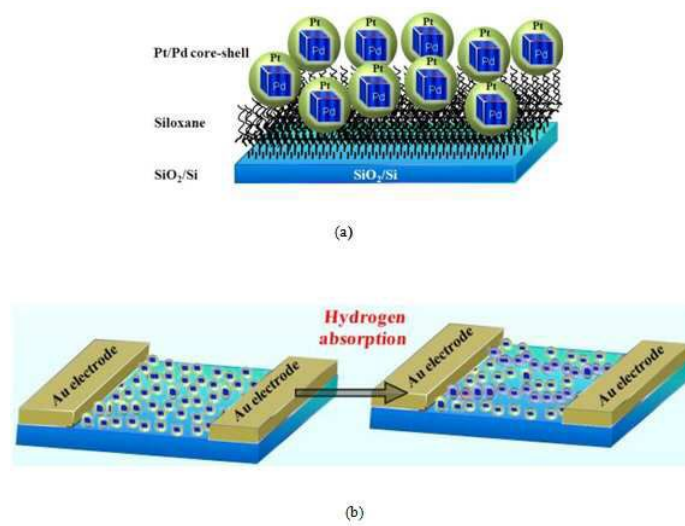
도면4



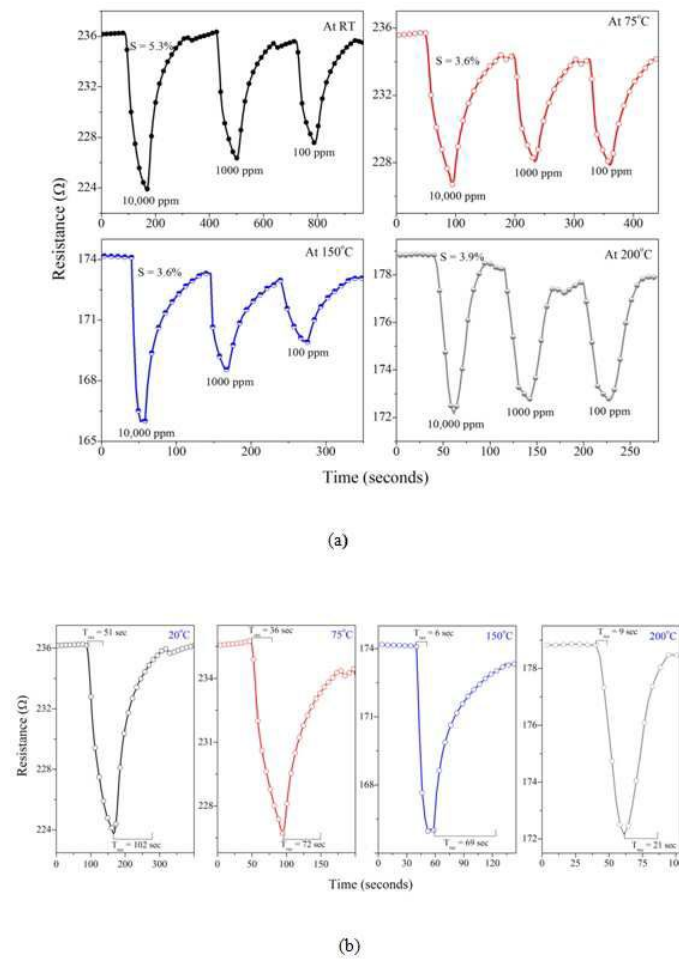
도면5



도면6



도면7



도면8

