



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월02일
 (11) 등록번호 10-1872979
 (24) 등록일자 2018년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/02 (2006.01) *C01G 55/00* (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01) *G01N 31/22* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C01G 9/02 (2013.01)
C01G 55/004 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0020684
 (22) 출원일자 2018년02월21일
 심사청구일자 2018년02월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101745128 B1
 US20040037740 A1
 US20160077069 A1
 Reliable room temperature and flow independent UV driven hydrogen sensor(2017.06.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 재단법인대구경북과학기술원
 대구 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333,
 (72) 발명자
 임상규
 대구광역시 수성구 청수로 261, 1419동 101호(황금동, 캐슬골드파크 4단지)
 황성호
 경기도 화성시 금반1길 14-14, 106동 1층 1호(반송동)
 김영광
 대구광역시 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333 대구경북과학기술원 기숙사 301동 505호
 (74) 대리인
 특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

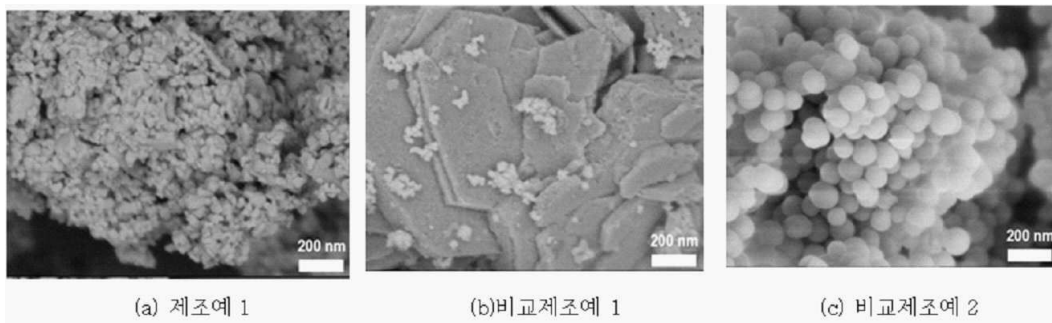
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 수소 감지 복합입자 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비가역적 변색을 통한 수소 감지가 가능한 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 산화아연(ZnO) 나노입자의 표면에 산화팔라듐(PdO) 입자가 부착된 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 상기 복합입자를 활용한 수소 감지 센서, 나노섬유, 고분자 필름 및 도료 등의 응용에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/783 (2013.01)

G01N 31/224 (2013.01)

G01N 33/005 (2013.01)

C01P 2004/64 (2013.01)

C01P 2004/82 (2013.01)

C01P 2006/90 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018010006
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	대구경북과학기술원
연구사업명	스마트섬유융합기술 개발
연구과제명	스마트섬유융합기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	대구경북과학기술원
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 산화아연 입자의 표면에 흡착되며, 4 부피% 농도의 수소 조건에서, 하기 식 1로 표시되는 색차 ΔE 가 20 이상인 수소감지 복합입자.

[식 1]

$$\Delta E = [(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2]^{1/2}$$

(상기 식 1에서, ΔE 는 시료간의 색차이고, 상기 L은 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 명도값, 상기 L'은 수소에 노출되기 전에 측정된 명도값, 상기 a는 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 적색-녹색축에서의 위치, 상기 a'은 수소에 노출되기 전에 측정된 적색-녹색축에서의 위치, 상기 b는 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 노란색-파란색 축의 위치, 상기 b'은 수소에 노출되기 전에 측정된 노란색-파란색 축의 위치이다.)

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 산화아연 입자가 바다 부분이고, 상기 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 섬 부분인 해도 구조를 갖는 수소감지 복합입자.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 산화아연 입자의 표면적 중, 상기 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 흡착된 표면적의 비율이 50 ~ 100%인 수소감지 복합입자.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 산화아연 입자는 평균입경이 10 내지 1000nm인 수소감지 복합입자.

청구항 15

제 11항에 있어서,

상기 산화팔라듐 나노입자는 평균입경이 0.1 내지 30 nm인 수소감지 복합입자.

청구항 16

삭제

청구항 17

제 11항에 있어서,

상기 수소감지 복합입자는 수소 가스에 의한 비가역적 색상변화를 나타내는 수소감지 복합입자.

청구항 18

제 11항 내지 제 15항 및 제 17항에서 선택되는 어느 한 항의 수소감지 복합입자를 포함하는 수소감지 센서.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 수소감지 센서는 적층체, 필름, 시트, 섬유 및 3차원 정형체에서 선택되는 어느 하나의 형태인 수소감지 센서.

청구항 20

제 11항 내지 제 15항 및 제 17항에서 선택되는 어느 한 항의 수소감지 복합입자를 포함하는 도료 조성물.

청구항 21

제 20항의 도료 조성물을 도포하여 형성된 도막을 포함하는 수소감지 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비가역적 변색을 통한 수소 감지가 가능한 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 산화아연(ZnO) 나노입자의 표면에 산화팔라듐(PdO) 입자가 부착된 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 상기 복합입자를 활용한 수소 감지 센서, 나노섬유, 고분자 필름 및 도료 등의 응용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소는 산업전반에서 암모니아 합성, 원유정제, 염산 제조 및 다양한 금속산화물 환원 등에 사용되는 원료이다.

또한 수소는 에너지 밀도가 높고 연소 후 부산물이 환경오염을 일으키지 않으므로 화석연료를 대체할 수 있는 탁월한 에너지원으로 지목되고 있다. 그러나 수소는 공기 중 폭발하한농도가 4 부피%에 이르고 무취 무색 무미의 특징을 가지고 있기 때문에 수소 감지가 어려운 단점이 있어 수소누출 시 위험한 인제가 일어날 수 있는 위험이 크다.

- [0003] 그러므로 수소를 사용하는 산업 전반에 정확하고 신속한 수소감지가 가능한 수소센서의 개발이 필요하다. 현재 까지 개발된 수소 센서는 촉매를 활용하거나 열, 전기, 저항, 일 함수의 변화를 통해 감지하는 원리로 작동한다. 그러나 이러한 상용 수소 센서들은 외부전원이 필요하여 적용영역이 제한되는 단점이 있다.
- [0004] 따라서 수소 누출 시 수소의 감지가 외부전원이 필요 없는 원리로 작동하는 소재를 개발할 필요가 있으며, 산업 전반에서 이 소재를 활용 시 수소누출의 여부가 기록되어야하는 필요성이 있으므로 비가역적인 감지를 동시에 만족할 수 있는 소재의 개발이 필요하다.
- [0005] 이를 해결하기 위한 가변수소변색 센서가 개발되고 있는데, 예를 들면, PdO/TiO₂, Pd/WO₃, Pd/MoO₃, Pd/WO₃-SiO₂, MoO₃/PtPd/Pt 등의 합금이 개발되었지만, 제조비용의 과다, 민감도의 여전한 부족 등의 단점이 있어서 산업분야에서 폭넓게 사용되지 못하고, 실제로 대량 상업화에 이르지 못하고 있다.
- [0006] 또한 한국공개특허 제10-2014-0134174호에서는 기관위에 팔라듐(Pd) 나노입자가 증착되어 있는 산화아연 나노로드를 갖는 센서가 개시되어 있으나, 산소와 수분에 의해 시간에 따라 센서의 반응 효율이 현저히 저하되는 문제가 있다.
- [0007] 따라서 민감도와 더불어서 경제성 있는 수소 센서용 물질의 제조기술이 필요하고 이를 활용한 수소감지 센서의 개발이 긴급히 요구되고 있다. 또한 민감도의 향상과 더불어 센서의 감도와 응답성을 저하시키지 않으면서도 저가이며 공정이 단순하고 내구성이 보장되는 새로운 검출 센서에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0134174호(2014.11.21)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 비가역적 변색을 통해 수소 감지가 가능한 산화팔라듐-산화아연 복합입자를 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 수소 누출 시 저농도에서도 원활히 시각적으로 감지할 수 있는 수소 기체에 대한 민감도가 높은 산화팔라듐-산화아연 복합입자를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 다양한 종류의 가스 성분들이 혼합되어 있을 경우라도 수소에 대한 반응선택성이 우수하여, 다른 가스에 대한 영향을 받지 않는 산화팔라듐-산화아연 복합입자를 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 수소 감지 산화팔라듐-산화아연 복합입자를 사용하여 수소기체에 대한 민감도가 현저히 상승하고, 저농도에서도 원활히 시각적으로 감지할 수 있으며, 다양한 종류의 가스 성분들이 혼합된 경우에도 수소에 대한 반응선택성이 우수하여 다른 가스에 대한 영향을 받지 않는 수소 감지 센서, 고분자 필름, 나노섬유 및 도료를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 양태는
- [0014] a) 팔라듐 전구체를 산수용액에 용해하여 산화팔라듐 전구체 수용액을 제조하는 단계; 및
- [0015] b) 상기 산화팔라듐 전구체 수용액과 산화아연 입자를 혼합 및 반응하여, 서로 면접하여 성장하는 산화팔라듐 나노입자가 산화아연입자의 표면에 흡착된 수소감지 복합입자를 제조하는 단계;
- [0016] 를 포함하는 수소감지 복합입자의 제조방법이다.

- [0017] 본 발명의 다른 양태는 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 산화아연 입자의 표면에 흡착된 수소감지 복합입자이다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 수소감지 복합입자를 포함하는 수소감지 센서이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 수소감지 복합입자를 포함하는 도료 조성물이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 도료 조성물을 도포하여 형성된 도막을 포함하는 수소감지 센서이다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 수소감지 복합입자는 수소 노출 전후의 가시적인 색 변화가 종래와 상이하게 저 농도의 수소 가스의 노출에서도 뚜렷하여, 수소 감지 또는 감도가 현저히 우수하며, 수소 가스 감응 선택성이 우수하고, 장기 안정성이 우수하며, 공정이 단순하고, 제조원가를 낮출 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 수소변색 복합입자, 고분자필름, 섬유, 도료 및 이의 제조방법은 더욱 단순화된 공정으로 다양한 형태의 우수한 변색성능의 수소변색센서를 제조할 수 있으며 동시에 가격경쟁력을 높일 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1 a, b, c 는 각각 본 발명의 제조예 1, 비교제조예 1 및 2의 복합입자의 SEM 이미지이다.
 도 2 a, b, c는 각각 본 발명의 제조예 1, 비교제조예 1 및 2의 TEM 이미지이다.
 도 3의 a 및 b는 각각 실시예 1에 따라 제조한 필름 사진 및 필름이 수소 노출된 후의 변색을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0025] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일 반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효 과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0026] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0028] 본 발명은 다음과 같이 본 발명이 목적으로 하는 산화아연 입자의 표면에 흡착되어 형성되는 산화팔라듐입자를 가지는 수소민감성 복합입자를 제조할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 발명자들은 하기 방법으로 제조하는 경우, 산화아연 입자의 표면에 팔라듐산화물 나노입자가 매우 조 밀하게 형성되는 특이현상을 발견하였으며, 종래의 본 기술분야의 다른 금속산화물 등의 무기입자에서는 얻을 수 없는 특이한 현상으로서, 산화아연을 제외한 금속산화물을 이용하여 동일한 공정으로 제조한다고 하여도, 다 른 종류의 입자들에 비하여 산화아연을 사용하는 경우에 표면에 흡착되는 팔라듐산화물의 농도가 현저하게 많은 양으로 흡착함을 발견하였다.
- [0030] 또한 상기의 수소 감지 복합입자는 수소 노출 전후의 가시적인 색 변화가 종래와 상이하게 저 농도의 수소 가스 의 노출에서도 뚜렷하여, 수소 감지 또는 감도가 현저히 우수하며, 장기 안정성이 우수하며, 공정이 단순하고, 제조원가를 낮출 수 있음을 확인하였다.
- [0031] 또한 본 발명은 상기 본 발명의 복합입자를 열가소성 수지 또는 열경화성 수지와 충분히 혼합 교반하여 사출 또 는 압출하여 필름, 테이프, 시트 또는 3차원적 성형체를 제조하거나 또는 종래의 통상의 페인트나 도료 혼합물 을 제조하여 도포 및 건조함으로써, 저 농도의 수소누출에도 충분히 비가역적 변색이 되어 수소누출을 조기에 검출할 수 있는 센서로서의 기능을 할 수 있는 것도 본 발명의 범주에 속한다.
- [0033] 본 발명의 일 양태는 a) 팔라듐 전구체를 산수용액에 용해하여 산화팔라듐 전구체 수용액을 제조하는 단계; 및

- [0034] b) 상기 산화팔라듐 전구체 수용액과 산화아연 입자를 혼합 및 반응하여, 서로 면접하여 성장하는 산화팔라듐 나노입자가 산화아연입자의 표면에 흡착된 수소감지 복합입자를 제조하는 단계;
- [0035] 를 포함하는 수소감지 복합입자의 제조방법이다.
- [0036] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계 후, c) 상기 수소감지 복합입자를 분리 회수하고, 60 ~ 100 °C에서 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 복합입자는 상기 산화팔라듐 나노입자가 서로 면접하여 성장하여, 상기 산화아연 입자의 표면에 흡착되는 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화팔라듐 나노입자는 평균입경이 0.1 내지 30 nm인 것일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연 입자는 평균입경이 10 내지 1000 nm인 것일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산수용액은 무기산 또는 유기산을 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산수용액은 염화수소 수용액인 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에서, 상기 팔라듐 전구체와 산수용액의 혼합비율은 1 : 1.5 ~ 3 몰비로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화팔라듐 전구체 수용액의 농도는 0.05 ~ 10 mM인 것일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연 입자의 함량은 0.5 ~ 5 g/L인 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계에서 반응은 10 ~ 90 °C에서, 100 ~ 800 rpm으로 1 ~ 60분 동안 교반하는 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 다른 양태는 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 산화아연 입자의 표면에 흡착된 수소감지 복합입자이다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연 입자가 바다 부분이고, 상기 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 섬 부분인 해도 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연 입자의 표면적 중, 상기 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 흡착된 표면적의 비율이 50 ~ 100%인 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연 입자는 평균입경이 10 내지 1000 nm인 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화팔라듐 나노입자는 평균입경이 0.1 내지 30 nm인 것일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에서, 4 부피% 농도의 수소 조건에서, 하기 식 1로 표시되는 색차 ΔE가 20 이상인 것일 수 있다.
- [0052] [식 1]
- [0053]
$$\Delta E = [(L-L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2]^{1/2}$$
- [0054] (상기 식 1에서, ΔE는 시료간의 색차이고, 상기 L은 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 명도값, 상기 L' 은 수소에 노출되기 전에 측정된 명도값, 상기 a는 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 적색-녹색축에서의 위치, 상기 a' 은 수소에 노출되기 전에 측정된 적색-녹색축에서의 위치, 상기 b는 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 노란색-파란색 축의 위치, 상기 b' 은 수소에 노출되기 전에 측정된 노란색-파란색 축의 위치이다.)
- [0055] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 복합입자는 수소 가스에 의한 비가역적 색상변화를 나타내는 것일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 수소감지 복합입자를 포함하는 수소감지 센서이다.
- [0057] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 센서는 적층체, 필름, 시트, 섬유 및 3차원 성형체에서 선택되는 어느 하나의 형태인 것일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 수소감지 복합입자를 포함하는 도료 조성물이다.

- [0059] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 도료 조성물을 도포하여 형성된 도막을 포함하는 수소감지 센서이다.
- [0061] 이하는 본 발명의 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0062] 먼저, 본 발명의 수소감지 복합입자를 제조하는 방법에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따른 제조방법에서 a)단계는 팔라듐 전구체를 산수용액에 용해하여 산화팔라듐 전구체 수용액을 제조하는 단계이다.
- [0064] 더욱 구체적으로 팔라듐 전구체와 무기산 또는 유기산을 포함하는 산수용액과 화학양론적으로 혼합하여 반응시켜 산화팔라듐 전구체 수용액을 제조하는 단계이다.
- [0065] 더욱 구체적으로, 팔라듐 전구체를 염산수용액에 1 : 1.5 ~ 3 몰비로 혼합하여 0.05 ~ 10 mM 농도의 염화팔라듐산(H_2PdCl_4) 용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0066] 상기 팔라듐 전구체는 통상적으로 팔라듐이 함유된 전구체 시약으로 사용할 수 있는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 아세트산 팔라듐, 염화 팔라듐 및 질산 팔라듐 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 더욱 바람직하게는 염화 팔라듐인 것일 수 있다.
- [0067] 상기 산수용액은 무기산 또는 유기산인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 예를 들면, 무기산으로 염화수소 수용액, 즉, 염산 등을 사용하는 것일 수 있다. 유기산으로 아세트산 등을 사용하는 것일 수 있다.
- [0068] 더욱 구체적으로 상기 팔라듐 전구체를 염산수용액에 1 : 1.5 ~ 3 몰비로 혼합함으로써 화학양론적으로 반응시켜 염화팔라듐산(H_2PdCl_4) 용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0069] 또한, 산화팔라듐 나노입자를 산화아연 입자의 표면에 성장시키기 위한 상기 산화팔라듐 전구체 수용액의 농도는 0.05 ~ 10 mM인 것일 수 있으며, 상기 0.1~ 20 mM의 염산이 함유된 수용액에 해리하여 염화팔라듐산(산화팔라듐전구체)을 제조할 수 있다.
- [0070] 상기 산화팔라듐 전구체의 농도가 0.05 mM미만일 경우에는 금속산화물 입자 표면에 산화팔라듐이 잘 성장하지 않을 수 있으며, 10 mM 초과일 경우에는 상기조건에서 금속산화물이 팔라듐전구체 용액 내의 과량의 HCl에 의해 해리되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0071] 다음으로 b)단계는 상기 산화팔라듐 전구체 수용액과 산화아연 입자를 혼합 및 반응하여 산화아연입자의 표면에 서로 면접하여 성장하는 산화팔라듐 나노입자가 흡착된 수소감지 복합입자를 제조하는 단계이다.
- [0072] 본 발명의 복합입자의 기재는 산화아연(ZnO)으로서, 특이하게도 본 발명의 팔라듐산화물 전구체와 반응시킬 경우 팔라듐산화물 유리입자 또는 그들 자체의 응집체로 형성되는 것 보다는, 산화아연의 표면에 나노입자형태로 흡착되어 흡착되는 양이 현저히 증가되는 특이한 특성을 나타내었다. 상기 산화아연 입자는 평균입경이 10 내지 1000nm인 것일 수 있다.
- [0073] 상기 단계에서, 상기 산화아연의 함량은 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, 0.01 ~ 100 g/L 농도로, 바람직하게는 0.1 ~ 5g/L 농도로 사용하는 것일 수 있다. 상기 범위에서, 상기 산화팔라듐 전구체 수용액과 산화아연 입자를 혼합 시 고속 교반하여 산 염기 반응으로 복합입자를 제조하는 것이, 산화아연 입자의 표면에 산화팔라듐 나노입자가 대부분 흡착되는 효과를 가져서 좋다. 제조된 복합입자의 평균 입자 사이즈는 10 ~ 1000 nm 인 것일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 복합입자를 제조하는 반응단계에서는 충분한 교반 하에서 상온 또는 10 ~ 90℃에서 충분히 반응시키는 것이 좋다. 더욱 구체적으로, 10 ~ 90 °C, 바람직하게는 20℃ ~ 30℃에서, 100 ~ 800 rpm의 속도, 바람직하게는 400 ~ 600 rpm의 속도로 1 ~ 60분간, 바람직하게는 1 ~ 30분 동안 교반하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 산화아연 입자의 표면에 산화팔라듐이 조밀하게 흡착된 수소감지 복합입자를 제조할 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 b)단계의 다른 양태는 산화아연 나노입자의 수성현탁액을 제조하고, 상기 산화아연 나노입자 수성현탁액과 상기 팔라듐전구체 수용액을 반응시켜 상기 산화아연입자의 표면에 산화팔라듐을 흡착시키는 것일 수 있다.
- [0076] 다음으로 상기 b)단계 후에 수소감지 복합입자를 분리하여 회수하고, 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 필터링하여 고형분을 분리하여 회수하고, 건조하는 것일 수 있다. 이때 건조 단계는 열풍, 오븐 등

을 이용하는 것일 수 있으며, 60 ~ 100 ℃, 더욱 구체적으로 70 내지 90 ℃에서 건조되는 것일 수 있다.

- [0078] 상기의 제조방법에 따라 제조된 본 발명의 일 양태의 수소감지 복합입자는 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 산화아연 입자의 표면에 흡착된 수소감지 복합입자이다.
- [0079] 상기 수소감지 복합입자는 상기 산화아연 입자가 바다 부분이고, 상기 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 섬 부분인 해도 구조를 갖는 것일 수 있다. 즉, 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 산화아연 입자의 표면에 흡착되며, 산화팔라듐 나노입자의 응집체가 섬 부분을 이루는 것일 수 있다.
- [0080] 이때 상기 산화아연 입자의 표면적 중, 상기 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 흡착된 표면적의 비율이 50 ~ 100%인 것일 수 있다. 즉, 서로 면접한 형태의 산화팔라듐 나노입자들이 뭉쳐진 응집체의 면적이 상기 산화아연 입자의 표면적 중, 50 ~ 100%인 것일 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연의 표면에 성장한 산화팔라듐 나노입자의 평균입자의 크기는 1 내지 20nm 인 것일 수 있으며, 20nm 초과인 경우에는 표면적이 적어져서 색상의 변화가 뚜렷하게 나타나지 않을 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 양태에서, 상기 산화아연 입자 및 상기 산화팔라듐 나노입자는 100:0.01 ~ 100: 15의 중량비로 상기 산화팔라듐 나노입자가 상기 산화아연 입자의 표면에 성장하여 흡착되어 있을 수 있다. 상기의 함량범위에서 감도 성능이 좋고, 수소가스에 대한 감지 선택성이 더욱 우수하고, 경제적이어서 좋다.
- [0083] 또한 본 발명의 수소감지 복합입자는 산화팔라듐 나노입자가 서로 면접하면서 산화아연 표면에서 성장하고, 그 면접하는 비율이 높을수록 수소감지 능력이 증가된다. 특별히 제한하는 것은 아니지만 본 발명의 도 1(a)에서 보듯이 면접하는 산화팔라듐 입자의 면적이 산화아연 입자 표면의 50% 이상, 더욱 구체적으로 50 내지 100%가 되도록 성장시키는 것이 특히 좋다. 더욱 좋게는 산화아연 입자의 표면 전체에 산화팔라듐 나노입자가 면접하여 서로 연결되도록 하는 것이 가장 좋다. 상기 표면적은 SEM등의 사진을 이용하여 측정함으로써 용이하게 측정할 수 있으므로, 여기서는 더 이상 자세히 설명하지 않는다. 예를 들면, 산화아연입자가 4개 이상 포함하도록 배율을 조절하고, 산화팔라듐 나노입자가 서로 연결되지 않고 산화아연입자의 표면이 보이는 면적을 10곳 이상 측정하여 평균을 내어 측정할 수 있다.
- [0084] 또한 본 발명의 수소감지 복합입자는 수소 가스에 의한 비가역적 색상변화를 나타내며, 4 부피% 농도의 수소 조건에서, 하기 식 1로 표시되는 색차 ΔE가 20 이상, 더욱 구체적으로 20 ~ 72일 수 있다.
- [0085] [식 1]
- [0086]
$$\Delta E = [(L-L')^2 + (a - a')^2 + (b- b')^2]^{1/2}$$
- [0087] (상기 식 1에서, ΔE는 시료간의 색차이고, 상기 L은 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 명도값, 상기 L' 은 수소에 노출되기 전에 측정된 명도값, 상기 a는 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 적색-녹색축에서의 위치, 상기 a' 은 수소에 노출되기 전에 측정된 적색-녹색축에서의 위치, 상기 b는 4 부피% 농도의 수소에 2분간 노출된 조건에서 측정된 노란색-파란색 축의 위치, 상기 b' 은 수소에 노출되기 전에 측정된 노란색-파란색 축의 위치이다.)
- [0089] 본 발명의 다른 양태는 본 발명의 일 양태에 따른 수소감지 복합입자를 포함하는 수소감지 센서이다.
- [0090] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 센서는 적층체, 필름, 시트, 섬유 및 3차원 성형체에서 선택되는 어느 하나의 형태인 것일 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 수소감지 센서는 본 발명의 일 양태에 따른 수소감지 복합입자를 포함하는 도료 조성물을 도포하여 형성된 도막을 갖는 포함하는 것일 수 있다.
- [0092] 구체적으로, 상기 수소감지 복합입자를 열가소성 수지 또는 열경화성 수지와 충분히 혼합교반하여 사출 또는 압출하여 필름, 테이프, 시트 또는 3차원적 성형체를 제조하거나 또는 종래의 통상의 페인트나 도료 혼합물을 제조하여 도포 및 건조함으로써, 저농도의 수소누출에도 충분히 비가역적 변색이 되어 수소누출을 조기에 검출할 수 있는 센서로서의 기능을 할 수 있는 것도 본 발명의 범주에 속한다.
- [0093] 또한 본 발명은 상기 수소감지 복합입자를 함유하는 종이, 고분자 필름, 잉크, 염료 및 페인트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 3차원 성형체인 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 구체적으로 상기 수소감지 복합입자가 함유된 섬유, 필름, 시트, 3차원 성형체 등은 상기 복합입자를 포함한 수

지조성물을 방사, 증공성형, 블로우몰딩, 사출, 캐스팅 및 압출 등의 통상의 방식으로 가공가능하다.

- [0095] 구체적으로 상기 수지조성물은 수지성분으로, 예를 들면 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 각종 폴리에스테르, 폴리설폰, 폴리에테르, 폴리아크릴레이트계수지, 폴리이미드계수지, 우레탄계수지, 에폭시계수지, 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 등을 포함하는 폴리올레핀계수지, 폴리비닐알콜계 수지, 폴리비닐아세테이트계수지, 폴리케톤계 수지 등의 각종 열가소성수지 또는 열경화성수지를 포함할 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 복합입자를 함유하는 수소감지 센서를 제조할 때, 매트릭스 물질인 수지, 종이 또는 다른 무기물성분 등에 대하여 상기 수소감지 복합입자의 함량은 0.01 내지 70중량부, 더욱 좋게는 0.5 내지 20중량부, 더욱 좋게는 0.5 내지 10중량부로 사용되는 것일 수 있지만 용도에 따라서 다양하게 변경하여 사용가능한 것이므로 이를 크게 제한할 필요가 없다.
- [0098] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수소감지 센서 내 본 발명의 일 양태에 따른 수소감지 복합나노입자의 함량은 0.1 내지 20중량%, 좋게는 1 내지 10중량%일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 또한 본 발명은 상기 수소감지 복합입자 및 바인더를 함유하는 용액 또는 현탁액을 기재 상에 코팅하여 제조되는 적층체로 제조하여 센서로 사용할 수 있다.
- [0100] 본 발명에서 상기 복합나노입자를 포함하는 성형체 또는 센서는 수소 가스와 접촉하는 경우 검은 색으로 변화되는 것을 볼 수 있으며, 수소와 접촉이 종료된 경우에도 색상이 비가역적이어서 원래대로 돌아가지 않으므로, 수소가 누출된 상태를 언제든지 알 수 있어서, 가역적으로 변하는 다른 센서와 달리 안전성이 더욱 담보될 수 있다.
- [0101] 또한 본 발명의 모든 양태는 수소 가스와 반응한 후에는 칼라가 원래로 돌아가지 않는 비가역적 수소감지 복합입자, 센서 및 장치인 것을 특징으로 한다.
- [0102] 상기의 수소 감지용 변색 복합나노입자는 수소 노출 전후의 가시적인 색 변화가 종래와 상이하게 저 농도의 수소 가스의 노출에서도 뚜렷하여, 수소 감지 또는 감도가 현저히 우수하며, 수소가스 감응 선택성이 우수하고, 장기 안정성이 우수하며, 공정이 단순하고, 제조원가를 낮출 수 있다.
- [0104] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0106] <제조예 1>
- [0107] 산화팔라듐이 표면에서 성장되어 형성되는 산화팔라듐-산화아연 복합입자를 다음과 같이 제조하였다.
- [0108] 염화팔라듐(PdCl_2)을 염산(HCl)용액에 몰비율 1:2 비율로 용해시켜 0.1 mM의 염화팔라듐산(H_2PdCl_4 , Hydrogenchloropalladate) 용액을 준비하였다. 상기 염화팔라듐산 용액에 산화아연 나노입자(SUNZNO 150 nm, 선진화학)을 2g/L 농도로 첨가한 뒤 상온(25℃)에서 5분간 500 rpm 속도로 고르게 교반하였다. 상기 교반된 현탁액을 0.1 μm 크기의 필터를 사용하여 복합입자를 거른 뒤 80℃ 오븐에서 건조 하여 수소감지용 산화팔라듐 산화아연 복합입자를 제조하였다.
- [0109] 도 1a와 2a에 실시예 1에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자의 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타내었다. 도 1a와 2a를 관찰한 결과 산화팔라듐-산화아연 복합입자는 150 nm 크기의 산화아연이 뭉쳐져 있는 상태로, 산화아연 표면을 2 nm 정도 크기의 산화팔라듐 입자가 조밀하게 덮고 있는 것으로 나타났다.
- [0110] 또한 산화팔라듐-산화아연 복합입자의 X 선 회절 패턴과 X 선 광전자 스펙트럼으로부터 산화팔라듐 및 산화아연의 복합나노입자가 형성되었음을 확인하였다.
- [0111] 또한 제조한 복합입자의 수소가스에 대한 색변환 정도를 알아보기 위하여 상기에서 제조한 산화팔라듐-산화아연 복합입자를 원형 펠렛 형태로 가압하여 두 개씩 제작한 뒤, 하나만 부피 80 ml의 수소 반응기 내부에 넣은 후, 4 부피% 농도의 수소가스를 약 2분간 반응기상에 50 ml/s 속도로 불어넣어 준 후, 상기 수소와 접촉한 것과 접촉하지 않은 펠렛을 분광기를 통하여 흡수분사 스펙트럼을 측정된 뒤 L, a 및 b 좌표 변환을 통하여 색차를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 1에 수록하였다.
- [0113] <제조예 2>
- [0114] 0.05 mM의 염화팔라듐산 용액을 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 또한 제조예 1과 동일하게

색차를 측정하여 표 1에 수록하였다.

- [0116] <제조예 3>
- [0117] 0.5 mM의 염화팔라듐산 용액을 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 또한 제조예 1과 동일하게 색차를 측정하여 표 1에 수록하였다.
- [0119] <제조예 4>
- [0120] 1 mM의 염화팔라듐산 용액을 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 또한 제조예 1과 동일하게 색차를 측정하여 표 1에 수록하였다.
- [0122] <제조예 5>
- [0123] 5 mM의 염화팔라듐산 용액을 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 또한 제조예 1과 동일하게 색차를 측정하여 표 1에 수록하였다.
- [0124]
- [0125] <제조예 6>
- [0126] 10 mM의 염화팔라듐산 용액을 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 또한 제조예 1과 동일하게 색차를 측정하여 표 1에 수록하였다.
- [0128] <비교제조예 1>
- [0129] 산화아연 대신 산화마그네슘을 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 도 1b와 2b에 실시예 1에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자의 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타내었다. 그 결과 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진으로부터 이산화티타늄 표면에 존재하는 산화팔라듐의 함량은 제조예 1에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자보다 현저히 적은 것을 알 수 있다.
- [0130]
- [0131] <비교제조예 2>
- [0132] 산화아연 대신 이산화규소(석영)를 사용한 것 외에는 제조예 1과 동일하게 실시하였다. 도 1c와 2c에 실시예 1에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자의 표면을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진을 나타내었다. 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 사진으로부터 이산화규소 표면에는 2 nm 정도 크기의 산화팔라듐 또는 팔라듐 입자가 아주 적은 양으로 존재함이 확인 되었다. 또한 제조예 1과 동일한 색차실험을 한 결과 하기 표 1에서 보듯이 매우 낮은 색차를 나타내어 수소 가스에 대한 민감성이 매우 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

	금속산화물	H ₂ PdCl ₄ 농도 (mM)	색차(ΔE)
[0134] 제조예 1	ZnO	0.1	28.72
제조예 2	ZnO	0.05	21.25
제조예 3	ZnO	0.5	45.21
제조예 4	ZnO	1	57.37
제조예 5	ZnO	5	63.28
제조예 6	ZnO	10	71.57
비교제조예 1	MgO	0.1	10.47
비교제조예 2	SiO ₂	0.1	1.70

- [0136] 또한 수소 가스의 선택성 실험을 위하여, 수소 4vol%와 나머지 96 vol%의 질소, 메탄 4 vol%와 나머지 96 vol% 질소, 일산화탄소 4vol%와 나머지 96 vol%의 질소의 분위기에서 색차실험을 실시한 결과를 표 2에 수록하였다. 표 2에서 보듯이 본 발명의 복합입자는 수소에 대해 색차가 가장 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

표 2

[0137]		수소 4vol%/질소 96 vol%	메탄 4vol%/질소 96 vol%	일산화탄소 4vol%/질소 96 vol%
	제조예 6	71.57	0.75	0.89

[0139] <실시예 1> 폴리에틸렌 필름센서 제조

[0140] 저밀도 폴리에틸렌수지(LDPE, low density polyethylene, LG Chem) 칩에 대하여, 제조예 6에서 제조한 산화팔라듐 산화아연 복합입자를 압출기를 통하여 165℃에서 토출량 20g/분으로 압출하고, 펠렛타이저를 이용하여 펠렛을 제조한 후, 상기 제조한 펠렛을 핫프레스를 이용하여 165℃에서 60 bar의 압력을 1분간 가하여 산화팔라듐-산화아연 복합입자가 0, 1, 3 및 5 중량%가 함유된 100 μm 두께의 LDPE 필름을 제조하였다.

[0141] 도 3(a)은 왼쪽에서 오른쪽으로 제조예 6에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자가 0, 1, 3 및 5 중량%가 함유된 LDPE 필름의 사진이다. 도 3(b)는 왼쪽에서 오른쪽으로 제조예 6에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자가 0, 1, 3 및 5 중량%가 함유된 LDPE 필름에 4vol% 수소 가스를 5분간 노출한 후의 사진을 나타낸 것이다. 산화팔라듐 산화아연 복합입자의 함유량이 증가할수록 본래 LDPE 색깔인 흰색에서 진한 갈색으로 변하는 것을 확인하였으며, 제조예 6에서 제조된 산화팔라듐 산화아연 복합입자가 1 중량%, 3 중량% 및 5 중량%가 함유된 LDPE 필름의 경우 수소 노출 후의 색차 각각 6.401, 7.441 및 8.978로 5 중량%가 함유된 LDPE 필름이 수소 감지에 매우 우수한 성능을 가지고 있음을 알 수 있었다.

[0143] <실시예 2>

[0144] 폴리아크릴로니트릴(PAN, Polyacrylonitrile)을 N-디메틸포름아마이드(DMF, Dimethylformamide) 용매에 10 중량%로 용해하여 폴리아크릴로니트릴용액을 준비하였다. 상기 폴리아크릴로니트릴 용액에 제조예 6에서 제조한 산화팔라듐 산화아연 복합나노입자를 첨가하여 산화팔라듐 산화아연 복합나노입자가 함유된 폴리아크릴로니트릴 분산액을 준비하였다.

[0145] 상기 산화팔라듐 산화아연 복합나노입자의 함량은 상기 폴리아크릴로니트릴 중량에 대하여 5 중량%로 사용하였다.

[0146] 한편 상기분산액에 상기 산화팔라듐 산화아연 복합나노입자가 잘 분산되어 완전히 혼합될 수 있도록 24시간 이상 교반하였다. 상기 산화팔라듐 산화아연 복합입자가 함유된 폴리아크릴로니트릴 분산액을 20 kV의 전기장에서 전기방사함으로써 상기 산화팔라듐 산화아연 복합나노입자가 함유된 복합섬유를 제조하였다. 산화팔라듐 산화아연 복합입자의 함유량이 증가할수록 본래 PAN 나노섬유의 색깔인 흰색에서 진한 갈색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 상기 제조한 나노섬유를 4vol%의 수소를 함유하는 공기 중에 2분간 노출시켰을 경우 색차가 14.7로 나타나 매우 우수한 수소 민감도를 가지는 것임을 알 수 있었다.

[0148] <실시예 3>

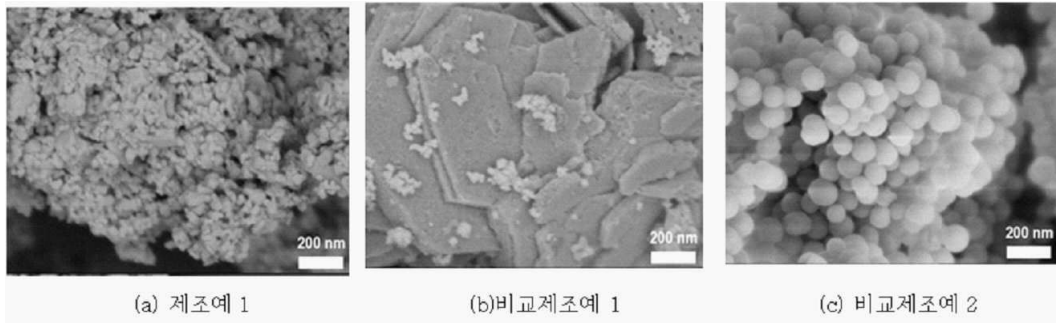
[0149] 수계 투명아크릴 변성우레탄(정식케미칼)을 증류수에 15 중량%로 용해하여 투명아크릴 변성우레탄용액을 제조하였다. 상기 용액에 제조예 1을 통해서 제조한 산화팔라듐 산화아연 복합입자를 질량비가 1:1이 되도록 고속 교반하여 수소 감지를 위한 변색 산화팔라듐 산화아연 복합나노입자를 함유한 도료를 제조하였다. 상기 제조한 도료를 4vol%의 수소를 함유하는 공기 중에 2분간 노출시켰을 경우 색차가 16.3로 나타나 매우 우수한 수소 민감도를 가지는 것임을 알 수 있었다.

[0151] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

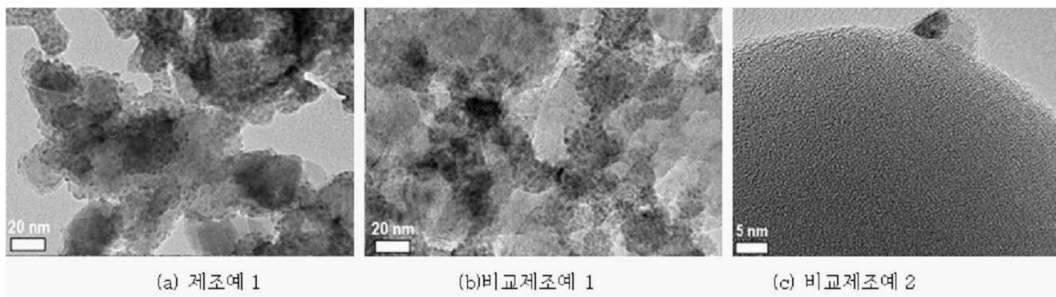
[0152] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

