

## 덴드리머와 팔라듐 나노입자를 이용한 단일벽 탄소나노튜브 고성능 수소 센서

이준민<sup>1</sup> · 주성화<sup>2</sup> · 조진현<sup>1</sup> · 김성진<sup>2,\*</sup> · 이우영<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 신소재 공학과  
<sup>2</sup>이화여자대학교 화학나노과학과

### Effects of Pd Nanoparticles on Single-Walled Carbon Nanotubes as High-Sensitivity Hydrogen Gas Sensors

Jun Min Lee<sup>1</sup>, Seonghwa Ju<sup>2</sup>, Jin Hyoun Joe<sup>1</sup>, Sung-Jin Kim<sup>2,\*</sup>, and Wooyoung Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Nano Science, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

**Abstract :** Pd nanoparticles (NPs) were successfully functionalized on the surfaces of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by dendrimer-mediated synthesis. The hydrogen sensing properties of the Pd NPs functionalized SWNTs were investigated. Pd NPs-dendrimer-SWNTs sensors show much better speeds and superior recovery rates but lower sensitivity compared to Pd NPs-functionalized SWNTs directly fabricated due to the existence of dendrimers. Pyrolysis of the dendrimers by heat treatment resulted in a fast response time and high sensitivity owing to the reduced length of the dendrimers. These results demonstrate that the heat treatment of dendrimers in Pd NPs-dendrimer-SWNTs sensors can enable significant electrical conductance modulation upon exposure to extremely low concentrations (10 ppm) of hydrogen gas (H<sub>2</sub>) in air.

(Received October 27, 2009)

**Keywords :** carbon and graphite, chemical synthesis, hydrogen, transmission electron microscopy (TEM), hydrogen absorbing materials

## 1. 서 론

교토의정서의 발효 등 지구 환경에 대한 세계 각국의 인식 변화에 의해 환경 친화적인 기술의 필요성이 급격히 증가하게 되었다. 이에 새로운 청정 에너지 시스템에 대한 중요성이 한층 더 높아진 가운데 수소를 이용한 연료전지에 대한 관심도 높아지고 있다 [1]. 하지만 수소가 미래의 에너지원으로서 사용되기 위해서는 공기 중 수소의 농도가 4% 이상 노출 되었을 때 가연성을 가지며 쉽게 폭발하는 특성을 가지고 있기 때문에 공기 중 수소 농도에 대한 정확하고 빠른 검지가 필수적으로 요구된다 [2]. 최근에 단일 벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbon Nanotubes,

SWNTs)는 다양한 가스에 대해 뛰어난 반응성과 큰 표면적 대 부피 비 그리고 낮은 밀도의 특성을 가지고 있어 고성능을 요구하는 센서로서 연구가 지속적으로 진행되고 있다 [3,4].

하지만, 순수 SWNTs의 경우에는 수소와 거의 반응하지 않는다는 단점을 가지고 있다 [5]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 촉매제로서 팔라듐 나노입자를 사용하여 다양한 증착 방법(화학기상증착법, 스퍼터링법, 전자빔증발법, 유전영동법, 전기도금법 등)을 통해 기능화시켜 수소와의 반응성을 향상시킨 연구결과가 보고 되고 있다 [6-11]. 또한 수소 가스를 검지하기 위한 팔라듐이 기능화 된 SWNTs인 경우에는 단일 [12,13], 박막 [14,15], 다발 [16]의 형태로 제작되어 상온에서 작동함을 보여주는 연구 결과도 발표되고 있다. 그러나 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes, CNTs)가 갖는 특징 중에 한 가지는 CNTs를 제작하는 과정에서 반도체적인 특성과 금속적인 특성이 서

\*Corresponding author: Wooyoung Lee

[Tel: +82-2-2123-2834, E-mail: wooyoung@yonsei.ac.kr]

Sung-Jin Kim

[Tel: +82-2-3277-2335, E-mail: sjkim@ewha.ac.kr]

로 공존하는 상태로 제작된다는 것이다. 반도체적인 특성이 우세한 경우에는 대체적으로 수소 감지에 대해 높은 민감도를 나타내게 되는데 저농도(100 ppm 이하 수준)에서는 급격히 반응 시간이 느려지고 연속적인 수소 농도의 변화에 대해서는 안정성과 변별성이 검증되지 않은 상태이다. 또한 금속적인 특성이 우세한 경우에는 수소 감지에 대해 매우 낮은 민감도를 나타내고 있는 것으로 알려져 있다 [7]. 그리고 동등한 비율로 혼재되어 있는 경우에도 민감도와 반응시간에 있어서 매우 낮은 성능을 갖는 것으로 알려져 있다 [17].

본 연구에서는 다른 분자들을 말단이나 가지에 합성할 수 있는 특성으로 [18] 잘 알려진 텐드리머를 반도체적인 특성이 우세한 SWNTs 다발에 도포시키고 팔라듐 나노입자를 전기도금법을 이용하여 수소 센서를 제작하는 새로운 방법을 제시하였다. 그 결과 텐드리머를 이용하여 많은 양의 팔라듐 나노입자들을 전기도금할 수 있었고 또한 열처리를 통해 수소에 대한 검지 능력의 증가와 저농도 수소에서의 빠른 반응 시간을 갖는 SWNTs 고성능 수소 센서를 제작할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

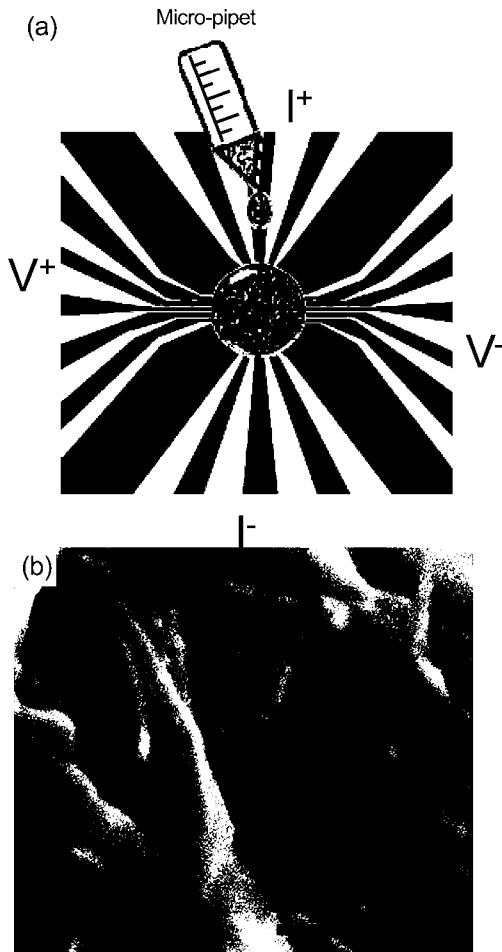
본 연구에서는 일진 나노텍(직경 1.0~1.2 nm, 길이: 20  $\mu\text{m}$ , 순도: 60~70 wt%)으로부터 제작된 SWNTs를 사용하였다. SWNTs(20 mg)은 질산(10 ml)과 황산(30 ml)으로 표면 처리 후 3시간 동안 초음파 처리를 진행하여 Carboxyl 그룹을 SWNTs의 표면에 형성시켰다. 산화된 SWNTs(20 mg)은 Ethylenediamine(20 ml)와 HATU(N-[(dimethylamino)-1H-1,2,3-triazolo(4,5,6) pyridine-1-yl]methylmethanaminium hexafluorophosphate N-oxide)]를 사용하여 반응시킨 후 4시간 동안 초음파 처리를 진행하여 말단에 아민 그룹을 형성시켰다. Michael addition (3번 반복)에 의해 하이퍼 브랜치 텐드리머를 SWNTs 표면에 성공적으로 도포시켰다. (위의 제작 방법에 대해서는 Tomalia *et al.* 논문에서 자세히 설명되어 있다 [19].) 그 후에 팔라듐 나노입자를 전기도금법을 이용하여 증착하였다. 이 방식은 수용액이나 pH 2의 산 용액에서 텐드리머가 도포된 SWNTs 위에 0.1 M  $\text{PdCl}_4^{2-}$ 와 1.0 M  $\text{NaBH}_4$ 의 환원을 통해 성공적으로 팔라듐 나노입자를 증착시킬 수 있었다. 본 연구에서는 위의 방식을 적용하여 3가지 종류의 샘플을 제작하여 그 특성을 관찰하였다. 첫 번째 샘플은 SWNTs 위에 텐드리머 없이 팔라듐 나노입자를 전

기도금한 것이고, 두 번째 샘플은 SWNTs 위에 텐드리머를 도포한 후 팔라듐 나노입자를 전기도금한 것이다. 세 번째 샘플은 두 번째 과정을 통해 제작된 샘플에 열처리를 진행하였다. 열처리는 200°C에서 12시간 동안 진행하였으며 그 후에 상온까지 온도를 낮추어 주었다. 열처리 과정을 통해서 텐드리머가 열분해될 수 있으며 그 결과로 팔라듐 나노입자와 SWNTs 사이의 거리가 좁혀져 감지능력이 향상될 것으로 예상된다. 이들 세 가지 샘플은 모두 이소프로필 알코올에 침적 후 초음파 처리에 의해 표면의 불순물들을 제거하였다. 그리고 산화된 Si(100) 기판에 스퍼터링으로 Au 전극을 증착시키고 위에 마이크로 피펫으로 각 샘플들을 분산시켰다. 그림 1은 그 중 팔라듐 나노입자가 전기도금된 텐드리머-SWNTs 샘플이 분산되어 있는 이미지이다. 각 샘플이 분산된 기판은 본드 와이어링 후 4단자 측정법을 통해 일정한 전류에서의 전압 변화를 측정하였다. 전류의 공급과 전압의 측정은 각각 소스미터(Keithley 236)와 볼트미터(Keithley 2182)를 사용하였고 가스의 혼합 및 조절은 질량유량계에 의해 조절되었다. 위에 언급된 측정 시스템은 자동화되어 있어 정확한 유량 조절이 가능하며, 수소와의 반응에 대해 실시간으로 전기적인 저항의 변화를 기록할 수 있도록 프로그래밍 하였다. 모든 데이터의 기록은 지피아이비 인터페이스 카드를 통한 랩뷰 소프트웨어 프로그램을 이용하였다.

가스의 유입에 대한 실험과정은 상온에서 진행되었으며 챔버 안에서 수소가 포함되어 있지 않은 순수한 공기를 흘려주어 안정화 될 때까지 기다렸다. 그 다음으로 원하는 수소 농도(10~20000 ppm)를 공기 베이스에서 조절하며 흘려주어 반응이 완료될 때까지 기다린 후, 마지막으로 챔버 안을 다시 공기로 채워 정상상태가 될 때까지 기다리는 과정을 반복하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 산화된 실리콘 기판 위에 스퍼터링에 의해 Au 전극을 증착시키고, 그 위에 이소프로필 알코올에 담긴 기능화된 SWNTs를 분산하는 것을 보여주고 있다. 이 과정을 통해 SWNTs 다발의 네트워크가 형성되는 것을 관찰하였다(그림 1b). 팔라듐 나노입자의 증착 과정에서는 전기도금법을 이용하여 팔라듐 사용량을 최소화할 수 있었으며 [10], 또한 기존 논문에서 언급된 넓은 영역에서 박막 형태로의 형성이 [20] 아닌 필요한 부분에 선택적으로 마이크로 피펫을 사용하여 분산시킴으로써 SWNTs와



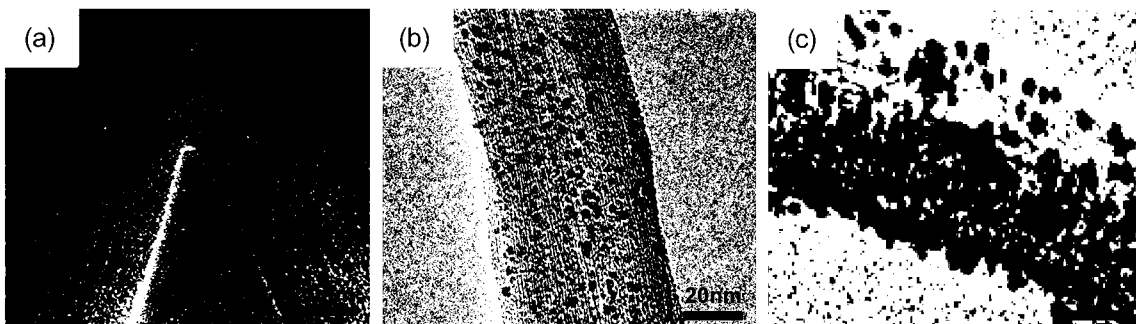
**Fig. 1.** (a) Schematic of the SWNTs with Pd functionalized SWNTs with dendrimers template were dispersed on Au electrode deposited on Si/SiO<sub>2</sub> substrate by micro-pipet. (b) SEM image of SWNTs' network on substrate.

팔라듐의 사용량을 최대한 감소시킬 수 있었다.

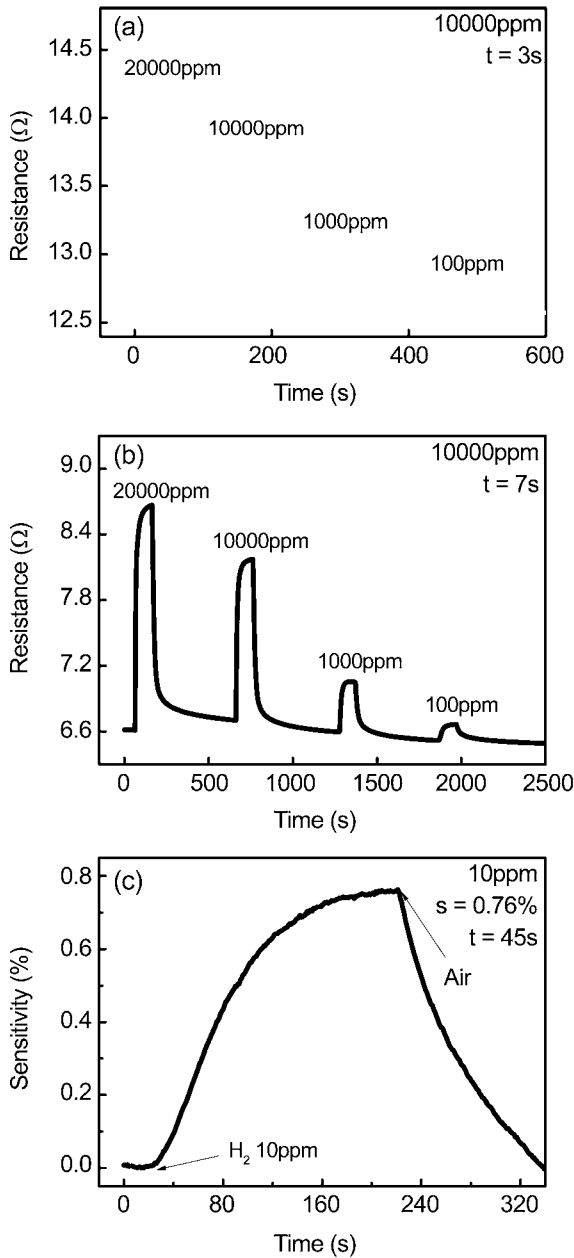
그림 2(a)와 (b)는 각각 SWNTs 위에 덴드리머가 존재하지 않을 때와 존재할 때의 팔라듐 나노입자를 전기도금된 투과전자현미경 이미지이다. 가장 큰 차이점은 전기도

금된 팔라듐의 양이다. 즉, 덴드리머의 3차원적인 가지의 형성으로 인해 팔라듐이 기능화 될 수 있는 자리를 증가시켜 효과적으로 팔라듐 나노입자를 증착하였다는 것이다. 또 하나의 차이점은 덴드리머의 형성으로 미세하지만 SWNTs와 팔라듐 나노입자 사이의 거리를 3~5 nm 정도로 이격시켜 제작하였다는 것이다 [21]. 그림 2(c)는 그림 2(b)를 열처리한 후의 이미지로 전기도금된 팔라듐의 양은 유지하면서 덴드리머를 열분해하여 SWNTs와 팔라듐 나노입자 사이의 거리를 좁혀주기 위한 것이다. 이러한 열처리를 통해 수소 감지능력이 향상될 것으로 기대하였으며 이에 대한 저항값 및 민감도 측정 결과는 그림 3과 그림 4에 나타내었다.

먼저 덴드리머의 존재유무에 따른 메커니즘의 변화와 그와 연관된 저항의 변화 그리고 수소에 대한 반응을 함께 고려하여 설명하도록 하겠다. 민감도는  $S = (R_{II} - R_{Air}) / R_{Air} \times 100\%$ 로 정의하였다 [22]. 여기에서  $R_{II}$ 는 수소 노출에 따른 저항값이고,  $R_{Air}$ 는 수소가 존재하지 않는 공기 중에서의 저항값이다. 반응시간은 전체 반응의 e<sup>-1</sup> 지점까지의 시간으로 정의하였다 [23]. 덴드리머가 도포되지 않고 SWNTs에 팔라듐 나노입자가 직접 전기도금된 샘플의 수소에 대한 반응의 경우 매우 느린 반응 시간(324 sec.)을 보였으며, 회복시간의 경우에도 마찬가지로 매우 느린 결과를 보였다. 반면 민감도는 최고 25%까지 올라가는 것을 측정할 수 있었다. 이 원리는 다음과 같이 설명될 수 있다. 수소 분자는 원자의 형태로 팔라듐 나노입자에 흡착하게 된다. 흡착한 수소 원자는 자신의 전자를 팔라듐에 공급하며, 팔라듐의 일 함수(work function)를 낮추는 역할을 한다. 이렇게 생긴 과잉의 전자는 팔라듐에서 SWNTs로 이동하고 홀(hole)이 캐리어로 작용하고 있는 SWNTs의 캐리어 감소의 효과를 가져와 저항을 증가시킨다는 것이다 [4]. 그림 3(a)는 SWNTs 위에 덴드리머를



**Fig. 2.** TEM image of (a) Pd-functionalized SWNTs directly and Pd functionalized SWNTs with dendrimers template (c) after heat treatment at 200 °C during 12 hours. It represents diameter change of bundles (a) before, (b) after attached dendrimers (covered SWNTs surface with ~2 nm dendrimers) and (c) heat treatment on keeping up many Pd nanoparticles attached.



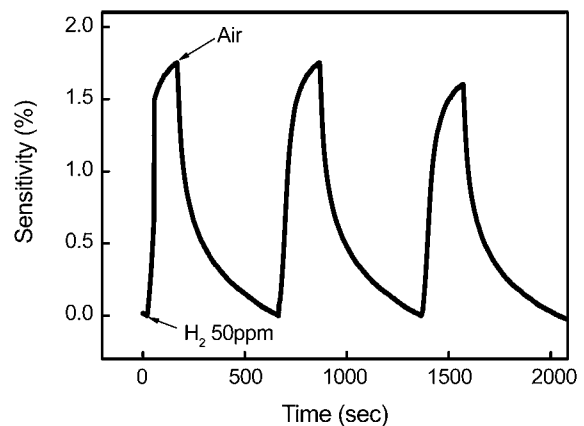
**Fig. 3.** (a) Before heat treatment and (b) after heat treatment at 20000, 10000, 1000, 100 ppm hydrogen concentrations. (c) Response of Pd functionalized SWNTs with dendrimers template after heat treatment at 10 ppm hydrogen concentration.

도포하고 팔라듐 나노입자를 전기도금한 샘플로 수소 농도 10000 ppm에서 매우 빠른 반응시간 3s를 보였지만 민감도는 덴드리머가 도포되지 않았을 때와 비교하여 매우 낮은 8.6%를 보였다. 이러한 경향성을 보이는 이유는 폴리머의 일종인 덴드리머에 의해 기인되는 것으로 여겨진다. 덴드리머는 부도체의 성격을 가지고 있어 전자의 이동이 자유롭지 못하다. 하지만 전체적으로 고르게 분포하고

있는 산소와 질소(비공유 전자쌍을 존재)는 거리와 팔라듐 나노입자의 크기에 의존하면서 유도 전하를 형성하여 쌍극자 모멘트의 형성을 가능하게 한다 [24]. 쌍극자 모멘트는 아래와 같이 표현될 수 있다 [25].

$$\mu_{\perp} = A \cdot \Delta V / 12\pi \quad (1)$$

여기서,  $\mu_{\perp}$ 은 표면의 쌍극자 모멘트,  $A$ 는 표면적,  $\Delta V$ 는 표면전위의 변화,  $\pi$ 는 표면 압력을 나타낸다. 즉 팔라듐 나노입자가 접촉하고 있는 경우와는 달리 덴드리머가 도포된 경우에는 분극의 형성으로 SWNTs의 캐리어인 홀을 포획하여 저항을 증가시키는 것으로 여겨진다. 위와 같은 이유로 반응은 빠르게 진행되나 덴드리머에 의한 분극으로 인해 낮은 민감도를 보이는 것으로 생각된다. 그림 3(b)는 그림 3(a)를 200°C에서 12시간 열처리하여 SWNTs 위에 도포된 덴드리머를 열분해한 후 수소의 다양한 농도에 대한 반응 결과이다. 이 경우 다른 샘플들에 비하여 빠른 반응 시간과 높은 민감도를 보였다. SWNTs와 팔라듐 나노입자 사이에 존재하고 있는 덴드리머가 열에 의해 분해(덴드리머는 분해되고 잔해들이 남음)되어 상호 거리가 상대적으로 가까워짐에 따라 수소에 대한 반응은 가까워진 거리에 의한 분극과 직접적인 접촉에 의한 가능성에 의해 저항의 증가를 관찰하였다. 결과적으로 10000 ppm에서의 수소에 대한 반응의 특성을 비교했을 때 민감도는 첫번째 샘플 수준으로 회복하였고, 반응 시간은 ~46배 정도의 시간 단축을 가져올 수 있었다. (324 s → 7 s 그림 3(a), (b) 참조) 이러한 열처리를 통하여 덴드리머를 열분해한 샘플은 공기 중에서 최저 농도 10 ppm까지 탐지할 수 있음을 확인하였다(그림 3(c) 참조). 이러한 연구 결과



**Fig. 4.** Response of Pd functionalized SWNTs with dendrimers template after heat treatment at 50 ppm hydrogen concentration (3 times).

는 기존에 CNTs를 이용한 수소센서의 연구 결과 [5-16]보다 낮은 수소 농도를 검출할 수 있음을 보여준다.

그림 4는 열처리를 통하여 덴드리머를 열분해한 샘플에 대해 저농도의 수소(50 ppm)에 대한 연속적인 반응을 보여주고 있다. 매우 낮은 50 ppm의 수소 농도에서도 빠르고 민감하게 수소를 탐지할 수 있다는 것을 본 연구에서 확인하였다. 또한 기본 저항이 거의 변화하지 않는 가역적인 반응을 통해 매우 안정하게 수소를 탐지할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)에 덴드리머를 표면에 도포시키고 그 위에 촉매제로서 팔라듐 나노입자를 전기도금시킨 샘플을 제작하여 수소 검지 특성에 대해 조사하였다. 연구결과 SWNTs에 덴드리머를 표면에 도포하고 팔라듐 나노입자가 전기도금된 센서의 경우 기존과는 다른 메커니즘에 의해 반응 시간의 큰 향상을 가져왔으며 또한 열처리를 통하여 덴드리머를 열분해한 센서의 경우에서도 SWNTs에 덴드리머를 합성하지 않고 팔라듐 나노입자를 직접 기능화시킨 센서에 비해 기존의 민감도를 유지한 상태로 ~46배 정도의 반응 시간 단축을 가져왔다. 이와 더불어 열처리한 샘플의 경우에는 공기 중 수소 농도 10 ppm까지 탐지할 수 있음을 관찰하였다. 본 연구를 통해 SWNTs에 덴드리머를 도포하고 팔라듐 나노입자를 전기도금한 수소 센서뿐만 아니라 200°C에서 12시간 동안 열처리를 통해 덴드리머를 열분해한 샘플인 경우에서 안정성과 저농도 감지 측면에서 우수한 결과를 보였다. 즉 공기 중 저농도 수소에 대한 검지 능력 향상을 통해 고성능 수소 센서로서의 적용 가능성을 보여준 연구결과로 사려된다.

#### 감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 과제 국방나노응용특화센터사업, 2009년도 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구(2009-0093823), 2008년도 과학재단 특정기초연구사업(R01-2008-000-21078-0) 및 서울시 연구사업 개발 사업(10816)에 의하여 지원되었음.

#### REFERENCES

1. M. Z. Jacobson, W. G. Colella, and D. M. Golden, *Science* **308**, 1901 (2005).
2. K. J. Liekus et al. J. Loss. *Prev. Process Ind.* **13**, 377 (2000).
3. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. Ping Lu, *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).
4. M. J. Kim and J. B. Yoo, *Electron. Mater. Lett.* **4**, 47 (2008).
5. J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, *Adv. Mater.* **13**, 1384 (2001).
6. J. S. Oakley, H. T. Wang, B. S. Kang, Z. Wu, F. Ren, A. G. Rinzler, and S. J. Pearton, *Nanotechnology* **16**, 2218 (2005).
7. Y. Sun, H. H. Wang, and M. Xia, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1250 (2008).
8. J. Suehiro, G. Zhou, and M. Hara, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, L109 (2003).
9. J. Suehiro, S. I. Hidaka, S. Yamane, and K. Imasaka, *Sensors and Actuators B.* **127**, 505 (2007).
10. Y. Sun and H. H. Wang, *Appl. Phys.* **90**, 213107 (2007).
11. U. Schlecht, K. Balasubramanian, M. Burghard, and K. Kern, *Applied Surface Science* **253**, 8394 (2007).
12. S. Wong, E. Joselevich, A. Woolley, C. Cheung, and C. Lieber, *Nature* **394**, 52 (1998).
13. K. Balasubramanian, M. Friederich, C. Jiang, Y. Fan, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Adv. Mater.* **15**, 1515 (2003).
14. I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, M. C. Horrillo, M. J. Fernández, J. Lozano, E. Lafuente, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martinez, J. Gutiérrez, and E. Munoz, *Sensors and Actuators B.* **122**, 75 (2007).
15. Y. Sun and H. H. Wang, *Adv. Mater.* **19**, 2818 (2007).
16. H. Shin-Ichiro, Y. Shinji, I. Kiminobu, and S. Junya, *Proc Sens Symp Sens Micromachines Appl Syst.* **23**, 135 (2006).
17. M. K. Kumar, A. Leela Mohana Reddy, and S. Ramaprabhu, *Sensors and Actuators B.* **130**, 653 (2008).
18. N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, R. E. Bauer, K. Mullen, A. Yasuda, and T. Vossmeier, *Nano Letter* **2**, 551 (2002).
19. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, *Polymer Journal.* **17**, 117 (1985).
20. M. Krishna Kumar and S. Ramaprabhu, *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 2518 (2007).
21. N. Satoh, J. S. Cho, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *JACS* **125**, 8104 (2003).
22. E. Lee, J. M. Lee, K. J. Jeon, and W. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **47**, 372 (2009).
23. K. J. Jeon, M. H. Jeun, E. Lee, J. M. Lee, K. I. Lee, P. V. Allmen, and W. Lee, *Nanotechnology* **19**, 495501 (2008).
24. R. Schlapak, D. Armitage, N. S. Zeni, G. Latini, H. J. Gruber, P. Mesquida, Y. Samotskaya, M. Hohage, F. Cacialli, and S. Howorka, *Langmuir* **23**, 8916 (2007).
25. G. L. Gaines, *Interscience Publisher*, New York (1966).