(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월28일
(11) 등록번호 10-2194938
(24) 등록일자 2020년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/407 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/4074 (2013.01)
G01N 33/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0074227
(22) 출원일자 2018년06월27일
심사청구일자 2018년06월27일
(65) 공개번호 10-2020-0001360
(43) 공개일자 2020년01월06일
(56) 선행기술조사문헌
JP2010197074 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
아센텍 주식회사
충청남도 아산시 음봉면 산동로 190-23 ( )
(72) 발명자
이승윤
대전 유성구 은구비남로 56 907-1403
정순원
대전광역시 유성구 배울1로 13 201-2402
최상훈
충청남도 천안시 동남구 일봉로 71 103동 1002호 (용곡동,용곡동하이빌1단지)
(74) 대리인
특허법인오암

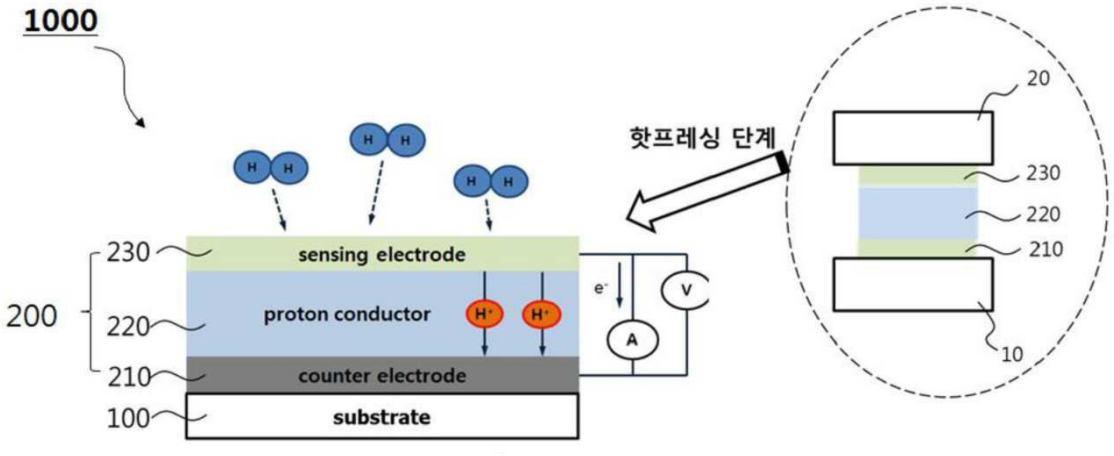
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 박성철

(54) 발명의 명칭 **프로톤 전도체를 포함하는 수소 센서 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는, 기판; 및 상기 기판 상에 형성되는 막-전극 접합체;를 포함하고, 상기 막-전극 접합체는 상기 기판에 접촉하는 상대 전극인 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되는 프로톤 전도체 막; 및 상기 프로톤 전도체 막 상에 형성되어 수소가스와 접촉하는 검지 전극인 제2 전극;을 포함하며, 수소검지시 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체가 분리되지 않고 상호 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌
KR1020080105844 A*
KR1020120008208 A*
KR100319947 B1
JP2013068567 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415154050
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 권역별신산업육성사업
연구과제명 고습도 재순환수소의 농도측정이 가능한 수소센서 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 아센텍(주)
연구기간 2017.06.01 ~ 2017.12.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

소수성 고분자로 이루어지는 기판;

상기 기판에 접촉하는 상대 전극인 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되는 프로톤 전도체 막; 및 상기 프로톤 전도체 막 상에 형성되어 수소가스와 접촉하는 검지 전극인 제2 전극;을 포함하는 막-전극 접합체; 및

상기 기판 및 막-전극 접합체로 이루어진 구조물의 외주면은 밀폐시키되, 상기 제2 전극의 일면은 개방되는 밀폐부;를 포함하고, 상기 밀폐부에 의해 제1 전극, 프로톤 전도체 및 기판이 수소가스와 접촉하지 않으며,

상기 제1 전극 및 제2 전극은 카본블랙, Au, Ti 또는 Pt를 포함하는 동일 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 프로톤 전도체 막은 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기판은 수소 검지시 상기 제1 전극에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극 방향으로 밀어내는 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 제2 전극 방향으로 밀어내지는 상기 수분이 프로톤 전도체 막에 공급되는 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 기판은 상기 제1 전극에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극 방향으로 밀어내는 소수성 기공을 더 포함하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 2항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 나피온(Nafion)인 것에 특징이 있는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 소수성 고분자는,

폴리프로필렌, 폴리에스테르, 열가소성 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설파이드, 테프론 및 폴리에테르 에테르 케톤 중에서 선택된 1종 이상의 열가소성 고분자인 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서.

청구항 10

삭제

청구항 11

소수성 고분자로 이루어지는 기판을 준비하는 단계;

상기 기판에 접촉하는 상대 전극인 제1 전극, 상기 제1 전극상에 형성되는 프로톤 전도체 막, 및 상기 프로톤 전도체 막 상에 형성되어 수소가스와 접촉하는 검지전극인 제2 전극을 포함하는 막-전극 접합체를 제조하는 단계;

상기 기판 상에 상기 막-전극 접합체를 위치시키는 단계;

상기 기판 및 상기 막-전극 접합체를 본딩하는 단계; 및

상기 기판 및 막-전극 접합체로 이루어진 구조물의 외주면은 밀폐시키되, 상기 제2 전극의 일면은 개방되는 밀폐부를 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 밀폐부에 의해 제1 전극, 프로톤 전도체 및 기판이 수소가스와 접촉하지 않으며,

상기 제1 전극 및 제2 전극은 카본블랙, Au, Ti 또는 Pt를 포함하는 동일 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 막-전극 접합체를 위치시키는 단계 이전에,

친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 프로톤 전도체를 제조하는 산처리 단계; 및

상기 프로톤 전도체의 양면에 제1 전극 및 제2 전극을 각각 마련한 후 핫프레싱하여 막-전극 접합체를 제조하는 핫프레싱 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고농도의 수소를 감지하도록 고분자 프로톤 전도체를 기판상에 기능화시켜 구현되는 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서 및

그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 화석연료 사용에 따른 지구온난화를 포함한 환경오염 문제와 화석연료 고갈에 따른 에너지 수급 문제를 극복할 수 있는 대안으로서 수소에너지의 개발이 가속화되고 있으며, 현재 수소에너지를 범용화하기 위한 많은 기술이 성공 단계에 다다르고 있다.

[0003] 그러나, 수소 에너지는 미래청정연료나 주요 공업의 원료로 각광을 받고 있지만, 수소가스가 누출 시, 수소가스는 산소와의 급격한 반응에 의해서 쉽게 폭발할 수 있으며, 비점이 -253℃로 낮아서 상온·대기압에서는 기체로 존재하여 낮은 착화열에도 쉽게 폭발하고 화염속도가 빠른편에 속한다. 더욱이 수소는 무색무취로 인간이 감지할 수 없기 때문에 수소에너지의 사용 및 관리를 위해서 수소에너지에 대한 안전 확보가 중요하며, 이로인해 미량의 수소를 검지할 수 있는 수소센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 구체적으로, 기존의 Si를 기반으로 제조된 수소센서는 낮은 밴드갭에 의해 고온에서의 사용이 어렵기 대문에 광대역 반도체를 기반으로 한 수소센서가 제작되고 있으며, 다양한 나노 구조체를 기반으로 응답속도 및 감도 향상을 위한 연구가 진행되고 있다. 검지물질로는 주로 수소와의 반응성이 높은 Pd 및 Pt를 이용한 센서가 연구되고 있지만, 수소와의 반복적인 반응에 의한 취성으로 인해 검지물질을 적층 및 나노 구조화하여 사용되고 있다. 그러나, 이러한 접촉식 센서는 검지부에 전류가 흐르기 때문에 과전류 등에 의한 전기방전의 문제를 내포하고 있으므로 폭발 하한선인 4% 이상의 고농도 수소측정에는 적합하지 않다.

[0005] 또한, 대부분의 상용화된 수소센서는 금속산화물을 기반으로 하며, 가스 검지를 위해 약 400℃의 온도가 요구된다. 이러한 온도는 가스센서의 응용분야에 대한 제한과 높은 전력소모, 생산비용의 증가 등의 단점을 가진다.

[0006] 상기의 문제점의 해결을 위하여 고체전해질을 이용한 전기화학식 수소 가스센서가 개발된 바 있다. 한국공개특허 제10-2008-0072850호에는 프로톤도전재료가 탑재된 수소센서를 개시하고 있으나, 고체전해질을 이용한 전기화학식 수소 가스센서는 수소 이온전도체로 이루어진 고체전해질 양면에 각각 기준전극 및 검지전극을 배치하고, 기준전극과 검지전극 사이의 기전력을 측정하여 수소 가스의 농도를 측정하는 방식인데, 이를 위해서는 기준전극 측 수소의 화학 포텐셜을 고정시켜야 하므로 기준전극을 일정 수소농도를 가진 기준가스에 노출시켜야 한다. 따라서 제작이 용이하지 않으며, 구조가 복잡한 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2008-0072850호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 구조가 단순하고 제작이 용이한, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 종래의 수소센서에 비해 응답계수, 반응속도 및 회복속도가 향상되고, 상온에서 수소의 검지가 가능하여 고농도의 수소센서에 이용가능한, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론 할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 이와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는 기판; 및 상기 기판 상에 형성되는 막-전극 접합체;를 포함하고, 상기 막-전극 접합체는 상기 기판에 접촉하는 상대전극인 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되는 프로톤 전도체 막; 및 상기 프로톤 전도체 막 상에 형성되어

수소가스와 접촉하는 검지 전극인 제2 전극;을 포함하며, 수소검지시 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체가 분리되지 않고 상호 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 프로톤 전도체 막은 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 제조되는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 기판은 수소 검지시 상기 제1 전극에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극 방향으로 밀어내는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 제2 전극 방향으로 밀어내지는 상기 수분이 프로톤 전도체 막에 공급되는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 기판은 소수성 고분자로 이루어지는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 기판은 상기 제1 전극에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극 방향으로 밀어내는 소수성 기공을 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 제2 전극은 금속 나노입자를 포함하며, 상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 친수성 고분자는 나피온(Nafion)일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 소수성 고분자는, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 열가소성 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설파이드, 테프론 및 폴리에테르 에테르 케톤 중에서 선택된 1종 이상의 열가소성 고분자일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서에 있어, 상기 기판을 수용하며, 일면이 개방된 밀폐부를 더 포함할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서의 제조방법은 기판을 준비하는 단계; 상기 기판에 접촉하는 상대 전극인 제1 전극, 상기 제1 전극상에 형성되는 프로톤 전도체 막, 및 상기 프로톤 전도체 막 상에 형성되어 수소가스와 접촉하는 검지전극인 제2 전극을 포함하는 막-전극 접합체를 제조하는 단계; 상기 기판 상에 상기 막-전극 접합체를 위치시키는 단계; 및 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체를 본딩하는 단계;를 포함하며, 수소검지시 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체가 분리되지 않고 상호 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서의 제조방법에 있어, 상기 막-전극 접합체를 위치시키는 단계 이전에, 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 프로톤 전도체를 제조하는 산처리 단계; 및 상기 프로톤 전도체의 양면에 제1 전극 및 제2 전극을 각각 마련한 후 핫프레싱하여 막-전극 접합체를 제조하는 핫프레싱 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는, 기준전극 측에 일정 수소농도를 가진 기준가스를 노출시키지 않아도 되므로, 제작이 용이하고, 구조가 간소화되는 장점이 있다.

[0024] 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는, 농도가 매우 높은 수소에 대해서도 빠르고 정확한 검지가 가능하고, 수소에만 반응하도록 함으로써, 가스 종류에 대한 선택성을 부여할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는 적어도 핫프레싱 단계를 통해 형성된 막-전극 접합체를 포함함으로써, 이온전도도가 향상된 전기화학식 고체전해질 수소센서를 제공할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는, 이온전도도의 향상 뿐 아니라, 장시간 사용에 따른 성능 저하를 방지할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는, 보다 짧은 기동시간과 응답시간을 나타내므로 센서 측정

민감도를 향상시키는 효과가 있다.

[0028] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서의 단면모식도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 단면모식도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 단면모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법의 공정순서도이다.

도 5는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법의 공정순서도이다.

도 6은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법의 공정순서도이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 전극의 SEM 사진 및 EDS 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 프로톤 전도체 막의 FTIR 그래프이다.

도 9는 본 발명의 비교예에 따른 프로톤 전도체 막의 FTIR 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 프로톤 전도체 막의 이온전도도를 도시한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 수소센서의 반복 특성을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 수소센서의 기동시간을 측정한 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 수소센서의 응답시간을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0031] 종래 고체전해질을 이용한 전기화학식 수소 가스센서는 수소 이온전도체로 이루어진 고체전해질 양면에 각각 기준전극 및 검지전극을 배치하고, 기준전극과 검지전극 사이의 기전력을 측정하여 수소 가스의 농도를 측정하는 방식인데, 이를 위해서는 기준전극 측 수소의 화학 포텐셜을 고정시켜야 하므로 기준전극을 일정 수소농도를 가진 기준가스에 노출시켜야 한다. 따라서 제작이 용이하지 않으며, 구조가 복잡한 문제점이 있다.

[0032] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 기판; 및 상기 기판 상에 형성되는 막-전극 접합체;를 포함하고, 상기 막-전극 접합체는 상기 기판에 접촉하는 상대 전극인 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 형성되는 프로톤 전도체 막; 및 상기 프로톤 전도체 막 상에 형성되어 수소가스와 접촉하는 검지 전극인 제2 전극;을 포함하며, 수소검지시 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체가 분리되지 않고 상호 결합되어 있는 것을 특징으로 하는, 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서를 포함한다.

[0033] 이에 따라, 본 발명은 기판 상에 결합된 상태에서 상기 제2 전극에만 수소가스를 접촉시켜 측정할 수 있어서 수소 농도의 측정이 간소화되고, 상기 제1 전극에 기준 가스를 공급할 필요가 없어서 수소검지시 수소센서의 구조적 간소화에 기여한다. 상술한 바와 같이, 종래에는 수소센서의 일측에 측정 대상 가스를 공급하기 위한 공간 및 구조가 필요함과 동시에, 타측에는 수소검지시 기준이 되는 기준 가스를 공급하기 위한 공간 및 구조가 요구된다.

[0034] 즉, 본 발명은 상대전극인 상기 제1 전극에 기준 가스를 공급하지 않아도 수소가스의 농도를 측정할 수 있다. 또한 상대전극인 상기 제1 전극이 외부에 노출되지 않는 특징이 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는, 수소검지시 상기 프로톤 전도체를 통과하여 이동한 수소 이온이 상기 기판 표면 또는 내부에 잔류하는 산소 이온과 반응하여 수분을 형성할 수 있다.

[0036] 이하 도면을 참조하여, 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서('수소센서'라고 약칭함)를 설명한다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서(1000)의 단면모식도이다.

[0038] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서(1000)는 기재(100); 및 상기 기재(100) 상에 형성되되, 핫프레싱 단계를 포함하여 형성되는 막-전극 접합체(200);를 포함할 수 있다.

[0039] 상세하게, 도 1의 우측의 점선으로 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 막-전극 접합체(200)는 제1 전극(210), 프로톤 전도체 막(220), 및 제2 전극(230)을 순차로 배치한 후 가열부재(10) 및 가압부재(20)를 통해 가열 및 가압 하는 핫프레싱 단계를 통해 제조될 수 있다. 상기 핫프레싱 단계를 통해 형성된 막-전극 접합체(200)는 접촉저항 등의 문제점을 개선하여 본 발명에 따른 수소센서(1000)의 이온전도도를 향상시킬 수 있다.

[0040] 이에 따라, 도 1의 좌측에 모식적인 단면도로 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 수소센서(1000)는 기판(100); 및 상기 기판(100) 상에 순차로 형성된 제1 전극(210), 프로톤 전도체 막(220), 제2 전극(230)이 포함된 막-전극 접합체(200);를 포함하게 된다.

[0041] 여기서, 가열부재(10)는 핫프레싱을 위해 열을 가할 수 있는 어떤 것이든 족하고, 예로서 핫플레이트 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 가압부재(20)는 핫프레싱을 위해 힘 또는 압력을 가할 수 있는 어떤 것이든 족하며, 예로서 무게추, 프레스기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 한편, 상기 기판(100)은 수소 검지시 상기 제1 전극(210)에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극(230) 측으로 밀어내는 역할을 하는 것이면 족하다. 생성된 수분은 상기 프로톤 전도체 막(220)을 통해 외부로 배출되는데, 상기 프로톤 전도체 막(220)에 수분을 연속적으로 공급할 수 있기 때문에 본 발명에 따른 수소센서(1000)의 전도성 향상에 기여하고, 이와 더불어 장시간 사용에 따른 성능 저하를 방지할 수 있다.

[0043] 바람직한 일 예로, 상기 기판(100)에 사용되는 것으로 소수성 고분자를 들 수 있다. 소수성 고분자는 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 열가소성 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설파이드, 테프론 및 폴리에테르 에테르 케톤 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0044] 또한, 상기 기판(100)을 사용하는 본 발명에 따른 수소센서(1000)의 구조는 수소가스의 검지를 위해 상기 제1 전극(210) 면에 공기 또는 산소를 따로 공급해야 할 필요가 없으므로 제조 공정이 간편해지는 장점을 갖는다.

[0045] 한편, 본 발명에 따른 수소센서(1000)의 입출력을 위한 전극이 상기 프로톤 전도체 막(220)의 양면에 형성될 수 있는 바(도면 기준으로는 상면 및 하면이다), 상기 제1 전극(210) 및 상기 제2 전극(230)에 사용되는 소재로는 각각 카본블랙, Au, Ti, Pt 등을 이용할 수 있으며, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0046] 또한, 수소에 대한 흡착 및 반응특성을 향상시키기 위한 검지물질이 필요한 바, 본 발명은 상기 제2 전극(230)에 포함되는 검지물질로서 금속 나노입자를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 금속 나노입자는 Pd, Pt, Al, Ni, Mn, Mo, Mg, 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Pt 일 수 있다.

[0048] 구체적으로, 상기 금속 나노입자은 수소를 흡착하여 전기적 특성이 변화하는 것을 통해 수소를 검지할 수 있으며, 수소를 상대적으로 많이 흡수할 수 있다. 또한, 종래에는 박막 형태의 수소 검지 금속이 사용되었을 경우 검지 온도의 범위가 100 내지 300 ℃로 다소 높았지만, 나노 구조 형태의 나노입자는 150 ℃ 이하의 범위에서도 검지가 가능할 수 있다.

[0049] 이와 같이, 본 발명은 전도성을 띈 금속 나노입자들을 상기 제2 전극(230) 상에 형성시킴으로써, 상기 제2 전극(230)은 수소 가스를 검지하는 센싱층 역할을 할 수 있다.

[0050] 상기 금속 나노입자는 다공질인 탄소 분말 담체 표면에 분산된 입자형태로 담지될 수 있다. 상기 금속 나노입자의 담지는 물리적 또는 화학적 방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 스퍼터링법, 열증착법, 전자빔 증착법, 전기도금법, 금속 수용액을 샘플 표면에 뿌리는 형식, 수용액 상에서 Pd 및 Pt를 Nano wire로 성장하는 방법 등으로 증착할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 예컨대, 상기 금속 나노입자의 평균 크기는 1 내지 100 nm일 수 있는 바, 금속 나노입자의 평균 크기가 1 nm보다 작은 경우에는 다공질인 탄소 분말 담체 표면에 고루 분산되지 않아서 서로 응집되는 문제점을 가지며, 반대

로 그 평균크기가 100 nm보다 큰 경우에는 수소에 대한 흡착 및 반응 특성이 저하될 수 있으므로, 바람직하지 않다.

[0052] 따라서, 상기 전도성을 띤 금속 나노입자들을 탄소 분말 담체 상에 담지시킴으로써, 전극에 전원을 공급한 상태에서 수소에 노출될 경우, 수소 이온이 형성되어 금속 나노입자가 담지된 제2 전극(230)이 수소를 검지하여 수소를 흡착할 수 있다.

[0053] 한편, 상술한 핫프레싱 단계는 약 150 내지 200 ℃의 온도로 가열하면서 1 내지 20 MPa로 가압하는 것일 수 있다. 상기 압력 범주 내에서 150 ℃ 미만으로 핫프레싱 하게 되면, 접합이 완전히 이루어지지 않아서 접촉저항이 증가하는 문제가 있고, 200 ℃ 초과하여 핫프레싱 하면 고분자로 이루어진 프로톤 전도체 막(220)의 열화(변형)를 야기할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 핫프레싱 단계를 포함하여 형성되는 막-전극 접합체(200)는 수소 이온의 이동을 허용하고 기타 다른 음이온의 이동을 억제할 수 있다. 이때, 상기 막-전극 접합체(200)는 0.05 내지 0.3 ㎜의 평균두께를 가지는 프로톤 전도체 막(220)을 포함할 수 있으나, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수소센서는 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 제조된 프로톤 전도체 막(220)을 상기 핫프레싱 단계를 포함하여 형성되는 막-전극 접합체(200)을 포함할 수 있다.

[0057] 상세하게, 상기 프로톤 전도체 막(220)은 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 제조되며, 표면 또는 내부에 수산화기(OH-)를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0058] 보다 상세하게, 상기 프로톤 전도체 막(220)은 친수성 고분자로 이루어진 막을 제1 산성용액에 침지하여 60 내지 80 ℃에서 제1 산처리하는 단계; 제1 산처리된 막을 제2 산성용액에 침지하여 30 내지 120 ℃에서 제2 산처리하는 단계; 및 제2 산처리된 막을 수용액에 침지하여 80 내지 120 ℃에서 열수처리하는 단계;를 포함하는 산처리 단계를 통해 제조된 것일 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 프로톤 전도체 막(220)에 사용되는 친수성 고분자는 나피온(Nafion)인 것을 사용할 수 있다.

[0060] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 프로톤 전도체 막(220)을 포함하는 수소센서(1000)는 고농도의 수소를 감지하도록 친수성 고분자 즉, 나피온으로 이루어진 막을 산처리하여 제조된 프로톤 전도체 막(220)을 포함함으로써, 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내 민감도 향상을 도모할 수 있다. 구체적인 일 예로, 산처리된 상기 프로톤 전도체 막(220)을 포함하는 수소센서(1000)는 상온에서 측정한 이온전도도가 1 내지 2 S/cm 평균값을 가질 수 있고, 바람직하게는 1.2 내지 1.7 S/cm 평균값을 가질 수 있다. 본 발명을 상술함에 있어, 용어 "상온"이란 가온되거나 감온되지 않은 자연 그대로의 온도로서, 예를 들면, 약 10 내지 30 ℃, 약 15 내지 30℃, 약 20 내지 30℃, 25℃? 또는 23℃ 정도의 온도를 의미할 수 있다.

[0061] 뿐만 아니라, 종래와 비교하여 농도가 매우 높은 수소에 대해서도 빠르고 정확한 검지가 가능하고, 수소에만 반응하도록 함으로써, 가스 종류에 대한 선택성을 부여할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 수소센서(1001)는, 상기 기판(100)을 수용하며, 일면이 개방된 밀폐부(300)를 더 포함할 수 있다.

[0063] 도 2는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 수소센서(1001)의 단면모식도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 수소센서(1001)는 상술한 기판(100) 상에 형성된 막-전극 접합체(200)를 포함하되, 상기 기판(100)을 수용하는 밀폐부(300)를 더 포함할 수 있다.

[0064] 상세하게, 상기 밀폐부(300)는 일면이 개방된 형상을 가지며, 상기 기판(100) 및 상기 막-전극 접합체(200)로 이루어진 구조물의 외주면(s)을 밀폐시키는 역할을 한다. 이에 따라, 상기 막-전극 접합체(200)에 포함된 제1 전극(210) 및 프로톤 전도체(220)와, 상기 기판(100)은 수소가스와 접촉하지 않게 된다. 한편, 상기 막-전극 접합체(200)에 포함된 제2 전극(230)은 상기 수소가스와 접촉함으로써 상기 제1 전극(210) 사이에 기전력을 발생시켜 수소가스의 농도를 측정하도록 한다.

[0065] 상기 밀폐부(300)에 사용되는 소재의 예로는 에폭시, 테플론 등을 들 수 있는데, 에폭시 및 테플론은 각각 센서 소자를 보호하고 상술한 제1 전극(210)에 반응물질이 흡착되는 것을 방지할 수 있어서 바람직하나, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 도 3을 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 수소센서(1002)는, 상기 기판(100)에 형성되며, 상기 제

1 전극(210)에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극(230) 방향으로 밀어내는 소수성 기공(110)을 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서는 상기 제1 전극(210)에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극(230) 방향으로 밀어내고, 상기 제1 전극(210)의 상부에 형성된 프로톤 전도체 막(220)은 상기 제1 전극(210)에서 배출된 수분을 일부 흡수하거나 외부로 방출할 수 있다.

[0067] 즉, 상기 수소센서(1002)는 상기 소수성 기공(110)을 포함함으로써, 상기 프로톤 전도체 막(220)에 수분을 연속적으로 공급할 수 있는 특징이 있다. 이에 따라, 본 발명에 따른 수소센서(1002)의 전도성 향상에 기여하고, 이와 더불어 장시간 사용에 따른 성능 저하를 방지할 수 있다. 이때, 상기 기판(100)은 5 내지 15%의 기공율을 가질 수 있다. 또한 상기 소수성 기공은 약 5 내지 150 ㎛의 기공크기를 가질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 한편, 도면에 구체적으로 도시하지는 않았지만, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서는, 상술한 기판(100)은 수소 검지시 상기 제1 전극(210)에서 생성되는 수분을 상기 제2 전극(230) 측으로 밀어내는 역할과 함께, 의사 기준 전극(pseudo reference electrode)로 역할을 할 수 있다.

[0069] 상세하게, 상기 기판(100)은 그 내부에 분산된 전도성 입자를 포함하여 이루어질 수 있다. 이때 전도성 입자는 탄소류 소재일 수 있다. 탄소류 소재는 카본 블랙, 카본나노튜브, 그라핀 등을 포함할 수 있다.

[0070] 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 기판(100)의 제조방법은 테플론 등과 같은 소수성 고분자와 카본 블랙을 알코올류 용매와 혼합한 후 열처리함으로써, 내부에 소수성 기공이 형성되고 전도성 입자인 카본 블랙이 분산되어 형성된 것일 수 있다.

[0071] 한편, 본 발명에 따른 프로톤 전도체를 포함하는 수소센서(미도시)는 소수성 기공(110) 및 전도성 입자가 포함된 기판(100)을 포함함으로써, 의사 기준 전극(pseudo reference electrode)로 작용하여 넓은 수소농도 범위에서 예측가능한 전위변화거동을 보여주고, 본 발명에 따른 수소센서가 20 내지 100 vol.%의 고농도범위에서 수소를 검출하는데 기여할 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명은 상술한 수소센서(1000, 1001, 1002)의 제조방법을 제공한다.

[0073] 이하, 수소센서의 제조방법은 상술한 수소센서(1000, 1001, 1002)의 구성요소와 동일할 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법에 있어, 친수성 고분자, 소수성 고분자, 기판, 막-전극접합체, 제1 전극, 제2 전극, 프로톤 전도체 등의 구성요소는 상술한 바와 동일할 수 있다.

[0074] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법의 공정순서도이다.

[0075] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법은 소수성 고분자로 이루어지는 기판을 준비하는 단계(S10); 상기 기판 상에 막-전극 접합체를 위치시키는 단계(S20); 및 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체를 본딩하는 단계(S30);를 포함한다.

[0076] 상기 막-전극 접합체는, 프로톤 전도체 막의 양면에 제1 전극(210) 및 제2 전극(230)을 각각 마련한 후 핫프레싱하는 단계(S15)를 포함하여 형성되는 것일 수 있다. 여기서, 핫프레싱하는 단계(S15)는 기판을 준비하는 단계(S10) 및 막-전극 접합체를 위치시키는 단계(S20) 사이에 수행할 수도 있고, 또는 기판을 준비하는 단계(S10) 이전에 수행할 수도 있다.

[0077] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 수소센서는 고농도의 수소를 감지하도록 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 제조된 프로톤 전도체 막을 포함함으로써, 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내 민감도 향상을 도모할 수 있다.

[0078] 한편, 도 5는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법의 공정순서도이다.

[0079] 도 5를 참조하면, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법은, 상기 막-전극 접합체를 위치시키는 단계(S20) 이전에, 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 프로톤 전도체를 제조하는 산처리 단계(S13); 및 상기 프로톤 전도체의 양면에 제1 전극 및 제2 전극을 각각 마련한 후 핫프레싱하여 막-전극 접합체를 제조하는 핫프레싱 단계(S15);를 더 포함할 수 있다.

[0080] 구체적인 일 예로, 상기 산처리 단계(S13)는 상기 친수성 고분자로 이루어진 막을 제1 산성용액에 침지하여 60 내지 80 ℃에서 제1 산처리하는 단계; 제1 산처리된 막을 제2 산성용액에 침지하여 30 내지 120 ℃에서 제2 산처리하는 단계; 및 제2 산처리된 막을 수용액에 침지하여 80 내지 120 ℃에서 열수처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0081] 상기 산처리 단계(S13)에서, 제1 산성용액은 과산화수소 1 내지 20 중량% 및 물 80 내지 99 중량%를 포함할 수 있다. 제2 산성용액은 0.1 내지 2 M의 황산이 포함된 황산 수용액일 수 있다. 본 발명에 상술함에 있어, 물 또는 수용액은 이온 교환수, 증류수 등의 정제수를 이용하는 것이 바람직하고, 물의 함유량은 특별히 한정되지 않으며, 산 성분들을 충분히 용해 또는 분산할 수 있는 양이면 무방하다.

[0082] 도 6은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법의 공정순서도이다.

[0083] 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소센서의 제조방법은, 상기 본딩하는 단계(S30) 이후에, 상기 제2 전극을 수소가스와 접촉하도록 상기 기판 및 상기-전극 접합체의 외주면을 밀폐시키는 단계(S40)를 더 포함할 수 있다.

[0084] 상세하게, 상기 밀폐시키는 단계(S40)는 상기 기판 및 상기 막-전극 접합체의 외주면을 밀폐시켜 상술한 밀폐부을 형성하는 단계로서, 상기 막-전극 접합체에 포함된 제1 전극 및 프로톤 전도체는 외부 환경 즉, 수소가스와 접촉하지 않도록 하게 한다. 또한 상기 막-전극 접합체에 포함된 제2 전극은 상기 수소가스와 접촉함으로써 상기 제1 전극(210) 사이에 기전력을 발생시켜 수소가스의 농도를 측정할 수 있다.

[0085] 이하 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 이하에서 설명하는 실시예는 당 업계의 통상의 기술자에게 본 발명이 쉽게 이해되도록 하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0086] [실시예]

[0087] 프로톤 전도체 막 제조

[0088] 프로톤 전도체 막은 나피온 막(제품명: Nafion 117)을 5 wt%의 과산화수소가 첨가된 증류수에 넣고 65 ℃의 온도에서 1 시간 동안 가열한 후, 1M 황산 수용액에 넣고 40℃에서 1시간 동안 가열한 다음, 100℃의 물에 1시간 동안 담지함으로써, 산처리하여 제조된 프로톤 전도체 막을 제조하였다.

[0089] 막-전극 접합체 제조

[0090] 이후 상기 프로톤 전도체 막의 양면에 전극을 각각 마련한 후 180℃에서 3분동안 핫프레싱하는 단계를 수행하여, 막-전극 접합체를 제조하였다. 이때, 전극은 Pt 금속 나노입자가 함유된 그라파이트 전극을 각각 사용하였다.

[0091] 한편, 상기 실시예에 사용된 전극의 SEM 사진 및 EDS 스펙트럼을 도 7에 도시하였다. 도 7에 보이는 바와 같이, 표면적이 크고 다공질인 탄소 분말 담체의 표면에 약 100 nm 의 Pt 입자가 분산되어 형성된 것을 확인하였다.

[0092] 수소센서 제작

[0093] 우선, 제조된 막-전극 접합체의 각 전극에 Pt 와이어를 본딩하였다. Pt 와이어에 도선을 연결함으로써 Potentiostat을 이용하여 전압 인가 시 전류를 측정하거나 기전력을 직접 측정하여 수소 농도를 모니터링할 수 있다.

[0094] 다음으로, 제조된 막-전극 접합체를 일면이 개방된 테프론 몰드 내부에 놓고, 에폭시를 이용하여 막전극-전합체와 테프론 몰드를 본딩하였다. 이에 따라, 막-전극 접합체의 제2 전극(검지 전극)이 수소가스와 접촉하는 수소센서가 제작되며, 단, 프로톤 전도체 막, 제1 전극, 기판은 테프론 몰드 내부에 내장되면서 밀폐되는 구조를 가진다.

[0095] [비교예]

[0096] 실시예 1과 같은 방법으로 제조하되, 산처리하지 않은 프로톤 전도체 막을 사용하여 수소센서를 제작하였다.

[0097] [FTIR 측정]

[0098] 실시예 및 비교예에서 제조된 프로톤 전도체 막의 FTIR 측정을 수행하였다. 도 8은 상기 실시예에 따른 프로톤 전도체 막의 FTIR 그래프이다. 도 9는 상기 비교예에 따른 프로톤 전도체 막의 FTIR 그래프이다.

[0099] 도 8 및 도 9를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 상기 프로톤 전도체는 약 980 cm^{-1}에서 나타나는 C-F 스트레칭 피크, 약 1150 cm^{-1}에서 나타나는 O=S=O 스트레칭 피크, 약 3400 cm-1에서 나타나는 O-H 스트레칭 피크 등을 포함할 수 있다.

[0100] 도 9에 도시된 상기 비교예의 FTIR 그래프와 비교하면, 도 8에 도시된 상기 실시예의 FTIR 그래프는 O-H 스트페

칭 피크의 세기가 크게 상승한 것을 알 수 있다. 이는 상기 실시예에 따른 산처리 공정에 의한 것으로 판단된다.

[0101] 다만, 비교예인 도 9에 도시된 약 3400 cm^{-1}에서 나타나는 O-H 스트레칭 피크는 FTIR 측정시 프로톤 전도체의 표면에 존재하는 수분에 의해 일부 나타난 것으로 보이며, 수소센서의 이온전도도 향상에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

[0102] [이온 전도도 측정]

[0103] 실시예 및 비교예에서 제조된 프로톤 전도체 막의 이온전도도를 측정하였다. 이온전도도 측정은 프로톤 전도체 막을 가로 1cm 및 세로 1cm 크기의 직사각형 형태로 가공한 후 직류 4단자법을 이용하여 상온(약 20 내지 30 ℃)에서 측정하였다.

[0104] 도 10은 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 프로톤 전도체 막의 이온전도도를 도시한 그래프이다. 도 10에 도시된 바와 같이, 산처리 공정이 도입된 본 발명의 실시예는 산처리 공정이 도입되지 않은 비교예 보다 3 배 이상 향상된 이온전도도를 보여주었다.

[0105] 구체적으로 상기 비교예에 따른 프로톤 전도체 막의 이온전도도는 0.429 S/cm 평균값을 가지고 표준편차는 0.021 S/cm 이었다. 상기 실시예에 따른 프로톤 전도체 막의 이온전도도는 1.353 S/cm 평균값을 가지고 표준편차는 0.129 S/cm 인 것을 확인하였다.

[0106] [수소센서 성능 평가]

[0107] 상기 실시예에 따라 제조된 수소센서를 수소 농도를 변화시킬 수 있는 전용 챔버에 위치시키고 하기 가), 나), 다)의 각 평가 조건으로 평가하였다. 구체적으로, 제조된 수소센서는 대기압(100 kPa) 상태, 상대습도 45 RH% 분위기하 상온에서 평가하였다.

[0108] 가) 정확도 평가

[0109] 상기 실시예에 따라 제조된 수소센서를 수소농도 3.9%와 99.95%에서 수소가스와 질소가스를 반복 노출시키면서 반복 특성을 평가하여, 가스노출 시 측정되는 센서의 출력신호와 기준신호 간의 오차율을 확인함으로써 정확도를 측정하였다.

[0110] 도 11은 상기 실시예에서 제조된 수소센서의 반복 특성을 나타낸 그래프이다. 상세하게 도 11의 (a)는 상기 수소센서에 수소농도 3.9%의 수소가스 및 질소농도 100%의 질소가스를 각각 노출시키면서 수소센서에 걸리는 전압을 측정한 그래프이다. 도 11의 (b)는 상기 수소센서에 수소농도 99.95%의 수소가스 및 질소농도 100%의 질소가스를 각각 노출시키면서 수소센서에 걸리는 전압을 측정한 그래프이다.

[0111] 상세하게, 도 11에 보이는 바와 같이, 상기 실시예에 따른 수소센서에 약 200 초 주기로 수소가스 및 질소가스를 순차로 노출시켰음에도 불구하고, 센서 성능이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 노출 시간을 500 초 이상 경과하여도 수소센서의 정확도가 4% 이내로 유지되는 것을 알 수 있었다. 여기서 수소센서의 정확도는 하기 식 1로부터 계산되었다.

[0112] [식 1]

[0113] ((기준신호)-(출력신호)/(기준신호))×100

[0114] (상기 식 1에서, 기준신호는 첫번째 사이클에서 질소가스 또는 수소가스를 공급했을 때 수소센서에서 측정되는 전압의 크기이며, 출력신호는 두번째 사이클 이후부터 질소가스 또는 수소가스를 공급했을 때 수소센서에서 측정되는 전압의 크기이다.)

[0115] 표 1에 상기 실시예에 따른 수소센서의 정확도 측정결과를 수록하였다.

표 1

[0116]

반복 측정 (사이클)	수소농도 3.9%				수소농도 99.95%			
	H_2	정확도	N_2	정확도	H_2	정확도	N_2	정확도
1(기준)	0.902 V	-	0.200 V	-	0.944 V	-	0.200 V	-
2	0.900 V	< 1%	0.202 V	< 1%	0.949 V	< 2%	0.199 V	< 1%
3	0.904 V	< 1%	0.201 V	< 1%	0.927 V	< 3%	0.192 V	< 4%

4	0.906 V	< 1%	0.202 V	< 1%	0.969 V	< 3%		
5	0.907 V	< 1%	0.203 V	< 2%				

[0117] 나) 수소센서의 기동시간 측정

[0118] 상기 실시예에 따라 제조된 수소센서의 기동시간을 확인하기 위하여, 수소농도 3.9%와 99.95%에서 수소센서의 기동시간을 측정하였다.

[0119] 도 12는 상기 실시예에 따라 제조된 수소센서의 기동시간을 측정한 그래프이다. 도 12의 (a)는 수소농도 3.9%에서 수소센서의 기동시간을 측정한 그래프이며, 도 12의 (b)는 수소농도 99.95%에서 수소센서의 기동시간을 측정한 그래프이다.

[0120] 도 12에 보이는 바와 같이, 기동시간이 약 20초 이내인 것을 확인할 수 있으므로, 본 발명에 따른 수소센서는 즉각적인 수소 검지가 가능한 장점을 가진다.

[0121] 다) 수소센서의 응답시간 측정

[0122] 상기 실시예에 따라 제조된 수소센서의 응답시간을 확인하기 위하여, 수소농도 3.9%와 99.95%에서 수소센서의 응답시간을 측정하였다. 수소센서의 응답시간은 하기 식 2로부터 계산된다.

[0123] [식 2]

[0124] 응답시간 = (T90) - (T10)

[0125] (상기 식 2에서, T90은 수소 농도의 변화에 따른 수소센서의 반응 곡선에서 한 주기 내 최고 전압값의 90%에 이르는 시간(초)이며, T90은 상기 반응 곡선에서 한주기 내 최고 전압값의 10%에 이르는 시간(초)이다.)

[0126] 도 13은 상기 실시예에 따라 제조된 수소센서의 응답시간을 측정한 그래프이다. 도 13에 보이는 바와 같이, 응답시간이 약 150초 이내로 확인되므로, 본 발명에 따른 수소센서는 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내는 장점을 가진다.

[0127] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 수소센서는 고농도의 수소를 감지하도록 친수성 고분자로 이루어진 막을 산처리하여 제조된 프로톤 전도체 막을 제조하고, 상기 프로톤 전도체 막 양면에 상대전극인 제1 전극, 수소가스와 접촉하는 검지 전극인 제2 전극을 각각 마련한 후 핫프레싱 하여 제조함으로써, 낮은 응답계수, 빠른 반응속도 및 회복속도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0128] 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.

[0129] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0130] 1000, 1001, 1002 : 수소센서 100 : 기재

110 : 소수성 기공 200 : 막-전극 접합체

210 : 제1 전극 220 : 프로톤 전도체 막

230 : 제2 전극 300 : 밀폐부

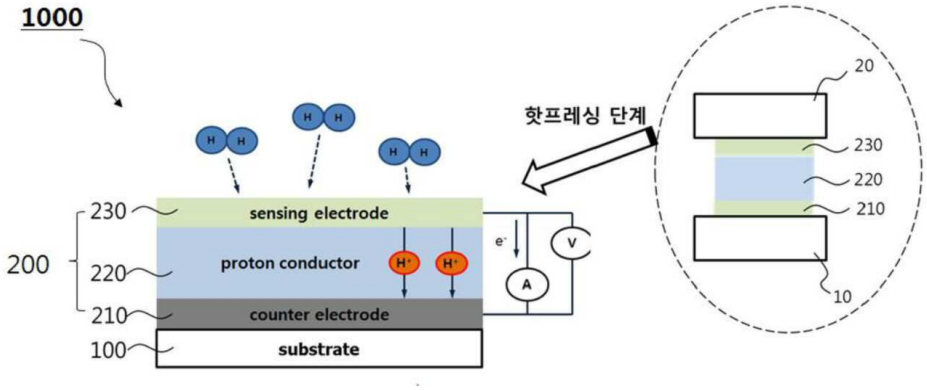
S10 : 기판을 준비하는 단계 S13 : 산처리 단계

S15 : 핫프레싱하는 단계 S20 : 막-전극 접합체를 위치시키는 단계

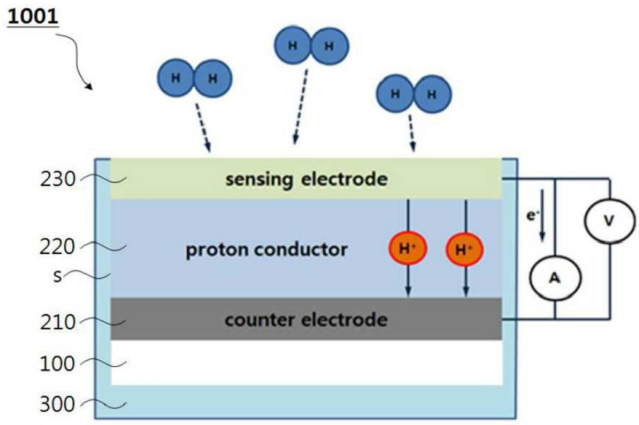
S30 : 본딩하는 단계 S40 : 밀폐시키는 단계

도면

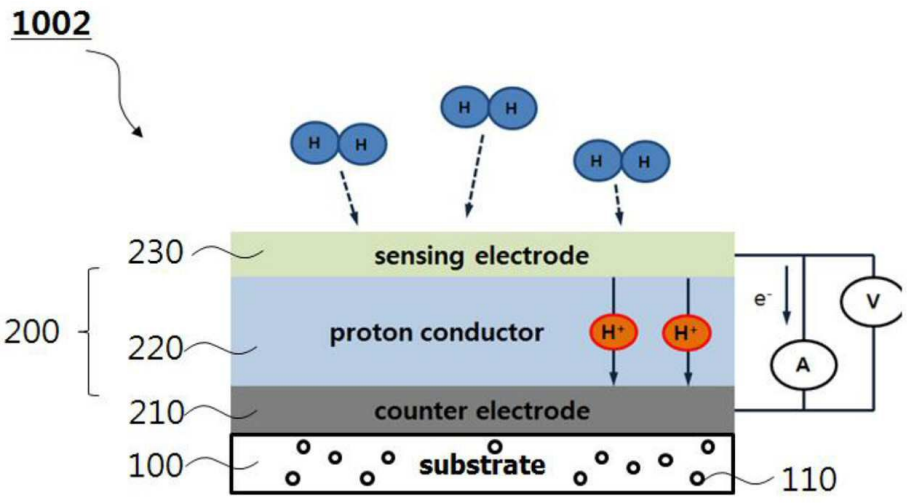
도면1



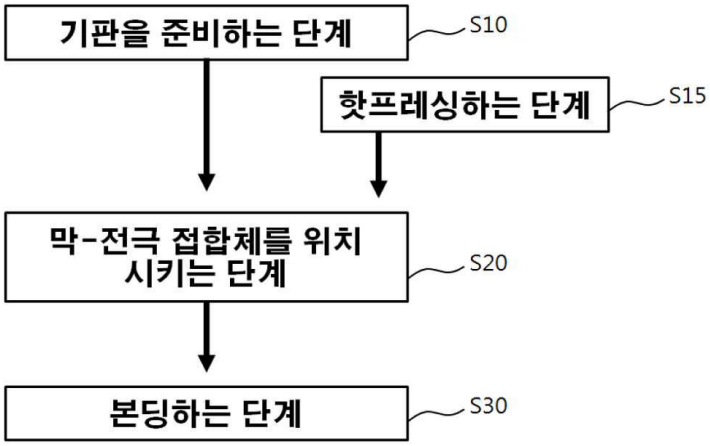
도면2



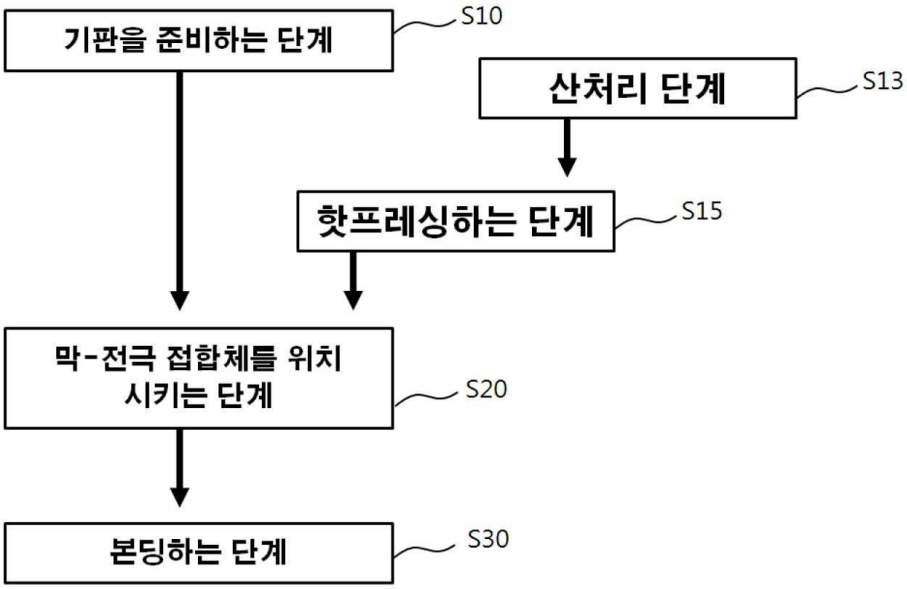
도면3



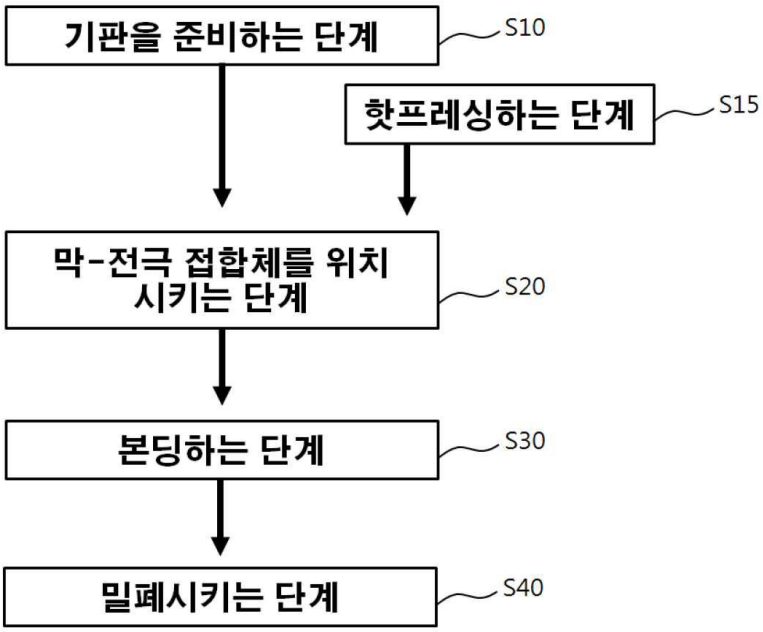
도면4


기판을 준비하는 단계
S10
핫프레싱하는 단계
S15
막-전극 접합체를 위치 시키는 단계
S20
본딩하는 단계
S30

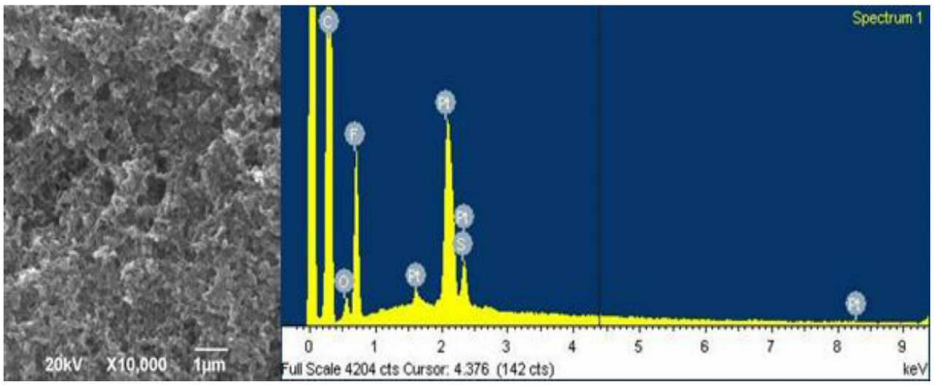
도면5


기판을 준비하는 단계
S10
산처리 단계
S13
핫프레싱하는 단계
S15
막-전극 접합체를 위치 시키는 단계
S20
본딩하는 단계
S30

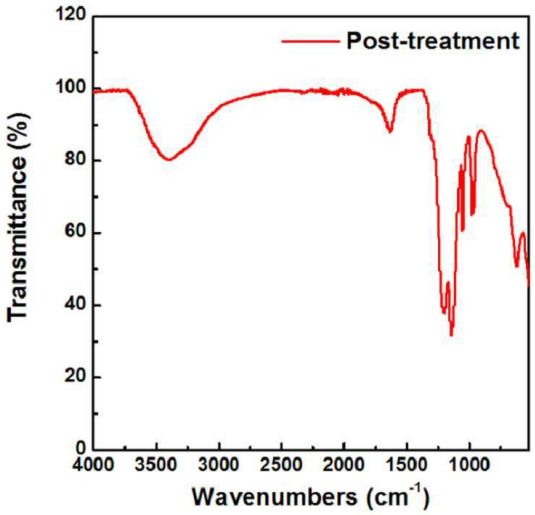
도면6


기판을 준비하는 단계
S10
핫프레싱하는 단계
S15
막-전극 접합체를 위치 시키는 단계
S20
본딩하는 단계
S30
밀폐시키는 단계
S40

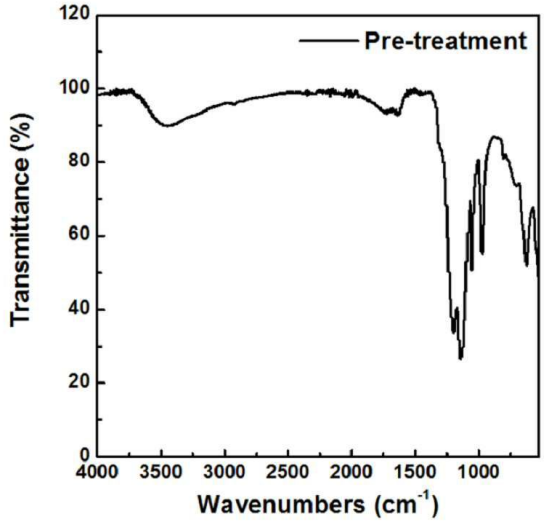
도면7


Spectrum 1
20kV X10,000 1μm
Full Scale 4204 cts Cursor: 4.376 (142 cts)
keV

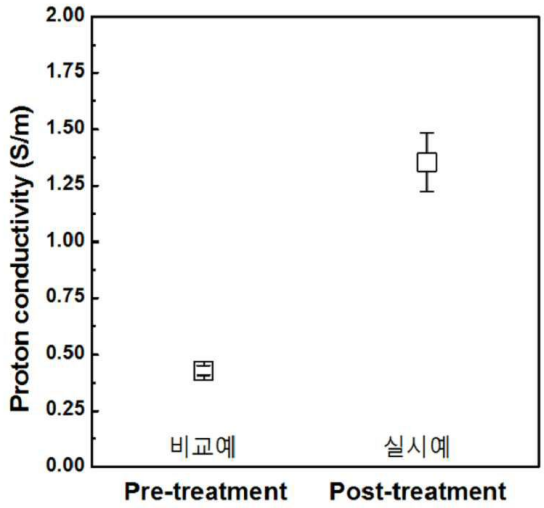
도면8


Post-treatment
Transmittance (%)
Wavenumbers (cm-1)

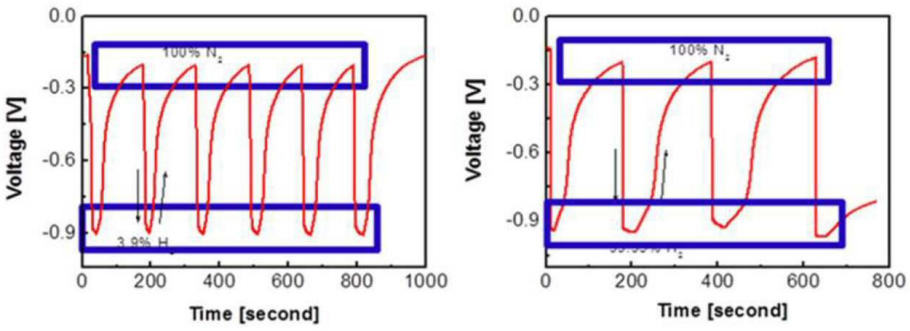
도면9



도면10

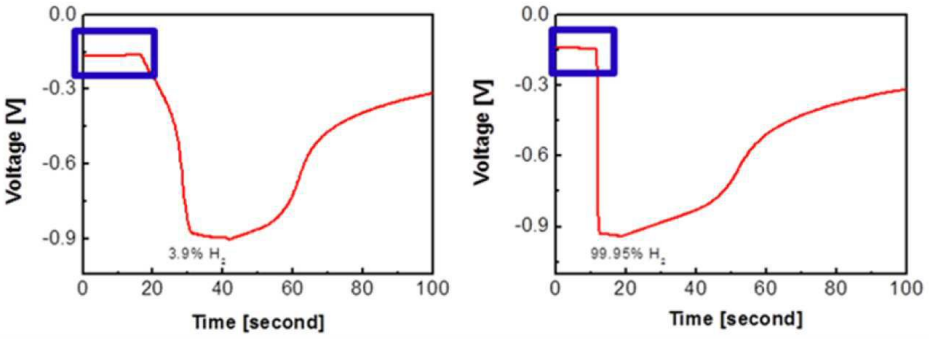


도면11

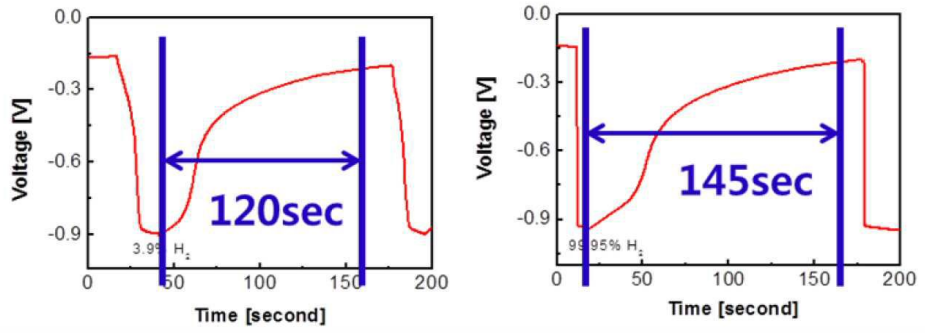


(a) 3.9% H2 (b) 99.95% H2

도면12



도면13



(a) 3.9% H2 (b) 99.95% H2