

금속 나노입자 도입형의 초고감도 센서 개발 및 알칼라인 연료 측정에 적용 연구

누드뉘둔타뉴 · 이지원 · 이혜진[†]

경북대학교 자연과학대학 화학과
(2022년 3월 14일 접수, 2022년 3월 24일 수정, 2022년 3월 25일 채택)

Development on Metallic Nanoparticles-enhanced Ultrasensitive Sensors for Alkaline Fuel Concentrations

Dieudonne Tanue Nde, Ji Won Lee and Hye Jin Lee[†]

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea
(Received March 14, 2022; Revised March 24, 2022; Accepted March 25, 2022)

초 록

암모니아 및 하이드라진 등의 액체연료를 사용하는 알칼라인 연료전지는 높은 에너지 밀도, 저장 및 운송의 용이성, 경제성 등의 장점으로 청정 및 재생 에너지 솔루션으로 각광받고 있다. 하지만 환원극에서 플러딩, 연료 크로스오버 현상, 부반응생성물, 연료 안정성 및 독성 등의 문제들이 여전히 이슈가 되고 있다. 이 중 효율적인 에너지 생산을 위해 산화극에서 산화되어야 하는 연료의 손실을 사전에 감지할 수 있는 연료 모니터링 시스템의 개발은 알칼라인 연료를 사용하는 연료 전지의 성능 향상에 큰 도움을 줄 것으로 사료된다. 하이드라진 및 암모니아의 농도를 실시간으로 측정 가능한 센싱 플랫폼이 다수 개발되어왔으며, 이 중 높은 선택성 및 민감도, 신속한 실시간 모니터링, 플랫폼의 휴대화 등의 장점을 갖는 전기화학적 센서 개발 연구 분야의 최신 동향에 대해 소개하고자 한다. 특히 센서의 감도 및 선택성 증대를 위해 다양한 금속성, 금속산화물 나노소재 및 하이브리드 나노소재를 접목하는 연구 방향에 대해 중점적으로 소개하고자 한다.

Abstract

Alkaline fuel cells using liquid fuels such as hydrazine and ammonia are gaining great attention as a clean and renewable energy solution possibly owing to advantages such as excellent energy density, simple structure, compact size in fuel container, and ease of storage and transportation. However, common shortcomings including cathode flooding, fuel crossover, side yield reactions, and fuel security and toxicity are still challenging issues. Real time monitoring of fuel concentrations integrated into a fuel cell device can help improving fuel cell performance via predicting any loss of fuels used at a cathode for efficient energy production. There have been extensive research efforts made on developing real-time sensing platforms for hydrazine and ammonia. Among these, recent advancements in electrochemical sensors offering high sensitivity and selectivity, easy fabrication, and fast monitoring capability for analysis of hydrazine and ammonia concentrations will be introduced. In particular, research trend on the integration of metallic and metal oxide nanoparticles and also their hybrids with carbon-based nanomaterials into electrochemical sensing platforms for improvement in sensitivity and selectivity will be highlighted.

Keywords: Alkaline fuel, Hydrazine, Ammonia, Metallic and metal oxide nanoparticles, Carbon nanomaterials, Electrochemical sensor

1. 서 론

화석 연료의 사용으로 인해 야기되는 전 세계적인 에너지 위기, 환경 및 온실 가스 배출 오염이 발생하면서 청정 및 재생 에너지 솔루션

에 대한 많은 연구들이 현재 진행 중에 있다[1-3]. 다양한 솔루션들 중 연료 전지는 매우 효율적이며 현재 많은 주목을 받고 있는 에너지 생성 기술 중 하나로 화학 연료를 전기 에너지와 열로 직접 변환하는 장치이다[3-5]. 수소는 연료전지 응용 분야에서 가장 일반적으로 사용되는 화학 연료이다. 하지만 더 높은 에너지 밀도와 중량 밀도를 가지며 경제적이고, 저장 및 운송 용이성 등 압축 수소보다 많은 이점을 가지는 하이드라진, 암모니아, 요소, 메탄올, 에탄올 및 글리세롤과 같은 액체 연료를 사용하는 연료전지에 대한 연구도 최근 활발히 이루어지고 있다[6,7]. 액체 연료 중 탄소를 포함하는 메탄올, 에탄올과 같

[†] Corresponding Author: Kyungpook National University,
Department of Chemistry, Daegu 41566, Republic of Korea
Tel: +82-53-950-5336 e-mail: hyejinlee@knu.ac.kr

은 유기 연료는 사용 시 이산화탄소를 방출하므로 연료 전지 촉매의 활성을 저해하고 따라서 상용화에 어려움이 있다. 이를 극복하기 위해 탄소가 없는 간접 수소 저장 매체인 하이드라진 및 암모니아를 포함한 질소 기반 알칼라인 연료를 활용하는 연료전지 개발이 주목을 받고 있다.

위에 기술한 장점에도 불구하고, 액체연료전지 개발 분야에서 여전히 해결해야 할 이슈들이 있는데 그 중 산화극에서 환원극으로 연료가 분리막을 가로질러 통과할 때 발생하는 연료 크로스오버 현상을 들 수 있다[8]. 즉, 효율적인 에너지 생산을 위해 산화극에서 산화되어야 하는 연료의 일부가 손실되고 과도한 열 생성, 셀전위 감소 등을 포함한 전반적인 연료 전지 성능을 감소시키는 원인이 되기도 한다. 연료의 손실 여부를 실시간으로 체크할 수 있는 모니터링 시스템 개발은 액체연료전지의 성능을 유지하는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 하이드라진 및 암모니아와 같은 알칼라인 연료의 경우 연료전지의 성능 유지를 위한 상시 연료 측정도 중요하지만 무엇보다도 이들 연료의 극소량 노출은 인체 및 생태계 건강에 부정적인 영향을 미치기에 더욱더 모니터링 센서가 필요한 시점이다[9,10]. 미국 환경 보호국(EPA)은 생명이나 건강에 대한 즉각적인 위험을 발생시키는 하이드라진 및 암모니아에 대한 식수 내 최저 농도를 각각 0.32 μM 및 0.28 mM로 보고한 바가 있다[11]. 결과적으로 하이드라진 및 암모니아와 같은 알칼라인 연료 농도를 실시간으로 모니터링 및 감지가 가능한 고민감도, 장기간 안정성 및 효율적인 비용 등의 이점을 가지는 센싱 플랫폼의 개발은 연료 전지 성능 최적화 및 인간과 환경의 안전성을 보장하는 데 필수적이다[2,3,12].

알칼라인 연료의 농도를 측정하는 방법으로는 이온 크로마토그래피 및 적정법 등이 있는데 최근에는 높은 선택성 및 민감도, 신속한 실시간 모니터링 등 다양한 이점으로 인해 전기화학 센서 개발이 많이 연구되고 있는 추세이다[13]. 백금, 금, 또는 유리질 탄소와 같은 기존 전극 소재를 활용하는 연구도 이루어지고 있으나[14]. 상기 전극소재의 과전위, 낮은 감도 및 재현성, 느린 전자 전달 등의 이유로 그 응용 분야 범위는 제한되어 사용되어왔다. 이를 극복하기 위해 새로운 나노 전극 소재 개발 및 적용 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [2,3,8]. 예를 들어 Pt, Pd, Ir, Au 및 Ru와 같은 귀금속 나노 구조 소재는 하이드라진 및 암모니아 센싱 플랫폼의 감도를 향상시키기 위해 이용되어왔으며[3,15] 탄소 기반 물질과 Fe, Co, Ni, Cu 등과 같은 전이 금속을 포함한 나노 소재를 전극에 적용함으로써 감도를 향상시킨 연구도 보고되었다. 특히, 이러한 금속 나노입자를 이용한 센서는 높은 전기전도도, 우수한 촉매 능력, 큰 표면적 대 부피비와 같은 고유한 특성을 가지고 있어 다량의 센싱 물질의 흡착을 촉진하고 불균일한 전자 전달을 용이하게 하여 신호를 증폭시킨다[16-18]. 본 총설은 알칼라인 연료(예: 암모니아 및 하이드라진)를 모니터링 및 감지하기 위한 금속성 나노소재 도입형의 전기화학 센싱 플랫폼 개발의 최근 연구 동향에 대해 기술하고자 한다.

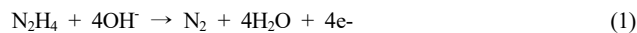
2. 하이드라진 및 암모니아 측정용 전기화학 센서

알칼라인 연료의 농도를 측정할 수 있는 전기화학센서는 전극표면에서 알칼라인 연료의 산화 또는 환원반응을 전류측정법, 전압전류법, 정전 용량 및 임피던스 기술을 이용하여 측정하는데 최근 개발된 많은 센서들은 전극표면을 전기화학적으로 우수한 특성을 갖는 금속성 나노입자 또는 나노구조체로 변형하여 센서의 성능 중 특히 민감도를 향상시킨 연구가 주를 이루고 있다. Table 1은 알칼라인 연료 중 하이

드라진과 암모니아 농도 측정을 위한 나노소재 도입형의 전기화학센서 개발 연구 동향을 정리하여 나타내었으며, 본 총설에서는 이에 대해 중점적으로 소개하고자 한다. 나노소재의 대표적인 예로는 탄소 기반 나노소재, 금속 및 금속 산화물 나노입자(nanoparticles, NP) 그리고 이들의 복합소재 등을 들 수 있다.

2.1. 하이드라진 측정용 전기화학 센서

하이드라진은 높은 수소 함유량, 수송 및 저장의 용이성과 같은 장점 외에도 분해 시 생산물이 질소와 물이라는 친환경적인 수소 저장 소재이면서 연료전지에서 비귀금속 촉매전극으로도 효과적으로 하이드라진을 산화하여 에너지를 생산하는 좋은 경제성으로 주목받고 있는 알칼라인 연료이다[38]. 하이드라진 센서의 경우 귀금속 및 전이금속, 이들 금속 산화물 및 합금 나노소재가 감도 향상용으로 많은 주목을 받고 있으며, 상기 나노소재로 개질 또는 변형한 전극에서 하이드라진의 직접 산화반응에 의해 측정된 전류가 하이드라진 농도에 직비례하는 것에 기반을 두고 있다[2,39]. 하이드라진의 전기화학적 검출을 위한 산화 반응식(1)은 아래와 같다.



하이드라진 연료전지에 하이드라진 센서를 접목한 대표적인 예로 Giroud *et al.*은 자가동력형의 하이브리드 시스템(연료전지 + 센서)을 개발하였는데 이때 탄소나노튜브로 변형된 전극에 Pd 나노입자를 도입한 형태의 센서를 개발하여 하이드라진 연료 농도를 0.02~4.00 mM 범위에서 직접 산화반응에 의한 신호를 측정함과 동시에 최대 전류와 파워출력이 각각 1.23 mA cm^{-2} 와 267 $\mu\text{W cm}^{-2}$ 를 갖는 시스템을 보고하였다[25]. 층층히 쌓는 방식을 이용하여 $\text{Ni}_{0.95}\text{La}_{0.05}$ 복합체를 제작하고 이를 하이드라진 연료 측정에 적용한 결과 0.05~5 M의 선형 농도 범위와 0.14 M의 검출한계[limit of detection (LOD)]를 나타내는 센서도 보고되었다[27]. 다양한 나노소재를 도입하여 감도를 극대화한 하이드라진 센서 개발이 최근 많이 이루어지고 있지만 아직 연료전지의 연료 측정용에 미비하게 적용되고 있다. 본문에서는 다양한 금속성 또는 비금속성(주로 탄소소재) 나노구조 및 소재를 활용한 초고감도 하이드라진 센서를 좀 더 중점적으로 다루고자 한다.

하이드라진 센서에 접목한 금속성 나노소재로는 금, 은, 구리, 니켈 코발트 등이 주로 활용되어 왔으며 은과 구리를 사용한 대표적인 예를 Figure 1에 나타내었다[14]. 예를 들어 Lee *et al.*은 $\text{CoO}(\text{OH})$ 나노 시트를 전도성소재로 유리탄소전극 표면에 접목하여 알칼리용액에서 하이드라진의 직산화 반응을 전류법으로 측정하여 20 μM 의 LOD를 갖는 센서를 개발하였다[26]. 반면에 수지상의 Ag-Cu 나노 구조를 ITO전극 표면에 빠르게 성장시킨 변형 전극을 개발하여 하이드라진이 산화할 때 그 농도를 전류법으로 측정하는 센서도 개발되었으며, 이 경우 ITO 그 자체, 및 Cu로만 개질한 ITO 전극과 그 성능을 비교하였을 때 Ag-Cu 나노구조로 변형된 전극이 하이드라진에 대해 매우 우수한 촉매 활성을 보여줌을 보고하였다. 그 이유로는 Ag과 Cu 두 종류의 나노입자 간의 시너지 효과에 의한 것으로 생각된다. 상기 센서는 하이드라진 검출에 있어서 0.02~50 μM 의 넓은 선형 농도 검출 범위와 0.12 nM LOD를 보여주었으며, 3722 $\mu\text{A/mM}$ 의 높은 민감도 및 다양한 방해물질 존재 하에서도 매우 우수한 선택성을 가짐을 보고하였다[14]. 한편 Asadi *et al.*은 탄소 페이스트 전극을 은 나노입자(Ag NPs)를 증착한 코발트 기반의 제올라이트 이미다졸레이트 프레임워크 나노소재로 변형하여(Ag/ZIF-67/CPE) 고감도의 새로운 하이드라진 농도

Table 1. Some Representative Examples of Highly Sensitive Electrochemical Sensors Specific to Hydrazine or Ammonia Involving Metallic and Non Metallic Nanomaterials

Fuel	Electrode configuration	Electrochemical technique	Sensitivity	Linear range	LOD	Ref.
Hydrazine	NiFeCo NFC	CA	649 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.020–3080 μM	6.4 nM	[19]
	CuO–Si HNW/GCE	CV	800 $\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	10–100 μM	0.96 μM	[20]
	AuNPs@NPC-rGO/GCE	CA	4064 $\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.05–1.00 μM	9.6 nM	[21]
	CdO/CNT NCs	CV	25.79 $\text{mA } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.01–0.1 nM	4.0 pM	[22]
	NiCo ₂ S ₄ /GCE	CA	179.1 $\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.17–7800 μM	0.6 μM	[23]
	AuNPs–NiO/GCE	CV	31.75 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.1–110 pM	5 pM	[10]
	AuNPs/Fe ₃ O ₄ -GO/GCE	CA	308.1 $\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.0038–1.4 mM	0.9 μM	[13]
	Ag/ZIF-67/CPE	CA	147 $\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	4–326 μM	1.45 μM	[24]
	PdNPs/MWCNT/GCE	CV	53 $\text{mW } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.02–4 mM	-	[25]
	D-AgCuNSs/ITO	DPV	3722 $\mu\text{A } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.02–50 μM	0.12 nM	[14]
	CoOOH/Au	CA	155 $\text{mA } \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$	0.1–1.2 mM	20 mM	[26]
	Ni _{0.95} La _{0.05} /RVCE	CV	31.696 $\text{mA } \text{M}^{-1}$	0.05–5 M	0.14M	[27]
	Au@Pd/CB-DHP/GCE	CA	0.0824 $\text{A } \text{M}^{-1}$	2.5–88 μM	1.8 μM	[28]
Ammonia	Pt-Ag/PPy-NiF	LSV	0.089 $\text{mA } \mu\text{M}^{-1}$	0.1–100 μM	37 nM	[29]
	rGO/Ir HS/GCE	CA	-	0.015–75 mM	6.5 μM	[30]
	SnO ₂ /Au-SE	CA	-	20–250 ppm	-	[31]
	Pt-PPy/NF	DPV	4.19 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$	0.5–400 μM	12.4 nM	[32]
	Ag-CNT	DPV	0.613 $\text{mA } \text{mM}^{-1}$	0.2–1 mM	1 μM	[33]
	Cu-BTC/PPy-rGO	CA	-	10–150 ppm	2 ppm	[18]
	Fc@ZIF-8/SENCE	CA	-	1–400 ppb	-	[9]
	PANi/Nafion/Cu ₂ O/SPE	CA	250 $\text{mA } \text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$	1–1000 μM	0.5 μM	[34]
	VO@Pt	CA	-	1–100 ppb	1 ppb	[35]
	NiO/Au-SE	CA	-	20–100 ppm	-	[36]
NiNPs@3D-(N)GFs/PANI	CA	-	1–100 ppm	45 ppb	[37]	

Abbreviations: limit of detection, LOD; nanostructures, NSs; dendritic, D; hierarchical nanowires, HNW; nitrogen-doped porous carbon, NPC; carbon black, CB; reduced graphene oxide, rGO; indium tin oxide, ITO; carbon nanotubes, CNT; glassy carbon electrode, GCE; dihexadecylphosphate, DHP; nickel foam, NiF; nafion, NF; hollow spheres, HS; nitrogen-doped graphene-based frameworks, NGFs; benzene-1,3,5-tricarboxylate, BTC; cyclic voltammetry, CV; differential pulse voltammetry, DPV; chronoamperometry, CA; linear sweep voltammetry, LSV; reticulated vitreous carbon electrode, RVCE.

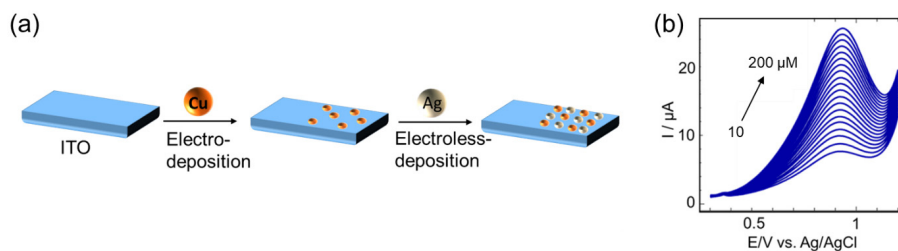


Figure 1. (a) Simplified schematic representation of electro-electroless deposition of Ag-Cu NSs. (b) A series of DPVs for hydrazine with each addition of 10 μM in the linear range of 10 to 200 μM at D-AgCuNSs-modified ITO electrode. "Adapted with permission from ref. [14]; Copyright 2018, American Chemical Society.

를 측정할 수 있는 전류법 기반의 센서를 개발하였으며, 1.45 μM 의 검출 한계와 4–326 μM 의 선형 농도 검출 범위의 성능을 보여주었다 [24].

이 외에도 하이브리드 소재를 사용한 경우도 보고되었는데 예를 들어 환원된 산화그래핀(r-GO)으로 표면을 개질한 유리탄소전극(GCE)에 금 나노입자가 포함된 N-도핑 다공성 탄소 소재(AuNPs@NPC)를

도입한 센서를 개발하고 이를 하이드라진 검출에 적용하였을 때 9.6 nM의 LOD 및 0.05~1.00 μM 의 선형 농도 검출 범위를 나타냄을 보고하였다[21]. 특히 상기 하이브리드 소재를 접목한 센서(AuNPs@NPC-rGO/GCE)는 금 나노입자가 포함되지 않은 NPC-rGO/GC 센서 대비 전류 피크의 강도가 훨씬 높았으며 이를 통해 금 나노입자가 하이드라진 산화의 주요 활성 사이트임을 증명하였다. 이렇게 하이드라

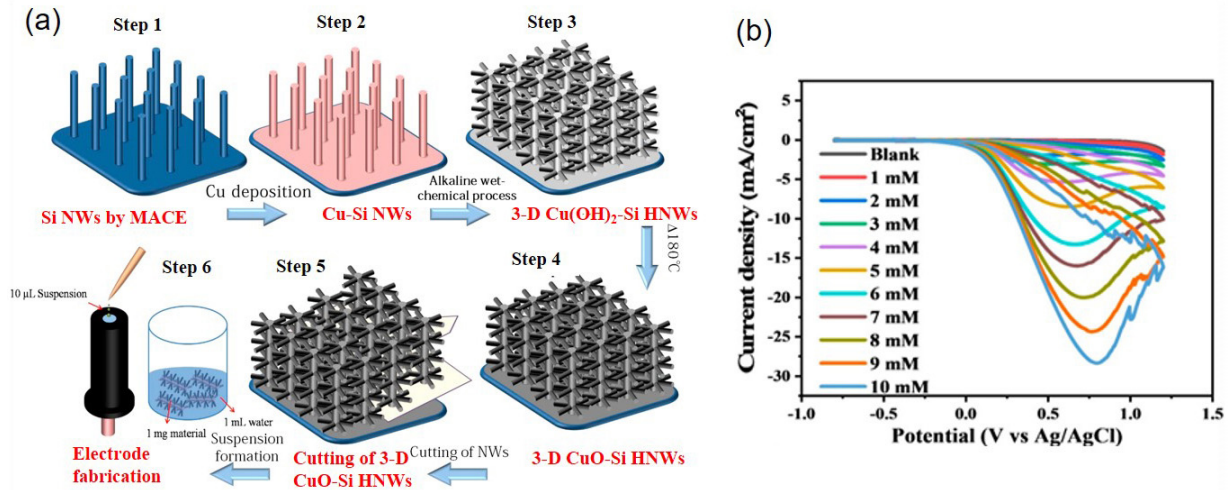


Figure 2. (a) Schematic illustration for fabricating 3-D CuO-Si HNW materials for electrochemical hydrazine sensor, and (b) cyclic voltammetric responses at a scan rate of 50 mV/s for different concentrations of hydrazine ranging from 1 to 10 mM. Reproduced with permission from ref. [20]; Copyright 2020, American Chemical Society.

진 산화에 대한 우수한 촉매 능력을 보여주는 금 나노입자를 포함한 산화철-그래핀 하이브리드 나노 복합체를 융합한 센서도 보고되었다 [13].

금속으로 금이 아닌 전이금속도 활용되었는데, 구리를 사용한 대표적인 예를 Figure 2에 나타내었다[20]. 먼저 기판에 올린 계층구조를 갖는 실리콘 나노 와이어에 구리 나노입자를 증착한 후 알칼라인 용액에서 처리함으로써 3차원 계층구조의 산화구리-실리콘 복합체 [CuOH-Si hierarchical nanowire (HNW)]를 합성한 후 고온 처리함으로써 3차원 계층 구조의 산화구리-실리콘 나노와이어 복합체(CuO-Si HNW)를 성장시킨다. 기판으로부터 성장된 3차원 계층 구조의 나노 와이어를 잘라내어 각 와이어형태의 나노입자를 용액에 분산한 후 전극재료를 제작하였다. 제작된 전극을 이용하여 순환전압전류법으로 하이드라진을 검출하였을 때 LOD값이 0.9620 μM 이며, 선형 검출농도 범위가 1~1000 μM 인 센서를 개발하였다. 무엇보다도, Si HNW만 사용한 전극대비 상기 3D CuO-Si HNW가 산화구리의 접목으로 감도 면에서 증폭되었음을 알 수 있다. 산화구리(CuO) 나노소재를 사용한 또 다른 예로, CuO 나노입자를 이온성 액체 전해질(예: 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)과 함께 탄소 페이스트 전극에도포한 형태의 하이드라진 검출용 센서는 높은 안정성, 민감도 및 선택성을 나타내었다[40]. 또한 3차원구조의 다공성 Ni-Zn와 환원된 산화 그래핀으로 제작된 새로운 나노복합체를 이용하여 하이드라진의 직 산화 반응 시 하이드라진 연료전지에서 높은 전류밀도(469 mAcm^{-2})를 나타내었다는 연구도 보고되었다[17].

산화구리 대신에 산화니켈(NiO) 나노시트와 금 나노입자(Au NPs) 하이브리드 소재를 개발하고 이를 유리탄소전극에 적용하여 하이드라진 산화반응을 연구한 경우 Au NPs와 NiO 나노 소재의 시너지 효과로 인해 NiO 나노 시트만을 단독으로 이용한 경우보다 하이드라진 산화에 대한 더 높은 전류가 나타나는 것을 알 수 있다[10]. 이외에도 NiFeCo 나노 구[19], 또는 다공성 NiCo₂S₄ 구[23]를 접목하여 간편하고 경제적이며 신속하게 하이드라진을 분석할 수 있는 센서도 보고되었다. 한편 다중벽 탄소나노튜브로 변형한 유리탄소전극에 산화카드

뮴(CdO) 나노입자를 데코레이션하여 하이드라진 검출에 적용함으로써 LOD를 $\sim\text{pM}$ 수준(약 4 pM)까지 향상시키면서 선형 검출농도 영역을 약 10^7 까지 즉 0.01 nM에서 0.1 mM까지 측정 가능케 한 연구도 주목할 만하다[22].

금속성 또는 비금속성 및 하이브리드 형태의 다양한 나노소재를 접목한 하이드라진 센서의 성능(감도, 선형 검출농도 영역, LOD)을 상호 비교하여 정리한 내용을 Table 1에 나타내었다. 하이드라진의 독성이 인체와 생태계에 미치는 영향으로 인해 상기 대다수의 (초)고감도 나노소재 융합형의 하이드라진 센서들은 아직까지 주로 환경 시료 내에 하이드라진을 검출하는데 그 응용성을 보여주었으며, 앞으로 이들 센서를 하이드라진 연료전지에 접목하여 하이드라진 연료의 농도를 실시간 모니터링에 적용한다면 전지의 성능향상에 기여할 뿐 아니라 산업분야에 유용하게 활용될 가능성이 있다고 사료된다.

2.2. 암모니아 측정용 전기화학 센서

하이드라진과 유사하게 암모니아 역시 높은 수소함량(17.6wt%)뿐 아니라 높은 에너지 밀도(12.9 MJ/L), 낮은 가연성 등의 이유로 청정 에너지 자원으로 불리며 연료전지의 연료로 활용될 뿐 아니라 고온에서 수소를 방출하는 간접연료전지에 활용되기도 한다[3,41,42]. 이러한 장점에도 불구하고, 고온에서 분해성 그리고 특히 암모니아의 부식성, 높은 휘발성으로 자연에 노출되었을 때 탈수, 스킨화상, 눈병 등을 일으킬 수 있으며[43-45], 1700 ppm 증기 농도로 흡입하였을 경우 폐질환 및 호흡부전 등의 건강 및 생태계에 영향을 미칠 수 있어[46] 그 안전에 대한 철저한 관리가 필요하다. 따라서 이들을 상시 모니터링 또는 실시간 측정 가능한 다양한 플랫폼의 센서들이 개발되어 왔으며, 이들의 적용 및 응용분야 역시 광범위하다. Table 1에 암모니아 검출을 위한 금속성 및 비금속성 그리고 하이브리드 나노구조/소재를 접합한 초고감도 센서 개발 연구를 정리하였다.

특히 암모니아의 고온(500~1000 $^{\circ}\text{C}$) 분해 성질은 사실상 전기생성 과정에 효과적으로 사용될 수 있으며, 고온에서 전환반응은 전해질의 이온전도도를 향상시킴과 동시에 수소 생산에도 활용이 될 수 있어서

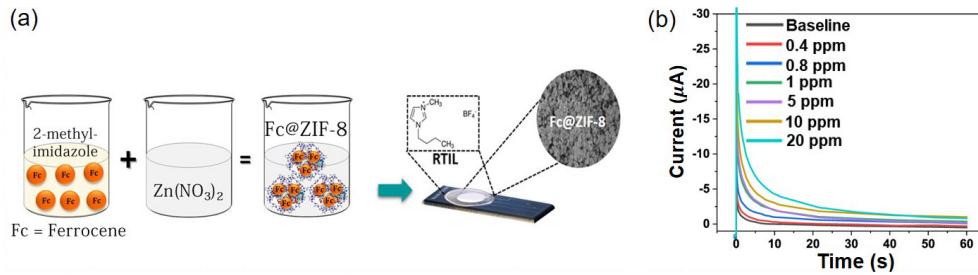


Figure 3. (a) Schematic of preparation of Fc@ZIF-8 modified SENCE for ammonia and (b) Representative chronoamperometry results at -0.8 V for 60 s using Fc@ZIF-8 modified SENCE for ammonia concentrations ranging from 20 ppm to 400 ppb. Reproduced with permission from ref. [9]; Copyright 2021, American Chemical Society.

[3] 고온에서 암모니아를 활용하는 다양한 응용부분에서 이들 암모니아 기체를 모니터링하는 센서 개발이 이루어졌다. 그 예로 약 600 °C에서 암모니아 가스에 감응하는 InVO_4 전극으로 구성된 저항로(전기화학적 센싱 디바이스)를 개발하고 이를 질량흐름제어기를 달은 기체 흐름장치와 연결하여 수습에서 수백 ppm 농도에 해당하는 암모니아를 분석하였다. 이는 고온에서 암모니아를 모니터링하는 좋은 예라 할 수 있겠다[12]. 약 800 °C에서 $10\sim 100$ ppm 농도의 암모니아 측정에 작동 가능한 전위계(NiO/Au 지시전극과 Pt 기준전극)를 개발한 예도 있는데 산소 및 기타 방해 휘발성 기체에도 우수한 내구성 및 저항력을 보였을 뿐 아니라 약 50일 정도 사용 가능한 장기적 안정성을 나타내었다[36]. 그 외에도 600 °C의 고온에서 암모니아 검출이 가능한 센서로 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 소재를 활용한 가스 센서 및 산화주석 디스크 센싱전극과 다공성의 산화이트륨으로 안정화한 산화지르코늄 계면에 금 나노입자를 도입한 센서 등을 들 수 있다[31].

앞에서 언급하였듯이, 암모니아는 휘발성 또한 높기 때문에 액체 암모니아를 측정하기 위해 하이dra진과 유사하게 다양한 나노 소재를 융합함으로써 전기화학적 센서의 감도를 극대화하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중 탄소기반의 나노소재들은 금속성 나노입자의 효과적인 지지체로 작동하여 암모니아 검출에 민감한 전극을 구성하는 것으로 알려져 있어 그 활용도가 더욱 높은 편이다. 또한 하이dra진과 유사하게 암모니아 검출의 경우 직접산화방법에 의한 전기화학적 신호를 측정하는 방식의 전기화학적 센서 개발이 주를 이루고 있다. 암모니아의 전기화학적 검출을 위한 산화 반응식(2)은 아래와 같다.



예를 들어 Baciú *et al.*은 은(Ag)으로 변형된 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT) 소재를 이용하여 에폭시 복합체 Ag-CNT 전극을 제작하여 암모니아와 아질산염을 동시에 고감도로 검출 가능한 간편한 전기화학적 센서를 개발하였다[33]. 반면에 Zhang *et al.*은 Ag/폴리피롤(Polypyrrole, PPy) 층을 Ni 발포체 표면에 성장시킨 후 Pt 나노입자를 증착시킨 전극 소재를 개발하고 암모니아의 직산화에 의한 전기화학적 신호를 측정하여 암모니아의 고감도 분석에 적용하였으며, 특히 알칼라인 용액에서 암모니아의 직접 산화반응에 의한 전기화학적 신호 측정으로 $4.19 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ 의 민감도, 12.36 nM 의 LOD, 그리고 산화에 대해 $0.5\sim 400 \mu\text{M}$ 의 넓은 선형 검출범위를 나타내었다고 보고하였다[32]. 이는 암모니아 연료 전지에 적용하여 암모니아 연료의 농도를 실시간으로 모니터링하는 데 유용하게 사용될 수 있음을 시사한다.

은 금속 외에도 산화바나듐(VO)도 활용되었는데 예를 들어 Pt 전극 표면을 이온성 구조와 디펙트가 많은 산화바나듐 나노 와이어로 변형하여 극성의 암모니아를 효율적으로 전극표면에 흡착시켜 금 감도를 증대함으로써 1 ppb 정도의 극소량 암모니아를 검출하였다[35]. 또한 스크린 프린팅한 탄소전극표면에 산화구리(Cu_2O)를 증착하고 나피온 막과 전기적으로 중합한 고분자(예: polyaniline)를 함께 도입한 센서를 개발하고, 전극표면에 Cu(I) 가 암모니아와 복합체를 형성하여 산소의 환원을 도와줌으로써 환원극의 전류 증가를 도모하여 암모니아에 대한 감도를 증대하였다[34]. 또한 초미세 Ir 나노입자로 3D 그래핀 증공 구조를 융합한 유리탄소전극 표면을 개질하여 감도와 선택성을 높인 전기화학적 암모니아 센서를 예로 들 수 있다. 내부는 매우 얇은 그래핀 껍질로 구성하고 반면 외부는 초미세 Ir 나노입자로 구성하여 암모니아의 흡착을 위한 활성표면적을 효과적으로 최대화하였으며, 암모니아 검출에 효과적임을 입증하였다[30]. 이와 함께 ZnO 층을 교차전극(interdigitated electrode) 표면에 각인한 액체 암모니아 측정용 센서도 개발되었다[11].

그래핀과는 구조가 상이한 분자 유기 프레임워크 나노소재도 전기화학센서의 감도 증대를 위해 사용되었는데 그 대표적인 예를 Figure 3에 나타내었다[9]. 즉, 분자 아연 이미다졸 기반 프레임워크를 페로센(ferrocene)으로 캡슐화한 Fc@ZIF-8 나노소재를 합성하고 이를 spiral electrochemical notification coupled electrode (SENCE, 나선형 전기화학전극) 표면에 도입하여 좀 더 암모니아에 선택적이고 민감한 센싱 플랫폼을 개발하였다. 시간대전류법(chronoamperometry, CA)으로 약 -0.8 V에서 60초간 스캔하였을 때 암모니아 농도 변화에 따라 전류 신호변화가 나타남을 볼 수 있었으며, $20 \text{ ppm}\sim 400 \text{ ppb}$ 농도까지의 암모니아를 검출하는 데 성공적으로 적용하였다. 이렇게 나노입자 또는 나노구조를 전기화학센서용 전극표면에 도입하여 센서의 감도, 선형 검출농도 영역, LOD면에서 매우 큰 향상을 보여주었으며, 이들 센서 모두 암모니아 연료전지에 융합하여 연료의 농도를 상시 모니터링하는 데 유용하게 응용할 수 있는 잠재력을 갖고 있다고 사료되며, 이를 통해 다양한 에너지 산업분야 발전에 적용 가능성이 있음을 시사한다.

3. 결론 및 미래 전망

본 총설에서는 알칼리성 연료로 활용되는 하이dra진과 암모니아를 검출하기 위한 전기화학 센서의 개발에 관한 연구 동향을 소개하였다. 그 중 금속, 금속 산화물, 귀금속 및 전이 금속 나노입자, 그리고 이들을 융합한 합금 나노입자 및 그래핀, 탄소 나노 튜브를 포함한 탄

소 나노 재료, 전도성 고분자 그리고 이들을 융합한 새로운 하이브리드 나노소재 및 나노구조체를 전기화학적 센서에 접목함으로써 하이드라진과 암모니아의 직접 산화 반응에 의한 센서 신호 증폭을 도모한 최신 연구 동향을 하이라이트 하였다. 특히 이들 나노소재는 하이드라진과 암모니아의 직접 산화반응을 이용하여 센서의 신호를 측정할 때 과전압 감소시켜 전기화학 센서의 구축에 효과적인 재료로 활용됨을 알 수 있다. 개발된 대다수의 나노 융합형 전기화학 센서는 하이드라진과 암모니아를 정량화 하기 위한 고민감도와 우수한 선택성을 제공함을 증명하였으며, 현재까지 대다수가 환경시료의 유해인자 분석용으로 활용되고 있지만, 앞으로 알칼라인 연료전지에 접목하여 연료전지의 성능을 향상시키기 위해 상기 연료의 농도를 실시간 상시로 모니터링하는 데 유용하게 활용될 것으로 예측되며, 이를 통해 환경오염도 줄이고, 인간과 우리 생태계의 건강을 개선하는 데도 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다. 앞으로 다양한 마이크로 및 나노패, 더 나아가 인공지능 등의 기술을 접목하여 현장에서 실시간으로 모니터링 또는 감지에 활용 가능하거나 또는 연료전지 스택에 접목하여 상시 연료 모니터링에 응용하는 연구가 필요하다고 사료된다.

감 사

This research was supported by Kyungpook National University Development Project Research Fund, 2019.

References

1. W. Dai, H. Wen, Z. Zhang, and P. Wang, Metal-organic frameworks-derived Ni₂P@C nanocomposite as a high-performance catalyst for hydrazine electrooxidation, *J. Alloys Compd.*, **902**, 163746 (2022).
2. M. B. Askari, P. Salarizadeh, H. Beitollahi, S. Tajik, A. Eshghi, and S. Azizi, Electro-oxidation of hydrazine on NiFe₂O₄-rGO as a high-performance nano-electrocatalyst in alkaline media, *Mater. Chem. Phys.*, **275**, 125313 (2022).
3. G. Jeerh, M. Zhang, and S. Tao, Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 727-752 (2021).
4. S. Uhm, S. Hong, and J. Lee, Effective electrode structure for the stability of alkaline hydrazine fuel cells, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 652-658 (2019).
5. C. Chen, H. Wen, P.-P. Tang, and P. Wang, Supported Ni@Ni₂P core-shell nanotube arrays on Ni Foam for hydrazine electro-oxidation, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 4564-4570 (2021).
6. M. Hren, M. Božič, D. Fakin, K. S. Kleinschek, and S. Gorgieva, Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels, *Sustain. Energy Fuels*, **5**, 604-637 (2021).
7. D. Akinyele, E. Olabode, and A. Amole, Review of fuel cell technologies and applications for sustainable microgrid systems, *Inventions*, **5**, 42 (2020).
8. N. Shaari, S. K. Kamarudin, R. Bahru, S. H. Osman, and N. A. I. M. Ishak, Progress and challenges: review for direct liquid fuel cell, *Int. J. Energy Res.*, **45**, 6644-6688 (2021).
9. I. Banga, A. Paul, S. Muthukumar, and S. Prasad, ZENose (ZIF-based electrochemical nose) platform for noninvasive ammonia detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 16155-16165 (2021).
10. R. Ahmad, T. Bedük, S. M. Majhi, and K. N. Salama, One-step synthesis and decoration of nickel oxide nanosheets with gold nanoparticles by reduction method for hydrazine sensing application, *Sens. Actuators B: Chem.*, **286**, 139-147 (2019).
11. F. F. Franco, L. Manjakkal, D. Shakthivel, and R. Dahiya, ZnO based screen printed aqueous ammonia sensor for water quality monitoring, *IEEE Sens. J.*, 1-4 (2019).
12. C. Wang, B. Yang, H. Liu, F. Xia, and J. Xiao, Potentiometric ammonia sensor with InVO₄ sensing electrode, *Sens. Actuators B: Chem.*, **316**, 128140 (2020).
13. X. Liu, Z. Yang, Q. Sheng, and J. Zheng, One-Pot Synthesis of Au-Fe₃O₄-GO nanocomposites for enhanced electrochemical sensing of hydrazine, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, B596-B602 (2018).
14. N. S. K. Gowthaman, S. Shankar, and S. A. John, Ultrasensitive and selective hydrazine determination in water samples using Ag-Cu heterostructures-grown indium tin oxide electrode via environmentally benign methods, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 17302-17313 (2018).
15. S. W. Wallace, I. T. McCrum, and M. J. Janik, Ammonia electro-oxidation mechanism on the platinum (100) surface, *Catal. Today.*, **371**, 50-57 (2021).
16. H. Liu, Y. Liu, M. Li, X. Liu, and J. Luo, Transition-metal-based electrocatalysts for hydrazine-assisted hydrogen production, *Mater. Today Adv.*, **7**, 100083 (2020).
17. Z. Feng, H. Zhang, B. Gao, P. Lu, D. Li, and P. Xing, Ni-Zn nanosheet anchored on rGO as bifunctional electrocatalyst for efficient alkaline water-to-hydrogen conversion via hydrazine electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy.*, **45**, 19335-19343 (2020).
18. Y. Yin, H. Zhang, P. Huang, C. Xiang, Y. Zou, F. Xu, and L. Sun, Inducement of nanoscale Cu-BTC on nanocomposite of PPy-rGO and its performance in ammonia sensing, *Mater. Res. Bull.*, **99**, 152-160 (2018).
19. M. Annalakshmi, P. Balasubramanian, S.-M. Chen, and T.-W. Chen, One pot synthesis of nanospheres-like trimetallic NiFeCo nanoalloy: A superior electrocatalyst for electrochemical sensing of hydrazine in water bodies, *Sens. Actuators B: Chem.*, **296**, 126620 (2019).
20. I. V. Bagal, A. Ejaz, A. Waseem, M. A. Johar, M. A. Hassan, J. H. Han, and S.-W. Ryu, Three-Dimensional integration of CuO-Si hierarchical nanowires for electrochemical detection of N₂H₄, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**, 4394-4406 (2020).
21. Y. Zhang, Y. Zhang, D. Zhang, S. Li, C. Jiang, and Y. Su, Confinement preparation of Au nanoparticles embedded in ZIF-67-derived N-doped porous carbon for high-performance detection of hydrazine in liquid/gas phase, *Sens. Actuators B: Chem.*, **285**, 607-616 (2019).
22. M. M. Rahman, M. M. Alam, and K. A. Alamry, Sensitive and selective m-tolyl hydrazine chemical sensor development based on CdO nanomaterial decorated multi-walled carbon nanotubes, *Ind. Eng. Chem.*, **77**, 309-316 (2019).
23. C. Duan, Y. Dong, Q. Sheng, and J. Zheng, A high-performance non-enzymatic electrochemical hydrazine sensor based on NiCo₂S₄ porous sphere, *Talanta*, **198**, 23-29 (2019).
24. F. Asadi, S. N. Azizi, and S. Ghasemi, Preparation of Ag nanoparticles on nano cobalt-based metal organic framework (ZIF-67) as catalyst support for electrochemical determination of hydrazine, *J. Mater. Sci. Mater.*, **30**, 5410-5420 (2019).
25. F. Giroud, A. J. Gross, D. F. Junior, M. Holzinger, C. E. M. de Campos, J. J. S. Acuña, J. B. Domingos, and S. Cosnier, Hydrazine

- electrooxidation with PdNPs and its application for a hybrid self-powered sensor and N₂H₄ decontamination, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H3052-H3057 (2016).
26. K. K. Lee, P. Y. Loh, C. H. Sow, and W. S. Chin, CoOOH nanosheet electrodes: simple fabrication for sensitive electrochemical sensing of hydrogen peroxide and hydrazine, *Biosens. Bioelectron.*, **39**, 255-260 (2013).
 27. S. Babanova, U. Martinez, K. Artyushkova, K. Asazawa, H. Tanaka, and P. Atanasov, Hydrazine sensor for quantitative determination of high hydrazine concentrations for direct hydrazine fuel cell vehicle applications, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, H79-H85 (2013).
 28. P. B. Deroco, I. G. Melo, L. S. R. Silva, K. I. B. Eguiluz, G. R. Salazar-Banda, and O. Fatibello-Filho, Carbon black supported Au-Pd core-shell nanoparticles within a dihexadecylphosphate film for the development of hydrazine electrochemical sensor, *Sens. Actuators B: Chem.*, **256**, 535-542 (2018).
 29. L. Zhang, J. Liu, X. Peng, Q. Cui, D. He, C. Zhao, and H. Suo, Fabrication of a Ni foam-supported platinum nanoparticles-silver/polypyrrole electrode for aqueous ammonia sensing, *Synth. Met.*, **259**, (2020).
 30. H. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Y. Yan, J. Xia, X. Liu, X. Qiu, and Y. Tang, Construction of ultrasensitive ammonia sensor using ultrafine Ir decorated hollow graphene nanospheres, *Electrochim. Acta.*, **304**, 109-117 (2019).
 31. T. Sato, H. Ikeda, and N. Miura, Mixed-potential type zirconia-based NH₃ sensor using SnO₂-disk sensing-electrode attached with sputtered Au, *ECS Electrochem. Lett.*, **3**, B13-B15 (2014).
 32. L. Zhang, J. Wan, J. Li, Q. Cui, D. He, C. Zhao, and H. Suo, Fabricating a self-supported electrode for detecting ammonia in water based on electrodepositing platinum-polypyrrole on Ni foam, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 027537 (2020).
 33. A. Baciú, F. Manea, A. Pop, R. Pode, and J. Schoonman, Simultaneous voltammetric detection of ammonium and nitrite from groundwater at silver-electrodecorated carbon nanotube electrode, *Process Saf. Environ. Prot.*, **108**, 18-25 (2017).
 34. M. T. Zhybak, M. Y. Vagin, V. Beni, X. Liu, E. Dempsey, A. P. F. Turner, and Y. I. Korpan, Direct detection of ammonium ion by means of oxygen electrocatalysis at a copper-polyaniline composite on a screen-printed electrode, *Microchim. Acta*, **183**, 1981-1987 (2016).
 35. P. K. Sekhar, D. Graf, O. Ojelere, T. K. Saha, M. A. Riheen, and S. Mathur, Electrochemical gas sensor integrated with vanadium monoxide nanowires for monitoring low concentrations of ammonia emission, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 027548 (2020).
 36. P. Elumalai, V. V. Plashnitsa, Y. Fujio, and N. Miura, Stabilized zirconia-based sensor attached with NiO/Au sensing electrode aiming for highly selective detection of ammonia in automobile exhausts, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, J79-J81 (2008).
 37. F. Ahmadi Tabr, F. Salehiravesh, H. Adelnia, J. N. Gavvani, and M. Mahyari, High sensitivity ammonia detection using metal nanoparticles decorated on graphene macroporous frameworks/polyaniline hybrid, *Talanta*, **197**, 457-464 (2019).
 38. Z. Feng, D. Li, L. Wang, Q. Sun, P. Lu, P. Xing, and M. An, A 3D porous Ni-Zn/RGO catalyst with superaerophobic surface for high-performance hydrazine electrooxidation, *J. Alloys Compd.*, **788**, 1240-1245 (2019).
 39. M. Sarno, and E. Ponticorvo, Metal-metal oxide nanostructure supported on graphene oxide as a multifunctional electro-catalyst for simultaneous detection of hydrazine and hydroxylamine, *Electrochem. Commun.*, **107**, 106510 (2019).
 40. N. Teymoori, J. B. Raouf, M. A. Khalilzadeh, and R. Ojani, An electrochemical sensor based on CuO nanoparticle for simultaneous determination of hydrazine and bisphenol A, *J. Iran. Chem. Soc.*, **15**, 2271-2279 (2018).
 41. S. Lee, and H. J. Lee, Potential applicabilities of ammonia in future hydrogen energy supply industries, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 667-672 (2019).
 42. H. Yang, I. Kim, Y. Ko, S. Kim, and W. Kim, Studies on Adsorption and Desorption of Ammonia Using Covalent Organic Framework COF-10, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 265-269 (2016).
 43. K. Nagita, Y. Yuhara, K. Fujii, Y. Katayama, and M. Nakayama, Ni- and Cu-co-intercalated layered manganese oxide for highly efficient electro-oxidation of ammonia selective to nitrogen, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **13**, 28098-28107 (2021).
 44. Min Seob Park, and K.-Y. Choi, Investigation of Liquid Phase Ammonia Removal Efficiency by Chemo-biological Process of Zeolites and Klebsiella pneumonia sp., *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 685-690 (2017).
 45. Hyun Hee Lee, Ki Wang Kim, and S. C. Hong, Characterization studies for the selective catalytic oxidation of ammonia utilizing Ce/TiO₂ catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 494-498 (2013).
 46. S. Singh, J. Deb, U. Sarkar, and S. Sharma, MoS₂/MoO₃ nanocomposite for selective NH₃ detection in a humid environment, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**, 7328-7340 (2021).

Authors

- Dieudonne Tanue Nde; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea; ndehdieudonne@gmail.com
- Ji Won Lee; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea; leegiwon751@naver.com
- Hye Jin Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea; hyejinlee@knu.ac.kr