



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

선형 응집된 콜로이드 금 나노입자 기반
색 변화 열가소성 폴리우레탄 스트레인
센서 제작에 관한 연구

**A study on fabrication of colorimetric
thermoplastic polyurethane strain sensor based
on linearly aggregated colloidal gold
nanoparticles**

울산대학교 대학원

화 학 과

고 현 주

**A study on fabrication of colorimetric
thermoplastic polyurethane strain
sensor based on linearly aggregated
colloidal gold nanoparticles**

지도교수 이 승 구

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함

2021년 8월

울 산 대 학 교 대 학 원

화 학 과

고 현 주

고현주의 석사학위 논문을 인준함

심사위원 이형일 

심사위원 이승구 

심사위원 하지원 

울 산 대 학 교 대 학 원

2021년 8월

목차

목차	4
List of Scheme	5
List of Figure	6
Application of stretchable and flexible wearable devices for health monitoring	7
Classification of strain sensors based on application and mechanism	8
초록	9
1. 서론	11
2. 실험	13
3. 결과 및 고찰	18
4. 결론	30
참고문헌	31

List of Scheme

- Scheme 1 - Schematic illustration of BSPP functionalized AuNPs (a) Synthesis of AuNPs (b) Functionalizing AuNPs by addition of BSPP. 15
- Scheme 2 - Fabrication steps of the self-assembled AuNPs nanochains. Preparation steps include centrifugation, removal of supernatant, washing, and addition of aqueous NaCl. 15
- Scheme 3 - Fabrication of Au nanochain embedded TPU film (a) preparation of TPU solution (b) preparation of Au nanochain embedded TPU film. 16
- Scheme 4 - Schematic of color change in Au nanochain embedded TPU film under mechanical stimulus. 16
- Scheme 5 - Schematic of electric field distribution around (a) monomeric AuNPs (b) dimer AuNPs. 17
- Scheme 6 - Influence of H₂O addition on the formation of AuNPs nanochains. Addition of H₂O inhibits the formation of AuNPs nanochains by reducing the ionic strength. 17

List of Figure

Fig. 1 - (a) Difference in stability of citrate/AuNPs and BSPP/AuNPs, (b) color change of BSPP/AuNPs solution by NaCl during 15h, (c) DLS spectroscopy, 9h, (d) UV-vis spectroscopy, (e) SEM images of AuNPs nanochain 20

Fig. 2 - (a) Photograph and TEM image of AuNPs chain embedded in TPU film. (b) Color changes in AuNPs chain embedded TPU film in response to strain, (c) UV-vis spectroscopy. (d) Optical image showing the local color distribution of the TPU film after contact with the tip, (e) multi-axial color change. (f) Color change in the first and 1000th stretching and release cycles of TPU film, (g) UV-vis spectroscopy. 22

Fig. 3 - (a) Photograph of water and ethanol contact on a TPU film without silica nanoparticles, and color change after water addition of AuNPs chain solution. (c) Color change after touching the TPU film with sweaty hands with or without silica nanoparticles. (d) TEM image of silica nanoparticles in TPU film. (e) Water vapor transmission rate graph of TPU film according to the addition of silica nanoparticles and gold nanoparticles. 26

Fig. 4 - (a) Images of wearable TPU/AuNPs-chains film for the detection of various hand gestures. (b) Recovering of damaged films through re-melting process. 29

Application of stretchable and flexible wearable devices for health monitoring



ACS Nano 2017, 11 (10), 9614-9635.

Classification of strain sensors based on application and mechanism

Electronic strain sensors	<h3>Motion monitoring</h3>	<h3>Human-Machine interface</h3>
	<h3>Soft robotics and Applications</h3>	
Colorimetric strain sensors	<h3>Photonic crystal</h3>	<h3>Spiropyran</h3>
	<h3>Plasmonic effect</h3>	

초 록

본 연구에서는 콜로이드 금 나노 입자의 리간드 치환을 통한 표면 개질 및 염 (NaCl)을 이용하여 금 나노 입자의 자발적인 선형 응집을 유도하였으며, thermoplastic polyurethane (TPU)에 적용하여 색 변화 스트레인 센서를 제작하였다. 콜로이드 금 나노 입자에 Bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine 을 첨가하여 리간드 치환을 한 후 일정한 농도의 염화나트륨 수용액을 첨가하여 시간에 따른 선형 응집 정도를 조절하였고 UV-vis spectrum 및 scanning electron microscope 를 통해 특성을 확인하였다. 합성한 선형의 콜로이드 금 나노 입자를 TPU elastomer film에 적용하여 mechanical strain이 가해질 때 응집된 금 나노 입자간 거리 변화로 인해 plasmonic shift가 유도되어 색 변화가 나타나며 스트레인 정도에 따라 가역적인 색 변화를 확인하였다. 또한 실리카 나노 입자 (SiO₂)를 첨가하여 수분저항성을 향상시켰으며 훼손된 필름의 재사용 및 관절에 부착하여 굽힘에 나타나는 색 변화를 확인하였다.

Abstract

Numerous studies have been conducted on colorimetric strain sensors, which can detect and visualize the human motion in real time. However, achieving quantification and easy manufacturing with high flexibility is still a great challenge. Here, we develop an easily fabricated strain sensor embedded with linearly aggregated colloidal gold nanoparticles on a thermoplastic polyurethane (TPU) film. This strain sensor is highly flexible, quantitatively sensitive, and durable. When tension is applied to the linearly aggregated colloidal gold nanoparticles embedded in the TPU film, a plasmonic shift occurs due to a change in the distance of inter-particles, which induces a color change in TPU film. The characteristics of the linear gold nanoparticles and the strain sensor were identified using the UV-vis spectroscopy, SEM, and TEM. Results show a significant color change at 300% tensile strength and a durable strain response through repeated testing over 1000 cycles. In addition, the strain sensor attached to the finger shows a color change

by bending of the finger, indicating that the human body motion can be visualized. The developed technology is expected to make a significant contribution in deformation detection such as motion detection, human-machine interface, and soft robotics.

Keywords : Strain sensor; Colorimetric; Self-powered; Polyurethane; Gold nanoparticle; Plasmonic effect

서론

건강에 대한 관심이 증가함에 따라 인체의 피부에 적용 가능한 웨어러블 장치는 많은 주목을 받고 있다. 웨어러블 장치는 신체와 상호작용으로 물리적, 화학적 인체 정보를 실시간 모니터링하여 질병 예방에 효율적인 방법으로 간주되고 있다.¹⁻⁶ 특히 유연하고 신축성이 있는 웨어러블 스트레인 센서는 인간의 움직임 및 활동 감지⁷⁻¹⁰, 인간과 기계간 인터페이스^{11, 12}, 소프트 로봇 공학^{13, 14} 등 응용분야에 활용되고 있으며 건강 관리에 도움을 주고 있다. 인간 활동의 동적 변형을 수용하기 웨어러블 스트레인 센서는 위해 높은 신축성 ($\epsilon > 50\%$)하에서 고감도 및 높은 내구성을 가져야 한다. 또한 신뢰있는 센싱을 위해 기계적인 스트레인을 제외한 온도, 습도 및 다른 자극과 같은 주변 환경에 영향을 받지 않아야 한다.^{15, 16}

현재까지 연구된 많은 웨어러블 스트레인 센서는 금속 나노 와이어^{17, 18}, 탄소 나노튜브^{19, 20}, 그래핀^{21, 22}, 전도성 고분자^{23, 24}와 같은 전도성 물질을 포함한다. 하지만 이와 같은 스트레인 센서는 센싱 (sensing)을 위해 배터리나 에너지 수확기 (energy harvesters)와 같은 전원 공급 장치가 필수적으로 요구되며 지속적으로 에너지를 공급해야 하고 부가적으로 회로 및 자극에 대한 신호를 나타내는 장치 등이 요구된다. 이러한 구성요소는 신축성 ($\epsilon > 50\%$)에 대한 방해요소로 작용하고 있으며 피부 순응성 (skin conformability) 및 사용자 편의에 불편함을 초래한다.^{25, 26} 이러한 단점을 극복하기 위해 추가적인 에너지 공급없이 색의 변화로 strain-stress 센싱을 하는 colorimetric 센서에 관한 연구는 최근까지 다양한 방법이 제안되었으며 대표적으로 photonic crystal (광결정)²⁷⁻³⁰, spiropyran^{31, 32}, plasmonic effect^{33, 34} 등을 활용하고 있다. Photonic crystal 스트레인 센서의 경우 sensitivity가 뛰어나지만 보는 각도에 따라 색이 상이하여 정량화 하는데 다소 어려움이 있으며, spiropyran을 이용한 센서의 경우 높은 신축 ($\epsilon > 100\%$)에서 색 변화가 나타나고, 신축 뿐만 아니라 자외선과 같은 다른 자극에 의한 색 변화가 나타나 선택도 (selectivity)의 한계가 존재한다. 금 나노 입자간 거리를 조밀하게 패터닝 및 배열한 후 elastomer film에 전사하여 제작된 스트레인 센서 같은 경우 우수한 광

학특성과 안정성을 나타내지만 3-dimensional 센싱의 어려움과 리소그래피 (lithography)를 통한 복잡한 제작 방법 및 대량생산의 어려움이 여전히 존재한다.

본 연구에서는 Bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine (BSPP)을 이용하여 콜로이드 금 나노 입자의 표면 개질을 통한 자발적인 선형 응집과 이를 활용하여 별도의 에너지 공급장치 없이 반 영구적인 색 변화 스트레인 센서를 제작하는 방법을 제시하고자 한다. BSPP 리간드로 치환된 콜로이드 금 나노 입자에 NaCl 수용액을 첨가하면 증가하는 이온강도로 인해 리간드간 반발력이 줄어들게 되어 패터닝 및 리소그래피와 같은 복잡한 공정없이 금 나노 입자의 응집을 유도할 수 있다. 또한 콜로이드상의 선형 응집된 금 나노 입자는 dissolved polymer와 같은 용액상태의 고분자에 쉽게 섞을 수 있고 용매 증발을 통해 in-situ로 필름을 제작할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구자는 thermoplastic polyurethane (TPU) 펠릿을 용매에 녹여 색 변화 스트레인 센서를 제작하였으며 실리카 나노 입자 (SiO₂)를 첨가하여 센서의 수분 안정성을 향상시켰다. 이렇게 제작한 스트레인 센서는 높은 신축성 ($\epsilon > 100\%$)과 내구성, 넓은 감지 범위 및 자극-반응의 빠른 응답시간을 나타냈다. 또한 찢어지거나 잘려진 필름을 다시 용매에 녹여 재성형이 가능하였고 인간의 움직임을 색 변화로 나타냄을 확인하였다.

2. 실험

2. 1. 시약 및 재료

열가소성 폴리우레탄 (TPU)펠릿은 KOLON사의 KA-480을 사용하였고 fumed silica nanoparticles (SNPs, 10~16 nm diameter)는 Evonik사의 aerosol 200을 사용하였다. Gold(III) chloride trihydrate (HAuCl_4), Bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine dihydrate dipotassium salt (BSPP), *N,N*-Dimethylformamide (DMF)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Absolute ethanol은 Fisher Scientific 사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Sodium citrate dihydrate는 대정화금에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Sodium chloride는 OCI 사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 물은 A.F.Lab 사의 B-Roup15를 사용하여 제조된 3차 증류수를 사용하였다.

2. 2. 실험방법

2. 2. 1. 콜로이드 금 나노 입자 합성 및 리간드 치환

2. 2. 1. 1. 콜로이드 금 나노 입자 합성

콜로이드 금 나노 입자는 kinetically controlled step-growth 방법을 참고하여 합성했다.³⁵ Scheme. 1(a)에서 보는 바와 같이 2.2 mM sodium citrate 수용액 150 ml를 100 °C로 가열한 후 2.2 mM HAuCl_4 수용액 1 ml를 넣고 세차게 교반을 진행한다. 용액의 색이 붉은색으로 변한 후 금 나노 입자의 2차 핵 형성을 억제하기 위해 90 °C로 온도를 낮추고 연속적으로 2.2 mM HAuCl_4 수용액 1 ml를 첨가하여 30분간 교반을 진행한다.

2. 2. 1. 1. 리간드 치환

Scheme. 1(b)에서 보는 바와 같이 합성한 콜로이드 금 나노 입자를 25 °C로 식힌 후 과량의 BSPP (0.2 mg/ml)를 첨가하여 24시간 교반을 진행하였다.³⁶

2. 2. 2. 선형 응집된 콜로이드 금 나노 입자 합성

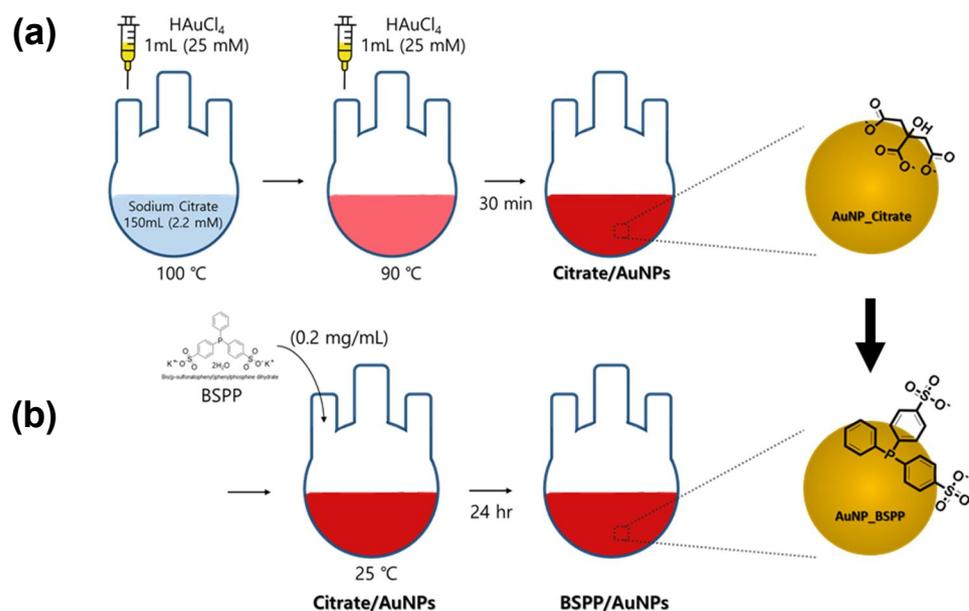
Scheme. 2(a)에서 보는 바와 같이 리간드 치환된 콜로이드 금 나노 입자를 15분간 원심분리를 (RCF : 12,225 g)진행한 후 침전된 금 나노 입자를 제외한 상층액을 제거한다. 제거한 상층액만큼 증류수를 첨가하여 재분산하고 위의 과정을 2회 반복하여 얻어진 침전물에 증류수와 에탄올 1:9 (v/v)로 첨가한 후 NaCl수용액을 통해 최종적으로 0.299 mM이 되도록 한다(Scheme. 2(b)). NaCl을 첨가한 직후 콜로이드 금 나노 입자의 자발적인 응집이 발생하며, 시간이 지남에 따라 금 나노 입자의 응집이 많아진다.

2. 2. 3. 색 변화 TPU elastomer film 제작

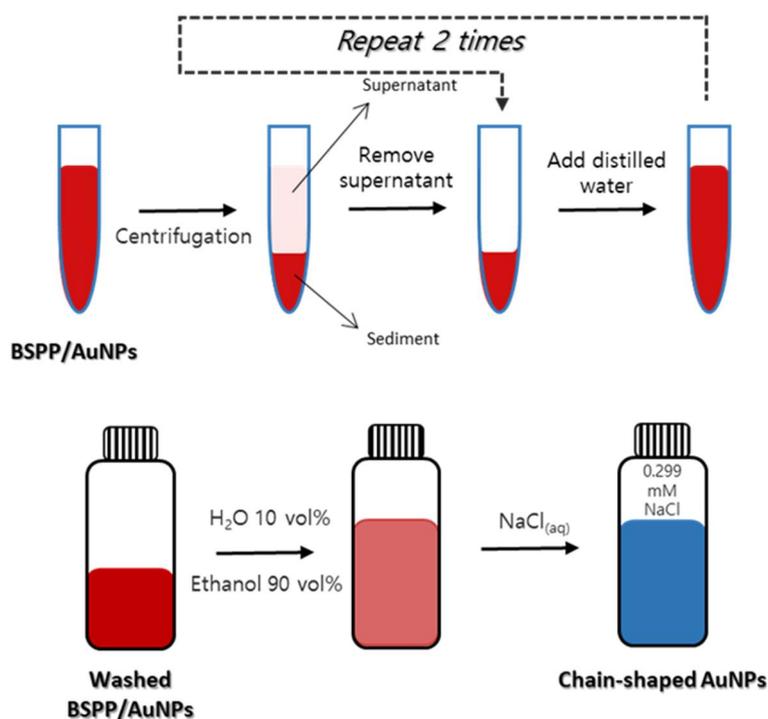
TPU 펠렛을 DMF에 1:5 (w/w) 비율로 넣고 130 °C에서 2시간동안 교반하여 완전히 녹인다.³⁷ TPU 용액에 4 g에 선형 응집된 콜로이드 금 나노 입자를 첨가하고 추가적으로 응집된 TPU가 완전히 녹아 투명해 질때까지 60 °C로 교반 한다. 얻어진 TPU 용액을 teflon dish에 부어 진공 데시게이터에서 30분간 진공상태를 유지해 기포를 제거한다. 기포가 제거된 TPU 용액을 63 °C 오븐에서 24시간동안 경화를 진행한다. SiO₂가 첨가된 TPU film은 TPU 펠렛의 중량비 (1, 3 wt%)로 첨가하였다.

2. 3. 분석

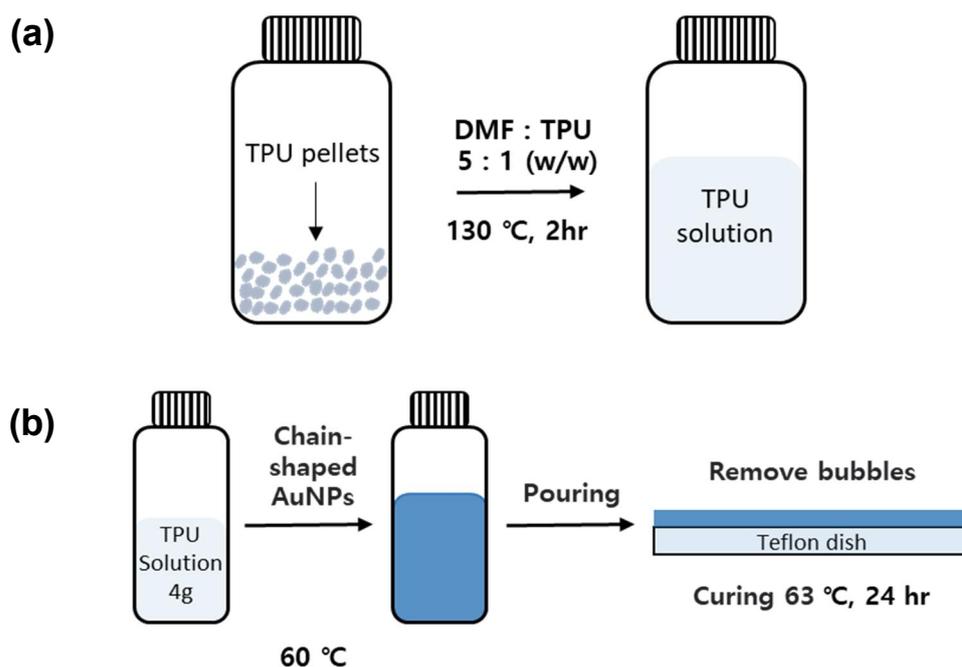
시간 경과에 따른 콜로이드 금 나노 입자의 선형 응집은 dynamic light scattering spectroscopy (DLS, Malvern, nano-s90), scanning electron microscopy (SEM, JEOL, JSM-7610F)를 사용하여 확인하였고, UV-vis spectroscopy (SCINCO, Mega Array)를 사용하여 plasmonic shift를 분석하였다. AuNPs, SNPs가 첨가된 TPU film에 strain을 가했을 때 색 변화는 UV-vis spectroscopy (Shimadzu, UV-2600)를 사용하여 측정하였고, 단면은 transmission electron microscopy (TEM, JEOL, JEM-2100)을 사용하여 확인하였다. AuNPs와 SNPs의 첨가량에 따른 투습도 (water vapor permeability)는 ASTM E96의 방식에 의한 워터법 (water method)으로 측정하였다.



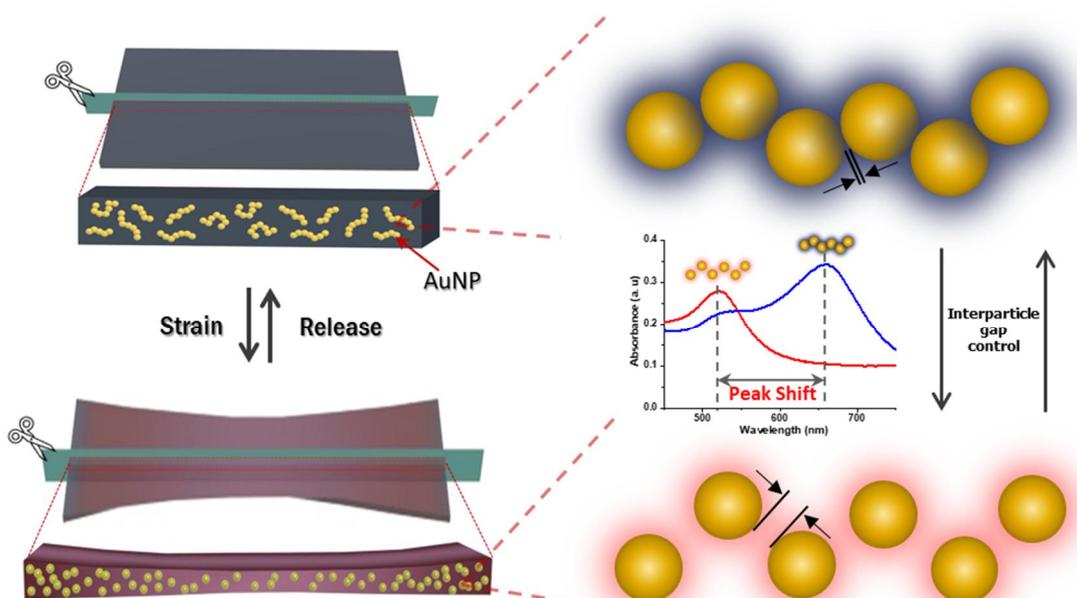
Scheme 1. Schematic illustration of BSPP functionalized AuNPs (a) Synthesis of AuNPs (b) Functionalizing AuNPs by addition of BSPP.



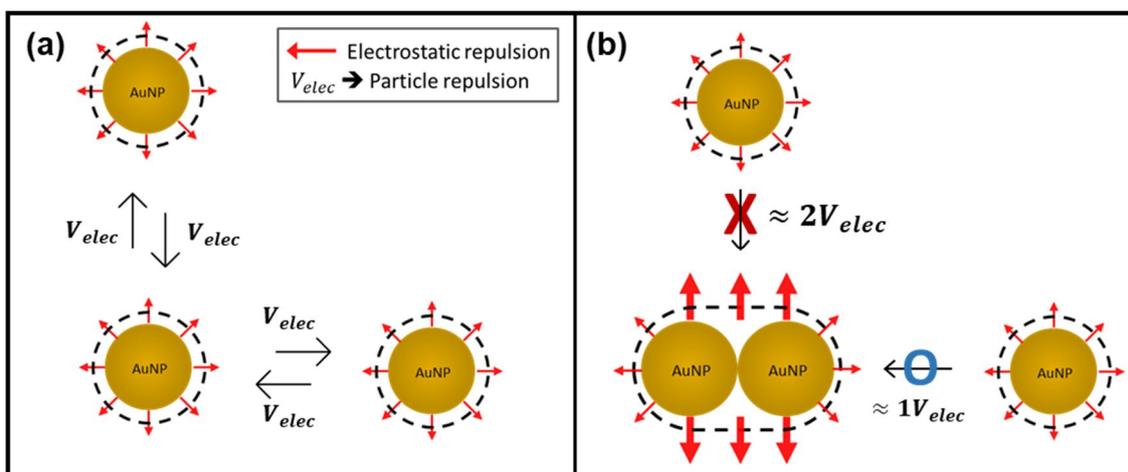
Scheme 2. Fabrication steps of the self-assembled AuNPs nanochains. Preparation steps include centrifugation, removal of supernatant, washing, and addition of aqueous NaCl.



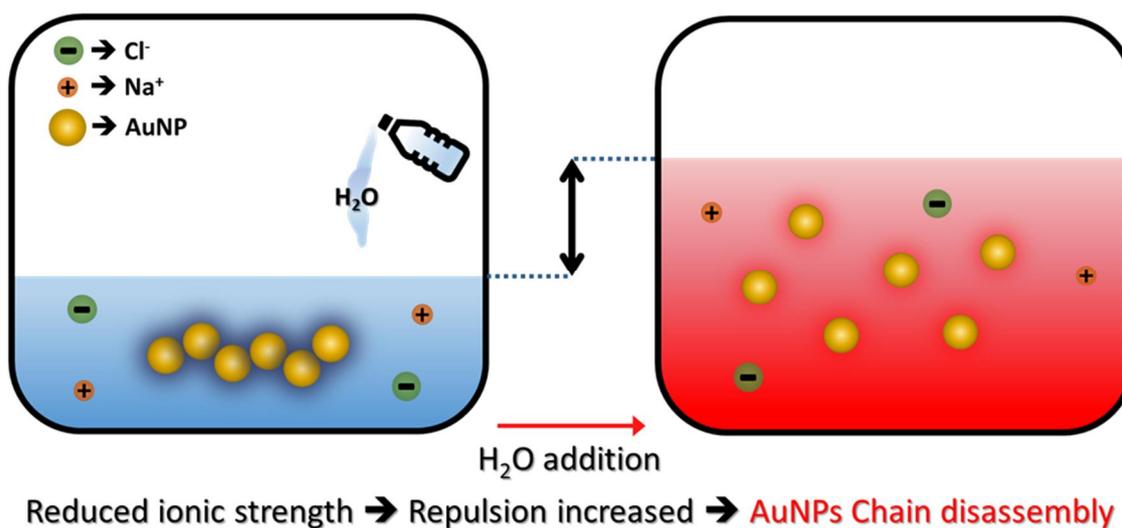
Scheme 3. Fabrication of Au nanochain embedded TPU film (a) preparation of TPU solution (b) preparation of Au nanochain embedded TPU film.



Scheme 4. Schematic of color change in Au nanochain embedded TPU film under mechanical stimulus.



Scheme 5. Schematic of electric field distribution around (a) monomeric AuNPs (b) dimer AuNPs.



Scheme 6. Influence of H_2O addition on the formation of AuNPs nanochains. Addition of H_2O inhibits the formation of AuNPs nanochains by reducing the ionic strength.

3. 결과 및 고찰

3. 1. BSPP/citrate 분석 및 선형 BSPP/AuNPs의 광학적 특성 및 구조 분석

BSPP는 금 나노 입자와 배위 복합체를 형성하는 강한 리간드로, citrate/AuNPs보다 물, 에탄올 등 용액에서 높은 안정성을 부여한다. 또한 염 (salt)에 의한 응집을 제어하거나 금 나노 입자의 modification하기 적절하다.³⁸ BSPP/AuNPs와 citrate/AuNPs의 안정성을 비교하기 위해 동일한 조건으로 세척 및 원심분리를 진행한 후 증류수와 에탄올 혼합용액 1:9 (v/v)과 0.3 M NaCl 1 μ L를 첨가하였다. BSPP/AuNPs와 달리 citrate/AuNPs는 원심분리 및 NaCl 수용액을 첨가했을 때 금 나노 입자들이 덩어리진 형태로 침전했으며 염에 의한 응집을 제어하는데 어려움이 있음을 확인하였다(Fig. 1(a)). BSPP/AuNPs의 자발적인 선형 응집을 유도하기 위해 에탄올과 함께 NaCl수용액을 첨가하는데, 이때 에탄올은 금 나노 입자의 응집을 촉진하며 직접적인 응집을 유도하는 것은 NaCl이다.³⁶ Derjaguin summation method (DSM) 근사에 따르면³⁹, 하전 된 두개의 구형 입자 사이에 repulsion potential energy, V_{elec} 는 식 (1), (2)로 나타낼 수 있다.

$$V_{elec} = 4\pi\epsilon\Psi_1\Psi_2\frac{a_1a_2}{a_1+a_2}\ln\left(1 + e^{-\frac{h_m}{L_e}}\right) \quad (1)$$

$$L_e = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon kT}{2e^2I}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

식 (2)에서 $L_e = \kappa^{-1}$ 는 Debye screening length로 매체의 유전상수 ϵ , Boltzmann상수 k , 온도 T , elementary charge e , 이온강도 I 에 의해 계산되며, 식 (1)에서 a_i 는 두 입자의 반경, h_m 은 충돌하는 두 입자 사이의 분리 거리, Ψ_i 는 각 입자의 surface potentials을 나타낸다. 따라서 NaCl을 첨가하여 이온 강도 I 를 증가시키게 되면 Debye screening length, L_e 는 줄어들게 되고 결과적으로 repulsion potential energy, V_{elec} 가 감소하여 금 나노 입자간 응집이 발생하게 된다. 또한 금 나노 입자간 반발력은 입자의 크기에 따라 달라진다. 표면 전하의 밀도가 동일하다고 가정할 때, 입자의 크기가 클수록 반발력이 커지게 되고⁴⁰, 식 (2)는 구형 입자를 기반으로 유도되었지만 입자 크기에 대한 V_{elec} 는 비 구형에서도 적용할 수 있다.⁴¹ 단일 금 나노 입자의 경우 표면의 정전기적 반발력은 모든 방향에서 일정하여 금 나노 입자 응집의 선택성이 없지만, 2개 이상 응집된 금 나노 입자의 경우 응집체의 측면이 끝부분보

다 반발력이 커 응집체의 끝부분으로 응집이 유도된다. 매우 높은 염 농도에서는 응집체의 측면과 끝부분의 반발력 차이를 무시할 수 있으며, 응집과정에서 무작위한 방향으로 응집할 수 있다.⁴⁰

따라서 금 나노 입자의 선형 응집을 유도하기 위해 적절한 NaCl 농도 제어가 필수적이며, BSPP/AuNPs 용액(증류수/에탄올 1:9 (v/v))에 NaCl 수용액을 첨가하여 최종적으로 0.299 mM이 되도록 진행하였다. Fig. 1(b)는 NaCl 수용액을 첨가했을 때 BSPP/AuNPs 용액의 색 변화를 나타낸 것이다. NaCl 수용액을 첨가한 후 15시간이 경과할 때까지 금 나노 입자의 침전 없이 응집이 진행된 것을 관찰할 수 있었다. BSPP/AuNPs 용액의 3시간 간격으로 dynamic light scattering spectroscopy를 이용해 입자 크기를 측정한 결과 금 나노 입자의 응집이 진행됨에 따라 입자의 크기가 커진 것을 확인하였고(Fig. 1(c)), 1시간 간격으로 16시간 동안 UV-vis spectroscopy를 이용하여 흡광도를 측정한 결과 지속적으로 자발적인 응집이 유도됨을 확인할 수 있었다(Fig. 1(d)). 금 나노 입자의 응집이 진행될수록 625~720 nm 대역의 파장을 흡수하여 푸른빛을 띄게 된다. Fig. 1(e)에서 보는 바와 같이 자발적인 선형 응집이 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 시간이 경과할수록 금 나노 입자의 길이가 길어지는 것을 관찰할 수 있다.

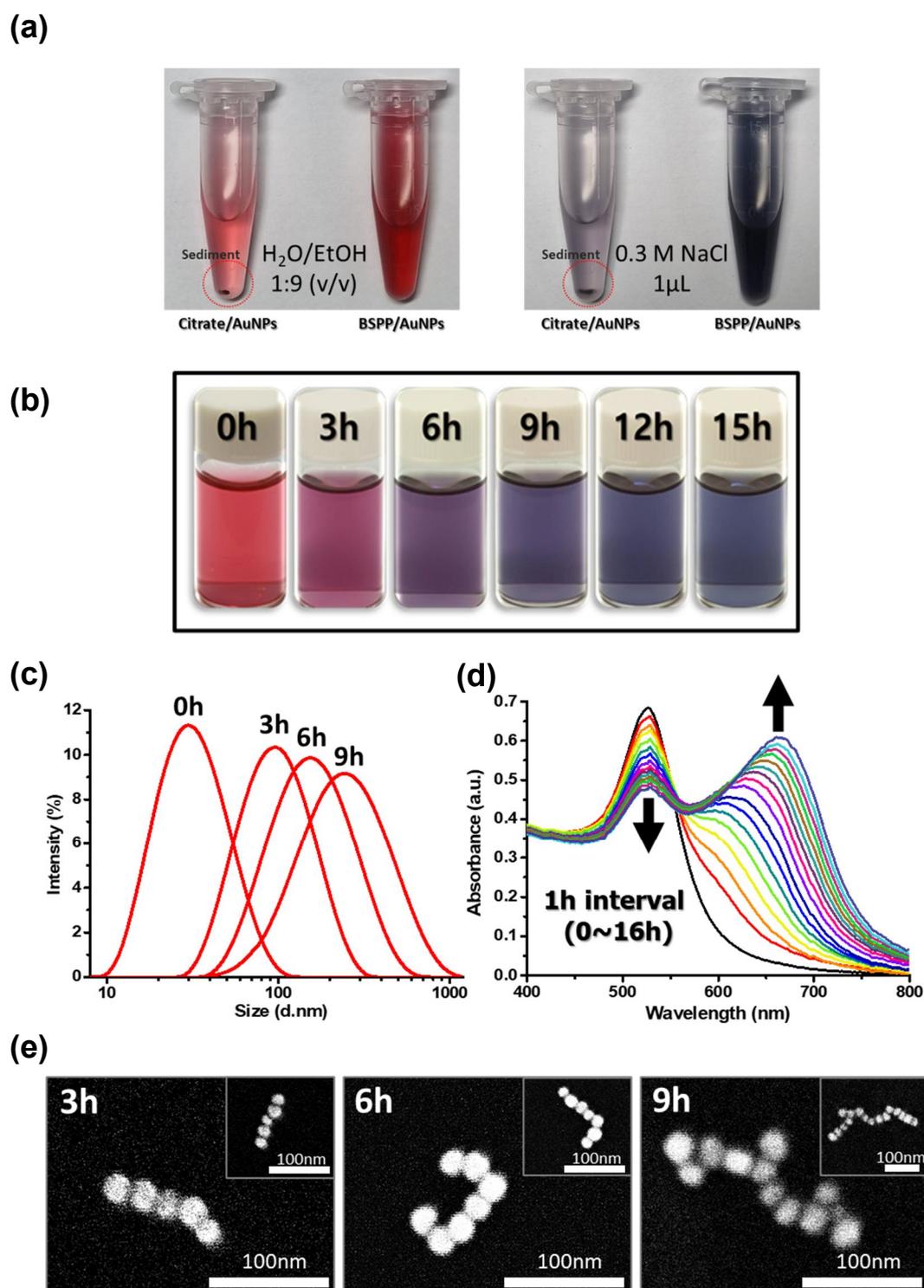
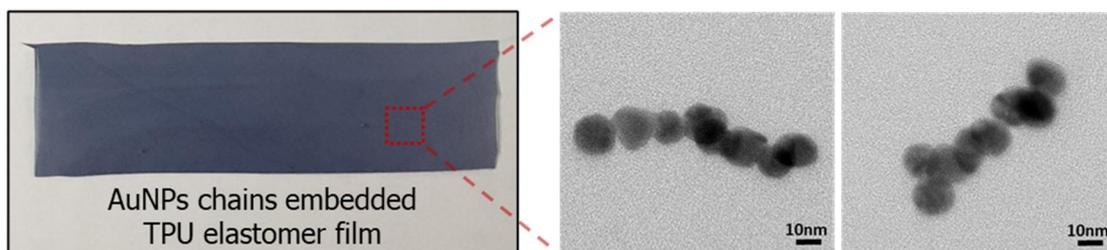


Figure 1. (a) Difference in stability of citrate/AuNPs and BSPP/AuNPs, (b) color change of BSPP/AuNPs solution by NaCl during 15h, (c) DLS spectroscopy, 9h, (d) UV-vis spectroscopy, (e) SEM images of AuNPs nanochain

3. 2. TPU/AuNP chains film의 특성 분석

Thermoplastic polyurethane (TPU)은 유연성, 생체적합성 및 생체안정성이 뛰어나고 상대적으로 쉽게 제작할 수 있기 때문에 여러 분야에서 선택되는 재료이다.⁴² Scheme. 3(a)에서 보는 바와 같이 TPU 펠릿을 DMF에 녹여 용액상태로 제조하였다. TPU 용액의 용매로 사용된 DMF는 양쪽성 용매⁴³로 TPU 용액과 선형 응집된 BSPP/AuNPs 용액이 쉽게 섞이는 것을 확인할 수 있었다. 제작한 TPU/AuNPs-chain 필름은 응집된 금 나노 입자의 색 (Fig. 1(a))과 동일했으며 TPU 필름 내부에 선형 응집된 상태로 존재하고 있는 것을 TEM image (Fig. 2(a))로 확인할 수 있었다. 제작한 TPU/AuNPs-chains film에 스트레인을 가했을 때 색 변화를 확인하고자 하였으며, Fig 2(b)에서 보는 바와 같이 가하는 스트레인에 따라(0~300%) 푸른색 TPU 필름이 점차 붉게 변하는 것을 확인할 수 있다. TPU 필름이 늘어나게 되면 선형 응집된 금 나노 입자들의 간격 또한 멀어지는 것이라 추측할 수 있다. Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 TPU 필름에 스트레인을 걸어주며 흡광도의 변화를 분석했을 때 625~720nm 대역의 흡광도 peak가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 BSPP/AuNPs 용액의 단일 입자 상태일 때 광학적 특성과 선형 응집 상태일 때의 광학적 특성이 TPU 필름 내부에서 동일하게 적용되며 위의 추측에 대한 충분한 근거로 적용할 수 있음을 나타낸다. Fig. 2(d)는 TPU/ AuNPs-chains 필름에 팁을 이용하여 압력을 가했을 때 색이 붉게 변하고 팁을 제거하면 색이 다시 복원되는 것을 나타내며 우수한 응답시간을 나타냈다. TPU/AuNPs-chains 필름은 선형 응집된 BSPP/AuNPs 용액을 기반으로 제작이 되기 때문에 금 나노 체인들이 무작위한 방향으로 TPU 필름 내부에 박히게 됨을 추측할 수 있으며, 상하좌우로 필름에 스트레인을 가한(Fig. 2(e)) 결과 모두 색 변화가 나타남을 확인하였다. 또한 TPU/AuNPs-chains 필름에 $\epsilon = 0, 100\%$ 만큼 스트레인을 가한 뒤 색 변화를 관찰하였고, 다시 1000번동안 strain과 recovery를 반복하여 recycle test를 진행하였다. Recycle 테스트 전후 TPU/AuNPs-chains 필름의 색은 유사하였고(Fig. 2(f)), 더 정확한 비교분석을 위해 $\epsilon = 0, 50, 100\%$ UV-vis spectroscopy(Fig. 2(g))을 이용하여 분석한 결과 recycle 테스트 후 625~720 nm 대역에서 흡광도가 미세하게 줄어드나, 센서 성능에 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.

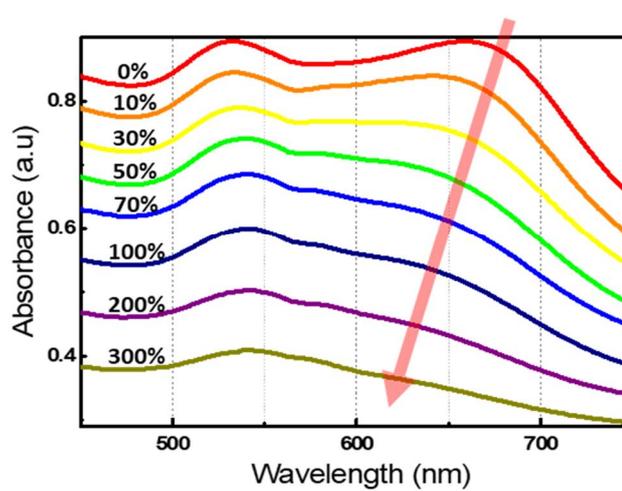
(a)



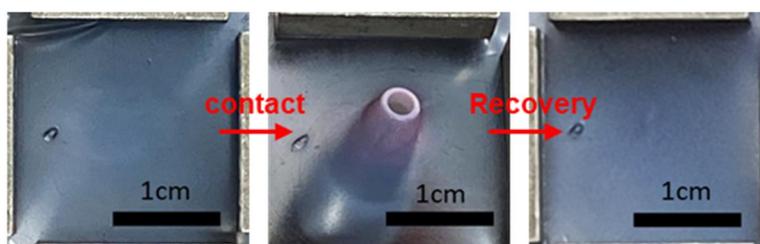
(b)



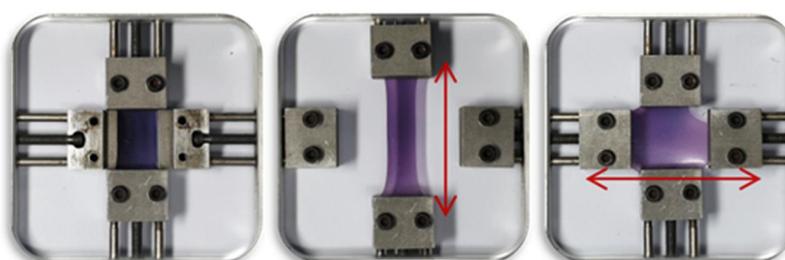
(c)



(d)



(e)



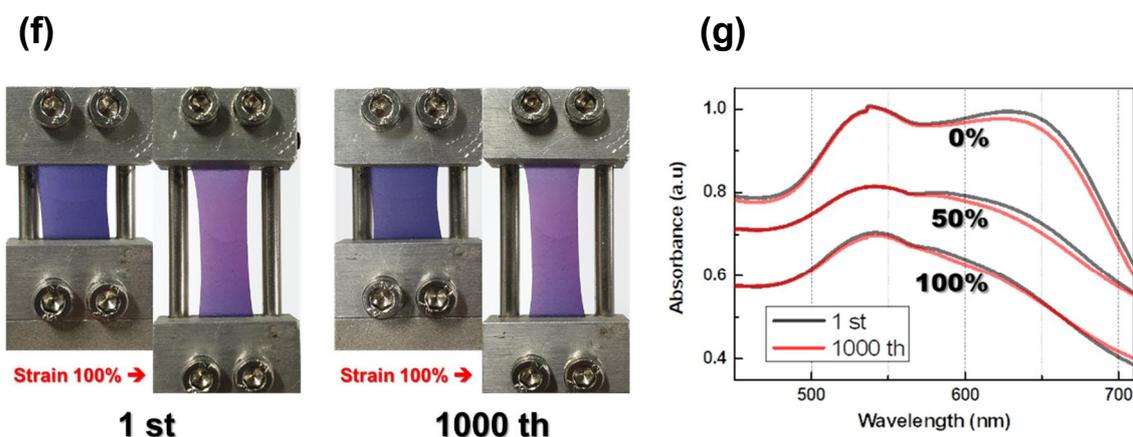


Figure 2. (a) Photograph and TEM image of AuNPs chain embedded in TPU film. (b) Color changes in AuNPs chain embedded TPU film in response to strain, (c) UV-vis spectroscopy. (d) Optical image showing the local color distribution of the TPU film after contact with the tip, (e) multi-axial color change. (f) Color change in the first and 1000th stretching and release cycles of TPU film, (g) UV-vis spectroscopy.

3. 3. SiO₂ 첨가에 따른 수분 투과도 차이

일반적으로 TPU는 수증기 및 가스 투과가 일어나고⁴⁴ 통기성이 있어 여러 응용분야에 널리 사용되고 있다. 본 연구에서 수분 및 수증기가 TPU/AuNPs-chains 필름에 어떤 영향을 끼치는지 확인하기 위해 실험을 진행하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 필름에 증류수와 에탄올을 각각 떨어뜨린 후 일정 시간이 경과하자 증류수를 떨어뜨린 부분에서 필름의 색이 붉게 변하는 것이 관찰되었다. 색 변화는 필름 내부에 박혀 있는 금 나노 입자의 광학적 특성의 변화에 연관 지을 수 있다. 선형 응집된 BSPP/AuNPs 용액에 과량을 물을 첨가하면 응집이 풀리는 현상(Fig. 3(b))이 나타나는데, TPU 필름 내부에서 용액 상태에서 보이는 현상과 상이 동일하게 나타난 것이라 판단된다. 선형 응집된 BSPP/AuNPs 용액에 물을 첨가하는 것은 식 (1), (2)에서 이온강도 I 를 낮추는 것과 동일하다. 따라서 Debye screening length, L_e 는 다시 커지게 되고, 입자의 정전기적 반발력, V_{elec} 이 다시 증가해 금 나노 입자간 거리가 멀어지게 된다. TPU 필름 내부에서도 마찬가지로 수분 투과 현상에 의해 이온강도의 감소로 금 입자간 정전기적 반발력이 증가하여 금 입자간 거리의 변화가 생기고, 광학적 특성의 변화를 초래한 것이라 판단된다.

실리카는 유기 고분자의 기체 차단성을 크게 개선시킬 수 있고, 특히 수nm~수십 nm 크기의 실리카 분산은 기체차단성 부여에 중요한 역할을 한다.⁴⁵ 고분자 매트릭스에 포함된 실리카 나노 입자는 투과 물질이 구불구불한 경로를 지나게 해 투과율을 감소시키며,⁴⁶ 수분과 수소결합을 통해 물 분자를 흡수하는 건조제 역할도 할 수 있다.^{47,48} 본 연구에서는 센서의 수분안정성을 향상시키기 위해 TPU solution에 소량의 실리카 나노 입자 (SiO₂)를 첨가했으며, 실리카 나노 입자가 첨가되지 않은 TPU 필름과, 첨가된 필름을 비교분석 하였다. 실리카 나노 입자가 첨가되지 않은 샘플은 수분에 민감하게 반응했으며 손가락으로 잡고 있을 때 소량의 땀에 의해서 색이 변하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 실리카 나노 입자가 1 wt% 첨가된 TPU 필름의 경우 동일하게 땀 묻은 손을 접촉했을 때, 색의 변화가 없었다.(Fig. 3(c)) 정량적인 분석을 위해 32 °C, 상대습도 50% 조건에서 수분 투과도를 측정했으며, 실리카 나노 입자의 함유량이 0, 1, 3 wt%로 증가함에 따라 수분 투과도는 낮아짐을 확인할 수 있다. 또한 금 나노 입자가 첨가된 TPU 필름은 금 나노 입자가 들어있지 않은 TPU 필름보다 더 낮은 수분 투과도를 나타냈다.(Fig. 3(e)) TPU/AuNPs-chains 필름

내부에 박혀 있는 실리카 나노 입자는 Fig. 3(d)의 TEM image를 통해 확인할 수 있었다. 실리카 나노 입자는 금 나노 입자와의 interaction은 확인되지 않았으며, TPU 필름 내부에 박혀 있는 실리카 나노 입자의 수십nm로 수분 안정성 향상에 기여한다고 판단할 수 있다.

(a)

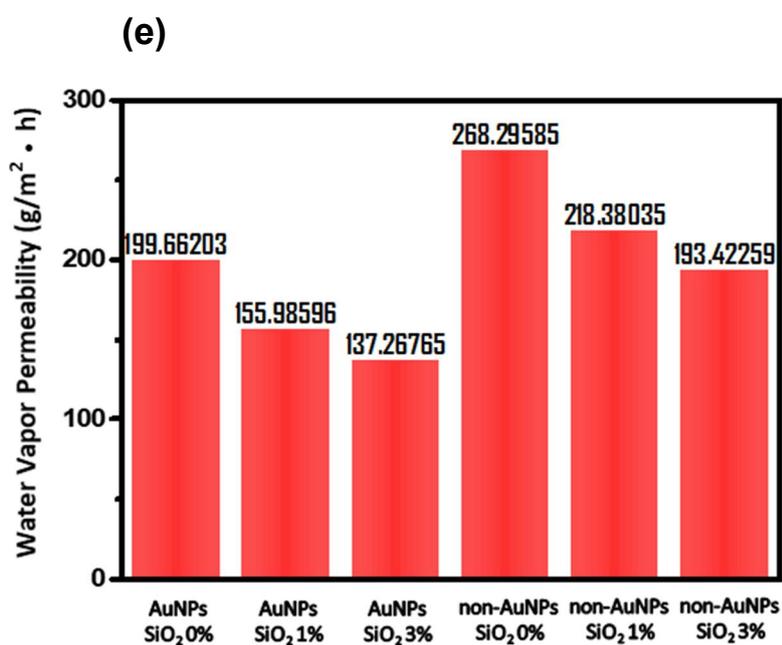
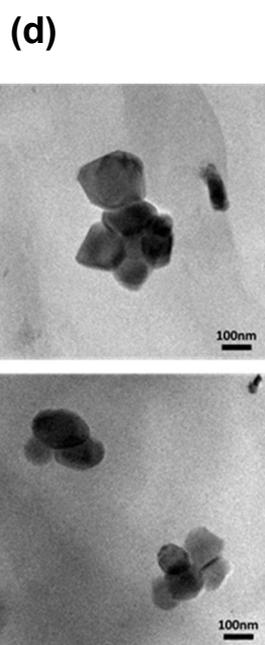
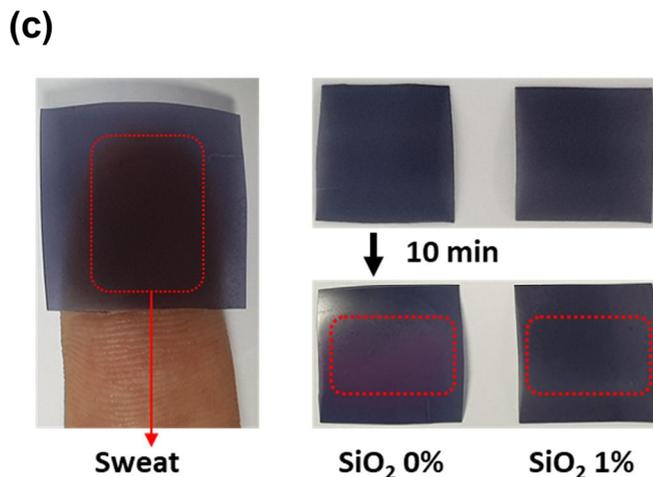
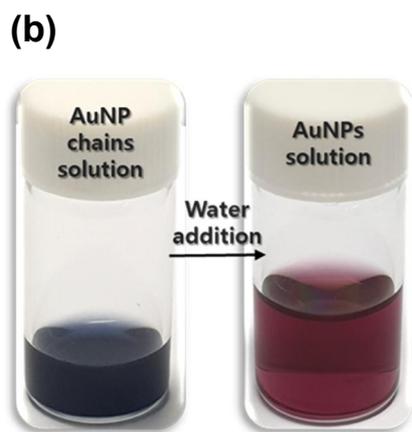
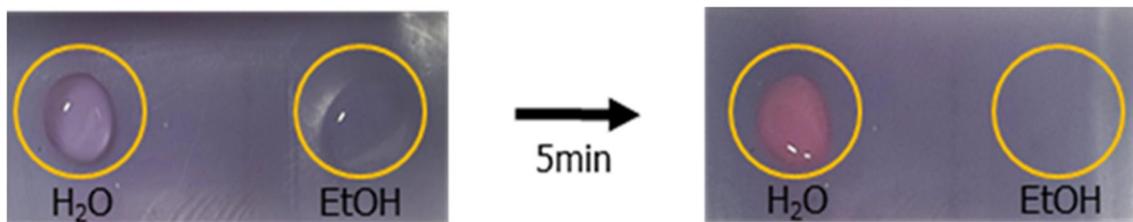


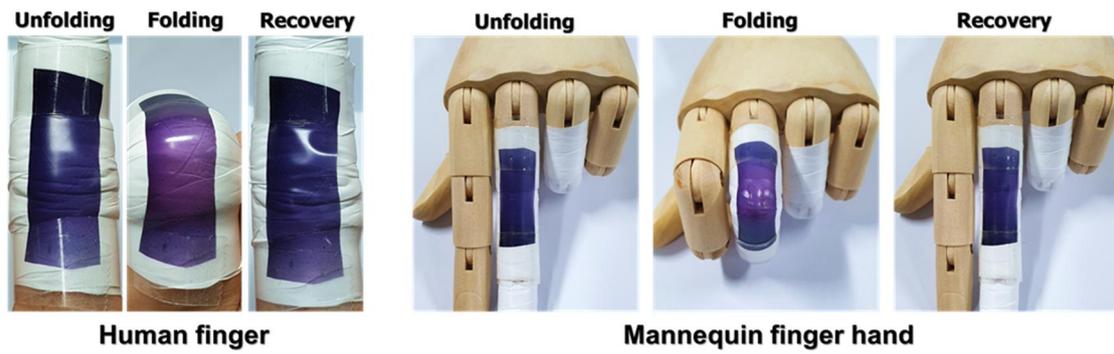
Figure 3. (a) Photograph of water and ethanol contact on a TPU film without silica nanoparticles, and color change after water addition of AuNPs chain solution. (c) Color change after touching the TPU film with sweaty hands with or without silica nanoparticles. (d) TEM image of silica nanoparticles in TPU film. (e) Water vapor

transmission rate graph of TPU film according to the addition of silica nanoparticles and gold nanoparticles.

3. 4. TPU/AuNPs-chains film의 활용

제작한 TPU/AuNPs-chains 필름을 손가락 모형에 부착하여 손가락을 굽혔을 때, 색이 변하는 것을 확인하였다. 굽힘 동작과 반대로 손가락을 폈을 때 필름의 색이 즉각적으로 되돌아오는 것을 확인할 수 있으며 자극-반응에 대한 빠른 응답 시간을 나타냈다.(Fig. 4(a)) TPU/AuNPs-chains 필름은 다시 용매에 용해시켜 재가공이 가능하며, 이를 확인하기 위해 훼손된 TPU/AuNPs-chains 필름에 다시 충분한 DMF를 가하고 100 °C에서 교반을 진행하였다. 30분 후 TPU/AuNPs-chains 필름은 완전히 용해되었으며 Scheme. 3(b)와 같은 방법으로 경화를 진행했을 때 색 변화 센서로 사용할 수 있음을 Fig. 4(b)를 통해 확인하였다. 훼손된 필름의 용해 및 경화과정을 반복해도 선형 응집된 금 나노 입자에 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있다.

(a)



(b)

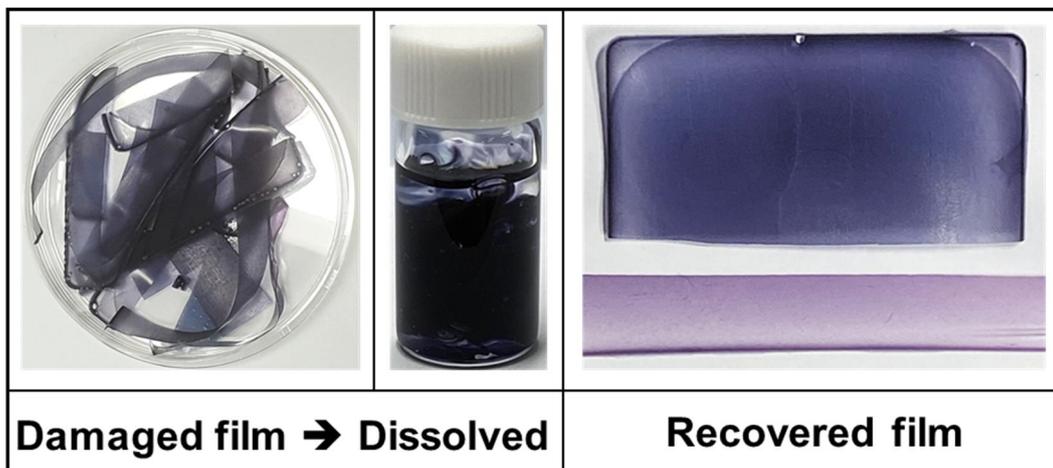


Figure 4. (a) Images of wearable TPU/AuNPs-chains film for the detection of various hand gestures. (b) Recovering of damaged films through re-melting process.

4. 결론

본 연구에서는 금 나노 입자의 표면 개질을 통해 단일 금 나노 입자를 선형으로 응집시켰을 때 달라지는 광학적 특성을 분석하였고, 이를 TPU elastomer에 적용하여 색 변화 스트레인 센서를 제작하였다. TPU 용액과 BSPP/AuNPs 용액을 섞어 쉽고 대용량으로 제작이 가능하며 제작된 스트레인 센서는 0~300% 신축 감지 범위, 빠른 응답시간, 높은 내구성, 선택성 및 모든 방향의 스트레인을 감지할 수 있었다. 또한 손가락에 부착하여 손가락 굽힘을 즉각적인 색 변화로 확인할 수 있었으며, 훼손된 필름을 DMF에 다시 용해시켜 재가공이 가능함을 확인할 수 있었다. 본 연구는 신축성이 있는 웨어러블 장치, 인간의 움직임 및 활동 감지, 로봇 공학 등 다양한 분야에 널리 응용할 수 있을 것이라 기대한다.

참고문헌

1. Jin, H.; Abu-Raya, Y. S.; Haick, H., Advanced Materials for Health Monitoring with Skin-Based Wearable Devices. *Adv Healthc Mater* **2017**, *6* (11).
2. Ha, M.; Lim, S.; Ko, H., Wearable and flexible sensors for user-interactive health-monitoring devices. *Journal of Materials Chemistry B* **2018**, *6* (24), 4043-4064.
3. Bao, Z.; Chen, X., Flexible and Stretchable Devices. *Adv Mater* **2016**, *28* (22), 4177-9.
4. Liu, Y.; Pharr, M.; Salvatore, G. A., Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring. *ACS Nano* **2017**, *11* (10), 9614-9635.
5. Kim, J.; Campbell, A. S.; de Ávila, B. E.-F.; Wang, J., Wearable biosensors for healthcare monitoring. *Nature biotechnology* **2019**, *37* (4), 389-406.
6. Takei, K.; Honda, W.; Harada, S.; Arie, T.; Akita, S., Toward flexible and wearable human-interactive health-monitoring devices. *Advanced healthcare materials* **2015**, *4* (4), 487-500.
7. Yang, Z.; Pang, Y.; Han, X. L.; Yang, Y.; Ling, J.; Jian, M.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Ren, T. L., Graphene Textile Strain Sensor with Negative Resistance Variation for Human Motion Detection. *ACS Nano* **2018**, *12* (9), 9134-9141.
8. Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I., Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. *ACS Nano* **2014**, *8* (5), 5154-5163.
9. Amjadi, M.; Turan, M.; Clementson, C. P.; Sitti, M., Parallel Microcracks-based Ultrasensitive and Highly Stretchable Strain Sensors. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8* (8), 5618-26.
10. Yamada, T.; Hayamizu, Y.; Yamamoto, Y.; Yomogida, Y.; Izadi-Najafabadi, A.; Futaba, D. N.; Hata, K., A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nat Nanotechnol* **2011**, *6* (5), 296-301.
11. Roh, E.; Hwang, B.-U.; Kim, D.; Kim, B.-Y.; Lee, N.-E., Stretchable, Transparent, Ultrasensitive, and Patchable Strain Sensor for Human–Machine Interfaces Comprising a Nanohybrid of Carbon Nanotubes and Conductive Elastomers. *ACS Nano* **2015**, *9* (6), 6252-6261.
12. McEvoy, M. A.; Correll, N., Materials science. Materials that couple sensing, actuation, computation, and communication. *Science* **2015**, *347* (6228), 1261689.
13. Yeo, J. C.; Yap, H. K.; Xi, W.; Wang, Z.; Yeow, C.-H.; Lim, C. T., Flexible and Stretchable Strain Sensing Actuator for Wearable Soft Robotic Applications. *Advanced Materials Technologies* **2016**, *1* (3).
14. Rus, D.; Tolley, M. T., Design, fabrication and control of soft robots. *Nature* **2015**, *521* (7553), 467-75.
15. Amjadi, M.; Kyung, K.-U.; Park, I.; Sitti, M., Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (11), 1678-1698.

16. Souri, H.; Banerjee, H.; Jusufi, A.; Radacsi, N.; Stokes, A. A.; Park, I.; Sitti, M.; Amjadi, M., Wearable and Stretchable Strain Sensors: Materials, Sensing Mechanisms, and Applications. *Advanced Intelligent Systems* **2020**, *2* (8).
17. Jin, H.; Jung, S.; Kim, J.; Heo, S.; Lim, J.; Park, W.; Chu, H. Y.; Bien, F.; Park, K., Stretchable dual-capacitor multi-sensor for touch-curvature-pressure-strain sensing. *Scientific reports* **2017**, *7* (1), 1-8.
18. Ha, S. H.; Ha, S. H.; Jeon, M. B.; Cho, J. H.; Kim, J. M., Highly sensitive and selective multidimensional resistive strain sensors based on a stiffness-variant stretchable substrate. *Nanoscale* **2018**, *10* (11), 5105-5113.
19. Tang, Z.; Jia, S.; Wang, F.; Bian, C.; Chen, Y.; Wang, Y.; Li, B., Highly stretchable core-sheath fibers via wet-spinning for wearable strain sensors. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10* (7), 6624-6635.
20. Cai, Y.; Shen, J.; Ge, G.; Zhang, Y.; Jin, W.; Huang, W.; Shao, J.; Yang, J.; Dong, X., Stretchable Ti₃C₂T_x MXene/Carbon Nanotube Composite Based Strain Sensor with Ultrahigh Sensitivity and Tunable Sensing Range. *ACS Nano* **2018**, *12* (1), 56-62.
21. Tang, Y.; Zhao, Z.; Hu, H.; Liu, Y.; Wang, X.; Zhou, S.; Qiu, J., Highly stretchable and ultrasensitive strain sensor based on reduced graphene oxide microtubes-elastomer composite. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7* (49), 27432-27439.
22. Liu, X.; Tang, C.; Du, X.; Xiong, S.; Xi, S.; Liu, Y.; Shen, X.; Zheng, Q.; Wang, Z.; Wu, Y., A highly sensitive graphene woven fabric strain sensor for wearable wireless musical instruments. *Materials Horizons* **2017**, *4* (3), 477-486.
23. Gong, X. X.; Fei, G. T.; Fu, W. B.; Fang, M.; Gao, X. D.; Zhong, B. N.; Zhang, L. D., Flexible strain sensor with high performance based on PANI/PDMS films. *Organic Electronics* **2017**, *47*, 51-56.
24. Wang, T.; Zhang, Y.; Liu, Q.; Cheng, W.; Wang, X.; Pan, L.; Xu, B.; Xu, H., A self-healable, highly stretchable, and solution processable conductive polymer composite for ultrasensitive strain and pressure sensing. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (7), 1705551.
25. Lin, R.; Kim, H.-J.; Achavananthadith, S.; Kurt, S. A.; Tan, S. C. C.; Yao, H.; Tee, B. C. K.; Lee, J. K. W.; Ho, J. S., Wireless battery-free body sensor networks using near-field-enabled clothing. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 444.
26. Ullah, S.; Higgins, H.; Braem, B.; Latre, B.; Blondia, C.; Moerman, I.; Saleem, S.; Rahman, Z.; Kwak, K. S., A comprehensive survey of wireless body area networks. *Journal of medical systems* **2012**, *36* (3), 1065-1094.
27. Inci, E.; Topcu, G.; Demir, M. M., Colloidal films of SiO₂ in elastomeric polyacrylates by photopolymerization: A strain sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *305*.
28. Shang, L.; Zhang, W.; Xu, K.; Zhao, Y., Bio-inspired intelligent structural color materials. *Materials Horizons* **2019**, *6* (5), 945-958.

29. Lee, G. H.; Han, S. H.; Kim, J. B.; Kim, J. H.; Lee, J. M.; Kim, S.-H., Colloidal Photonic Inks for Mechanochromic Films and Patterns with Structural Colors of High Saturation. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (19), 8154-8162.
30. Park, T. H.; Yu, S.; Cho, S. H.; Kang, H. S.; Kim, Y.; Kim, M. J.; Eoh, H.; Park, C.; Jeong, B.; Lee, S. W.; Ryu, D. Y.; Huh, J.; Park, C., Block copolymer structural color strain sensor. *NPG Asia Materials* **2018**, *10* (4), 328-339.
31. Park, J.; Lee, Y.; Barbee, M. H.; Cho, S.; Cho, S.; Shanker, R.; Kim, J.; Myoung, J.; Kim, M. P.; Baig, C.; Craig, S. L.; Ko, H., A Hierarchical Nanoparticle-in-Micropore Architecture for Enhanced Mechanosensitivity and Stretchability in Mechanochromic Electronic Skins. *Adv Mater* **2019**, *31* (25), e1808148.
32. Cao, Z., Highly Stretchable Tough Elastomers Crosslinked by Spiropyran Mechanophores for Strain-Induced Colorimetric Sensing. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2020**, *221* (15).
33. Minati, L.; Chiappini, A.; Armellini, C.; Carpentiero, A.; Maniglio, D.; Vaccari, A.; Zur, L.; Lukowiak, A.; Ferrari, M.; Speranza, G., Gold nanoparticles 1D array as mechanochromic strain sensor. *Materials Chemistry and Physics* **2017**, *192*, 94-99.
34. Huang, C.-B.; Yao, Y.; Montes-García, V.; Stoeckel, M.-A.; Von Holst, M.; Ciesielski, A.; Samorì, P., Highly Sensitive Strain Sensors Based on Molecules–Gold Nanoparticles Networks for High-Resolution Human Pulse Analysis. *Small* **2021**, *17* (8), 2007593.
35. Bastus, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V., Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripening. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11098-105.
36. Han, X.; Goebel, J.; Lu, Z.; Yin, Y., Role of salt in the spontaneous assembly of charged gold nanoparticles in ethanol. *Langmuir* **2011**, *27* (9), 5282-9.
37. Jin, M. L.; Park, S.; Kim, J. S.; Kwon, S. H.; Zhang, S.; Yoo, M. S.; Jang, S.; Koh, H. J.; Cho, S. Y.; Kim, S. Y.; Ahn, C. W.; Cho, K.; Lee, S. G.; Kim, D. H.; Jung, H. T., An Ultrastable Ionic Chemiresistor Skin with an Intrinsically Stretchable Polymer Electrolyte. *Adv Mater* **2018**, *30* (20), e1706851.
38. Jin, P.; Dai, Z.; Chang, T. In *The Role of Bis(p-Sulfonatophenyl)Phenylphosphine in Stabilizing Gold Nanoparticles*, Proceedings of the AASRI International Conference on Industrial Electronics and Applications (2015), 2015/09; Atlantis Press: 2015; pp 44-46.
39. McLaughlin, E.; Ubbelohde, A. R., Cluster formation in relation to the viscosity of melts in the pre-freezing region. *Transactions of the Faraday Society* **1958**, *54* (0), 1804-1810.
40. Yang, M.; Chen, G.; Zhao, Y.; Silber, G.; Wang, Y.; Xing, S.; Han, Y.; Chen, H., Mechanistic investigation into the spontaneous linear assembly of gold nanospheres. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (38), 11850-60.
41. Belouschek, P.; Lorenz, D.; Adamczyk, Z., Calculation of electrostatic interaction

- forces between ellipsoidal particles. *Colloid and Polymer Science* **1991**, 269 (5), 528-531.
42. Osman, A. F.; Edwards, G. A.; Schiller, T. L.; Andriani, Y.; Jack, K. S.; Morrow, I. C.; Halley, P. J.; Martin, D. J., Structure–Property Relationships in Biomedical Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. *Macromolecules* **2012**, 45 (1), 198-210.
43. Lee, J.-S.; Han, O.-S.; Lee, K.-W., Measurement and Evaluation of Flash Point for the DMF Contained Organic Solvent Mixtures. *Fire Sci. Eng.* **2019**, 33 (4), 9-15.
44. Dolmaire, N.; Espuche, E.; Méchin, F.; Pascault, J.-P., Water transport properties of thermoplastic polyurethane films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (3), 473-492.
45. Zha, J.; Roggendorf, H., Sol–gel science, the physics and chemistry of sol–gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5. *Advanced Materials* **1991**, 3 (10), 522-522.
46. Bharadwaj, R. K., Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2001**, 34 (26), 9189-9192.
47. Napierska, D.; Thomassen, L. C.; Lison, D.; Martens, J. A.; Hoet, P. H., The nanosilica hazard: another variable entity. *Particle and fibre toxicology* **2010**, 7 (1), 1-32.
48. Jo, C. I.; Ko, J.; Yin, Z.; Kim, Y.-J.; Kim, Y. S., Solvent-Free and Highly Transparent SiO₂ Nanoparticle–Polymer Composite with an Enhanced Moisture Barrier Property. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, 55 (35), 9433-9439.