(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0135334
(43) 공개일자 2019년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/552 (2014.01) *G01N 21/25* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/553 (2013.01)
G01N 33/0037 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0060673
(22) 출원일자 2018년05월28일
심사청구일자 2018년05월28일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
박성규
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 32(외동), 106동 702호
김동호
경상남도 창원시 의창구 팔용로 512 (서상동,중동대동다:숲아파트) 105동 1203호
(74) 대리인
특허법인이지

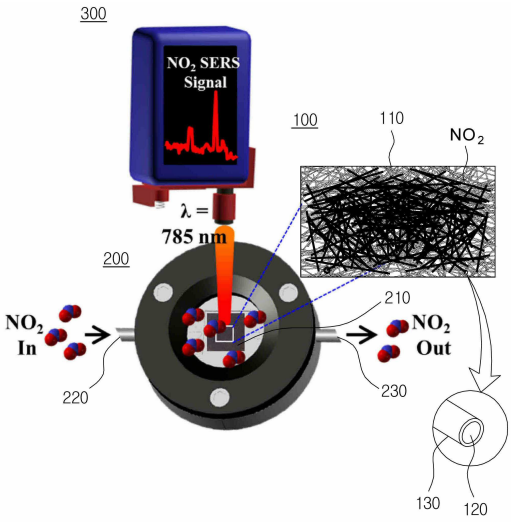
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **NOx 흡착성이 개선된 기판 구조체, 및 이를 이용하는 NOx 센서**

(57) 요 약

본 발명은 NOx 흡착성이 개선된 기판 구조체, 및 이를 이용하는 NOx 센서에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 NOx 흡착력이 향상되고 NOx 탈착이 가능한 SERS 기판 구조체 및 이를 이용한 상온에서의 NOx 측정 감도 및 응답성이 우수한 NOx 센서 및 NOx 포집 장치에 관한 것이다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
G01N 2021/258 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNCA09
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 실시간 현장진단 환경유해물 인식용 소재 및 센서 개발(3/3)
기 여 율 50/50
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5510
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 분자감지용 초고감도 라만증강소재 기술개발(5/5)
기 여 율 50/50
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

다수의 공극을 포함하는 기판;

상기 공극을 통과하지 않고 상기 기판 상에 적층된 금속 함유 나노와이어; 및

상기 금속 함유 나노와이어 상에 형성되는 Au 박막층;을 포함하고,

상기 금속 함유 나노와이어는 인접한 금속 함유 나노와이어와 표면 플라즈몬공명을 유도하는 나노갭을 형성하고, NOx 흡착성이 개선된, 기판 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Au 박막층은 인접한 Au 박막층과 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 나노갭이 형성되는, 기판 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기판은 유리섬유로 제조된 여과지인, 기판 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노와이어의 금속은 Ag, Al, Co, Cu, Fe, Li, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru 및 이의 합금인, 기판 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Au 박막층은 1 nm 이상의 두께를 가지는, 기판 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Au 박막층이 형성된 금속 함유 나노와이어의 평균 직경은 50 nm 초과인, 기판 구조체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 함유 나노와이어는 금속 함유 나노와이어를 포함하는 용액을 상기 기판을 통해 진공여과 방식으로 여과시켜 상기 기판 상에 금속 함유 나노와이어를 적층시켜 형성하는 것인, 기판 구조체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 기판 구조체를 포함하는 가스-흐름챔버를 포함하는, NOx 센서.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 NOx 센서의 검출한계는 0.1 ppm인, NOx 센서.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 NOx 센서는 상온에서 NOx를 검출할 수 있는, NOx 센서.

청구항 11

제8항에 있어서,

1분 미만으로 NOx의 검출이 가능한, NOx 센서.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 가스-흐름챔버를 가열하여 상기 가스-흐름챔버로부터 NOx을 탈착시키는 히터를 더 포함하는, NOx 센서.

청구항 13

제12항에 있어서,

NOx 모니터링이 가능한, NOx 센서.

청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 기판 구조체를 포함하는, NOx 포집 장치.

청구항 15

제14항에 있어서,

포집된 NOx를 분해할 수 있는 분해장치를 더 포함하는, NOx 포집 장치.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 분해장치는 플라즈마 장치인, NOx 포집 장치.

청구항 17

제14항에 기재된 NOx 포집 장치를 포함하는, 공기청정기.

청구항 18

가스 샘플을 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 기판 구조체에 통과시키는 단계; 및

상기 기판 구조체에 광을 조사하여 라만 신호를 측정하는 단계;

를 포함하는, NOx 측정 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

NOx 검출한계가 0.1 ppm인, NOx 측정 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, NOx 측정 후 기판 구조체를 가열한 후 재측정하는 단계를 더 포함하는, NOx 측정 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 NOx 흡착성이 개선된 기판 구조체, 및 이를 이용하는 NOx 센서에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 NOx 흡착력이 향상되고 NOx 탈착이 가능한 SERS(surface-enhanced Raman spectroscopy) 기판 구조체, 이를 이용한 상온에서의 NOx 측정 감도 및 응답성이 우수한 NOx 센서 및 NOx 포집 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 질소산화물은 연소공기 및 연료에 함유된 질소가 온도 등의 영향을 받아 산소와 결합하여 생성된 것으로 일산화질소(NO), 이산화질소(NO_2), 및 삼산화이질소(N_2O_3)를 포함하여 총칭하여 NOx로 표시한다.

[0003] 상기 질소산화물은 일산화질소 및 이산화질소가 대부분을 차지하며 자동차와 같은 운송수단에 의해 많이 유발되어 대기오염원으로 작용하게 되므로 질소산화물 농도 측정의 필요성이 증가하고 있다. 특히, 이산화질소는 적갈색의 자극성 냄새가 있는 유독하고 산화 작용이 강하며, 천식을 악화시킬 수 있어 인체에 유해한 기체이다.

[0004] 기존의 질소산화물 가스의 농도를 측정하는 방법으로는 평형전위를 이용하는 방법, 전류식 센서를 이용하는 방법, 혼합전위 방식 또는 질소산화물 가스를 하나의 가스 형태로 변환하는 변환셀을 이용하는 방법 등이 제안된 바 있으나, 이와 같은 종래의 방법들은 이산화질소와 일산화질소가 혼재하는 질소산화물 가스에 대해서는 측정 정밀도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0005] 또한, 기존의 금속 산화물 반도체 재료를 포함하는 저항변화식 (chemoresistive) 가스센서는 상온에서 감도가 낮고 다양한 가스 분자의 혼합물에서 타겟 분자의 신호를 식별하기 어려운 문제점이 있다.

[0006] 나아가 SERS 기술을 이용한 센서는 상온에서 가스 분자가 흡착되기 어려워 상온에서의 NOx 측정 시 문제가 있었다.

[0007] 따라서, 현장에서 실시간으로 상온에서 정확하게 NOx를 측정할 수 있는 NOx 측정 감도 및 응답성이 우수한 NOx 센서에 대한 요구가 있다.

[0008] 대한민국 공개특허 제10-2014-0148164호(2014.12.31.)에는 질소산화물 센서장치에 대해 기재되어 있다.

[0009] 상기의 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해의 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 NOx 흡착력이 향상되고, 온도상승에 의한 NOx 탈착이 가능한 SERS 기판 구조체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 SERS 기판 구조체를 이용하여 상온에서의 측정 감도 및 응답성이 우수한 NOx SERS 센서를 제공하는 것이다. 특히, NOx에 대한 환경 규제 기준인 0.1 ppm까지 검출할 수 있는 NOx 센서를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 현장에서 실시간으로 상온에서 정확하게 NOx를 측정할 수 있는 NOx 센서를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 표면적이 큰 3차원 다공성 기판 구조체를 이용하여 대기 오염원인 NOx를 효율적으로 포집할 수 있는 NOx 포집 장치를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 SERS 기판 구조체를 이용하여 현장에서 실시간으로 상온에서 정확하게 NOx를 측정할 수 있는 NOx 측정 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 일 측면에 따르면, 다수의 공극을 포함하는 기판; 상기 공극을 통과하지 않고 상기 기판 상에 적층된 금속 함유 나노와이어; 및 상기 금속 함유 나노와이어 상에 형성되는 Au 박막층;을 포함하고, 상기 금속 함유 나노와이어

는 인접한 금속 함유 나노와이어와 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 나노갭을 형성하고, NOx 흡착성이 개선된, 기판 구조체가 제공된다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 Au 박막층은 인접한 Au 박막층과 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 나노갭이 형성될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 기판은 유리섬유로 제조된 여과지일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 함유 나노와이어의 금속은, Ag, Al, Co, Cu, Fe, Li, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru 및 이의 합금으로 형성된 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 Au 박막층은 1 nm 이상의 두께를 가질 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 Au 박막층이 형성된 금속 함유 나노와이어의 평균 직경은 50 nm를 초과할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 함유 나노와이어는 금속 함유 나노와이어를 포함하는 용액을 상기 기판을 통해 진공여과 방식으로 여과시켜 상기 기판 상에 금속 함유 나노와이어를 적층시켜 형성할 수 있다.

[0023] 다른 측면에 따르면, 본원의 기판 구조체를 포함하는 가스-흐름챔버를 포함하는, NOx 센서가 제공된다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 센서의 검출한계는 0.1 ppm일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 센서는 상온에서 NOx를 1분 미만으로 검출할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 센서는 가스-흐름챔버를 가열하여 상기 가스-흐름챔버로부터 NOx를 탈착시키는 히터를 더 포함할 수 있다.

[0027] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 센서는 NOx 모니터링이 가능할 수 있다.

[0028] 또 다른 측면에 따르면, 본원의 기판 구조체를 포함하는, NOx 포집 장치가 제공된다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 포집 장치는 포집된 NOx를 분해할 수 있는 분해장치를 더 포함할 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 분해장치는 플라즈마 장치일 수 있다.

[0031] 또 다른 측면에 따르면, 본원의 NOx 포집 장치를 포함하는 공기청정기가 제공된다.

[0032] 또 다른 측면에 따르면, 가스 샘플을 본원의 기판 구조체를 통과시키는 단계; 및 상기 기판 구조체에 광을 조사하여 라만 신호를 측정하는 단계;를 포함하는 NOx 측정 방법이 제공된다.

[0033] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 측정 방법은 NOx 검출한계가 0.1 ppm일 수 있다.

[0034] 일 실시예에 따르면, 상기 NOx 측정 방법은 NOx 측정 후 기판 구조체를 가열한 후 재측정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 일 실시예에 따르면, NOx 흡착력이 향상되고, 온도상승에 의한 탈착이 가능한 SERS 기판 구조체를 제공할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 따르면, 가시광영역에서의 광학적 특성이 개선된 NOx 흡착용 SERS 기판 구조체를 제공할 수 있다.

[0037] 일 실시예에 따르면, 상기 SERS 기판 구조체를 이용하여 NOx 센서의 측정 감도 및 응답성을 향상시킬 수 있다. 특히, NOx에 대한 환경 규제 기준인 0.1 ppm까지 검출할 수 있는 NOx 센서를 제공할 수 있다.

[0038] 일 실시예에 따르면, SERS 기판 구조체를 이용하는 NOx 포집 장치는 대기 오염원인 NOx를 효율적으로 포집할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, SERS 기판 구조체를 이용하여, 현장에서 실시간으로 상온에서 정확하게 NOx를 고감도로 측정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1a는 일 실시예에 따른 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 기판 구조체을 제조하는 방법 일부를 나타내는 도면이다.

도 1b는 일 실시예에 따른 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 기판 구조체의 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 2는 3차원 다공성 나노와이어의 구조를 나타내는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 3은 3차원 다공성 나노와이어의 평균 직경의 분포를 나타내는 그래프이다.

도 4는 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 광학적 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체를 포함하는 NOx 센서를 이용하여 NOx를 측정하는 방법을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

도 6은 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체를 이용하여 측정된 NO_2 농도에 따른 SERS 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 7은 도 6의 결과를 토대로 작성된 NO_2 농도에 따른 810 cm^{-1}에서의 SERS 신호 강도의 변화를 나타내는 정량곡선 그래프이다.

도 8은 Au 박막층을 포함하는 3차원 다공성 Au-Ag 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 NO_2 가스 응답(response) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 9는 Au 박막층을 포함하지 않은 3차원 다공성 Ag 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 NO_2 가스 응답(response) 특성을 나타내는 그래프이다.

도 10은 Au 박막층을 포함하는 3차원 다공성 Au-Ag 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체를 이용하여 경유차 및 가솔린차의 배기가스 중 NO_2를 현장에서 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 11은 3차원 다공성 Au-Ag 나노와이어에 포집된 NO_2를 100℃ 핫플레이트 상에 놓고, 시간에 따른 SERS 신호 강도의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0042] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0043] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0044] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0045] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0047] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하

고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0048] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0049] 도 1a는 일 실시예에 따른 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 기판 구조체을 제조하는 방법의 일부를 나타내는 도면이다. 도 1b는 일 실시예에 따른 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 기판 구조체의 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.

[0050] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 일 실시예에 따른 기판 구조체(100)는 기판(110), 금속 함유 나노와이어(120), 및 Au 박막층(130)을 포함한다.

[0051] 기판(110)은 금속 함유 나노와이어(120)를 포함하는 용액(122)이 여과될 수 있도록 다수의 공극이 형성되어 있다. 기판(110)에 포함되어 있는 다수의 공극은 금속 함유 나노와이어(120)를 포함하는 용액(122)을 기판(110)에 여과 시에 금속 함유 나노와이어(120)를 제외한 용매(124)가 여과될 수 있도록 한다.

[0052] 기판(110)으로는 알루미나, 테프론(Polytetrafluoroethlylene, PTFE), 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 유리섬유, 셀룰로오스(cellulose) 및 종이 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 기판(110)은 재질에 상관없이 여과 기능을 지니는 기판이라면 사용이 가능하다.

[0053] 일 실시예에서는 기판(110)으로써 유리섬유(glass fiber)를 이용한 여과지를 사용하였다. 유리섬유는 다양한 유기 용제를 사용할 수 있고, 신호잡음이 크지 않고, 비용이 저렴한 장점이 있다. 또한, 유리섬유를 사용하는 경우, 기판(110)의 열처리 등의 과정에서 고온에 견딜 수 있는 내열성을 확보할 수 있다.

[0054] 금속 함유 나노와이어(120)에서 금속은 Ag, Al, Co, Cu, Fe, Li, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru 및 이의 합금 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 기판(110) 상에 적층되는 금속 함유 나노와이어(120)는 나노와이어 잉크(nanowire ink)와 같은 금속 함유 나노와이어(120)를 포함하는 용액(122)을 기판(110)에 진공여과하여 형성할 수 있다. 도 1a에는 진공여과 방식을 이용한 여과 장치를 나타낸다.

[0056] 금속 함유 나노와이어(120)는 기판(110)의 공극을 통과하지 않을 정도의 길이를 갖기 때문에 진공여과시에 대부분이 기판(110)을 통과하지 못하고 기판(110) 상에 조밀한 밀도로 적층되어 집적된다. 금속 함유 나노와이어(120)가 포함된 용액(122)은 기판(110)에 여과되며 하단의 수집기구에 여과된 용매(124)를 수집하게 된다.

[0057] 금속 함유 나노와이어(120)는 상기 기판(110)상에 불규칙한 방향으로 적층되어 다수의 교차점(cross point)을 형성한다. 상기 교차점 근처에서는 나노갭이 형성되어 강한 플라즈몬 공명을 일으키는 핫스팟(hot spots)이 되기 때문에 광조사시에 라만 신호가 증강되는 것에 가장 큰 기여를 할 수 있다.

[0058] 핫스팟들은 수직적으로도 수평적으로도 형성될 수 있다. 이러한 금속 함유 나노와이어(120)가 두껍게 적층될수록 라만 신호가 증강될 수 있으나 일정 두께 이상에서는 라만 신호가 뚜렷이 증가하지는 않는다. 본 명세서에서는 이를 라만 신호의 증가가 포화되는 두께로 표현한다. 라만 신호가 뚜렷이 증가하지 않는 두께를 미리 알고 있으면 이를 제조과정에 활용할 수 있다. 즉, 라만 신호가 뚜렷이 증가되지 않기 시작하는 두께를 기록하여 설정하여 두고 이를 기준으로 금속 함유 나노와이어(120)가 적층되는 두께를 설정할 수 있다. 이렇게 하면, 라만 신호를 이용한 분석 시에 레이저 초점 거리에 따른 의존성이 적다.

[0059] 또한, 금속 함유 나노와이어들(120)은 일정한 배향성을 지니지 않고 불규칙적인 방향을 갖기 때문에 라만 신호를 이용한 분석 시에 레이저의 방향성에 따른 결과의 차이가 거의 없는 이점이 있다.

[0060] 금속 함유 나노와이어(120)는 인접한 금속 함유 나노와이어(120)와 표면 플라즈몬 공명을 유도하는 나노갭을 형성할 수 있도록 금속 함유 나노와이어(120)의 크기 및 밀도를 조절할 수 있다.

[0061] 금속 함유 나노와이어(120)가 적층되는 밀도 또는 두께의 조절은 여러 가지 요소로 달성될 수 있으며, 일 실시예에서는 용액(122) 내 금속 함유 나노와이어(120)의 농도 및 용액(122)의 여과량을 이용하여 조절하였다.

[0062] 용매(124)는 금속 함유 나노와이어(120)의 분산 안정성 확보를 위한 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone,

PVP)과 같은 코팅물질이 포함될 수 있다. 코팅물질은 열처리를 통하여 제거할 수도 있으나, 이를 나노갭 조절에 이용할 수도 있다. 즉, 금속 함유 나노와이어(120)의 밀도가 높아지면 상호 간에 나노갭이 점점 줄어들어 결국은 금속 함유 나노와이어(120)들이 접촉되어 나노갭들이 사라질 수가 있는데 코팅물질을 제거하지 않고 남겨두면 나노갭이 최소화된 상태로 존재할 수 있게 된다.

[0063] 상기와 같은 코팅물질은 표면증강 라만 분광용 기판을 이용한 라만 신호 분석 시에 잡음(noise)으로 작용할 수도 있다. 이러한 경우에는 코팅물질을 이용하여 상기와 같이 금속 함유 나노와이어(120) 간의 거리만을 확보하고, 이후에는 코팅물질을 제거하고 분석물질을 흡착시켜 라만 신호 분석에 사용할 수 있다.

[0064] 도 2는 3차원 다공성 나노와이어의 구조를 나타내는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 도 2의 (a)는 3차원 다공성 Ag NWs 구조를 나타내는 주사전자현미경 이미지이고, 도 2의 (b)는 3차원 다공성 Ag NWs 구조상에 Au를 15 nm 코팅했을 때의 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조를 나타내는 주사전자현미경 이미지이다. 도 2의 (c)는 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조가 유리섬유로 이루어진 하부의 기판 상에 형성된 것을 보여주는 이미지이며, (d)는 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조의 단면 주사전자현미경 이미지이다. 3차원의 다공성 금속나노와이어 구조가 마이크론 스케일로 적층이 잘 되어 있는 것을 확인할 수 있다. SERS 측정시 레이저 빔의 투과깊이는 200 nm 수준으로 SERS 센서 적용을 위해서는 40 nm 수준의 금속 나노와이어가 5층이면 충분하지만, 가스 포집량을 늘이기 위해서는 3차원 다공성 금속나노와이어의 두께를 높이는 것이 유리하다. 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조는 3차원 다공성 Ag NWs 구조에 Au 박막층(도 1b의 130)을 형성하여 제조할 수 있다.

[0065] 도 1b를 참조하면, 상기 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조에서는 금속 함유 나노와이어(120)들의 교차점 근처 및 금속 함유 나노와이어(120)들의 사이에서 나노갭이 형성될 수 있다.

[0066] 상술한 바와 같이 일 실시예에 따른 기판 구조체(100)는 다양한 지점에서 나노갭을 형성하기 때문에 광조사 시에 핫스팟 밀도 증가에 따른 라만 신호의 강도 및 균일성이 향상되는 장점을 지닌다.

[0067] 또한, 일 실시예에 따른 기판 구조체를 이용하여 분석물질을 분석할 경우 상술한 다양한 나노갭에 분석물질이 흡착되도록 할 수 있어 대용량의 저농도의 분석물질을 분석하기에 유리하다.

[0068] 특히 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조는 NO_2와의 결합에너지가 -27.0 kcal/mol인 Au로 형성된 Au 박막층(130)을 구비하여 NO_2에 대한 흡착성을 개선하여 NO_2에 대해 검출 감도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 이에 대해 NO_2와의 결합에너지가 -7.2 kcal/mol인 Ag로 형성된 3차원 다공성 Ag NWs 구조는 NO_2에 대한 흡착성이 상대적으로 낮아, 최저 검출 농도가 0.3 ppm로 NO_2에 대한 환경 규제 기준인 0.1 ppm의 NO_2까지는 검출할 수 없다.

[0069] Au 박막층(130)은 Au을 진공증착시켜 형성할 수 있으며 상기 진공증착은 스퍼터링(sputtering), 기화(evaporation) 및 화학 증기 증착(chemical vapor deposition) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] Au 박막층(130)의 두께는 진공증착 시에 증착 시간 및 증착 속도 등의 조건을 제어하여 조절될 수 있다.

[0071] Au 박막층(130)은 1 내지 100 nm의 두께를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 Au 박막층(130)의 두께가 1 nm 미만이거나 100 nm 초과이면 플라즈모닉 특성이 저하될 수 있다. 상기 Au 박막층(130)의 두께가 100 nm 초과이면 금속 함유 나노와이어(120) 사이 및/또는 Au 박막층(130) 사이의 플라즈모닉 커플링(plasmonic coupling) 현상을 유도하기 어려워, 플라즈모닉 상승효과(synergistic effect)를 기대하기 어려울 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, Au 박막층(130)의 두께는 1 내지 100 nm, 1 내지 90 nm, 1 내지 80 nm, 1 내지 70 nm, 1 내지 60 nm, 1 내지 50 nm, 1 내지 40 nm, 1 내지 30 nm, 1 내지 20nm, 5 내지 100 nm, 5 내지 90 nm, 5 내지 80 nm, 5 내지 70 nm, 5 내지 60 nm, 5 내지 50 nm, 5 내지 40 nm, 5 내지 30 nm, 5 내지 20 nm일 수 있고, 5 내지 20 nm가 적합할 수 있다.

[0072] 본원에서 Au 박막층(130)은 실질적인 박막층을 의미하나, 부분적으로 연속하지 않은 Au 증착층을 배제하는 것은 아니다.

[0073] 도 3은 3차원 다공성 나노와이어의 평균 직경의 분포를 나타내는 그래프이다. 그래프의 흰색 막대는 3차원 다공성 Ag NWs 구조의 수를 나타내고, 빗금 친 막대는 3차원 다공성 Ag NWs 구조에 Au를 15 nm 증착했을 때의 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조의 직경 분포를 나타낸다.

[0074] 도 3을 참조하면, 3차원 다공성 Ag NWs 구조의 다공성 나노와이어의 평균 직경은 45.8 nm이고, Au 박막층(130)

을 15 nm로 증착할 경우 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs 구조의 다공성 나노와이어의 평균 직경은 62.6 nm임을 알 수 있다.

[0075] 도 4는 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 광학적 특성을 나타내는 그래프이다.

[0076] 도 4를 참조하면, 3차원 다공성 Ag NWs의 기판 구조체는 550 nm 이상의 장파장에서의 광흡수성이 현저하게 저하되나, 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs의 기판 구조체는 장파장에서의 광흡수성이 상대적으로 높게 나타났다. 특히, Au의 코팅두께를 15 nm로 했을 때, 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈의 광흡수도가 현저히 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이는 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs의 기판 구조체가 3차원 다공성 Ag NWs의 기판 구조체에 비해 가시광선에서 빛과 금속의 상호작용이 증가하고, 15 nm를 증착했을 때 빛과 금속의 상호작용이 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 예를 들면, SERS 측정시 사용하는 레이저의 파장이 550 nm 이상일 경우에는 Au 15 nm 증착한 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈 NWs를 포함하는 기판 구조체의 NOx 센서의 감도가 가장 우수할 것으로 판단할 수 있다.

[0077] 도 5는 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체를 포함하는 NOx 센서를 이용하여 NOx를 측정하는 방법을 개략적으로 나타내는 모식도이다.

[0078] 도 5를 참조하면, NOx 센서(200)는 본원의 기판 구조체(100)가 중앙에 위치된 가스-흐름챔버(210)를 포함한다. 가스-흐름챔버(210)는 상면에 석영창(quartz window)을 구비하고 있을 수 있다.

[0079] 또한, NOx 센서(200)는 NOx를 포함하는 샘플 가스를 가스-흐름챔버(210)로 유입 또는 유출시키는 가스유입구(220)와 가스유출구(230), 및 라만분광장치(300)를 포함할 수 있다.

[0080] 가스유입구(220)를 통해 유입된 샘플 가스 중 NOx는 가스-흐름챔버(210) 내의 기판 구조체(100)의 Au 박막층(130)의 표면에 화학적 흡착이 유도된다. 이때, NOx 센서(200)는 샘플 가스의 유입을 가속하는 흡입장치(미도시)를 더 포함할 수 있다.

[0081] 가스-흐름챔버(210)의 석영창을 통해 라만분광장치(300)로 광을 조사하여 NOx의 라만 신호를 측정한다.

[0082] 이때, 상술한 바와 같이 Au는 NO_2와의 결합에너지가 -27.0 kcal/mol로 NO_2에 대한 흡착력이 향상되고 탈착이 방지된다. 따라서, 본원의 NO_2 센서는 기판 구조체의 우수한 광학적 (또는 플라즈모닉) 특성 및 NO_2 흡착력 향상에 따라 NO_2의 미국 환경청 규제 기준인 0.1 ppm까지 검출할 수 있다.

[0083] NOx 센서(200)는 상온에서 NO_2를 측정할 수 있어, 기존 저항변화식 가스센서의 높은 작동온도의 한계점을 극복할 수 있으며 현장에서 즉시 NOx 측정이 가능하여 사용 편의성이 개선될 수 있다.

[0084] NOx 센서(200)를 이용하면 1분 미만으로 NOx의 측정이 가능하여 NOx 측정의 신속성이 향상된다(도 10 참조).

[0085] 또한, NOx 센서(200)는 가스-흐름챔버(210)를 가열하여 가스-흐름챔버(210)로부터 NOx를 탈착시킬 수 있는 히터(미도시)를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 가스-흐름챔버(210)를 100 ℃에서 10 분 동안 가열하면, 흡착된 NO_2를 제거할 수 있다 (도 11 참조). 상기 구성에 의하면, NOx 센서(200)를 이용하여 NOx의 모니터링이 가능할 수 있다. 따라서, NOx 센서(200)는 환경, 실내공기 및 헬스케어 모니터링용으로 이용될 수 있다.

[0086] 상술한 바와 같이 본원의 SERS 기판 구조체는 향상된 NOx에 대한 흡착력 및 포집력을 가지고 있다. 따라서, 본원의 기판 구조체를 포함하여 대기오염원인 NOx를 효율적으로 포집할 수 있는 NOx 포집 장치가 제공된다.

[0087] 상기 NOx 포집 장치는 포집된 NOx를 분해할 수 있는 분해 장치를 더 포함할 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 분해장치는 플라즈마 장치일 수 있다.

[0088] 본원의 NOx 포집 장치 및 NOx 분해 장치를 포함하여, NOx를 흡착 후 제거할 수 있는 공기청정기가 제공될 수 있다.

[0089] 일 실시예에 따르면, 가스 샘플을 본원에 기재된 기판 구조체에 통과시키는 단계; 및 상기 기판 구조체에 광을 조사하여 라만 신호를 측정하는 단계; 를 포함하는, NOx 측정 방법이 제공된다.

[0090] 상술한 바와 같이 본원의 SERS 기판 구조체의 NOx에 대한 흡착 및 포집 특성을 이용하여 현장에서 실시간으로 상온에서 정확하게 NOx를 고감도로 측정할 수 있다.

[0091] 따라서, NOx 측정 방법은 환경 규제 기준인 0.1 ppm까지 NO_2를 측정할 수 있다.

[0092] 또한, NOx 측정방법은 NOx 측정 후 기판 구조체를 가열한 후 재측정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0093] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0094] **[실시예]**

[0095] **기판 구조체 제조**

[0096] **비교예**

[0097] 기판(110)으로 유리 섬유 재질의 0.7㎛ 여과용 여과지를 사용하였다. 금속 함유 나노와이어(120)로서는 직경 45.8 nm, 길이 50 ㎛ 내외의 은(Ag) 나노와이어를 포함하는 나노와이어 잉크(nanowire ink)를 사용하였으며 이와 같은 은(Ag) 나노와이어를 진공여과 방식으로 기판(110) 상에 적층하여 기판 구조체를 제조하였다.

[0098] 이때 나노와이어 잉크는 0.3 wt% Ag NWs를 포함하는 3mL 수용액이었다.

[0099] **실시예 1 내지 5**

[0100] 실시예 1 내지 5는 비교예 1과 동일하게 제조된 기판 구조체에 Au 박막층(130)을 5 nm(실시예 1), 10 nm(실시예 2), 15 nm(실시예 3), 20 nm(실시예 4) 및 25 nm(실시예 5)의 두께로 형성하여 제조하였다.

[0101] 상기 나노와이어(120)가 적층된 기판(110) 상에 형성된 Au 박막층(130)은 하기 조건으로 진공 증착하여 형성하였다.

[0102]

[0103] - 열증착 공정

[0104] · 진공증착 작업 진공도 : 9.8×10^{-6} torr

[0105] · Au 증착속도 : 0.3 Å/s

[0106] · Au 증착두께 : 5 nm 내지 25 nm

[0107] **실험예**

[0108] **광학적 특성 조사**

[0109] 비교예 및 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 기판 구조체의 광학적 특성을 조사하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0110] 도 4를 참조하면, 비교예인 다공성 3차원 Ag NWs를 포함하는 기판 구조체는 Ag의 대역간 전이(interband transition, 3.8 eV)에 의해 320 nm 근처에서 extinction peak를 나타내었다. 이에 대해 다공성 3차원 Au-Ag 바이메탈 NWs를 포함하는 기판 구조체인 실시예 1 내지 5과 같이 Au 박막층의 두께가 증가함에 따라, 대역간 전이는 400 nm쪽으로 장파장으로 이동(red-shift) 되었다.

[0111] 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, 3차원 다공성 Ag NWs의 기판 구조체는 500 nm 이상의 파장에서의 광흡수성이 현저하게 저하되나, 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs의 기판 구조체는 장파장에서의 광흡수성이 상대적으로 높게 나타났다. 이는 3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈(bimetal) NWs의 기판 구조체가 3차원 다공성 Ag NWs의 기판 구조체에 비해 가시광선에서 빛과 금속소재 간의 상호작용이 증가하여 NO_2 센서의 감도를 높일 수 있다는 것을 의미한다.

[0112] **NO_2 농도에 따른 SERS 특성 분석**

[0113] 실시예 3에 의해 제조된 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 광학적 특성이 가장 우수하기 때문에, NO_2 농도에 따른 SERS 특성 분석을 실시하였다(도 5 참조).

[0114] NO_2의 농도는 NO_2 및 N_2의 혼합가스의 각 유량비(flow rate ratio)의 조절에 의해 조정되었다.

[0115] 도 5에 나타난 바와 같이, 휴대용 라만분광장치를 NO_2 센서의 석영창 상에 두고, 785 nm 레이저의 초점을 3차원

SERS 기판 구조체의 상면에 맞추었다.

[0116] 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판을 다양한 농도의 NO_2 가스로 3분 동안 노출 시킨 후, 785 nm 레이저 여기 파장으로 SERS 측정이 실시되었다.

[0117] 도 6은 3차원 다공성 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체를 이용하여 측정된 0 ~ 3.0 ppm 농도의 NO_2 처리에 따른 SERS 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0118] 0 ppm(3분 동안 N_2만 유입됨)인 경우, Ag NWs 용액의 안정화제로서 사용된 폴리비닐피롤리돈(PVP) 분자의 라만(Raman) 특성 피크인 750 cm^{-1} 및 940 cm^{-1}에서 라만 밴드가 나타났다.

[0119] 0.1 ppm인 경우, NO_2 분자의 대칭 및 비대칭 스트레치(stretching) 모드에 따라, 810 cm^{-1} 및 1280 cm^{-1}에서 라만 밴드가 나타났다.

[0120] 도 6에 나타난 바와 같이, PVP 라만 신호는 NO_2 농도가 증가해도 동일한 반면에, 2개의 NO_2 라만 피크의 세기는 농도가 증가됨에 따라 계속적으로 증가하는 것이 명확하다.

[0121] 도 7은 도 6의 결과를 토대로 작성된 NO_2 농도에 따른 810 cm^{-1}에서의 SERS 신호 강도의 변화를 나타내는 정량곡선 그래프이다. NO_2 농도와 SERS 신호의 크기는 전형적인 힐(Hill)식을 따르고 있으며, 힐 식은 다음와 같다.

$$I_{SERS} = V\Theta = V\frac{1}{1+\left(\frac{k}{c}\right)^n}$$

[0122]

[0123] 위 식에서 V는 상수, Θ는 NO_2 표면 덮힘률, c는 NO_2 농도, k는 평형상수를 나타내고, n은 정량곡선의 기울기를 나타내는 값이다. k와 n의 값은 각각 0.39 ppm과 1.73으로 k값 이하의 농도에서는 I_{SERS}(SERS 신호 세기)와 c의 관계가 선형적이기 때문에, 신뢰성이 있는 정량분석이 가능함을 의미한다 (도 7의 내부그래프). k값이 1.73으로 1보다 높게 산출되었는데, 높은 k값은 SERS 기판과 NO_2 가스와의 흡착력이 매우 강하다는 것을 의미한다.

[0124] 도 8은 Au 박막층을 포함하는 3차원 다공성 Au-Ag 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 NO_2 가스 응답(response) 특성을 나타내는 그래프이다. NO_2 SERS 신호 세기는 810 cm^{-1}에서 측정된 것을 사용하였다. 각 농도의 NO_2 가스를 연속적으로 주입하면서, SERS 신호를 4초마다 연속적으로 측정하였다. 0.1 ppm을 주입하자마자 5초 이내에 NO_2 라만 특성밴드인 810 cm^{-1}이 분석됨을 확인할 수 있다. 즉 실시간으로 NO_2 모니터링이 가능한 센서의 구현이 가능함을 확인할 수 있다. 0.1 ppm의 NO_2 가스주입이 멈추고, N_2 캐리어 가스만을 주입하는 상황에서도 810 cm^{-1}에서 검출되는 라만신호의 세기가 서서히 감소하는 것으로 보아, Au 표면에 흡착된 NO_2 가스는 탈착이 되지 않지만, 기판 하부에 형성되어 있는 Ag 표면에 흡착된 NO_2 가스가 서서히 탈착되는 것으로 추론할 수 있다. 0.3 ppm의 NO_2 가스주입 상황에서도, 가스 주입 후 5초 이내에 SERS 신호의 증가가 실시간으로 분석되었으며, N_2 캐리어 가스만을 주입하는 상황에서도 810 cm^{-1}에서 검출되는 라만신호의 세기가 서서히 감소함을 확인할 수 있다. 고농도 상황에서도, SERS 신호의 즉각적인 증가 (NO_2 가스주입 시) 및 점진적인 감소(탈착 상황) 경향이 나타난다.

[0125]

[0126] 도 9는 Au 박막층을 포함하지 않은 3차원 다공성 Ag 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체의 NO_2 가스 응답(response) 특성을 나타내는 그래프이다. Au를 포함하는 기판과 같이 빠른 시간내에 NO_2 가스의 분석이 가능하지만, N_2 캐리어 가스만을 주입하는 탈착실험에서는 810 cm^{-1}에서 검출되는 라만신호의 세기가 지속적으로 줄어

들다가 0으로 되어 결국에는 NO_2 가스가 분석되지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉, Ag와 NO_2의 낮은 결합력에 의해 흡착된 NO_2 분자가 N_2 캐리어 가스에 의해 Ag 표면에서 탈착되는 것을 실험적으로 확인할 수 있다.

[0127] 도 10은 Au 박막층을 포함하는 3차원 다공성 Au-Ag 나노와이어를 포함하는 SERS 기판 구조체를 이용하여 동일한 배기량을 가진 경유차(투싼) 및 가솔린차(K5)의 배기가스 중 NO_2를 현장에서 측정한 결과를 나타내는 그래프이다. 각각의 차량에 시동을 걸고 1000 rpm으로 유지시킨 후, 2인치의 SERS 기판 구조체를 각 배기구에서 5 cm가량 떨어뜨리고 10초 동안 배기가스를 포집하였다. 이후 휴대형 라만분석기(레이저 파장: 785 nm)를 사용하여, SERS 분석을 실시하였다. 도 10에서 확인하는 바와 같이 두 대의 차량에서 동일한 NO_2 SERS 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으나, SERS 신호의 세기는 경유차가 훨씬 큰 것을 확인할 수 있다. 경유차의 배기구가 2개이기 때문에, 경유차에서는 NO_2 가스의 배출량이 가솔린차에 비해 10.4배 내지 17.0배임을 분광학적으로 직접 측정하였다. 통상적으로 경유차량이 가솔린차량보다 16배 정도 NO_2 가스의 배출량이 많다고 알려져 있다.

[0128] 도 11은 경유차에서 포집한 SERS 기판을 100℃의 핫 플레이트 상에 일정시간 놓은 후, 시간에 따른 NO_2 SERS 신호의 세기 변화를 나타내는 그래프이다. 810 cm^{-1}에서 나타났던 강한 SERS 신호가 10분 후에는 사라진 것을 알 수 있다. 즉, Au 표면 상에 흡착되어 있던 NO_2 분자가 외부의 열에너지에 의해 완전히 탈착된 것으로 판단할 수 있다.

[0129] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

부호의 설명

[0130] 100: 기판 구조체

110: 기판

120: 나노와이어

130: Au 박막층

200: NOx 센서

210: 가스-흐름챔버

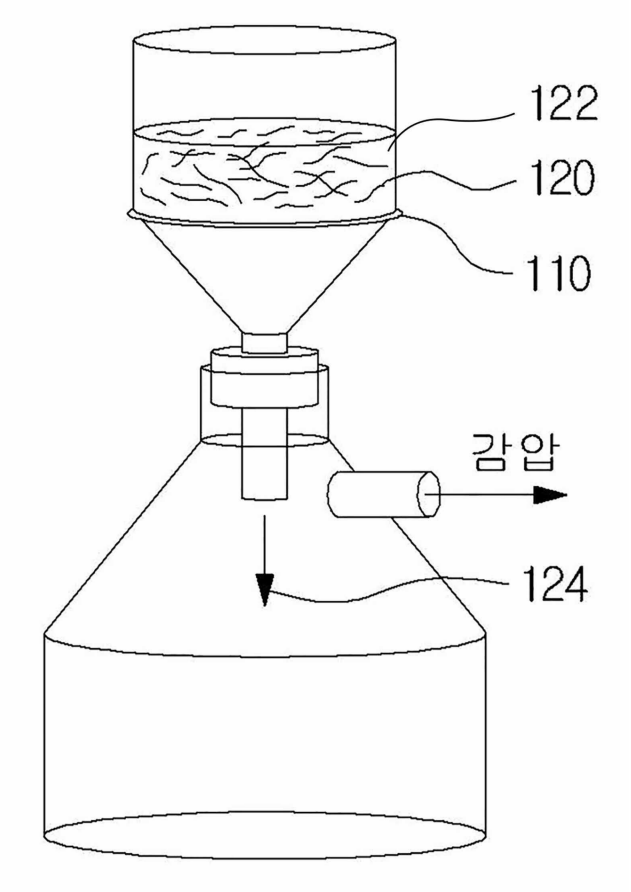
220: 가스유입구

230: 가스유출구

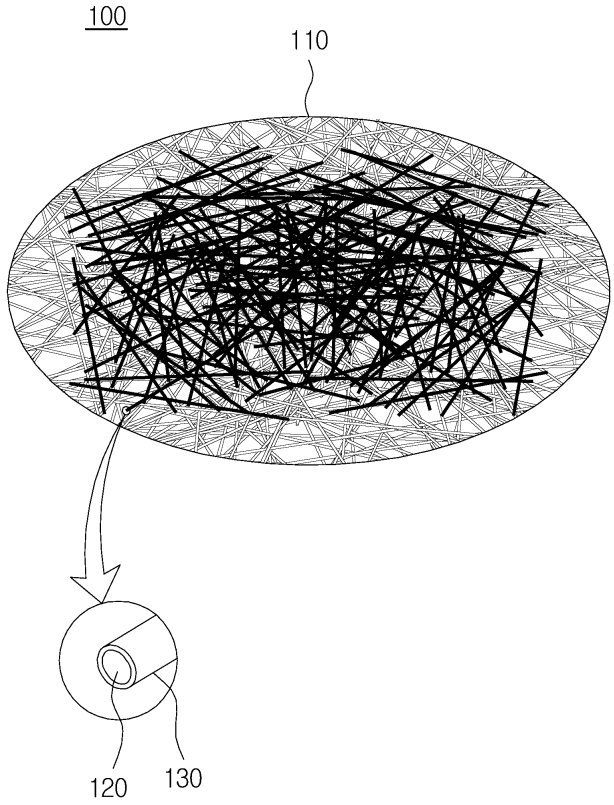
300: 라만분광장치

도면

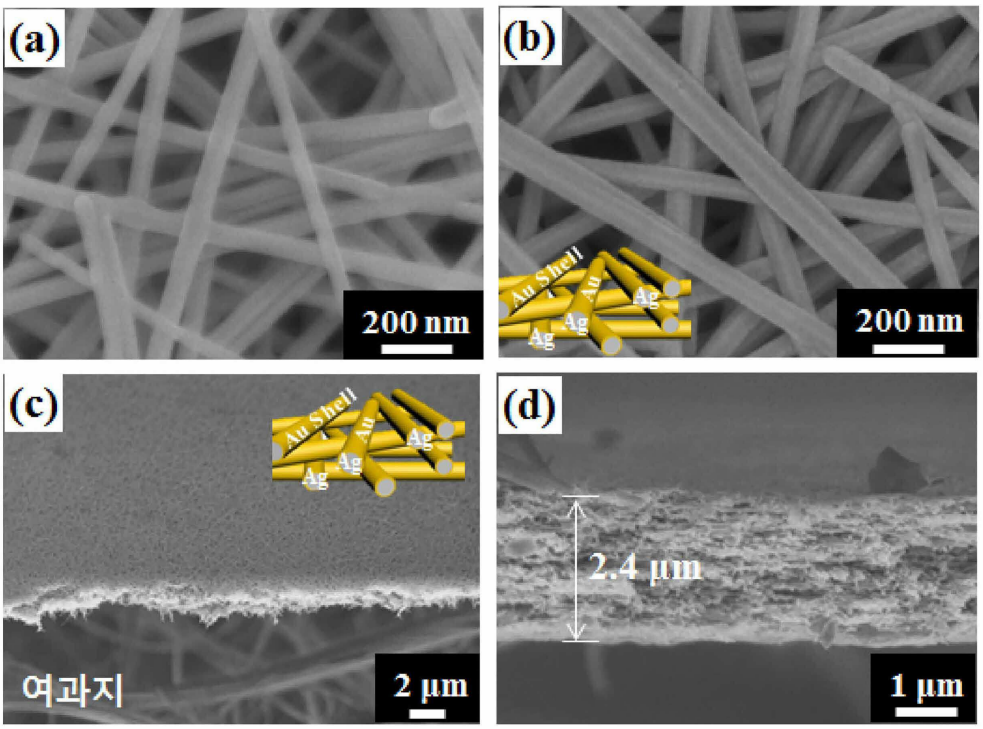
도면1a



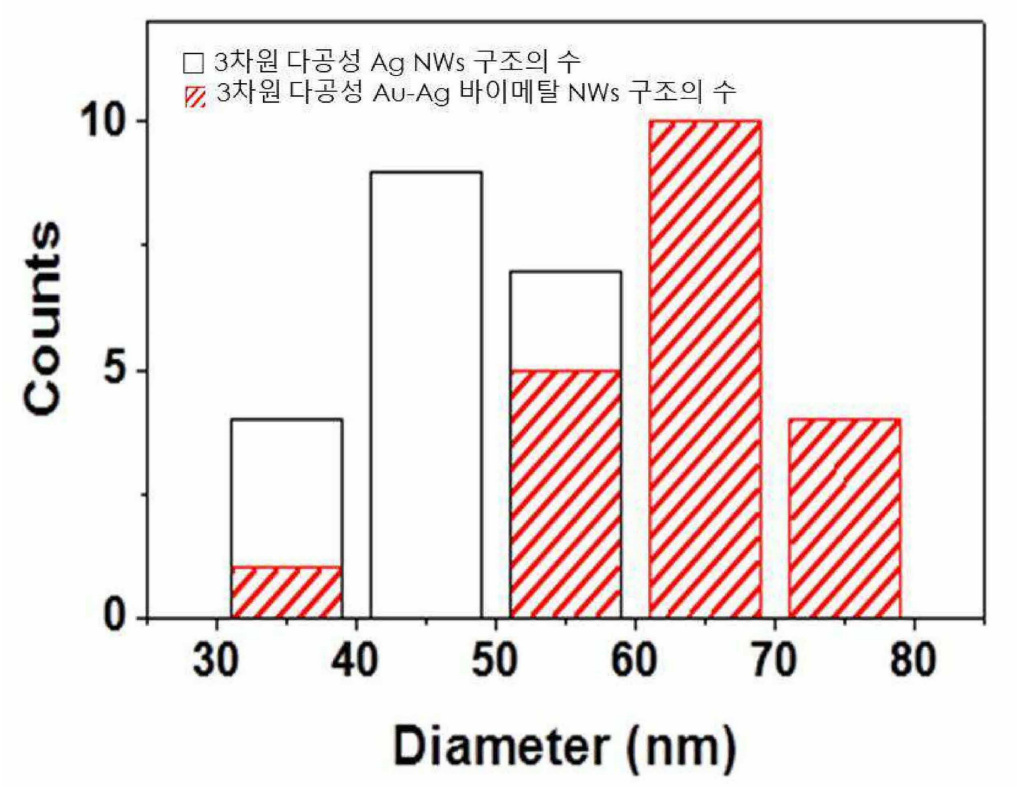
도면1b


100
110
120
130

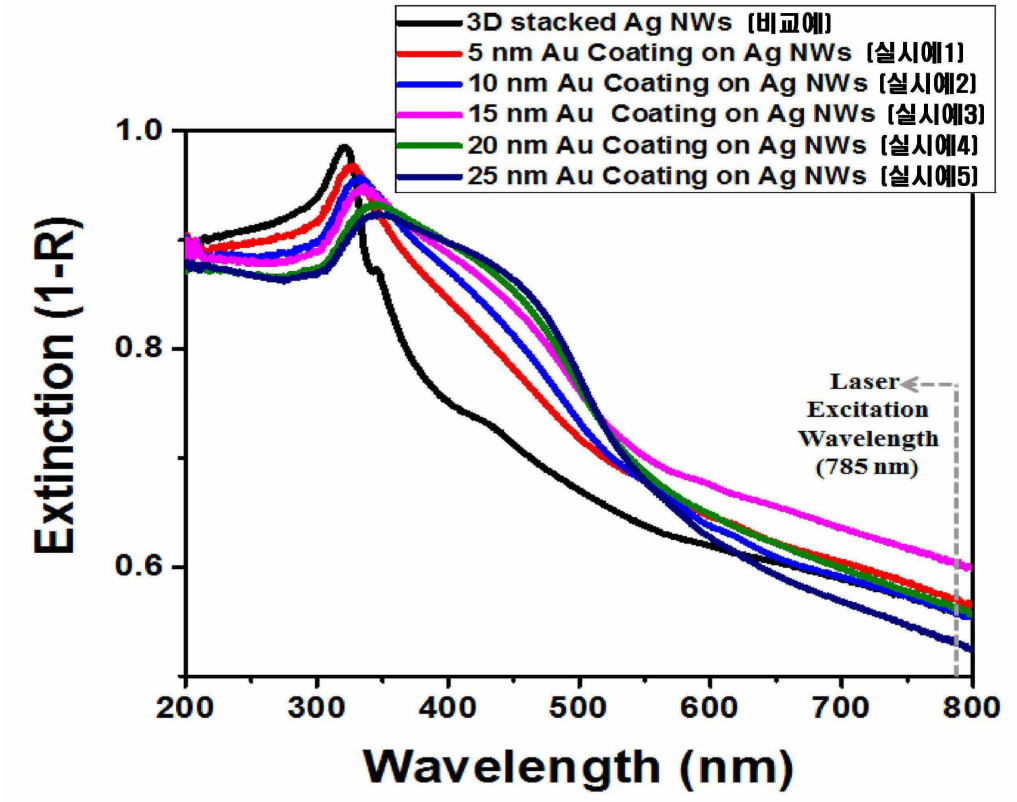
도면2


(a)
200 nm
(b)
Au Shell
Au
Ag
Ag
Ag
200 nm
(c)
Au Shell
Au
Ag
Ag
Ag
여과지
2 μm
(d)
2.4 μm
1 μm

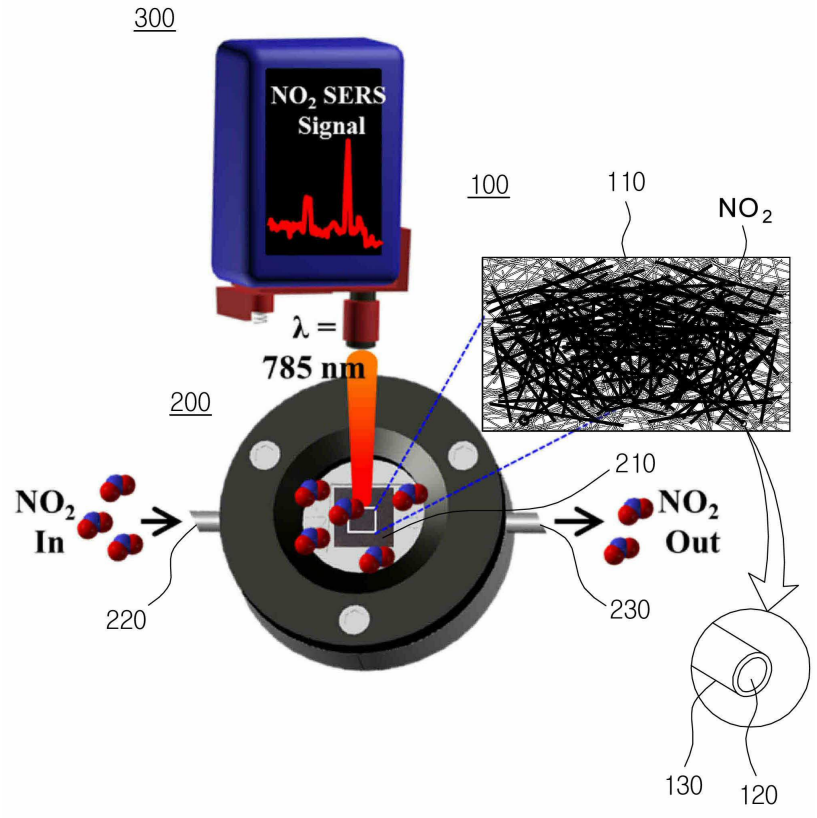
도면3


3차원 다공성 Ag NWs 구조의 수
3차원 다공성 Au-Ag 바이메탈 NWs 구조의 수
Counts
0
5
10
30
40
50
60
70
80
Diameter (nm)

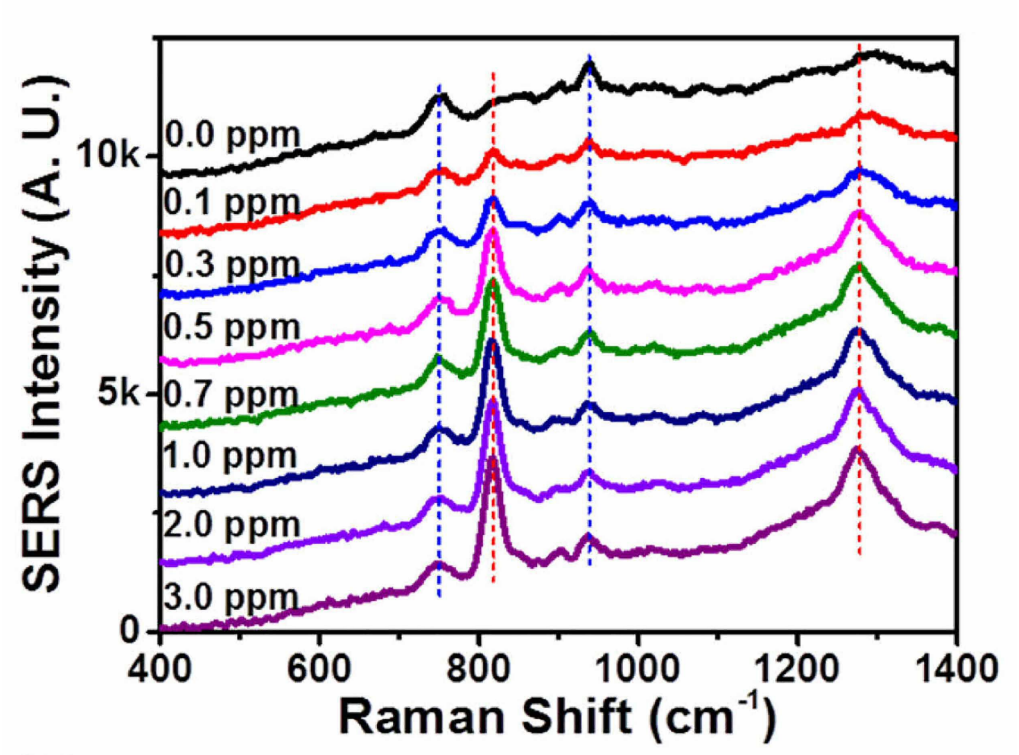
도면4


3D stacked Ag NWs (비교예)
5 nm Au Coating on Ag NWs (실시예1)
10 nm Au Coating on Ag NWs (실시예2)
15 nm Au Coating on Ag NWs (실시예3)
20 nm Au Coating on Ag NWs (실시예4)
25 nm Au Coating on Ag NWs (실시예5)
Extinction (1-R)
0.6
0.8
1.0
Laser
Excitation
Wavelength
(785 nm)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

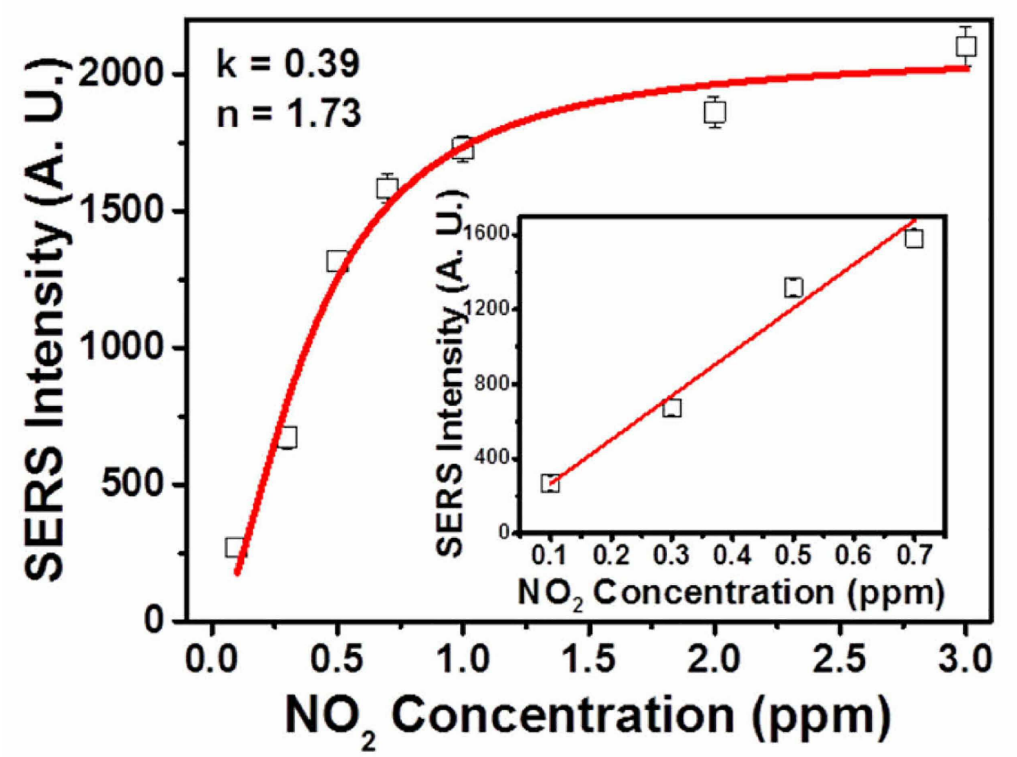
도면5


300
NO_2 SERS Signal
100
110
NO_2
λ =
785 nm
200
NO_2 In
210
NO_2 Out
220
230
130
120

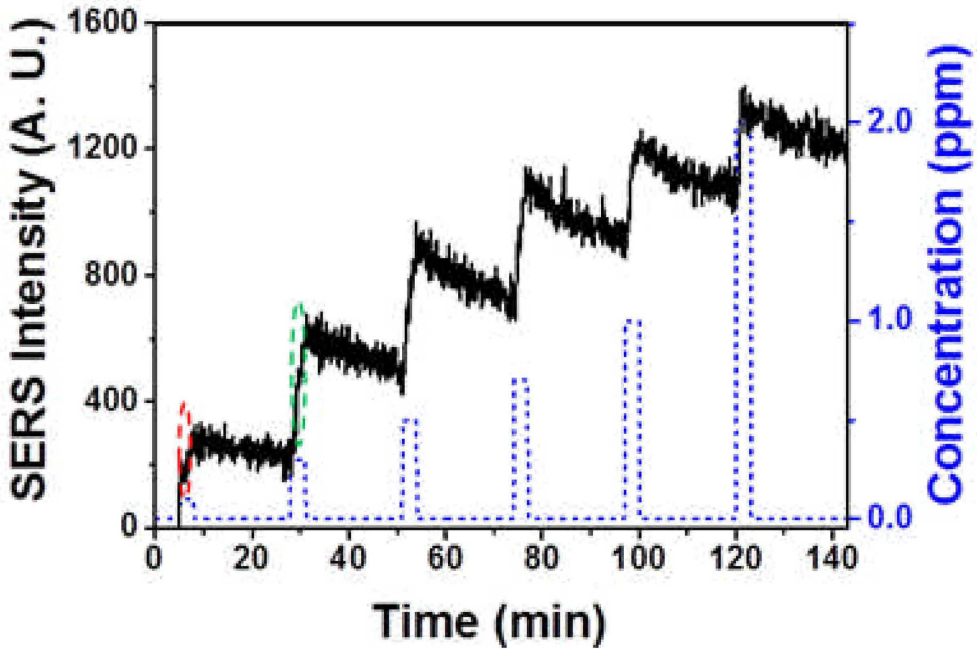
도면6


SERS Intensity (A. U.)
10k
5k
0
0.0 ppm
0.1 ppm
0.3 ppm
0.5 ppm
0.7 ppm
1.0 ppm
2.0 ppm
3.0 ppm
400
600
800
1000
1200
1400
Raman Shift (cm^{-1})

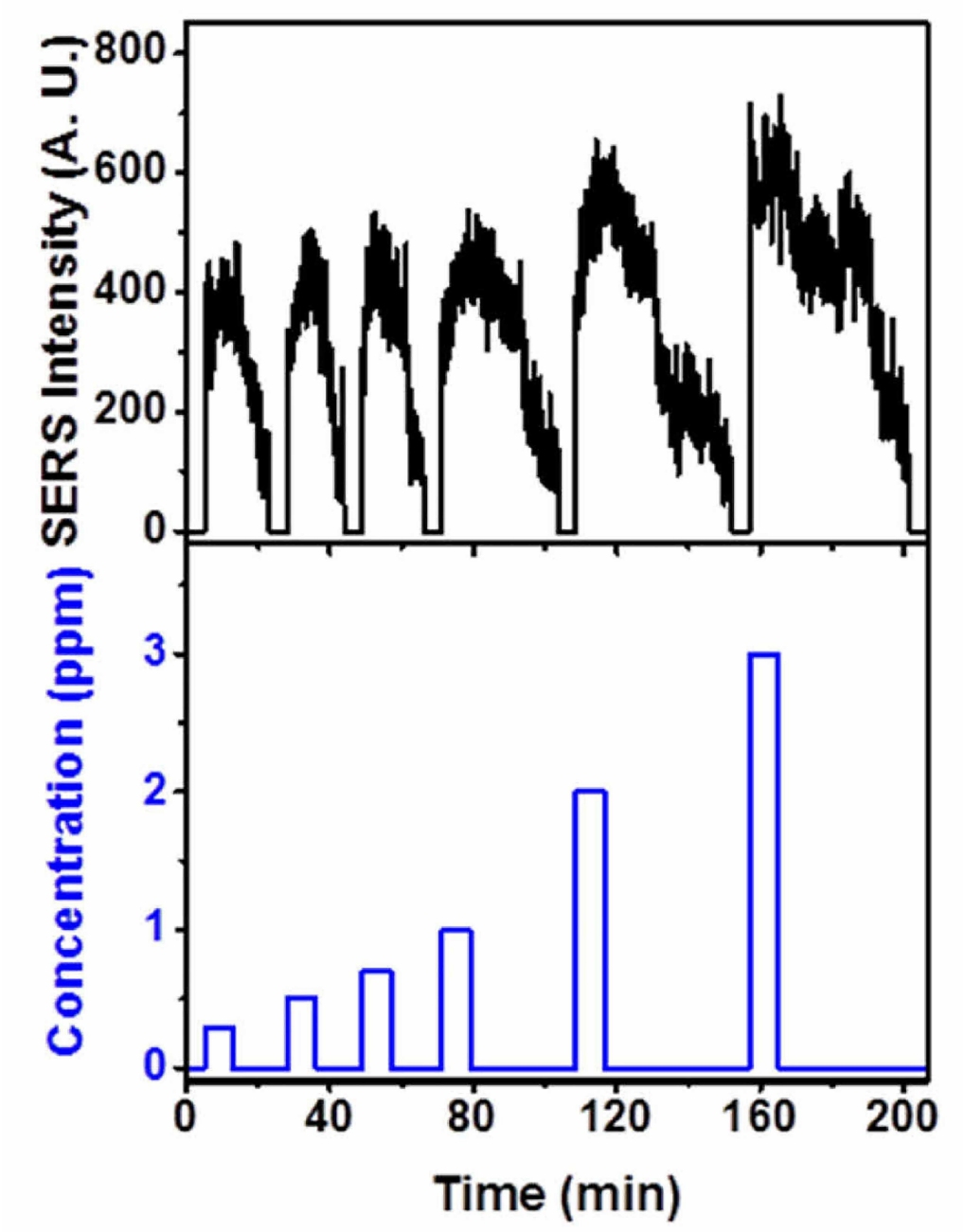
도면7


k = 0.39
n = 1.73
SERS Intensity (A. U.)
NO2 Concentration (ppm)
SERS Intensity (A. U.)
NO2 Concentration (ppm)

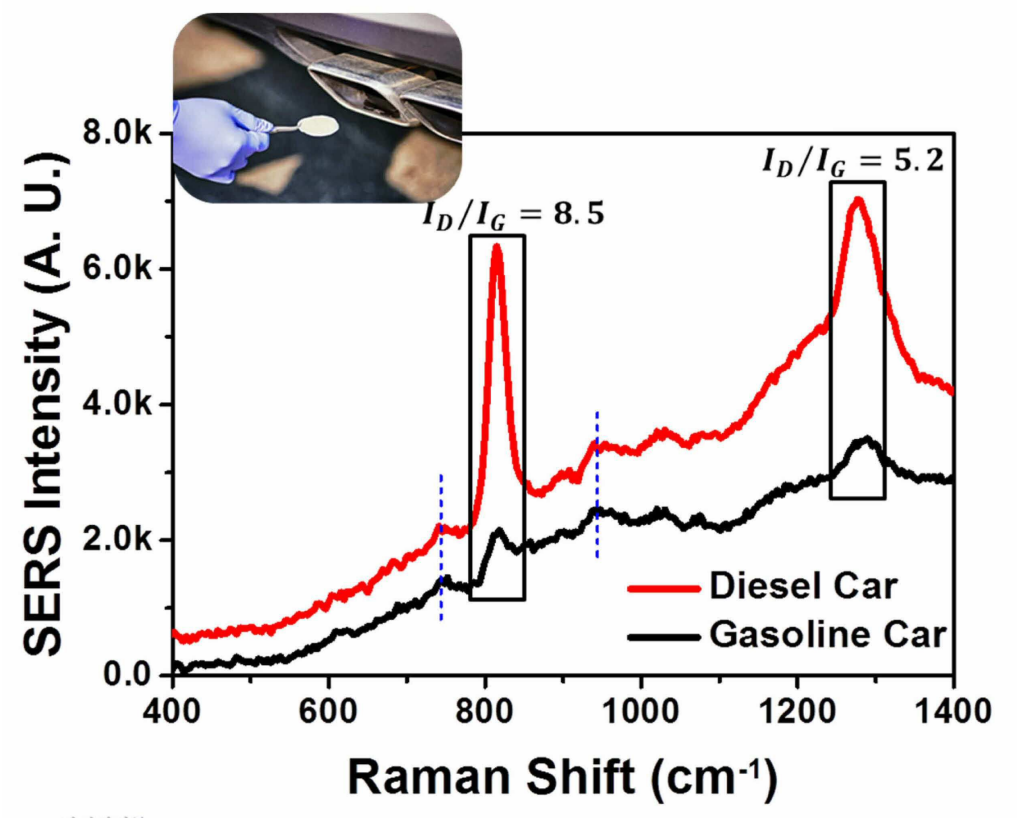
도면8


SERS Intensity (A. U.)
Concentration (ppm)
Time (min)

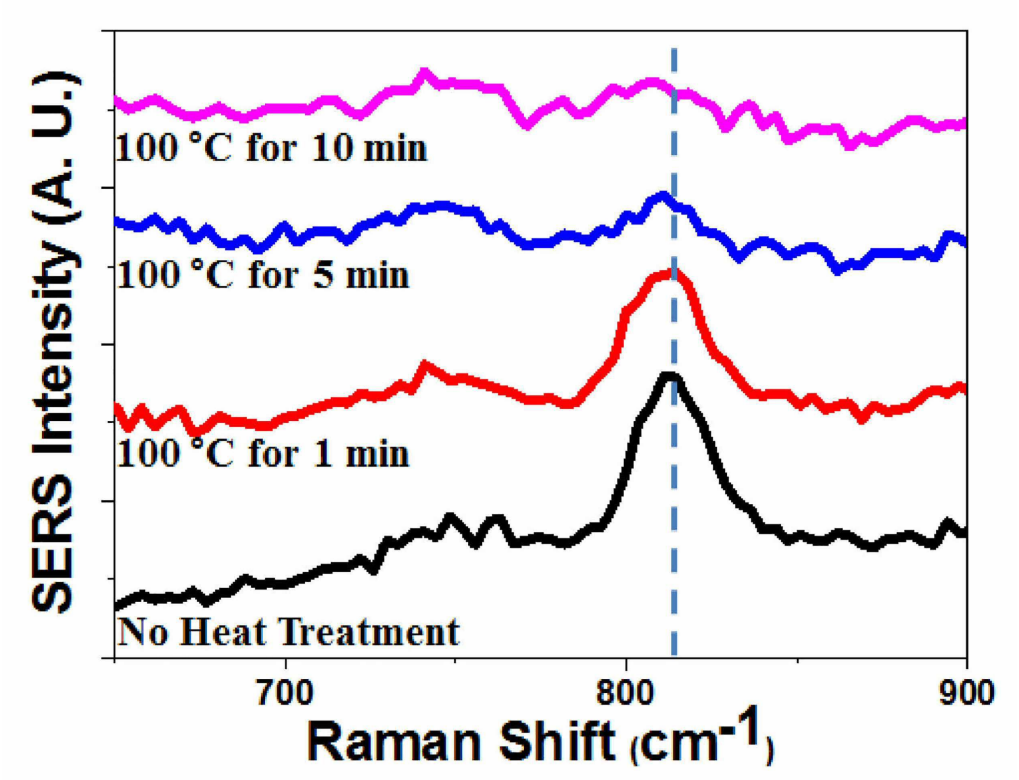
도면9


SERS Intensity (A. U.)
800
600
400
200
0
Concentration (ppm)
3
2
1
0
0
40
80
120
160
200
Time (min)

도면10


8.0k
6.0k
4.0k
2.0k
0.0
SERS Intensity (A. U.)
400
600
800
1000
1200
1400
Raman Shift (cm-1)
$I_D/I_G = 8.5$
$I_D/I_G = 5.2$
Diesel Car
Gasoline Car

도면11


SERS Intensity (A. U.)
100 °C for 10 min
100 °C for 5 min
100 °C for 1 min
No Heat Treatment
700
800
900
Raman Shift (cm-1)