



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0008065
(43) 공개일자 2017년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/12 (2006.01) B82B 3/00 (2017.01)
G01N 27/407 (2006.01) B82Y 15/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/127 (2013.01)
B82B 1/008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0099331
(22) 출원일자 2015년07월13일
심사청구일자 2015년07월13일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
정귀상
울산광역시 울주군 범서읍 장검길 123, 105동
1202호 (문수마을 동문굿모닝힐)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 10 항

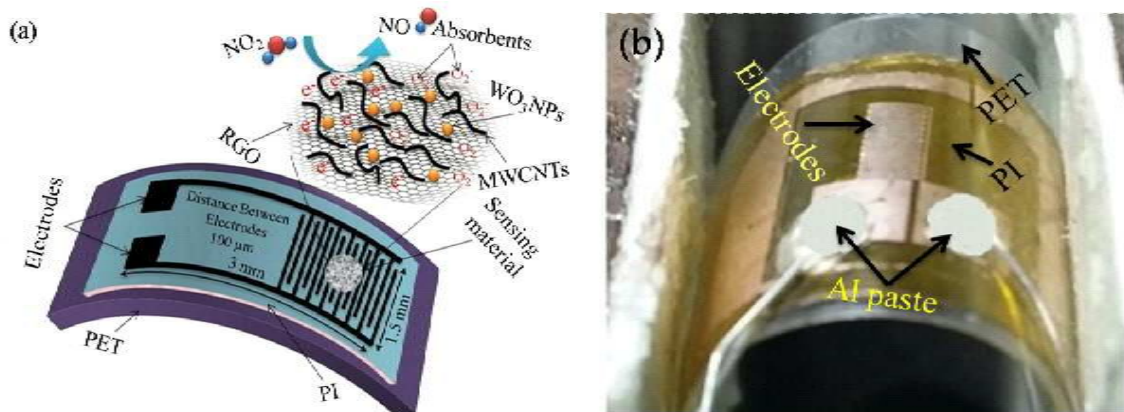
(54) 발명의 명칭 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브 산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리아미드/폴리에틸렌 테레프탈레이트(PI/PET) 기판에 텅스텐 삼산화물 나노입자 첨가 다층 벽으로 된 탄소 나노튜브-환원된 그래핀 산화물 하이브리드(MWCNTs-RGO 첨가 WO₃ NPs)에 기반을 둔 플렉시블 이산화질소(NO₂) 센서의 제조 및 평가는 연구되고 있다. 하이브리드 재료들의 점성 젤은 α-테르피네올(α-terpineol)의 보

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



조제에 의해 준비되었다. 제조된 센서는 17%의 최대의 반응 값(5 ppm에서), 1 ppm의 탐지 제한(LOD), 및 비교적 짧은 반응/회복 시간(7/15분)을 포함하는 NO₂에 대해 뛰어난 센싱 수행능력을 보여주었다. 제조된 플렉시블 센서의 센싱 거동은 서로 다른 굴곡 각도(0-90°)와 몇 가지 굽힘/완화 사이클(10⁷까지)에서 체계적으로 평가되었다. 센서는 90°의 굴곡 각도와 10⁶번의 굽힘/완화 과정 후에서조차 어떤 상당한 수행능력의 저하 없이 실온에서 뛰어난 기계적인 유연성과 센싱 성질을 나타내었다. 이 결과는 제안된 WO₃ NPs-MWCNTs-RGO 기반 센서의 경제적이고, 경량이며 기계적인 강건함이 높은 수행능력의 플렉시블 이산화질소 가스센서의 개발을 위해 유망한 구성요소로 할 수 있다는 것을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

B82B 3/0038 (2013.01)

G01N 27/4074 (2013.01)

G01N 27/4075 (2013.01)

B82Y 15/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014R1A2A2A01002668

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 자가발전형 웨어러블 가스센서에 관한 연구(2)

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

적절한 혼합비율로 혼합된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 환원된 그래핀 산화물(RGO) 및 텅스텐삼산화물 나노튜브(WO_3 NPs)의 WO_3 NPs-첨가 MWCNTs-RG 하이브리드를 이용하여 이산화질소(NO_2) 가스를 탐지하는 유연성이 있는 센서로 만든 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브와 환원된 그래핀 산화물은 텅스텐삼산화물 나노튜브를 첨가하기 전에 α -테르피네올(α -terpineol)의 보조제와 함께 혼합하여 하이브리드 혼합용액으로 만든 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브와 환원된 그래핀 산화물 및 텅스텐삼산화물 나노튜브로 된 하이브리드의 혼합비율은 중량비로 3:1:2인 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 하이브리드 혼합용액은 PI/PTFE 기판에 도포되어 일정거리 떨어진 2개의 금(Au) 전극 사이에 떨어뜨려 건조시킴으로써 센서로 제조한 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 혼합비율의 가스센서는 200°C 의 열처리 온도에서 17%의 최대의 반응 값을 보여주는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 가스센서는 ppm의 탐지의 제한(LOD)과 1-25 ppm의 탐지 범위를 나타내는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 가스센서는 일정 회수의 굽힘/완화 사이클 후와 일정 각도의 굽힘 각도에도 센싱 수행능력을 나타내는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서.

청구항 8

다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 합성된 그래핀산화물(GO) 분말을 α -테르피네올(α -terpineol)의 보조제와 함께 혼합하여 출발용액을 만드는 단계;

상기 출발용액에 텅스텐삼산화물 나노튜브(WO_3 NPs) 분말을 첨가하되, 상기 다중벽 탄소나노튜브와 그래핀산화물(GO)과 일정비율로 맞추어 첨가하는 단계;

상기 출발용액을 PI(폴리이미드) 테이프와 Si 기판으로 된 PI/Si 기판에 도포되어 일정거리 떨어진 2개의 금(Au) 전극 사이에 떨어뜨려 건조시킨 후 열처리 하는 단계 및

상기 PI/Si 기판에서 PI 테이프를 제거한 후 PET(폴리에틸렌) 기판으로 옮기는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브와 그래핀산화물 및 텅스텐삼산화물 나노튜브는 중량비로 3:1:2의 혼합비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

금(Au) 전극이 도포되고 출발용액이 건조된 PI/Si 기판을 $200^\circ C$ 의 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소(NO_2) 가스센서의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 혼합한 혼합용액에 텅스텐삼산화물 나노튜브(WO_3 NPs)를 첨가한 WO_3 NPs-첨가 MWCNTs-RG 하이브리드를 이용하여 만든 가스센서에 의해 이산화질소(NO_2) 가스의 탐지에 뛰어난 수행능력을 보이는 유연한 성질의 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십 년간, 1차원(1D) 탄소 나노튜브(CNTs)와 2D/3D 그래핀과 같은 탄소 재료는 전자공학, 전계 방출, 에너지 및 센서의 분야에서 광범위하게 연구되고 있다. 최근 몇 년에, 다중 벽으로 된 탄소 나노튜브(MWCNTs)와 그래핀 나노시트(그래핀 산화물(GO) 및/또는 환원된 그래핀 산화물(RGO))가 그들의 높은 표면적, 높은 전기 전도성, 뛰어난 전하운반체 이동성, 현저한 기계적인 유연성 및 실온에서 미량 수준 탐지능력에 기인하여 다양한 가스(예를 들면, NO_2 , NH_3 , H_2O , H_2 , CO 등)들을 탐지하기 위한 잠재적인 센싱 구성요소로 아주 많은 관심을 끌고 있다. 게다가, 그들의 나노 치수에 기인하는 전자 구속은 전하 운반체의 흐름에 대해 독특한 방향성의 경로를 제공함에 따라, 센싱 수행능력을 강화한다. MWCNTs와 비교하여, RGO는 가스 분자의 흡착에 대해 더 높은 활성 시야를 갖는다. 반면에, MWCNTs는 높은 전기적인 성질에 따라 뛰어난 기계적인 유연성을 소유한다.

[0003] 하이브리드 나노구조(RGO와 MWCNTs로 구성)는 그들의 개별적인 각각보다 더 나은 상승 효과와 강화된 센싱 성질을 잠재적으로 표시할 수 있다는 것이 보고되었다. 그러나, RGO/CNTs 하이브리드에 기반을 둔 화학/가스 센서는

낮은 흡착 에너지, 빈약한 감도 및 긴 회복 시간과 같은 단점으로 불리한 점이 있다. RGO의 육방정계 탄소 구조에서 헤테로 원자(heteroatom)의 도핑은 이러한 한계를 극복하기 위한 가능한 수단으로 고려된다. 그럼에도 불구하고, 복잡하고, 위험하며, 고비용의 합성기술은 그것의 적용가능성을 제한한다. 그렇다 하더라도, 촉매로써 적절한 금속 또는 금속산화물의 장식은 이들 문제를 처리하기 위한 더 단순하고, 경제적이며 더 안전한 방법이다.

[0004] 수많은 금속 산화물(WO_3 , SnO_2 , ZnO 및 In_2O_3 과 같은)-첨가 RGO 또는 MWCNTs 하이브리드에 기반을 둔 가스 센서는 전도유망한 개발품으로 문헌에 이미 보고되어 있다. 폭넓게 조사된 이들 금속 산화물들 중, 최근에 WO_3 은 NO_2 , H_2S 와 NH_3 와 같은 매우 많은 가스들을 위한 그것의 뚜렷한 센싱 성질에 대해 큰 관심을 끌고 있다. WO_3 은 넓은 밴드 갭($2.6 \sim 3.2$ eV으로 변화하는)과 함께 하는 2D n-형 반도체로, 약한 반데르 발스 힘(넓은 밴드 갭에 기인하여)은 재료 층 사이에 큰 공간을 허용한다. 이 공간은 가스 분자의 흡착을 위한 방으로 제공할 수 있음에 따라, 센서 반응값을 증가시킨다. 일반적으로, 저항형 가스 센서의 탐지 원리는 타겟 가스에 노출되는 동안에 센싱 구성요소의 전기 전도도 변화로부터 추론된다. 그러므로, WO_3 자체의 전도성은 그것의 센싱 수행능력에 중요한 역할을 한다. 이것은 탄소질의 재료와 함께 WO_3 의 조합은 센싱 층의 활성 에너지를 감소함에 따라 흡착 능력을 개선하기 위한 가능성을 가질 것이라고 믿고 있다.

[0005] 이산화질소(NO_2)는 자극적인 냄새와 함께 하는 산화 가스이다. 이 전형적인 공기 오염물질은 보통 화석연료의 연소에 의해 발생하는데, 인간에 매우 해롭고 환경적으로 유해하다. 부가적으로, 또한 산성비, 지구 온난화 및 오존(O_3) 발생에 책임이 있다. 결과적으로, 환경적이고 개인적인 안전 목적을 위해, 매우 낮은 농도에서조차도, 확실하게 오염물질 탐지하고 감시할 수 있는 매우 적절한 NO_2 가스 센서를 개발하는 것이 중요하다. 게다가, 최근 몇 년에, 전형적인 고체 상태 가스 센서 제조방법의 연구 관심은 입을 수 있고 휴대할 수 있는 것을 수월하게 하기 위한 가스 센서 적용품을 값싸고, 가벼우며, 유연한 기구 구조로 전환시키는 것이다. 이러한 요구를 충족하기 위해, 유연한 기관(폴리이미드(PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리디메틸실록산(PDMS), 그리고 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)와 같은)이 그들의 저비용, 기계적인 안정성 및 생체적합성 때문에 큰 관심을 받고 있다. 보고된 다양한 유연한 기관 중에서, 폴리이미드(PI)는 뛰어난 열적 및 화학적 안정성, 높은 유전상수 및 낮은 열팽창계수를 갖는다.

[0006] 최근에, 조(Cho) 위시하여 PI 기관에 기반을 둔 플렉시블 센서에 Al 장식된 다층 그래핀 필름에 대해 보고하였다. 이들의 제조된 센서는 좋은 유연성(10^4 굽힘 사이클에 이르기까지)과 안정성(~ 3 개월)으로 150°C 에서 강화된 NO_2 반응 값을 보여주었다. 황(Huang)을 위시하여 강화된 반응 및 회복 시간(0.16 초 및 0.33 초)으로 폴리이미드(PI) 기관에 Ag 나노입자(Ag-S-RGO)로 장식된 황 도핑 RGO에 기반을 둔 플렉시블 NO_2 센서를 증명하였다. 수(Su)를 위시하여 7분과 28분의 각각의 반응 및 회복 시간으로 PET 기관에 그래핀 산화물(GO)의 제자리 환원에 기반을 둔 플렉시블 NO_2 센서를 보고하였다. 최(Choi)를 위시하여 30분의 반응 시간으로 CVD 성장된 다층 그래핀 필름에 의한 플렉시블 NO_2 센서를 보고하였다. 그러나, 이 그룹은 반응의 완전한 회복에 실패하였다. CVD에 의한 3D 그래핀 거품에 부과하여, 다중벽 탄소 나노튜브의 자체 조립으로 CNTs/RGO과 그래핀은 플렉시블 NO_2 센서를 위해 연구되고 있다. 그러나, 부분적인 회복, 긴 회복 시간, 매우 높은 유연한 환경에서 더 낮은 안정성, 빈약한 감도, 그리고 합성 공정 복잡성은 여전히 큰 도전과제이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1339403호
(특허문헌 0002) 미국 공개특허공보 2013-0240439
(특허문헌 0003) 한국 등록특허공보 제10-1400976호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 손쉬운 용액공정을 통하여 합성된 WO_3 나노입자(NPs) 첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드에 기반을 둔 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서와 그 제조방법을 제공함에 있다.
- [0009] 이와 같은 본 발명의 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서는 PI 기판에서 합성된 하이브리드가 극심한 기계적인 변형에서 기계적인 유연성과 개선된 수행능력 안정성을 포함하는 이산화질소(NO_2) 센싱 수행능력(반응 값, 반응/회복 시간 및 감도의 면에서)을 강화할 것이라고 기대되었다. 또한 본 발명자들이 아는 한, WO_3 NPs 첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드에 기반을 둔 플렉시블 NO_2 가스센서는 아직 문헌에 보고되지 않았다. 제조된 가스센서는 서로 다른 재료의 비율, 다양한 굽힘 각도, 그리고 몇 번의 굽힘/완화 공정으로 센서의 반응의 면에서 체계적으로 평가되었다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서는, 적절한 혼합비율로 혼합된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 환원된 그래핀 산화물(RGO) 및 텅스텐삼산화물 나노튜브(WO_3 NPs)의 WO_3 NPs-첨가 MWCNTs-RG 하이브리드를 이용하여 이산화질소(NO_2) 가스를 탐지하는 유연성이 있는 센서로 만든 것을 특징으로 하고 있다.
- [0011] 또 상기 다중벽 탄소나노튜브와 환원된 그래핀 산화물은 텅스텐삼산화물 나노튜브를 첨가하기 전에 α -테르피네올(α -terpineol)의 보조제와 함께 혼합하여 하이브리드 혼합용액으로 만드는 것이 바람직하다.
- [0012] 또 상기 다중벽 탄소나노튜브와 환원된 그래핀 산화물 및 텅스텐삼산화물 나노튜브로 된 하이브리드의 혼합비율은 중량비로 3:1:2인 것이 바람직하다.
- [0013] 또 상기 하이브리드 혼합용액은 PI/PTFE 기판에 도포되어 일정거리 떨어진 2개의 금(Au) 전극 사이에 떨어뜨려 건조시킴으로써 센서로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0014] 또 상기 혼합비율의 가스센서는 200℃의 열처리 온도에서 17%의 최대의 반응 값을 보여주는 것이 바람직하다.
- [0015] 또 상기 가스센서는 ppm의 탐지의 제한(LOD)과 1-25 ppm의 탐지 범위를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0016] 또 상기 가스센서는 일정 회수의 굽힘/완화 사이클 후와 일정 각도의 굽힘 각도에도 센싱 수행능력을 나타내는 것이 바람직하다.
- [0017] 또 본 발명의 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서의 제조방법은, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)와 합성된 그래핀산화물(GO) 분말을 α -테르피네올(terpineol)의 보조제와 함께 혼합하여 출발용액을 만드는 단계; 상기 출발용액에 텅스텐삼산화물 나노튜브(WO_3 NPs) 분말을 첨가하되, 상기 다중벽 탄소나노튜브와 그래핀산화물(GO)과 일정비율로 맞추어 첨가하는 단계; 상기 출발용액을 PI(폴리이미드) 테이프와 Si 기판으로 된 PI/Si 기판에 도포되어 일정거리 떨어진 2개의 금(Au) 전극 사이에 떨어뜨려 건조시킨 후 열처리 하는 단계 및 상기 PI/Si 기판에서 PI 테이프를 제거한 후 PET(폴리에틸렌) 기판으로 옮기는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0018] 또 상기 다중벽 탄소나노튜브와 그래핀산화물 및 텅스텐삼산화물 나노튜브는 중량비로 3:1:2의 혼합비율로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0019] 또 금(Au) 전극이 도포되고 출발용액이 건조된 PI/Si 기판을 200℃의 온도로 열처리하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법에 의하면, 상기 플렉시블 이산화질소 가스센서는 뛰어난 기계적 유연성, 내구성 및 강건함 뿐만 아니라, 짧은 회복 시간과 높은 반응 값에 의해 뛰어난 NO_2 센싱 수행능력을 나타내는 효과가 있다.
- [0021] 또 수많은 회수의 굽힘/완화 공정 후에도 변형이 일어나지 않는 안정된 반응 값 규모를 보여주는 효과가 있다.

[0022] 또한 상대 습도가 증가함에 따라 센서 반응 값이 증가하여 습기가 있는 환경에서도 뛰어난 센싱 수행능력을 보여주는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 제조된 센서의 (a) 도식도와 (b) 광학 이미지
- 도 2는 WO_3 NPs-첨가MWCNTs-RGO 하이브리드의 SEM 이미지: (d) 몇 번의 굽힘/완화 후에 (a) S1 (b) S2 및 (c) S3
- 도 3은 (a) 낮고 (b) 높은 배율에서 S2의 TEM 이미지. WO_3 NP와 MWCNT 계면의 HRTEM 이미지 및 (d) S2 하이브리드의 EDS 스펙트럼
- 도 4는 서로 다른 열처리 온도에서 NPs-첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드의 XRD 패턴
- 도 5는 (a) 순수한 MWCNTs, RGO 및 MWCNTs-RGO 하이브리드와 (b) S1, S2 및 S3 하이브리드의 라만 스펙트럼
- 도 6은 순수한 WO_3 , WO_3 -MWCNTs 하이브리드 및 WO_3 -MWCNTs-RGO 하이브리드의 BET 결과
- 도 7은 5 ppm NO_2 가스를 위한 서로 다른 열처리 온도에서 S1, S2 및 S3 센서의 반응값
- 도 8은 NO_2 를 위한 S1, S2 및 S3 센서의 실시간 저항 값 변화
- 도 9는 순수한 MWCNTs, WO_3 -MWCNTs 하이브리드 및 WO_3 NPs-첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드 사이에 반응 값 비교
- 도 10은 서로 다른 굽힘 각도로 5 ppm NO_2 에서 S2 하이브리드의 일시적인 반응값
- 도 11은 5 ppm NO_2 에서 S2 하이브리드의 반응/회복 시간 특성
- 도 12는 (a) 서로 다른 굽힘 각도에서 그리고 (b) 몇번의 굽힘/완화 후에 센서 반응 값 대 NO_2 농도 곡선
- 도 13은 5 ppm의 NO_2 농도를 위한 센서에 습도 효과
- 도 14는 5 ppm의 NO_2 와 1000 ppm 시험 가스들에서 제조된 센서의 감도 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명에 따른 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0025] 본 발명에 따른 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법을 다음과 같이 구체적으로 설명하도록 한다.

[0026] 먼저 본 발명에 따른 플렉시블 이산화질소 가스센서의 제조를 실험과정을 통해 설명하면 다음과 같다.

[0027] 1. 실험

[0028] 1.1재료의 합성과 센서 제조

[0029] 합성 공정에 사용된 모든 화학제는 Sigma-Aldrich, Dongwoo Fine-Chem., 및 Dae Jung Chem. & Inds로부터 구매한 분석 등급 내에 있었고, 정제를 더 하지 않고 사용되었다.

[0030] WO_3 NPs 및 그래핀 산화물(GO)의 합성: 텅스텐산염 수화물($Na_2WO_4 \cdot H_2O$)과 세틸트라이메틸암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide: CTAB)는 각각 전구체와 계면활성제로 사용되었다. 전형적인 공정에서, 10 mL의 CTAB (0.5 M)와 10 mL의 $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ (1.5 M) 수용액은 강한 교반을 이용하여 20 mL의 정제수(DI수)에 첨가되었다. pH 레벨 약 3을 얻기 위하여 1 mL의 HCl (3 M)이 이어서 용액에 한 방울씩 첨가되었다. 준비된 상태 그대로의 용액은 이때 테프론 코팅 멸균기로 옮겨지고 12시간 동안 120℃에서 가열되었다. 최종 생산물은 에탄올-

정제수(1:1)로 몇 번의 세척 후에 모아졌고 60℃에서 밤새도록 건조되었다. 그래핀 산화물(GO) 용액은 어느 곳이나 기술한 바와 같이 수정된 허머스의 방법에 의해 합성되었다. GO 용액은 미세한 GO 분말을 얻기 위해 45℃에서 48시간 동안 건조되었다.

[0031] WO₃ NPs-첨가 MWCNTs-RGO의 합성: 상업적인 MWCNTs($\Phi = 4.5-5 \text{ nm}$; $l = 3-6 \text{ }\mu\text{m}$)와 합성된GO 분말은 1시간 동안 초음파처리를 이용하여 α -테르피네올(terpineol)의 보조제와 함께 혼합함으로써 출발용액을 만들었다. 이후, 3mg의 WO₃ NPs 분말은 출발용액에 첨가되었고 별개의 1시간 동안 초음파처리되었다. 최적의 재료비율을 얻기 위하여, 3개의 서로 다른 하이브리드 샘플들은 WO₃(WO₃:MWCNTs:GO = (a) 3:0.5:1; (b) 3:1:2; (c) 3:2:3)에서 MWCNTs와 GO의 양을 중량비에 따라 변화시키는 것에 의해 준비되었다.

[0032] 센서 제조: 센서를 제조하기 위해, 상업적인 PI(폴리이미드) 테이프는 Si 기판에 부착되었다. 금의 2개의 손가락 전극(거리: 100 μm)은 포토리소그래피와 고주파 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 PI/Si 기판의 맨 위에 도포되었다. 준비된 상태 그대로의 하이브리드는 이때 손가락 전극들 사이에서 방울로 떨어뜨렸고 건조를 위해 100℃에서 가열판 위에 놓여졌다. 이후, 각 샘플은 서로 다른 온도(100, 150, 200 및 250℃)에서 1시간 동안 열처리되었다. 더 명확하게 하기 위해, 센서는 S1(WO₃ NPs-MWCNTs-RGO = 3:0.5:1); S2 (WO₃ NPs -MWCNTs-RGO = 3:1:2) 및 S3 (WO₃ NPs -MWCNTs-RGO = 3:2:3)로서 라벨을 붙여 분류되었다. 마지막으로, PI 테이프는 Si 기판으로부터 조심스럽게 벗겨졌고 PET(폴리에틸렌) 기판으로 옮겨졌다. 제조된 센서의 도식도와 광 이미지는 도 1에 도시된다.

[0033] 1.2 특성

[0034] 상 천이 분석은 10-70° 의 2 θ 스캐닝 범위와 Cu K α ($\lambda=0.154056\text{nm}$) 방사선으로 X-선 회절기(XRD)(Ultima IV, Rigaku Corporation)를 이용하여 수행되었다. 준비된 상태 그대로의 하이브리드의 표면 형태 구조와 기본적인 특성은 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM, JEOL JSM-7600F), 투과전자현미경(TEM, JEOL JEM-2010F), 고분해능 투과전자현미경, 그리고 에너지 분산형 분광기(EDS, JEOL JEM-2010F)에 의해 검사되었다. 라만 스펙트럼은 가능한 구조적인 성질과 합성된 하이브리드 재료의 품질을 탐지하기 위하여 532 nm 레이저 자극으로 WITec 분광계를 통하여 얻어지게 되었다. 순수 MWCNTs, WO₃-MWCNTs 및 WO₃-MWCNTs-RGO의 Brunauer Emmett 및 Teller (BET) 분석은 각 재료의 구체적인 표면적(SSA_(BET))을 관찰하기 위해 77K에서 질소 흡착에 의해 측정되었다.

[0035] 가스 센싱 특성은 개방된 공기 분위기 하에 실온에서 수행되었다. 컴퓨터된 질량 유량 제어기(GMC 1200 ATOVAC Co., Ltd.) 시스템은 NO₂ 가스 농도를 변화시키기 위해 사용되었다. 가스 혼합물(합성공기와 NO₂)은 서로 다른 NO₂ 농도로 50 분당 표준 큐빅 센티미터(sccm)의 일정한 유속으로 센서 기구의 맨 위에 전달되었다. 가스 농도는 다음의 방정식 1에 의해 제어되고 측정되었다.

[0036]
$$Gas_{con.}(ppm) = \frac{Flow\ rate_{air} + Flow\ rate_{gas}}{Total\ flow\ rate} Gas_{con.}(ppm) = \frac{Flow\ rate_{air} + Flow\ rate_{gas}}{Total\ flow\ rate}$$

[0037] 센서 반응 값은 다음의 방정식 2로 계산되었다.

[0038]
$$S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100 \quad S(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100$$

[0039] 여기서, S(%) 는 백분율로 센서 반응 값을 나타낸 것이고, R_a은 공기 중에서 센서의 저항이며, R_g은 NO₂의 일정한 양에 노출된 후에 저항이다. 센서의 반응 시간과 회복 시간은 전체 저항 변화의 90%에 도달하기까지 취해진 시간으로 정의되었다.

[0040] 2. 결과 및 토의

[0041] 2.1결정 구조 및 형태학적 구조

[0042] WO₃ NPs 첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드의 FESEM 이미지(200℃에서 열처리된 S1, S2 및 S3 샘플들)는 도 2에 도시된다. 관찰된 샘플들 모두는 불규칙하게 형성된 WO₃ 나노입자, 긴 고립된MWCNTs, 그리고 얇은RGO 나노시트로 구성되었다. 소량의 집합물은 아마 높은 밀도로 서로 다른 재료의 존재로 설명될 수 있는 샘플들에서 자주 관찰되

었다. WO_3 나노입자는 다른 샘플들(S2 (도 2(b)) 및 S3 (도 2(c)))과 비교하여 샘플 S1 (도 2(a))에서 더 잘 보였다. 그러나, 다량의 집합물은 WO_3 나노입자가 놀랍지 않게 덮인 많은 수의 RGO와 MWCNTs의 존재에 기인하여 샘플 S3에서 발생되었다. 샘플들은 서로 다른 온도(100-250°C)에서 열처리 되었고 다시 조사되었다. 열처리 온도의 변화는 하이브리드 샘플들의 형태학 구조에서 어떤 변화도 드러나지 않았었다. 그 뒤에, S1, S2 및 S3 샘플들(200°C에서 열처리된)은 10^7 사이클까지 반복적으로 굽혀지고 완화되어 FESEM에 의해 분석되었다. 도 2(d)는 10^7 번 굽힘 및 완화 공정 후에 S2 샘플의 FESEM 이미지를 나타낸다. 몇 번의 굽힘 및 완화 후에 상당한 변형 및 퇴화는 관찰되지 않았었다. 이 현상은 하이브리드에서 MWCNTs와 RGO의 우수한 기계적인 강건함과 두드러진 유연성 성질 및 하이브리드와 PI 기판 사이에 뛰어난 굽힘에 기인한다고 생각될 것이다.

[0043] 상세한 형태학적인 조사를 위해, TEM 분석은 서로 다른 배율로 수행되었고 도 3에 도시되었다. 도 3(a)는 투명한 RGO 시트와 긴 MWCNTs에서 아주 작은 크기의 WO_3 NPs의 장식을 확인한 것이다. WO_3 NPs의 평균 크기는 TEM 관찰로부터 20nm 로 추정되었다. 그러나, 불규칙한 형상과 함께 WO_3 NPs가 또한 관찰되었는데, 이는 작은 크기의 입자들 사이에 집합물에 기인한다고 생각될 수 있다. 도 3(b)는 높은 배율에서 준비된 상태 그대로의 하이브리드의 형태학적 구조를 보여준 것이다. 도 3(c)는 WO_3 NP와 MWCNTs의 격자 가장자리의 연속과 함께 MWCNTs에 정확하게 알맞게 된 WO_3 NP를 가리키는 HRTEM 이미지를 나타낸 것이다. 인접한 격자 가장자리 사이에 측정된 공간은 WO_3 의 (200) 면에 대응하여 0.37nm이다. 도 3(d)는 하이브리드 샘플(S2)의 원소 분석을 나타낸 것이고 텅스텐(W), 탄소(C) 및 산소(O)의 존재를 확인한 것이다. 이 결과는 고순도 하이브리드 샘플의 형성을 나타낸다.

[0044] XRD는 서로 다른 열처리 온도에서 결정체로 된 S2 하이브리드의 결정상 구조를 분석하기 위해 수행되었다. 도 4는 합성된 하이브리드의 잘 조직화된 결정 성질을 도시한 것이다. $2\theta = 14.11^\circ, 22.89^\circ, 26.87^\circ, 28.30^\circ, 36.67^\circ$ 및 62.33° 에서 서로 다른 회절 피크 출현은 육방정계 WO_3 (100), (001), (101), (200), (201) 및 (401) 면과 각각 대응한다(h- WO_3 , ICDD: 01-075-2187). 부가적으로, $2\theta = 18.1^\circ$ 에서 특징적인 회절 피크는 RGO (002) 면과 대응하여, GO의 부분적인 환원을 제시하고 있다. 게다가, $2\theta = 43.66^\circ, 55.35^\circ$ 및 76.77° 에서 회절 피크 출현은 탄소 (101), (004) 및 (110) 면에 각각 나타나게 되었다(C, ICDD: 00-023-0064). 피크 위치에서 상당한 변화 또는 이동은 서로 다른 열처리 온도 후에 스펙트럼으로 관찰되지 않았다. 그러나, 몇 가지 불순물 피크는 하이브리드 재료의 순수물을 이끄는 더 높은 온도에서 제거되었다. 205°C에서 RGO의 피크의 강도는 적은 RGO 오염물질을 나타내고 있는 200°C와 비교하여 감소되었다. 이것은 결국 RGO의 SSA에서 환원을 일으키는 원인이 된다.

[0045] 라만 분광술은 육방정계 탄소 구조의 질서/무질서와 그것에 WO_3 의 효과를 연구하는 것으로 수행되었다. 도 5(a)는 순수한 MWCNTs, RGO 및 MWCNTs-RGO 하이브리드의 라만 스펙트럼을 나타낸 것이다. 순수한 MWCNTs, RGO 및 MWCNTs-RGO 하이브리드의 D 피크는 $1350-1355\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 관찰되었다. 부가적으로, MWCNTs, RGO 및 MWCNTs-RGO의 G와 2D 피크는 각각 $1590-1598\text{ cm}^{-1}$ 와 $2689-2697\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 관찰되었다. MWCNTs의 낮은 I_d/I_g 비율(0.90)은 탄소 네트워크의 낮은 무질서에 기인한다고 생각될 수 있다. 반면에, RGO에서, 높은 I_d/I_g 비율(1.15)과 넓은 강도 피크는 관찰되었는데, 이는 RGO 플레이크들 사이에서 무질서의 더 높은 수준에 속하는 것으로 생각될 수 있다. MWCNTs-RGO 하이브리드는 넓은 강도의 피크로 가장 낮은 I_d/I_g 비율(0.87)을 나타낸다. 넓은 강도의 피크는 MWCNTs와 RGO 육방정계 구조 사이에 무질서로써 설명될 수 있다. 부가적으로, WO_3 -MWCNTs-RGO 하이브리드(S1, S2 및 S3)의 라만 스펙트럼 또한 조사되었고 도 5(b)에 도시되었다. 260 cm^{-1} 에 위치된 더 낮은 주파수 밴드는 W-O-W 굽힘 진동에 기인한다고 생각될 수 있는 반면에, 701 와 803 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 W-O-W 결합의 스트레칭 모드에 특정될 수 있다. I_d/I_g 비율(0.88)에서 작은 증가는 MWCNTs-RGO 하이브리드와 비교하여 S2와 S3 샘플들에서 관찰되었는데, 이는 WO_3 에 의해 야기될 것이다. 게다가, 샘플 S1은 WO_3 의 높은 양의 존재에 기인하여 야기될 수 있는 더 높은 I_d/I_g 비율을 나타낸다.

[0046] 순수 WO_3 , WO_3 -MWCNTs 및 WO_3 -MWCNTs-RGO(S2, 200°C에서 열처리된)의 BET 분석은 도 6에 도시된다. 이것은 순수 WO_3 및 WO_3 -MWCNTs가 각각 $8.34\text{ m}^2/\text{g}$ 와 $81.71\text{ m}^2/\text{g}$ 의 구체적인 표면적을 갖는데 반하여 WO_3 -MWCNTs-RGO는 87.23

m^2/g 의 더 큰 구체적인 표면적(SSA)을 갖는다는 것을 명백히 나타낸 것이다. MWCNTs가 순수 WO_3 에 첨가되었을 때, 그것은 MWCNTs의 높은 기공에 기인한다고 생각될 수 있는 SSA(대략 10배)를 증가시킨다. 게다가, RGO이 WO_3 -MWCNTs에 첨가되었을 때, 그것은 SSA를 더 많이 증가시키는데, 이는 RGO의 기저 면의 존재에 의해 야기될 것이다.

[0047] 2.2 가스 센싱 성질

[0048] 제조된 센서의 가스 센싱 성질은 실온($20^\circ C$)에서 개방된 공기 분위기 하에서 실행되었다. NO_2 는 전자를 포획하고 그 후에 센싱 층의 전기 전도도를 증가시키거나 감소시키는 산화가스이다. 이 특별한 경우에서, NO_2 가스가 센싱 층과 상호작용을 할 때 그것은 센싱 층의 pH형 거동의 계기가 되고 있는 전기 전도도를 증가시킨다. 제조된 센서의 가능한 센싱 메커니즘은 도 1(a)에서 설명된다. 센서가 개방된 공기 분위기 하에 놓여졌을 때, 산소 분자들이 들어오고 센싱 층의 표면으로부터 전자를 포획하며 산소 흡착제(O_2^-)를 남겨놓는다. NO_2 분자들이 들어오고 센싱 층 표면과 상호작용을 할 때, 전자를 가져오고 NO의 거품에서 해리되며 산소 흡착제(O_2^-)를 남겨놓는다. 이 O_2^- 음이온은 이때 NO_2 분자들을 흡착하기 위한 활성 사이트가 된다. 그 후에, O_2 분자의 절반과 반응한 후에 다시 NO_2 로 변하게 할 수 없다. 이 현상은 NO_2 노출 후에 계속하여 일어나게 되었다.

[0049] 5 ppm NO_2 농도에서 서로 다른 열처리 온도의 면에서 확인되었던 S1, S2 및 S3의 반응 값 변화는 도 7에 도시된다. S2 샘플은 $200^\circ C$ 의 최적의 열처리 온도에서 17%의 최대의 반응 값을 보여주었다. 이것은 합성된 재료의 높은 구체적인 표면적과 p-형 MWCNTs/RGO과 n-형 WO_3 NPs 사이에 p-n 결합을 통하여 고갈 층의 형성에 기인한다고 생각될 수 있다. 전하의 과잉과 함께 이 고갈 층은 센서 반응 값을 증가시키는데 중요한 역할을 할 것이다. NO_2 의 노출 후에, 많은 전하는 센서 반응에서 동적인 증가를 초래하고 있는 NO_2 분자들을 위해 구체적인 영역으로부터 옮겨지게 되었다. 열처리 온도는 또한 센서 수행능력을 강화하는데 상당한 역할을 한다. 더 낮은 온도(100 와 $150^\circ C$)에서, 아마, GO는 완벽히 환원되지 않았었다. 대조적으로, 더 높은 온도($250^\circ C$)에서, RGO는 약간 분해하게 될 것(XRD는 강도 피크에서 최소의 감소를 보여준다)이고 SSA에서 환원의 원인이 될 것이다. 이것은 $200^\circ C$ 의 최적의 열처리 온도에서, α -테르피네올(α -terpineol)이 완전히 제거되고 RGO는 최대의 SSA를 나타내는 것이라고 추정되었다.

[0050] NO_2 가스 농도의 면에서 모든 센서(S1, S2 및 S3, $200^\circ C$ 에서 열처리 된)의 실시간 저항 값 변화는 도 8에 도시된다. 이것은 S1과 S3 샘플들이 각각 가장 높고 가장 낮은 저항 값을 갖는다고 관찰된다. 이 현상은 MWCNTs와 RGO 양의 변화에 의해 야기될 것이다. S3에서 MWCNTs와 RGO의 더 높은 양의 존재에 기인하여, NO_2 가스에서 균형이 유지된 p-n 결합과 대비되는 큰 전도성과 이에 따라 더 작은 감도를 나타나게 되었다. 대조적으로, S1 샘플은 아마도 센싱 표면에서 O_{ads}^- 또는 O_{ads}^{2-} 흡착제가 생성되는 다른 샘플들과 비교하여 WO_3 의 더 높은 양을 포함하였고, 더 낮은 온도에서 반응하는 것으로부터 NO_2 분자들을 예방하였다. S1과 S3 샘플과 비교하여, S2는 가스 분자의 최대 수를 흡착하기 위해 충분한 활성 사이트가 생성되는 알맞은 p-n 결합을 부여하게 되었다. 부가적으로, 더 큰 SSA는 반응 강화에 중요한 역할을 하였다.

[0051] BET 결과를 지지하기 위하여, 순수한 MWCNTs와 WO_3 -MWCNTs 하이브리드의 반응 성질은 WO_3 -첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드 센서(S2 샘플)와 비교하게 되었고 도 9에 도시되었다. 이것은 S2 센서가 순수한 MWCNTs와 WO_3 -MWCNTs 하이브리드 센서와 비교하여 더 짧은 회복 시간에 따라 가장 높은 반응 값을 나타낸다는 것이 명백하게 관찰된다. 높은 SSA와 강화된 전하 이동 경로는 센서 특성화 동안에 흡착-탈착 동태가 촉진되는 WO_3 NPs, RGO 시트 및 MWCNTs 네트워크에 의해 제공하였고, 이 때문에 더 좋은 센싱 수행능력을 보여주었다. 게다가, 순수한 MWCNTs 샘플의 낮은 반응 값과 부분적인 회복은 탄소와 NO_2 분자들 사이에서 p-n 결합과 높은 굽힘 에너지에 기인한다고 생각될 것이다.

[0052] 제조된 센서 S2 샘플의 신뢰성과 기계적인 유연성을 조사하기 위해 실온에서 서로 다른 굴곡 각도($0-90^\circ$)가 측정되었다. 도 10은 5 ppm NO_2 로 굽히지 않고(평탄한 또는 0°) 굽힌 상황에서 S2 하이브리드의 동적인 반응 값을 보여준다. 45° ($\sim 1.1\%$)와 90° ($\sim 1.7\%$) 변형에서 반응 값 저하는 관찰되었는데, 이는 변형된 상황에서 잡아당긴

탄소 원자와 NO₂ 분자들 사이에 낮은 굽힘 에너지와 조금의 변화에 기인한다고 생각될 것이다. 반응 값 규모에서 이러한 무시할만한 하락은 제조된 센서의 높은 기계적인 강건함을 확인한다. 부가적으로, 사이클 대 사이클 반응 값(드리프트 ~0.3%)에서 상당한 변화는 센서의 신뢰성을 더 확인하지 못한다.

[0053] 게다가, 제조된 센서는 보고된 결과와 비교하여 개선된 반응-회복 시간을 보여주었다. 도 11은 S2 센서가 7분 내에 그것의 최대 반응 값 위치에 도달하였고 15분 내에 그것의 최초의 위치로 복귀하였다는 것을 나타낸 것이다. 제조된 센서의 이 짧은 반응-회복 시간 특성은 아마 NO₂ 분자들의 센싱 표면에서 낮은 굽힘 에너지(흡착 공정)와 NO₂ 분자들의 빠른 제거(탈착 공정)가 활발한 WO₃ NPs와 함께 MWCNTs와 RGO의 첨가에 의해 설명될 것이다. 그러나, 센서 특성화 동안에 센서에서 기계적인 변형(0°에서 90°까지의 굽힘 각도)은 반응-회복 시간 거동에 변화를 보여주지 않았다.

[0054] 제조된 센서의 기계적인 안정성을 측정하기 위해, 피로 시험은 서로 다른 굽힘 각도와 몇 번의 굽힘-완화 후에 실행되었다. 도 12(a)는 서로 다른 굽힘 각도로 NO₂ 농도의 면에서 S2 센서의 반응 값 변화를 나타낸 것이다. 센서는 전체 NO₂ 농도 범위 내에서 좋은 선형 거동에 따라 1 ppm의 탐지의 제한(LOD)과 1-25 ppm의 탐지 범위를 나타내었다. 도 12(b)는 몇 번의 굽힘-완화 공정 후에 1~25 ppm NO₂ 농도 내에서 S2 하이브리드의 반응 값 변화를 보여준다. 반응 값 규모에서 현저한 저하는 10⁶번 굽힘과 완화 공정에 이르기까지 관찰되지 않았었다. 이것은 MWCNTs와 RGO의 뛰어난 기계적인 유연성, 10⁶번 굽힘과 완화 후에도 부서지거나 파괴되지 않는 PI 기판 및 아주 작은 크기의 WO₃ NPs들과 함께 WO₃-MWCNTs-RGO 네트워크의 뛰어난 부착력에 기인한다고 생각될 수 있다. 그러나 10⁷반복된 사이클 후에 반응 값 규모는 ~3%까지 하락되었는데, 이는 센서에 과도한 기계적인 스트레스에 기인하여 센싱 층과 기판 사이에 더 낮은 부착력에 의해 야기된 것일 것이다.

[0055] 게다가, 센서에 습도 효과가 조사되었다. 습도는 가스 센싱 성질에 영향을 미치는 인자의 하나이다. 이것은 NO₂ 센싱을 위해 구체적으로 보고되었다; 물과 NO₂ 분자들의 양쪽은 산화제로서 행동하고, 그 결과로서, 센서 반응 값의 증가를 초래한다. 상대 습도(RH)를 도입한 후에 S2 센서(5 ppm NO₂를 위한)에 센서 반응 값에 변화는 도 13에 도시된다. 센서의 기준선 저항 값은 증가하는 습도 농도와 함께 더 높은 수준으로 이동되었다. 이것은 센서 반응 값이 81% RH에서 회복 시간에 약간의 강화와 함께 대략 4% 증가되었다는 것이 관찰되었다.

[0056] 마지막으로, 제조된 센서(S2)의 감도는 실온에서 서로 다른 시험 가스들에 노출하는 것에 의해 조사되었다. 도 14는 일산화탄소, 이산화탄소 및 아세틸렌을 포함하여, 5 ppm NO₂와 1000 ppm 가스들을 위한 제조된 센서의 감도 도수분포도를 보여준다. 예상대로, S2 센서는 NO₂를 위한 더 좋은 감도 성질을 보여주었는데, 이는 NO₂ 분자들을 위한 WO₃와 탄소 재료의 우수한 흡착 능력에 기인한다고 생각될 것이다.

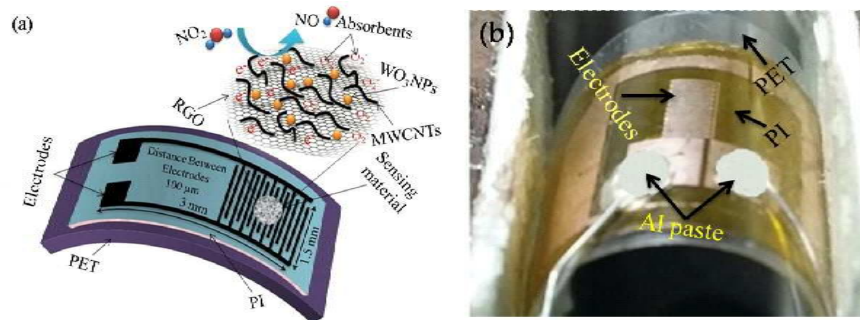
[0057] 3. 결론

[0058] 요약하여, 강화된 센싱 성질 및 뛰어난 기계적인 유연성과 함께 높은 수행능력의 NO₂ 센서의 제조와 특성은 실온에서 조사되고 있다. 3:1:2(S2 샘플)의 비율로 WO₃ NPs-첨가 MWCNTs-RGO 하이브리드는 비교적 짧은 반응-회복 시간(7/15분), 1 ppm의 LOD, 그리고 1-25 ppm의 탐지 범위를 포함하는 NO₂에서 17%의 최대의 반응값(5 ppm에서)을 보여주었다. 센서는 또한 10⁷번 굽힘-완화 공정 후에 1.7%의 무시할만한 드리프트(90°에서)와 대략 3% 저하로 서로 다른 굽힘 각도에서 이례적인 기계적인 유연성과 뛰어난 신뢰성을 보여주었다. 센싱 표면에서 더 낮은 습도 효과(67%에 이르기까지 RH)와 뛰어난 감도는 본 발명으로 제조된 센서가 높은 수행능력과 실질적인 NO₂ 센서의 제조를 위한 알맞은 후보가 될 것이고 다양한 센서에 사용될 수 있다는 것을 나타낸다 (자동차, 항공기, 항공술 및 휴대용 전자제품).

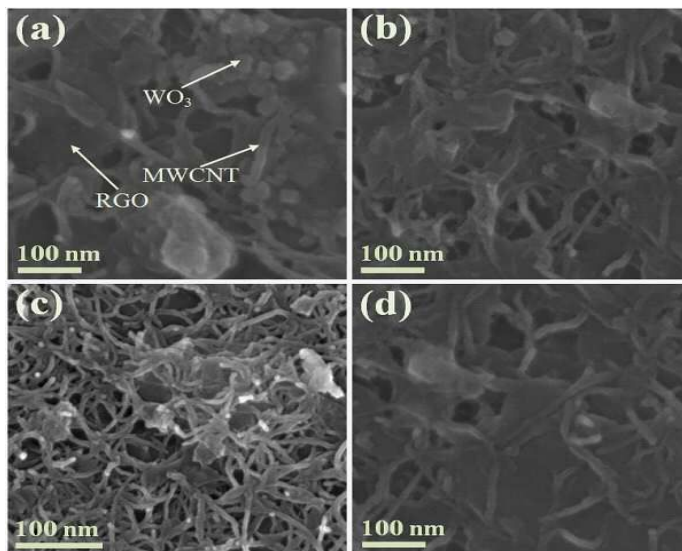
[0059] 이상과 같이 본 발명에 산화텅스텐 나노입자가 코팅된 탄소나노튜브-산화그래핀 하이브리드 기반 따른 플렉시블 이산화질소 가스센서 및 그 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

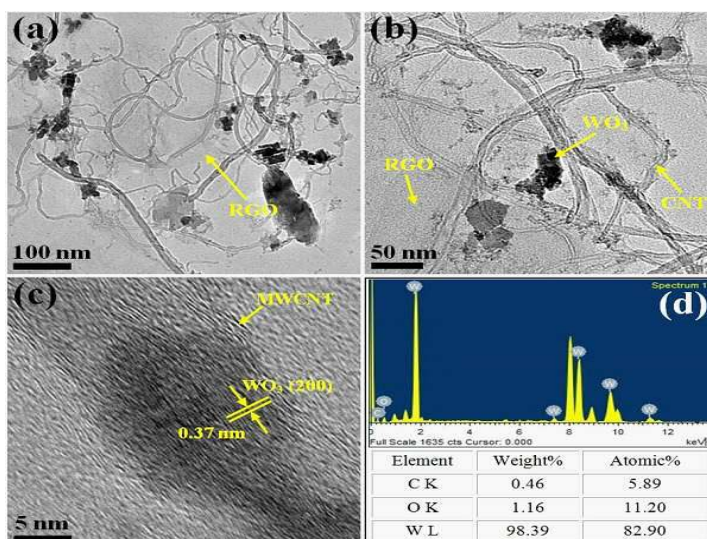
도면1



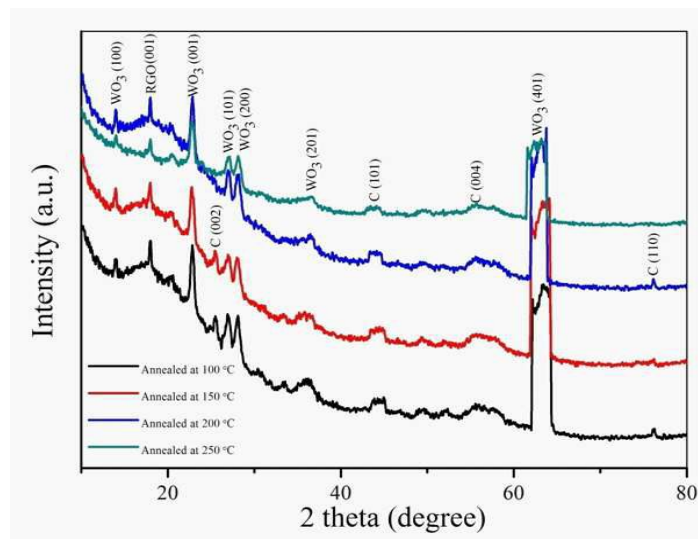
도면2



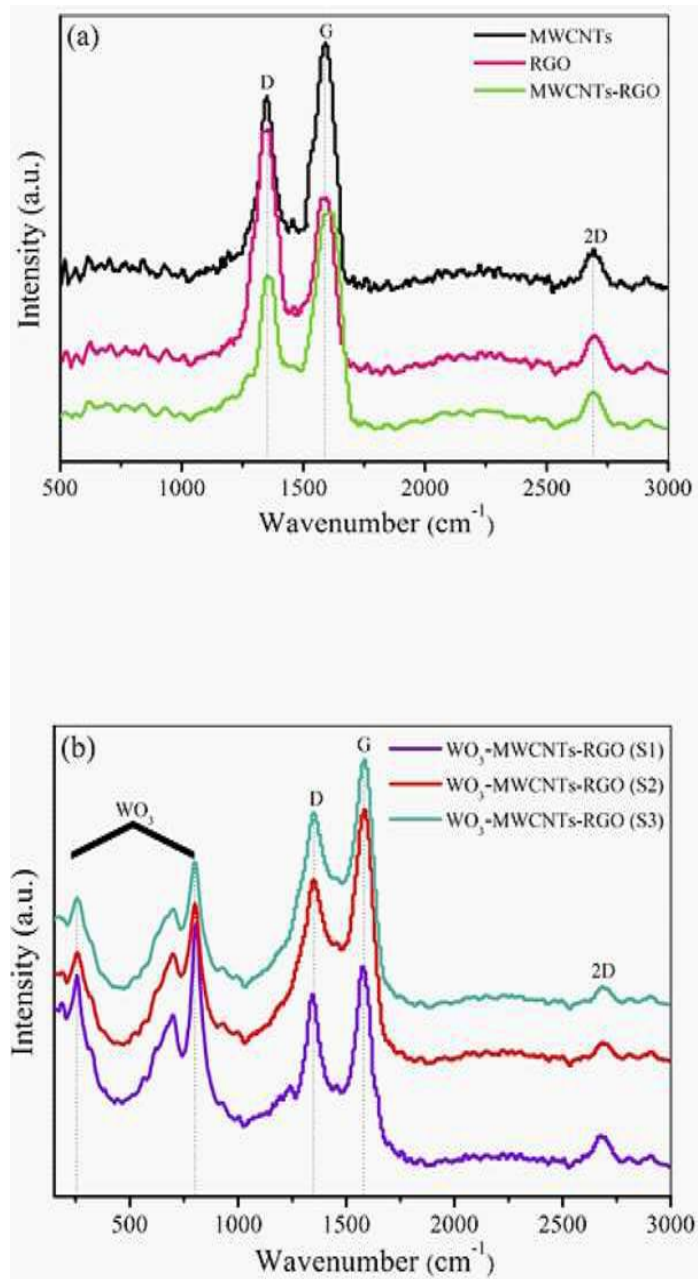
도면3



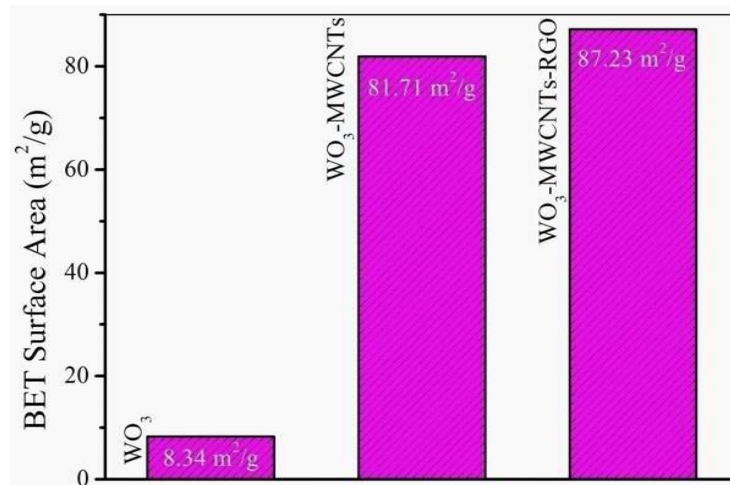
도면4



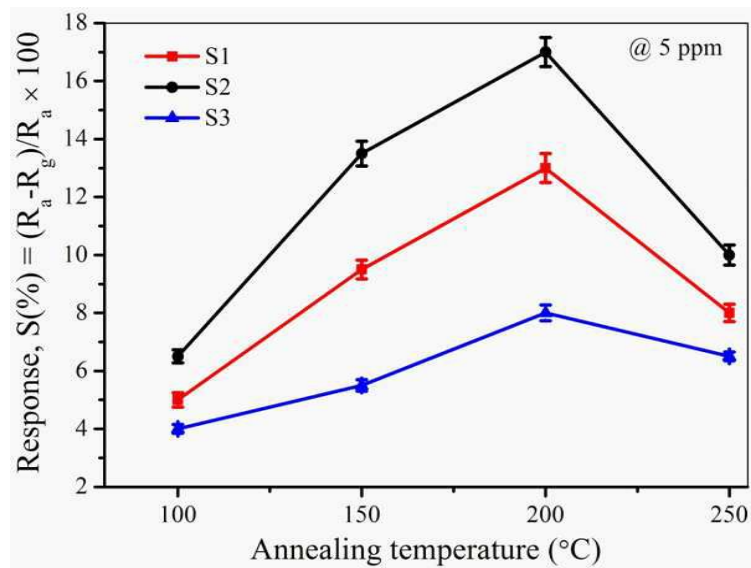
도면5



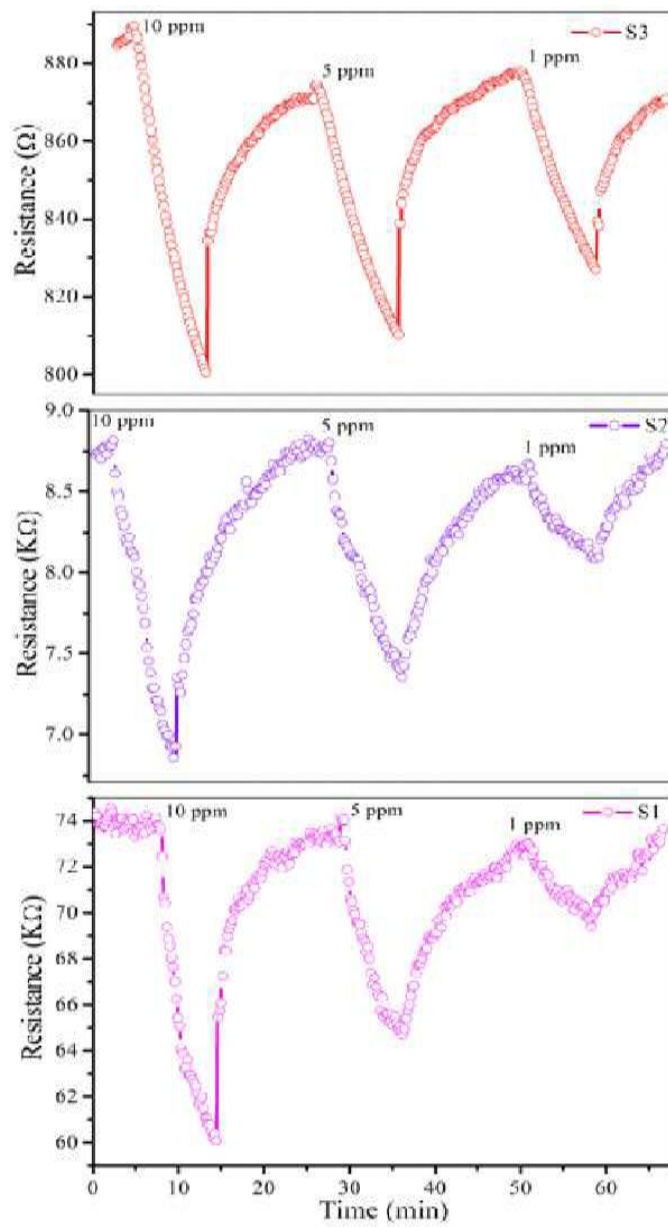
도면6



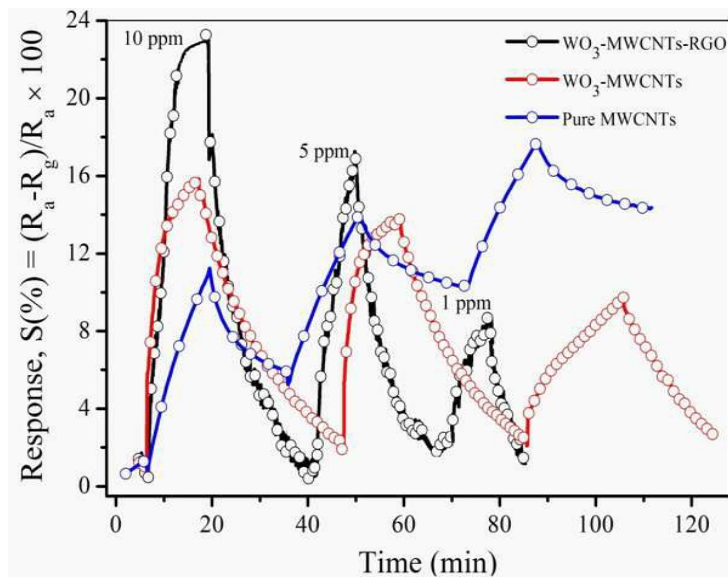
도면7



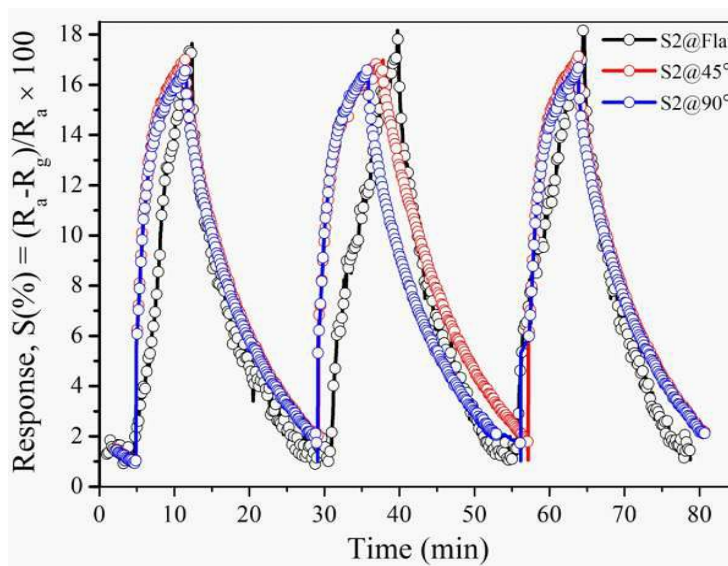
도면8



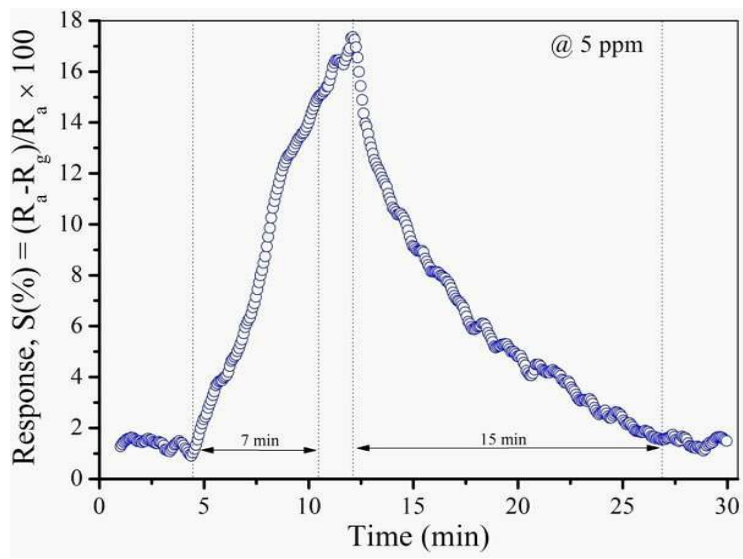
도면9



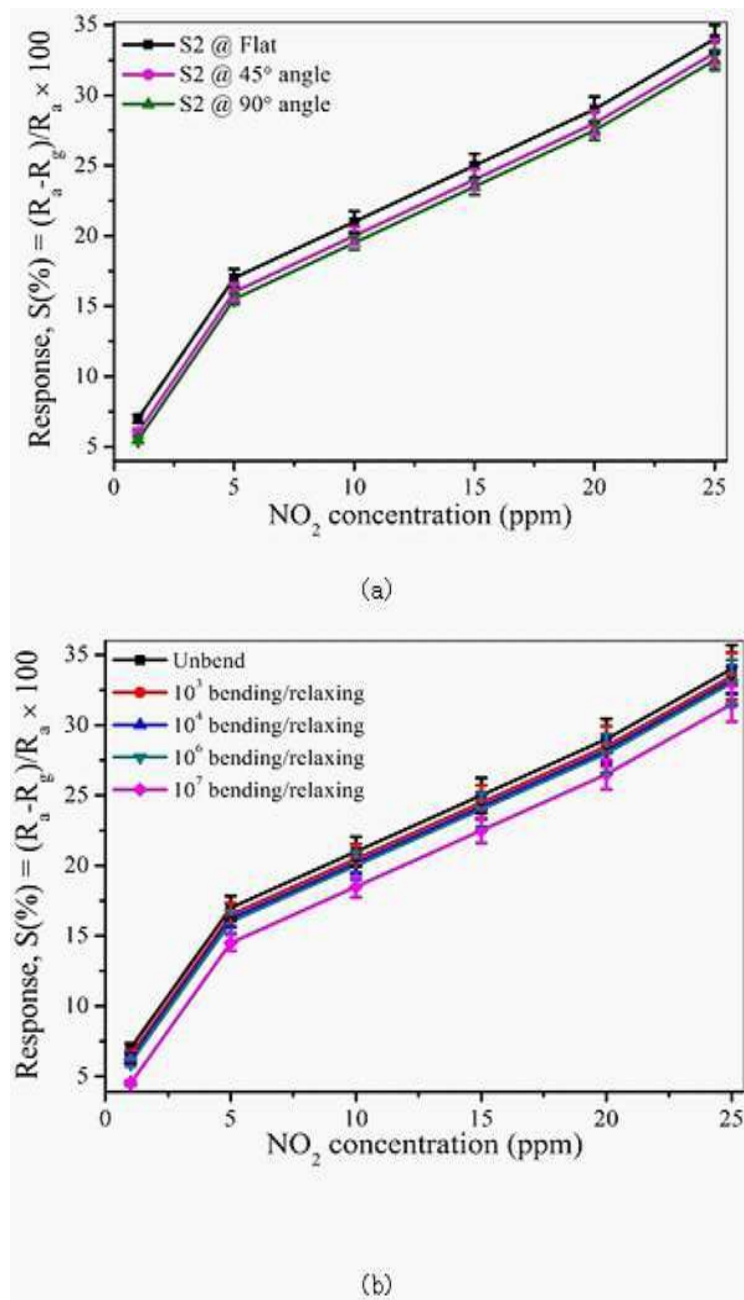
도면10



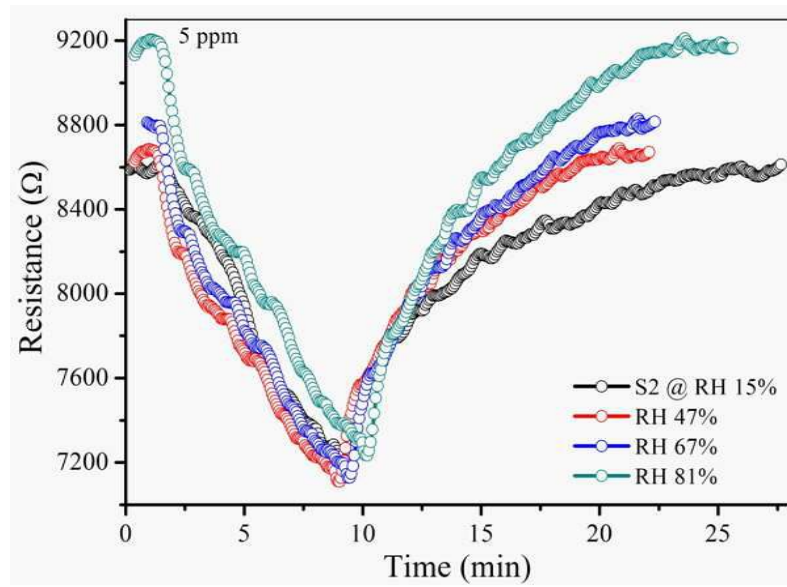
도면11



도면12



도면13



도면14

