

해수 중 유해위험물질 검출을 위한 금속산화물 나노 입자 센서의 시작품 제작 및 성능 평가

안상수* · 이창한** · 노재하*** · 조영지**** · 장지호*****† · 이상태***** · 김용명***** · 이문진*****

*, ** 한국해양대학교 나노반도체공학과 석사과정 *** 한국해양대학교 나노반도체공학과 석사,
**** 한국해양대학교 나노반도체공학과 박사, ***** 한국해양대학교 나노반도체공학과 교수,
***** 한국해양대학교 해사인공지능·보안학부 교수, ***** 선박해양플랜트연구소 해양안전환경연구본부 박사

Prototype Fabrication and Performance Evaluation of Metal-oxide Nanoparticle Sensor for Detecting of Hazardous and Noxious Substances Diluted in Sea Water

Sangsu An* · Changhan Lee** · Jaeha Noh** · Youngji Cho** · Jiho Chang**† · Sangtae Lee*** ·
Yongmyung Kim**** · Moonjin Lee*****

*, ** Graduate Student, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea maritime University, Busan, 49112, Korea

*** Master, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea maritime University, Busan, 49112, Korea

**** Ph.D, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea maritime University, Busan, 49112, Korea

***** Professor, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea maritime University, Busan, 49112, Korea

***** Professor, Division of Maritime AI & Cyber Security, Korea maritime University, Busan, 49112, Korea

***** Ph.D, Maritime Safety and Environmental Research Division, Korea Research Institute of Ships and Ocean Engineering, Daejeon, 34103, Korea

요 약 : 해수 중 존재하는 유해화학물질 검출을 목적으로 센서 시작품 제작하고 성능을 확인하였다. 센서 시작품은 검지부, 기구부, 구동부로 구성하였다. 센서의 검지부는 ITO (Indium-Tin-Oxide) 금속산화물 나노입자 (metal oxide nanoparticle) 필름을 기판위에 인쇄하여 제작하였고, 온도와 HNS 농도를 동시에 검출할 수 있도록 2개의 검출 부분을 갖도록 설계하였다. 센서의 기구부는 검지부와 구동부를 연결하며, 검출에 영향을 줄 수 있는 화학적 반응을 막기 위해 테프론 재질을 이용하여 제작하였고, 특히 검지부의 착탈이 용이하도록 설계하였다. 구동부는 브릿지 회로와 아두이노 보드를 이용하여 전원 공급과 데이터 측정 및 디스플레이가 가능하도록 제작하였다. 시작품의 성능에 대해서는 기존의 수질 센서를 참고한 성능 사양을 제시하고, 유기용제를 사용한 검지부와 시작품의 동작을 확인하여 응답 (ΔR), 검출하한 (Limit of Detection), 응답시간 (response time), 오차 (error) 등을 평가하였다. 또한 해수 중 동작 특성을 파악하여 설계 사양이 구현되었는지 확인하였다.

핵심용어 : 유해위험물질, 센서, 시작품, 성능평가

Abstract : To detect harmful chemical substances in seawater, we fabricated a prototype sensor and evaluated its performance. The prototype sensor consisted of a detector, housing, and driving circuit. We built the detector by printing an Indium-Tin-Oxide (ITO) nanoparticle film on a flexible substrate, and it had two detection parts for simultaneous detection of temperature and HNS concentration. The housing connected the detector and the driving circuit and was made of Teflon material to prevent chemical reactions that may affect sensor performance. The driving circuit supplied electric power, and display measured data using a bridge circuit and an Arduino board. We evaluated the sensor performances such as response (ΔR), the limit of detection (LOD), response time, and errors to confirm the specification.

Key Words : HNS, Sensor, Prototype, Performance evaluation

* First Author : sangsu_an@gkmou.ac.kr, 051-410-4833

† Corresponding Author : jihochang67@kmou.ac.kr, 051-410-4783

1. 서론

환경 감시에는 다양한 물리량을 계측할 수 있는 센서가 필요하기 때문에 대기, 토양, 수질, 해양 분야 등 다양한 환경 이슈별로 다양한 환경 센서가 개발되어 활용되고 있다. HNS(Hazardous and Noxious Substances)는 수천 종이 있다고 알려져 있다. 그러나 유출된 HNS를 현장에서 모니터링 할 수 있는 센서는 없으며, 현장에서 시료를 채취 한 뒤 실험실에서 분석장비를 활용하는 방법이 주로 사용되고 있다. 이러한 방법은 정확한 정량분석이 가능하다는 장점이 있지만, 연속 자동 측정이 필요한 경우에는 적합하지 않다. 이러한 한계가 중요한 문제가 될 수 있는 경우는 해상에서 유출 사고가 발생하는 경우이다. 해상에서 HNS가 유출되면 무엇보다도 신속한 대응이 필요하다. 각 HNS 별로 침전, 용해, 기화 등 다양한 거동(Cunha et al., 2015)을 보이기 때문에 이러한 특성에 따라 실시간으로 HNS의 확산 상황을 모니터링 할 필요가 있다. 그 중에서도 특히 사고 지점에 접근하여 긴급 방제작업 등이 필요한 경우에는 작업자들의 안전 확보를 위하여 실시간으로 HNS의 농도를 파악하여 위험도 여부를 확인할 수 있어야 하기 때문에 해수에 용해되거나 부유하는 특성을 가진 HNS를 실시간 검출할 수 있는 센서가 필요하다.

Fig. 1는 센서의 개념도이다.

센서의 전체 구성은 검지부가 기구부에 장착되고 이를 구동부가 제어하는 형태로 구성되었다. 센서의 측정은 기구부에 장착된 검지부는 수심 1M 이하로 침수시켜 측정을 실행하고 방제 작업자는 센서 컨트롤러(구동부)에 부착된 디스플레이를 통해 센서의 응답을 확인 할 수 있는 구조로 구성되어 있다.

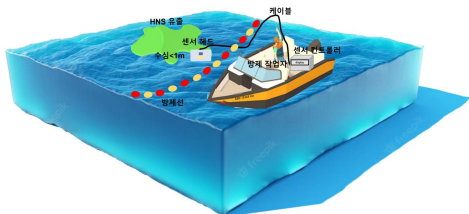


Fig. 1. Sensor concept diagram.

2. 본론

2.1 금속산화물 나노입자(metal oxide nanoparticle : MONP) 센서의 작동원리

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 금속산화물 나노입자(MONP) 센서의 기본적 작동 원리를 설명한다(Tan et al., 1994). MONP

필름과 용액 사이의 계면이 형성되면, 일반적으로 필름의 화학적 포텐셜(Fermi energy : E_F)과 용액의 전기화학 포텐셜($E[A/A^-]$)의 차에 의해서 필름의 표면에는 두께 W 를 갖는 표면공간전하층(표면공핍층)이 형성된다. 이때 MONP 필름의 전기저항(R_{film})은 표면저항($R_{surface}$)과 벌크저항(R_{bulk})의 병렬 저항의 형태로 결정되기 때문에($R_{film} = R_{surface} // R_{bulk}$) 아래 식(1)로 나타낼 수 있는 표면의 공간전하층의 변화에 의해 표면의 전하농도 n_s 가 변화하면 MONP 필름의 전기저항 R_{film} 이 변화하고 이를 이용하여 용액 중 HNS의 농도를 결정할 수 있다.

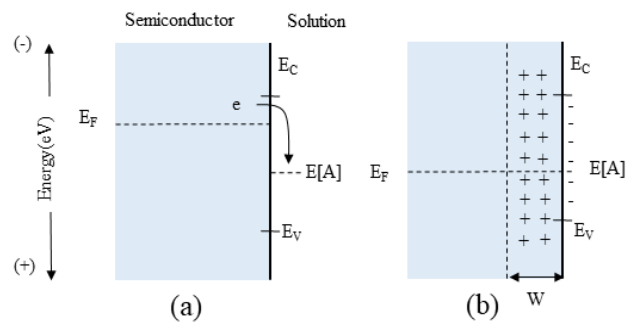


Fig. 2. Theoretical background of metal-oxides nanoparticle film sensors.

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{qV_{bi}}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서 V_{bi} 는 $x=W$ 지점에서의 전위 $V(x)$ 이다.

이러한 센서를 전기저항형 또는 화학저항 (chemoresistive) 형 센서라 하는데 이러한 센서의 응답은 무자극 상태의 저항이 자극이 주어졌을 때 저항이 변화하는 비율($\Delta R=R/R_0$)로 정의 할 수 있다. 이러한 센서의 경우 높은 응답 특성을 갖는 센서를 제작하려면 다음과 같은 점들이 고려되어야 한다. (1) 동일한 분석물에 대해서 가급적 표면의 공간전하층의 변화가 큰 MONP 재료의 선택, (2) 동일한 MONP 재료의 경우에는 가급적 표면을 넓혀 고체와 액체의 넓은 접촉면이 형성되도록 하는 방법을 선택, (3) 표면에서의 촉매 반응 등을 이용하여 액체 중 이온들과 표면의 반응성을 높이는 방법, (4) MONP 필름 내부의 전도성 채널(conduction channel) (Rothschild and Komem, 2004)이 용이하게 형성되게 필름을 제작 하는 것 등이 고감도 센서를 제작하기 위해 필요한 방법이라고 할 수 있다. 물론 이러한 방법들은 상호 상충되는 점도 존재한다. 예를 들어 위의 방법(4)에서 설명한 전도성 채널을 확보하기 위해서는 고온에서 소결하는 것이 필요하다. 하지만 나노입자가 소결되면 될수록 위의 방법(2)에서 설명

한 넓은 표면적을 확보하는 방법과 상충되게 된다. 따라서 실험을 통하여 각각의 조건을 최적화하여 센서를 제작하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

2.2 센서 시작품의 제작

HNS 센서는 검지부, 기구부, 구동부로 구성하였다.

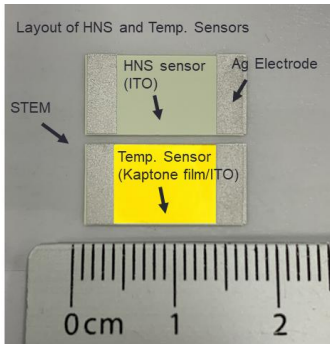


Fig. 3. Sensor detection unit.

Fig. 3은 센서 검지부의 사진이다. 센서 검지부는 screen printing 기법을 사용하여 제작하였다. MONP로는 ITO(입도 20~70 nm, Us Research Nanomaterials Inc)를 선택하였다. ITO는 투명 전도막에 사용되는 금속세라믹 재료로 Sn 농도 10% 정도에서 금속과 유사한 정도의 전도성을 보여 전도성 채널을 형성하기 용이하다(Kim et al., 1999). 선행 실험을 통하여 해수 중 유출된 유류 검출센서(Koo et al., 2015)로 활용이 가능하며 암모니아(Lee et al., 2017)나 유기용제 등의 HNS 검출 센서로 활용할 수 있다는 점이 보고되어 있어 본 실험에서도 이를 이용하기로 하였다.

ITO 나노입자는 α -terpineol(Kanto Chemical, 40022-74)과 ethyl cellulose(JUNSEI, 9004-57-3)를 혼합한 유기 바인더를 이용하여 paste를 제작하여 인쇄하였다. 인쇄 후 분석물과 ITO 필름 표면의 충분한 접촉면적을 확보하기 위하여 표면의 잔류 바인더를 제거하는 것이 중요하다. 본 실험에서는 바인더가 고온에서 쉽게 분해되는 특성을 이용하여 100°C에서 3시간 열처리를 진행하였다. 인쇄 후 설계대로 검지부가 제작되었는지는 광학현미경을 이용하여 인쇄 정밀도를 확인하였다. 본 실험에서는 미세 패턴을 사용하지 않았지만 일반적으로 스크린 프린팅 공정에서 가능한 선폭은 수십 μm 정도로 알려져 있으며(Choi et al., 2006), 수천 μm 정도의 선폭을 갖는 패턴을 사용한 본 실험에서는 98% 이상의 전자 정밀도를 얻을 수 있었다.

그리고 Fig. 3에 보인 것처럼 한 기판 위에 두 개의 검지부를 구성하였다. 이때 하나의 검지부는 HNS의 농도를 검출할 목적이고, 다른 하나는 온도변화를 검출할 목적으로 제작

하였다. 온도 변화만을 검출하기 위하여 한 쪽에는 Kaptone film(Bedell, KT-10)을 이용하여 HNS와의 직접적인 접촉을 막았다. 온도 변화를 측정할 이유는 온도변화에 따른 ITO film의 고유저항의 변화를 계측하여 HNS 측정 시 감도를 보정하기 위한 것이다. ITO MONP 필름 양쪽 끝에는 상용 Ag paste(CANS, P-100)를 이용하여 $3 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기의 Ag 전극을 제작하였다. 이때 기판의 크기는 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 이고 필름의 두께는 $20 \pm 2.3 \mu\text{m}$, ITO MONP 필름의 면적은 $16 \times 13 \text{ mm}^2$ 였다. Ag paste를 선택한 이유는 ITO 필름과 양호한 오믹 접합을 형성하기 위함으로, 선행 연구에서 TLM(transmission line method) 이용하여 ITO는 Ag paste와 양호한 오믹 접합을 형성하는 것을 확인하였다(An et al., 2022a).

Fig. 4는 센서 기구부 시작품의 사진이다. 기구부는 해수 중 HNS를 검출해야 하는 상황을 고려하여 화학적 안정성이 뛰어난 테프론(MISUMI, PTFE)(Zhang and Weber, 2011) 재질을 이용하여 제작하였다. 기구부는 표면에서 측정되도록 설계하였으나 실제 수중에서도 동작할 수 있어야 하기 때문에 하부(베이스)와 상부(커버)에 각각 고무링(NH SEAL, P63)을 설치하여 방수가 이뤄지도록 하였다. 또한 실제 방수가 가능한지 흡습제와 잉크를 이용하여 자체 테스트를 실시하였다. 내부에는 검지부의 착탈과 기구부와의 전기적 결선이 용이하게 검지부의 크기에 맞는 슬롯 커넥터를 이용하였다. 검지부를 슬롯에 연결하고 상부를 닫아주면 기구부 중심에 일정한 면적을 갖는 검지부 표면이 노출되어 검출할 물질이 접촉 되도록 설계하고 설계한 대로 구현이 됨을 확인하였다(An et al., 2022b).

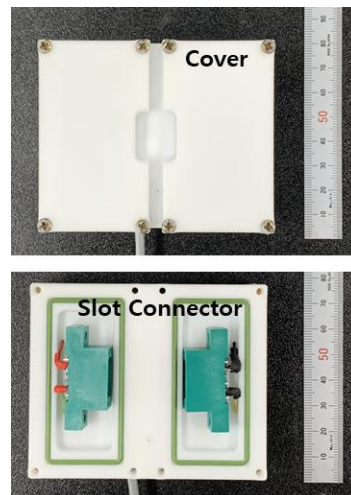


Fig. 4. Sensor Instrument.

Fig. 5는 구동부의 사진이다. 구동부는 LCD 디스플레이와 구동회로를 케이블을 이용하여 센서 기구부와 연결되도록

설계하였다. 구동부에는 아두이노 컨트롤러를 이용하여 1V의 전압이 검지부에 인가 되도록 하며, 검지부의 HNS 농도와 온도 변화에 의한 저항 변화를 각각 브릿지 회로를 통하여 검출하고 이를 이용하여 농도를 계산하여 결과 값을 노출하도록 설계 하고, 본 실험실에서 표준조건에서 측정장비를 통해 측정된 값과 시작품을 사용해 측정된 값이 동일한지 확인하여 두 측정장비의 실험결과가 동일함을 확인하였다(Badamasi, 2014).

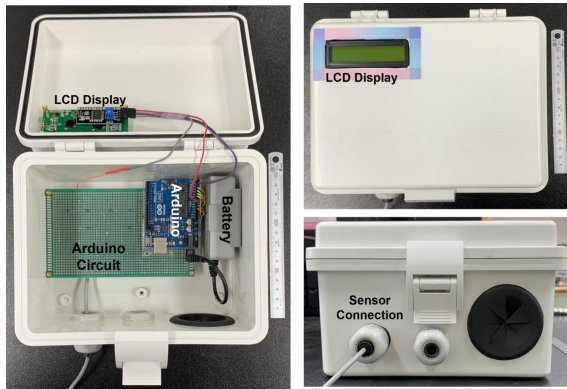


Fig. 5. Sensor Driving unit.

3. 결과 및 고찰

3.1 HNS 센서의 사양

아래 Table 1은 본 연구에서 설정한 HNS 센서의 사양을 정리한 표이다. 먼저 시작품의 사양을 결정하기 위하여 상용 총질소(TN) 센서의 사양을 참고하였다. 설정한 사양을 설

명하면, 우선 작동방식은 분석물이 센서 표면에 접촉할 때 발생하는 ITO 필름의 저항 변화를 이용하여 검출하는 화학저항(chemoresistive) 방식이고, 선형성은 HNS의 농도가 변화할 때 발생하는 출력 변화의 선형성을 의미한다. 이를 통하여 센서의 동작범위가 결정되도록 하였다. 감도는 응답도라고도 할 수 있는데 앞서 설명한 바와 같이 저항의 변화율로 정의하였고 검지부 ITO 필름의 면적, 두께, 조성 등이 균일할 때 일정한 응답특성이 확보되어야 함을 의미한다. LOD(limit of detection)란 유용한 HNS센서로 작동하기 위하여 최소한 검출할 수 있어야 하는 농도를 의미한다. 그 농도는 각 HNS별로 PEL(permeable exposure level)이상이 되어야 한다고 정의하였는데 이는 작업자의 안전을 확보하기 위해 필요한 수준(Kim et al., 2019)의 검출이 가능하여야 함을 뜻한다. 오차는 센서 검지부의 제작이나 다른 여러 가지 요인에 의해서 발생하는 결과값의 오차를 의미한다. 작동 시간은 하나의 검지부를 이용하여 연속 측정이 가능한 시간을 의미한다. 본 연구에서는 검지부를 일회용으로 설계하였다. 즉 시판 중인 자가 혈당 측정기와 유사하게 새로운 검출부를 장착하여 측정을 행하고 측정이 끝나면 검출부를 교환하는 방식으로 설계하였다. 온도 측정은 온도 측정을 통하여 HNS 센서의 온도변화에 따른 보상이 가능하도록 하였다.

3.2 HNS 시작품 센서의 사양

Table 2는 HNS 센서 검지부의 동작특성을 측정된 표이다. 각 항목의 정의는 다음과 같다. 감도(sensitivity)는 HNS의 농도 변화별 응답($\Delta R=R/R_0$)의 변화로 정의되며 1/ppm의 단위를 갖는다. LOD(limit of detection)은 $3\sigma/m$ 으로 정의되는데(Look and Wentzell, 2012) σ 는 표준편차, m은 응답변화의

Table 1. Sensor operation and basic specifications

Type	Application range and Operation method	Specifications of prototypes		Comparative specification (TN sensor)
		① method	chemiresistive	Ion electrode method
HNS Sensor	12 types of dissolved/suspended HNS detection Disposable (HNS washing not required) Disposal of detection unit after use/recycling of mechanism unit	② Linearity (R^2)	$R^2 > 0.9$	$R^2 > 0.9$
		③ Sensitivity (R/R_0)	1~2	-
		④ LOD (ppm)	Detectable over PEL concentration	0.62 ~ 62,000 mg/l
		⑤ Error	$\pm 5\%$ FS	$\pm 5\%$ FS
		⑥ Working depth(m)	0m	5m
		⑦ Operating time	>1hr	-
		Temperature Sensor	Calibration of sensor sensitivity through seawater temperature measurement	⑧ Range ($^{\circ}C$)
⑨ Error ($^{\circ}C$)	$\pm 0.25^{\circ}C$			$\pm 0.25^{\circ}C$

해수 중 유해위험물질 검출을 위한 금속산화물 나노 입자 센서의 시작품 제작 및 성능 평가

Table 2. Comparison of sensor operation results using measuring instruments and operation characteristics of prototypes

* Based on droplet input (Injection amount 35 μ L)

Sensor type	Sensitivity [1/ppm]	LOD (limit of detection) [ppm]	linearity (R^2)	Detection range [ppm]	Response time [sec]	S/N [dB]	Error (%)
Probe	3.28×10^{-2}	0.619	0.961	10-400	15	19.84	± 2.7
Sensor Prototype	3.32×10^{-2}	0.875	0.914	50-300	25	19.3	± 3.5

기울기이다. Linearity는 HNS 농도별 응답을 선형회귀(linear regression)로 해석했을 때 결정계수(coefficient of determination : R^2)로 나타낸다(Cornell and Berger, 1987). 검출범위는 LOD에서 시작해서 사양상의 결정계수가 얻어지는($R^2 > 0.9$) 선형회귀가 가능한 범위로 정의한다. 응답시간(τ)는 전체 저항 변화의 (R_{max})의 10~90%까지의 변화시간으로 정의한다. S/N비는 응답의 크기와 노이즈의 크기 $I_{\Delta R}/I_{noise}$ 로 정의한다. 정확도(ϵ)는 선형회귀에서 최대편차를 나타낸다. Table 2에는 센서 검지부를 실험실에서 측정된 값과 시작품을 제작하여 측정된 값을 비교하였다. 감도는 유사한 값을 확인하였지만, LOD는 시작품의 LOD가 높아져 덜 정밀한 측정결과가 예측되는 결과를 얻었다. 이런 결과는 선형도를 유지하는 구간이 좁아진(detection range) 결과에 기인하는 것으로 센서 시작품의 경우에는 슬롯형 커넥터를 이용하여 센서의 접촉이 만들어지지만 계측기 측정결과에는 탐침에 의한 정확한 접촉이 가능하기 때문에 판단된다. 이러한 경향은 응답시간이나 S/N비의 경우에도 계측기 측정결과가 빠르고 적은 잡음의 영향을 보이는데서 확인할 수 있다. 또한 오차도 센서 시작품의 측정결과에서 약간 큰 값을 확인하였지만 앞 Table 1에서 제시한 사양은 확보되었음을 알 수 있다.

3.3 해수 중 HNS 센서의 동작시험 결과

본 실험에서 제작한 시작품을 해수 중에서 적용할 수 있는지 알아보기 위하여 기구부를 수중으로 완전히 침전시키는 방법으로 측정하였다. 실험은 본 연구에서 제작한 시작품에 ITO 필름 검지부를 설치한 후 염수와 해수 각각 2L를 준비하여 기구부를 액체 중에 완전히 침전시켰다. 총 3회 이상의 반복 실험을 실시하였으며 실험 중 기구부 내부 등으로 침수가 발생하여 회로가 단락되는 등의 문제는 발생하지 않고 정상적으로 동작 할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 6은 250분 동안 연속 측정된 결과이다. 우선 두 가지 경우 모두 1시간 이상 연속 동작이 가능함을 알 수 있었다. 이는 위 Table 1에서 제시한 연속작동 시간을 만족하는 결과로 근접 방제작업을 위하여 해상에 잔류하는 HNS의 위험도

를 판단하는데 충분한 시간 동안 동작이 가능함을 알 수 있다. 또한 염수의 경우는 약 75분 정도에 응답이 포화됨을 관찰하였지만, 해수의 경우에는 응답도가 지속적으로 증가하여 염수의 약 2배에 달하는 응답도를 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 ITO 필름의 표면 공핍층의 두께에 영향을 줄 수 있는 이온의 농도가 염수보다 해수에 높기 때문에 판단되며, 그렇게 판단한 근거로는 위 Table 2에서 설명한 대로, 실험실에서 약 35 μ L 정도의 액적을 이용한 실험 결과에서는 포화되는 시간이 15~25초 정도로 짧았던 점을 들 수 있다. 즉 작은 부피의 용액에서는 표면에 반응할 이온의 농도가 제한적이기 때문에 빠른 응답 포화가 관찰되었지만 용액의 양이 많아짐에 따라서 포화시간이 길어진 결과로 해석할 수 있다.

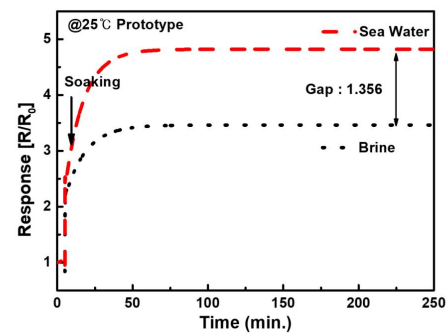


Fig. 6. An *et al.* Comparison of operating characteristics of seawater and brine of HNS sensor measured by sedimentation method in seawater.

여기서 설명한 바와 같이 응답 포화 시간이 길어지면 센서 포화 응답을 이론적으로 외삽하여 결정하는 방법을 사용하게 되는데 본 연구에서도 아래 식(2)와 같은 근사함수를 Originlab fitting을 사용하여 외삽 하였다.

$$S = S_0 + K \exp(R_0 \times t) \tag{2}$$

Table 3. Comparison of operating characteristics of prototype HNS sensor for food additives ethanol and absolute ethanol

Sensor type	Sensitivity [1/ppm]	LOD (limit of detection) [ppm]	linearity (R ²)	Detection range [ppm]	Response time[sec]	S/N[dB]	Error (%)
absolute ethanol	3.28×10 ⁻²	0.875	0.914	50~300	25	17.5	±2.6
Food Additive Ethanol	3.32×10 ⁻²	0.813	0.897	50~300	30	19.3	±3.5

여기서 S = response (R/R₀), S₀ = 초기 응답값, K = 외삽인자, R₀ = 초기저항, t = 시간이다.

이러한 방법으로 얻은 상수 값들은 해수에 대한 S₀=4.82, 염수에 대한 S₀=3.46, 해수에 대한 K=-3.80, 염수에 대한 K=-1.90을 얻었다. 본 실험에서는 이 값을 이용하여 ITO 필름 HNS센서의 기준 응답을 결정하는데 사용하였다.

다음으로는 시약용 에탄올(EtOH)과 식품첨가물용 에탄올(EtOH)에 대한 동작성능을 비교하였다. 현재 해양에는 HNS의 투기가 금지되어 있기 때문에 식품첨가물용 에탄올을 이용하여 실험하였다. 여기서 식품첨가물용 에탄올과 시약용 에탄올의 차이가 존재하는지 알아보았다. Table 3은 동일한 센서를 이용하여 에탄올(무수 에탄올)과 식품첨가물용 에탄올을 비교한 결과이다. 비교 결과 여러 가지 특성에서 유의미한 변화를 관찰할 수 없었다. 그 이유는 식품첨가물용 에탄올(혹은 소독용 에탄올)은 무수 에탄올(실험용 에탄올)과 농도가 다를 뿐 같은 성분으로 구성되었기 때문으로 판단된다. 또한 본 실험에서 이러한 농도차이를 감안하여 동일한 에탄올 농도에서 실험하였다.

을 결정하였다. 실험에서 수면에서 10cm 정도 아랫부분에 센서의 검지부가 위치되도록 하였고 투입하는 에탄올의 양을 변화시키며 실험하였다. 그 결과 투입된 에탄올 양에 비례한 신호감도의 변화를 확인할 수 있었고, 이를 비교 확인하기 위하여 동일한 방법으로 실험실에서 해수를 활용하여 측정된 결과에서는 계산한 농도 값과 일치함을 확인하였다. 하지만 실제 해수에서는 확산이 일어나 투입한 에탄올의 양에 비례하는 신호가 변화함을 확인하였다.

4. 결론

해수 중 존재하는 유해화학물질 검출을 목적으로 센서 시제품 제작하고 성능을 확인하였다. 센서 시제품은 검지부, 기구부, 구동부로 구성하였다. 센서의 검지부는 ITO 나노입자 필름을 이용하여 온도와 HNS 농도를 동시에 검출할 수 있도록 2개의 검지부를 갖도록 제작하였다. 센서의 기구부는 테프론을 이용하여 제작하였고, 일회용 검지부의 탈착이 용이하도록 하였다. 구동부는 브릿지 회로와 아두이노 보드를 이용하여 전원 공급과 데이터 측정 및 디스플레이가 가능하도록 제작하였다. 시제품의 성능은 응답(ΔR), 검출하한(Limit of Detection), 응답시간(response time), 오차(error) 등 다양한 항목을 통하여 측정 및 분석하였다. 또한 실험실에서 측정된 검지부의 성능이 시제품에서도 동일하게 구현되는지를 중점적으로 평가하였고, 해수를 이용한 실험을 통해서 시제품의 설계 사양이 구현되었는지 확인하였다. 이러한 실험을 통하여 본 연구에서 제작한 센서가 HNS 유출시 근거리에서 위험도를 파악하기 위하여 사용할 수 있다는 점을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2022년도 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(20150340, 위험·유해물질(HNS)사고 관리기술개발/20210660, 해양산업시설 배출 위험유해물질 영향평가 및 관리기술 개발).

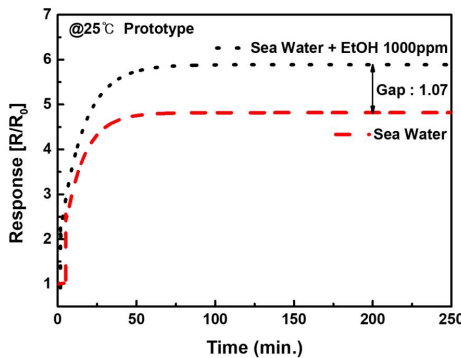


Fig. 7. An *et al.* Measurement result of ethanol concentration for food additives in seawater.

Fig. 7은 시제품을 이용하여 해수 중에 에탄올을 투입하여 측정된 실시간 측정 데이터이다. 본 실험에서는 이 측정 데이터를 이용하여 온도 보정과 외삽을 통하여 HNS 농도 값

References

- [1] An, S. S., D. W. Ko, J. H. Noh, C. H. Lee, D. M. Seo, M. J. Lee, and J. H. Chang(2022a), ITO Nanoparticle Chemiresistive Sensor for Detecting Liquid Chemicals Diluted in Brine, *Trans. Electr. Electron. Mater* 23, pp. 107-112.
- [2] An, S. S., J. H. Noh, C. H. Lee, D. M. Seo, M. J. Lee, and J. H. Chang(2022b), Study on the Effect of the Electrode Structure of an ITO Nanoparticle Film Sensor On Operating Performance, *J. Sens. Sci. Technol*, 31(2), pp. 90-95.
- [3] Badamasi, Y. A.(2014), The Working Principle Of An Arduino, 11th International Conference on Electronics, Computer and Computation (ICECCO).
- [4] Choi, Y. J., K. I. Jang, T. M. Lee, Y. S. Kim, and K. Y. Kim(2006), Micro Pattern Screen Printing, *Journal of KSPE*, May, pp. 589-890.
- [5] Cornell, J. A. and R. D. Berger(1987), Factors that Influence the Value of the Coefficient of Determination in Simple Linear and Nonlinear Regression Models, *Phytopathology*, 77(1), p. 63.
- [6] Cunha, I., S. Moreira, and M. M. Santos(2015), Review on hazardous and noxious substances (HNS) involved in marine spill incidents - An online data base hazard Mater Lett, 285, pp. 509-516.
- [7] Kim, Y. R., M. J. Lee, J. Y. Jung, T. W. Kim, and D. J. Kim(2019), Initial environmental risk assessment of hazardous and noxious substances (HNS) spill accidents to mitigate its damages, *Mar Pollut Bull* 139, pp. 205-213.
- [8] Kim, H., C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey(1999), Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys* 86, 6451.
- [9] Koo, J. E., J. Y. Jung, S. T. Lee, M. J. Lee, and J. H. Chang(2015), Development of waterborne oil spill sensor based on printed ITO nanocrystals, *Mar Pollut Bull* 98, pp. 130-136.
- [10] Lee, S., J. Y. Jung, M. J. Lee, and J. H. Chang(2017), An aqueous Ammonia sensor Based on Printed Indium Tin Oxide Layer, *Sensors and Materials*, 29(1), pp. 57-63.
- [11] Look, H. -P., P. D. Wentzell(2012), Detection limits of chemical sensors: Applications and misapplications, *Sensors and Actuators B* 173, pp. 157-163.
- [12] Rothschild, A. and Y. Komem(2004), The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors, *J. Appl. Phys* 95, pp. 6374-6380.
- [13] Tan, M. X., P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, and N. S. Lewis(1994), Principles and applications of semiconductor photo electrochemistry, *Progress in inorganic chemistry*, pp. 21-144.
- [14] Zhang, H. and S. G. Weber(2011), Teflon AF Materials, *Fluorous Chemistry*, TOPCURRCHEM, p. 308.

Received : 2022. 11. 10.

Revised : 2022. 12. 27.

Accepted : 2022. 12. 28.