

해양산업시설 배출 HNS 모니터링을 위한 고감도 금속산화물 나노입자 센서에 대한 연구

이창한* · 안상수** · 허유나*** · 조영지**** · 장지호***** · 이상태***** · 오상우***** · 이문진*****

*, ** 한국해양대학교 나노반도체공학과 석사과정, *** 한국해양대학교 나노반도체공학과 학사과정,

**** 한국해양대학교 나노반도체공학과 박사, ***** 한국해양대학교 나노반도체공학과 교수,

***** 한국해양대학교 해사인공지능·보안학부 교수, ***** 한국해양과학기술원 부설 선박해양플랜트연구소 박사

Study on High Sensitivity Metal Oxide Nanoparticle Sensors for HNS Monitoring of Emissions from Marine Industrial Facilities

Changhan Lee* · Sangsu An** · Yuna Heo** · Youngji Cho** · Jiho Chang*** · Sangtae Lee*** · Sangwoo Oh**** · Moonjin Lee*****

*, ** Graduate student, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

*** Senior, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

**** Ph.D, Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

***** Prof., Major of Nano-semiconductor Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

***** Prof., Division of Maritime AI & Cyber Security, Korea Maritime & Ocean University, Busan, 49112, Korea

***** Ph.D., Maritime Safety and Environmental Research Division, Daejeon, 34103, Korea

요 약 : 수처리 후 직접 해양으로 배출하는 산업시설 등에서 Hazardous and Noxious Substance (HNS) 농도 변화를 연속 자동 측정하기 위한 센서의 기본적 성능으로 상온에서도 ppb 수준의 검출이 가능한 센서가 필요하다고 판단하여 기존의 센서의 감도를 높이기 위한 방법을 제안하였다. 우선 나노입자 박막에 전도성 탄소계 첨가물을 이용하여 필름의 전도도를 높이는 방법과 촉매 금속을 이용하여 표면에서의 이온 흡착도를 높이는 방법에 대해서 각각 연구하였다. 전도성 개선을 위해서 ITO 나노입자를 활용한 필름에 carbon black을 첨가물로 선택하여, 첨가물 함유량에 따른 센서의 성능변화를 관찰하였다. 그 결과 CB 함량 5 wt% 정도에서 전도성 증가에 의한 저항과 응답시간의 변화를 관찰할 수 있었고, 유기용제를 대상으로 한 실험에서 검출하한은 250 ppb 정도까지 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 액체 중 이온 흡착도를 높이기 위하여 센서 표면에 촉매로 Au를 스퍼터로 제작한 표면 촉매층을 형성한 시료를 이용한 실험에서 센서의 응답은 20% 이상 증가하고 평균 검출하한은 61 ppm까지 낮아지는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 금속산화물 나노입자를 활용한 화학저항형 센서가 상온에서도 수십 ppb 정도의 HNS를 검출할 수 있다는 것을 확인하였다.

핵심용어 : 해양산업시설, 위험유해물질, 실시간 모니터링, 센서, 금속나노입자

Abstract : A sensor is needed to continuously and automatically measure the change in HNS concentration in industrial facilities that directly discharge to the sea after water treatment. The basic function of the sensor is to be able to detect ppb levels even at room temperature. Therefore, a method for increasing the sensitivity of the existing sensor is proposed. First, a method for increasing the conductivity of a film using a conductive carbon-based additive in a nanoparticle thin film and a method for increasing ion adsorption on the surface using a catalyst metal were studied. To improve conductivity, carbon black was selected as an additive in the film using ITO nanoparticles, and the performance change of the sensor according to the content of the additive was observed. As a result, the change in resistance and response time due to the increase in conductivity at a CB content of 5 wt% could be observed, and notably, the lower limit of detection was lowered to about 250 ppb in an experiment with organic solvents. In addition, to increase the degree of ion adsorption in the liquid, an experiment was conducted using a sample in which a surface catalyst layer was formed by sputtering Au. Notably, the response of the sensor increased by more than 20% and the average lower limit of detection was lowered to 61 ppm. This result confirmed that the chemical resistance sensor using metal oxide nanoparticles could detect HNS of several tens of ppb even at room temperature.

Key Words : Marine industrial facilities, Hazardous Noxious Substances, Resalttime monitoring, Seonsor, Metal oxide nanoparticles

* First Author : dgks114@gkmou.ac.kr, 051-410-4833

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

1. 서론

환경 감시와 모니터링에 대한 중요성은 날이 더 해가고 있다. 대기오염, 토양오염, 수질오염, 해양오염 등 다양한 환경 이슈별로 온도, 습도, 가스, 먼지, 소음, 빛, 수질, 대기, 압력센서 등 다양한 환경센서가 활용되고 있다. 이 중 수질관리 관점에서는 국내에서도 2004년부터 TMS(TeleMonitoringSystem) 관리계획을 수립하여 2020년 현재, 984개소 수질 TMS 관제 센터가 구축되어 연속자동 측정법을 활용한 수질관제 시스템이 작동 중이다(National Law Information Center(국가법령정보센터), 2022a). 즉, Table 1에 보인 것 같이 현재 TMS 수질 관리체계상 총인, 총질소, 용존 산소, 중금속 이온 등의 연속자동 모니터링이 이뤄지고 있다. 하지만 HNS에 대한 연속자동 모니터링은 아직 미적용 상태이다. 일부 지역을 대상으로 잔류 농약 등에 대한 정기적 모니터링이 이뤄지고 있지만, 유기용매를 포함한 700여 종에 달하는 HNS는 분자량이 작아 정밀 장비를 이용한 실험실 분석이 필수적이며 이는 현장에서 지속적 모니터링에 적용할 수 있는 센서는 존재하지 않기 때문이다. 하지만 해양산업시설에서는 HNS가 바다로 직접 배출될 가능성이 있으며, 이에 대한 적절한 대응체계가 필요한 상황이다. 따라서 고감도 액체 HNS를 연속자동 모니터링할 수 있는 센서 기술의 개발이 필요한 상황이다.

관련된 기존의 연구로는 수중에서도 안정하며 적절한 전도성을 갖는 금속산화물 나노입자를 이용한 전기전도성 필름을 이용하여, 넓은 표면적을 갖는 나노입자 표면에서 일어나는 전기화학적 반응에 의해 변화하는 전기저항을 측정하여 수중에서도 HNS의 농도를 감지할 수 있는 센서가 개발되어 있으나(Lee et al., 2017; Lee et al., 2022) 해양산업시설에서 배출되는 HNS를 연속자동 측정하기 위해서는 보다 높은 응답도 (낮은 검출하한)를 갖는 센서를 확보할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 높은 응답도를 갖는 센서를 개발할 목적으로 금속 촉매나 탄소계 첨가물을 이용하여 센서의 동작 성능의 변화를 확인해 보았다.

2. 이론적 배경

2.1 금속산화물 나노입자(metal oxide nano particle : MONP) 센서의 작동원리(Tan et al., 1994)

MONP 센서의 기본적 작동 원리를 알아보면 다음과 같다. MONP 필름과 용액 사이의 계면이 형성되면, 일반적으로 필름의 화학적 포텐셜(Fermi energy : E_F)는 용액의 전기화학 포텐셜($E[A/A^-]$) 보다 음의 값을 가질 것으로 예상할 수 있다. 이때 용액의 전기화학적 포텐셜은 다음 식과 같이 주어지는데 여기서 A는 전기적으로 활성화된 억셉터의 농도($[A]$)와 도너의 농도($[A^-]$)이다.

Table 1. Summary of standard water pollution test process

Test standard	Measuring item	Measuring range (resolutoin)	Detection limit	Detection method(sensor)
ES 04903.1e	BOD	0~200 mg/L	Twice the span drift	oxygen electrode, oxygen sensor
ES 04904.1d	pH	pH 0~14 or pH 0~12 (pH 0.1)	0 ~ 40 °C (water temperature)	glass electrode, antimony electrode
ES 04905.1c	water temperature	-10~50 °C (0.1 °C)	-	metal oxide thermistors
ES 04906.1f	TOC	Stream water, lake waater 0.1~25 mg/L (0.1 mg/L) sewage, waste water 1~200 mg/L (1.0 mg/L)	Limit of quantification : 0.3 mg/L Twice the zero drift	Wet chemical oxidation method (platinum catalyst + spectroscopy)
ES 04907.1e	TP - (Continuous automatic measurement)	0~20 mg/L (0.1 mg/L)	Twice the zero drift	Ascorbic acid reduction method (spectroscopic method)
ES 04908.1c	TN -(Continuous automatic measurement)	0~100 mg/L (0.1 mg/L)	Twice the zero drift (Interference by bromine or chromium ions)	Absorption spectroscopy, cadmium reduction method
ES 04909.1c	COD	0~200 mg/L	Twice the zero drift	Depending on the chlorine ion concentration, acid method, alkali method

$$E\left(\frac{A}{A^-}\right) = E^0\left(\frac{A}{A^-}\right) + \frac{kT}{n_e} \ln\left(\frac{[A]}{[A^-]}\right) \quad (1)$$

따라서 위 식은 용액의 농도에 따라서 전기화학 포텐셜 E가 변함을 설명하고 있다. 이러한 초기의 화학적 포텐셜의 차이는 Fig. 1(a)와 (b)을 통해서 설명하듯 계면을 통한 전하의 이동에 의해서 평형상태를 갖게 된다. 이 경우 필름을 n형 반도체로 가정하면, 필름으로부터 음전하가 용액으로 이동하게 된다. 따라서 필름의 표면에는 두께 W를 갖는 양전하층(표면공간전하층)이 형성된다. 이러한 변화에 의해서 표면의 전하농도가 변화하게 되고 이때 표면의 전하농도 n_s 는 표면 공간전하층의 변화에 따라서 다음과 같이 변화한다.

$$n_s = n_b \exp\left(-\frac{qV_{bi}}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서 V_{bi} 는 $x=W$ 지점에서의 $V(x)$ 이다. 여기서 필름의 전도성 $\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p$ 로 나타낼 수 있으므로 V_{bi} 가 증가하면 n_s 가 감소하여 필름의 저항은 증가하게 된다. 결론적으로 표면전하의 변화에 따라서 전도도가 변화하며, 센서의 저항 변화의 형태로 용액의 농도를 결정할 수 있는 것이다.

일반적으로 금속산화물 나노입자 필름은 Fig. 1(c)에 보인 것처럼 평균 직경 D를 갖는 상당구로 이루어졌다고 볼 수 있다(Rothschild and Komem, 2004). 이때 필름이 충분한 온도에서 소결되면 각각의 상당구 사이의 전하의 이동이 비교적 자유로운 전도성 채널(conduction channel)이 형성된다. 이 전도성 채널 내부에는 비교적 낮은 포텐셜 장벽만 존재하므로 양호한 전도성을 보이게 된다. 반면, 나노입자가 충분히 소결되지 않아 각각의 나노입자 사이의 거리가 멀어지게 되면 비교적 큰 포텐셜 장벽이 존재하여 전도성을 낮추는 작용을 하게 된다. 여기서 필름의 전도성의 감소는 무자극시 저항(R_0)을 증가시켜 결과적으로 센서의 응답 ($\Delta R = R / R_0$)을 낮추는 작용을 할 것이다. 따라서 금속산화물 나노입자 필름을 적절한 온도에서 소결하여 양호한 전도성 채널을 형성시키는 것은 높은응답도를 갖는 센서의 개발을 위해서 매우 중요하다. 다만, 높은 온도에서 소결을 하여 전체 나노입자가 하나로 융합하게 된다면 필름의 전도성은 최대값을 갖게 되겠지만, 액체 중 이온들과 작용할 수 있는 표면적이 줄어들며 오히려 센서의 응답도는 낮아질 것이다. 더욱이 MONP의 소결 조건은 기관 재료나 소자의 안정성의 관점에서도 한계를 가지게 되어 소결온도를 높이는 접근 방법은 한계를 갖게 된다. 때문에 본 연구에서는 전도성이 큰 활성카본을 필름에 첨가하여 입자 간 포텐셜 장벽을 완화시켜 전도성을 높이는 효과를 기대할 수 있다고 판단하였다. 또한, 센서의

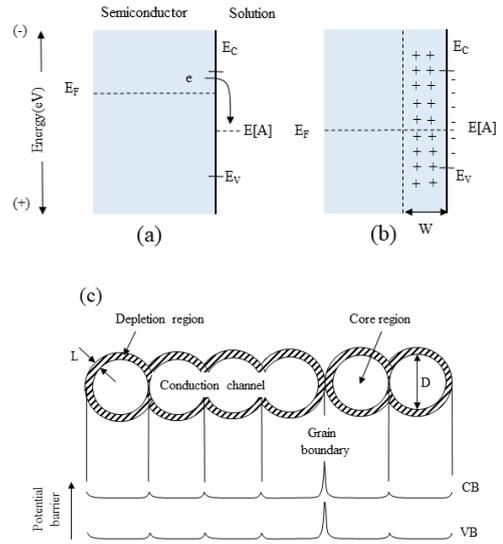


Fig. 1. Theoretical background of metal-oxides nanoparticle film sensors.

응답도를 높이기 위한 다른 방법으로 금속산화물 나노입자의 표면을 촉매 금속을 코팅하는 방법을 생각할 수 있다. 촉매로 나노입자의 표면을 코팅하면 촉매 작용에 의해서 표면에 흡착되는 이온의 농도가 늘어나 표면 공간전하층의 변화가 증가하여 센서의 응답을 높이는 작용을 할 것으로 기대된다.

2.2 실험방법

2.2.1 센서의 개발사양

바다로 배출되는 HNS를 실시간 모니터링하기 위해서는 일반적으로 HNS 별 허용 농도 (또는 배출 가능 농도 PEL)보다 낮은 수준이 검출 가능해야 할 것이다. 그 측정범위에 대해서는 물환경보전법(National Law Information Center(국가법령정보센터), 2022b), 수질오염공정시험기준(National Law Information Center(국가법령정보센터), 2022c)이 제시되어 있다. 이를 발체하여 Table 1에 정리하였고 본 연구에서 개발하려고 하는 센서의 성능도 이러한 조건을 충족하는지 확인 할 필요가 있다. 이 외에도 해양산업시설을 방문하여 현업 담당자들과의 인터뷰를 통하여 기술적 요구사항을 파악하고, 지적재산권 조사를 통하여 제안한 기술의 범위를 확인 하였다. 이러한 목적의 연구에 적용 가능한 MONP로는 Table 2에 정리한 것처럼 여러 가지 MONP를 활용할 수 있음을 조사하였다. 본 연구에서 선택한 ITO 및 5종의 금속산화물 나노입자(SnO, WO, InO, ZnO, CuO)를 인쇄기법으로 필름을 제작하기 적합한지 판단하기 위하여 각각 전자현미경과 X선 회절 장치를 이용하여 나노입자의 형상과 입도를 조사하였

Table 2. Summary of the reported performances of metal-oxide nanoparticle sensors for the detection of gas/liquid phase substances

Metal Oxides [ref]	Oxides with Additives(Dopant)	Operating Temperature (°C)		Range of Detection Limits [ppm]		Response Time[s]	
Tin-Oxide Nanomaterials (Korotcenkov et al., 2002)	SnO ₂ (Pd)	25	500	0.00001	0.00005	1	90
Tin-Oxide Nanomaterials (Helwig et al., 2007)	SnO ₂ (with gold)	25	410	0.0001	0.0001	0	480
Tin-Oxide Nanomaterials (Fields et al., 2006)	SnO ₂	25	80	0.0002	0.0002	0	240
Zinc-Oxide Nanomaterials (Pandis et al., 2007)	ZnO-Au	30	90	0.0003	0.0003	0	600
Inium-Oxide Nanomaterials (Wang et al., 2007)	In ₂ O ₃	25	25	0.04	0.72	0	120
Zinc-Oxide Nanomaterials (Wang et al., 2006)	ZnO	25	25	0.1	1	0	1200
Tin-Oxide Nanomaterials (Choudhury et al., 2006)	SnO ₂	25	25	0.5	0.5	0	600
Tungsten-Oxide Nanomaterials (Hoel et al., 2005)	WO ₃ (Pd)	25	200	0.5	10	192	600
Tin-Oxide Nanomaterials (Partridge et al., 2009)	SnO ₂	25	290	0.51	2.12	45	45
Inium-Oxide Nanomaterials (Bianchi et al., 2006)	In ₂ O ₃	25	200	1	5	0	600
Tungsten-Oxide Nanomaterials (Khotko et al., 2005)	WO ₃ (In)	25	200	1	5	0	30
Tin-Oxide Nanomaterials (Kong and Li, 2005)	SnO ₂ -CuO	25	70	3	3	15	15
Tin-Oxide Nanomaterials (Choudhury et al., 2006)	SnO ₂	25	25	5	30	10	10
Tungsten-Oxide Nanomaterials (Hoel et al., 2004)	WO ₃	27	427	5	100	0	600
Tungsten-Oxide Nanomaterials (Riu et al., 2006)	WO ₃	27	427	5	100	0	600

다. 또한, 금속산화물 나노입자와 유기 바인더를 혼합한 페이스트를 제작하고, 이를 적용하여 필름을 제작하였다.

2.2.2 금속산화물 나노입자 필름의 제작 및 분석 방법

센서 제작은 인쇄전자(printed electronics) 기법 중에서도 경제적이면서 다양한 물질을 이용할 수 있는 장점이 있는 Screen Printing 기법을 사용하였다. MONP(입도 20~70 nm)와 α -terpineol 과 ethylcellulose를 혼합하여 제작한 유기 바인더를 이용한 paste를 제작하고, 이를 석영(SiO₂) 기판 상에 인쇄하고 바인더를 제거하기 위한 열처리를 100°C에서 3시간 진행하였다. 그리고 필름 양쪽 끝에 상용 Ag paste를 이용하여 전극을 형성하였다. 이때 기판의 크기는 20×20 mm²이고 인쇄박막은 16×13 mm²로 제작하였다. 또한, 필름의 두께는 30±2.3 μm였

다. 필름의 전도성 제어를 위해서 첨가한 활성탄소(Carbon black)는 질량비로 0 wt%~50 wt%까지 혼합하였다. 또한, 촉매로는 Au를 사용하였는데 스퍼터를 이용하여 인쇄한 필름 위에 20 nm 두께로 스퍼터링하여 사용하였다. 제작한 인쇄박막은 센서 응용에 적합한지 판단하기 위하여 전기적 특성을 분석하였다. 전기적 특성은 I-V sourcemeter (Keithely 2400)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 본 실험에서 선정된 금속산화물 나노입자(ITO, SnO, WO, InO, ZnO, CuO)를 이용하여 인쇄필름을 제작하고 이 필름이 센서로 활용하기 적당한 저항을 보이는지 확인하였다.

그 결과 ITO, ZnO로 제작한 인쇄 필름만이 수 kΩ 정도의 저항을 나타내 센서로 적용할 수 있는 수준임을 알 수 있었다. 따라서 두 종류의 재료에 대해서 실험을 진행하였으며 우선 선행연구 결과와 비교해 보기 용이한 ITO 필름을 이용한 실험을 진행하였다. 먼저 ITO 페이스트에 탄소계 첨가물 (Carbon Black : CB)을 첨가하여 필름의 전기전도성을 제어 실험을 진행하였다. Fig. 2는 ITO:CB 필름 중 일부 시료들의 표면 사진이다. Fig. 2 (a) ITO 필름의 사진인데, 가운데 부분은 검지부(detection part)이고 양쪽 끝부분에 Ag 전극이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2 (b)~(d)는 CB의 질량비가 2.4 ~ 50 wt%인 시료들이다. ITO:CB 필름의 두께는 $13.4 \pm 1.4 \mu\text{m}$ 였다. CB의 무게비가 늘어날수록 검은색이 짙어졌고 각 시료의 전기저항은 줄어들었다.

이러한 ITO:CB 필름의 특성 변화를 Fig. 3에 정리하였다. Fig. 3 (a)는 ITO:CB 필름의 전기저항 변화이고, 이를 이용하여 센서 동작을 확인하였을 때 응답시간(Fig. 3 (b))과 검출하한(limit of detection LOD, Fig. 3(c))의 변화를 보여준다. 응답시간과 LOD의 변화는 센서의 성능인자이다. 본 연구에서 사용한 센서의 성능인자는 응답도(ΔR)는 R/R_0 로 액체 접촉 전 안정상태의 기준저항 대비 액체 접촉 시의 저항, 감도(S)는 용액의 농도 변화에 따른 센서의 저항 변화율($\delta R/\delta C$), 선형성(R^2)은 실제 측정된 데이터들을 선형회귀하였을 때 얻어진 결정계수, 검출범위(detection range)는 선형성이 0.9 이상인 용액의 농도범위, 센서의 응답은 허용노출농도(permeable exposure level)에서의 응답도, 응답시간 (τ)은 센서의 응답의 10~90%까지의 변화시간 등이다.

우선 Fig. 3 (a)에서 CB가 혼합되면 약 10 wt%까지 급속히 저항이 감소되다가 저항 변화율이 완화된었다. 이러한 변화의 원인을 고찰해 보면, 각 시료의 열처리 온도는 동일하였으므로 입자간의 소결 정도의 변화에 의한 전도성 채널의 변화는 크지 않다고 볼 수 있다. 따라서 첨가된 CB는 그래인 사이의 포텐셜 장벽을 낮춰 필름의 전도성이 향상되었다고 볼 수 있다. 여기서 필름을 구성하는 그래인 사이의 포텐셜 장벽이 낮아지면 유효 이동도는 증가할 것이므로 센서의 반응속도도 빨라질 것으로 예상할 수 있다. 실제로 Fig. 3 (b)에 정리한 센서의 응답시간의 변화를 보면, ITO:CB 필름의 저항 변화에 비례해서 응답시간이 감소하고 있다. 이러한 변화는 앞에서 설명한 바와 같이 ITO:CB 필름을 구성하는 그래인 사이의 포텐셜 장벽의 감소에 의한 전도성의 증가로 설명할 수 있다. 본 실험에서는 EtOH을 대상으로 검출하한은 250 ppb 정도까지 낮아짐을 확인하였다.

하지만 Fig. 3 (c)의 LOD의 변화를 보면 저항과 응답시간의 변화와 다른 경향이 관찰되었다. CB의 함량이 ~5 wt% 정도에서 센서의 LOD가 최소값을 보이다, CB 함량이 증가하

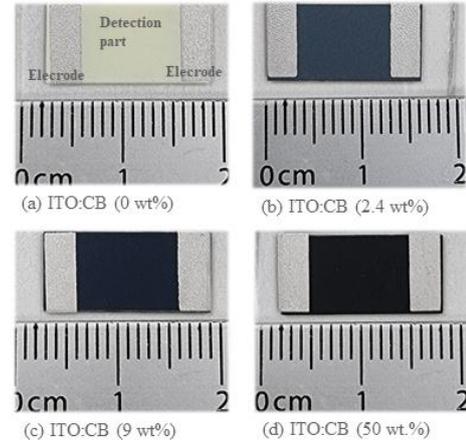


Fig. 2. ITO:CB (0~50 wt%) printed sensor.

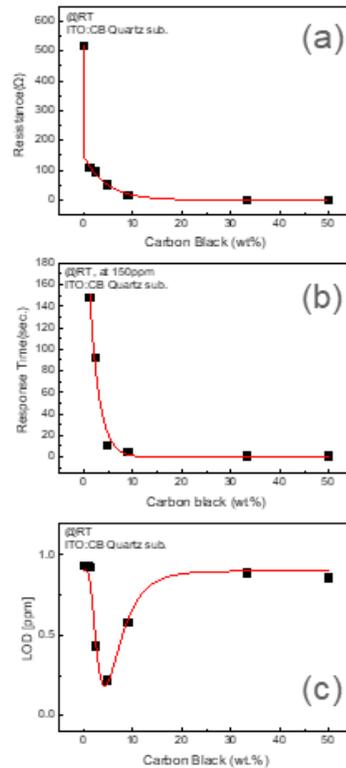


Fig. 3. Sensor characteristics change according to the amount of carbon black (a) change in electrical resistance, (b) response time change, (c) LOD change.

면 다시 증가하는 경향이 관찰되었다. 이러한 경향은 앞서 이론적 배경에서 설명하였듯 센서의 응답은 1) 표면반응에 의한 표면공핍층의 변화에 의한 캐리어의 발생과 2) 발생한 캐리어의 이동에 의한 신호검출이라는 두 가지 단계에 의해서 결정되는 것이므로 전도성 향상과 관련된 변화만으로는

Table 3. Comparison of ITO and Au-sputtered ITO film sensor performances

HNS	Specimens	Sensitivity [100ppm]	LOD [ppm]	Linearity [R ²]	Detection range [ppm]	Sensor Response [at 200 ppm]	Sensor Response time[sec] [at 200 ppm]
EtOH	ITO	0.036	0.0899	0.938	50 ~ 300	1.465	10
	Au/ITO	0.0211	0.098	0.930	50 ~ 250	1.9	200

센서의 응답이 결정되지 않기 때문에 설명할 수 있다.

따라서 Fig. 3에 설명한 결과를 요약하면 CB의 첨가에 의해 필름의 저항과 전도성이 증가하며, 이는 적절한 CB의 첨가량에서 센서의 응답도를 개선하는 효과를 가지고 있음을 확인하였다.

다음으로 앞에서 설명한 바와 같이 표면에서의 촉매반응에 의한 성능 개선에 관해서 연구하였다. Fig. 4는 Au를 촉매로 사용한 ITO 필름 샘플의 사진이다. Fig. 4 (a)는 ITO 필름, (b)는 2.5 nm, (c)는 5 nm, (d)는 6.5 nm의 두께의 Au 층을 스퍼터를 이용하여 성막한 샘플이다. Au 스퍼터층의 두께가 두꺼워짐에 따라 Au 층이 불투명해지며 샘플 표면의 색이 어둡게 변하고 있는 것이 관찰된다. 스퍼터 Au 층은 필름의 표면을 코팅하여 표면에서의 이온 흡착도를 높여 표면 공간전하영역의 변화를 증대시킬 것으로 예상된다. 하지만 스퍼터 Au 층의 두께가 두꺼워질수록 박막의 전기전도 중 표면의 Au 층을 통한 전도의 영향이 커질 것이다.

이렇게 되면 마치 금속층을 이용한 화학저항(chemiresistive) 방식의 센서와 같이 작동하게 되며, 결국 금속 전도층 내의 캐리어 밀도의 변화가 저항의 변화를 주도하게 되는데, 금속 전도층은 캐리어 농도가 높으므로 감도는 줄어들게 된다. 따라서 Au 층은 센서의 응답도 관점에서 최적 두께를 가질 것으로 예상된다. 실제로 본 실험에서도 ITO 필름의 응답도(ΔR)가 1.5일 때를 기준으로 Au 층의 두께 26 nm일 때 응답도가 3으로 2배 정도 증가하였으나 Au 층의 두께가 더 증가할 때 응답도는 2 정도로 감소하여 포화되는 것이 관찰되었다. 따라서 본 실험에서는 Au 층의 두께를 26 nm로 선정하였다.

Table 3에는 Au 촉매를 적용한 시료의 센서동작 특성을 정리하였다. 대표적인 유기용제인 EtOH를 이용하여 성능을 비교하였다. 성능에 주목할 만한 변화는 관찰되지 않았으나, 200 ppm 농도에서 측정된 센서의 응답이 29.6% 증가하였다. 또한, 센서의 응답시간은 20배 증가하였고 LOD의 경우에는 큰 변화가 나타나지 않았다. 앞서 설명한 대로 센서의 응답시간은 표면에 흡착되는 이온 농도에 비례해서 증가할 것이므로 촉매작용에 의한 결과로 설명할 수 있다고 판단하였다.

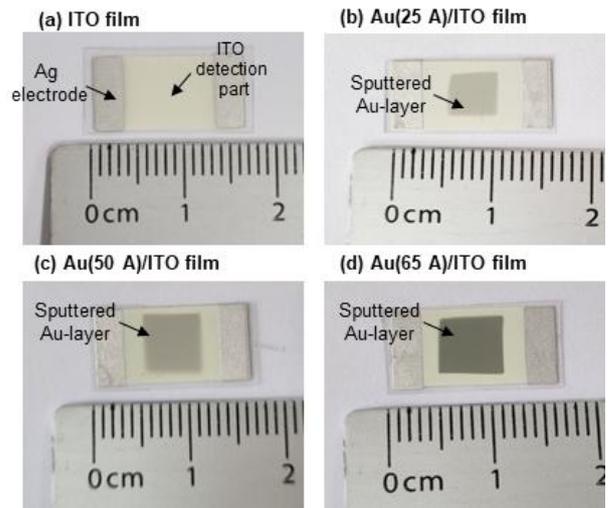


Fig. 4. Au sputtered ITO film (a) ITO film (b) Au(25 Å)/ITO film, (c) Au(50 Å)/ITO film, (d) Au(65 Å)/ITO film.

4. 결론

고감도 금속산화물 나노입자 센서의 개발을 위하여 ITO 나노입자를 이용하여 제작한 센서에 활성카본 첨가물과 Au 촉매를 적용하여 센서의 HNS 검출성능의 변화를 관찰하였다. CB 함량 5 wt% 정도에서 전도성 증가에 의한 저항과 응답시간의 변화를 관찰할 수 있었고, EtOH를 대상으로 한 실험에서 검출하한은 250 ppb 정도까지 낮아지는 것을 확인하였다. 또한, Au를 표면 촉매층을 이용한 시료에서 EtOH에 대한 센서의 응답은 20% 이상 증가하고 검출하한의 평균은 61 ppb까지 낮아지는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 금속산화물 나노입자를 활용한 화학저항형 센서가 상온에서도 수십 ppb 정도의 HNS를 검출할 수 있다는 것을 확인하였다.

사 사

이 논문은 2022년도 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(20210660, 해양산업 시설 배출 위험유해물질 영향평가 및 관리기술 개발).

References

- [1] Bianchi, S., E. Comini, M. Ferroni, G. Faglia, A. Vomiero, and G. Sberveglieri(2006), Indium oxide quasi-monodimensional low temperature gas sensor, *Sensors and Actuators B:Chemical*, B118, pp. 204-207.
- [2] Choudhury, S., C. A. Betty, K. G. Girija, and S. K. Kulshreshtha(2006), Room temperature gas sensitivity of ultrathin SnO₂ films prepared form Langmuir-Blodgett film precursors, *Applied Physics Letters*, 89, 071914.
- [3] Fields, L. L., J. P. Zheng, Y. Cheng, and P. Xion(2006), Room-temperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobel, *Applied Physics Letters*, 88, 263102.
- [4] Helwig, A., G. Muller, M. Eickhoff, and G. Sberveglieri(2007), Dissociative gas sensing at metal oxide surfaces, *IEEE Sensors Journal*, 7, pp. 1675-1679, and the references therein.
- [5] Hoel, A., L. F. Reyes, P. Heszler, V. Lantto, and C. G. Granqvist(2004), Nanomaterials for environmental applications: Novel WO₃-based gas sensors made by advanced gas deposition, *Current Applied Physics*, 4, pp. 547-553.
- [6] Hoel, A., L. F. Reyes, S. Saukko, P. Heszler, V. Lantto, and C. G. Granqvist(2005), Gas sensing with films of nanocrystalline WO₃ and Pd made by advanced reactive gas deposition, *Sensors and Actuators B:Chemical*, B105, pp. 283-289.
- [7] Khotko, V., E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, and X. Correig(2005), Gas sensing properties of nanoparticle indium-doped WO₃ thick films, *Sensors and Actuators B:Chemical*, B111-B112, pp. 45-51.
- [8] Kong, X and Y. Li(2005), High sensitivity of CuO Modified SnO₂ nanoribbons to H₂S at room temperature, *Sensors and Actuators B:Chemical*, B105, pp. 449-453.
- [9] Korotcenkov, G., V. Brinzari, J. Schwank, and A. Cerneavshi (2002), Possibilities of aerosol technology for deposition of SnO₂-based films with improved gas sensing characteristics, *Materials Science and Engineering*. C19, pp. 73-77.
- [10] Lee, C. H., J. H. Noh, S. S. An, S. T. Lee, D. M. Seo, M. J. Lee, and J. H. Chang(2022), pH Sensor Application of Printed Indium-Tin-Oxide Nanoparticle Films, *Journal of Sensor Science and Technology*, 31(2), pp. 85-89.
- [11] Lee, S. H., 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.
- [12] National Law Information Center(국가법령정보센터), Enforcement Decree of the Water Environment Conservation Act(물환경보전법시행령), <https://www.law.go.kr/법령/물환경보전법시행령>, 2022a, (accessed 2022.07.01).
- [13] National Law Information Center(국가법령정보센터), Water Environment Conservation Act(물환경보전법), <https://www.law.go.kr/법령/물환경보전법>, 2022b, (accessed 2022.03.25).
- [14] National Law Information Center(국가법령정보센터), Water Pollution Process Test Standards(수질오염공정시험기준), <https://www.law.go.kr/행정규칙/수질오염공정시험기준>, 2022c, (accessed 2022.02.21).
- [15] Pandis, C., N. Brilis, E. Bourithis, D. Tsamakis, H. Ali, S. Krishnamoorthy, A. A. Iliadis, and M. Kompitsas(2007), Low-temperature hydrogen sensors based on Au nanoclusters and Schottky contacts on ZnO films deposited by pulsed laser deposition on Si and SiO₂ substrates, *IEEE Sensors Journal*, 7, pp. 448-454.
- [16] Partridge, J. G., M. R. Field, A. Z. Sadek, K. Kalantar-zadeh, J. D. Plessis, M. B. Taylor, A. Atanacio, K. E. Prince, and D. G. McCulloch(2009), Fabrication, structural Characterization and testing of a nanostructured tin oxide gas sensor, *IEEE Sensors Journal*, 9, pp. 563-568.
- [17] Riu, J., A. Maroto, and F. X. Rius(2006), Nanosensors in environmental analysis, *Talanta*, 69, pp. 288-301, and the references therein.
- [18] Rothschild, A. and Y. Komem(2004), The effect of grain size on the sensitivity of nanocraystalline metal-oxide gas sensors, *Journal of Applied Physics*, 95, pp. 6374-6380.
- [19] 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 photoelectrochemistry, *Progress in inorganic chemistry*, 41, pp. 21-144.
- [20] Wang, C., X. Chu, and M. Wu(2006), Detection of H₂S down to ppb levels at roomtemperature using sensors based on ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B:Chemical*, B113, pp. 320-323.
- [21] Wang, C. Y., V. Cimalla, T. Kups, C. -C. Rohlig, T. Stauden, O. Ambacher, M. Kunzer, T. Passow, W. Schirmacher, W. Pletschen, K. Kohler, and J. Wagner(2007), Intergration of In₂O₃ nanoparticle based ozone sensors with GaInN/GaN lighth emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 91, 103509.

Received : 2022. 11. 10.

Revised : 2022. 12. 27.

Accepted : 2022. 12. 28.