

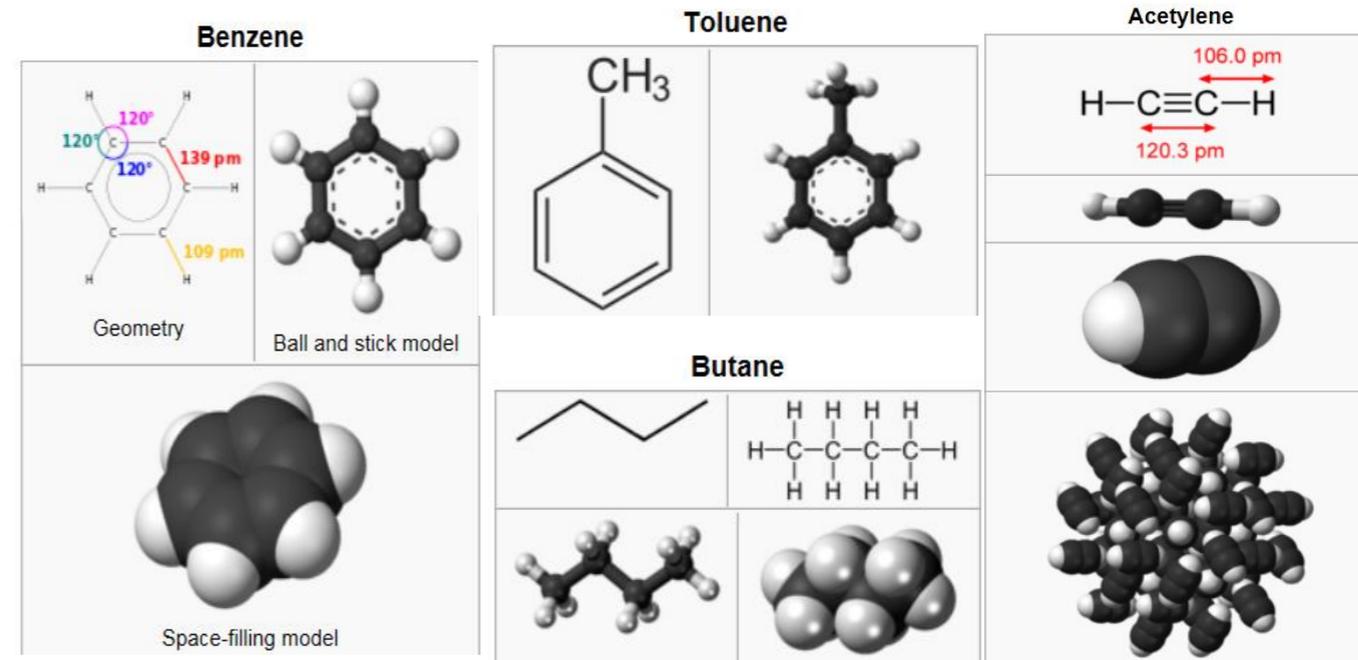
플라즈모닉 VOCs 센서

정미 (중앙대학교 신기능 이미징 연구소)

- 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile organic compounds) 센서는 금속 나노 구조 배열의 플라즈모닉스 효과를 활용하여 극 미량의 VOCs 물질을 검출할 수 있는 고민감도 나노 분광측정 기술로 대기 속에 대기오염물질, 산업환경에서 유해 VOCs 물질을 검출할 수 있는 환경센서로 활용될 수 있을 것으로 기대되며, 질병의 조기진단용으로도 활용가능할 것이다.
- 우리 주위에는 많은 종류의 위험한 VOCs 가스가 존재하고, 공기오염으로 인한 생명의 위협이 초래될 수 있어 산업체나 대기 중에서의 VOCs를 검출하거나 모니터링 하여 경보시스템과 연동하여 위험을 초기에 대응할 수 있도록 환경모니터링분야에서 VOCs 센서는 매우 필요하다.
- VOCs물질은 발암성물질로 인체에 유해하며, 대기오염 물질이기도 하다. 대기 중에서 질소산화물(NO_x)과 반응하여 오존 등 광화학 산화제를 생성하여 광화학 스모그를 유발하는 지구온난화의 원인물질이며, 고농도의 대기 오염 물질에 의한 점막자극과 호흡기계로 장기간 노출되면 건강 장애가 발생하고, 호흡기계의 기능장애가 생겨 만성 기관지염, 만성 폐쇄성 폐질환 및 폐결핵 질환 등을 유발하거나 알레르기성 질환 관련병을 야기시킬수 있고,
- VOCs를 검출하는 센서가 질병 진단용으로 사용하는 연구가 많이 증가하고 있다. 당뇨병, 천식, 정신분열증, 신장병 등의 환자의 날숨에서 VOCs분석을 통해 질병관련된 VOCs를 연구하고 있다[1,2]. 피부암 조직과 건강한 인체조직은 다른 VOCs를 함유하고 있어 조직 상부의 냄새분석기를 통해 피부암을 진단하는 연구가 진행되고 있고, 인체의 날숨에서 존재하는 VOCs를 질병 진단용 마커로 사용하여 호흡검사로 폐암을 빠르게 진단하는 방법이 연구되고 있다[3,4].
- 플라즈모닉 기술을 이용한 가스센서 검출법은 높은 민감도를 가지는 가스 검출이 가능할 수 있을 것으로 여겨 그 응용성은 매우 클 것이다. [5,6]. 골드입자가 포함된 박막형태의 VOCs 센싱연구가 진행되었고[7], 표면증강라만 분광법(Surface-enhanced Raman spectroscopy)에 바탕을 둔 VOCs 검출이 연구되었고[8,9], 금속 나노입자 표면에 가스분자의 흡착에 의한 극히 작은 파장의 변화를 정밀하게 측정하는 국소표면 플라즈몬 공명(Localized Surface Plasmon Resonance) 센서를 활용한 VOCs 검출에 대한 연구가 진행되었다[9-11].
- 본고에서는 표면플라즈몬 공명특성을 활용한 VOCs센서의 응용에 대한 연구에 대하여 간략히 살펴보고자 한다.

1. Volatile organic compounds (VOCs)

휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile organic compounds)은 끓는 점이 낮아서 대기 중으로 쉽게 증발되는 액체 또는 기체상 유기화합물을 총칭이다. 산업체에 사용하는 용매에서 화학 및 제약공장이나 플라스틱 건조공정에서 배출 되는 파라핀, 올레핀, 방향족 화합물과 대기오염을 일으키는 메탄, 에틸렌, 벤젠, 벤조피렌 등 생활 주변에서 흔히 사용하는 탄화 수소류가 거의 VOCs물질이다.



VOCs물질 별 유해성

VOCs 물질명		물질별 유해성	기타
벤젠	Benzen	졸음, 의식불명, 설사, 현기증, 경련, 구토, 발암성 특히 백혈병 유발	특정대기유해물질
톨루엔	Toluene	중추신경계통의 기능저하, 피부염, 기관지염, 두통, 현기증유발	오존전구물질
부탄	Butane	졸음, 액체접촉시 동상	오존전구물질
에틸벤젠	Ethylbenzene	현기증, 두통, 졸음, 통증 시야가 흐려짐	특정대기유해물질
포름알데히드	Formaldehyde	호흡곤란, 심각한 화상, 통증, 수포, 복부경련, 발암성	특정대기유해물질
클로로포름	Chloroform	졸음, 두통, 통증, 설사, 현기증, 복통, 구토, 의식불명	특정대기유해물질
메탄올	Methanol	현기증, 구토, 복통, 호흡곤란, 의식불명	-
아세트산(초산)	Acetic acid	두통, 현기증, 호흡곤란, 수포, 화상, 시력상실, 복통, 설사	-
아세틸렌	Acetylene	현기증, 무기력증, 및 액체접촉시 동상	오존전구물질

2. VOCs detection by nanostructured metal oxides

인간의 몸은 미세한 분자들로 가득하다. 이런 모든 분자들이 질병의 단서가 된다. 이를 바이오 마커로 측정하면 질병과 관련된 분자진단으로 충분한 증거를 제공할 수 있다. 최근 날숨에서 VOCs 분석을 통해 이들 질병을 연구하고 있다. 그림 1은 질병에 따른 바이오 마커로서 VOCs를 건강한 사람과 환자와 비교한 연구결과이다. 그림 2는 여러가지 나노구조에 따른 기체와 VOCs의 선택성과 감도를 비교한 내용을 보여준다.

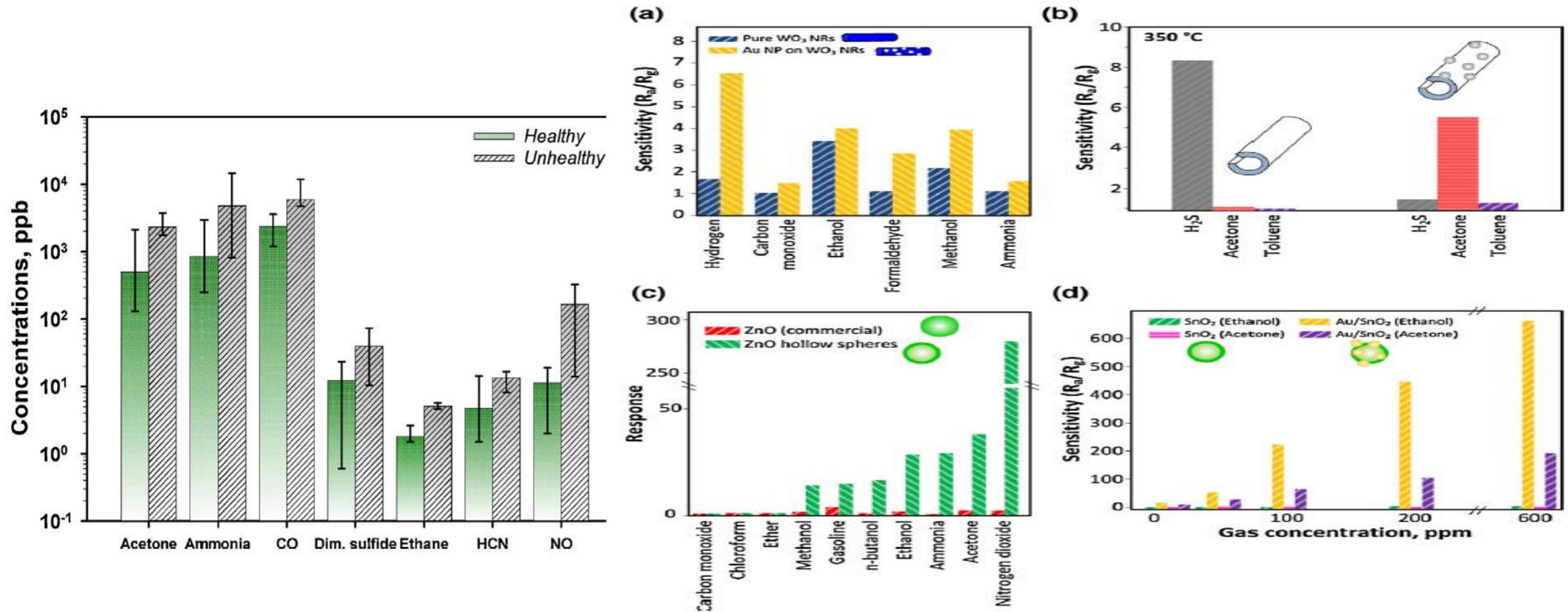


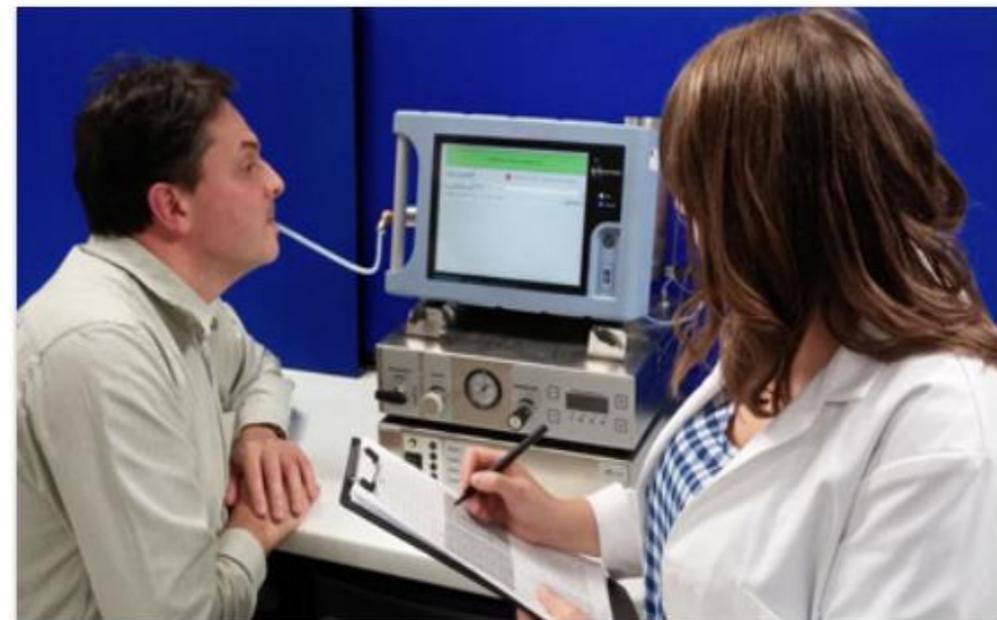
Fig. 1. Select breath markers with their average concentrations for healthy and unhealthy humans: acetone (diabetes), ammonia (kidney disease), carbon monoxide (lung inflammation), dimethyl sulfide (liver disease), ethane (schizophrenia), hydrogen cyanide (bacterial infection) and nitric oxide (asthma).

Fig. 2. Sensing performance was affected by different structures: (a) Decoration of WO_3 nanorods with Au nanoparticles increased the sensitivity and selectivity to hydrogen. (b) Gas sensor response to H_2S , acetone and toluene of pristine and Pt-functionalized WO_3 hemitubes. (c) Comparison of sensitivity to several analytes between commercial ZnO particles and hollow spheres (Fig. 4g). (d) Decoration of SnO_2 hollow spheres with Au nanoparticles increased the sensitivity and selectivity to ethanol against acetone.

3. VOCs detection in Exhaled breath

암이 걸린 환자에게는 독특한 냄새가 난다고 한다. 환자의 날숨에서 유기화합물의 분석을 통해 질병을 초기에 진단하는 호흡센서 기술이 연구되고 있고, 질병과 관련된 바이오마커역할을 하는 물질에 대한 연구가 진행되고 있다. 그림에서 보여준 기기는 환자의 호흡중에 존재하는 낮은 농도의 VOCs를 측정할수 있다.

Owlstone나노텍이란 회사는 폐암의 냄새를 맡는 기술을 개발하였다. 폐암을 나타내는 바이오 마커를 검출하기 위해 "호흡측정기(브레슬라이저)"의 종류를 사용한다. 이 루시드라는 폐암 진단 장치는 폐암 질병과 관련된 휘발성 유기화합물 (VOC)을환자의 호흡에서 분석해내는 소형 칩을 사용한다



Owlstone Breath Analyser

(<http://www.nanowerk.com/nanotechnology-news/newsid=39041.php>)

TABLE 4. VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS PRESENT IN THE EXHALED BREATH OF PATIENTS WITH LUNG CANCER

VOC (ppbv)	Patient No.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Isobutane	11	n.d.	5.6	13	n.d.	12	3.3	5.9
Methanol	63	n.d.	81	110	n.d.	n.d.	n.d.	82
Ethanol	350	220	270	350	2160	1100	310	64
Acetone	150	190	870	240	370	260	220	270
Pentane	1	2	3	1	2	2	2	2
Isoprene	140	99	100	190	120	160	120	3
Isopropanol	270	1000	680	230	370	290	390	280
Dimethylsulfide	1.8	0.4	n.d.	0.7	3	1.9	1.1	2.4
Carbon disulfide	1.4	n.d.	1.6	3	n.d.	1.6	n.d.	n.d.
Benzene	3.45	n.d.	6.6	1.4	0.9	3.5	1.1	1.3
Toluene	6.4	4.6	3.2	1.9	4	6.4	4.5	3.2

Definition of abbreviations: n.d = not detected; ppbv = parts per billion volume.

Am. J. Respir. Crit. Care Med. 171, 1286-1291 (2005).

4. VOCs detection based on SERS

현재 SERS(Se기판이나 LSPR의 플랫폼에 가장 많이 사용되고 있는 제조방법은 그림1의 나노구(sphere)를 활용하여 금속을 200 nm 증착시켜 금속나노구조 표면을 만든 AgFON(Ag film over nanosphere)기판과 폴리에스틸렌 나노 구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 50nm 증착 시키고 구를 제거하여 Ag나노삼각기둥 형태의 배열을 제조하는 방법이다[17]. 이들의 주기는 사용된 구의 크기에 의존하고, 금속 나노구조 배열에 따른 플라즈몬 공명특성은 물질의 유전상수, 형태, 크기를 비롯한 여러 요인에 영향을 받아 금속나노구조의 모양과 성분 따라 특정 파장 대에 플라즈몬 공명을 일으킨다.

아래 그림1과 같은 방법으로 제조된 나노구조배열을 플라즈모닉 센싱플랫폼으로 활용하여 가스를 검출하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 플라즈모닉 센싱 기술로 표면증강라만 분광법(SERS)기법에 가스 주입 장치를 새로이 접목시켜 그림 2와 같은 장비로 가스를 검출하여 SERS로 분석하는 방법이 시도 되었다.

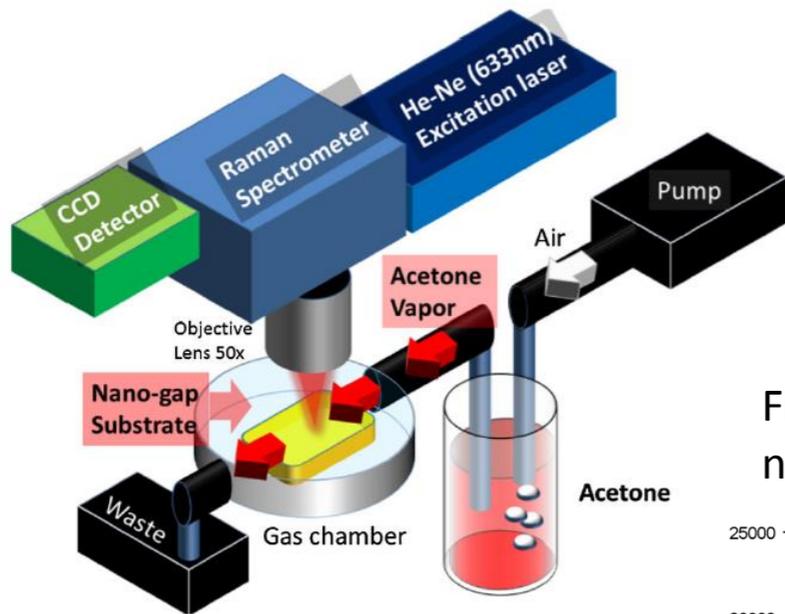


Fig.1. Schematic diagram of the experimental setup

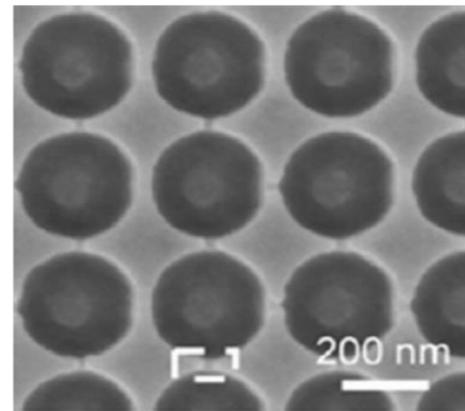


Fig.2. SEM image of the bimetallic nanogap nanostructure

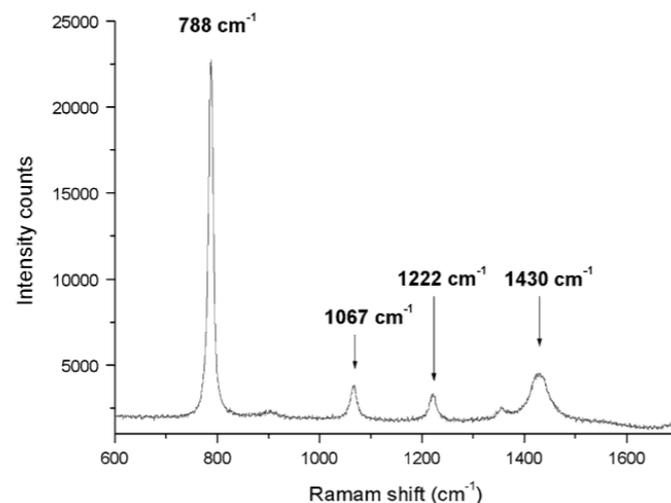


Fig.3. Raman spectrum of acetone solution

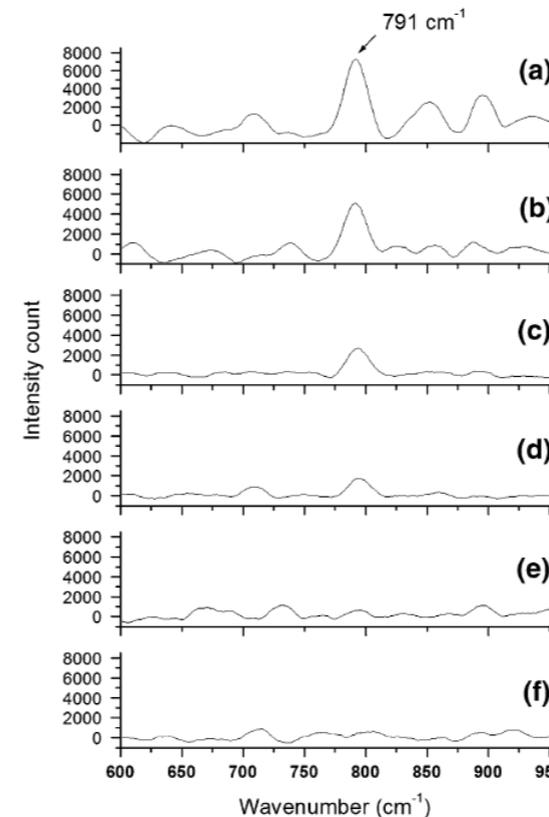


Fig. 4. Raman spectra recorded for different concentrations of acetone vapor a 24.5 %, b 10.3 %, c 3.5 %, d 1.5 %, e 0.7 % and f control spectrum

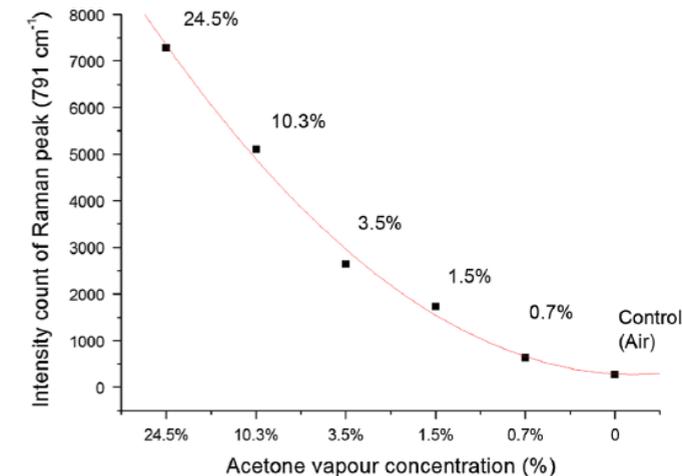


Fig. 5. Response curve of the platform for acetone vapor detection

5. VOCs detection based on LSPR

골드나노입자를 사용하여 LSPR센싱플랫폼으로 활용하여 질소가스아래에서 메탄올을 검출하였다. 그림 1은 가스 검출시스템의 모식도를 보여준다. 다중모드 광섬유(multimode optical fiber)를 통해 센싱플랫폼에 빛을 쬐어주고, 투과모드로 센싱플랫폼 뒷면에서 다중모드 광섬유를 통해 신호를 검출하여 분광계(UV-Vis Spectrometer)로 흡광도를 측정한다. LSPR에 바탕을 둔 삼각형 Au 나노입자위에 메탄가스와 질소가스를 노출시켜 실시간으로 LSPR스펙트럼이 측정되었다. 그림 4는 메탄올, 에탄올, 플로페놀에 대한 LSPR측정결과로 가스에 따른 다른 감도(sensitivity)를 보여준다.

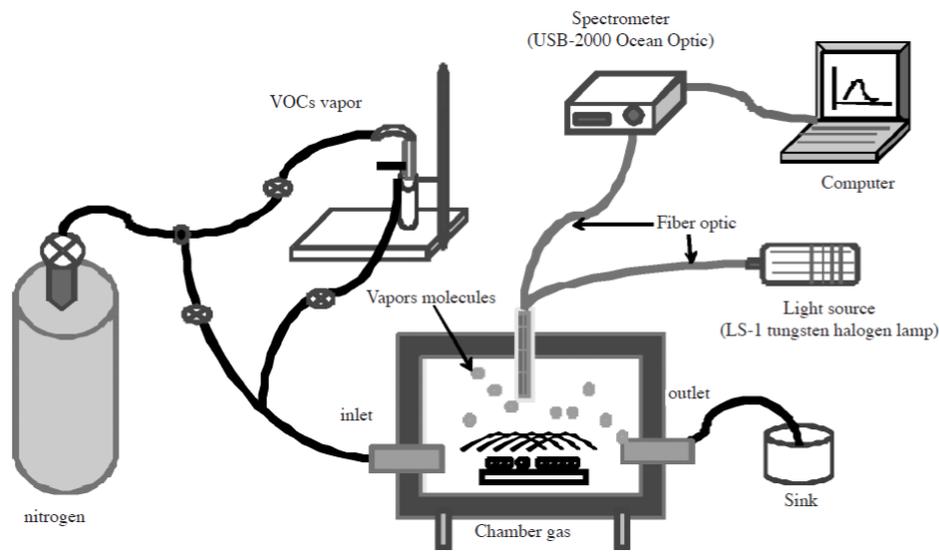


Fig. 1. Gas sensing system setup.

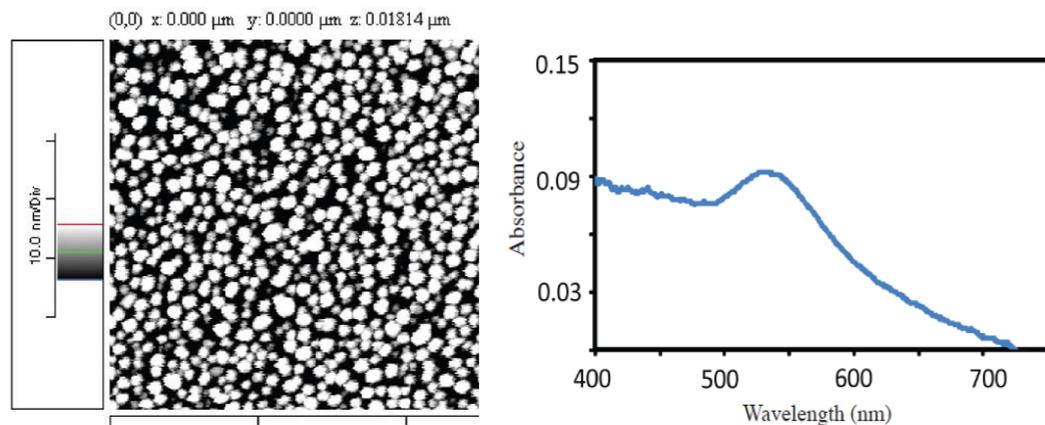


Fig.2.(a) A typical atomic force microscopy image of the spherical gold nanoparticles ensemble on the substrate (b) Optical absorption spectrum of the gold nanoparticles ensemble on the substrate prepared using the seed mediated growth method with 2 h growth time.

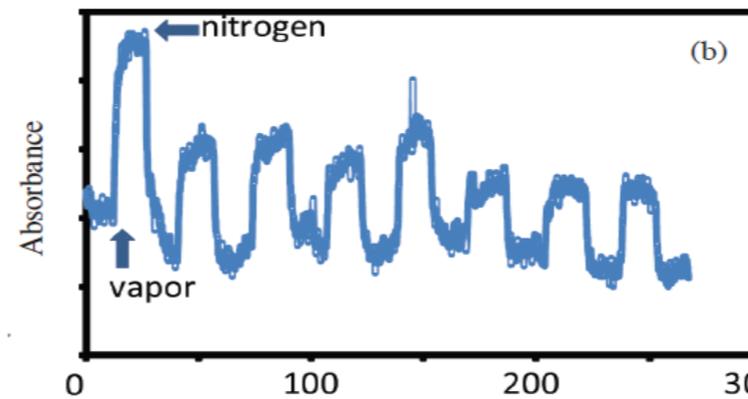
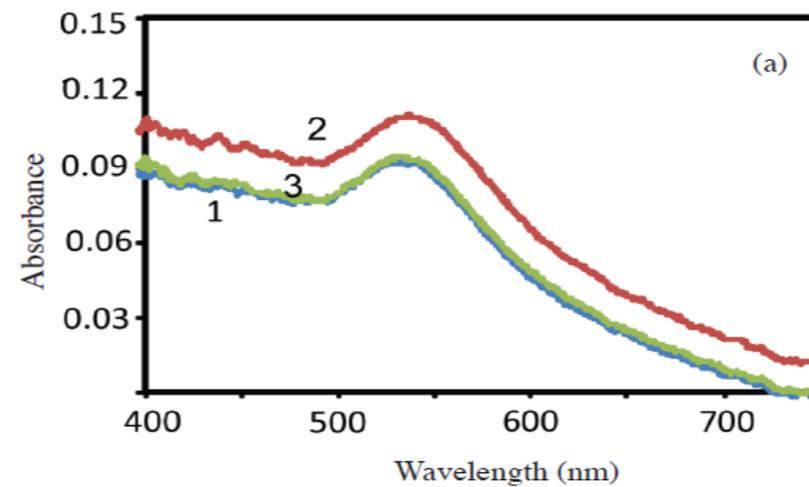


Fig.3. (a) Plasmonic characteristic of spherical gold nanoparticles ensemble under nitrogen (curve 1), methanol (curve 2) and recovery (curve 3) and (b) its corresponding plasmonic characteristic change upon gas flow in and out recorded at absorption peak

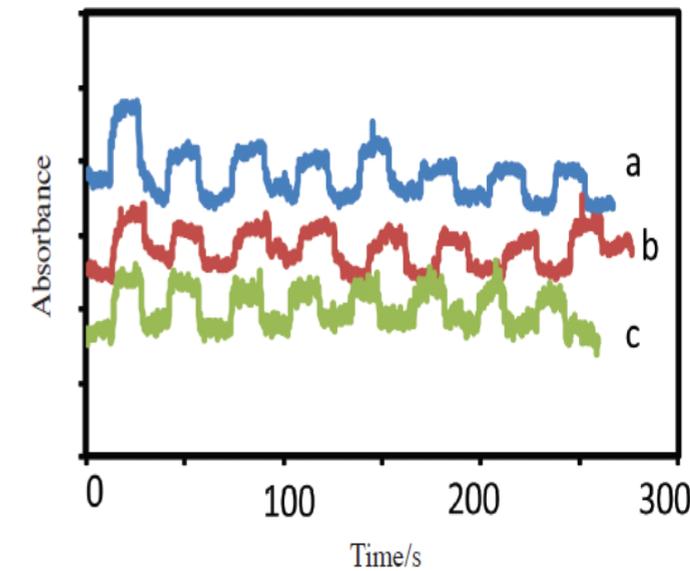


Fig.4. Optical response characteristic of spherical GNE to three different vapor samples measured at the peak of plasmonic band (a) methanol, (b) ethanol and (c) 2-propanol

플라즈모닉 가스센서의 전망

- VOCs 센싱기술은 금속 나노 구조 배열의 플라즈모닉스 효과를 활용하여 환경유해물질의 극 미량의 VOCs 물질을 검출할 수 있는 고민감도 나노 분광측정 요소기술로 이용하여 대기 속에 대기오염물질, 산업환경에서 유해 물질이나, 가정에서의 공기 질 등을 검출할 수 있는 환경센서로 환경모니터링 산업 제품 개발에 크게 활용될 수 있을 것으로 기대되며, 질병의 조기진단용으로도 활용가능 할 것이다.
- 플라즈모닉 나노광학 기반의 VOCs 검출기술 개발은 환경기술과 나노기술 등이 융합된 기술로서 최근에 환경 분야에서 많은 관심을 받아온 대기오염과 실내환경 모니터링 시스템에 적용되어 유해 물질의 신속검출, 조기 대응으로 인한 처리비용 절감과 환경보호 및 사회적 안정도모에 기여할 수 있을 것이다.
- 현재 SERS기판이나 LSPR의 플랫폼에 가장 많이 사용되고 있는 제조방법은 나노구(sphere)를 활용하여 금속을 200 nm 증착시켜 금속나노구조 표면을 만든 AgFON(Ag film over nanosphere)기판 제조법과 폴리에틸렌 나노구를 패턴마스크로 이용하여 금속을 증착시키고 구를 제거하여 삼각기둥형태의 Ag 나노구조 입자들의 배열의 제조법으로 이들구조를 플랫폼으로 활용하여 VOCs 물질 센싱을 위한 나노분광법 기술에 활용되어, 유해물질의 주요 관심대상인 벤젠, 알데히드등의 VOCs 물질의 검출방법에 이용할 수 있을 것이다.
- 벤젠은 최근에 환경부에 의하여 주요 환경위해 물질 분석 대상 목록에 추가된 물질이고, 알데히드는 새집증후군 등 아토피 질환 등의 요인이 되는 것으로 알려지고 있고, 다이옥신은 환경호르몬으로서 최근 사회적 관심이 집중되고 있는 대표적인 물질로 고감도 플라즈모닉 VOCs센싱기술은 VOCs물질 검출뿐 아니라 유해한 물질검출을 위한 환경센서로 활용될 수 있을 것이다.
- 플라즈모닉 VOCs 센서의 응용 활용성은 바이오분야와 의료 분야에서도 매우 클 전망이다. 최근, 환자의 날숨에서 질병의 바이오 마커로 활용될 수 있는 VOCs 검출에 플라즈모닉 센싱기술을 접목하여 높은 민감도로 보다 정밀하게 측정하는 나노광학 분석방법을 질병의 진단과 헬스케어 산업에 활용할 수 있을 것이다.
- 또한, 광학적 방법을 이용한 VOCs 검출방법은 측정방법이 안전하고 측정비용이 저렴하며 광학특성에 따라 변화되는 신호처리결과를 보여주므로 비교적 빠른속도로 매우 고감도로 VOCs 가스를 안전하게 검출 할 수 있는 장점이 있어, 플라즈모닉 특성을 결합한 광학적 측정법의 VOCs 센서개발은 그 활용도와 응용성이 높을 것으로 전망된다.

참고문헌(Reference)

1. V. Bessa, et al. "Detection of volatile organic compounds (VOCs) in exhaled breath of patients with chronic obstructive pulmonary disease (COPD) by ion mobility spectrometry," *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* 4, 7-13 (2011).
2. M. Righettoni, A. Amann, and S.E. Pratisinis, "Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemoresistive gas sensors," *Mater. Today*, 18(3)163-171(2015).
3. R.F. Machado, et al. "Detection of Lung cancer by sensor array analyses of exhaled breath," *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 171, 1286-1291 (2005).
4. B. Buszewski, M. Kesy, T. Ligor, and A. Amann, "Human exhaled air analytics: Biomarkers of diseases," *Biomed. Chromatogr.* 21, 553-566 (2007).
5. C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang, A.D. McFarland, C.L. Haynes, and R.P. Van Duyne, "Towards advanced chemical and biological nanosensors—An overview," *Talanta* 67, 438–448(2005).
6. A. Tittl, H. Giessen and N. Liu, "Plasmonic gas and chemical sensing" *Nanophotonics* 3(3): 157–180(2014).
7. Enrico Della Gaspera 1, Adriana Mura, Enrico Menin, Massimo Guglielmi, Alessandro Martucci, "Reducing gases and VOCs optical sensing using surface plasmon spectroscopy of porous TiO₂–Au colloidal films," *Sensors Actuat. B* 187, 363–370(2013).
8. K. B Biggs, J. P. Camden, J. N. Anker, and R. P Van Duyne, "Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed from the gas phase onto silver film over nanosphere surfaces: determination of the sticking probability and detection limit time," *J. Phys. Chem. A* 113(16) 4581-4586(2009).
9. C.L. Wong, U.S. Dinish, K.D. Buddharaju, M.S. Schmidt, M. Olivo, "SERS- based VOCs detection using plasmonic bimetallic nanogap substrate, *App. Phys. A* 117,687-692(2014).
10. W. Ma, H. Yang, W.Wang, P. Gao, and J. Yao, "Ethanol vapor sensing properties of triangular silver nanostructures based on localized surface plasmon resonance," *Sensors* 11, 8643-8652(2011).
11. S. Nengsih, A. A. Umar, M. M. Salleh, and M. Yahaya, "Detection of volatile organic compound gas using localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles," *Sains Malaysiana* 40(3)231-235(2011).