

## 마이크로 유동에서 PtOEP/PS 박막을 이용한 용존 산소 농도장의 정량적 가시화

송대현<sup>†</sup> · 김현동\* · 김정천\*\*

### Quantitative Visualization of Dissolved Oxygen Concentration Field in Micro Flows using PtOEP/PS Membrane

Dae Hun Song, Hyun Dong Kim and Kyung Chun Kim

**Abstract.** It is highly needed to measure the dissolved oxygen (DO) concentration field in water for a variety of purposes such as biological, industrial, environmental monitoring and medical application. Application of PSP (Pressure Sensitive Paint) which is sensitive to oxygen concentration has been carried out to measure DO concentration field using PtOEP/PS film and intensity based method under the UV-LEDs illumination. A micro round water jet having 100% of DO was obliquely impinged on to a PtOEP/PS film coated plate placed in a 0% of DO water container. DO concentration fields on the impinging plate were quantitatively visualized with a 2.94  $\mu\text{m}$  of spatial resolution. Through pixel-by-pixel calibration, uncertainty of each pixel by different sensitivity, different dye concentration and non-uniformity of illumination was removed. It is demonstrated that the high DO concentration region was coincided with the impingement area. The DO concentration gradient due to DO diffusion was affected by Reynolds number.

**Key Words:** PSP (Pressure Sensitive Paint, 압력감응페인트), PtOEP/PS membrane (PtOEP/PS 박막), Dissolved oxygen(DO, 용존산소), Micro jet(마이크로 제트), Impingement(충돌)

## 1. 서 론

PSP (Pressure Sensitive Paint)는 압력에 민감한 형광염료로서 TSP (Temperature Sensitive Paint)와 더불어 표면에서의 압력과 온도측정에 쓰인다. 특히 PSP는 항공공학에서 터보머신의 블레이드 혹은 항공기의 표면에서 압력을 측정하는데 널리 사용되고 있으며<sup>1, 2)</sup>, PSP의 압력에 따른 발광강도의 차이가 luminophore 주위의 산소들에 의한 퀸칭(oxygen quenching)현상에 의해 발생하는 점을 이용하여 기체상에서의 산소농도장 및 액체상에서의 용존산소농도측정에 일반적으로 사용되고 있다<sup>3)</sup>.

Fig. 1의 Jablonski energy-level diagram에서와 같이

Ground state에 있던 luminophore는 특정 영역의 파장대를 가지는 빛에 의해 singlet state 혹은 triplet state로 excited되고 퀸칭(quenching)현상에 비활성화되면서 ground state로 다시 내려오는데, singlet state에서 내려오는 luminophore는 형광(Fluorescence)을 triplet state에서 내려오는 luminophore는 인광(Phosphorescence)을

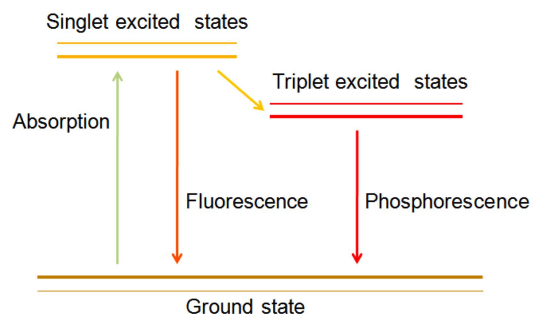


Fig. 1. Jablonski energy-level diagram.

<sup>†</sup>부산대학교 대학원 기계공학부

E-mail : kckim@pusan.ac.kr

\*부산대학교 대학원 기계공학부

\*\*부산대학교 기계공학부

각각 방출하게 된다. Excited된 luminophore에서 방출된 형광은 수  $\mu\text{s}$ 의 짧은 시간동안만 지속되지만 인광의 발광강도와 발광지속시간(PtOEP의 경우 대략  $100 \mu\text{s}$ )이 산소농도가 증가함에 따라 크게 줄어드는 것을 이용하여 PSP가 산소농도장 측정에 사용된다.

이러한 PSP의 특성을 마이크로 영역에 응용할 경우 미세유체소자의 용존산소농도장 측정은 물론 MEMS의 개발과 더불어 Lab-on-a-chip에 적용되거나 미세한 산소농도 측정 센서를 만들어 의학적인 용도 및 산업적인 용도로 사용될 수 있어 많은 긍정적인 효과들이 기대된다.

Mori et al<sup>4)</sup>은 130 Pa 이하의 낮은 압력영역과 같은 높은 Knudsen수 영역에서 PSP측정이 가능함을 보였고 Huang et al<sup>5)</sup>이 알루미늄으로 만든 마이크로채널을 PSP가 코팅된 슬라이드 글라스에 접합하여 기체 유동의 압력장을 CCD camera로 측정하였다. Oguri et al.<sup>6)</sup>은 PtOEP/PS박막과 UV-LED를 적용하여 바닷물에서의 용존산소농도를 측정하였지만 현미경을 사용한 마이크로상에서의 측정은 시도되지 않았다.

Micro-TAS 및 Lab-on-a-chip에 적용되는 대부분의 작동유체는 액상이기 때문에 액체상태에서의 산소농도장 측정은 미세유체소자 부분에서 많은 의미를 가진다. 본 연구에서는 PtOEP에 폴리스틸렌을 폴리머 binder로 사용하여 만든 PtOEP/PS 박막에 Intensity based technique을 적용하여 마이크로 경사제트의 충돌면 주위의 용존산소농도장 측정을 시도하였다. 이를 통해 점 측정방식의 산소농도측정을 벗어난 2차원의 해상도를 가지는 용존산소농도측정이 본 연구에 사용된 PtOEP/PS박막을 통해 가능함을 확인할 수 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 PtOEP 특성

산소에 의해 퀘칭되는 형광염료 중 platinum octaethyl-porphyrins [PtOEP] 같은 porphyrins 계열의 Platinum (II) and palladium (II) complexes 은 강한 인광과 긴 발광지속시간(lifetime)을 가진다. PtOEP의 특성은 잘 알려져있으며 Pt의 중원자효과가 스핀-궤도 커플링을 향상시키고 그것이 siglet state에서 triplet state로의 전이를 야기하면서 결과적으로 형광이 강하게 줄어들게 된다. 그리고 triplet 과 ground state 간의 전이는 Fig. 1과 같이 인광을 유도한다. PtOEP 의 인광은 산소

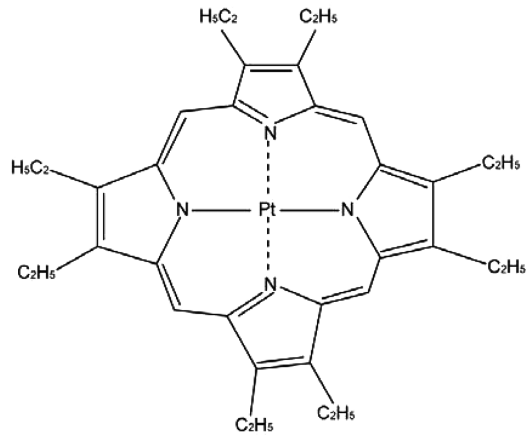


Fig. 2. platinum octaethylporphyrin [PtOEP].

에 의해 효과적으로 퀘칭되고 산소투과성이 좋은 폴리머내에 있는 PtOEP는 산소센서로서 적용된다<sup>8)</sup>.

Fig. 2는 PtOEP의 화학구조를 나타낸다. 이런 platinum porphrin 화합물은 UV light 혹은 green light를 흡수하여 붉은빛을 발광한다. 폴리스틸렌 박막에 있는 PtOEP는 383 nm 에서 강한 흡수영역을 가지고 535 nm 에서 약한 흡수영역을 가지며 최고 발광 파장대는 647 nm 이다.

### 2.2 PtOEP/PS 박막

일반적으로 PSP에 적용되는 측정기법은 크게 적용 원리에 따라 두가지 기법으로 나뉘는데, 발광강도를 기반으로 한 Intensity based technique과 발광지속시간을 기반으로 한 Lifetime based technique이 있다. Intensity based technique은 CW-Laser 혹은 LED를 사용하여 산소농도에 따른 실험영역의 발광강도의 차이를 사용하는 방법이고 Lifetime based technique은 Pulsed Laser혹은 Pulsed LED를 사용하여 수ns동안의 illumination에 의한 산소농도에 따른 발광지속시간의 차이를 사용하는 방법이다.

본 연구에서는 Intensity based technique이 적용되었으며 Fig. 3는 poly (isobutyl methacrylate) [poly(IBM)]을 폴리머 binder로 사용한 PtOEP/poly(IBM) 박막의 물의 용존산소에 따른 발광강도차이를 보여준다. 365 nm 파장대의 UV-LED로 PtOEP/poly(IBM) 박막을 비추었을 때 용존산소 100%와 0%에서 모두 650 nm 파장대에서 발광을 하였으나 발광강도의 차이가 뚜렷한 것을 확

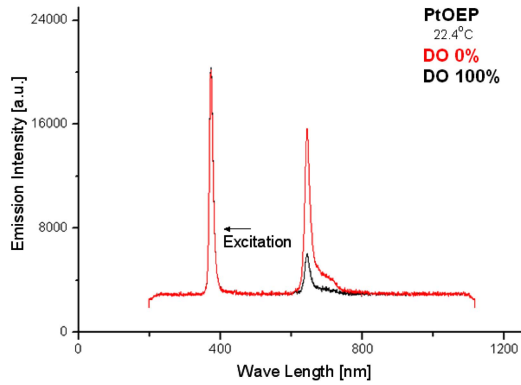


Fig. 3. Luminescent intensity difference of PtOEP with poly(IBM) in the water of DO 100% and 0%.

인할 수 있다. PtOEP를 적용한 폴리머 박막은 산소농도 측정 센서로서 많이 활용되고 있고 그것의 광학특성에 관한 연구들도 다양하게 진행되고 있다<sup>(6-9)</sup>.

PSP/Polymer박막의 제조방법으로는 spin-coater를 사용하여 스핀코팅하는 방법과 spray를 사용하여 표면에 분사한 후 말리는 방법이 있다. 본 연구에는 스핀코팅하는 방법이 사용되었으며 PtOEP와 폴리스티렌(Polystyrene)을 톨루엔(Toluene)에 각각 녹인 후 섞어서 스핀코터로 슬라이드 글라스에 스핀코팅 하여 말리면 PtOEP/PS박막이 만들어진다. 본 연구에 사용된 박막의 두께는 8  $\mu\text{m}$ 이며 두께는 알파스텝으로 알려진 축침식 박막두께 측정장치를 사용하여 측정되었다.

### 2.3 실험장치 및 방법

PtOEP/PS 박막위에 Fig. 4와 같이 10°경사진 총돌제트 유동에 대해 용존산소농도 측정실험을 수행하였다. 마이크로 제트는 내경이 260  $\mu\text{m}$  인 스테인레스 원관을 통해 분사되며, 유량은 주사기 펌프(Sylinge pump, KD Scientific)에 의해 조정된다. 원관의 외경은 460  $\mu\text{m}$  이고, 제트의 중심선이 벽면에 도달하는 거리는 관 출구로부터 약 2500  $\mu\text{m}$  위치이다.

광원으로는 375 nm 파장대를 가지는 UV-LED배열이 사용되었고 현미경에 장착된 Olympus 4X objective lens와 10 bit high speed CMOS camera를 사용하여 이미지가 저장되었다. 전체 field of view의 공간분해능은 2.94  $\mu\text{m}$ 이고 1280×1024 pixels이 각각 DO sensor로서 사용되었다. YSI DO meter(측정가능영역: DO 0%~500%, 정확도: DO 0%~200%에서  $\pm 2\%$  accuracy)가 보

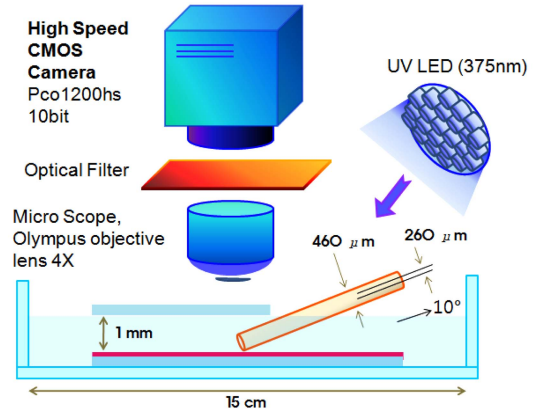


Fig. 4. Experimental set-up.

정실험 시 정확한 용존산소농도측정을 위해 사용되었으며 산소농도의 조절을 위해 Sodium sulfite가 사용되었고 반응이 일어난 후 충분한 시간이 지난 후 실험에 사용되었다.

실험은 용존산소0%로 조절된 DI water를 박막위의 제트주위에 부어놓은 상태에서 용존산소100%로 조절된 DI water를 경사진 노즐을 통해서 주입하며 수행되었다. 유량은 1 mL/min과 0.5 mL/min으로 두 경우가 비교되며 실험되었다.

### 2.4 센서 교정 (Calibration)

PtOEP는 산소농도가 커질수록 산소퀀칭이 활발해짐으로써 발광강도가 작아지는데 이러한 현상을 나타내는 Stern-Volmer 관계식은 식(1)과 같이 선형적인 관계를 갖는다.

$$\frac{I_{ref}}{I} = a(T) + b(T)[DO] \quad (1)$$

본 연구에서는 PS고분자안에 PtOEP가 포함되어 있어, PtOEP로의 산소투과율이 낮아짐에 따른 반응시간 지연으로 인해 산소가 점점 많아질수록 Stern-Volmer plot의 기울기가 감소되어 비선형관계를 갖게 된다. Pixel-by-pixel calibration에 따른 시간소요를 감안해 복잡한 함수의 적용은 적합하지 않기 때문에 비선형 Stern-Volmer식으로 자주 쓰이는 이차항을 포함한 다항식의 형태를 선택하게 되었다<sup>(1)</sup>. 여기서 물의 온도는 일정하기 때문에  $a(T)$ ,  $b(T)$ 는 상수로 놓고  $I_{ref}$ 는  $I_0$  즉 DO 0% 때의 발광강도로 적용하면 식(2)와 같다.

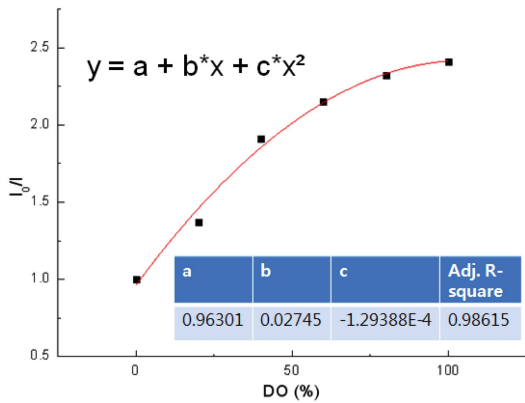


Fig. 5. Stern-Volmer plot (pixel 400, 400).

$$\frac{I_0}{I} = a + b[DO] + c[DO]^2 \quad (2)$$

용존산소를 변화시키면서 선행적으로 보정실험이 수행되었고 Pixel-by-pixel calibration을 이용하여 각 Pixel 마다 함수를 구한 후 실험에 적용되었다. Fig. 5은 pixel 400, 400 지점에서 구한 Stern-Volmer plot과 그 관계식을 나타낸 것으로 대부분의 pixel에서 상관계수값이 0.986이상으로 모든 지점의 실험값에 관계식이 적합함을 확인할 수 있다.

### 3. 실험결과 및 고찰

유량을 1 mL/min (Re=81.3)과 0.5 mL/min (Re=40.6)로 달리하며 실험하여 Luminescent intensity를 나타내는 이미지를 얻었다. Fig. 6은 유량이 1 mL/min (Re=81.3)일

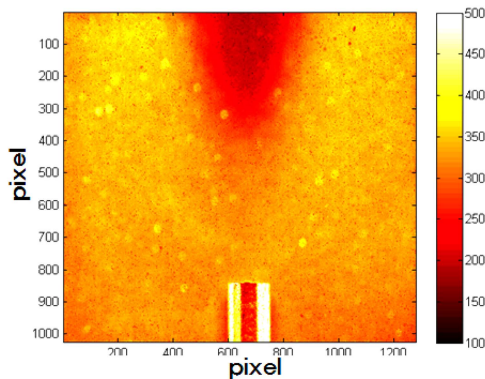
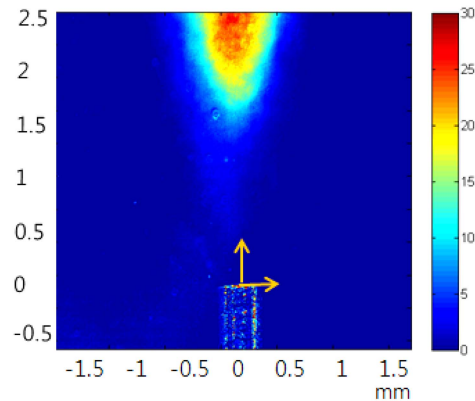


Fig. 6. Luminescent intensity (1 mL/min, Re=81.3).

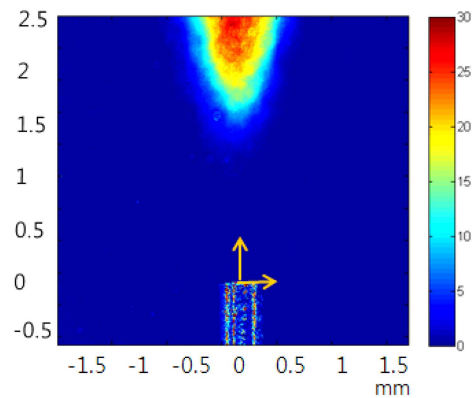
때의 Luminescent intensity를 나타내는 이미지이다. 경사 제트에서 용존산소농도 100%로 조절된 DI water가 분사되면서 시간이 지남에 따라 Petri dish안에서의 산소농도는 변하기 때문에 PtOEP/PS박막의 time response를 고려하여 2초 후의 이미지를 결과 이미지로 사용하였다.

Impingement point 부근의 발광강도는 예상대로 산소에 의한 켄칭에 의해 주변보다 낮게 나오는 것을 확인할 수 있다. Pixel-by-pixel 보정함수 적용 전의 이와 같은 이미지는 불균일한 illumination과 dye concentration, 그리고 각 pixel 간의 sensitivity의 불균일성 때문에 적지 않은 error를 포함하고 있다.

결과를 실험 전 DO 0%일 때의 이미지에 나누어 I0/I를 구한 후 pixel-by-pixel 보정함수들에 각각 대입하여 Fig. 7과 같은 정성적 뿐만 아니라 정량적인 용존산소농도장을 구하였다. pixel-by-pixel 보정을 거치면서 Fig. 6에서 나타나던 error들이 대부분 제거된 것을 확

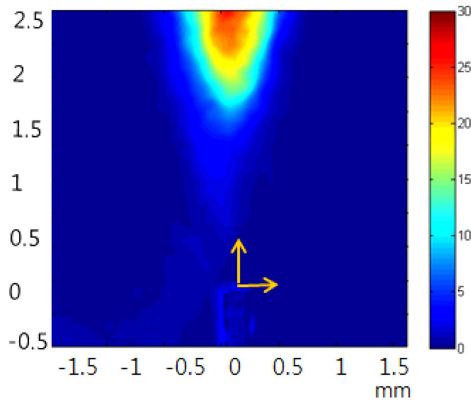


(a) 0.5 mL/min, Re=40.6

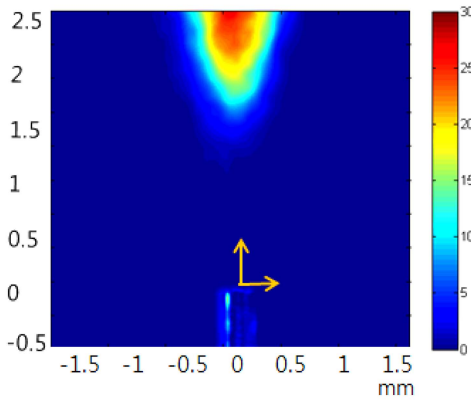


(b) 1 mL/min, Re=81.3

Fig. 7. DO concentration field.



(a) 0.5 mL/min, Re=40.6



(b) 1 mL/min, Re=81.3

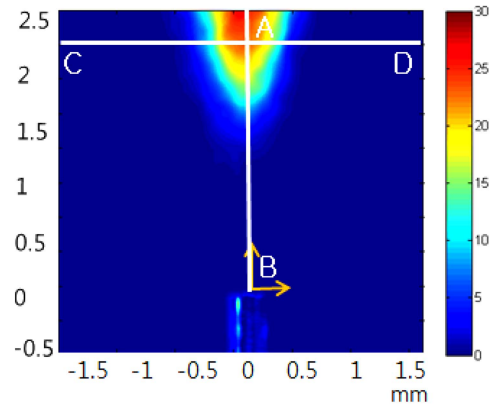
**Fig. 8.** DO concentration field (32×32 moving averaged).

인 할 수 있다. 용존산소농도장이 Impingement point 를 최고점으로 주변부로 갈수록 낮아지는 것을 확인 할 수 있는데 이는 제트가 바닥에 충돌 후 확산에 의해 산소가 퍼지면서 DO 0% 이상의 용존산소농도장이 충돌구역 주변으로 나타나는 것이다.

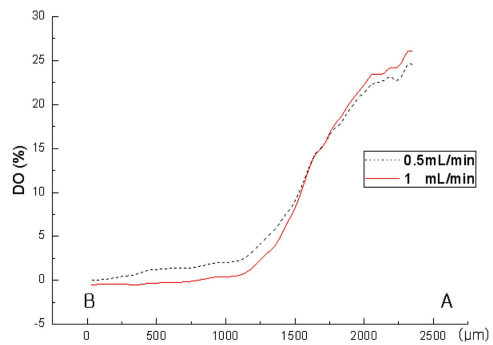
pixel-by-pixel calibration 으로 인해 각 pixel간의 불확실성은 제거되었으며 보정실험시 약간의 background noise로 인한 error는 32×32의 pixels의 평균값을 한 pixel에 저장하며 한 pixel씩 이동하는 moving average 로 인해 Fig. 8과 같이 제거되었다. Fig. 8은 investigation window의 grid size를 32×32로 지정한 후 moving average하여 얻어졌다.

Fig. 9와 같이 선택된 A-B, C-D축에서의 각각의 용존산소 profile은 Fig. 10과 같다.

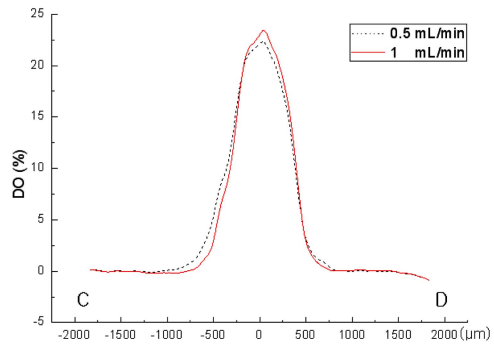
Fig. 10(a)에서 A점에서의 용존산소농도는 레이놀즈 수가 높은 경우(flowrate 1 mL/min)에 더 높게 나왔으



**Fig. 9.** Selected lines for profile.



(a) A-B



(b) C-D

**Fig. 10.** DO concentration profiles.

나 B점에서부터 A-B중반부까지는 레이놀즈수가 낮은 경우(flowrate 0.5 mL/min)에서 더 높게 나왔다. 이는 A 점, 즉 impingement point부근에서는 유량이 큰 경우가 jet 속도가 빨라 운동량이 높아짐에 따라 더욱 많은 용존산소가 바닥 표면에 전달되어진 것으로 판단

된다. 하지만 B점에서부터 A-B 중반부까지는 유속이 느린 경우에 제트가 impingement point 까지 도달하는 시간이 길어짐으로써 산소가 더욱 확산되어 레이놀즈수가 더 작은 경우에 용존산소농도장이 더 높게 나온 것으로 여겨진다.

Fig. 10(b)에서는 예상되는 대로 Gaussian 분포를 확인할 수 있으며 레이놀즈수가 낮은 경우의 DO 분포가 높은 경우보다 더 넓으나 최고점이 더 낮은 것을 확인할 수 있다. 제트가 충돌지점에 도달하는 시간이 길어짐에 따라 전체적인 용존산소도 넓게 퍼지는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 PtOEP/PS박막을 용존산소농도 센서로 이용하고 현미경을 사용하여 경사제트주위에서의 용존산소농도장을 성공적으로 측정하였다. 보정실험을 통해 Stern-Volmer Polynomial이차함수를 구하였고 그 함수를 적용하여 high speed camera로 받은 이미지들에서 용존산소농도장을 구할 수 있었다. Pixel-by-pixel calibration을 통해 각 pixel 간의 불확실성이 제거되었고 정성적인 가시화뿐만 아니라 정량적인 데이터의 신뢰도를 높일 수 있었다.

점측정방식의 기존의 용존산소측정 방법으로는 불가능하였던 마이크로상에서의 용존산소농도장이 PtOEP/PS 박막을 이용하여 2.94 μm의 높은 공간분해능을 가지고 측정되었다.

플리머binder로 인한 반응시간이 있기 때문에 급격하게 유동이 변하는 비정상 유동의 용존산소농도 측정은 이 기법으로는 불가능하지만 정상 유동의 용존산소농도 측정에는 적합하다. 또한 이 기법은 PtOEP/PS박막 근처에서의 용존산소농도 측정을 하는 것이기 때문에 주 유동방향외에 다른 방향으로의 속도성분이 있는 복잡한 유동에서의 측정에는 부적합하나 층류유동이 지배적이고 채널높이가 마이크로단위인 미세유체소자의 용존산소농도 측정에는 적합하다고 할 수 있다.

#### 후 기

이 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.

2010-0000448, No. K20702001648-10E0100-07010). 본 연구는 2010년 2단계 두뇌한국(BK)21 사업에 의해 지원되었음.

#### 참고문헌

- 1) T. Liu and J. P. Sullivan, 2004, "Pressure and Temperature Sensitive Paints," Springer, 1st edition, pp. 1-44.
- 2) J. W. Gregory, K. Asai, m. Kameda, T. Liu, and J. P. Sullivan, 2007, "A review of pressure-sensitive paint for high-speed and unsteady aerodynamics," Aerospace Engineering, Vol. 222, Part G:J.
- 3) Y. Cai, A. Smith, J. Shinar, R. Shinar, 2010, "Data analysis and aging in phosphorescent oxygen-based sensor," Sensors and Actuators, Vol. 146, pp. 14-22.
- 4) H. Mori, T. Niimi, M. Hirako, and H. Uenishi, "Pressure Sensitive paint suitable to high Knudsen number regime," Meas. Sci. Technol. Vol. 17, pp. 1242-1246 (2006).
- 5) C. Huang, J. W. Gregory, and J. P. Sullivan, 2007, "Microchannel Pressure Measurements using molecular sensors," Journal of Microelectromechanical systems, Vol. 16, No. 4, pp. 777-785.
- 6) K. Oguri, H. Kitazato, R. N. Glud, 2006, "Platinum octaethylporphyrin based planar optodes combined with an UV-LED excitation light source: An ideal tool for high-resolution O<sub>2</sub> imaging in O<sub>2</sub> depleted environments," Marine Chemistry, Vol. 100, pp. 95-107.
- 7) S. Grenoble, M. Gouterman, G. Khalil, J. Callis, L. Dalton, 2005, "Pressure-sensitive paint (PSP): concentration quenching of platinum and magnesium porphyrin dyes in polymeric films," Journal of Luminescence, Vol. 113, pp. 33-44.
- 8) A. K. Bansal, W. Holzer, A. Penzkofer, T. Tsuboi, 2006, "Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin (PtOEP)," Chemical Physics, Vol. 330, pp. 118-129.
- 9) R. N. Gillanders, M. C. Tedford, P. J. Crilly, R. T. Bailey, 2004, "Thin film dissolved oxygen sensor based on platinum octaethylporphyrin encapsulated in an elastic fluorinated polymer", Analytica Chimica Acta, Vol. 502, pp. 1-6.