

황화수소 가스 감지를 위한 고성능 변색성 섬유형 센서의 제작 및 개발

정동혁^{1,2} · 맹보희¹ · 이준엽^{1,2} · 조성빈¹ · 안희경¹ · 정대웅^{1,+}

Fabrication of High-Performance Colorimetric Fiber-Type Sensors for Hydrogen Sulfide Detection

Dong Hyuk Jeong^{1,2}, Bohee Maeng¹, Junyeop Lee^{1,2}, Sung Been Cho¹, Hee Kyung An¹, and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

Hydrogen sulfide(H₂S) gas is a high-risk gas that can cause suffocation or death in severe cases, depending on the concentration of exposure. Various studies to detect this gas are still in progress. In this study, we demonstrate a colorimetric sensor that can detect H₂S gas using its direct color change. The proposed nanofiber sensor containing a dye material named Lead(II) acetate, which changes its color according to H₂S gas reaction, is fabricated by electrospinning. The performance of this sensor is evaluated by measuring RGB changes, ΔE value, and gas selectivity. It has a ΔE value of 5.75×10^{-3} ΔE/s-ppm, showing improved sensitivity up to 1.4 times that of the existing H₂S color change detection sensor, which is a result of the large surface area of the nanofibers. The selectivity for H₂S gas is confirmed to be an excellent value of almost 70%.

Keywords: Gas sensors, Colorimetric sensor, H₂S sensor, Lead(II) acetate, Electrospinning

1. 서 론

황화수소(H₂S)가스는 무색의 가연성이 매우 높은, 강한 부식성의 가스로서 공기의 1.2 배의 비중을 가지는 유독성 물질이다. 이는 실생활 환경, 산업공정, 무분별하게 늘어난 인구에 의한 오물, 폐수 그리고 가축 사육에서 발생하는 여러 종류의 분뇨에 의해서 생성된다.

황화수소 가스는 일산화탄소 가스에 이어 작업 현장에서 치명적인 가스 흡입 사고를 일으키는 물질이다[1]. 황화수소 가스가 인체에 미치는 영향은 노출되는 농도에 따라서 그 증상이 매우 다양하다. 250 ppm 미만일 때, 점막이 자극되며 눈부심, 급성 폐 손상이 발생한다. 250~500 ppm의 가스에 노출 되면 구토, 어지럼증, 방향감각 상실이 일어나며, 장기간 노출 시 혼수상태

에까지 이르게 된다. 1000 ppm의 고농도 황화수소 가스에 노출 되면 호흡이 어려우며 질식성 발작이 일어난다[2].

이러한 위험을 사전에 방지하기 위하여 황화수소 가스 센서에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 황화수소 가스 센서의 감지 방식에는 여러가지 방법이 존재하지만, 그 중에서도 보편적으로 사용되고 있는 방법은 전기화학 반응 원리를 이용하는 방법이다. 센서에 적용된 재료에 따라 전기화학 가스 센서는 용도 및 특성이 매우 다양해진다. 대표적으로 Pt-Gated AlGaIn/GaN[3], α-Fe₂O₃[4], ZnO/CuO[5], In₂O₃[6], Cu₂O-doped SnO₂[7], p-type Co₃O₄[8] 그리고 SnO₂-CuWO₄[9] 등의 물질을 활용한 전기화학 방식의 가스 센서들이 보고 되어있다[10]. 그 밖에도 Metal Oxide Semiconductors(MOS), Flame Photometric Detectors(FPDs) 등의 가스 센서는 황화수소 가스를 감지하여 전기적 신호로 출력하며, 가스 노출의 여부 및 노출된 가스의 농도를 확인 가능하다. 하지만 출력된 수치의 주관성, 느린 응답시간, 복잡한 공정 절차, 휴대성이 어렵다는 단점이 있다[11,12].

황화수소 가스를 감지하기 위하여 색 변화를 이용하는 센서 개발 또한 활발히 진행 중이다. 변색기반 가스 센서는 특정 가스와 반응한 센서의 색상 변화를 통하여 육안으로 가스의 누출 여부 및 농도를 파악할 수 있다. 특정 가스와 염료 물질의 화학적 반응을 이끌어 반응물질의 형성을 통해 색의 변화를 유도하는 것은 변색 센서의 한 방식이다.

Lead(II) acetate는 황화수소 가스와의 직접적 반응을 유도할 수 있는 물질로 알려져 있다. 변색 센서에 Lead(II) acetate를

¹ 한국생산기술연구원 첨단메카트로닉스연구그룹 (Advanced Mechatronics R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology) 320, Techno sunhwan-ro, Yuga-eup, Dalseong-gun, Daegu, Republic of Korea
² 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University) 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu, Republic of Korea
⁺Corresponding author: dwjung@kitech.re.kr
(Received: May. 20, 2022, Revised: May. 26, 2022, Accepted: May. 28, 2022)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

활용한다면 공정 과정이 매우 단순하며 별도의 분석 없이 육안으로 바로 그 변화를 판단할 수 있어 생활 공간 또는 산업 환경에서의 황화수소 가스 유출을 빠르고 정확하게 확인할 수 있다. Lead(II) acetate와 황화수소 가스의 반응은 식 (1)과 같이 유도된다. 대기 환경에서 무색의 황화수소 가스 와 Pb(CH₃COO)₂와의 반응 결과 검정색의 PbS와 초산이 생성되기 때문에 초기 색과 다른 검정색으로의 색 변화를 확인할 수 있다[13].

현재 개발되어있는 Lead(II) acetate 기반의 황화수소 가스 센서로는 PET 섬유를 Lead(II) acetate 첨가 용액에 침엽하여 만든 변색 센서가 알려져 있으며, 좋은 감도(13.77 Δblue/s·ppm)와 선형성(R²=0.98256)의 성능을 보여준다[14]. PET 섬유 소재는 내구성이 좋고 별도의 공정을 시행하지 않으며 시중에서 구할 수는 있지만, 나노 섬유에 비해 표면적이 좁아서 감지 소재로 적합하지만은 않다.

나노 섬유는 3 nm에서 5 μm의 직경을 가지는 섬유로써, PET 섬유에 비해서 낮은 밀도를 가지며 단위부피당 표면적이 매우 넓기에 대기 중에 노출되는 부분이 많고 고감도 작용성의 특징을 가진다[15]. 이러한 넓은 표면적을 가지는 물질은 센서 개발에 있어서 특히 핵심적인 특성으로 작용한다. 또한 공정의 간편성, 설비의 간소화, 대용량 생산이 가능하다는 장점 또한 나노 섬유의 특징이다. 이 외에도 나노 섬유는 의학바이오, 의류 및 보호 장비, 전자 장비, 환경보호 용품 등 여러 분야에서 다양한 용도로 활용되고 있다[16].

나노 섬유의 제작을 위한 다양한 연구 및 개발이 이루어지고 있으며, 대표적 방법으로 드로잉(Drawing), 주형합성법(Template synthesis), 상 분리조절(Temperature induced phase separation, TIPs), 분자 자기 조립(Molecular self-assembly) 그리고 전기방사(Electrospinning) 방법 등이 있다[17, 18]. 그 중에 전기방사 방법은 간단하며 연속적인 공정으로 다른 섬유 제작 공정들에 비해서 경제적인 측면 역시 우수하다. 또한, 수백 μm에서 수십 nm까지 다양한 직경의 섬유로 생산이 가능하기에 그 활용도가 높다. 이 연구에서 우리는 전기방사 방법을 활용하여 황화수소를 감지할 수 있는 변색성 나노 섬유 센서를 개발하였다. 가스와의 화학적 반응을 이루어 색 변화를 유도할 감지물질인 Lead(II) acetate를 전기방사 단계에서 방사용액과 혼합하여 섬유화 시켰으며, 이를 센서로 활용하였다. Lead(II) acetate의 함유량을 변화시킨 다양한 조건의 센서를 제작하여 서로 다른 농도의 황화수소 가스와 반응시켜 색 변화 차이를 확인하였다. 기본적으로 R, G, B 값의 변화를 측정하였으며, ΔE값을 산출하여 객관화된 색 변화 차이의 자료로 활용하였다. 센서와 다양한 가스의 선택성을 비교 하였을 때, 황화수소 가스에 대하여 70 %가 넘는 우수한 선택성을 확인할 수 있었다.

개발된 변색 센서는 5.75 × 10⁻³ ΔE/s·ppm의 우수한 감도를 가지는 육안으로의 색 변화 확인이 가능한 섬유형 센서로써, 본 연구는 앞으로의 다양한 변색성 센서 연구를 수행하기 위한 중요한 지표로 활용될 수 있을 것이다.

Table 1. Dope solution recipe for fabricating nanofibers containing Lead(II) acetate

Electrospinning condition		Amount (wt%)	
Polymer	Poly (ethylene oxide), PEO	3	
Dye	Lead(II) acetate tri-hydrate	2	45 90
Solvent	DI water	-	

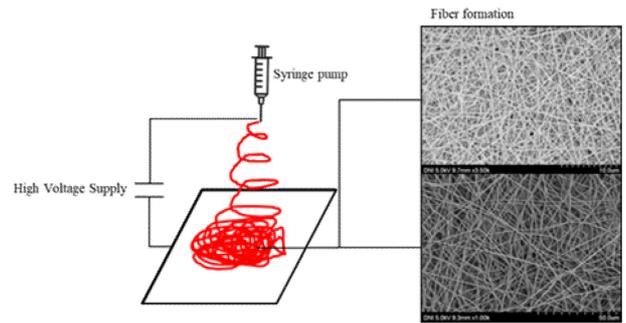


Fig. 1. Schematic of electrospinning

2. 연구 방법

2.1 시료 제작

Polyethylene oxide(PEO, M_w: 1,000,000 g/mol, Sigma Aldrich, St. Louis, USA) 와 Lead(II) acetate tri-hydrate, DI water(Wako, Japan)는 별도의 전처리 과정을 거치지 않은 원재료를 사용하였다.

2.1.1 전기방사 조건

전기방사 수행을 위한 방사 원액은 Table 1의 물질들을 24 시간 동안 교반하여 제조하였다. PEO의 농도가 3 wt%를 초과할 시에 방사 원액의 점도가 상승하여 전기방사의 수행이 어려웠으며, 3 wt% 미만의 농도로 제조하면 묽은 방사 원액의 상태로 인해 폴리머 Jet이 형성되지 못하였다.

Lead(II) acetate의 함유량에 따른 색변화 반응을 비교하기 위하여, 45 그리고 90 wt%의 Lead(II) acetate를 방사 원액에 함유하여 실험을 진행하였다.

2.1.2 전기방사 조건

감지물질이 외부에 노출되는 특성을 가지는 섬유를 간단한 공정 과정으로 제작하기 위하여 Blending electrospinning 방식으로 전기방사를 수행하였다.

Fig. 1은 전기방사 과정의 개략도를 나타낸다. 방사의 조건은 Table 2의 조건으로 수행하였다. 전기방사 수행을 위한 온도 및 습도 조건은 장비 내부의 가열기 및 냉각기를 이용하여 제어되었으며, 온도 조건 ±1 °C, 습도 조건 ±5 %의 오차범위 내에서 조절하였다.

Table 2. Electrospinning process conditions for nanofiber fabrication.

Electrospinning condition	
Solution in syringe	10 mL
Voltage	12 kV
Pump rate	0.5 mL/hr.
Tip to collector distance, TCD	15 cm
Temperature	24 °C
Humidity	56 %

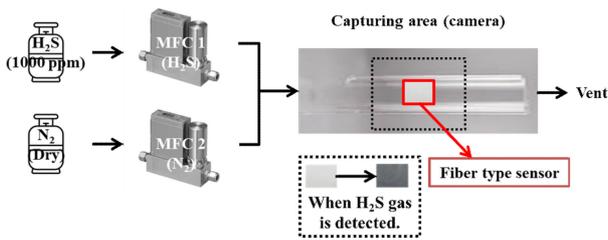


Fig. 2. Schematic of gas chamber and gas exposure environment

2.1.3 전기방사 나노 섬유의 분석

샘플의 미세구조는 Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, 4800 Hitachi, Japan) 를 통해서 관찰 하였으며, High Temperature X-ray Diffraction (HT-XRD)를 통해서 방사 섬유의 성분 분석을 실시하였다.

2.2 황화수소 가스 노출에 따른 센서의 색 변화 측정 방법

2.2.1 가스 노출 조건

섬유 센서와 가스의 반응은 Fig. 2의 개략도와 같이 진행하였다. 센서에 가스를 노출시키기 위하여 수평로(Tube furnace)를 사용하였다. 준비 과정에서 수평로에 질소 가스를 10분 동안 방출하여 다른 가스로 인한 오염을 방지하였다. MFC 1, 2 에서 황화수소와 질소 가스의 유속을 조절하여 형성된 적정 농도의 가스를 섬유 센서에 노출시켰다. 본 연구에서는 10, 100 그리고 200 ppm의 황화수소 가스를 섬유 센서와 반응시켜 색 변화를 일으켰다. 동시에 카메라를 통해서 색 변화를 관측 및 촬영하여 분석 하였다. 최종적으로 남은 가스는 필터가 설치된 배출구를 통해서 배출된다.

2.2.2 센서의 색 변화 확인

센서의 색 변화는 가스 반응 중에 촬영한 동영상 이미지를 분석하여 확인하였다. 주변의 빛이 RGB와 Reflectance 측정의 변수로써 작용하므로, 외부의 영향력은 최대한 배제하여 촬영을 수행하였다. Reflectance는 별도의 광원과 암실 조건에서 측정 하였다. 이미지는 Sony IMX240 image sensor로 동영상을 촬영 하였고, 프레임 단위로 동영상을 편집하였다. 편집된 이미지들

은 ‘ImageJ’ 분석프로그램을 이용해서 RGB값을 추출하고, ΔE 값을 계산하였다. ΔE는 CIEL*a*b* 색 영역 사이에서 각 두 지점의 색상 차이를 나타낸다. 이는 주로 육안을 통해서 보이는 색상을 데이터상으로 최대한 근접하게 나타내기 위해서 사용한다. ΔE값은 식 (2)와 같이 L*, a* 그리고 b* 값을 통해서 구할 수 있다[19]. L*은 밝기, a*는 빨강 또는 초록 중 영향이 큰 색을 나타내며, b*는 노랑 또는 파랑 중에 차지하는 비중이 큰 색을 나타낸다. 만약 ΔE가 2.3 이상이 된다면, 사람이 인지 할 수 있는 색 변화가 가능하다고 판단할 수 있다.

황화수소 가스에 노출 되기 전, 후의 변색성 섬유 센서의 Reflectance는 Spectrometer(Flame), Reflection probe holder (RPH-1), 텅스텐 할로겐 광원(HL-2000)으로 구성된 분광계 시스템을 사용하여 측정하였다. 분광계 시스템의 모든 부품은 Ocean Insight Inc. 의 제품을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기방사 나노 섬유의 미세구조 및 성분 분석

Fig. 3은 전기방사 방법으로 제작된 나노 섬유의 미세구조 이미지를 보여준다. 10~50 nm 직경의 일정한 두께의 섬유 가닥들이 bead의 형성 없이 불규칙하게 얽혀있는 구조가 형성 되었음을 확인할 수 있으며, 이는 넓은 표면적의 특성을 가짐을 의미한다.

Fig. 4는 방사 섬유의 XRD 분석 결과이다. 이 분석 결과를 통하여 황화수소 가스에 의한 반응 전/후의 섬유의 구성성분을 비교할 수 있다. 23.4 °의 Peak은 PEO의 Semi-crystalline nature of PEO에 의해서 나타난다고 알려져 있는 shift이다[20]. Lead(Pb)와 Sulfur(S)는 XRD 분석 그래프에는 표기가 되지 않기에 EDS mapping을 이용하여 Lead 및 Sulfur의 생성 유무를 확인하였다. Fig. 5에서 EDS 분석 결과를 확인 할 수 있다. 전기방사과정에서 나노 섬유가닥들은 촘촘하게 겹겹이 적층 되어 대략 1~3 μm의 Analysis depth를 가지므로, 수백 또는 수천 개의 섬유 영역이 동시에 감지될 수밖에 없다. 따라서 Fig. 5의 (b), (c)에서와 같이 전체 이미지 영역에서 해당 물질이 고르게 분포된 결과가 나타남을 알 수 있다.

Table 3는 EDS mapping 분석 결과를 나타낸다. 섬유는 Lead

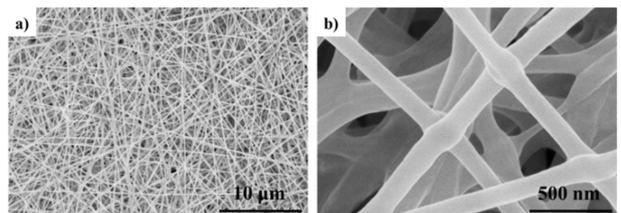


Fig. 3. FE-SEM image of nanofiber (a) 3.5 k magnification, (b) 70 k magnification

또는 Sulfur가 아닌 대부분 Carbon 또는 Oxide으로 이루어진 것을 확인 할 수 있었다. 이 물질들은 PEO를 이용한 전기방사 시

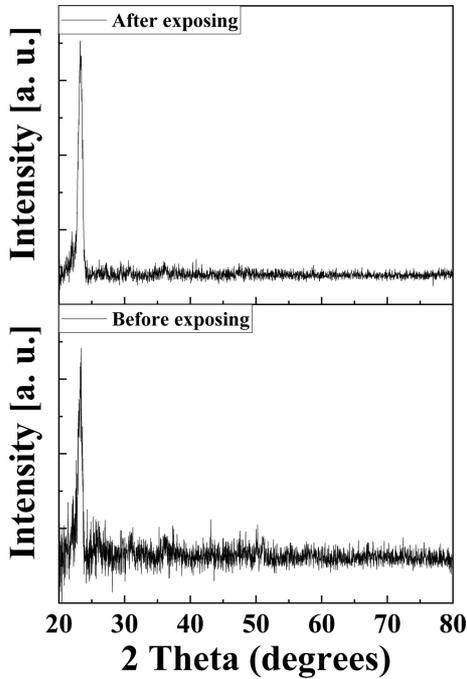


Fig. 4. XRD analysis of nanofibers before and after H₂S exposure

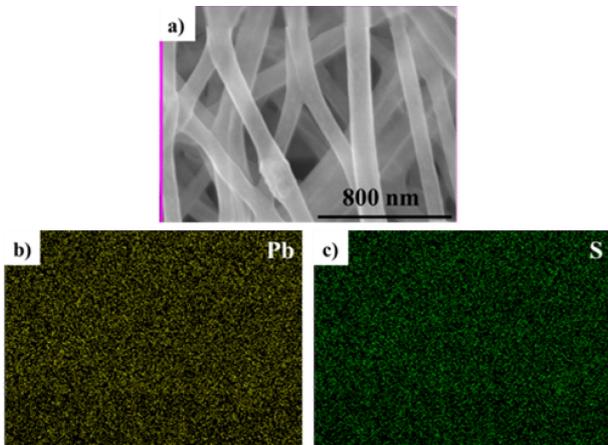


Fig. 5. EDS analysis of fiber after H₂S exposure (a) Original FE-SEM image, (b) Distribution of Lead in the image, (c) Distribution of Sulfur in the image

Table 3. Composition ratio of fiber after H₂S gas exposure

Elements	Weight percent (%)	Atomic percent (%)
C	54.72	64.30
O	39.91	35.20
S	0.36	0.16
Pb	5.01	0.34
Total	100	100

생성되는 원소들로 알려져 있다[20].

3.2 황화수소 가스 반응에 대한 섬유 센서의 색 변화 확인

서로 다른 농도(2, 45, 90 wt%)의 Lead(II) acetate를 포함하는 섬유 센서를 제작하였으며, 이를 10, 100, 200 ppm의 황화수소 가스에 각각 10분간 반응 시킨 후 센서의 색 변화를 확인하였다. Fig. 6의 이미지에서와 같이, Lead(II) acetate의 농도와 노출된 황화수소 가스 반응에 대한 극명한 색 변화가 확인되었다. 특히, 2 wt% Lead(II) acetate로 제작한 센서와 비교하여 45 wt% 이상의 감지물질이 함유된 센서에서 육안으로 확인 가능한 확연한 색 변화를 확인할 수 있었다. 그러나 반응 가스 농도 변화에 따른 색 변화의 차이가 크지는 않았다. 2 wt%의 Lead(II) acetate를 함유하고 있는 센서의 경우, 미비하지만 각 황화수소 농도에 따라 색 변화 차이를 보이고 있는 것과 비교된다.

Fig. 7은 Lead(II) acetate의 함유량 및 반응 시키는 황화수소 가스 농도에 따른 실시간 센서 색 변화 정도를 RGB SUM값으로 산출하여 값의 차이를 비교한 결과 그래프이다. RGB SUM은 색의 삼원색인 Red, Green 그리고 Blue 값을 더하여 나타낸 값으로 높은 수치를 나타낼수록 밝은 이미지 임을 의미한다. 센서의 Lead(II) acetate농도가 2, 45 그리고 90 wt% 인 센서 샘플에 각각 10, 100, 200 ppm 가스를 반응 시켰으며, 1600 초 경과 후 센서의 색 변화는 완료되었다. 10 ppm 농도의 가스 반응 결과는 다음과 같다. 센서에 함유된 Lead(II) acetate 농도가 각각 2, 45 그리고 90 wt% 일 때 RGB SUM 값의 차이는 12, 252 그리고 254였다. 100 ppm 농도의 가스 반응에서 동일한 농도의 감지물질로 제작된 센서 샘플의 RGB SUM 값의 차이는 90, 295 그리고 289이였으며, 200 ppm농도 가스와 반응하였을 때 동일 감지물질 농도 센서들의 RGB SUM 값은 96, 278 그리고 251의 차이를 보였다.

Fig. 6의 사진 이미지에서 감지물질 함유량에 따라 보여주었던 극명한 색 변화와 같이, Fig. 7의 RGB SUM 값에서도 감지물질 농도에 따라 비교되는 산출 값의 차이를 확인할 수 있었

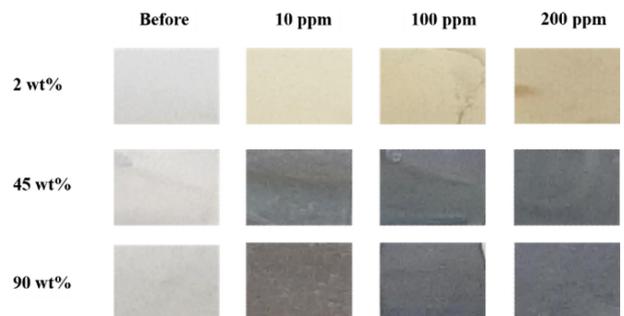


Fig. 6. Fiber color change seen with the naked eye before and after H₂S exposure for each condition

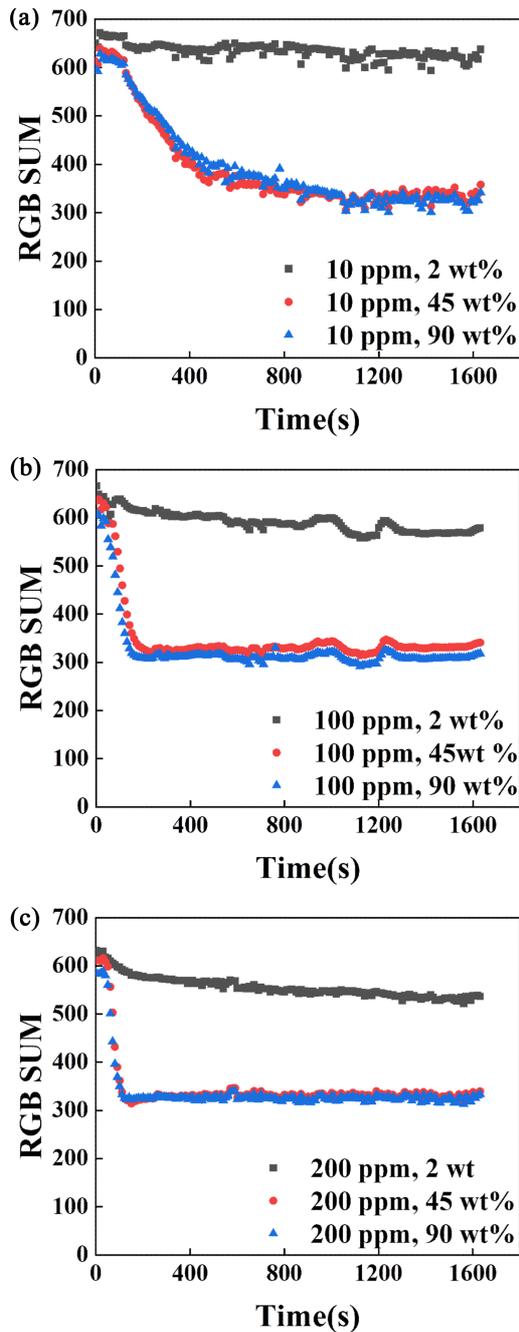


Fig. 7. RGB SUM change according to different H₂S concentrations (a) 10 ppm, (b) 100 ppm, (c) 200 ppm

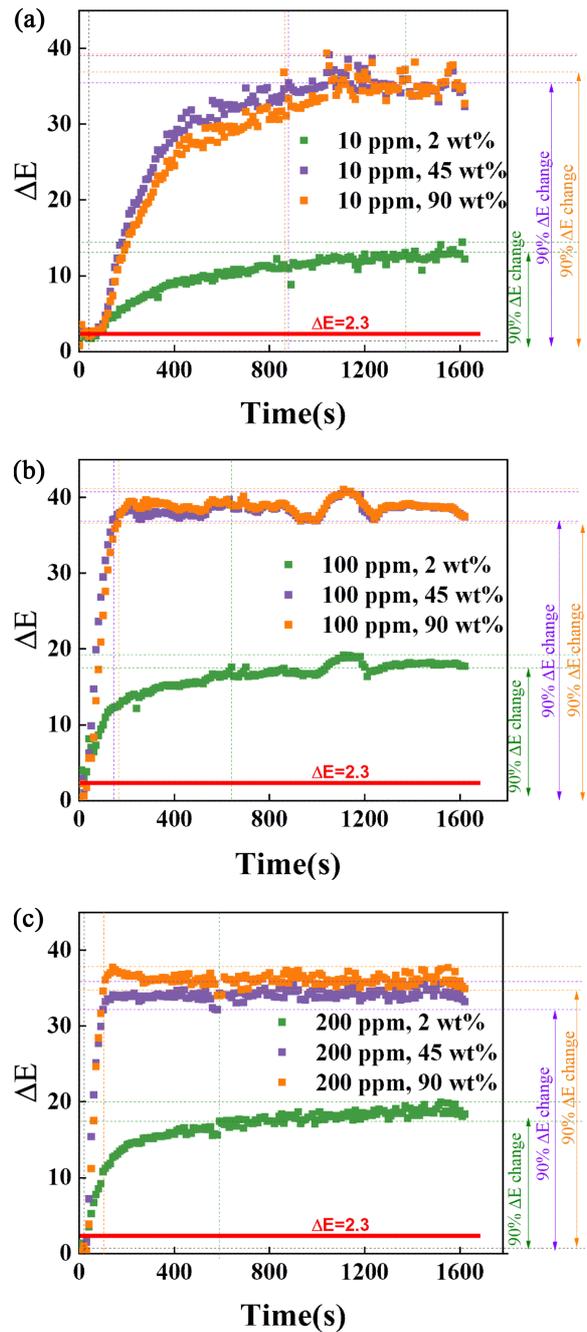


Fig. 8. ΔE changes according to different H₂S concentrations (a) 10 ppm, (b) 100 ppm, (c) 200 ppm

다. 다만, Fig. 6에서 2 wt% 감지물질을 함유한 섬유 센서의 경우는 반응 가스 농도가 높아질수록 센서 색의 미세한 변화가 확인 되지만, Fig. 7의 RGB SUM 값의 차이에서는 큰 변화가 없었다. 45, 90 wt%의 Lead(II) acetate를 함유한 센서들은 가스와의 반응함에 따라 색이 어두워지면서 RGB SUM 값이 점차 낮아졌다. 하지만, 그들이 보여주는 황화수소 가스 농도 변화에 따른 RGB SUM 값의 차이에서는 큰 변화가 없었다. 이는 센서의 색 변화가 이미 낮은 농도의 가스 반응 과정에서 포화된 색 변

화를 이루었음을 의미한다. 45 wt%의 이상의 Lead(II) acetate를 함유한 샘플들은 100, 200 ppm의 황화수소 가스 농도에 대해서 대략 170, 120 초에서 색 변화가 최고치에 도달했다. 하지만 RGB SUM값 만으로는 사람의 육안으로 판단 가능한 색 변화 인지 시간을 판단하기는 쉽지 않다. 때문에, 육안으로의 변색 인지가 정확히 이루어 질 수 있는 2.3이상의 ΔE 값에 도달하는 최소 시간을 비교하였다. Fig. 8의 (a), (b), (c)는 각각 10, 100 그리고 200 ppm 농도의 황화수소 가스 반응 조건에서의 2, 45

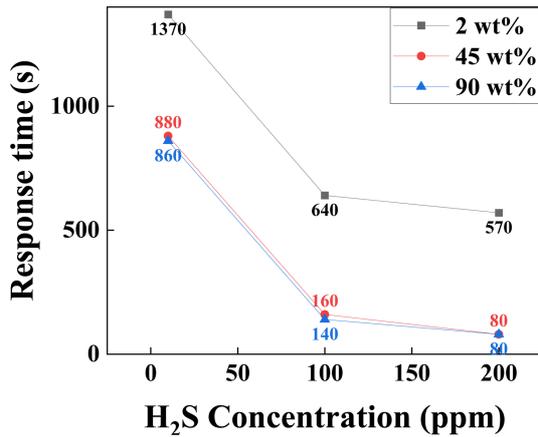


Fig. 9. Time to reach 90% response time for nanofibers with different Lead(II) acetate content depending on H₂S gas concentration

그리고 90 wt%의 Lead(II) acetate 함유 나노 섬유 센서의 ΔE 값 그래프를 나타낸다. ΔE 값이 2.3이 넘는 색변화 시점은 반응 가스 농도 10 ppm 조건일 때, 감지물질 농도 2, 45 그리고 90 wt%의 순서에 따라 75, 55 그리고 50 초 구간이었으며, 고농도 100 ppm 그리고 200 ppm 가스 반응 조건의 경우 Lead(II) acetate의 함량과 관련이 없이 각각 35 초, 30 초로 확인 되었다.

Fig. 9는 순차적으로 10, 100 그리고 200 ppm 농도의 황화수소 gas와 반응한 Lead(II) acetate 함유 나노 섬유의 ΔE의 값을 감지물질 함량 및 반응 가스 농도에 따른 응답시간으로 나타낸 그래프이다. 센서의 응답시간은 입력 값의 변화에 따른 출력 값의 변화에 대한 시간 응답 특성을 나타낸다. 대부분의 경우 출력 값의 변화에 90%에 도달하는 시간을 응답시간으로 정의하고 있다. 2 wt%의 Lead(II) acetate를 함유하고 있는 센서의 10, 100, 200 ppm 황화수소 농도에 따른 응답시간은 각각 1370, 640 그리고 570 초이다. Lead(II) acetate 함유량이 더 많은 45 wt%의 센서는 2 wt%에 비해서 각각 1.56, 4 그리고 7.13 배 빠른 응답시간을 보인다. 반응하는 황화수소 가스의 농도가 점점 증가하는 반응 조건일 때, 감지물질의 질량도 함께 증가한다면 응답시간은 줄어든다. 하지만 90 wt%로 함량을 높인 센서의 경우는, 가스 반응에 대해 같거나 혹은 근소한 차이의 응답시간을 기록하였다. 많은 감지물질을 함유하고 있더라도 변색 정도가 이미 포화점에 도달할 경우, 가스 농도가 높아져도 gas와 염료 사이의 화학적 반응이 더 이상 일어나지 않으므로 색 변화의 차이를 보이지 않는 것을 확인 할 수 있다.

3.3 가스에 대한 선택성 분석

Fig. 10은 45 wt%의 Lead(II) acetate를 함유하고 있는 섬유 센서를 대표적인 유해가스인 CO와 더불어 C₂H₂, CH₄, H₂, CO₂에 10 분 노출 시켰을 때, 섬유 센서가 나타내는 분광반사를 변화

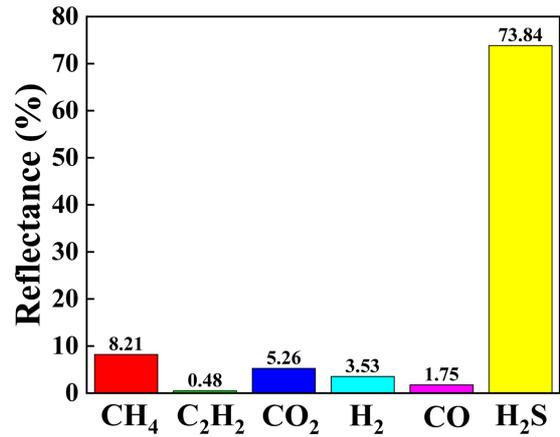
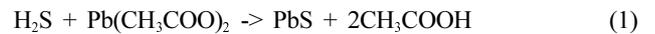


Fig. 10. Changes in reflectance of nanofibers according to H₂S exposure at 450 nm wavelength

를 나타낸다. 400~700 nm의 가시광선 영역에서 가장 큰 변화는 450 nm의 파장을 가지는 황화수소 gas에 대한 결과이며 73.84%의 변화된 값을 보여주었다. 다른 가스들은 8.21% 미만의 변화 값으로 확인되었고 육안으로의 판단도 쉽지 않았다. 이것으로 Lead(II) acetate 변색성 섬유 센서는 황화수소 gas에 대한 우수한 선택성의 특성을 가짐을 증명하였다.



$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (2)$$

4. 결 론

본 연구에서는 황화수소 gas를 감지하기 위하여 Lead(II) acetate 감지물질 기반의 전기방사 변색성 섬유 센서를 제작하였다. 개발된 섬유 센서는 특히 고농도의 황화수소 가스의 노출 상황에서 빠른 반응시간을 보여주었으며, 이 때에 안정적인 데이터 확보가 가능함을 확인할 수 있었다. 가스 반응 전 후의 두 색의 차이를 나타내는 ΔE 값의 경우, Lead(II) acetate의 함량에 관계 없이 사람이 인지할 수 있는 2.3 이상의 값을 보여주었기 때문에 황화수소 감지에 적합한 센서임을 증명하였다. 이 센서의 경우, Lead(II) acetate의 센서 함유량이 일정량을 넘어도 gas와의 반응에 있어서 가스농도가 큰 영향을 미치지 못했다. 따라서 45 wt%의 감지물질 함유량을 가진 섬유 센서로의 제작이 효과적이다.

황화수소 농도가 10, 100 그리고 200 ppm으로 증가함에 있어서의 반응시간은 880, 160 그리고 80 초의 빠른 시간으로 확인되었다. 황화수소 gas와의 반응성은 ΔE를 활용할 경우 $5.75 \times 10^{-3} \Delta E/s\text{-ppm}$, Δblue를 활용한 경우 $2.3 \times 10^{-2} \Delta \text{blue}/s\text{-ppm}$ 의 값으로 산출되며, 이는 기존에 개발된 색 변화 센서와 비교하였을 때, 1.4 배의 감도 개선이 이루어진 결과이다. 황화수소 gas

스에 대해 나타나는 센서의 선택성 또한 70 % 이상의 변화값을 보여 매우 우수한 결과임이 확인되었다.

제작된 변색성 섬유 센서는 패치 형태로 제작하여 황화수소 누출사고가 발생할 수 있는 산업 환경 작업자의 의류, 장비 등에 부착 가능하며 위험을 빠르게 감지 할 수 있는 산업용 센서로의 활용 가능성이 높다. 현재의 센서는 Lead(II) acetate와 황화수소의 비가역적인 반응으로 유도 되지만 비가역적인 단점을 극복하여 재사용이 가능한 감지물질로 개발하여 센서에 응용할 수 있다면, 이 또한 특정 환경 조건에서의 가스 증독 및 사고 예방에 탁월한 고효율의 센서 제작을 이룰 수 있을 것이다.

이 연구는 간단한 공정 과정과 소비되는 재화 감소의 특성을 강조할 수 있는 변색 알람형 섬유 센서 연구로, 특정 가스 누출 환경에서의 가스 증독 및 사고 예방에 탁월한 성능을 보일 수 있는 미래지향적인 연구로의 활용이 기대된다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 “유해물질 감지 및 위험상황 방지를 위한 발색/발광 섬유제품 개발 (Kitech EH-22-0004)” 지원과 대한민국 정부(산업통상자원부 및 방위 사업청) 재원으로 민군협력진흥원에서 수행하는 민군기술협력사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 21-SF-BR-05)

REFERENCES

[1] D. A. Mattorano, “Respiratory protection on offshore drilling rigs”, *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, Vol. 14. No. 3, pp. 141-148, 1999.

[2] T. L. Guidotti, “Hydrogen sulphide”, *Occup. Med.*, Vol. 45. No. 5, pp. 367-371, 1996.

[3] R. Sokolovskij, J. Zhang, E. Lervolino, C. Zhao, F. Santagata, F. Wang, H. Yu, P. M. Sarro, and G. Q. Zhang, “Hydrogen sulfide detection properties of Pt-gated AlGaIn/GaN HEMT-sensor”, *Sens. Actuators B*, Vol. 274, pp. 636-644, 2018.

[4] D. Li, L. Qin, P. Zhao, Y. Zhang, D. Liu, B. Kang, Y. Wang, H. Song, T. Zhang, and G. Lu, “Preparation and gas-sensing performances of ZnO/CuO rough nanotubular arrays for low-working temperature H₂S detection”, *Sens. Actuators B*, Vol. 254, pp. 834-841, 2018.

[5] Z. Li, S. Yan, S. Zhang, J. Wang, W. Shen, Z. Wang, and Y. Q. Fu, “Ultra-sensitive UV and H₂S dual functional sensors based on porous In₂O₃ nanoparticles operated at room temperature”, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 770, pp. 721-731, 2019.

[6] H. Huang, P. Xu, D. Zheng, C. Chen, and X. Li, “Sulfuration-desulfuration reaction sensing-effect of intrinsic ZnO nanowires for high-performance H₂S detection”, *J. Mater. Chem. A.*, Vol. 3, No. 12, pp. 6330-6339, 2015.

[7] N. S. A. Eom, H. B. Cho, Y. S. Song, G. M. Go, J. M. Lee, and Y. H. Choa, “Room-temperature H₂S gas sensing by selectively synthesized Cu_x(x=1, 2)O:SnO₂ thin film nanocomposites with oblique & vertically assembled SnO₂ ceramic nanorods”, *Sens. Actuators B*, Vol. 273, pp. 1054-1061, 2018.

[8] P. L. Quang, N. D. Cuong, T. T. Hoa, H. T. Long, C. M. Hung, D. T. T. Le, and N. V. Hieu, “Simple post-synthesis of mesoporous p-type Co₃O₄ nanochains for enhanced H₂S gas sensing performance”, *Sens. Actuators B*, Vol. 270, pp. 158-166, 2018.

[9] A. Stanoiu, C. E. Simion, J. M. C. Moreno, P. O. siceanu, M. Florea, V. S. Teodorescu, and S. Somacescu, “Sensors based on mesoporous SnO₂-CuWO₄ with high selective sensitivity to H₂S at low operating temperature”, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 331, pp. 150-160, 2017.

[10] M. A. H. Khan, M. V. Rao, and Q. Li, “Recent advances in electrochemical sensors for detecting toxic gases: NO₂, SO₂ and H₂S”, *Sensors*, Vol. 19. No. 4, pp. 905(1)-905(39), 2019.

[11] D. Haydt, *H₂S DETECTION AND DETERMINATION*, Tech. Rep., Houston, Galvanic Applied Sciences, pp. 1-34, 2000.

[12] F. I. M. Ali, F. Awad, Y. E. Greish and S. T. Mahmoud, “Hydrogen Sulfide (H₂S) Gas Sensor: A Review”, *IEEE J. Sens.*, Vol. 19. No. 7, pp. 2394-2407, 2019.

[13] M. A. Mohamed, S. A. Halaway, and M. M. Ebrahim, “Non-isothermal kinetic and thermodynamic study of the decomposition of lead acetate trihydrate”, *Ther. Act.*, Vol. 236, pp. 249-262, 1994.

[14] J. Y. Lee, N. G Do, D. H. Jeong, D. G. Jung, H. K. An, S. H. Kong, and D. W. Jung, “Polyester (PET) Fabric dyed with Lead (II) acetate-based Colorimetric Sensor for Detecting Hydrogen Sulfide (H₂S)”, *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 29. No. 5, pp. 360-364, 2020.

[15] R. A. Chapman, *Application of nonwovens in technical textiles*, Elsevier, New York, pp. 1-203, 2010.

[16] J. W. Lee, D. S. So, and H. S. Su, “Nanofibers: Preparations and Applications”, *KIC NEWS*, Vol. 13. No. 1, pp. 32-50, 2010.

[17] S. G. Kumbar, R. James, S. P. Nukavarapu, and C. T. Laurencin, “Electrospun nanofiber scaffolds: engineering soft tissues”, *Biomed. Mater.*, Vol. 3. No. 3, p. 034002, 2008.

[18] K. Koenig, K. Beukenberg, F. Langensiepen, and G. Seide, “A new prototype melt-electrospinning device for the production of biobased thermoplastic sub-microfibers and nanofibers”, *J. Biomed. Mater. Res.*, Vol. 23. No. 1, pp. 1-12, 2019.

[19] W. S. Mokrzycki and M. Tatol, “Color difference Delta E - A survey”, *Mach. Graph. Vis.*, Vol. 20. No. 4, pp. 383-411, 2011.

[20] B. N. Choi, J. H. Yang, Y. S. Kim, and C. H. Chung, “Effect of morphological change of copper-oxide fillers on the performance of solid polymer electrolytes for lithium-metal polymer batteries”, *RSC Adv.*, Vol. 9, No. 38, pp. 21760-21770, 2019.