

PSMA/PEI 코어-셸 나노입자와 pH Indicator를 활용한 CO₂ 감지-색변화 검출

박재중**** · 김용수**** · 이찬민*** · 국준원*** · 김동현**** · 김종현* · 황기섭****[†] · 이준영****[†]

*연세대학교 화공생명공학과, **성균관대학교 고분자공학과, ***한국생산기술연구원 친환경융합소재연구부문
(2020년 5월 6일 접수, 2020년 5월 19일 수정, 2020년 5월 19일 채택)

PSMA/PEI Core-Shell Nanoparticles with pH Indicator for Colorimetric CO₂ Gas Detection

Jae Jung Park****, Yongsoo Kim****, Chanmin Lee***, Jun-Won Kook***, Donghyun Kim****,
Jung-Hyun Kim*, Ki-Seob Hwang****[†], and Jun-Young Lee****[†]

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University Yonsei-ro 50, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

**Department of high Polymer Engineering, Sung Kyun Kwan University
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Korea

***Green and Sustainable Materials R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology,
89 Yangdaegiro-gil, Lpjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31056, Korea

(Received May 6, 2020; Revised May 19, 2020; Accepted May 19, 2020)

초록: 본 연구에서는 미량의 CO₂ 가스를 감지할 수 있는 poly(styrene-co-maleic anhydride)(PSMA)/polyethylene imine(PEI) 코어-셸 나노 입자 기반의 광학 센서를 제시하였다. 코어인 poly(styrene-co-maleic anhydride)(PSMA) 중 합 시 maleic anhydride(MA)의 비율을 20 wt% 투입하여, 입자의 분포도와 크기를 최적화하였으며 PEI를 부가하여 균일한 크기의 코어-셸 형태의 PSMA/PEI를 제조하였다. CO₂ 가스 감지 가능한 광학 센서를 제조하기 위해 PSMA 코어에 pH indicator(thymol blue, cresol red 및 phenol red)를 함침하였고 pH indicator의 색 변화 특성이 유지되는 것을 확인하였다. 미량의 CO₂ 가스(0.1%)가 존재하는 경우 접촉 전의 색과 비교하여 30초 후 thymol blue의 ΔE (colorimetric response)=15536를 나타내며, 5분 후 $\Delta E=35645$ 까지 증가함을 확인하였다. 이러한 CO₂ 가스 광학 센서는 30%의 상대 습도에서 가장 큰 색 변화($\Delta E=37859$)를 나타냈으며, 제시된 코어-셸 타입 광학 센서는 CO₂ 가스의 시각화가 가능하며 높은 감도를 통해 다양한 광학 가스 센서 시스템에 적용될 수 있다.

Abstract: In this study, we developed an optical colorimetric sensor based on poly(styrene-co-maleic anhydride) (PSMA)/ polyethylene imine (PEI) core-shell nanoparticles (PSMA/PEI) for CO₂ gas detection. When the contents of MA was 20 wt%, the PSMA had the uniform particle size distribution. Moreover, PSMA/PEI core-shell nanoparticles were prepared by PEI graft. To compose optical colorimetric sensors for CO₂ gas detection, PSMA nanoparticles (core part) were prepared and then impregnated with thymol blue, cresol red, and phenol red, respectively. Furthermore, we observed the retention of color change at CO₂ gas sensor. In the presence of CO₂ gas (0.1%), thymol blue sensors of optical colorimetric changed in 0.5 min ($\Delta E=15536$) and 5 min ($\Delta E=35645$), respectively. The optical CO₂ gas sensor was exhibited the largest color change ($\Delta E=37859$) at relative humidity of 30%. Optical CO₂ gas sensor of core-shell type would enable variable application of optical gas sensor system with high sensitivity and visualization.

Keywords: core-shell nanoparticle, CO₂ sensor, colorimetric sensor, CO₂, pH indicator.

서 론

최근 대기 환경문제의 심각성이 대두되면서 각 국가별 온실가스 감축 의무와 책임을 규정한 리우환경협약(기후변화협

약, 1992), 교토의정서(교토기후협약, 1997) 및 파리협정(2015)이 발효됨에 따라 탄소 배출의 제한이 시행되어 온실가스 배출량을 줄이기 위한 국제적 움직임이 활발하다.¹⁻³ 특히, 6대 온실 가스로 지정된 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs) 및 육불화황(SF₆)은 배출량이 88.6%로 가장 많은 비중을 차지하여 지구 온난화의 원인이 된다.^{4,6} 지구 온난화의 주 원인 중 하나인 CO₂ 가스는 환경문제에서 가장 큰 화두가 되고 있으

[†]To whom correspondence should be addressed.
jaylee@kitech.re.kr, ORCID[®] 0000-0001-5554-322X
ks_hwang@kitech.re.kr, ORCID[®] 0000-0003-2675-4954
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

며 무색, 무취, 무미로 고농도에서도 식별하기 어려운 특성을 가지고 있어 농도를 파악하기가 어렵다. 이러한 특성으로 CO₂ 가스의 농도 분석은 화학, 안전 및 환경분야에서 중요한 분석 기술로 자리잡고 있다.^{7,9} 또한 산업안전규정에 따르면¹⁰ 고농도의 CO₂ 가스는 인체에 다양한 악영향을 끼치게 되는데 CO₂ 가스 농도가 2000-5000 ppm에서, 두통을 유발하며, 10000 ppm에서는 호흡기와 순환기의 장애를 일으킨다. 또한 40000-50000 ppm에서는 호흡중추 자극, 혈압상승 등의 증상이 발생하고 80000 ppm 이상에서는 10분간 호흡 시 의식이 혼미해질 수 있다. 이러한 고농도의 CO₂ 가스는 환기가 어려운 실내공간에서 일어나기 쉽다. 이러한 실내공간과 같이 밀폐된 공간에서는 산업 안전 규정에 따라 1000 ppm의 허용농도를 규정하고 이에 따른 행동지침을 권유하고 있다.¹¹⁻¹³ 이러한 이유로 CO₂ 가스의 조성 변화나 미량의 CO₂ 가스를 효과적으로 검출할 수 있는 방법이 요구된다.

CO₂ 가스를 검출하는 방법으로는 전기-광학적 방법과 화학적으로 지시물질을 이용한 방법이 있다. 전기-광학적 방법으로 CO₂ 가스의 농도를 측정하기 위한 방법으로는 NDIR(non distributive infrared)과 셰브링하우스형(severinghaus-type) CO₂ 가스 센서가 있다. 위와 같은 장비를 이용하는 센서는 가스 상과 용액 내 CO₂ 가스를 검출하여 정밀도가 높고 선택성이 우수하나, 부피가 크고 조작성이 번거로우며 유지 비용이 비싸다는 문제점이 있다.¹⁴⁻¹⁷ 또한 화학적인 방법 중 인간의 시각으로 쉽게 인지할 수 있는 광학 센서로 pH indicator를 사용하는 colorimetric 센서가 있다. 그러나 이러한 pH indicator를 사용하는 경우 지시물질로 사용되는 pH indicator는 일반적으로 액상과 접촉해야만 사용이 가능하며 가스 상태의 물질과 직접적인 접촉 시 색 변화가 일어나지 않는다는 단점이 있다. 이러한 pH indicator의 단점을 보완하고, 특성을 유지하며, 센서에 적용하기 위해서 일반적으로 수소이온의 이동이 가능한 매트릭스를 이용한다.¹⁸ 이러한 매트릭스 중 널리 이용되는 소재인 고분자는 매트릭스로 pH indicator의 도핑을 통해 단점을 보완할 수 있다. 그러나 이러한 방법에도 불구하고 대부분의 pH indicator를 이용한 센서는 sulfonic 또는 carboxyl group이 포함되어 있어 수용성을 띠기 때문에 친유성(lipophilic) 폴리머에서 상용성이 좋지 않다.^{19,20} 위와 같이 현재 사용되는 CO₂ 가스의 검출방법으로 전기-광학적 방법은 고가이며 유지비용이 많이 필요하고 지시물질을 사용하는 방법은 내구성의 문제와 이를 적용하기가 어렵다는 문제가 있다.

이러한 문제점으로 인해 CO₂ 가스를 감지하고, 가시적으로 색 변화가 가능한 센서에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 그 중에 나노입자를 사용하여 CO₂ 가스 센서를 제조하는 방법이 최근에 Ying Ma에 의해서 발표되었다.²¹ 그러나 이러한 센서는 물에 분산되어 있어야만 하는 단점이 있으며, 금속을 이용하는 방법에는 금속이온에 의한 세포독성의 가능성도 있음이

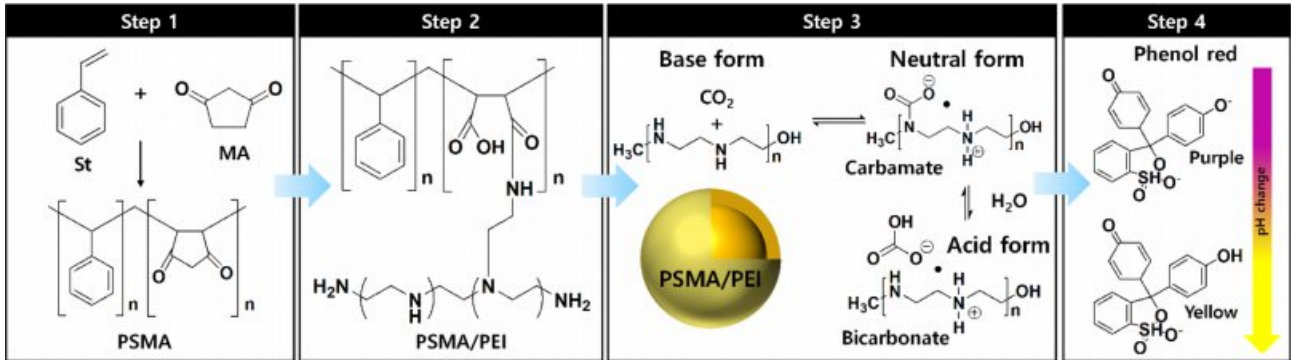
발표되었다.²² 본 연구에서는 위와 같은 단점을 극복하기 위해 코어-셸 형태의 나노입자와 pH indicator를 이용해 CO₂ 가스의 조성 변화나 미량의 CO₂ 가스를 검출하고 즉각적인 변화가 가능한 센서를 제조하기 위한 연구를 제시하였다. pH indicator의 특성을 증가시키기 위한 방법으로 나노 크기 형태의 입자를 제조하고 환경적인 변화 요인에 민감한 CO₂ 가스 센서를 도입하고자 하였다. 이에 미량의 CO₂ 가스에 민감하게 반응하여 가시적으로 확인이 가능하고, 반응 후 공기 중에 노출되어도 발색상태를 유지할 수 있는 가스 센서를 제조하였다.

본 연구는 코어-셸 형태로 구성된 PSMA(poly(styrene-co-maleic anhydride))/PEI(polyethylene imine)에 pH indicator를 담지한 복합체를 이용하였다. 이러한 코어-셸은 이전 연구의²² 구조체를 동일하게 활용하였다. 본 코어-셸에 사용된 코어의 조성물 중 maleic anhydride(MA)는 표면 개질로 인한 기능부여와 이온전달물질로서 사용되었으며, 셸로 사용된 PEI는 CO₂ 가스와의 반응물질로 사용되었다. 반응물질로 사용된 PEI는 1차 아민과 이산화탄소의 2분자 반응으로 쓰위터 이온(zwitterion)을 포함하는 카바메이트(carbamate)를 형성함에 따라 pH 변화를 일으킨다. 코어에 담지된 pH indicator로 인해 가시적인 색 변화가 일어나게 된다.²³ 위와 같은 방법으로 제조된 PSMA/PEI 코어-셸 나노입자 CO₂ 가스 검출센서를 활용하여 CO₂ 농도에 따른 특성 분석을 실시하였다.

실 험

시약 및 재료. PSMA/PEI 코어-셸을 제조하기 위해 styrene (St, 99%), maleic anhydride(MA), potassium persulfate(KPS), polyethylene imine(PEI, Mw 25000), D.I water를 사용하였다. St에 포함된 중합억제제(4-*tert*-butylcatechol)를 ammonium oxide가 채워진 column을 통과시켜 제거하였다. 또한 코어에 합침하기 위해 사용된 pH indicator는 thymol blue, cresol red 및 phenol red의 3종을 사용하였으며, 이들의 용매로 dichloromethane을 사용하였다. 사용된 모든 시약은 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 이 후, 챔버 내 다양한 농도의 CO₂ 가스 환경을 위해 고농도 CO₂ 가스(순도 99.999%)와 저농도의 CO₂ 가스 투과를 위해 질소와 CO₂ 혼합 가스(2000 μmol CO₂/mol N₂)를 사용하였다.

코어-셸 CO₂ 가스 센서 제조. 이전 연구의 코어-셸 입자 제조²² 방법에 따라 Scheme 1과 같이 수행하였다. 250 mL 이중자켓 반응기에 환류 냉각기를 설치하였다. 준비된 반응기에 진공 순환 펌프를 작동하고 70 °C의 온도로 승온시키며 질소 분위기를 유지시켜 주었다. 이후 교반기를 사용하여 300 rpm으로 무유화중합으로 PSMA를 제조하였다. MA 5~15 wt%를 D.I water 155 mL에 첨가한 뒤 준비된 반응기에 넣고, 10분 동안 교반시켜 주었다. 정제된 St 85~95 wt%를 MA가 용해된 반응기에 추가하여 30분간 교반시켜 주었다.



Scheme 1. Schematic illustration of colorimetric CO₂ gas detector based on PSMA/PEI core-shell nanoparticles impregnated with a pH indicator.

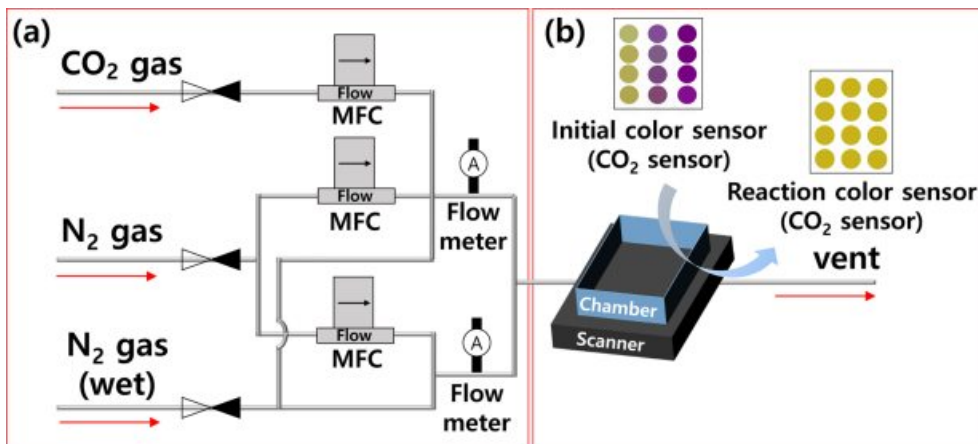
30분 후 수용성 개시제인 KPS 0.2 wt%를 D.I water 5 mL에 충분히 용해시켜 syringe pump(NE300)를 통해 10분간 0.5 mL/s의 속도로 투입시켜 주었다. 개시제의 투입이 끝나고, 5시간 동안 중합을 진행하였다. 중합 반응이 끝난 뒤 30 °C 까지 빠르게 온도를 낮추어 무유화중합을 완료하였다. PSMA의 MA에 도입될 PEI는 1차 아민의 수를 기준으로 투입하였다. PEI는 1몰당 569개의 자유 아미노 그룹(free amino groups)을 가지는데, 이 중 1차 아민, 2차 아민 및 3차 아민을 각각 37.5, 38.1 및 24.1%의 비율로 가지고 있다.²⁴ 이에 따라, 몰비로 MA와 PEI를 1:0.02로 부가하였으며, 구체적으로 증류수 10 mL에 PEI를 각각 투입하고 30분 동안 용해시켜 MA 몰비로 1:0.02 PEI 용액을 제조하였다.

준비된 PEI 용액 10 mL를 PSMA 10 mL에 첨가하고 24시간 동안 150 rpm으로 교반하여 PSMA/PEI 코어-셸 나노입자를 제조하였다. 이후, 코어에 pH indicator를 함침하기 위한 방법으로, dichloro-methane 20 mL에 thymol blue, cresol red 및 phenol red를 각각 0.4 g씩 용해하였다. 이렇게 제조된 pH indicator 용액을 PSMA/PEI 코어-셸 나노입자 5 mL에 각 0.4 µL를 각각 투입하여 3시간 동안 교반을 통해 함침시켜 CO₂ 가스 센서를 제조하였다. 이 용액을 침전시켜 상층액을 제거하여 입자를 분리한 뒤, 에탄올을 이용하여 3회 원심분리(8000 rpm, 5분)를 통해 미함침 pH indicator를 제거하였다. 세척된 입자는 진공오븐을 이용하여 30 °C에서 12시간 건조 후 고체상태의 CO₂ 가스 센서를 얻어내었다.

CO₂ 가스 감지용 코어-셸 중합체 분석. PSMA와 PSMA/PEI의 반응여부를 확인하기 위하여 ¹³C-CP/MAS NMR(¹³C-cross-polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy, Bruker, Avance II, 500 MHz)을 분석하였으며, 샘플을 포함한 rotor는 4 mm ZrO, 5 KHz의 spun, 90° pulse, 3.2 µs duration, 0.025-20 ms contact time, 600 s repetition time으로 실시하였다. FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy, Nicolet 6700)을 이용하여 ATR(attenuated total reflection)분석법을 적용하였다. SEM(scanning electron

microscope, JEOL JSM-6700)을 이용하여 중합된 나노입자의 모폴로지를 관찰하기 위해 합성된 에멀전 나노입자를 실리콘 웨이퍼에 떨어뜨린 후 실온에서 10시간 동안 건조한 시료를 사용하였다. TEM(transmission electron microscope, JEM-F200)을 이용하여 나노입자의 코어-셸 구조를 관찰하였다. 시료는 탄소로 코팅된 copper grid에 PSMA/PEI 복합체 분산액을 1~2방울 떨어뜨린 후, 12시간 상온 건조하여 사용하였다. 또한 EDS(energy dispersive spectrometer)로 탄소 및 질소를 분석하여 PSMA/PEI 코어-셸의 원소 분포도를 관찰하였다. 나노입자의 입자 분포도 분석을 위해 Zeta-sizer(Zetasizer nano ZS90)로 측정하였으며, MA 함량에 따른 시료는 D.I water에 약 1 wt%로 희석하여 분석하였다.

CO₂ 가스 농도, 습도변화 및 시간에 따른 색 변화 분석. CO₂ 가스 농도에 따른 색 변화를 관찰하기 위해 Scheme 2와 같이 가스 노출장치를 제조하였다. 가스 노출장치의 가스 공급원으로는 CO₂ 가스, 건조 질소 가스, 습윤 질소 가스를 이용하였고 총 유량은 10000 sccm(standard cubic centimeter per minute)까지 MFC(multi flow controller)로 조절하였다. 공급원의 유량조절로 농도를 조절하여 지속적으로 챔버에 흘러 주었다. CO₂ 가스의 외부 조건인 습도를 조절하기 위해 습윤 질소를 이용하였고, 가스 관과 연결된 챔버 내에 습도계와 온도계를 두었다. 또한 스캐너(HP Scanjet Pro 3500)에 의해 색 변화 관찰이 가능하게 밀부분은 투명하게 제작하였다. 시료는 pH indicator가 담지된 PSMA/PEI 입자의 분산액을 여과지(advantec, 6×6 cm, pore 1 µm, 두께 220 µm, Φ185 mm)에 적하시킨 후 건조하였다. 이들 여과지를 위의 가스 노출장치에 장착하고 CO₂ 가스를 조건별로 투입하여 색 변화를 관찰하였다. 샘플의 민감도 측정은 5번의 반복된 측정값을 수평균으로 나타내었다. 이때 다양한 농도(0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 65, 80 및 100%)와 습도(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 및 90%) 및 시간(30초, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 10 분)별로 노출시키고, 이에 따른 색 변화를 euclidean distance ($\Delta E = (\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2)^{1/2}$) 값으로 나타내었다.



Scheme 2. Schematic illustration of the color change analysis tool for CO₂ gas detection. (a) The flow rate of the source was continuously adjusted to control the CO₂ gas concentration in the gas flowing into the chamber (up to 10000 sccm); (b) The bottom of the chamber was transparent so that color changes could be observed using a scanner.

결과 및 토론

모폴로지 분석. PS와 PSMA의 모폴로지 분석 결과를 Figure 1에 나타내었으며, PS와 PSMA를 제조하기 위한 St와 MA의 비율은 Table 1에 표기하였다. MA가 투입되지 않은 PS와 MA가 투입되기 시작한 PSMA-1, PSMA-2 및 PSMA-3에서 입자크기의 상이함을 확인하였다. MA 투입 시 PS보다 PSMA의 입자크기가 증대됨을 확인하였으며, PSMA-1, PSMA-2 및 PSMA-3에서 MA의 투입량과 관계없이 유사한 입자크기를 확인하였다. 또한 MA의 양이 증가하며 St의 양이 감소할수록 입자크기의 분포도도 좁아지는 것을 관찰하였다. 또한 St만 사용된 PS의 경우 입자크기의 분포도가 가장 넓은 것을 확인하였다. 이러한 입자크기 및 분포도 변화의 이유는, St와

Table 1. Composition of PS and PSMA/PEI Core-Shell Nanoparticle

Sample	Core part (g)		Shell part (g)
	St	MA	PEI
PS	10	0	0
PSMA-1	9.50	0.50	0.25
PSMA-2	9.00	1.00	0.50
PSMA-3	8.50	1.50	0.75

MA의 투입비율 차이에 의한 것으로 소수성 단량체인 St 양의 변화 때문이다. 무유화중합 시스템을 이용한 PSMA의 제조 시 친수성인 MA는 안정화제의 역할을 수행한다.²⁴ 이로 인해, 안정화제의 양이 증가 시 유사 에멀전 상태에서 입자

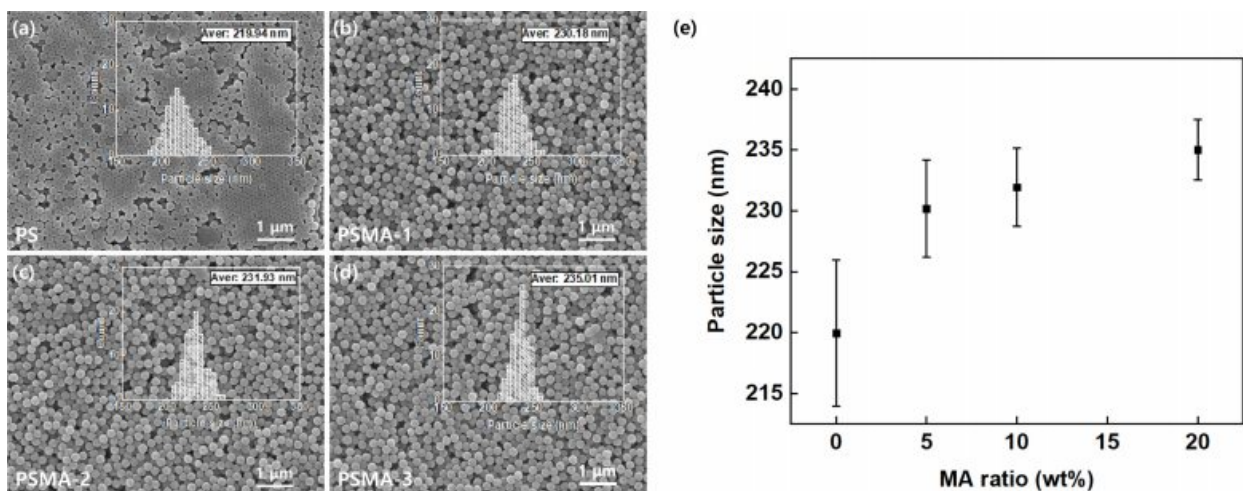


Figure 1. Particle size distribution of PSMA. (a-d) SEM images of PSMA nanoparticles prepared with different MA ratios; (e) particle size dependence on MA ratio in PSMA nanoparticles.

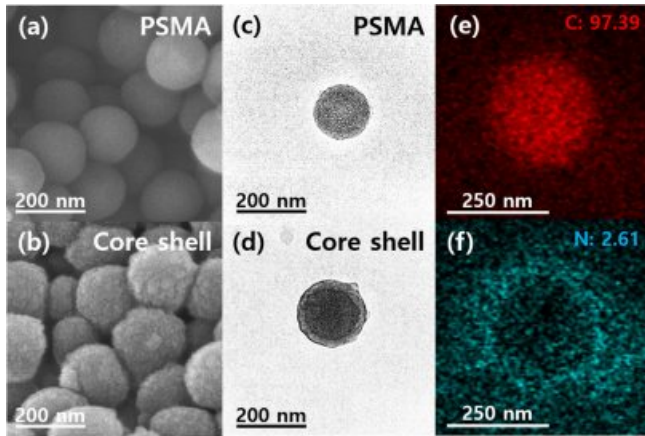


Figure 2. Morphologies of PSMA and PSMA/PEI cores-shell nanoparticle. (a, b) SEM images of PSMA nanoparticles and PSMA/PEI core-shell nanoparticles; (c, d) TEM image of PSMA nanoparticles and PSMA/PEI core-shell nanoparticles; (e, f) EDS mapping of the carbon and nitrogen contents in the shells of PSMA/PEI core-shell nanoparticles.

의 성장이 안정되어 입자크기의 분포도가 좁아지는 것으로 판단된다. 위와 같이 제조된 PSMA를 CO₂ 가스 센서에 적용하기 위해서는 안정된 sensitivity가 필요하며, 이는 예측 가능한 비표면적으로 확보가 가능하다. 예측 가능한 비표면적을 위해 입경의 분포도가 가장 균일한 PSMA-3을 선정하였다.

PSMA 및 PSMA/PEI 코어-셸의 모폴로지 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a), (b)는 SEM으로 PSMA 및 PSMA/PEI 코어-셸을 나타낸 이미지이며, Figure 2(c), (d)는 TEM 이미지를 같은 순서로 나타내었다. Figure 2(e), (f)는 PSMA/PEI 코어-셸에 분포된 탄소 원소와 질소 원소를 확인하기 위해 EDS 분석을 나타내었다. 먼저, 구형의 Figure 2(a)인 PSMA와는 다르게 Figure 2(b)의 PSMA/PEI는 표면에 돌기들이 생성된 것을 관찰하였다. 이러한 이유는 PEI의

아민기와 PSMA에 존재하는 카복실기의 가교결합에 의한 셸 층의 형성에 의한 것이다. 또한 TEM 분석 결과로 Figure 2(c)의 PSMA에서 단일입자로 형성됨을 확인하였다. 그러나 Figure 2(d)에서 기존의 PSMA와는 다르게 명확하게 코어-셸 형태의 입자가 관찰되었으며, 이러한 셸 층의 아민기는 EDS 분석을 통하여 PSMA의 탄소 원소(97.39%)가 입자의 중심부를 이루고 있으며, 셸 층의 질소 원소(2.61%)가 입자를 감싸고 있는 형태가 확인되었다. 이러한 결과를 통해 PSMA/PEI는 코어-셸 형태로 제조되었음을 확인하였다.

화학적 분석. Solid state ¹³C NMR을 통한 PSMA 분석 결과는 말단 cumene에 의한 메틸렌 그룹이 28-49 ppm 및 117-128 ppm에서 관찰되었으며, PSMA/PEI 코어-셸 나노 입자의 경우, 새로운 bimodal 피크가 163-172 ppm에서 관찰되었다. 이는 아민기와 카복실기 사이의 반응에 해당한다. 위와 같은 결과를 확인하기 위해 FTIR의 분석한 결과, MA 부분인 카보닐 그룹과 카복실 그룹이 1859, 1778 및 1695 cm⁻¹에서 관찰되었으며, PEI와 반응하여 코어-셸 입자를 형성하면 새로운 아마이드 피크(1359, 1440 및 3202 cm⁻¹)를 형성하고 카보닐 피크(1440 및 1359 cm⁻¹)가 감소함을 확인하였다. 또한 1265 cm⁻¹에서 CO 스트레칭 밴드의 감소가 확인됨에 따라 PEI와 개환된 MA의 카복실 그룹 사이에서 반응이 발생했음을 알 수 있으며, PEI가 PSMA에 성공적으로 결합되었음을 확인하였다. 이러한 결과는 기존에 연구되었던²² PSMA/PEI의 결과와도 일치함을 확인하였다.

색 및 ΔE 변화. PEI의 알카놀아민과 CO₂ 가스의 흡수 반응은 산-염기 중화반응과 CO₂ 가수분해 염기촉매 반응 메커니즘으로 해석되고 있다.²³ PEI의 1, 2차 알카놀아민의 CO₂ 흡수반응 메커니즘은 CO₂와 아민의 2분자 반응으로 쓰위터 이온과 함께 카바메이트가 된다. 카바메이트가 생성된 후, 수분이 존재할 때 바이카보네이트(bicarbonate)로 형성한다 (Scheme 1, step 3). 이러한 메커니즘을 이용하여 pH indicator

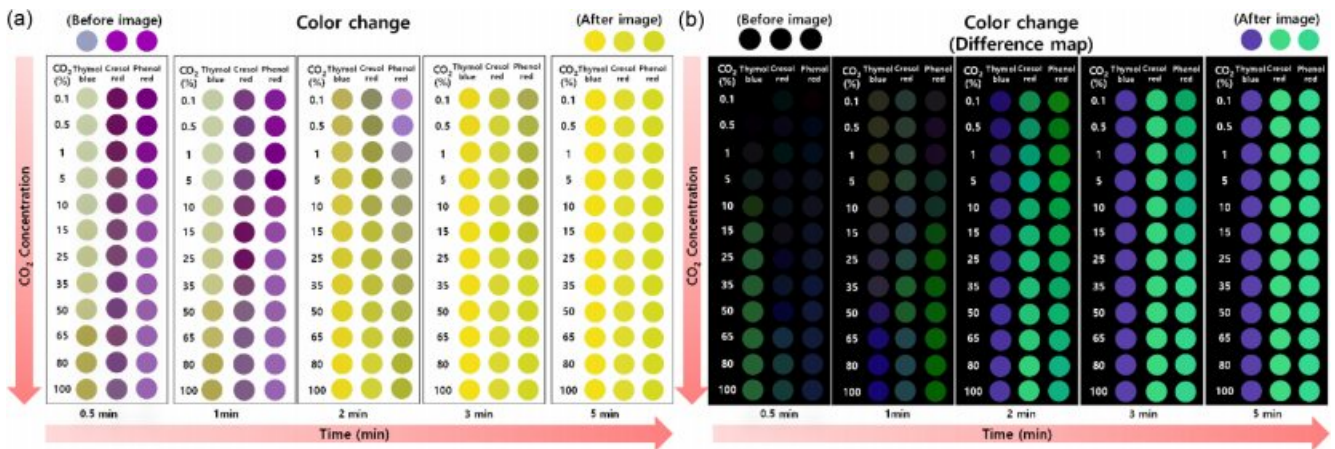


Figure 3. Colorimetric responses ((a) ΔRGB values; (b) difference map) of phenol red, cresol red, and thymol blue sensors prepared with various CO₂ gas ratios (0.1-100) on exposure to 5 min.

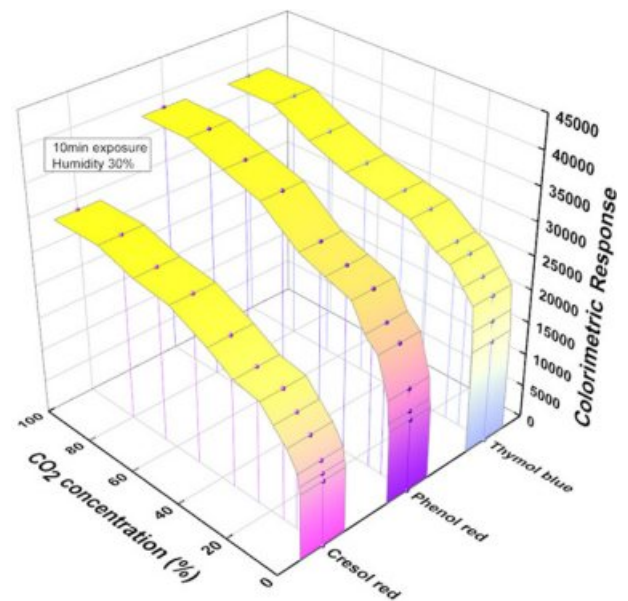
Table 2. Colorimetric Response (ΔE) of the CO₂ Sensor to Time (CO₂ 100%, humidity 30%)

Time (min)	pH indicator (ΔE)		
	Thymol blue	Cresol red	Phenol red
0.5	4858	2646	3697
1	7218	7055	6210
2	20535	13546	15748
3	28635	18317	25880
4	34527	23783	30638
5	35645	25883	34805
6	36639	26983	35813
7	37512	27586	36851
8	37556	28183	36906
9	37635	28294	37001
10	37638	28302	37859

의 색 변화를 유도할 수 있다. 이에 따라 각각의 pH indicator로 제조된 센서에 대해서 CO₂ 가스의 농도와 시간에 따른 색 변화를 Figure 3(a)와 같이 나타내었다.

Thymol blue는 pH 9.6(basic form)에서 옅은 파란색을 나타내며, pH 2.8~8.0(neutral form) 및 pH 1.2(acidic form)에서 각각 노란색 및 빨간색을 나타낸다. 또한 cresol red와 phenol red는 각각 pH 8.8(basic form) 및 pH 8.2(basic form)에서 보라색 및 밝은 보라색을 나타내며, pH 7.2(acidic form) 및 pH 6.8(acidic form)에서 각각 노란색을 띤다. 각 pH indicator가 함침된 센서를 CO₂ 가스 농도 0.1%부터 100%까지 30초 노출한 결과 phenol red와 cresol red의 보라색이 점점 옅어짐을 확인할 수 있었다. 색 변화는 노출전의 색과 비교하여 ΔE 는 4858(thymol blue), 2646(cresol red) 및 3697(phenol red)의 euclidean distance를 가졌다(Figure 3). Table 2에서 보는 바와 같이 이후, 1분에서도 같은 경향성을 보이며 2분부터는 thymol blue, cresol red 및 phenol red 모두 가시적인 색 변화를 모두 확인할 수 있었다. 3분의 고농도의 CO₂ 가스부터는 노란색 계열의 색으로 변색함을 알 수 있었으며, 5분부터는 색의 변화가 크지 않음을 알 수 있었다. 이러한 색 변화를 시간과 ΔE 와의 관계를 도식화하여 Figure 3(b)에 나타내었다.

CO₂ 가스 농도, 상대습도 및 노출 시간에 따른 색 변화 분석. 제조된 CO₂ 가스 센서를 상대습도 30%에서 10분 동안 CO₂ 가스의 농도를 달리하여 ΔE 를 Figure 4에 나타내었다. 3가지 pH indicator를 사용한 센서 모두 CO₂ 가스 농도가 증가할수록 ΔE 의 값이 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 저농도 변화에 따른 ΔE 의 증가 값이 차이가 나는 이유는 pH indicator의 pH 범위의 차이 때문이다. 동일한 조건에서 3가지 pH indicator가 함침된 PSMA/PEI 코어-셸은 CO₂ 노출 시

**Figure 4.** Colorimetric response (ΔE) of the CO₂ gas sensor to CO₂ gas concentration changes (0.1-100%).

PEI와 반응하여 카바메이트 및 바이카보네이트로 차례로 반응함에 따라 pH는 낮아지게 된다. 이에 따라 thymol blue, cresol red 및 phenol red의 색 변화는 thymol blue가 pH 8.0에서 노란색으로 변하며, cresol red 및 phenol red는 각각 pH 7.2 및 pH 6.8에서 노란색으로 순차적으로 변색된다. 3가지의 pH indicator를 사용한 CO₂ 가스 센서 모두 CO₂ 가스 농도가 50% 이상일 때, ΔE 의 변화가 미미한 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 50% 이상의 CO₂ 가스 농도 변화에서 카바메이트 및 바이카보네이트 형성 반응이 진행됨에 따라 pH indicator의 색 변화가 일어날 수 있는 pH 범위를 벗어나게 된다. 또한 CO₂ 가스와 반응하는 아민의 수가 일정하게 제한됨에 따라, 카바메이트 및 바이카보네이트 형성 반응이 완료되어 더 이상의 pH 변화가 없으므로 판단된다. 제조된 CO₂ 가스 센서를 CO₂ 가스 농도 100%에서 10분 동안 상대습도의 농도를 달리하여 색 변화를 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 일반적인 pH indicator의 메커니즘은 basic form 및 neutral form에서 수소 이온의 증가로 인해 acidic form으로 이동하여 색 변화가 일어난다. 이 때, 높은 습도는 수소이온의 농도 저하를 초래하여 pH 변화 및 색 변화에 영향을 끼친다. Cresol red를 이용한 센서는 상대습도가 10, 20 및 30%까지 급격하게 ΔE 가 증가하는 경향을 보이고 상대습도가 증가하여 40%일 때부터는 오히려 ΔE 가 급격히 감소하는 것을 확인하였으며, 50-90%까지 점진적으로 색 변화율이 감소하는 것을 확인하였다. 다른 pH indicator인 phenol red와 thymol blue의 경우는 상대습도에 의한 ΔE 의 결과가 비슷한 경향을 띠는 것을 관찰하였다. 각각 상대습도가 10-40%까지 급격하

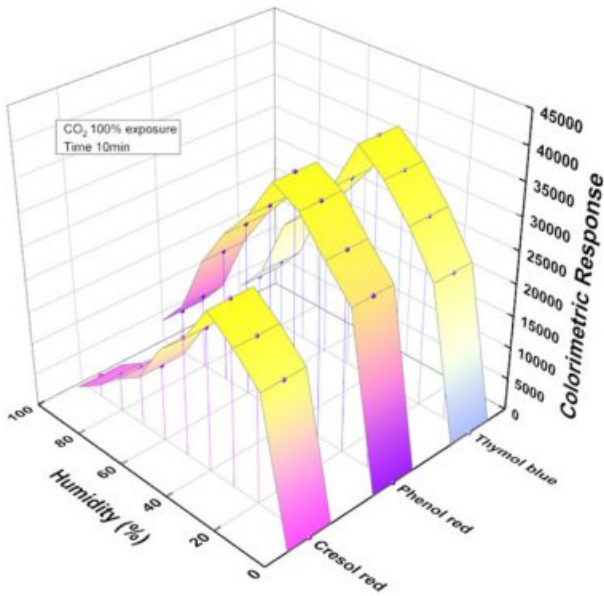


Figure 5. Colorimetric response (ΔE) of the CO_2 gas sensor to humidity changes (10-90%).

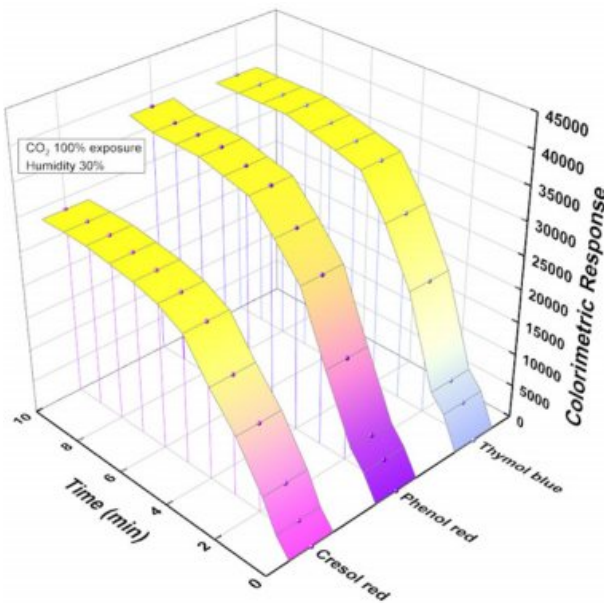


Figure 6. Colorimetric response (ΔE) of the CO_2 gas sensor to time changes (1-10 min).

게 ΔE 가 증가하지만, 상대습도가 50%일 때부터는 오히려 ΔE 가 급격히 감소하는 것을 확인하였다. 또한 60~90%까지 점진적으로 ΔE 가 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 높은 습도로 인해 일정한 수소이온의 수가 변함에도 불구하고 pH 변화가 적기 때문이다. CO_2 가스의 감지 시 즉각적인 반응을 통한 색 변화를 알아보기 위해 CO_2 가스 농도 100%에서, 상대습도 30%로 고정하고, CO_2

가스 노출 시간에 따라 색 변화율을 분석하여 ΔE 를 Figure 6에 나타내었다. Cresol red의 경우 색 변화가 초기 30초부터 크게 증가하다가 4분 후부터는 ΔE 가 감소하고, 5분부터는 일정해짐이 확인되었다. Phenol red의 경우 초기 30초부터 ΔE 가 크게 증가하다가, 3분 후부터는 감소하고, 5분부터는 색 변화가 일정해짐을 확인하였다. Thymol blue의 경우 초기 30초부터 크게 증가하다가 4분 후부터는 변화율이 감소하고, 5분부터는 색 변화가 일정해짐을 확인하였다. 위와 같이 초기의 급격하게 색 변화가 일어나고 일정 시간 이후부터는 색 변화가 일어나지 않고 일정함을 확인하였다. ΔE 의 변화가 일정해지기까지의 시간이 다른 이유는 위의 CO_2 가스 농도 변화에 따른 ΔE 변화의 이유와 같이, 시간이 증가함에 따라 노출된 CO_2 가스의 전체 양이 증가하고, CO_2 가스와 PEI의 반응을 통한 카바메이트 및 바이카보네이트 형성으로 pH indicator 색 변화 pH에 도달하였기 때문인 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 미량의 CO_2 가스를 감지할 수 있는 코어-셀 형태의 색 변화 센서를 제조하고 농도, 습도, 시간에 따른 ΔE 를 분석하였다. 제조된 센서는 낮은 CO_2 가스 농도(1000 ppm)에서 30초간 노출 시 thymol blue, cresol red 및 phenol red의 ΔE 가 각각 15536, 9898 및 11015로 크게 증가하여 육안으로 확인이 가능하였으며, CO_2 가스 농도 50%부터는 카바메이트 및 바이카보네이트 형성 반응으로 pH indicator의 변색 범위를 벗어난 pH를 형성하고, 지속적인 CO_2 가스 노출 시 반응이 완료되어 ΔE 의 변화가 적음을 확인하였다. 또한 상대습도의 변화 조건(10~90%)에서 각각 다른 pH indicator 변색 범위에 의한 ΔE 의 변화 특성을 확인하였다. 코어-셀에 pH indicator를 도입한 본 연구는 CO_2 가스 센서로서 장치 화학산업 및 환경분야에 도입될 수 있으며, 국민안전을 위한 가시적 지표로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 환경산업선진화 사업으로 “실내환경 유해물질 진단을 위한 패치형 진단 및 관리기술”의 수행을 통해 이뤄졌습니다.

참고 문헌

1. M. Anwar, A. Fayyaz, N. Sohail, M. Khokhar, M. Baqar, W. Khan, K. Rasool, M. Rehan, and A. Nizami, *J. Environ. Manage.*, **226**, 131 (2018).
2. N. Hajilary, M. Rezakazemi, and A. Shahi, *Energy Mater.*, **3**, 218 (2020).
3. D. Moreira and J. C. Pires, *Bioresour. Technol.*, **215**, 371 (2016).
4. Z. Yu, L. Duan, C. Su, Y. Li, and E. J. Anthony, *Greenhouse*

- Gases: Sci. Technol.*, **7**, 915 (2017).
5. X. Tang, Y. Jin, X. Wang, J. Wang, and B. C. McLellan, *J. Cleaner Prod.*, **161**, 1094 (2017).
 6. M. Mohamedali, D. Nath, H. Ibrahim, and A. Henni, *Greenhouse Gases*, B. Llamas, Editor, Chapter 3273, IntechOpen, London, 2016. DOI:10.5772/62275.
 7. G. S. Gupta and V. M. Quan, *2018 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS)*, *IEEE*, p. 1 (2018). DOI:10.1109/SAS.2018.8336723.
 8. W.-B. Yang, C.-S. Yuan, C. Tong, P. Yang, L. Yang, and B.-Q. Huang, *Mar. Pollut. Bull.*, **119**, 289 (2017).
 9. N. Novas, J. Gázquez, J. MacLennan, R. García, M. Fernández-Ros, and F. Manzano-Aguilario, *J. Cleaner Prod.*, **142**, 2707 (2017).
 10. Y. Liu, Y. Tang, N. N. Barashkov, I. S. Irgibaeva, J. W. Lam, R. Hu, D. Birimzhanova, Y. Yu, and B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13951 (2010).
 11. Y. Jiang, L. Sun, J. Du, Y. Liu, H. Shi, Z. Liang, and J. Li, *Cryst. Growth Des.*, **17**, 2090 (2017).
 12. S. Shriram, K. Ramamurthy, and S. Ramakrishnan, *Build. Sci.*, **149**, 58 (2019).
 13. Z. Wang, H. Ma, T. L. Zhai, G. Cheng, Q. Xu, J. M. Liu, J. Yang, Q. M. Zhang, Q. P. Zhang, and Y. S. Zheng, *Adv. Sci.*, **5**, 1800141 (2018).
 14. S. Moumen, I. Raible, A. Krauß, and J. Wöllenstein, *Sens. Actuators, B*, **236**, 1083 (2016).
 15. C. Chen, Q. Ren, and Y.-Z. Wang, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **54**, 425 (2019).
 16. J. Wu, M.-j. Yin, K. Seefeldt, A. Dani, R. Guterman, J. Yuan, A. P. Zhang, and H.-Y. Tam, *Sens. Actuators, B*, **259**, 833 (2018).
 17. G. Urban, J. Guttman, J. Kieninger, A. Weltin, J. Wöllenstein, and J. Zosel, "CO₂ Sensing in Medicine", in *Carbon Dioxide Sensing: Fundamental Principles, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Chapter 16, p. 391 (2019). DOI:10.1002/9783527688302.ch16.
 18. D. Wencel, T. Abel, and C. McDonagh, *Anal. Chem.*, **86**, 15 (2014).
 19. Á. P. Timbó, P. V. F. Pinto, H. A. Pinho, L. P. de Moura, J. B. Chretien, F. W. Viana, R. G. Diógenes Filho, E. B. da Silva, M. E. R. da Silva, and J. W. M. Menezes, *Sens. Actuators, B*, **223**, 406 (2016).
 20. M. M. Abolghasemi, M. Sobhi, and M. Piryaei, *Sens. Actuators, B*, **224**, 391 (2016).
 21. J. Zhang, X. Liu, G. Neri, and N. Pinna, *Adv. Mater.*, **28**, 795 (2016).
 22. J. J. Park, Y. Kim, C. Lee, J.-W. Kook, D. Kim, J.-H. Kim, K.-S. Hwang, and J.-Y. Lee, *Polymers*, **12**, 998 (2020).
 23. R. W. Flaig, T. M. Osborn Popp, A. M. Fracaroli, E. A. Kapustin, M. J. Kalmutzki, R. M. Altamimi, F. Fathieh, J. A. Reimer, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 12125 (2017).
 24. P. Liang, Z. Meng, Z. Jiang, J. Nie, and Y. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5652 (2010).