

염료가 담지된 Polyacrylonitrile 나노섬유를 활용한 색채 감지 암모니아 기체 센싱

김민희 · 김명웅*[†] · 이호익[‡]

한국생산기술연구원 융합생산기술연구소 섬유융합부문, *인하대학교 화학과
(2020년 5월 23일 접수, 2020년 7월 27일 수정, 2020년 7월 28일 채택)

Chromatic Sensing of Ammonia Gas Using Dye-incorporated Polyacrylonitrile Nanofiber

Minhee Kim, Myungwoong Kim*[†], and Hoik Lee[‡]

Research Institute of Industrial Technology Convergence, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan 15588, Korea

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received May 23, 2020; Revised July 27, 2020; Accepted July 28, 2020)

초록: 본 연구에서는 암모니아 기체 센싱이 가능한 polyacrylonitrile 기반 나노섬유를 제작하기 위한 bromocresol green 염료의 나노섬유 담지 방법에 대하여 고찰하였다. 나노섬유 표면에 염료를 직접 도포하는 방법(도포법)과 고분자 용액 제조 시 염료를 혼합하여 용액을 제조하는 방법(혼합법)을 적용하여 나노섬유를 제작하였고, 각각의 제조 방법으로 제작한 나노섬유가 암모니아 기체에 노출되었을 때 나타나는 색채 변화 거동을 관찰하였다. 도포법의 경우 암모니아 기체에 노출 시 수 초 가량의 응답 시간의 즉각적인 반응을 보여주었고, 함께 도포된 시트르산의 함량에 따라 초기 응답 속도와 가역성에 차이가 발생하였다. 그러나 혼합법의 경우 도포법에서 구현되지 못한 완벽한 가역성을 보여주었다. 본 연구가 제시하는 암모니아 비색 센서 제작에 따른 응답 거동 특성을 통해 추후 개발되는 염료 담지 비색 센서 제작에 대한 방향성을 제시할 수 있을 것이다.

Abstract: Two different fabrication approaches for bromocresol green (BCG) incorporated polyacrylonitrile (PAN) nanofiber, i.e., drop-casting and blending methods, were investigated for chromatic sensing of ammonia gas with high sensitivity and responsivity. Interestingly, we found that the difference in the dye incorporation process resulted in different responsive behavior when the nanofiber mats were exposed to ammonia gas. The mat prepared by drop-casting of dye solution to pristine PAN nanofiber mat responded rapidly upon immediate exposure to ammonia gas, and the response time was found to be dependent on the concentration of citric acid which is an additive for control of responsivity. For the blending method, however, complete reversibility was attainable, which could not be observed from the dye-incorporated mat by the drop-casting method. The studies on the different chromatic change behavior will offer a significant means towards effective and efficient sensory platform by color changes upon exposure to specific gases.

Keywords: nanofiber, gas sensing, electrospinning, polyacrylonitrile, chromatic detection.

서 론

암모니아 기체(NH₃)는 공기보다 가볍고 지독한 악취를 내는 대표적인 유해성 기체로 분류된다. 암모니아 기체는 질소 계열의 비료, 가축 배뇨, 연소 및 화학 산업과 같은 다양한 곳에서 배출되고 있으며 장시간 노출하게 되면 급성 중독을 일으킬 수 있어 많은 국가에서 최대 농도를 법으로 규제하고 있다.¹ 암모니아 기체는 인체에 흡입되면 코, 목, 기도 점막

등을 자극하면서 심한 화상과 함께 각혈, 구토, 코피 등을 유발할 수 있고, 눈에 노출이 되면 실명까지 가능한 유독성 기체이다. 따라서 암모니아 기체 중독과 같은 산업 재해를 예방하기 위한 화학 공정 제어를 위해서는 암모니아 기체를 모니터링하고 검출하는 기술이 필수적이다. 현재까지 암모니아 기체를 모니터링하고 검출하기 위한 다양한 검출 방법들이 개발되어 왔다. 특히 고성능 암모니아 센서를 제조하기 위하여 전기 전도도,^{2,3} 질량 변화,⁴ 전기 화학⁵ 및 광학 모니터링⁶ 등의 검출 기법들이 제시되고 있다. 하지만, 이러한 센서들은 작업자가 직관적으로 감지할 수 있는 시스템의 구현을 위한 추가적인 변환 장치가 필요할 뿐만 아니라 가스에 노출된 센서를 재활용하기 위해 가역성도 요구되는 등 실제 산업 공정

[†]To whom correspondence should be addressed.
hoik@kitech.re.kr, ORCID[®] 0000-0002-9412-2273
mkim233@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-0611-8694
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이나 작업 환경에서 적용하기 위해 여러 제약들을 극복하여야 하기 때문에 높은 민감도와 정확도를 가지고 있어도 널리 상용화되지 않고 있다. 작업 환경에서 즉각적인 유해 기체의 노출을 감지하는 방법 중 가장 간단하면서 직접적인 방법은 간단한 색 변화를 이용하여 육안으로 감지하는 것이다. 색 변화를 통한 육안 감지 센서는 유독 기체 물질에 노출이 되었을 때 색이 변화하는 염료를 이용하여 제작할 수 있다. 이러한 색 전이 염료 기반의 비색 센서는 염료를 지지체 위에 균일하고 내구성 있게 고정하는 것이 중요하다. 이를 위하여 이상적인 지지체 및 저비용의 빠르고 간편한 비색 센서를 개발하기 위한 도전적인 연구가 진행되고 있다.⁷⁻¹⁰

나노섬유는 높은 비표면적과 우수한 다공성의 표면을 가지고 있어 기체와 접촉면을 극대화할 수 있기 때문에 기체 화합물 탐지에 유리한 조건을 가지고 있다.^{11,12} 이러한 나노섬유의 고유 특성은 높은 감도, 빠른 감지 시간 및 균일한 색 전환 등 비색 감지에 필요한 요구 사항들을 충족시킬 수 있어 최근 염료 지지체로서 나노섬유를 활용하는 연구가 관심을 받고 있다.^{13,14} 중국의 연구진은 높은 민감도를 가지는 methyl yellow 지시약이 함침된 나일론 나노섬유를 개발하여 formaldehyde 센서로 제시하였고,¹⁵ polyacrylonitrile(PAN) 나노섬유 표면을 개질하여 formaldehyde 센서로 제시하였다.¹⁶ 두 가지 나노섬유 기반 센서는 40 ppb의 검출 한계까지 검출할 수 있는 능력을 가지고 있어 나노섬유가 민감도가 높은 센서의 지지체로서 가질 수 있는 이점을 보여주고 있다.

본 연구에서는 암모니아 기체를 수 초 안에 검출 가능한 초고속, 고민감성 PAN 나노섬유를 개발하고 그의 특성을 분석하였다. PAN은 높은 화학적 안정성, 기계적 우수성, 높은 전기 방사성의 특성으로 인해 선정하였고,^{17,18} 색 변화를 낼 수 있는 염료로 암모니아에 특이성을 가지는 bromocresol green(BCG)를 활용하였다. BCG는 NH₃ 검출에 효율적으로 알려진 염료로 일반적으로 pH에 따라 황색과 청색으로 전이 되는 성질을 보여준다고 알려져 있으며,¹⁹ 이전에도 BCG를 사용하여 암모니아 가스를 검출한 연구가 보고되었다.²⁰ 본 연구에서는 도포법과 혼합법, 두 가지 방법으로 BCG가 함유된 PAN 나노섬유를 제작하였고 두 가지 방법으로 제작된 나노섬유의 암모니아 센서로의 특성을 분석하였다. 두 가지 방법으로 제작된 나노섬유 모두 육안으로도 확인할 수 있는 암모니아 기체 감응성을 보였고, 두 종류의 나노섬유 모두 암모니아 기체 농도 40 ppm에서 빠른 감지 반응을 보여주었다. 시트르산 첨가 실험을 통하여 본 반응의 메커니즘을 입증하는 동시에 감지 거동의 조절에 대한 가능성 또한 확인하였다. 이러한 특징은 본 연구에서 제작된 센서가 추가적인 변환 장비 및 부품 없이도 산업 및 실내 작업 환경에서 육안으로도 쉽게 광학 검출이 가능한 암모니아 기체 센서로 활용될 수 있음을 보여주고, BCG의 높은 반응성을 활용하면 암모니아 기체 뿐만 아니라 다른 휘발성 유기 용매에 대한 탐지도

가능할 수 있다는 것을 보여준다. 특히 주목할 점은 혼합법으로 개발된 나노섬유는 기존의 연구 결과에서도 보여주지 못한 완벽한 가역성을 보여주고 있다는 것이다. 기존의 비색 센서의 가역성에 대한 연구 결과들이 보고된 바 있지만, 우리가 이는 결과로는 암모니아 기체에 대해 100%의 가역성을 보여주는 연구는 현재까지 보고되지 않았다. 본 연구를 통해 전기방사법으로 제조된 나노섬유에 지시약 염료를 담지하는 방법에 대하여 고찰하고 그 방법론에 따른 연구 결과들을 소개하고자 한다.

실 험

시약 및 재료. Bromocresol green(BCG, dye content 95%), 시트르산(citric acid, CA, ≥99.5%), polyethylene glycol(PEG Mw ~200 g/mol), polyacrylonitrile(PAN, Mw ~150000 g/mol), *N,N*-dimethylformamide(DMF, anhydrous 99.8%) 시약들은 Sigma Aldrich Co. Ltd.에서 구입하여 사용하였다. Ethyl alcohol(에틸알콜, anhydrous, 99.8%)은 대정화학에서, 암모니아 수용액(28~30 wt%)은 Junsei Chemical에서 구입하여 사용하였다. Deionized water(증류수, DI water)는 Milli-Q 시스템을 통하여 제조하였다. 다른 언급이 없는 모든 시약은 추가적인 정제 과정 없이 사용되었다.

특성 분석. 시료의 형태학적 특징을 관찰하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM, SU-8010, Hitachi Ltd., Japan)을 사용하여 이미지를 관찰하였다. 모든 시료는 표면을 관찰하기 전에 JFC-1200 fin coater를 활용하여 약 60초 동안 Osmium coating을 진행하였고, 이를 통해 시료의 전도도를 증가시켜 표면을 관찰하였다. 시료의 암모니아 기체 감응성을 확인하기 위한 색 변화 감지는 computer color matching system인 CE-7000A(X-rite, USA)를 통해 측정하였다.

나노섬유 제작 및 염료 담지. PAN 나노섬유의 제작은 전기방사법을 활용하여 제작되었다. 전기방사 용액은 DMF를 용매로 10 wt% PAN을 혼합하여 제작하였다. 혼합된 용액은 약 8시간 동안 교반하여 약간의 점도를 가진 무색 투명한 고분자 용액으로 얻어졌다. 제조된 용액은 syringe를 이용하여 1.0 mL/h의 속도로 주사되면서, 15 kV의 전압을 가해 나노섬유로 방사되었다. 방사된 나노섬유는 200 rpm의 속도로 돌아가는 drum collector를 활용하여 나노섬유 시트로 제작되었고, 이때 syringe 팁과 collector 사이의 거리는 약 15 cm였다. 전기 방사된 나노섬유는 흡후드에서 24시간 동안 건조된 후 활용되었다.

PAN 나노섬유에 BCG 염료를 담지하기 위한 방법으로 (i) 나노섬유 시트 제작 후 BCG 용액을 도포하여 염료를 담지하는 방법(도포법)과 (ii) PAN 용액 제조 시 BCG를 함께 섞은 용액을 활용하여 나노섬유 시트를 제작하는 방법(혼합법)을 이용하였다. 도포법에 사용될 BCG 용액은 20 mL의 에틸

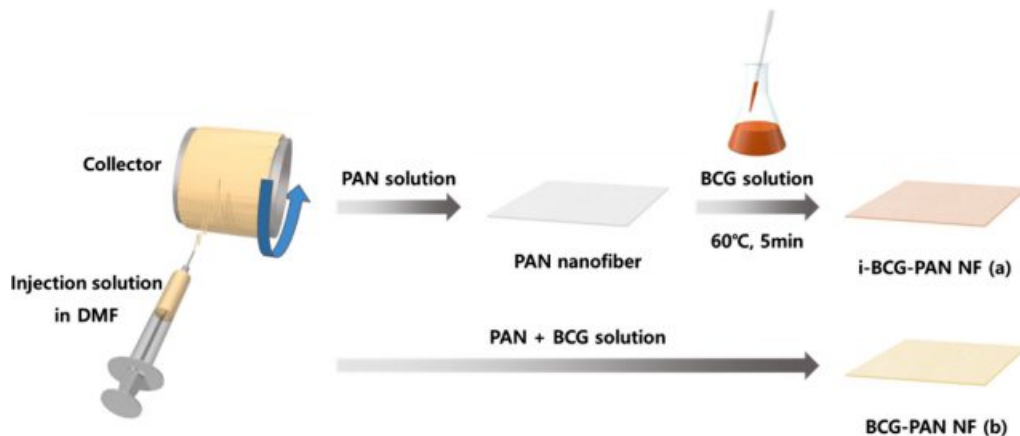


Figure 1. Schematic illustration of NH_3 sensing nanofiber fabrication processes through (a) impregnation of BCG solution to nanofiber; (b) blending BCG solution with PAN solution before electrospinning.

알콜에 BCG 3 mM, PEG 100 μL 를 고정으로 넣고 시트르산을 0, 10, 30, 60 mM의 농도를 갖는 총 4가지의 도포 용액을 제조하였다. 만들어진 BCG 도포 용액 25 μL 를 15×15 mm 크기의 PAN 나노섬유 시트에 도포한 후 10분 동안 함침시킨 다음 60 °C에서 5분 동안 건조하면 BCG가 담지된 PAN 나노섬유(i-BCG PAN)를 얻을 수 있다. 혼합법은 DMF를 용매로 하여 10 wt% PAN 고분자와 1 wt% BCG 염료를 혼합한 후 이를 위에 언급한 PAN 나노섬유(BCG PAN)의 전기방사 조건과 동일하게 방사하였다. 혼합법의 경우 PEG 또는 시트르산을 첨가하면 방사성이 저하되어 BCG 염료만 첨가하여 제작하였다. 두 가지 담지법을 활용한 PAN 나노섬유 제작 방법은 Figure 1에 도식화하였다.

NH_3 기체 감지. 두 가지 방법으로 제작된 PAN/BCG 나노섬유 시트들을 잘라 10×10 mm의 크기 시료로 준비한 후 암모니아 기체 감지 실험을 위하여 챔버 내에 위치시켰다. 감지 시험 챔버에는 40 ppm 농도의 암모니아 용액을 주입하고, heat gun을 이용하여 용액을 기화, 40 ppm의 암모니아 농도 환경을 만들었다. 그 후 연동 펌프(RP-1100, Tokyp Rikakikai Co., LTD., Japan)의 속도를 100 rpm으로 고정하여 챔버에서 기화된 암모니아 기체가 computer color matching system의 측정부에 놓여있는 나노섬유에 균일한 농도로 전달되도록 하였다. 시료를 암모니아 기체에 노출시킨 후 3초마다 측정하여 총 90초 동안 computer color matching system을 이용하여 시료의 색 변화를 관찰하였다. 매 기체 검출 실험 진행 후, 아세톤으로 챔버를 씻어 세척하고 건조한 후 다른 시료를 측정을 위하여 사용하였다. 모든 실험은 일반적인 실험실 조건에서 수행되었다. 가역성을 확인하기 위한 실험으로, 암모니아에 노출시킨 나노섬유를 환기가 일어나는 개방된 실험실 조건에서 방치시킨 후 색 변화 값을 측정하였다.

결과 및 토론

BCG의 색 전이 반응. BCG는 탈양성자화(deprotonation)가 쉽게 일어날 수 있는 페놀릭 -OH를 가진 분자로 암모니아 분자와 접촉할 경우, 강력한 친핵체의 역할을 할 수 있는 암모니아 분자가 BCG 분자의 수소 이온을 가져와 암모니아 분자는 NH_4^+ 가 되고 BCG는 탈양성자를 통해 화학구조가 달라져 색 전이가 발생하게 된다. 색 변화는 BCG 분자 벤젠고리 링의 공명구조가 탈양성자 반응에 의해 변화하여 이중결합에 존재하는 π 궤도함수 사이의 공액(conjugation) 구조의 길이가 달라져 색을 흡수할 수 있는 파장 영역대가 변하면서 발생한다. 전체 BCG 분자 중에 탈양성자가 일어난 분자의 비율에 따라 전체 나노섬유의 색상이 결정되며, 관련한 반응 메커니즘은 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서는 BCG의 탈양성자화/양성자화 과정과 BCG가 나노섬유에 도입되었을 때 암모니아 기체와의 반응에 의하여 변화되는 과정을 보여주고 있다.

i-BCG PAN 나노섬유의 NH_3 기체 센싱 거동 분석. 도포법을 통해 제작된 나노섬유는 염료를 섬유 표면에 직접적으로 접촉하여 담지하는 방법으로 섬유의 형태를 무너트리지 않으면서 염료를 담지할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 복잡한 과정 없이 용액을 표면에 직접 떨어뜨리면서 노출시키기 때문에 매우 간단하여 가장 일반적으로 접근할 수 있는 실험 방법이다. 본 연구의 결과에서는 이러한 쉽고 간단한 직접적 도포만으로도 효과적인 기체 센싱 거동을 보여주고 있는데, 이는 나노섬유의 넓은 비표면적과 수없이 많이 연결된 기공들 덕분에 센서로서 높은 효율을 보여준다고 판단된다.¹⁹ 가장 먼저 제작된 나노섬유는 형태학적인 관찰을 위해 SEM을 통해 분석하였다. Figure 3에서는 BCG 담지 전의 순수한 PAN 나노섬유와 암모니아 기체에 노출되기 전후의

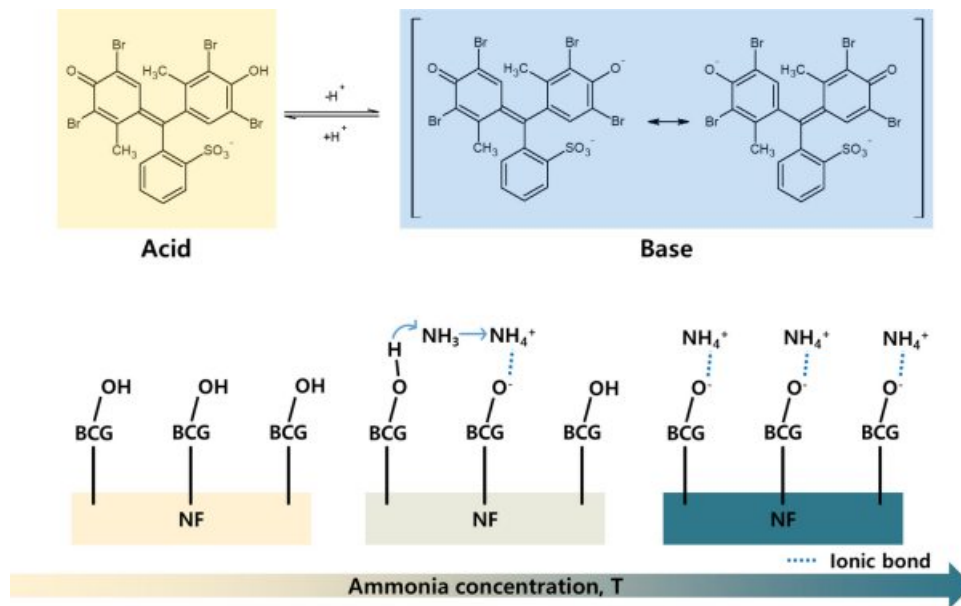


Figure 2. Color transition mechanism of BCG-imbedded NFs induced by ammonia gas.

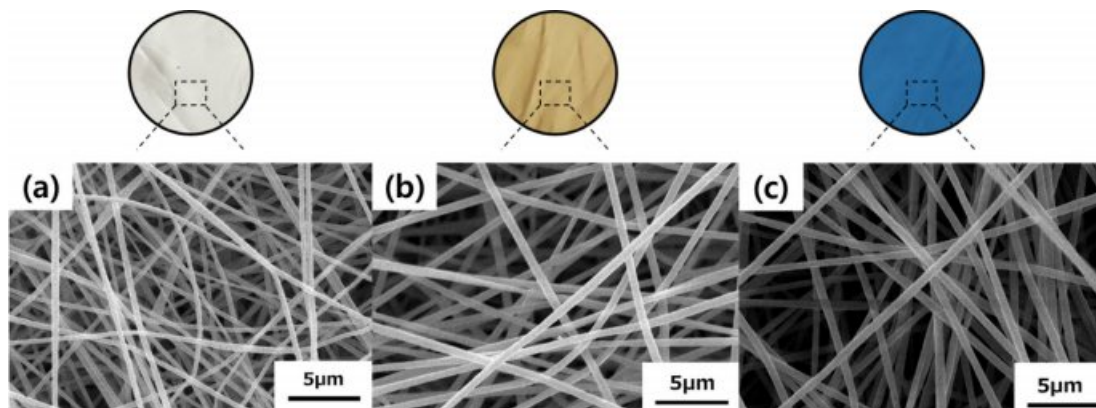


Figure 3. SEM images of (a) pure PAN nanofiber and i-BCG-PAN nanofiber; (b) before sensing NH_3 gas; (c) after sensing NH_3 gas, and corresponding color changes.

i-BCG PAN 나노섬유의 형태를 보여주고 있으며, 제작한 나노섬유들은 형태학적으로 매끈하고 직선이며 불규칙한 배향으로 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이때 제작된 i-BCG PAN 나노섬유가 순수한 PAN 나노섬유보다 직경이 좀 더 두꺼운 것을 관찰할 수 있는데, 순수한 PAN 나노섬유는 직경이 $386 \pm 73 \text{ nm}$ 였던 반면에 BCG가 도포된 PAN 나노섬유는 직경이 $572 \pm 82 \text{ nm}$ 로 증가한 것으로 확인되었다. 이는 BCG 용액이 PAN 나노섬유 전체에 도포됨에 따라 팽윤이 발생하여 나노섬유 직경이 증가된 것으로, BCG 용액의 에틸알콜에 의해 PAN 나노섬유는 팽윤되고 이에 따라 BCG 분자는 PAN 섬유 내에 침투된 것으로 판단된다. 또한 이 도포 과정에 따라 나노섬유의 표면 색상이 변화하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 Figure 3에 SEM 사진과 함께 나타내었다.

PAN 나노섬유 슈트는 BCG 용액이 도포되기 전에는 흰색을 띠고 있다가, BCG 용액이 도포되면 황색으로 변화하는 것을 볼 수 있는데 이는 BCG 염료가 나노섬유에 착색된 것으로 판단할 수 있다. BCG 용액이 도포된 PAN 나노섬유는 색상 변화를 통해 암모니아 기체에 대한 감응성을 보여준다. Figure 3(c)에 나타난 바와 같이 나노섬유가 암모니아 기체에 노출이 되었을 때 기존의 황색에서 청색으로 섬유의 색이 변하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 암모니아 기체에 대한 BCG의 감응성으로 인해 색이 나타나는 것으로 판단된다. 중요한 점은 이러한 색의 변화가 나노섬유의 형태에 영향을 미치지 않는다는 점이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 암모니아 기체에 노출되기 전후에 나노섬유 형태에서 두드러진 차이가 나타나지 않았고, 암모니아 기체에 노출된 i-BCG PAN 나노섬유의

직경도 565 ± 82 nm으로 노출 전과 비교하여 유의미한 차이가 나타나지 않았다. 이러한 결과를 통해 PAN 나노섬유에 BCG 용액을 도포하였을 때 황색에서 청색으로의 색상 변화를 통한 암모니아 기체 센서로의 활용 가능성이 확인되었다.

앞서 언급했던 것처럼, BCG 도포 용액 제조 시 PEG와 시트르산을 혼합하였다. BCG는 암모니아 기체 검출 시 색 변화를 위한 용도로 사용되고, PEG는 염료가 섬유와 잘 흡착할 수 있도록 하는 접착제 역할을 하기 위해 사용되었다. 여기에 시트르산을 추가적으로 첨가하여 BCG 도포 용액을 제조하였는데, 사용된 시트르산은 BCG-PAN 나노섬유가 암모니아 기체에 노출되었을 때 나타나는 BCG의 탈양성자화를 방해하여 색의 변화를 지연시켜주는 역할을 하는 것으로 예상되며, 이를 통하여 색 변화 메커니즘을 확증할 수 있을 것으로 기대하였다. 이를 위해 BCG 용액 제조 시 BCG와 PEG의 농도를 고정하고 시트르산의 농도를 0, 10, 30, 60 mM로 조절하여 용액을 제조하였다. 시트르산 농도 별 나노섬유의 색 변화를 정량적으로 평가하기 위해 제조된 나노섬유의 암모니아 기체 노출시간에 따른 색상 변화를 computer color matching system의 K/S 값을 통해 관찰하였다(Figure S1). K/S 값은 흡수계수(K , absorption coefficient)를 산란계수(S , scattering coefficient)로 나눈 것으로 염색된 섬유의 색 농도를 결정하여, 섬유 응용 분야에서 색상 프로세스 파라미터를 제어하기 위해 사용되는 값이다.²¹ K/S 그래프에서 630 nm에 나타난 피크는 초기 i-BCG PAN 나노섬유의 황색을 나타낸다. 나노섬유가 암모니아 기체에 점차 노출됨에 따라 가지적으로 황색을 띠는 630 nm 피크는 조금씩 줄어들고 가지적으로 청색을 띠는 430 nm 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 황색에서 청색으로 나노섬유의 색이 변화하는 과정을 정량적으로 보여주는 결과로 해석할 수 있다. 이러한 과정을 통해 얻어진 결과를 시트르산의 농도 변화에 따른 시간 별 색 변화 그래프로 도식화하였고, 이는 Figure 4의 그래프에 나타내었다. Figure 4(a) 그래프를 보면 시트르산을 함유하지 않은 BCG 용액이 도포된 나노섬유는 암모니아 기체에 노출되었을 때 매우 빠르게 색이 변화하는 것을 확인할 수 있다. 색의 변화는 5초 안에 매우 급격히 일어나며 곧 평형 상태에 이르게 된다. 이때, 시트르산의 농도가 증가함에 따라 색의 변화가 점점 느리게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 10 mM 시트르산이 첨가된 나노섬유는 암모니아 기체에 노출된 직후 초기 1-2초에는 반응이 없다가 3-6초 사이 급격히 암모니아 기체와 반응하면서 색이 변하고 6초 이후에는 평형 상태에 이르는 것을 볼 수 있었고, 30 mM의 경우 초기 5초까지 반응이 없다가 6-9초 사이 급격히 반응이 일어나 9초 이후에 평형이 일어나고, 60 mM의 경우 초기 9초까지 반응이 없다가 9-12초 사이 급격한 색 변화 발생이 나타나고 12초 이후에 평형이 일어나는 것을 관찰하였다. 이는 시트르산의 첫번째 카복실산의 pK_a 는 3.13으로 BCG 염료의 페놀

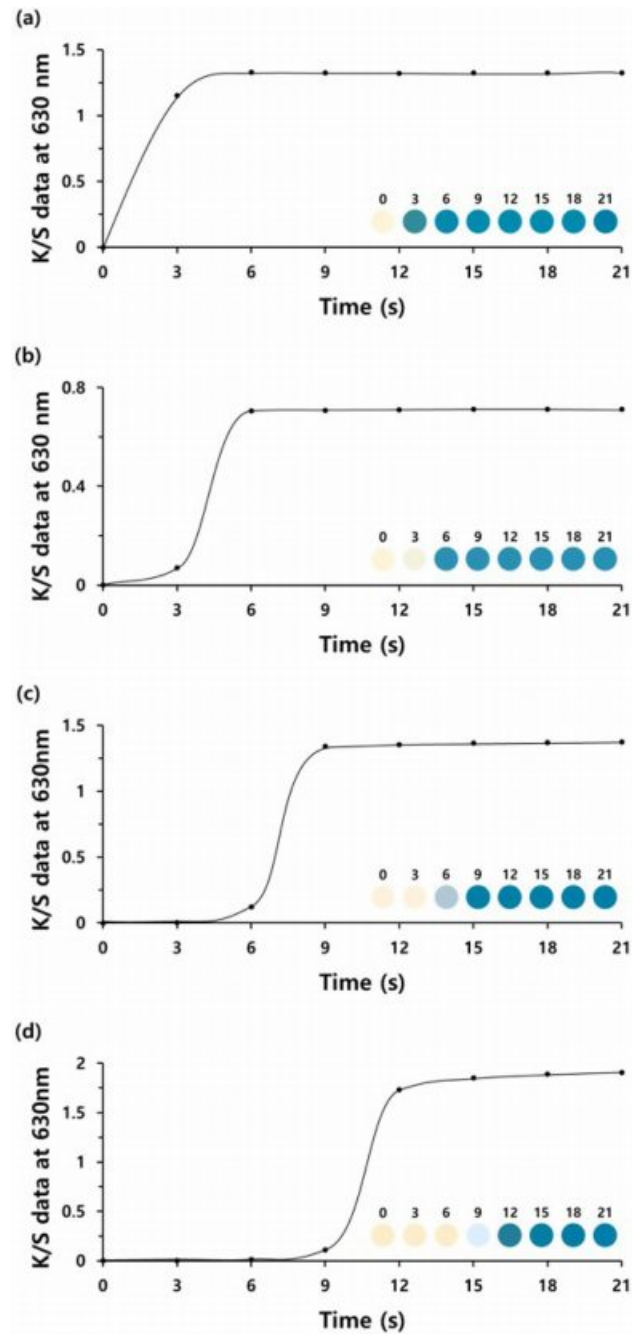


Figure 4. Color change of i-BCG-PAN nanofiber by NH_3 gas as a function of time (sec). The BCG solution (a) without CA; (b) 10 mM CA; (c) 30 mM CA; (d) 60 mM CA were impregnated to i-BCG-PAN nanofiber.

($pK_a \sim 4.7$)보다 낮아 시트르산이 암모니아 기체와 우세하게 반응하여 나타나는 현상이다.^{6,22} 암모니아 기체는 시트르산과 우선적으로 반응하기 때문에 시트르산과의 혼합은 자연스럽게 BCG 염료와의 반응을 늦춰 BCG 염료에 의한 시각적 반응 시간이 지연되게 되고, 시트르산의 농도가 높아질수록 반

응 지연 시간이 점점 늘어난다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 페놀과 카복실산의 산도의 차이에 기인한 현상은 색 전이 메커니즘을 분명히 이해할 수 있게 하였다.

이러한 시트르산의 반응 지연 효과는 암모니아 기체 제거 후 가역성에도 영향을 미친다. BCG 염료가 도포된 나노섬유는 암모니아 기체에 노출되면 청색으로 변하였다가 시간이 지남에 따라 원래의 색으로 돌아가려는 성질을 보였다. 이는 BCG 분자의 양성자화/탈양성자화 반응이 가역적이기 때문으로, BCG 분자는 암모니아 기체에 노출되면 탈양성자화되면서 황색에서 청색으로 변하게 되고 이후 시간이 경과함에 따라 대기 중으로 암모니아 기체를 다시 방출하면서 양성자화되어 원래의 색이 돌아가게 된다. 제조된 BCG PAN 나노섬유의 색채 가역성은 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5(a)에서 BCG가 도포되지 않은 PAN 나노섬유는 암모니아 기체에 노출된 후 경과시간에 상관없이 일정한 흰색을 나타낸다. Figure 5(b)-(e)는 시트르산의 농도가 0, 10, 30, 60 mM이 되도록 첨가한 BCG 용액을 제조한 후 순수한 PAN 나노섬유에 도포시킨 i-BCG-PAN 나노 섬유 색상의 변화를 보여준다. 모든 시료는 암모니아 기체에 노출되기 전에는 일정한 황색을 띠고 있는 것을 확인할 수 있었다. 주목할 점은 나노섬유가 암모니아 기체에 노출된 후의 색 변화와 이후 개방된 실험실 환경에서 나노섬유를 방치하고 시간이 경과하였을 때 나타나는 색을 비교하였을 때 도포된 BCG 용액에 시트르산의 농도가 높을 수록 시간에 따른 색 변화가 크게 나타나지 않았다는 점이다. 시트르산을 함유하지 않은 BCG 용액이 PAN 나노섬유에 도포되었을 때 Figure 5(b)에 보이는 바와 같이 초기 황색에서 암모니아 기체 노출 시 청색으로 변하였다가 개방된 실험

실 환경에서 방치한 지 약 2시간이 지난 후에는 녹색을 띠는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화된 BCG 분자들이 시간 경과에 따라 암모니아가 휘발되어 일부 양성자화되면서 황색과 청색의 중간 정도의 색을 띠기 때문인 것으로 판단된다. 중요한 점은 이러한 색의 가역성이 나노섬유에 첨가된 시트르산의 농도가 높아짐에 따라 낮아진다는 점이다. Figure 5(e)를 보면 암모니아 기체에 노출된 지 2시간 후 나노섬유의 색은 옅은 파란색을 띠고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 시트르산이 첨가되지 않은 시료와 비교하였을 때 확연히 구별되며, 시트르산의 양이 색의 가역성에 큰 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 시트르산이 암모니아 기체 노출 초기에 BCG보다 우선적으로 산화 반응이 일어나 반응 속도를 늦추기도 하지만 이후 개방된 실험실 환경에 노출시켰을 때에는 암모니아 기체를 방출하는 거동을 억제하여 지연시키는 효과를 가지는 것으로 이해될 수 있다. 이는 시트르산의 두번째 pKa는 약 4.7로 BCG 염료의 페놀과 비슷한 수치를 가지고 있고, 세번째 pKa는 6.39로 BCG 염료보다 큰 수치를 가지고 있다. 따라서 암모니아 기체 탈착 시 시트르산에서도 함께 탈착 반응이 발생하여 색 가역 거동이 지연되는 것으로 판단된다.^{6,21}

이 결과에서 시트르산의 농도가 나노섬유의 색 감응성과 지속성에 영향을 주는 것으로 나타나기 때문에, 추후 센서의 감응성과 색 지속성을 활용한 응용연구를 수행할 때 시트르산의 농도를 중요한 인자로 활용할 수 있다. 시트르산의 농도가 높아질수록 색을 오랫동안 표시할 수 있어 주변 환경의 위험 상황을 지속해서 전달 가능한 반면에 감응성이 늦어져서 즉각적인 대응을 할 수 없고, 시트르산의 농도가 낮아질수록 반응시간은 빨라져 즉각적인 대응이 가능한 반면 색의 지속성이 낮아져 위험 상황의 지속적인 전달이 상대적으로 떨어지게 된다. 이러한 성질을 활용하면 센서의 최적 반응 조건 선정이 가능하고 BCG와 시트르산의 산염기 반응에 감응하는 원리를 적용할 수 있는 유사한 화학 반응을 다른 감응성 염료에 확대 응용하여 다른 센서 물질에도 적용할 수 있을 것이다.

BCG PAN NF의 NH₃ 기체 센싱 거동 분석. 본 연구에서는 도포법뿐만 아니라 혼합법을 통해서 제작된 나노섬유의 암모니아 센싱 거동 분석도 함께 수행하였다. 혼합법은 전기방사를 위한 나노섬유 용액을 제조할 때 BCG 염료까지 함께 혼합하여 제작한 후 전기방사하는 방법으로 염료 분자들이 나노섬유 표면에 존재하는 것이 아니라 섬유 내부에 함유되어 있어 분자들이 쉽게 탈착이 일어나지 않게 하는 방법이다. 이 방법은 BCG 분자가 섬유 내부에 존재하기 때문에 표면에 노출시키는 방법인 도포법보다 암모니아 기체와의 반응 속도가 늦어질 수 있다. 하지만, 혼합법을 통해 제작된 BCG PAN 나노섬유는 도포법으로 제작된 나노섬유와 다르게 암모니아 기체와 반응하여 색 변화가 발생한 후 매우 인상적인

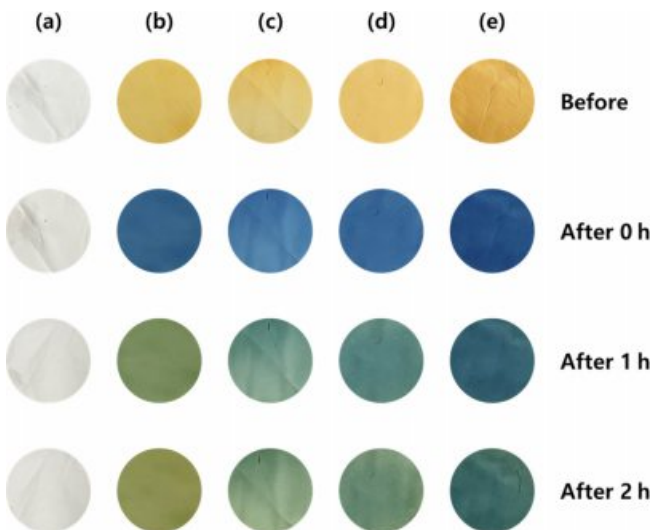


Figure 5. Color reversibility of i-BCG-PAN nanofiber after exposure to NH₃ gas. The color of (a) pure PAN nanofiber and impregnation of BCG solution with (b) non CA; (c) 10 mM CA; (d) 30 mM CA; (e) 60 mM CA were presented.

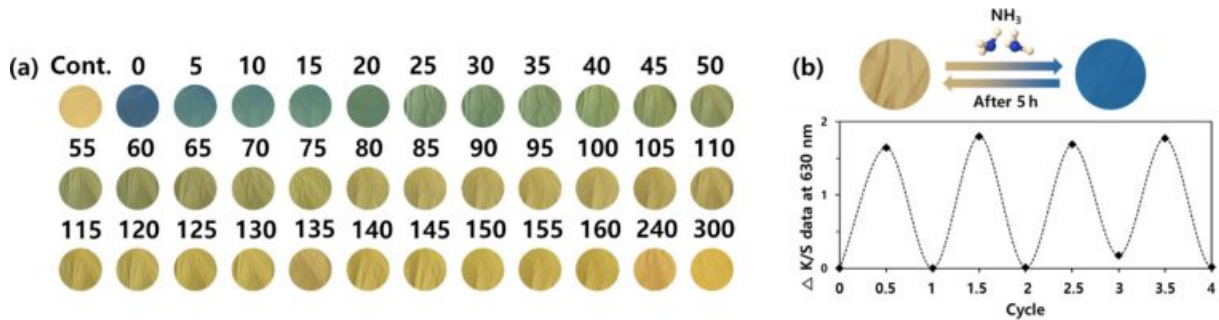


Figure 6. (a) Color reversibility of BCG-PAN nanofiber after exposure to NH_3 gas as a function of time (min); (b) repeatability of BCG-PAN nanofiber.

가역성을 보여주는데, Figure 6(a)의 BCG PAN 나노섬유의 암모니아 기체 노출 후 시간에 따른 색 변화를 보면 초기 황색의 나노섬유에서 암모니아 기체와 반응 후 청색으로 색이 변화하였다가 시간이 지남에 따라 조금씩 파란색이 열어지면서 최종적으로는 5시간 후에 완벽하게 암모니아와 반응하기 전 원래의 나노섬유 색상인 황색으로 돌아간 것을 확인할 수 있었다. 이러한 성질은 도포법을 통해 제작된 나노섬유에는 나타나지 않았던 성질로, 혼합법으로 제작된 나노섬유가 완벽한 가역성을 보여주는 것을 알 수 있었다. 혼합법으로 만들어진 BCG PAN 나노섬유에서 BCG 분자는 고분자 매트릭스에 둘러싸이게 되며, 이러한 구조가 BCG가 암모니아 기체 분자 이외의 대기 상 분자들과 반응할 수 있는 기회를 차단하는 것으로 판단된다. 도포법의 경우 BCG가 표면에 노출이 되어 있기 때문에 탈양성자화 반응에 의한 변화가 일어나면서도 동시에 대기 중의 여러 분자들과 원하지 않는 반응이 진행될 수 있어 염료 구조를 잃게 되어 완벽한 가역성을 보여주지 못하는 것으로 사료된다. 혼합법으로 제작된 PAN 나노섬유는 8번의 암모니아 기체 반복 노출, 제거 실험에서도 완벽한 가역성을 보여주고 있으며 K/S value의 일정한 증가, 감소세를 보여준다(Figure 6(b)). 반복 가역 실험에서 청색에서 황색으로 돌아오는 평균 시간은 5-6시간이었다. 일반적인 pH 지시약으로 활용되는 염료들은 가역성을 가지고 있어 강한 염기에 노출된 후 시간이 지나면 원래 색으로 돌아가려는 성질을 가지고 있지만 물이나 공기 중의 산소에 의해 산화도 함께 일어나 완벽한 가역성이 나타나지 않는 한계를 가지고 있다.²³ 하지만, 지시약으로 사용되는 염료를 고분자 매트릭스에 넣어주게 되면 공기 중의 노출을 차단할 수 있어 다른 부반응을 방지하는 효과를 가지게 된다. 이러한 실험 결과는 BCG 염료를 혼합법으로 전기방사한 PAN 나노섬유가 반복적으로 암모니아 기체 검출이 가능한 소재로 활용 가능성을 보여주는 결과로 BCG PAN 나노섬유의 경우 빠른 감응성과 가역성을 가지고 있어 유해 기체에 노출될 수 있는 환경에서 영구적으로 사용될 수 있으며, 더 나아가 본 실험의 결과를 토대로 완벽한 가역성을 가지는 영구적 지시약을 활용할 수

있는 소재 활용 전략까지 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 도포법과 혼합법을 이용하여 PAN 나노섬유에 BCG 염료를 담지하였고, 각 제조법에 따른 센서로서의 특성에 대하여 분석하였다. 두 가지 방법으로 제작된 나노섬유 모두 암모니아 기체에 대하여 매우 빠르고 확실한 색상 변화를 통하여 기체 센서로의 가능성을 보여주었다. 도포법을 이용하여 제작된 나노섬유는 암모니아 기체에 노출되었을 때 수 초 내의 즉각적인 반응이 일어나 황색에서 청색으로의 색 변화를 보여주었다. 이때 도포되는 BCG 용액에 함유되어 있는 시트르산의 함량에 따라서 초기 감응속도에 차이가 발생하였다. 이는 암모니아 기체에 대한 BCG와 시트르산의 산도 차이에 의한 경쟁 반응에 의한 것으로 시트르산이 암모니아 기체와 우선 반응하게 되어 상대적으로 감응성이 약한 BCG의 색 변화가 지연되는 것으로 판단된다. 다만, 시트르산의 함량이 증가하였을 경우 본연의 색으로 돌아가는 가역성에 차이가 발생하는데, 시트르산이 다량 함유되어 있는 경우에 암모니아 기체에 의해 색이 변한 후 원래 색으로 돌아가는 데 걸리는 시간이 지연되는 것을 확인할 수 있었다. 혼합법의 경우 BCG를 PAN 전기방사 용액에 혼합하여 만드는 방식으로 다수의 암모니아 노출 및 제거 실험을 통해 나노섬유의 색이 성능의 저하 없이 전환되는 것을 관찰하여 도포법에서 구현되지 못한 완벽한 가역성이 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 가역성이 나타나는 이유는 BCG를 감싸고 있는 고분자 매트릭스가 대기 중 다른 반응물과 접촉할 기회를 차단하여 부반응이 일어나지 않는 것 때문으로 보여진다. 이에 따라 암모니아 기체와 반응하였던 청색의 나노섬유가 완벽히 반응 전 본연의 색인 황색으로 돌아갈 수 있는 것으로 보인다. 본 연구를 통해 염료를 담지하는 방법으로 활용되는 도포법과 혼합법 각각의 특징을 알아 보았으며, 염료 기반의 비색 센서 제작에 대한 방법론을 제시함으로써 추후 개발되는 염료 담지 센서의 방향성을 제시할 수 있을 것이라 사료된다.

감사의 글: 본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “섬유기반 공기내 유해인자 저감기술 개발(KITECH EO-20-0016)”의 지원과 한국연구재단이 지원하는 기본연구지원사업 (2018R1D1A1B07044345)을 통하여 진행되었습니다.

Supporting Information: The detailed information about experimental result of the K/S value of i-BCG-PAN NFs including different CA concentration molecules was contained in the supporting information document and were presented at <http://journal.polymer-korea.or.kr>.

참 고 문 헌

1. B. Timmer, W. Olthuis, and A. v. d. Berg, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **107**, 666 (2005).
2. R. Moos, R. Müller, C. Plog, A. Knezevic, H. Leye, E. Irion, T. Braun, K.-J. Marquardt, and K. Binder, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **83**, 181 (2002).
3. T. A. Ho, T.-S. Jun, and Y. S. Kim, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **185**, 523 (2013).
4. Y. Jia, L. Chen, H. Yu, Y. Zhang, and F. Dong, *RSC Adv.*, **5**, 40620 (2015).
5. X. Ji, C. E. Banks, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton, *Electroanalysis*, **19**, 2194 (2007).
6. W. Cao and Y. Duan, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **110**, 252 (2005).
7. H. Xu, M. Zhang, H. Ding, and Z. Xie, *Microchim. Acta*, **180**, 85 (2013).
8. Y. Gu and J. Huang, *Colloid Surface A*, **433**, 166 (2013).
9. Y. Sadaoka, Y. Sakai, and M. Yamada, *J. Mater. Chem.*, **3**, 877 (1993).
10. Y.-C. Chang, H. Bai, S.-N. Li, and C.-N. Kuo, *Sensors*, **11**, 4060 (2011).
11. H. Lee and I. S. Kim, *Polym. Rev.*, **58**, 688 (2018).
12. H. Y. Choi, J. H. Bae, Y. Hasegawa, S. An, I. S. Kim, H. Lee, and M. Kim, *Carbohydr. Polym.*, **234**, 115881 (2020).
13. J. Yoon, S. K. Chae, and J.-M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3038 (2007).
14. B. W. Davis, A. J. Burris, N. Niamnont, C. D. Hare, C.-Y. Chen, M. Sukwattanasinitt, and Q. Cheng, *Langmuir*, **30**, 9616 (2014).
15. X. Wang, Y. Si, J. Wang, B. Ding, J. Yu, and S. S. Al-Deyab, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **163**, 186 (2012).
16. X. Wang, Y. Si, X. Mao, Y. Li, J. Yu, H. Wang, and B. Ding, *Analyst*, **138**, 5129 (2013).
17. T. Koziar, M. Trabelsi, A. Mamun, L. Sabantina, and A. Ehrmann, *Polymers*, **11**, 1618 (2019).
18. L. Sabantina, M. Á. Rodríguez-Cano, M. Klöcker, F. J. García-Mateos, J. J. Ternero-Hidalgo, A. Mamun, F. Beermann, M. Schwakenberg, A.-L. Voigt, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, and A. Ehrmann, *Polymers*, **10**, 735 (2018).
19. H. Lee, D.-N. Phan, M. Kim, D. Sohn, S.-G. Oh, S. H. Kim, and I. S. Kim, *Nanomaterials*, **6**, 266 (2016).
20. A. T. Hoang, Y. B. Cho, J.-S. Park, Y. Yang, and Y. S. Kim, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **230**, 250 (2016).
21. B. Hernández, C. Sáenz, C. Alberdi, and J. M. Diñeiro, *J. Food Sci. Technol.*, **53**, 4159 (2016).
22. R. N. Goldberg, N. Kishore, and R. M. Lennen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 231 (2002).
23. A. Maity and B. Ghosh, *Sci. Rep.*, **8**, 16851 (2018).