

3D 프린팅을 이용한 Pt/Carbon Nanotube composite 기반 전기화학식 황화수소 가스 센서 제작

하윤태¹ · 권진범¹ · 최수지¹ · 정대웅^{1,+}

Fabrication of Pt/Carbon Nanotube Composite Based Electrochemical Hydrogen Sulfide Gas Sensor using 3D Printing

Yuntae Ha¹, JinBeom Kwon¹, Suji Choi¹, and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

Among various types of harmful gases, hydrogen sulfide is a strong toxic gas that is mainly generated during spillage and wastewater treatment at industrial sites. Hydrogen sulfide can irritate the conjunctiva even at low concentrations of less than 10 ppm, cause coughing, paralysis of smell and respiratory failure at a concentration of 100 ppm, and coma and permanent brain loss at concentrations above 1000 ppm. Therefore, rapid detection of hydrogen sulfide among harmful gases is extremely important for our safety, health, and comfortable living environment. Most hydrogen sulfide gas sensors that have been reported are electrical resistive metal oxide-based semiconductor gas sensors that are easy to manufacture and mass-produce and have the advantage of high sensitivity; however, they have low gas selectivity. In contrast, the electrochemical sensor measures the concentration of hydrogen sulfide using an electrochemical reaction between hydrogen sulfide, an electrode, and an electrolyte. Electrochemical sensors have various advantages, including sensitivity, selectivity, fast response time, and the ability to measure room temperature. However, most electrochemical hydrogen sulfide gas sensors depend on imports. Although domestic technologies and products exist, more research is required on their long-term stability and reliability. Therefore, this study includes the processes from electrode material synthesis to sensor fabrication and characteristic evaluation, and introduces the sensor structure design and material selection to improve the sensitivity and selectivity of the sensor. A sensor case was fabricated using a 3D printer, and an Ag reference electrode, and a Pt counter electrode were deposited and applied to a Polytetrafluoroethylene (PTFE) filter using PVD. The working electrode was also deposited on a PTFE filter using vacuum filtration, and an electrochemical hydrogen sulfide gas sensor capable of measuring concentrations as low as 0.6 ppm was developed.

Keywords: CNT, Electrochemical gas sensor, working electrode, hydrogen sulfide

1. 서 론

최근 전세계적인 산업의 급격한 발전으로 인간의 삶의 질은 급속도로 상승하고 있다. 현대 산업의 발전은 인간의 생활을 편리하게 만들어주었지만, 동시에 각 산업현장에서 다양한 유해가

스의 배출 및 관련사고가 증가하고 있다[1]. 유해가스들은 인체에 심각한 위험을 안고 있을 뿐만 아니라, 환경 오염과 기후 변화에도 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 이러한 유해가스를 효과적으로 탐지하고 분석하는 것은 매우 중요한 과제로 부상하고 있다. 여러 종류의 유해가스 가운데, 특히 황화수소는 독성이 강한 유독 가스로서, 주로 산업 현장에서의 유출 및 폐수처리 과정에서 많이 발생한다. 이러한 발생 원인으로 인하여 폐수장 근처 및 산업 현장 전반에서 고농도로 존재할 수 있으며, 인체에 큰 위험성을 가진다. 10 ppm 이하의 저농도에서도 결막에 자극이 올 수 있고, 100 ppm에서는 기침, 후각마비 및 호흡장애를 유발 할 수 있고, 1000 ppm 이상의 농도에서는 혼수상태 및 심각한 경우 영구적인 뇌 손실을 일으킬 수 있다[2]. 최근, 폐수처리장과 조선소에서 황화수소 누출로 인한 사상자가

¹ 한국생산기술연구원 (Korea Institute of Industry Technology)
Advanced mechatronics R&D Group, Korea Institute of Industry Technology,
320 Techno sunhwan-ro, Yuga-eup, Dalseong-gun, Daegu, Korea
⁺Corresponding author: dwjung@kitech.re.kr
(Received: Aug. 9, 2023, Revised: Aug. 31, 2023, Accepted: Sep. 4, 2023)

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.

발생하는 사고가 발생하였으며, 산업현장은 항상 황화수소 누출로 인한 재산 및 인사 사고의 가능성을 가지고 있다. 또한 황화수소는 극 미량의 누출로 인간에 불쾌감을 야기할 수 있는 악취가스로 산업현장 뿐만 아니라, 지역사회에서도 이를 관리하기 위한 감지기술의 수요가 급격히 증가하고 있다. 따라서, 유해가스 중에서 특히 황화수소를 신속하게 감지하는 것은 우리의 안전과 건강 및 쾌적한 삶의 환경 확보하는 것에 매우 중요한 역할을 한다.

유해가스 검지는 산업 시설, 주택, 상업 건물, 차량 등에서 유해가스의 농도를 신속하게 탐지하여 적절한 조치를 취할 수 있도록 도와준다. 이를 통해 작업자와 거주자들의 안전을 보장하고, 잠재적인 사고나 중독 사례를 예방할 수 있다. 기존 보고되어 오고 있는 대부분의 황화수소 가스 센서는, 전기저항식 방식의 산화 금속물 기반의 반도체식 가스센서로서, 이는 제작 및 양산이 용이하고 높은 감도의 장점을 가지고 있지만, 가스에 대한 선택성이 낮다는 단점이 존재한다[3]. 최근 연구되어 오고 있는 NDIR 방식의 황화수소 센서는, 황화수소의 흡수 파장을 이용하여 레이저의 세기를 감지하는 방식으로 선택성이 우수하나, 해당 파장을 감지하기 위한 광학필터, 적외선 레이저 등 많은 구성요소가 필요하고, 가격이 높다는 단점이 있다[4]. 그에 비해 전기화학식 센서는 황화수소와 전극, 전해질에 의한 전기화학 반응을 이용하여 황화수소의 농도를 측정한다. 전기화학식 센서는 민감도, 선택성 및 신속한 응답 시간과 같은 다양한 장점을 갖고 있다[5]. 또한, 센서의 제작 단계에서는 각각의 전극 재료 합성과 센서의 특성 평가 및 센서 케이스의 구조 최적화를 통하여 센서의 성능을 개선할 수 있다. 그러나 대부분의 전기화학식 황화수소 가스센서는, 수입에 의존하고 있으며 국내에 보고되고 있는 기술 및 제품이 존재하지만, 장기 안정성 및 신뢰성에 관한 연구는 더 요구되어지고 있다. 최근 보고되고 있는 기술들은 램 스케일로, 대형 챔버에 전극 및 전해질을 적용하여 감지하는 기술로, 기술의 상용화를 위한 소형화 및 제품 제작시 성능에 대한 안정성을 확보할 수 없다는 단점이 있다[6,7].

따라서 본 연구에서는 전극 재료 합성부터 센서 제작 및 특성 평가까지의 과정을 포함하며, 센서의 감도와 선택성을 향상시키기 위하여 센서 구조 설계 및 재료 선택에 대해 소개한다. 다양한 촉매와 물질의 변경을 통한 전극 개발에 국한되지 않은 전주기적 센서 개발을 목표로 3D 프린팅을 이용하여 실제 상용화 가능한 전기화학식 황화수소 가스센서를 제작하였다. 3D 프린터를 이용하여 센서의 케이스를 제작하고, Ag 기준전극 및 Pt 상대전극을 PTFE 필터에 PVD를 이용하여 증착하고 적용하였다. 작용전극 또한 PTFE 필터에 진공 filtration을 이용하여 증착하였으며, 센서의 캡에 부착되었다. 이는 추후 황화수소 외 타 가스를 감지 하기 위한 전기화학식 센서 제작시 캡의 교체만으로 쉽게 작용전극을 교체하여 타 가스를 감지할 수 있다는 장점이 있다.

2. 연구 방법

2.1 전극 제작 및 전해질 농도 최적화

작업전극은 백금을 촉매로 사용한 multi wall carbon nanotube (MWCNT) 를 소수성의 PTFE membrane 위에 진공 증착을 통하여 증착하였다. 작업전극은 센서의 구조에서 TOP case를 제외한 최상단에 위치하며, PTFE membrane 을 사용하므로써, 전해질의 외부 누출 방지를 막고자 사용하였다. MWCNT는 표면적이 넓고 흡수점이 높으며 국부적인 화학적 환경에 민감한 특성을 가지고 있어 작업전극의 재료로 선정하였고, 금속의 촉매 작용을 통하여 선택성 있는 가스 감지를 위하여 강한 산성의 환경에서도 안정적으로 사용될 수 있는 백금을 촉매 재료로 선정하였다[8,9]. 산 처리된 MWCNT와 백금 전구체인 H_2PtCl_6 에 탄올에 분산하여 진공 filtration을 통해 작용전극을 형성하였다. 기준전극은 실험과정에서 많이 사용되는 Ag/AgCl 전극에 최대한 유사한 전극 제조를 위하여 Ag Paste (Fujikura kasei 社, D-500)을 상온에서 3시간 경화시켜 사용하였다[10]. 상대전극은 백금을 사용하였고, 백금의 균일성을 위하여 E-beam deposition 을 통해 멤브레인 위에 50 nm 증착하여 사용하였다. 전해질은 1 M의 황산을 케이스에 주입하여 각각의 전극이 모두 안정적으로 채널을 형성 할 수 있도록 하였으며, 그 이하의 농도를 사용하였을시 내부 반응이 미미할뿐만 아니라, 이상의 농도를 사용하였을 시, 황산이 포화되면서 내부 반응이 원활히 지속적으로 측정되지 않는 것을 확인하였다.

2.2 제작된 전극 기반 전기화학식 황화수소 가스 센서 제작

제작된 전극 및 최적화된 전해질을 이용하여, 전기화학식 황화수소 가스 센서를 제작하였다. 큰 크기의 전기화학식 챔버를 통한 램 스케일의 센서 연구가 아닌, 3D 프린터(M160, Moment 社)을 이용하여 내화학성을 지니는 PLA 재질의 센서 케이스를 제작하고 전극 및 전해질을 적용하여 실제 사용가능한 센서를 제작하였다. Fig. 1에 나타나듯이 센서의 케이스는 3D 프린터를 이용하여 하단 케이스 및 상단 커버로 구분되어 있으며, 하단 케이스에 전해질, 기준전극 및 상대전극이 설치되며, 상단 커버에 작용전극이 부착되어 조립되는 구조이다. 제작 순서 및 전체

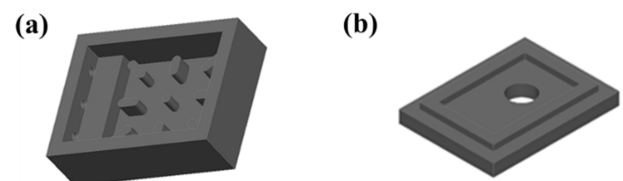


Fig. 1. Sensor case manufactured using 3D printer; (a) bottom case, (b) top cover

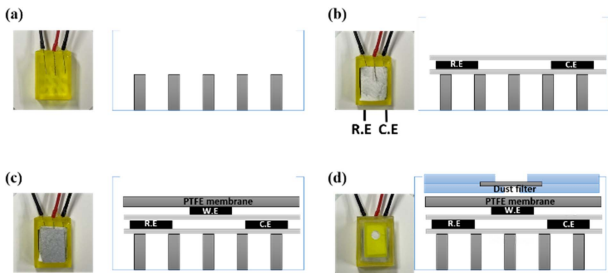


Fig. 2. Schematic according to the order in which the sensor was manufactured. (a) Settling tantalum wire, (b) Bonding electrodes and separator, (c) Connecting working electrode with wire, (d) After closing top case, connecting the dust filter

적인 센서의 구조를 Fig. 2에 제시하였다. 분리막은 작업전극과 기준, 상대전극 간의 접촉을 피하게 해주면서, 전극 간의 이온 전도성을 높이고, 타겟 가스 외의 가스에 대한 간섭을 최소화하여 측정 결과의 정확도를 높여주는 역할을 한다. 분리막으로 사용되기 위하여 액체 전해질과 전극 간의 이온의 이동을 원활히 하기 위해, 이온 전도도가 높고 친수성의 성질을 띠는 물질을 사용해야 하고, 본 연구에서는 Glass fiber (Sterlitech社 Grade C)를 사용하였다. 또한 전극과 측정 장비 간을 연결하는 wire는 장기 안정성 및 황산에 대한 내화학성을 가지는 tantalum 소재를 사용하여 안정성을 높였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순환전압전류법 측정

본 실험에서는 각각 H₂SO₄의 전해액의 3전극 구성의 순환 전압 전류곡선을 측정하였다. 순환전압전류법 측정은 potentiostat/

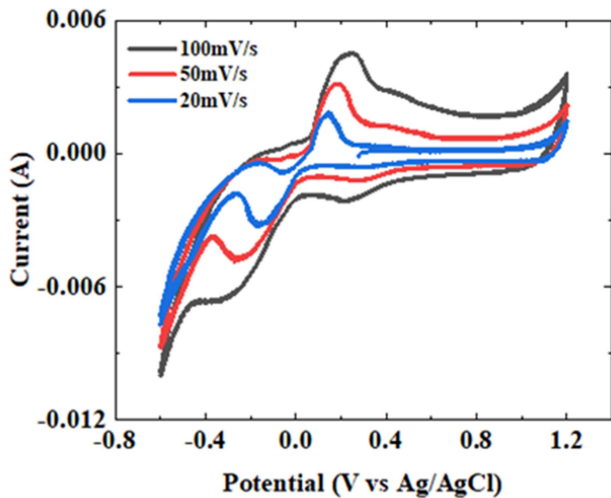


Fig. 3. Cyclic voltammetry curve characteristics according to scan rate.

galvanostat (ZIVE SP1, ZIVELAB) 장비를 사용하여 상온에서 진행되었다. 가스 감지를 위한 기본 순환전압 전류 곡선 특성 측정을 위해, 20, 50, 100 mV/s의 스캔 속도로 -0.6 ~ 1.2 V 전위 범위를 스위프(sweep)하며 측정하였다. 측정결과 Fig. 3에 나타나듯이, -610 uV에서 높은 피크값을 가진 것을 확인할 수 있었으며, 이는 해당 전위에서 높은 산화력을 가지는 것을 의미한다.

3.2 황화수소 감지 특성 평가

본 실험에서는 제작된 Pt/CNT 작용 전극의 황화수소 감지 특성을 확인하기 위해 기존의 전기화학식 챔버 내부에 황화수소와 질소를 번갈아가며 500 sccm씩 노출시키며 실험을 진행하였다. 먼저, 고농도의 황화수소 감지특성을 확인하기 위하여 10 ppm 농도의 황화수소를 반복적으로 노출시켰다. 그 결과, Fig. 4 (a)에서 확인할 수 있듯이, 10 ppm의 동일농도에서 약 8.4 nA의 동일한 전류변화를 나타내는 것을 확인하였다. 또한 황화수소 농도에 따른 감지 특성을 확인하기 위하여 0.6~10 ppm농도

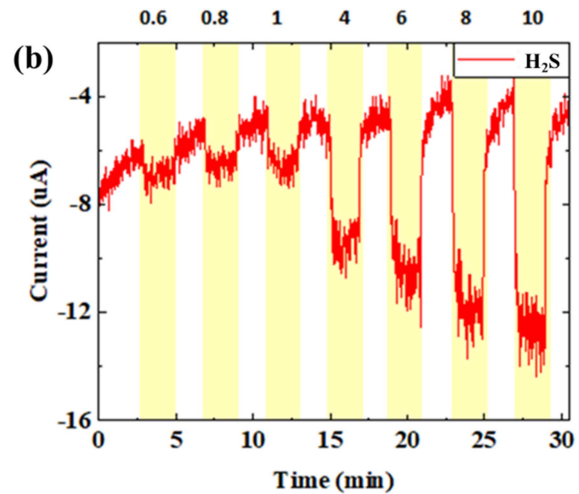
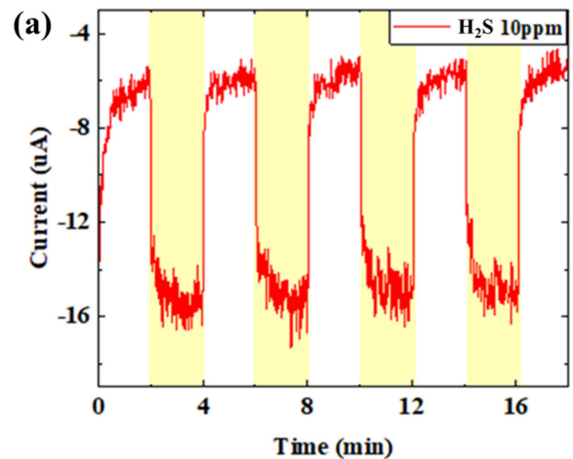


Fig. 4. Current change characteristics according to hydrogen sulfide concentration; (a) 10 ppm, and (b) 0.2 to 10 ppm

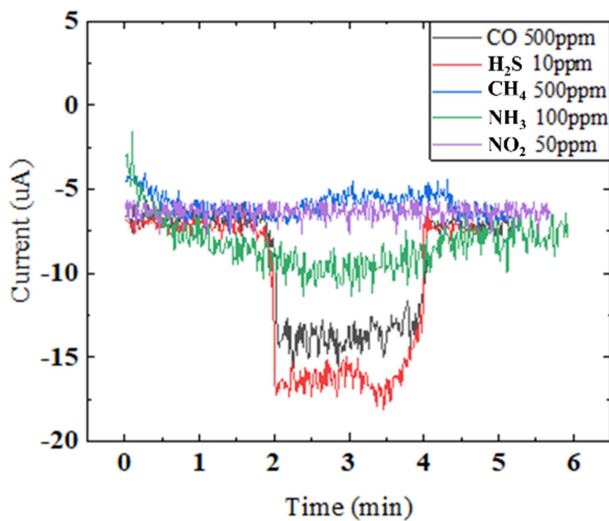


Fig. 5. Characteristic graph of current change for different gas types.

의 황화수소를 노출시켰으며, Fig. 4 (b) 에서 보는것과 같이, 0.6 ppm 1.1 nA의 전류변화를 나타내며, 매우 낮은 농도의 황화수소도 감지할 수 있는 것을 확인하였다. H₂SO₄를 전해질로 사용하였을 경우, H₂SO₄ 자체가 전극 표면과 상호작용하여 반응하여 화학적으로 산화되어, H₂S가 유입되어 전극에 흡착될 시, H₂SO₄와 상호작용하여 전기 화학 반응을 일으키고 전류를 생성하게 된다[11]. 제작된 전기화학식 황화수소 가스 센서의 선택성을 확인하기 위하여, 같은 CO(500 ppm), H₂S(10 ppm), CH₄(500 ppm), NH₃(100 ppm), NO₂(50 ppm) 에 대한 응답도를 확인하였다. 그 결과, Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, H₂S 10 ppm에 대비하여 타 가스는 상대적으로 거의 반응성이 나타나지 않음을 알 수 있었으며, 500 ppm 의 높은 CO농도에도 H₂S의 반응성이 더 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 제품화를 위한 3D 프린팅을 이용하여 Pt/CNT 기반 위한 전기화학식 황화수소 가스 센서 제작을 진행하였다. 3D 프린터를 이용하여 내화학성을 지닌 PLA 재질의 센서 케이스를 간단히 제작하였으며, Pt/CNT 작용 전극을 제작하기 위해 CNT 용액에 백금 전구체 물질을 첨가하여 용액을 제조 후 소수성의 다공성 막인 PTFE에 진공 여과하여 필름을 제작하였다. 그 후, 상대전극과 작업전극 물질 선정 후, 1 M의 황산 전해질을 사용하여 순환 전압전류 그래프를 분석하였다. 순환 전압전류 그래프 분석을 통해, 황화 수소 측정을 위한 분극 전위는 -610 uV로 설정되었다. 0.6~10 ppm 농도의 황화수소 측정 결과, 제작된 전기화학식 황화수소 가스 센서는, 10 ppm에서 8.4 nA, 0.6 ppm에서 1.1 nA 의 전류 변화를 나타내는 것을 확인하였으

며, 저농도의 황화수소 뿐만 아니라 반복적인 10 ppm 농도의 황화수소 노출에서도 신뢰성 높은 전류변화를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 황화수소에 대한 선택성을 확인하기 위하여, 타 가스에 대한 반응성을 비교하였을때, 낮은 농도의 황화수소에 대해 높은 반응성을 가지는 것을 확인하였다. 이는 3D 프린터를 이용하여 제작된 전기화학식 가스센서는 높은 감도로 황화수소만을 선택적으로 감지할 수 있는 것을 확인하였으며, 높은 완성도로 제품화하여 현장에서 실사용 및 응용이 가능 한 것을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기본사업 “응급환자의 자가 호흡 실시간 모니터링용 휴대용 호흡 센서 구현을 위한 열 대류형 고감도 유량센서 개발 (Kitech UI-23-0012)” 지원으로 수행한 연구입니다. 이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 연구개발특구진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2020-DD-UP-0348). 본 연구는 중소벤처기업부와 소기업기술정보진흥원의 “지역특화산업육성+(R&D, S3268879)”사업의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] Abimbola, Majeed, and F. Khan, “Development of an integrated tool for risk analysis of drilling operations”, *Process Safe. Environ. Pro.*, Vol. 102, pp. 421-430, 2016.
- [2] F. I. M. Ali, F. Awwad, Y. E. Greish, and S. T. Mahmoud “Hydrogen sulfide (H₂S) gas sensor: A review”, *IEEE Sens. J.*, Vol. 19, No. 7, pp. 2394-2407, 2018.
- [3] Pandey, S. Kumar, K.-H. Kim, and K.-T. Tang, “A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide”, *Trends Anal. Chem.*, Vol. 32, pp. 87-99, 2012.
- [4] M. A. Butler, P. Vanýsek, and N. Yamazoe, *Chemical and biological sensors and analytical methods II: proceedings of the international symposium*, Pennington, The Electrochemical Society, USA, pp. 1-680, 2001.
- [5] H. K. Gatty, G. Stemme, and N. Roxhed, “A Miniaturized Amperometric Hydrogen Sulfide Sensor Applicable for Bad Breath Monitoring”, *Micromachines*, Vol. 9, No. 12, p. 612, 2018.
- [6] D.-D. La, C. K. Kim, T. S. Jun, Y. Jung, G. H. Seong, J. Choo, and Y. S. Kim, “Pt nanoparticle-supported multiwall carbon nanotube electrodes for amperometric hydrogen detection”, *Sens. Actuators B*, Vol. 155, No. 1, pp. 191-198, 2011.
- [7] R. Baron and J. Saffell, “Amperometric gas sensors as a low cost emerging technology platform for air quality monitoring applications: A review”, *ACS Sens.*, Vol. 2, No. 11, pp. 1553-1566, 2017.
- [8] P. Zuo, R. Wang, F. Li, F. Wu, G. Xu, and W. Niu, “A trace

- ppb-level electrochemical H₂S sensor based on ultrathin Pt nanotubes”, *Talanta*, Vol. 233, p. 122539, 2021.
- [9] C. Yu, Y. Wang, K. Hua, W. Xing, and T. Lu, “Electrochemical H₂S sensor with H₂SO₄ pre-treated Nafion membrane as solid polymer electrolyte”, *Sens. Actuators B*, Vol. 86, No. 2-3, pp. 259-265, 2002.
- [10] J. Gębicki, A. Kloskowski, W. Chrzanowski, P. Stepnowski, and J. Namiesnik, “Application of ionic liquids in amperometric gas sensors”, *Crit. Rev. Anal. Chemi.*, Vol. 46, No. 2, pp. 122-138, 2016.
- [11] F. I. M. Ali, F. Awwad, Y. E. Greish, and S. T. Mahmoud, “Hydrogen sulfide (H₂S) gas sensor: A review”, *IEEE Sens. J.*, Vol. 19, No. 7, pp. 2394-2407, 2018.