

휘발성 유기화합물 측정을 위한 전도성고분자 센서의 감응기구에 관한 연구

황하룡 · 백지흠 · 허중수 · 이덕동* · 임정옥** · 이준영***

경북대학교 금속공학과
*경북대학교 전자공학과
**경북대병원 의학연구소
***성균관대학교 섬유공학과

Studies on the Sensing Mechanism of Conducting Polymer for Volatile Organic Compound Sensing

H. R. Hwang, J. H. Paik, J. S. Huh, D. D. Lee*, J. O. Lim** and J. Y. Lee***

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University

*School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University

**Medical Research Institute, Kyungpook hospital

***Textile Engineering, Sungkyunkwan University

(2000년 12월 19일 받음, 2001년 7월 2일 최종수정본 받음)

초 록 전도성 고분자인 polypyrrole과 polyaniline을 이용하여 센서를 제조하고 휘발성 유기화합물에 대한 감응특성 및 감지막의 물성을 조사하여 지금까지 알려지지 않은 감응 기구를 설명하고자 하였다. Polypyrrole과 polyaniline은 두께가 얇은 경우가 두꺼운 경우보다 감도가 높았으며, 1분간 도펀트를 제거한 센서가 가장 높은 감도를 나타내었다. 또한 두 가지 센서 모두 극성이 강한 분자가 흡착될수록 감도가 증가하였는데, 이는 극성을 갖는 분자가 감지막 내부로 침투하여 polaron 및 자유 carrier를 고착시키거나 추가의 자유 carrier를 형성하여 전도도에 변화를 주기 때문인 것으로 판단된다.

Abstract In this study, we fabricated chemically polymerized PPy and PANi films with different selectivity by controlling dedoping time. And the sensing properties and mechanism of VOCs adsorption to conducting polymers were investigated.

Thin sensor had higher sensitivity compared to thick one, and dedoped sensor for 1-minute highest sensitivity. Upon gas absorption, polypyrrole exhibited positive sensitivity while polyaniline had negative sensitivity. PPy film show hydrophilic property and PANi film show hydrophobic property. After the gas absorption, the sensitivity increased as a function of polarity of absorbed molecules. These behaviors are due to the polar molecules absorbed with the movable polaron or free carrier, and then it interrupt or generate the movement of polaron and carrier, and then it changes the conductivity of polymer. We found that conducting polymer sensors are very sensitive to the difference in polarity of gas molecules.

Key words: VOCs(volatile organic compounds), conducting polymer, sensing mechanism, polypyrrole, polyaniline, sensor

1. 서 론

가스센서는 인간의 5감 중에 후각 기능을 대신하는 것으로 의약용, 산업용 등으로 응용범위가 확대되고 있다. 특히 많은 가스 중에서 VOCs (volatile organic compounds) 가스는 주로 석유화학공장, 자동차 및 도시시설에서 배출되는 탄화수소계 (C,H,) 화합물로서 대기환경을 오염시켜 스모그를 발생하며 인체에 발암을 유발하는 물질이기 때문에 규제와 민원의 대상이 되고 있으며 앞으로 국제적인 규제가 예상되고 있다. 따라서 VOCs를 감지하고 정확히 분석할 수 있는 환경 측정용 센서에 대한 요구가 절실해지고 있다.

기존에 VOCs를 감지하는 장비인 GC, FID 등은 매우 고가이며 실시간 검지가 불가능하다. 산화물 반도체 센서의

경우는 300°C 이상의 고온에서만 가스의 흡착 및 탈착을 통해 센서로서 역할을 할 수 있기 때문에 소비전력이 높고 응용범위가 좁다. 그러나 전도성 고분자인 polypyrrole이나 polyaniline의 경우는 상온에서도 VOCs 가스를 감지할 수 있고, 간단한 구조를 지니기 때문에 응용범위가 매우 넓다.^{1,2)} 두 고분자 물질은 다른 전도성 고분자에 비해 공기나 습도에 강하며 비교적 고온에서 안정한 상태를 유지하기 때문에 가장 우수한 전도성 고분자 센서 물질로 알려져 있다.^{3,4)} 또한 이들은 합성방법에 따라 가스에 대한 감응특성이 달라지기 때문에 VOCs에 대한 선택성이 달라지며, 이러한 특성을 이용하여 다중센서를 제조하면 패턴형태의 신호로부터 패턴인식 기법을 이용하여 미지가스를 인식할 수 있게 된다. 최근에는 이러한 원리를 이용하여 전도성 고분

자를 이용한 전자코 (electronic noses)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 화학 중합을 이용하여 polypyrrole과 polyaniline 감지막을 제조하고 새로운 시도로서 도펀트 제거효과 및 감지막의 두께에 따른 VOCs에 대한 감응특성을 조사하였다. 또한 새로운 시도로서 감지막과 각 VOCs 용액에 대한 접촉각 측정, 가스감지 전·후의 AFM 측정 및 UV-Vis-NIR spectrometer 측정을 통하여 아직까지 알려지지 않은 VOCs 가스의 흡착에 따른 전도성 고분자의 감응 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 전도성 고분자 감지막은 화학 중합에 의해 제조하였으며, 도펀트 및 두께를 조절하여 가스에 대한 선택성을 부여하였다.

화학 중합법으로 제조된 센서의 공정은 다음과 같다. 0.3 mol의 pyrrole 및 aniline 단량체 (Aldrich)와 도펀트로서 0.15 mol의 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA, Kanto Chemical Co. Inc.)를 300 ml의 증류수에 녹인 후 0°C에서 교반한다. 산화제인 0.06 mol의 ammonium persulfate (APS, Kanto Chemical Co. Inc.)를 100 ml의 증류수에 녹인 후 0°C를 유지하고 있는 pyrrole 및 aniline 용액에 첨가하고, 6 시간 이상 0°C에서 교반하여 얻어진 polypyrrole 및 polyaniline을 세척 및 여과하여 분말을 추출한다. 추출된 분말은 25°C 진공건조기에서 12시간 이상 건조시켜 수분과 유기용제를 제거한 후 막자사발로 분쇄하여 미세한 분말을 얻는다. 이 분말 0.1 g과 DBSA 0.2 g을 혼합한 후 chloroform 5 ml에 녹여서 얻어진 polypyrrole 및 polyaniline 용액에 0.5 mm 간격의 전극이 형성된 알루미늄 기판을 dipping하여 감지막을 형성한 후 70°C, 질소 분위기에서 숙성시키고, 메탄올과 아세톤으로 세척하여 센서를 제조하였다. 또한 화학중합액의 코팅 횟수로 두께를 조절하거나, 화학 중합된 감지막을 potentiostat의 counter electrode에 장착한 후 0.8 V를 30, 60, 90 초간 인가하여 감지막의 도펀트 일부를 제거하여 선택성이 부여된 센서를 제조하였다.

이렇게 제조된 센서를 VOCs의 농도를 조절할 수 있도록 제작된 측정장치에 장착하고 10⁻² torr의 진공상태에서 안정화시킨 후 각 가스에 따른 감도를 측정하였다. 또한 UV-Vis-NIR spectrophotometer (Varian, Cary 5G)를 통해 막의 물성을 분석하였고, SPM (scanning probe microscope)를 통해 제조방법에 따른 표면상태 및 가스 흡착에 따른 감지막의 두께변화를 분석하였으며, 측정대상 용액에 대한 감지막의 dynamic 접촉각 측정 (CAHN, DCA-315)을 통해 측정대상 분자의 막에 대한 친화도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 지금까지 수행된바 없는 전도성 고분자 감지막의 두께 및 도펀트 제거에 따른 감응특성을 알아보았으

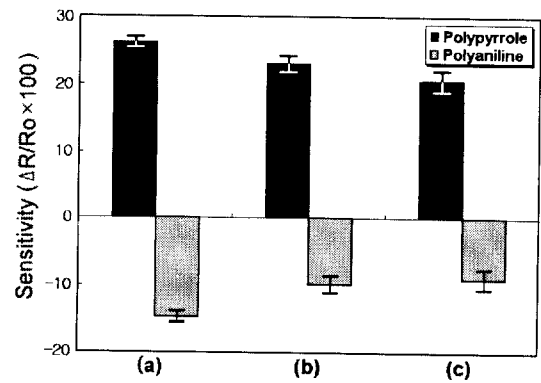


Fig. 1. Comparison of sensitivity of chemically polymerized sensors with three different film thickness for 5000 ppm n-propanol; (a) about 0.5 μm, (b) about 1 μm, (c) about 1.5 μm

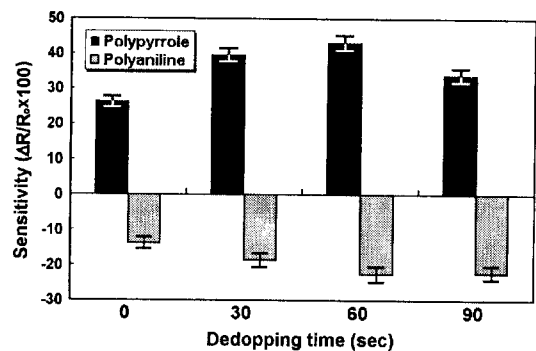


Fig. 2. Comparison of sensitivity of four different doped sensors for 5000 ppm n-propanol; (a) non dedoped, (b) 30 sec dedoped, (c) 60 sec dedoped, (d) 90 sec dedoped chemically polymerized sensor at 0.8 V

며, 감지막에 대한 접촉각 및 SPM 측정을 통하여 지금까지 알려지지 않은 감응기구를 제안하고자 하였다.

화학중합액의 코팅 횟수로 감지막의 두께를 조절하여 센서를 제조한 후 감지막의 두께에 따른 5000 ppm의 n-propanol에 대한 감도를 그림 1에 나타내었다. 두께가 0.5 μm에서 1.5 μm로 증가함에 따라 감도는 감소하였다. 전도성고분자 센서의 전도도 변화는 가스의 흡착에 의해 표면에서 주로 발생한다.⁶⁾ 감지막의 두께가 두꺼운 경우 전도도 변화가 크게 일어나는 표면층에 비해 전도도 변화가 작은 두꺼운 내부 층을 갖고 있기 때문에 전체 저항변화는 작아지며 따라서 감도가 낮은 것으로 판단된다.

화학 중합을 이용해서 전도성 고분자 감지막을 제조한 후에 도펀트 제거시간을 조절해서 선택성을 부여한 후 5000 ppm의 n-propanol에 대한 감도를 비교하여 그림 2에 나타내었다. 화학 중합된 polypyrrole 및 polyaniline 용액에 기판을 dipping하여 약 0.5 μm의 두께로 감지막을 형성한 후 potentiostat을 이용하여 0.8V에서 도펀트를 제거함에 따라 감도는 60초까지 증가하다가 그 이후는 감소하였으며, 초기저항은 계속 증가하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 도펀트 제거시간이 증가할수록 polaron이 감소하였으

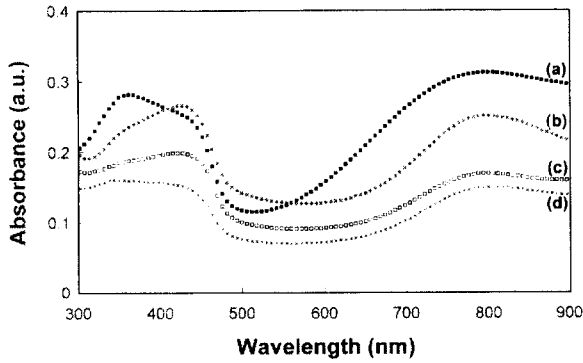


Fig. 3. UV-Vis-NIR spectra of four different doped films; (a) non doped, (b) 30 sec dedoped, (c) 60 sec dedoped, (d) 90 sec dedoped chemically polymerized polyaniline film at 0.8 V.

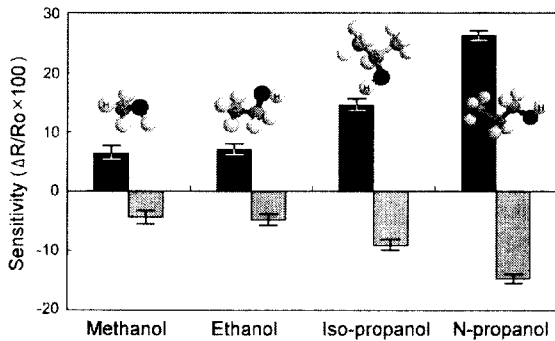


Fig. 4. Comparison of sensitivity of chemically polymerized sensor for methanol, ethanol, iso-propanol and n-propanol of 5000 ppm.

며^{7,8)}, 60초와 90초 사이에서는 그 감소량이 상대적으로 작았는데 이것은 60초까지는 polaron이 효과적으로 제거되며 그 이후에는 대부분의 polaron이 제거되어 그 제거량이 감소한 것으로 판단된다. 전도성 고분자는 고분자의 고리를 따라 이동하는 polaron과 자유 carrier에 의해 전도성을 나타내는 것으로 알려져 있으며^{5,9~11)}, 따라서 도펀트 제거에 따른 초기저항 증가는 도펀트에 의해 형성된 polaron 및 자유 carrier들이 감소했기 때문이다. 자유롭게 이동하던 polaron은 가스분자의 흡착에 의한 상호 작용으로 고분자 사슬 내에 고정되어 저항이 증가한다. 따라서 polaron의 감소는 가스분자의 흡착에 의해 전도도 변화가 일어날 수 있는 장소가 감소한 것이므로 일정 농도의 가스에 대해 감도는 증가할 것이다. 예를 들면 열 개의 polaron을 갖는 막에 다섯 개의 가스분자가 흡착하였다면 감도는 50%일 것이며, 다섯 개의 polaron을 갖는 막에 다섯 개의 가스분자가 흡착되었다면 감도는 100%가 될 것이다. 또한 도펀트를 제거할 때 제거되지 못한 polaron들은 표면에 밀집될 것이기 때문에 가스가 흡착하게 되면 잔류하여 표면에 밀집된 polaron의 이동이 대부분 방해받을 것이므로 감도는 높아질 것이다. 60초 이상 도펀트를 제거하면 가스분자의 흡착에 의해 전도도 변화를 줄 수 있는 polaron이 과도하게 제거되어 오히려 감도가 감소되는 것으로 판단된다.

그림 4는 화학 중합법으로 제조된 센서의 알콜계 가스에

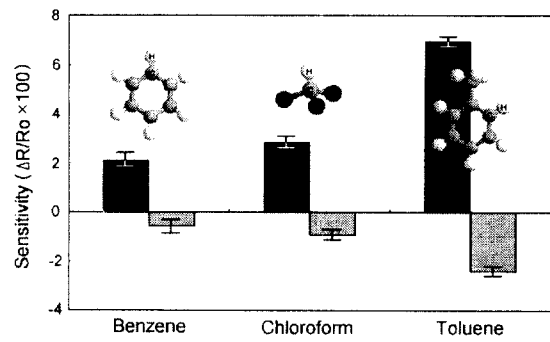


Fig. 5. Comparison of sensitivity of chemically polymerized sensor for benzene, chloroform and toluene of 5000 ppm.

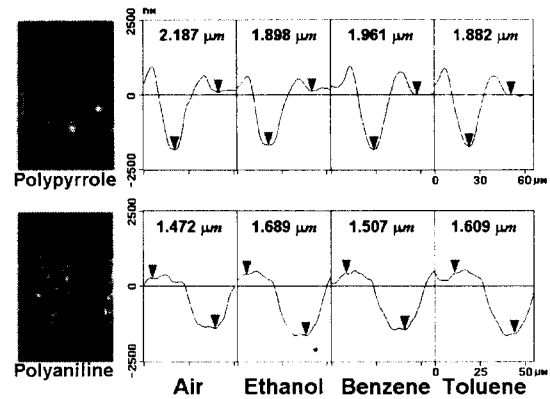


Fig. 6. Variation of film thickness of polypyrrole and polyaniline in various gases.

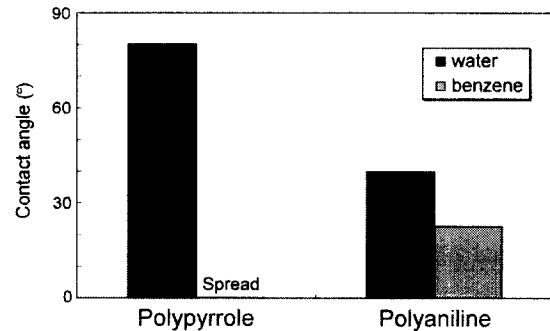


Fig. 7. Comparison of dynamic contact angles between chemically polymerized polypyrrole film and polyaniline film for D. I. water or benzene solution.

대한 감도를 나타내고 있다. Polypyrrole 및 polyaniline 센서의 감도는 분자의 극성이 강한 순서인 n-propanol, iso-propanol, ethanol, methanol의 순서로 측정되었으며, 이러한 감도의 경향성은 도펀트의 일부를 제거한 센서와 전기중합법으로 제조한 센서에서도 동일하게 나타났으나, polyaniline 센서에서는 음의 감도 즉 저항이 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 화학 중합법으로 제조된 센서의 benzene, chloroform 및 toluene에 대한 감도측정 결과 (그림 5)에서도 polypyrrole 센서의 감도는 분자의 극성이 강한 순서인 toluene, chloroform, benzene의 순서로 측정되었으며, polyaniline 센서는 역시 음의 감도를 나타내었

다. 고분자 센서의 감도가 흡착분자의 극성이 클수록 증가하였는데 이것은 극성이 큰 분자일수록 고분자 사슬 내의 polaron에 큰 영향을 주기 때문에 전도도 변화가 커지고 따라서 감도가 증가하는 것으로 판단된다.

Polyaniline이 음의 감도를 나타내는 원인을 알아보기 위해 polypyrrole과 polyaniline 감지막에 대해 공기 중과 에탄올, 벤젠, 톨루엔 용액의 포화 분위기 중에서 두께변화를 SPM을 통하여 측정하였다. (그림 6) Polypyrrole은 흡착분자의 극성이 클수록 막의 두께가 감소하였으며 polyaniline은 증가하였다. 또한 감지막의 특성을 알아보기 위하여 화학 중합된 polypyrrole과 polyaniline 막에 대한 증류수와 벤젠 용액의 dynamic contact angle을 측정하여 그림 7에 나타내었다. 극성 용액인 물의 경우 polyaniline 막에 대해 낮은 접촉각이 관찰되었으며, 비극성 용액인 benzene의 경우 polypyrrole 막에 대해 낮은 접촉각을 나타내었다. 즉, polyaniline 막은 친수성이며 polypyrrole 막은 소수성임을 알 수 있다. 따라서 친수성 막인 polyaniline에는 극성분자의 수산기가 선택적으로 흡착되면서 추가의 자유 carrier를 형성하기 때문에 저항이 감소하면서 음의 감도를 나타내며, 소수성막인 polypyrrole에는 극성분자의 메틸기가 선택적으로 흡착되어 polaron을 고착시키기 때문에 저항이 증가하면서 양의 감도를 나타내는 것으로 사료된다.¹²⁾

상기의 결과로부터 VOCs 가스의 흡착에 의한 전도성 고분자의 전도도 변화기구는 극성을 갖는 분자가 감지막 내부로 침투하여 polaron 및 자유 carrier를 고착시키거나 추가의 자유 carrier를 형성하여 전도도에 변화를 주기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

Polypyrrole과 polyaniline을 이용하여 센서를 제조한 후 막의 물성 및 감도측정을 통하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

Polypyrrole과 polyaniline은 막의 두께가 두꺼운 경우 가스의 흡착에 의해 전도도가 변화하는 표면층의 비율이 낮

아지기 때문에 감도는 감소하였다. 도펀트를 제거한 후에 polaron 및 자유 carrier가 일부 제거됨에 따라 초기저항이 증가하였으며, 잔류 polaron 및 자유 carrier가 표면에 밀집되면서 감도가 증가하였다.

Polypyrrole 센서는 가스의 흡착에 따라 저항이 증가하였으며, polyaniline은 저항이 감소하였다. 또한 두 가지 센서 모두 극성이 강한 분자가 흡착될수록 감도가 증가하였는데, 이는 극성을 갖는 분자가 감지막 내부로 침투하여 polaron 및 자유 carrier를 고착시키거나 추가의 자유 carrier를 형성하여 전도도에 변화를 주기 때문인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. G. Bidan, Sens. Actuators, **B6**, 45 (1992).
2. J.M. Slater, E.J. Watt, Anal. Proc., **26**, 397 (1989).
3. M. Shaolin, Electrochem. Acta., **39**, 9 (1994).
4. M. Shaolin, K. Jinqing, Z. Jianbing, J. Electroanal. Chem., **334**, 121 (1993).
5. J.W. Gardner, P.N. Bartlett, Sensors and Actuators, **B18-19**, 211 (1994).
6. B.J. Hwang, J.Y. Yang, C.W. Lin, J. Electrochemical Soc., **146** (3), 1231 (1999).
7. J.Y. Lee, D.Y. Kim, C.Y. Kim, Synth. Met., **74**, 103-106 (1995).
8. D.Y. Kim, J.Y. Lee, C.Y. Kim, E.T. Kang, K.L. Tan, Synth. Met., **72**, 243 (1995).
9. M.D. Imisides, R. Jhon, G.G. Wallace, Chemtech., **26** (5), 19 (1996).
10. J.K. Avlyanov, T. Min, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Synth. Met., **72**, 65 (1995).
11. J.W. Gardner, P.N. Bartlett, Electronic noses principles and applications, 80-81, Oxford University Press, New York, U.S., (1999).
12. Z.T. de Olivia Jr., M.C. dos Santos, Solid State Communications, **49-53**, 114 (2000).