

## Impedance를 이용한 전도성고분자 센서의 에탄올 가스 감응특성

이경문 · 유준부 · 전희권 · 이병수 · 이덕동\* · 허중수†

경북대학교 금속공학과  
\*경북대학교 전자공학과

### Ethanol Gas Sensing Characteristics of Conducting Polymer Sensor Using Impedance

Kyung-Mun Lee, Joon-Boo Yu, Hee-Kwon Jun, Byung-Soo Lee, Duk-Dong Lee\* and Jeung-Soo Huh†

Department of Material Science and Metallurgy Kyungpook National University

\*School of Electronic and Electrical Engineering Kyungpook National University

(2003년 1월 6일 받음, 2003년 3월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** The polypyrrole and polyaniline thin film sensors which were made by chemical polymerization were employed to detect ethanol gas. With a single sensor element we can obtain characteristic patterns of behaviour across a very wide frequency range when measuring either resistance or capacitance. Impedance spectroscopy was employed to study the gas sensing behavior of both capacitance and resistance based sensors with conducting polymer as the active sensing element.

**Key words** ethanol gas, conducting polymer sensor, impedance, polypyrrole, polyaniline

#### 1. 서 론

최근 사회가 발전함에 따라 자동차는 현대 문명의 이 기로서 빼놓을 수 없지만 때로는 인간에게 크나큰 해를 끼칠 수 있는 도구로 작용하기도 한다. 현재 국내의 경우에는 혈중 알코올 농도가 0.05% 이상일 경우는 면허 정지 100일에 70만원의 벌금을 부과하며, 0.1%(소주 4잔, 맥주 6잔, 양주 2잔)가 넘으면 법정 면허 취소기준에 해당한다. 현재까지 개발된 알코올 측정용 센서는 제조방법에 따라 여러 종류가 있지만 제조 공정이 용이하고 저 전력화가 가능하며 가격이 저렴한 반도체형 가스 센서가 널리 사용되고 있다. 그러나 SnO<sub>2</sub>를 모물질로 사용한 가스센서는 알코올에 대해 높은 감도를 가지나 탄화수소계 가스나 담배 연기에 대해서 높은 감도를 보이는 등 선택성 결여의 문제점이 있다.<sup>1,2)</sup> 본 연구에서 사용된 전도성 고분자(polypyrrole and polyaniline)는 휘발성유기화합물에 대해서도 선택성이 우수할 뿐만 아니라 NO<sub>x</sub>, 탄화수소계 가스에도 우수한 특성이 나타난다. 또한 전도성 고분자 센서는 습도와 자외선에 약하다는 단점은 있지만 실온에서도 작동이 가능하고 높은 감도를 가지는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 전도성 고분자를 이용한 가스 센서는 다른 종류의 전도성 고분자(polypyrrole or polyaniline)나 dopant에 따른 센서 소자를 총괄한 패턴 형태로 에탄올 가스에 대한 특정 신호를 받

아 들어 각각의 저항의 변화를 인식하여 가스를 구분해 나간다.

다공성 고분자 피막이나 얇은 박막의 부식반응 연구에 임피던스 측정법이 아주 유용하다. 특히 전기화학적이거나 분광학적 방법과 함께 사용하면 여러 가지 정보를 얻을 수가 있다. 또한 중요한 것은 다공성 물질의 임피던스 결과를 Nyquist도시하면 기공의 내부 생김새에 따라서 그 형태가 특성적이기 때문에 피막물질이 갖는 기공의 형태에 대한 정보를 얻을 수가 있다. 특히 백금흑전극, 탄소전극, 고분자로 수식한 전극(polymer modified electrode: PME), 그리고 다양한 형태의 얇은 박막으로 된 전극의 표면 연구에 아주 중요하다.

본 연구에서는 전도성고분자 센서를 구성하여 에탄올의 농도에 따른 가스 반응에 대한 응답을 저항의 변화와 저항의 정전용량의 변화  $Z_{re}$ 과  $Z_{im}$ 로 나타내어 각각의 센서의 가스반응특성을 알아보았다.

#### 2. 실험 방법

##### 3.1. 센서 제작

개별소자는 세로 10 mm, 가로 8 mm, 두께 0.4 mm의 알루미늄 기판 위에 Pt로 IDT(Interdigitated Electrode)형 전극을 형성한 센서로 했고, 그림 1에서 나타내었다. 이 전극은 6 mm×7.6 mm이고 패턴의 크기는 4.3 mm×0.36 mm 인 것이 6개가 교차하도록 만들었다. 그리고, 표 1에서 센서막 물질의 종류에 따른 제조조건을 나타내었다.

†E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

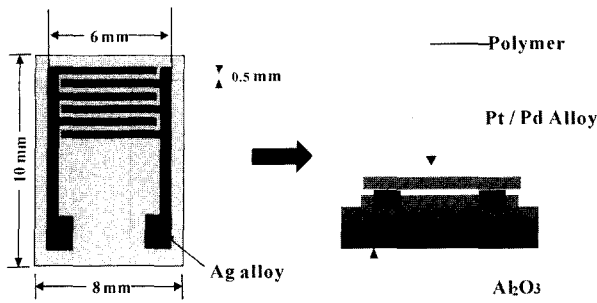


Fig. 1. The schematic diagram of the interdigitated electrode.

## 2.2. 센서막 물질 제작

본 연구에서 사용된 감지막은 화학중합에 의해 제조되었다. 화학중합법으로 제조된 센서의 공정은 다음과 같다. 0.3 mol의 pyrrole 단량체(Aldrich)와 도판트로서 0.15 mol의 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA, Kanto Chemical Co. Inc.)를 400ml의 증류수에 녹인 후 0°C에서 12시간 동안 교반한다. Polyaniline powder를 합성할 경우에는 0.3 mol의 aniline을 첨가하면 되고 이 과정은 동일하다. DBSA의 첨가는 pyrrole이 중합 후 특정 용매에 용해될 수 있도록 하는 계면활성제로서의 역할이 크며 dopant의 역할로도 사용이 된다. 산화제인 0.03 mol의 ammonium persulfate (APS, Kanto Chemical Co. Inc.)를 100 ml의 증류수에 녹인 후 0°C를 유지하고 있는 pyrrole 용액에 첨가하고, 6시간 동안 0°C에서 교반하여 얻어진 polypyrrole을 세척 및 여과하여 분말을 추출한다. 추출된 분말은 25°C 진공건조기에서 3시간 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 용액에 0.5 mm 간격의 전극이 형성된 알루미늄 기판을 dipping하여 감지막을 형성한 후 70°C, 질소 분위기에서 숙성시키고, 메탄올로 세척하여 센서를 제조하였다.

이렇게 제조된 센서는 가스의 농도를 조절할 수 있도록 제작된 측정장치에 장착하고 질소를 충분히 흘려주어 안정화를 시킨 후 각 가스를 대한 감도를 측정하였다.

## 2.3. 측정시스템

질소를 chamber에 1000 cc/min을 20분 이상 흘려줌으로써 안정화를 시키고 ethanol이 담긴 bubble관에 cooling bath에 연결시켜 물을 circulation 시킴으로써 원하는 온도를 유지하였다. Total flow량을 1000 cc/min으로

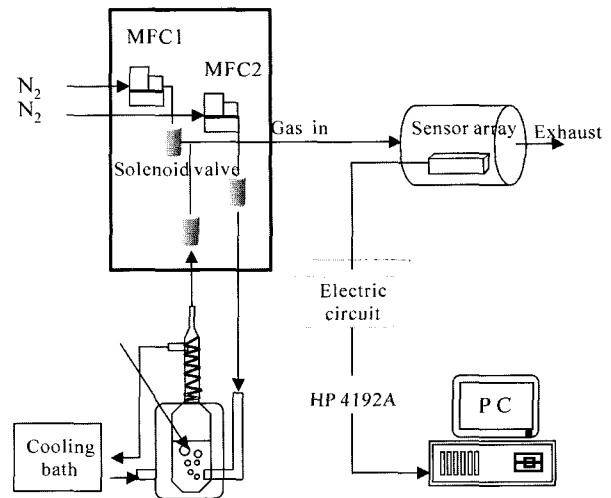


Fig. 2. Schematic diagram of the measuring system.

로 고정시켜 flow rate의 영향을 방지하고 질소 가스량대 bubble관에 담긴 ethanol의 비를 조절하여 1000 cc/min으로 흘려 농도를 조절하였다.

가스센서의 전기적 신호는 Hewlett Packard Impedance Analysers(4192A)으로 two-probe방법을 사용하여 측정하였다. 5~13 MHz의 주파수를 인가하여 나온 전기적 신호의 자동적 측정을 위해서 LabVIEW를 이용한 프로그램을 만들었다.

센서의 감도(S) 측정은 센서와 부하저항으로 가변저항을 직렬로 연결하고, 가변저항에서의 출력전압을 측정했다. 가스 주입 전과 주입 후의 전압 변화치를 읽고, 이를 전압분배 법칙에 의해서 만들어진 감도측정식은 식 (1)에서 보여주고 있다. 식 (1)에서  $R_0$ 는 가스 주입 전의 소자 저항이며,  $R_g$ 는 가스 주입 후의 소자 저항이다.

$$S(\%) = \frac{R_g - R_0}{R_0} \times 100 \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 센서의 임피던스 특성

Pt전극위에 PANI(polyaniline), PPy(polypyrrole)를 한번 형성한 것과 aging 시킨 후에 다시 동일 조건하에 PANI, PPy를 두 번 형성한 것에 대한 impedance결과를 그림 3에 나타내었다.  $Z_{re}$ 에 대한  $Z_{im}$  plots은 대부분의 경우 높은 주파수(1000~13 MHz)영역에서 RC 회로에 의한 반원(semicircle)을 보이고 있으나, 이 반원의 억제각

Table 1. Sensor manufacturing condition according to spaces of sensor film materials.

Sensor No.	Dopants And Sensor Conditions	Solvent (chlorform)	Sensor Type	Thickness	Polymer Type
1	APS 0.2M, DBSA 0.15M	5 ml	double layer	0.8 $\mu$ m	Polyaniline
2	APS 0.2M, DBSA 0.15M	5 ml	single layer	0.5 $\mu$ m	
3	APS 0.02M, DBSA 0.15M	5 ml	double layer	0.7 $\mu$ m	Polypyrrole
4	APS 0.02M, DBSA 0.15M	5 ml	single layer	0.47 $\mu$ m	

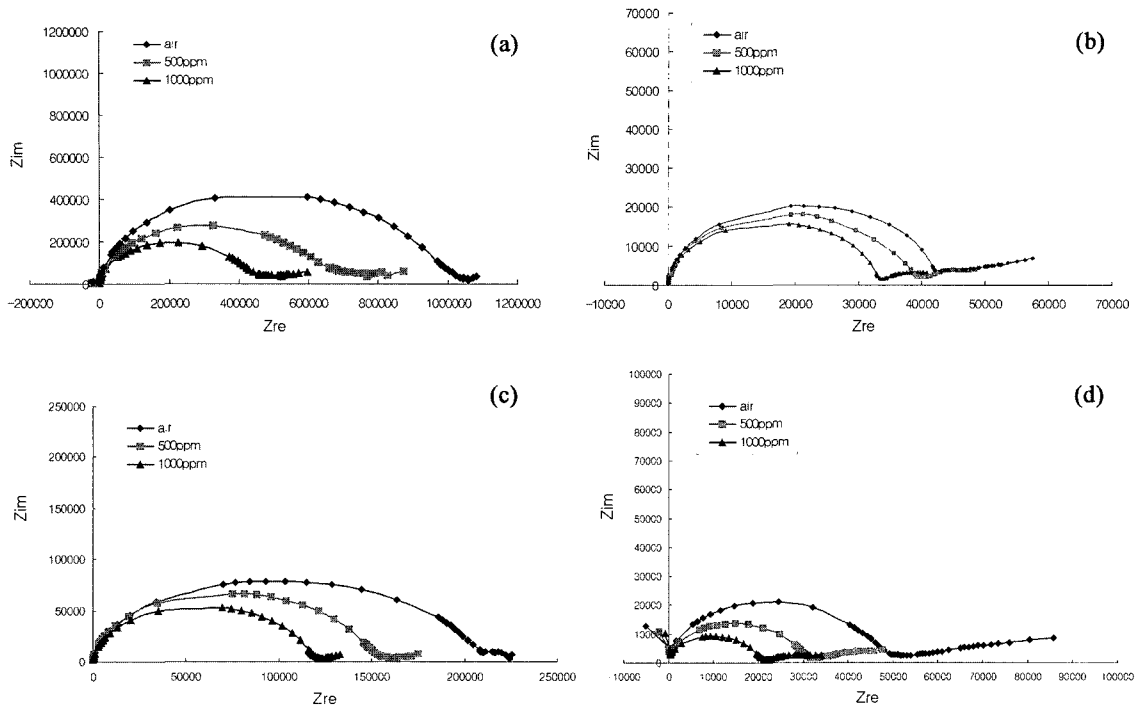


Fig. 3. Typical Nyquist Plots. (a) PANI(double layer), (b) PANI(single layer), (c) PPy(double layer), (d) PPy(single layer).

[depression angle,  $\theta$ ,  $\tan\theta = \text{center } Z_{im} / (\text{center } Z_{re} - Z_{re}(\omega \rightarrow 0))$ ]이  $-10 \sim -20$  deg.로 억제된 반원이 측정되는 것은 생성된 전도성고분자막의 다공성(porosity)에 의한 표면적 증가에 기인하는 것으로 보고되었다.<sup>3,4)</sup> 그림 3을 통해 에탄올 가스와의 흡착시에 피막의 표면의 다공성도와 그 모양이 크게 변화되었음을 반원의 억제각을 통해서 알 수 있었다.

그림 3의 (a)와 (b), (c)와 (d)를 비교해 볼 때, 처음 PPy를 형성한 때는 고분자 표면이 공기와 접촉하게 되어 polymer/air 계면에서 수축이 일어나므로 그 위에 다시 중합하면 층이 생긴다. 따라서 첫째 층과 둘째 층 사이에 불연속성에 의한 저항 성분으로 인하여 반응저항이 증가한 것으로 생각된다. 또한 두 겹의 전도성고분자로 된 센서에서 센서의 감도가 증가한 것은 층과 층사이의 불연속적 부분으로 인한 표면적의 증가의 결과일 것이라 생각된다.<sup>5)</sup>

단일 센서 소자를 이용하여 다른 주파수에서의 다양한 파라미터들의 측정은 이 센서가 다른 휘발성유기화합물에 노출될 때 특징적인 패턴들을 생산한다. 낮은 주파수 (5~1000 Hz) 영역에서  $Z_{im}$  vs.  $Z_{re}$  plot이 기울기가 45 deg.인 비례관계를 나타낼 때, 이는 확산- 지배과정(diffusion controlled process)으로 인한 현상으로 알려져 있으며 Warburg 임피던스( $Z_w$ )라 한다. 그러나 매우 낮은 주파수 영역에서는 유한한 두께(finite thickness)의 영향으로 RC 회로에서 나타나는 축전기 효과(capacitive effect)를 보이며, 이를 유한-확산(finite diffusion)이라 한다.<sup>6)</sup> PANI-film, PPy-film은 두께가 균일하지 않은 다공성 고분자 물질이기 때문에 그림 3와 같이 이상적인 Warburg

또는 이상적인 유한 확산에서 약간 벗어나는 현상이 관측되었다.<sup>4,7-9)</sup>

### 3.2. 센서의 감도 특성

센서의 1000 ppm 에탄올 가스에 대한 시간 응답 특성을 그림 4에 나타내었다. 가스 주입 후에 10초 정도 지나서 반응을 나타내기 시작해서 10초 정도의 반응시간 후에 반응이 포화되기 시작하였다. 포화점이 다다르고 나서는 더 이상의 반응이 없다가 가스를 제거 후 15초 내에 원래의 상태로 돌아가는 것을 볼 수 있었다. 여기서 Polypyrrole으로 제작된 센서는  $R_0$ 에 비하여  $R_g$ 가 높은 양의 감도를 나타내었으나, Polyaniline으로 제작된 센서는  $R_0$ 에 비하여  $R_g$ 가 낮은 음의 감도를 나타내었다. 그림 3을 통해 알 수 있었던 막과 막사이의 영향으로 인해 표면적 증가함으로 에탄올 가스와의 흡착면적이 넓어져서 가스의 흡착이 용이하게 되었음을 그림 4를 통

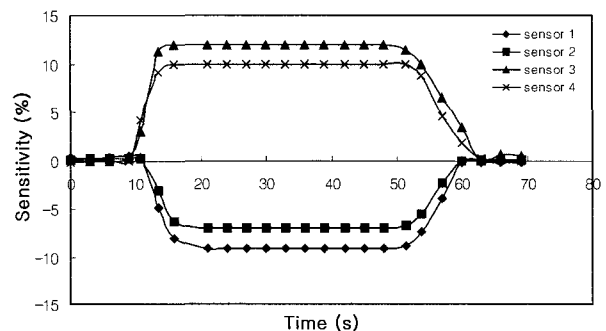


Fig. 4. Time response of sensor array for 1000 ppm ethanol gas.

해 이중막이 단일막에 비해서 높은 감도를 보임으로 알 수 있었다.

그림 5에서는 각 센서의 표면사진을 광학현미경으로 관찰한 것을 나타내었다. 위에서 언급했듯이 이중막으로 형성된 (a)와 (c)가 막과 막사이의 기공으로 인해서 단일막으로 형성된 (b)와 (d)보다 표면이 더 거친 것을 확인할 수 있었다.

위에서 제작된 센서의 에탄올에 따른 500, 1000, 2000, 3000 ppm의 감응특성을 그림 6에서 나타내었다. 농도가 증가함으로 감도가 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 통해서 전도성 고분자 가스센서를 구성하고, 에탄올 가스를 분석하고 인식하기 위하여 임피던스를 이용한 전도성 고분자 센서 측정 시스템을 구성하였다. 제작된 센서는 polypyrrole과 polyaniline을 화학중합법으로 센서막물질을 만들었고, 단일막과 이중막으로 각각 4가지 단일센서를 만들어 휘발성유기화합물의 대표적인 가스인 에탄올에 대한 특성을 알아 본 결과 가스농도에 대해 특징적인 패턴을 나타냄을 확인하였다. 이것

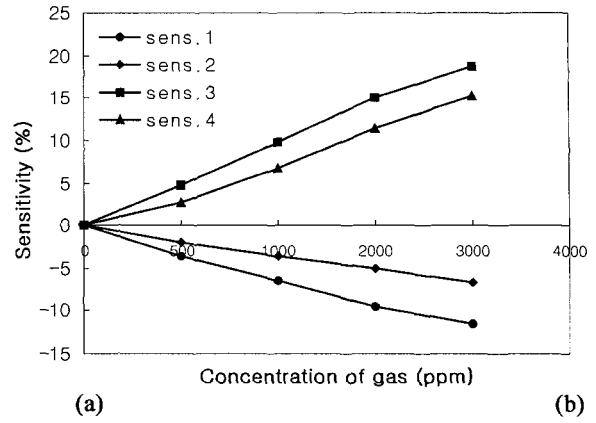


Fig. 6. Sensitivity of sensors as a function of gas concentration to ethanol.

은 주파수에 따른 가스 반응에 대한 응답을 저항의 변화와 저항의 정전용량의 변화  $Z_{re}$ 과  $Z_{im}$ 로 나타낸 것이다. 이 패턴을 통해 높은 주파수범위에서는 억제된 반원이 나오는 것으로 에탄올가스와의 흡착시에 피막의 표면의 다공성도와 그 모양이 크게 변화됨을 알 수 있었고, 낮은 주파수범위에서는  $Z_{im}$  vs.  $Z_{re}$  plot의 기울기가 45

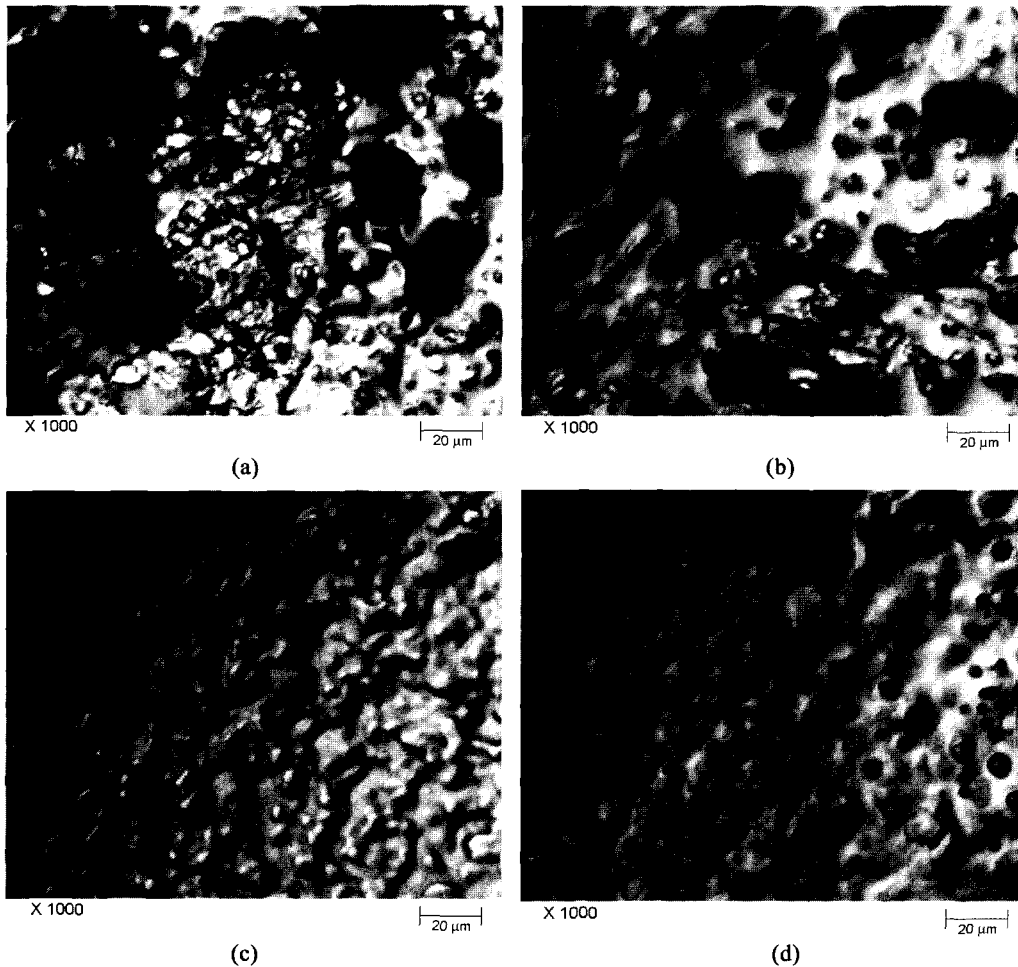


Fig. 5. Surface morphology. (a) sensor 1 (b) sensor 2 (c) sensor 3 (d) sensor 4.

deg인 Warburg 임피던스( $Z_w$ )가 나타남을 알 수 있었다.

두 겹의 전도성고분자로 된 센서에서 센서의 감도가 증가한 것은 층과 층사이의 불연속적 부분으로 인한 표면적의 증가의 결과일 것이라 생각된다.

### 감사의 글

본 논문은 과기부 국가지정 연구실 사업 및 2002년도 경북대학교 연구비의 지원으로 연구되었음을 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Y. S. Lee, K. D. Song, S. M. Lee, C. H. Shim, N. J. Choi, B. S. Joo, D. D. Lee and J. S. Huh, *Kor. sens.*, **11**(2), 3 (2002).
2. G. H. Song, *The Degree oh Doctor of Materials Science and Engineering in Seoul National University*, (1993).
3. O. Genz, M. M. Lohrengel and J. W. Schultze, *Electrochim. Acta.*, **39**, 179 (1994).
4. S. R. Biazio, C. L. Oliveira, M. J. Aguirre and J. H. Zagal, *Appl. Electrochem.*, **24**, 1059 (1994).
5. S. K Cha, *Journal of the Kor. Chem.*, **42**, No. 6 (1998).
6. J. K Chon and B. H Min, *Kor. Chem.*, **39**, No. 9 (1995).
7. I. Rubinstein, J. Rishpon and S. J. ottesfeld, *Electrochem. Soc.*, **133**, 729 (1986).
8. I. Rubinstein, E. Sabatani and J. J. Rishpon, *Electrochem. Soc.*, **134**, 3078 (1987).
9. Z. Gao, C. Kvanstrom and A. Ivaska, *Electrochim. Acta.*, **39**, 1419 (1994).