

폴리비닐리덴플루오라이드로 코팅한 폴리아닐린센서의 메탄올에 대한 감응 특성과 장기안정도 고찰

손성옥 · 김정숙* · 허중수†
경북대학교 나노과학기술학과*
경북대학교 금속공학과

Sensing Behavior and Long-Term Stability of Polyaniline Sensor Coated with Poly(vinylidene fluoride) for Methanol Vapors

Sung-Ok Sohn, Jung-Suk Kim* and Jeung-Soo Huh†

*Department Nano-Science and Technology, Kyungpook National University, # 1370,
Sankyuk-Dong, Bukgu, Daegu, Korea
Department of Material Science and Metallurgy, Kyungpook National University, # 1370,
Sankyuk-Dong, Bukgu, Daegu, Korea

(2004년 3월 8일 받음, 2004년 4월 8일 최종수정본 받음)

Abstract The problem of polyaniline (PANi) sensor has been poor mechanical and chemical stability under atmosphere condition. In order to overcome these problems, the PANi sensor coated with polyvinylidene fluoride (PVF₂) was employed. The morphology of PVF₂ coated-PANi layer was showed smooth and transparent properties at 15% concentration of coating solution. The resistance of PVF₂ coated-PANi was kept at constant value and had a good stability at long-term periods in presence of humidity.

Key words Polyaniline, PVF₂, Long-term stability, SEM

1. 서 론

전도성 고분자 (conducting polymer) 중에서 가스 센서의 감지 물질로 사용되고 있는 재료는 폴리피롤 (polypyrrole, PPy)과 폴리아닐린 (polyaniline, PANi)이 대부분이다. 이들 고분자는 산화물 반도체에 비해 상온에서 가스를 감지할 수 있고 또 제조 과정이 비교적 간단하고 저비용이라는 장점으로 인해 최근 수십 년간 그의 합성법과 특성에 대해 연구되어 왔으며 현재는 전자 기판 차폐 방지 재료, 폴리머 2차 전지의 전극, 발광 소자, 그리고 센서 등과 같은 첨단 소재에 응용하려는 움직임 등이 많이 이루어져왔다.¹⁻³⁾

아닐린 (ANi)은 벤젠 유도체로서 아미노벤젠 또는 페닐아민이라고도 한다. 단량체인 ANi은 무색이지만 고분자인 PANi는 아닐린블랙 또는 에메랄드색을 가진다. 이러한 색깔의 변화는 PANi의 산화 정도에 따라 여러 가지 형태를 갖기 때문이다. ANi는 절연성을 띠지만 중합과 산화 작용을 통해 PANi이 되면 전기 전도도를 갖는 전도성 고분자가 된다. 대부분의 전도성 고분자는 열적, 대기 안정성이 떨어지며 비편재화된 π -결합의 공역

구조 (conjugated structure)로 인해 유기 용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있다. PANi 역시 고분자 센서로서의 응용에서 작동 온도가 상온이며 높은 감도와 생산성이 뛰어나지만, 습도와 자외선에 약하다는 문제 등을 지니고 있으며 특히 습도에 의해 장시간 노출되면 센서의 물성 변화와 센서의 감도 저하가 수반된다고 알려져 있다.⁴⁻⁶⁾

한편 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVF₂)는 $-(CH_2-CF_2)_n-$ 의 구조식을 갖는 소수성 고분자로서 내화학성과 내용제성이 우수하며 또 압전성 (piezoelectric) 그리고 초전기적 (pyroelectric) 성질을 지니고 있다. 필름 형성 시 투명하면 균일한 표면, 흰색은 불균일한 표면으로 인해 가시광선을 분산시킨 결과로서 용해시의 온도와 습도가 PVF₂의 두 가지 제조 변수라고 알려져 있다.^{7,8)}

본 연구에서는 PANi의 친수성으로 인한 대기에 노출시 습도에 기인한 물성 저하, 장기 안정성 등의 문제점을 개선하고자 PANi 센서에 소수성 고분자인 PVF₂를 코팅하여 메탄올에 대한 감응 특성과 장기 안정도를 기존의 PANi 센서와 PVF₂를 코팅한 PANi 센서와 비교·고찰하였다.

†E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

2. 실험 및 방법

2.1. PVF₂로 코팅한 폴리아닐린 센서 제조

PANi를 0°C 1기압에서 0.23 mol의 단량체인 ANi (Aldrich)와 도판트(dopant)인 0.12 mol의 도데실벤젠술폰산 (DBSA, Kanto Chemical Co. Inc.)를 300 ml의 증류수에 녹인 후 100 ml의 증류수에 산화제인 0.12 mol의 암모늄퍼셀레이트 (APS, Kanto Chemical) 용액을 첨가하고, 12시간 이상 중합하였다. 디핑 용액(dipping solution)은 중합체인 PANi 분말 0.1 g과 DBSA 0.2 g, 클로로포름 5 ml, 그리고 PVF₂ 코팅액은 N-메틸피롤리돈 (NMP)에 녹여 0-15% 농도로 제조하였다. 이 때 PVF₂의 NMP에서의 최대 용해도는 20% 미만이었다. PANi 센서는 interdigit (ITO) 구조의 전극을 PANi 디핑액으로 처리 후 예비 건조한 후 다시 PVF₂ 코팅 용액으로 코팅한 후 70°C 질소분위기 하에서 열처리와 soaking의 전처리 과정을 거쳐 센서를 제조하였다. 본 실험에서 사용된 ITO 전극을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 측정시스템

감지 물질인 메탄올 가스의 농도는 질량 유량 조절기 (MFC), 온도 조절기, 측정 챔버로 구성된 flow system

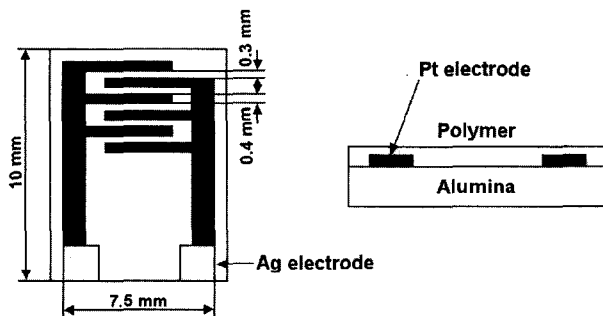


Fig. 2. Schematic diagram of measuring system.

(Fig. 2) 장치를 사용하여 조절하였다. 이 장치에서는 질소를 캐리어 가스로서 사용하였고, 센서의 저항 측정을 위해 고분자 센서와 고정 저항을 직렬로 연결하여 양단에 5 V의 정전압을 인가하고 고정 저항의 양단에서 전압을 측정하여 측정된 전압을 저항으로 환산하여 관찰 및 기록하였다. 센서의 감도 (S)는 $(R_g - R_a)/R_a \times 100(\%)$ 으로 정의하였고, 여기서 R_a 는 센서의 초기 저항이고, R_g 는 가스에 의해 노출된 후의 센서 저항을 나타내는 것이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 PVF₂ 코팅 처리하지 않은 PANi 센서와 PVF₂ 코팅 처리한 PANi 센서의 메탄올 가스에 대한 감도를 보이고 있다. PANi 센서는 캐리어가 전자인 n-type 반도체의 성질을 가지므로 electron donor 구실을 하는 흡착 가스 분자들이 센서의 표면에 흡착되어 전자의 이

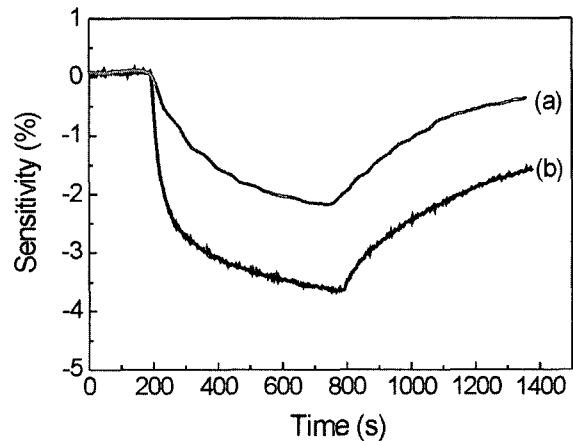


Fig. 3. The response curve of PANi and coated-PANi sensors upon exposure to 1000 ppm of methanol vapors (a) coated-PANi sensor and (b) PANi sensor.

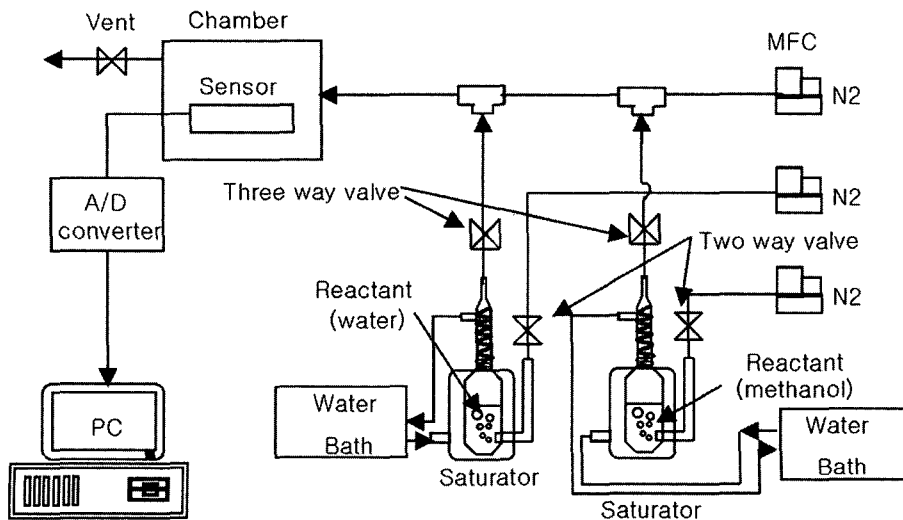


Fig. 1. Schematic diagram of sensor unit.

동으로 인해 센서 내의 다수 캐리어인 전자의 양을 증가시키는 효과가 생기고 센서 내의 캐리어의 이동으로 인한 전기 전도도가 증가되어 저항이 감소되므로 센서가 음의 감도를 보이고 있다. 아래에 PANi 센서의 전형적인 응답 곡선을 보이고 있는데 여기에서 메탄올에 대한 감도가 -3.7%이고 PVF₂ 코팅 처리한 PANi 센서는 -2.4%로 코팅 처리하지 않은 PANi 센서의 감도에 비해 PVF₂ 코팅 처리한 PANi의 감도가 상대적으로 낮은 값을 보이고 있다. 이는 소수성 고분자인 PVF₂ 코팅에 의해 친수성을 띠는 메탄올 가스의 친화성 (interaction)의 부족으로 센서로의 흡착량의 감소와 또 코팅 막의 두께로 인해 센서에 대한 흡착 가스의 전자기여도가 줄어들어 센서 내의 전기 전도도가 감소 즉 저항이 증가되어 감도는 상대적으로 낮은 음의 값을 갖는다고 생각된다.

전도성 고분자인 PANi 센서는 메탄올에 대해 농도에 따라 감도가 달라지는데 본 연구에서 검지 가스의 농도를 50-1000 ppm으로 측정하였다. Fig. 4(a)와 4(b)에서 보이듯이 검지 가스인 메탄올의 농도가 증가할수록 센서의 감도가 증가함을 확인할 수 있었다. 메탄올 가스에 대한 두 센서의 감응 특성은 PANi 센서와 PVF₂ 코팅한 PANi 센서 모두 상대적으로 저농도인 50 ppm의 가스 농도에서도 감응성이 나타나고 있는 것으로 보아 차후 ppb 단위까지 검지가 가능할 것으로 기대된다. 또한 농도 증가에 따른 반응성을 살펴보면 50-100 ppm까지의 저농도에서는 전형적인 선형적인 감도 변화를 보이고 있다. 이러한 결과는 측정 농도 내에서는 센서 표면에서의 가스 흡착이 평형에 도달하지 않았음을 알 수 있었다. 하지만 100 ppm 이상의 농도에서는 가스가 센서의 표면의 단분자층의 흡착이 완료되고 그 이후에는 다층의 흡착현상을 보이는 전형적인 흡착등온선을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 PANi 센서와 PVF₂ 코팅한 PANi 센서 모두 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

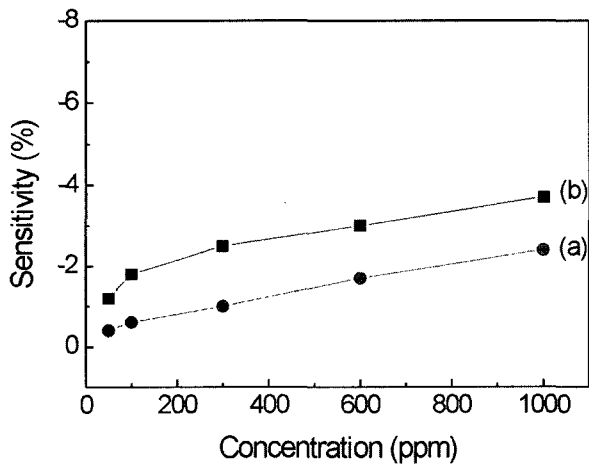


Fig. 4. Linearity of PANi and coated-PANi sensors with increasing concentration of methanol (a) coated-PANi sensor and (b) PANi sensor.

다음은 메탄올 1000 ppm에서 여러 차례의 반복성 실험을 통해 PVF₂ 코팅한 PANi 센서의 재현성을 Fig. 5에서 확인해 보았다. 센서의 재현성 실험은 25°C 측정 온도에서 반응 챔버에 1000 ppm의 가스를 2분 동안 주입하고 3분 동안 제거하는 공정으로 10회 반복 실시하였다. 이는 제작된 센서의 감응 특성에서 가스의 흡착이 2분 이내에, 가스의 탈착이 3분 이내에 80% 이상 이루어진 기존의 실험 결과를 통한 설정으로써 PVF₂ 코팅한 PANi 센서가 10회 반복을 실시할 때 첫번째 횟수에서 2분 이내에 흡착과 3분 이내에 완전한 탈착이 일어나지 않았지만, 2회 반복 회수부터는 흡착 정도가 같게 나타나고 흡착된 가스가 탈착되고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5(a)에서 보이듯이 코팅한 센서는 10회 반복 회수까지 일정한 반복 응답 곡선을 보이고 있으며, 기준선 (base line)이 변화하지 않고 안정한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 코팅하지 않은 PANi 센서의 10회 반복 결과 감도는 일정하게 나타나지만 가스를 3분 제거 후 가스의 완전한 탈착이 일어나지 않아 기준선이 변화함을 보이고 점점 재현성이 떨어질 것으로 보인다.

현재 전도성 고분자 가스 센서의 가장 큰 문제점이 습도의 영향이 크다는 것과 오랜 시간 후에 물질의 성질이 변화 (long-term drift)한다는 것이다. 여기에서 습도

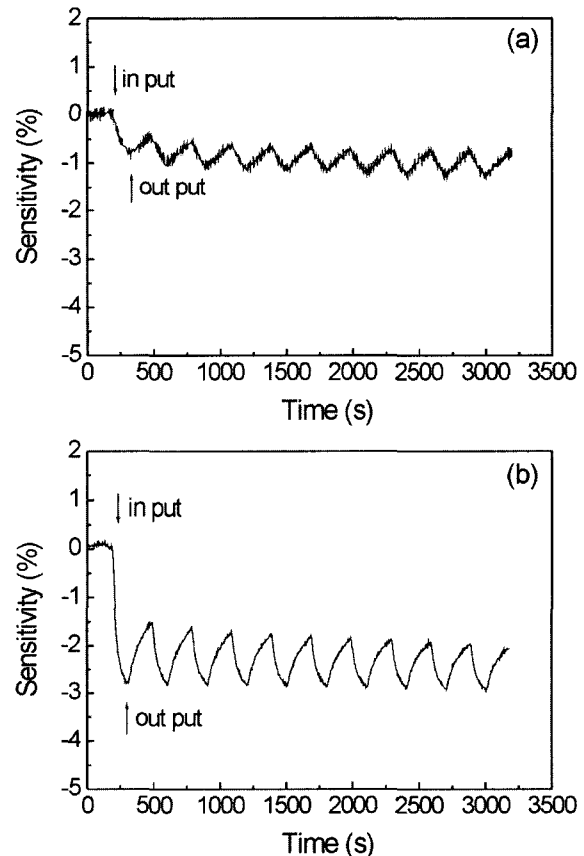


Fig. 5. Response behavior of PANi sensors upon injection or removal of methanol 1000 ppm (a) coated-PANi sensor and (b) PANi sensor.

의 영향이란 센서의 측정 후 보관시 센서가 대기 중에 존재하는 습기 혹은 측정시 챔버 내에 존재할 수 있는 극소량의 습기의 영향으로 인해 다음 측정시에 동일한 감응 특성을 보이지 않는 것을 말하는 것이다. 그래서 일반적으로 센서를 일정 기간 동안에 걸쳐 초기 저항과 감도를 측정하는 것을 장기 안정도라고 한다. Fig. 6(a)와 6(b)에서는 습도의 영향으로 장시간 반복 시 습강도가 떨어지는 PANi 센서를 소수성 고분자인 PVF₂로 코팅했을 때의 초기 저항의 변화와 장기 안정도를 보이고 있다. 일주일 단위로 메탄올 가스에 대해 감도를 비교해 본 결과 PANi의 경우 초기 저항이 처음 갑작스런 증가와 함께 계속적인 증가 양상을 보이고 있고, 감도는 약간의 감소 양상을 보이며 100일 경과 후에는 50% 감소를 나타내었다. 하지만, PVF₂로 코팅한 센서의 장기 안정도는 초기 저항과 감도가 100일 이상이 지나도 거의 유사한 감도를 보임을 확인할 수 있어 친수성을 갖는 PANi 센서에 소수성 물질을 도포함으로써 장시간 사용에 따른 물성 저하를 감소시킬 수 있다고 생각된다.

Fig. 7은 PANi 센서 표면에 소수성 고분자막의 도입 여부와 모폴로지 (morphology)를 살펴보기 위하여 각 농도별로 PVF₂/NMP 코팅 용액을 제조한 후 PANi에 스크린 코팅법으로 도포한 후 70°C에서 열처리한 후 측정 한 FE-SEM 사진이다. Fig. 7(b)는 10%의 저농도인 PVF₂ 용액을 도포한 센서로 Fig. 7(a)와 같이 코팅하지 않은 PANi 센서의 표면 모폴로지와 거의 차이가 없었

다. 이는 디핑 용액의 묽은 농도로 인해 센서 표면에서 코팅막이 형성되지 않았기 때문이라고 생각된다. 하지만 Fig. 7(c)와 같이 15% 농도의 코팅액의 경우에 있어서는 센서 표면에 PVF₂가 균일하게 잘 도포되어 막이 잘 형성되었음을 알 수 있다. 또 센서 표면에 투명한 막이 관찰됨으로써 아주 균일한 표면이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 15% 코팅액으로 제조한 센서에서 코팅된 PVF₂ 막의 두께는 약 3~4 μm 내외였다.

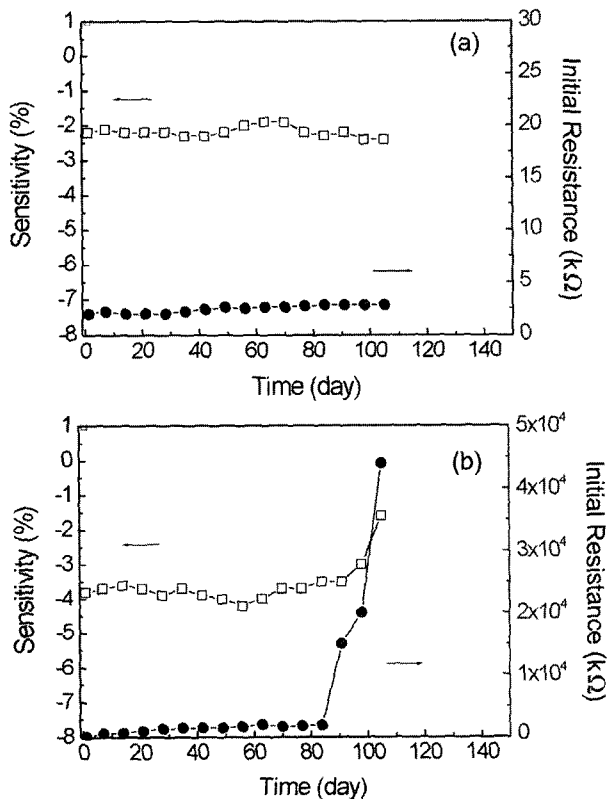
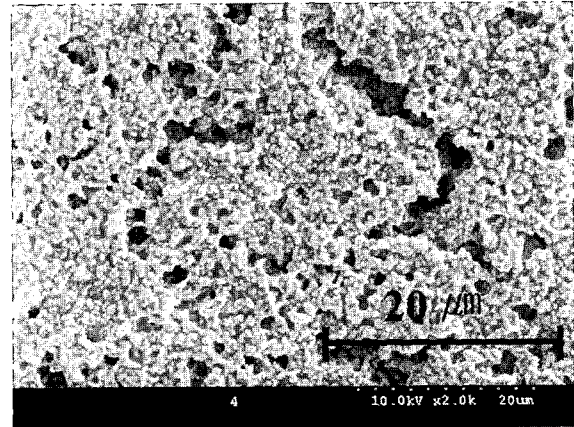
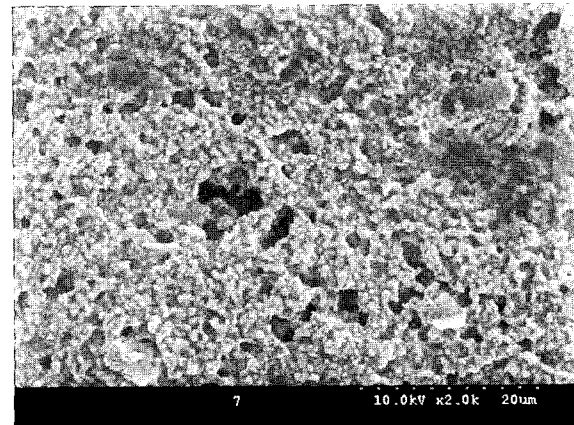


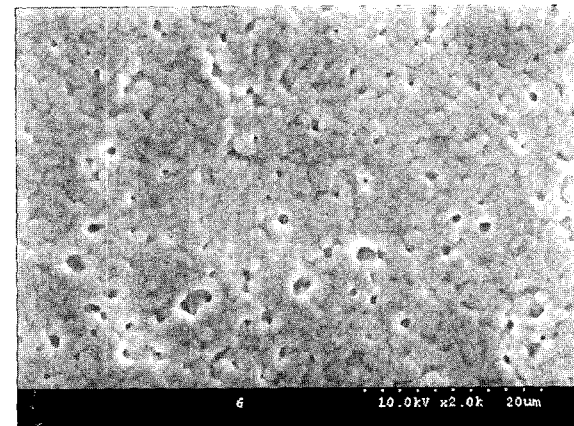
Fig. 6. Long-term period drift of (a) coated-PANi sensor and (b) PANi sensor.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. FE-SEM image of surface of PANi sensor coated with various concentration of PVF₂/NMP solution using a screen-coating method (a) 0%, (b) 10%, and (c) 15%.

4. 결 론

친수성을 갖는 PANi 센서의 측정 및 보관시 습도에 따른 장기 안정도가 떨어지는 문제점을 개선하고자 소수성 고분자인 PVF₂로 코팅하여 메탄올 가스에 대한 감응 특성과 장기 안정도를 기존의 PANi 센서와 PVF₂ 코팅한 PANi 센서에서 살펴보았다. 그 결과 코팅에 관계없이 두 센서 모두 메탄올 가스에 대해 음의 감도를 보였으나 감도는 코팅한 센서가 다소 낮은 값을 보였다. 가스 농도 1000 ppm에서 PVF₂로 코팅한 PANi 센서는 반복 측정시 일정한 초기저항을 가지며, 시간차를 두고 측정한 감도의 재현성이 아주 우수, 즉 장기 안정도가 아주 우수함을 확인할 수 있었다. 또 SEM 으로 코팅 표면을 고찰한 결과 균일한 PVF₂가 도포되었음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 과학 기술부 국가지정연구실 사업(NRL)과

2003년도 경북대학교 Post-Doc. 연수지원사업에 의해 연구되었으므로, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. S. Lee, H. Y. Jung, J. W. Lim, J. S. Huh and D. D. Lee, in Proceedings of the Technical Digest of 8th International Meeting on Chemical Sensors (Switzerland, July 2000).
2. M. E. Hassan, Amrani, P. A. Payne, and K. C. Peraud, *Sensors and Actuators B*, **33**, 137 (1996).
3. B. Bott and T. A. Jone, *Sensors and Actuators B*, **9**, 19 (1986).
4. N. E. Agbor, M. C. Petty, and A. P. Monkman and *Sensors and Actuators B*, **28**, 173 (1995).
5. C. K. Tan, and D. J. Blackwood, *Sensors and Actuators B*, **71**, 184 (2000).
6. D. X., Yadong, J. W. Pan, D. Li, Z. Wu, and Y. Li, *Sensors and Actuators B*, **81**, 158 (2002).
7. C. Wang, A. Mandelis, and J. A. Garcia, *Sensors and Actuators B*, **60**, 228 (1999).
8. M. Benz, W. B. Euler and O. J. Gregory, *Langmuir*, **17**, 239 (2001).