

# 다공성 PVDF막이 코팅된 Polyaniline 센서의 다양한 습도분위기의 메탄올 가스에 대한 감응특성

임철범 · 손성욱 · 허증수<sup>†</sup>

## Sensing characteristics of polyaniline sensor coated with porous PVDF layers to methanol gas under various humidity conditions

Cheol Beom Lim, Sung Ok Sohn, and Jeung Soo Huh<sup>†</sup>

### Abstract

Hydrophobic polymer [ex. Poly(vinylidene fluoride)] layer was coated on polyaniline (PANi) sensor to reduce the contamination humidity. The differences in sensitivity to methanol gas detection in various humidity condition between pure-PANi sensor and sensor coated with poly(vinylidene fluoride) polymer (PVDF) (coated-PANi sensor) were investigated. Considering the relation between the density of pore, which was coated on the layer of the PANi sensor, and sensitivity was investigated. To fabricate the porous PVDF layer on PANi sensor, poly(vinylalcohol) (PVA), which is water-soluble polymer, was used. Coated-PANi sensor was less affected by humidity compared with pure-PANi sensor. And higher density of pore on PVDF layer led to higher sensitivity.

**Key Words** : polyaniline, PVDF, PVA, methanol gas, humidity

## 1. 서 론

최근 가스 감지 재료로써 전도성 고분자의 활용이 큰 관심을 모으고 있다<sup>1-6</sup>. 그 이유는 다른 감지 재료와 비교해 전도성 고분자가 가지고 있는 몇 가지 장점들 때문이다. 예를 들어 전도성 고분자는 상온에서 동작이 가능해 소비 전력을 크게 줄일 수 있으며, 휘발성 유기화합물이나 유독가스 등과 같은 다양한 종류의 가스들을 감지 할 수 있기 때문이다<sup>4,7</sup>. 그러나 전도성 고분자는 습도분위기 하에서 물리적, 화학적 안정성이 현저하게 저하되는 단점이 있다<sup>8,9</sup>. 특히 수증기는 감지능력에 직접적인 영향을 미친다. 예를 들어 서로 다른 습도분위기 하에서 타겟 가스에 대한 전도성 고분자 센서의 감도 변화는 매우 크다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있으나, 효과적인 해법은 아직 발견되지 않고 있다. 전도성 고분자 센서의 습도에 대한 안정성 향상을 위해 본 연구에서 소수

성 고분자인 PVDF 막을 전도성 고분자인 polyaniline (PANi) 센서위에 코팅하였다<sup>10-12</sup>. 또한 PVDF 막이 코팅된 PANi(coated-PANi) 센서의 단점인 감도 저하를 향상시키기 위해 PVDF 막에 기공을 생성 시켰다. 이렇게 제작된 coated-PANi 센서를 순수 메탄올 가스와 반응 시켜 보았고, 또한 coated-PANi 센서와 PVDF 막이 코팅되지 않은 PANi(pure-PANi) 센서를 다양한 습도 분위기 하에서 감응특성을 비교해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. PANi 센서 제작

PANi 센서는 화학 중합법에 의해 제작되었다. 우선 단량체는 장기간 보관에 의해 산화되어 끊는점이 달라지고 색이 진해지는 등 물성의 변화가 발생하기 때문에 동일한 조건으로 실험하기 위해서 80 °C로 증류하여 일부 산화된 단량체를 환원시켰다. 증류된 0.23 mol의 aniline(ANi) 단량체(98 %, Aldrich, USA)와 부도체인 고분자에 전도성을 부여하는 역할을 하는 도펀트로서 0.12 mol의 dodecyl benzensulfonic acid(DBSA, Kanto Chemical Co. Inc., Japan), 단량체를 산화에 의

경북대학교 금속공학과(Department of Material Science Metallurgy, Kyungpook National University)

<sup>†</sup>Corresponding author: jshuh@knu.ac.kr

(Received : January 2, 2006, Accepted : March 27, 2006)

해 라디칼로 만들어 지속적인 중합이 일어나도록 해주는 산화제로써 0.06 mol의 ammonium peroxodisulfate (APS, Kanto Chemical Co. Inc., Japan)를 600 ml의 증류수에 녹인 후 0 °C에서 교반하였다. 이렇게 얻어진 PANi emulsion 용액을 진공 여과기를 통해 여과하면서 메탄올 및 증류수로 여과된 용액을 충분히 세척하여 분말을 추출하였다. 추출된 분말은 25 °C 진공건조기에서 12시간 이상 건조 시켜 수분과 유기용제를 제거한 후 막자 사발로 분쇄하여 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 얻어진 PANi 분말 0.1 g과 DBSA 0.2 g을 5 ml의 chloroform(Kanto Chemical Co. Inc., Japan)에 녹여서 PANi 용액을 제조하였다. 이 용액에 빗살 형태의 백금전극이 형성된 알루미늄 기판을 dipping 방법으로 감지막을 형성한 후 질소 분위기에서 70 °C, 6시간 이상 건조한 후, 메탄올로 세척하여 잔존하는 용매를 제거하고 다시 70 °C에서 2시간 이상 건조하여 센서를 제조하였다. 일반적인 Dipping 방법으로 센서를 제작하면 감지막의 두께가 일정하지 않게 되는데 감지막의 두께가 두꺼워 질수록 타겟 가스에 대한 감도는 감소하게 된다<sup>[13]</sup>.

2.2. PVDF 막이 코팅된 PANi 센서 제작

표 1과 같이 3가지 종류의 PVDF 용액을 pure-PANi 센서 위에 spin-coating 법으로 코팅하였다. 이렇게 제작된 coated-PANi 센서를 건조 과정을 거쳐 증류수에 2시간 동안 유지 시켰다. 이 과정을 통해 PVDF 코팅막 내의 수용성 고분자인 PAV가 녹아나와 기공을 형성시키며, 기공 밀도가 다른 세 가지 coated-PANi 센서

표 1. PVDF 코팅용액의 조성  
Table 1. Concentration of PVDF coating solution

Sample	PVDF (g)	PVA (g)	DMSO (g)
1	0.3	-	3.0
2	0.3	0.002	3.0
3	0.3	0.01	3.0

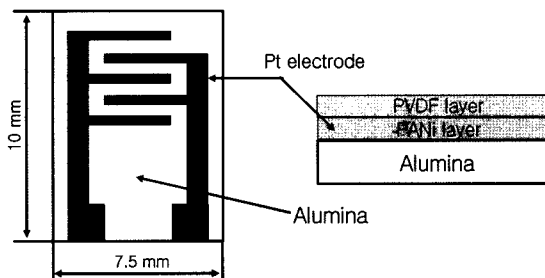


그림 1. Coted-PANi 센서의 모식도  
Fig. 1. Schematic of coated-PANi sensor.

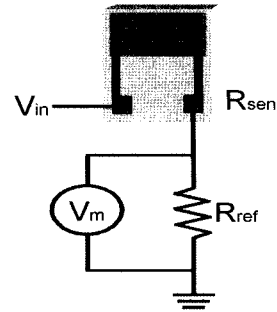


그림 2. 감도측정 방법 모식도  
Fig. 2. Schematic diagram of sensitivity measuring method of conducting polymer sensors.

가 만들어 진다. 그림 1은 coated-PANi 센서의 개략적인 모습을 보여준다.

또한 PVDF 코팅막의 두께가 두꺼워 질수록 타겟 가스 및 습도에 대한 감응 특성이 나빠진다<sup>[12]</sup>.

2.3. 측정 시스템

제작된 센서의 메탄올 타겟 가스에 대한 감응특성을 확인해보았다. 감도의 측정은 그림 2와 같이 센서와 고정저항을 직렬로 연결하여 양단에 0.5 V의 정 전압을 인가하고 고정저항의 양단에서 전압을 측정하였고, 전압 측정은 DAQ(data acquisition) board를 이용하였으며, 개인용 컴퓨터에서 Lab view software를 통해 측정된 전압을 저항으로 환산하여 관찰 및 기록하였다. 센서의 감도(S)는 식 (1)을 이용하였다. 식 (1)에서 R<sub>0</sub>는 가스주입 전의 소자 저항이며, R<sub>g</sub>는 가스 주입 후의 소자 저항이다.

$$S(\%) = (R_g - R_0) / R_0 \times 100 \tag{1}$$

메탄올 가스를 정량적으로 검지하기 위해서는, 액상의 메탄올을 bubbling하여 기상으로 변화시킨 후 농도 조절을 위해 희석하여 센서로 공급해야 한다. 메탄올은 특정 온도에서 특정 포화증기압을 갖기 때문에 bubbling할 때 항온 수조를 이용하여 정확하게 온도제어를 해야 한다. 캐리어 가스로는 비활성 가스인 질소 가스를 사용하였고, 질량식 유량 조절기(MFC)를 이용하여 식 (2)와 같이 정확하게 유량을 조절하여 농도를 제어하였다. 증기압 계산을 위해서 Antoine 방정식(표 2)이 사용되었다.

$$\frac{\text{Bubble gas flow}}{\text{Carrier gas flow}} = \frac{\text{Vapore pressure}}{(\text{Working pressure} - \text{Vapore pressure})}$$

표 2. 메탄올 가스와 수증기의 온도에 따른 증기압

Table 2. Methanol gas and water vaopre partial depending on each ambient temperature

$\log_{10}P^* = A - B/(T + C)$ ( $P^*$ : mmHg, $T$ : °C)					
Substance	Formula	Range (°C)	A	B	C
Methyl alcohol	CH <sub>4</sub> O	-20 ~ 140	7.87863	1473.11	230.0
Water	H <sub>2</sub> O	0 ~ 60	8.10765	1750.286	235.0
		60 ~ 150	7.96681	1668.21	228.0

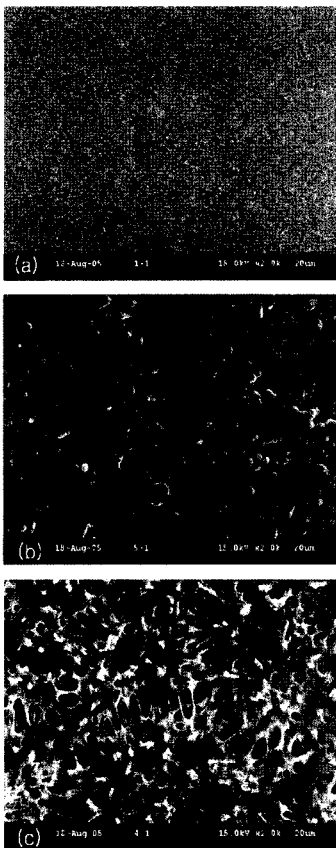


그림 3. Coated-PANi 센서의 표면구조: (a) 샘플 1코팅, (b) 샘플 2코팅, (c) 샘플 3코팅

Fig. 3. The Surface morphologies of coated-PANi sensor: (a) coated sample 1, (b) coated sample 2, (c) coated sample 3.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 coated-PANi 센서의 표면 형태를 보여준다. 그림 3(b)와 그림 3(c)에서는 센서표면에 기공구조가 나타났으며, 그림 3(a)에서는 기공구조가 나타나지 않았다. 이러한 서로 다른 표면형태는 PVDF 코팅용액의 수용성 고분자인 PVA의 농도가 서로 다르기 때문이다.

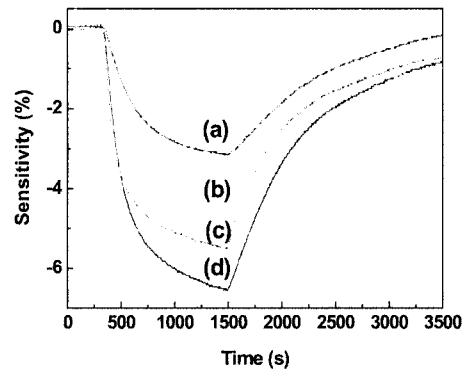


그림 4. 메탄올 1000 ppm에서 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서의 감응특성: (a) 샘플 1코팅, (b) 샘플 2코팅, (c) 샘플 3코팅, (d) pure-PANi.

Fig. 4. Sensing characteristic of coated-PANi and pure-PANi sensor, 1000 ppm methanol gas: (a) coated sample 1, (b) coated sample 2, (c) coated sample 3, (d) pure-PANi.

왜냐하면 coated-PANi 센서를 증류수 내에서 유지할 때 PVA가 증류수로 녹아 나와서 표면에 기공을 형성시키기 때문이다. 따라서 PVDF 코팅용액 내의 PVA의 농도가 높을수록, 표면의 더 많은 기공을 형성하게 된다.

Coated-PANi 센서의 가장 큰 단점은 pure-PANi 센서에 비해 감도가 낮다는 것이다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 PVDF 코팅막이 메탄올 가스의 PANi 감지막으로의 흡착을 제한하기 때문이다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 그림 3(b), (c)와 같이 coated-PANi 센서에 기공을 만들었다. Coated-PANi 센서 표면에 기공이 만들어지면, PANi 감지막과 직접적으로 반응할 수 있는 메탄올 가스의 증가하며, 따라서 coated-PANi 센서의 감도가 증가 할 것이라 기대된다. 그림 4는 서로 다른 기공밀도를 가진 coated-PANi 센서의 순수 메탄올 가스 1000 ppm에 대한 감도를 보여준다. 그림 4(a)에서 그림 4(c)로 갈수록 PVDF 코팅막의 기공밀도는 증하고 그림 4(d)는 pure-PANi 센서의 결과이다. 비록 coated-PANi 센서 표면에 기공이 형성되더라도 pure-PANi 센서에 비해 감도는 낮았다. 그러나 그림 4(c)와

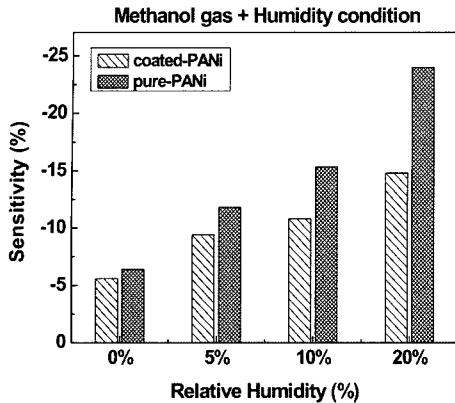


그림 5. 다양한 상대습도(RH = 0%~20%)의 메탄올 가스 1000 ppm에 대한 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서의 감응특성

Fig. 5. Methanol gas Sensing characteristic of coated-PANi and pure-PANi sensor at 1000 ppm methanol under various humidity conditions (RH = 0%~20%).

같이 기공의 밀도가 높아질수록 감도는 크게 향상되었다. 그림 4의 결과를 통해 PVDF 코팅막의 기공밀도가 높아질수록 PANi 감지막에 직접적으로 흡착하는 메탄올 가스의 양이 증가 한다는 것을 명백하게 보여주는 결과이다. 이러한 결과를 통해 PVDF 코팅막의 기공밀도를 조절함으로써 메탄올 가스에 대한 감도를 향상시킬 수 있으며, 또한 조절할 수 있음을 알 수 있다.

그림 5는 동일한 메탄올 가스 1000 ppm에서 상대습도를 달리한 (RH = 0%~20%) 했을 때의 coated-PANi 센서(coated with PVDF coating sample 3)와 pure-PANi 센서의 감도를 비교한 결과이다. Pure-PANi 센서에서는 메탄올 가스와, 수분이 어떠한 방해도 없이 PANi 감지막에 직접적인 영향을 미친다. 그림 5에서 동일한 메탄올 가스 1000 ppm에서 상대습도가 증가하면 pure-PANi 센서와 coated-PANi 센서의 감도가 모두 변화하였다. 그러나 감도의 변화폭은 coated-PANi 센서가 pure-PANi 센서에 비해 훨씬 작았다. Coated-PANi 센서의 이러한 결과는 불용성 고분자인 PADF 코팅막에 의해 습도에 대한 영향이 줄어들었기 때문이라 판단된다. 동일한 농도의 메탄올 가스에 대해서 상대 습도가 변화 할 때 감도가 급격하게 변화 한다는 것은 가스 센서에 있어서는 큰 결함이다. 그림 5의 결과를 통해 coated-PANi 센서는 습도에 대한 안정성이 높아진다는 것을 알 수 있다.

그림 6은 순수 습도 분위기에서 상대 습도가 변화할 때(RH = 0%~20%) coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서의 감도변화율을 보여준다. Pure-PANi 센서의 감도

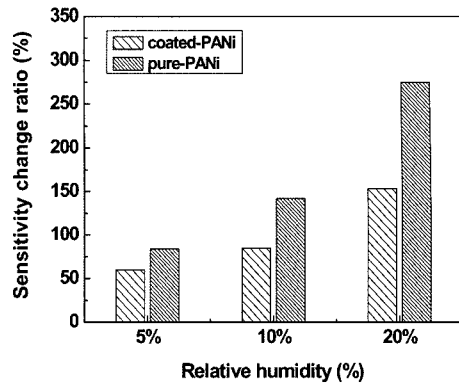


그림 6. 습도분위기 하에서 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서의 감도변화 비율

Fig. 6. Sensitivity change ratio of coated-PANi and pure-PANi sensor, under humidity conditions.

변화율은(The standard sensitivity of pure-PANi sensor is at RH = 0%) 상대습도 5%일 때 84%, 상대습도 10%일 때 142%, 그리고 상대습도 20%일 때 275%로 나타났다. 반면 coated-PANi 센서의 감도변화율은(The standard sensitivity of coated-PANi sensor is at RH = 0%) 상대습도 5%일 때 60%, 상대습도 10%일 때 85%, 그리고 상대습도 20%일 때 153%로 나타났다. 이러한 결과 역시 coated-PANi 센서가 pure-PANi 센서에 비해 습도에 대한 안정성이 높다는 것을 보여준다.

메탄올 1000 ppm에서 여러 차례의 반복성 실험을 통해 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서의 재현성을 그림 7에서 확인해 보았다. 센서의 재현성 실험은 상온에서 반응 챔버에 1000 ppm의 메탄올 가스를 2분 동안 주입하고 3분 동안 제거하는 공정으로 10회 반복 실시하였다. 그림 7에서 나타난 결과와 같이 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서 모두 우수한 재현성 특성을 나타냄을 알 수 있다.

그림 8과 같이 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서를 일주일 간격으로 메탄올 가스에 대해 감도와 초기 저항을 비교해 본 결과 pure-PANi 센서의 경우 초기 저항이 처음 갑작스런 증가와 함께 지속적인 증가 양상을 보이고 있고, 감도는 약간의 감소 양상을 보이며 100일 경과 후에는 50% 감소를 나타내었다. 하지만, coated-PANi 센서의 장기 안정도는 초기 저항과 감도가 100일 이상이 지나도 거의 유사한 감도를 보임을 확인할 수 있었다. 이를 통해 친수성을 갖는 PANi 센서에 소수성 물질인 PVDF를 코팅함으로써 장시간 사용에 따른 물성 저하를 감소시킬 수 있다고 생각된다.

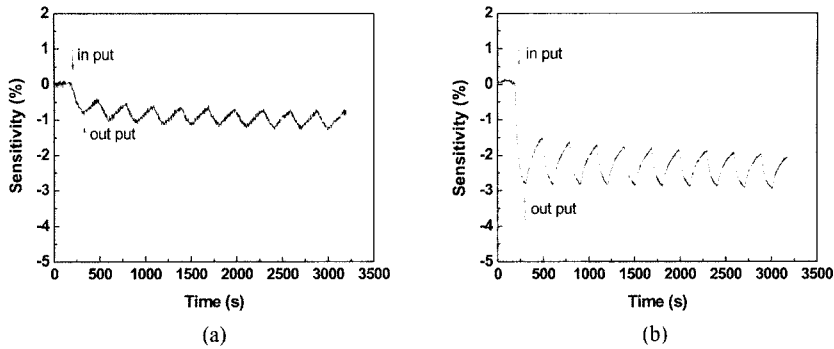


그림 7. 메탄올가스 1000 ppm에서의 반복특성: (a) coated-PANi 센서, (b) pure PANi 센서  
 Fig. 7. Response behavior of PANi sensors upon injection or removal of methanol 1000 ppm (a) coated-PANi sensor and (b) PANi sensor.

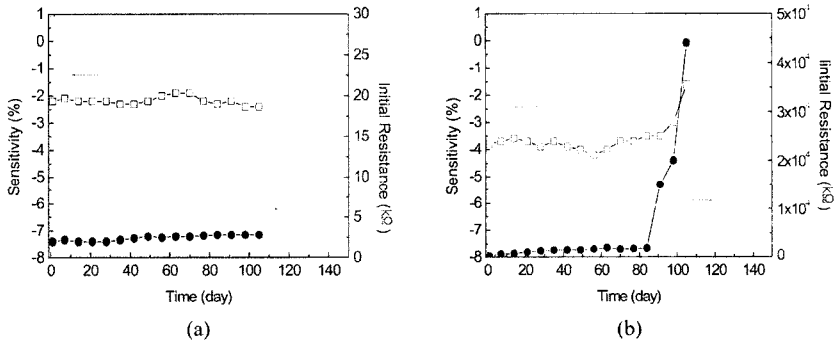


그림 8. 장기안정도: (a) coated-PANi 센서, (b) pure PANi 센서  
 Fig. 8. Long-term period drift of (a) coated-PANi sensor (b) PANi sensor.

#### 4. 결 론

Coated-PANi 센서의 표면의 기공밀도는 PVDF 코팅 용액내의 수용성 고분자인 PVA의 농도를 달리함으로써 조절할 수 있었다. Coated-PANi 센서 표면의 더 많은 양의 기공밀도는 순수 메탄올 가스에 대한 더 높은 감도를 나타냈다. 이는 coated-PANi 센서의 표면 기공 밀도를 조절함으로써 감도의 향상 및 조절이 가능함을 의미한다. 다양한 상대습도 조건에서 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서의 감도는 모두 변화 하였다. 그러나 감도의 변화량과 변화율은 coated-PANi 센서가 pure-PANi 센서에 비해 크게 낮았다. 이를 통해 pure-PANi 센서에 불용성 고분자인 PVDF 막을 코팅함으로써 습도에 대한 안정성을 향상시킬 수 있었다. 또한 coated-PANi 센서와 pure-PANi 센서 모두 우수한 반복 특성을 보였으며, 장기 안정도는 coated-PANi 센서가 pure-PANi 센서에 비해 우수하였다.

#### 참고 문헌

- [1] N. E. Agbor, M. C. Petty, and A. P. Monkman, "Polyaniline thin films for gas sensing", *Sensors and Actuators B*, vol. 28, pp. 173-179, 1995.
- [2] A. L. Kukla, Y. M. Shirshov, and S. A. Peletsky, "Ammonia sensors based on sensitivity polyaniline films", *Sensors and Actuators B*, vol. 37, pp. 135-140, 1996.
- [3] B. P. J. deLacy Costello, P. Evans, and N. M. Ratcliffe, "Preparation of polypyrrole composites and the effect of volatile amines on their electrical properties", *Analyst*, vol. 121, pp. 793-797, 1996.
- [4] C. K. Tan and D. J. Blackwood, "Interaction between polyaniline and methanol vapour", *Sensors and Actuators B*, vol. 71, pp. 184-191, 2000.
- [5] J. Y. Kim, D. W. Shon, Y. Y. Sung, and E. R. Kim, "Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-

- phase polymerization”, *Synthetic Metals*, vol. 132, pp. 309-313, 2003.
- [6] J. H. Baek, H. R. Hwang, J. K. Noh, J. S. Huh, D. D. Lee, J. O. Lim, and H. K. Byun, “The fabrication and sensing characteristics of conducting polymer sensors for measurement of VOC gas”, *Journal of the Korean Sensors Society*, vol. 10, no. 2, 06, pp. 125-132, 2001.
- [7] M. E. H. Amrani, P. A. Payne, and K. C. Persaud, “Multi-frequency measurements of organic conducting polymer for sensing of gases and vapour”, *Sensors and Actuators B*, vol. 33, pp. 137-141, 1996.
- [8] S. P. Jain, S. J. Chakane, A. B. Samui, V. N. Krishnamurthy, and S. V. Bhoraskar, “Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites”, *Sensors and Actuators B*, vol. 96, pp. 124-129, 2003.
- [9] R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. H. Dikshit, Y. R. Lvov, and K. Varahramyan, “Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly”, *Sensors and Actuators B*, vol. 114, pp. 218-222, 2005.
- [10] G. Boiteux, A. Ho-Hoang, F. Fache, M. Lemaire, I. Glowaski, and J. Ulanski, “Conductive composites based on PVDF-C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>H and substituted or pure poly(pyrroles)”, *Synthetic Metals*, vol. 69, pp. 487-489, 1995.
- [11] L. H. C. Mattoso and L. F. Malmonge, “Morphology variation as a function of composition for blends of PVDF and a polyaniline derivative”, *Polymer*, vol. 40, pp. 513-518, 1999.
- [12] L. F. Malmonge and L. H. C. Mattoso, “Thermal analysis of conductive blends of PVDF and poly(o-methoxyaniline)”, *Polymer*, vol. 41, pp. 8387-8391, 2000.
- [13] 황하룡, “전도성 고분자 센서의 휘발성 유기화합물 감응특성”, 경북대학교 대학원, 2002.



### 임 철 범

- 1979년 8월 21일생
- 2005년 경북대학교 금속공학과 졸업
- 2005년~현재 경북대학교 센서 및 디스플레이공학과 석사과정
- 주관심분야 : 폴리머센서

### 손 성 욱

- 1970년 1월 19일생
- 2003년 경북대학교 염색공학 전공 (공학박사)
- 2003년~2005년 NRL(국가지정연구실) Post-Doc.
- 주관심분야 : 화학센서, 폴리머센서



### 허 증 수

- 1960년 6월 10일생
- 1983년 서울대학교 금속공학과 졸업 (공학사)
- 1985년 서울대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사)
- 1993년 M.I.T. 전자재료 전공(공학박사)
- 1995년~현재 경북대학교 부교수
- 주관심분야 : 화학센서, CNT 센서, 폴리머센서, 디스플레이, 반도체공정