

## 폴리피롤과 산화주석 복합재료를 이용한 센서의 가스 검지 특성

김도연 · 유준부 · 손성옥 · 허중수<sup>†</sup>

### Gas sensing property of polypyrrole and SnO<sub>2</sub> composite

Do-Yeon Kim, Joon-Boo Yu, Sung-Ok Son, and Jeung-Soo Huh<sup>†</sup>

#### Abstract

Conducting polymer (Polypyrrole) and Tin oxide (SnO<sub>2</sub>) composite films have been fabricated with layer-by-layer technique. SnO<sub>2</sub> layer was screen-printed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate and then was dip-coated with polypyrrole (Ppy). The microstructures of composite films were evaluated by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and FT-IR spectral analysis. The change in sensitivity to various VOCs was observed. The target VOCs were methanol, ethanol, benzene and toluene. The sensitivities of the Ppy/SnO<sub>2</sub> sensor to benzene and toluene were very low at 1000 ppm (2.1 %, 1.5 %), while the sensitivities to methanol and ethanol was high (9 %, 11 %). It indicates that the sensors have selectivity to alcoholic gases such as methanol and ethanol.

**Key Words :** SnO<sub>2</sub>, polypyrrole, sensitivity, layer by layer

## 1. 서 론

현재 가스센서의 감지물질로 연구되는 전도성 고분자 재료로는 대부분이 Polypyrrole과 Polyaniline이다. 이 고분자 물질들은 상온에서도 가스를 감지할 수 있고, 제조과정이 비교적 간단하기 때문에 가스센서의 모 물질로서 응용범위가 매우 넓다<sup>[1,2]</sup>. 하지만 습도와 열에 약하고 상대적으로 낮은 감도를 나타내므로 이를 극복하기 위한 방법이 모색되고 있다. 최근에는 전도성 고분자에 금속 산화물 반도체나 탄소 나노튜브같은 재료와 함께 증합하여 복합재료로서 물질 특성을 향상시키거나 센서의 성능을 개선하는 연구가 활발히 진행중이다<sup>[3-7]</sup>. 하지만 증합과정이 복잡하고 센서 제작에 있어서도 어려움이 있어 계속된 연구가 필요하다.

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>와 Ppy의 복합재료 센서막을 각 재료의 특성에 맞게 막을 올리는 layer-by-layer 방법을 이용하여 제작하고 기존 센서와 비교해서 개선된 성능 및 가스 검지 특성에 대해 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 센서 제작

SnO<sub>2</sub> 분말 0.1 g을 결합제인  $\alpha$ -terpineol(99 %, Aldrich)과 섞어 스크린 프린팅법으로 알루미늄 기판 위에 막을 올린 뒤 로에서 1시간 동안 600 °C에서 하소하였다. 그리고 Ppy 0.1 g에 DBSA 0.2 g, 클로로포름 5 ml를 첨가하여 ultrasonic agitator로 녹인 다음 SnO<sub>2</sub> 막을 입힌 소자에 딥 코팅법으로 Ppy 막을 형성시켰다. 70 °C 질소 분위기에서 1시간 동안 건조한 뒤 메탄올에서 1시간 동안 침지하였다. 70 °C 질소 분위기에서 다시 4시간동안 열처리하고 12시간 동안 상온에서 질소 분위기 하에 안정화시켰다. 이렇게 제작된 센서와의 감도 비교를 위하여 SnO<sub>2</sub> 센서와 Ppy 센서를 각각 스크린 프린팅법과 딥 코팅법으로 제작하여 4가지 종류의 VOCs(Volatile Organic Compounds) 1000 ppm에 대한 감도 측정을 하였다. 형성된 막의 구조를 살펴보기 위하여 FE-SEM(Hitach, S-570) 분석을 하여 Ppy과 SnO<sub>2</sub> 간의 표면 구조를 알아보았고 새로운 물질의 형성 여부를 확인하기 위하여 FT-IR(Mattson Instruments, Galaxy 7020A) 분석을 실시하였다.

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

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

(Received : February 6, 2006, Accepted : February 22, 2006)

2.2. 감도측정

제작된 소자의 VOC 가스에 대한 전기적 검지 특성을 조사하기 위하여 배치형 가스 주입식 측정장치로서 그림 1과 같은 1/의 챔버를 이용하였다. 감도의 측정은 그림 2와 같이 고정저항을 직렬로

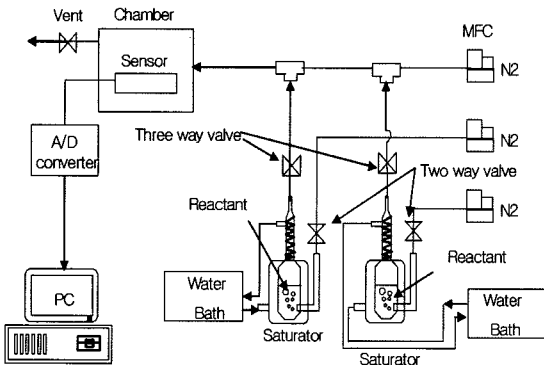
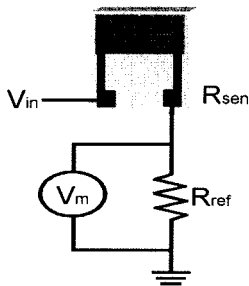


그림 1. 가스측정 시스템 모식도  
Fig. 1. Schematic diagram of gas sampling system.



$$R_{sen} = \frac{V_m}{V_{in} - V_m} R_{ref}$$

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

연결하고 양단에 0.5 V의 정전압을 인가하고 고정저항의 양단에서 전압을 측정하였고, 전압 측정은 data acquisition board(NI PCI-6031E), national Instrument, USA(DAQ)를 이용하였으며, 개인용 컴퓨터에서 Lab-View software를 통해 측정된 전압을 저항으로 환산하여 관찰 및 기록하였다<sup>[8]</sup>. 대상 VOC 가스로는 메탄올, 에탄올, 벤젠, 톨루엔을 사용하였고 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 flow형 가스 주입 시스템을 제작하였다. 가스의 농도는 Anotine 방정식으로 계산하였으며<sup>[9]</sup> 측정온도는 상온(25 °C), 캐리어 가스는 질소를 사용하였다. 감도측정은 식 (1)을 이용하였는데,  $R_0$ 는 가스 주입 전의 소자 저항이며,  $R_g$ 는 가스 주입 후의 저항이다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면구조

제작된 Ppy, SnO<sub>2</sub>, Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서 막의 표면 미세구조를 전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였다. 그림 3에서 알 수 있듯이 Ppy/SnO<sub>2</sub>막과 SnO<sub>2</sub>막의 표면에서의 차이점을 거의 확인할 수 없었다. 이는 Ppy막 형성시 코팅 용액 내에 센서를 침지시켜 막을 형성하기 때문에 이러한 액상의 입자들이 먼저 형성된 SnO<sub>2</sub>막의 기공을 통해 스며들어난 것으로 생각되어진다. 이 부분의 구조를 확인하기 위해 배율을 높여 Ppy/SnO<sub>2</sub>막과 SnO<sub>2</sub>막의 단면부분을 살펴보았다. 그림 4의 Ppy/SnO<sub>2</sub>막 단면사진에서 Ppy이 SnO<sub>2</sub>막의 기공으로 스며들어가 SnO<sub>2</sub>입자 덩어리 겉으로 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

덤프 과정에서 서로 떨어진 SnO<sub>2</sub>입자들에 대해 Ppy이 둘러싸면서 연결고리 역할을 할 수 있다고 생각된

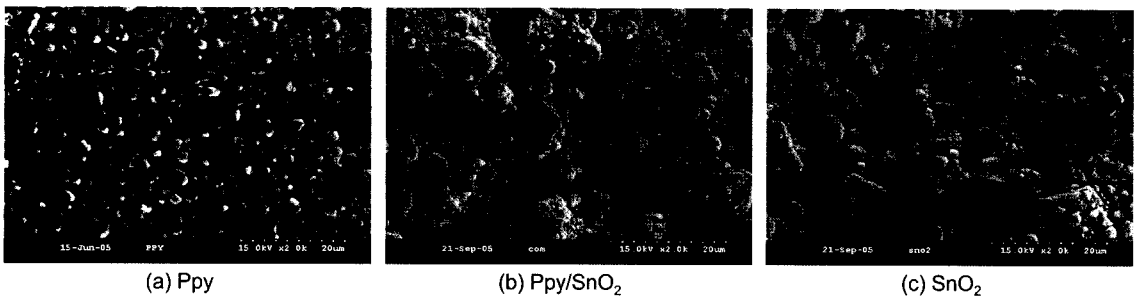


그림 3. 센서막의 표면구조  
Fig. 3. Surface morphology of the layers.

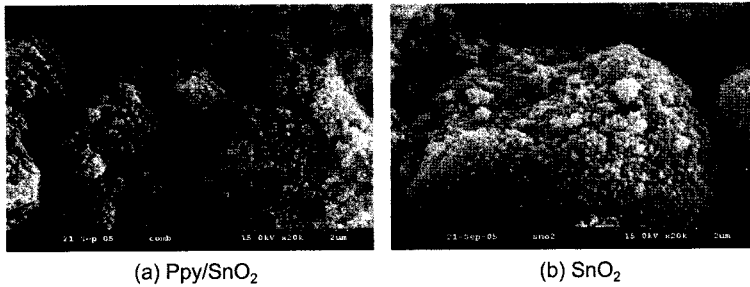


그림 4. 센서막의 단면구조  
Fig. 4. Cross section of the layers.

표 1. Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 저항 변화  
Table 1. Resistance change of Ppy/SnO<sub>2</sub> sensor

	SnO <sub>2</sub> 막 형성 후	Polypyrrole막 형성 후
SAMPLE 1 저항	15 KΩ	190 Ω
SAMPLE 2 저항	20 KΩ	200 Ω
SAMPLE 3 저항	18 KΩ	380 Ω

다. 표 1에서 Ppy/SnO<sub>2</sub>센서의 막 형성 단계에 따른 저항의 변화로 확인할 수 있는데 Ppy막 형성 후의 저항은 SnO<sub>2</sub>막만 올린 센서의 저항보다 현저히 낮아졌다. Ppy이 SnO<sub>2</sub>입자들을 둘러싸면서 떨어진 SnO<sub>2</sub>입자들을 연결하여 전도도를 증가시켜 저항이 훨씬 낮아진 것으로 생각된다.

### 3.2. FT-IR 분석

Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서 막을 올리는 과정에서 화학적 결합에 의한 새로운 물질이 생성되었는지 여부와 SnO<sub>2</sub>와 Ppy의 존재를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 그림 5는 Ppy, SnO<sub>2</sub>, Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서막의 FT-IR spectrum이다. 그림에서 보는 바와 같이 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서막의 투과율이 Ppy이나 SnO<sub>2</sub>센서막의 투과율보다 많이 낮지만 동일한 파장 대에서 peak이 나타나는 것을 확인하였다. 그리고 다른 파장 대에서 미확인 peak이 관찰되지 않는 것으로 보아 새로운 물질은 생성되지 않았음을 알 수 있었다<sup>[10]</sup>.

### 3.3. 가스별 센서 응답 곡선

Ppy, SnO<sub>2</sub>, Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서로 4가지 종류의 VOC 가스에 대한 감도를 측정하였다. 안정화 분위기를 위해 질소를 사용하고 상온에서 측정한 관계로 SnO<sub>2</sub> 센서는 안정화가 되지 않아 감도 측정이 불가능하였다. 따

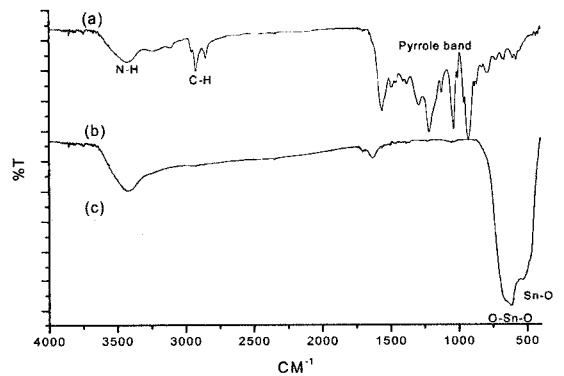


그림 5. 센서 막의 FT-IR spectrum: (a) Ppy, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) Ppy/SnO<sub>2</sub>  
Fig. 5. FT-IR spectrum of the layers: (a) Ppy, (b) SnO<sub>2</sub>, (c) Ppy/SnO<sub>2</sub>.

라서 남은 두 센서로 측정된 감도를 비교한 결과를 그림 6에 나타내었다. 메탄올과 에탄올에서는 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 감도가 Ppy 센서의 감도에 비해 3배이상 높은 것을 확인하였다. 하지만 벤젠에서는 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서가 Ppy 센서에 비해 약간의 높은 감도를 나타내었지만 그 정도가 메탄올이나 에탄올에 비해 매우 낮고 일반적인 동종센서의 감도 오차 수준이었다. 또한 톨루엔에서는 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서가 오히려 더 낮은 감도를 나타내었다.

Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 알콜류에 대한 감도 및 반응성은 굉장히 좋은 반면 벤젠류에 대해서는 감도가 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 질소 안정화된 상태의 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서막에 알콜류 가스가 흡착되면 SnO<sub>2</sub>막에서 알콜류 내의 산소원자를 붙들게 되어 SnO<sub>2</sub>막 내에 전자가 줄어들게 되고 Ppy 또한 경쟁적으로 가스와 수소 결합을 하려고 함에 따라 본래의 전도성 고분자 센서보다 반응성이 좋고 높은 감도를 나타낸 것으로 보인다<sup>[11-12]</sup>. 벤젠류 가스에서는 산소원자를 포함하지 않기

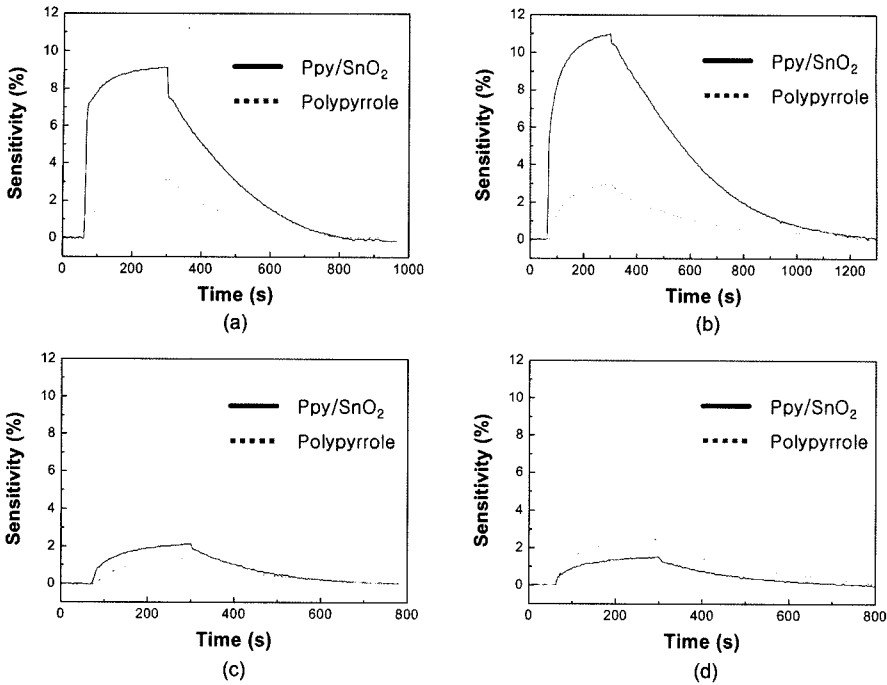


그림 6. 여러 휘발성유기화합물에 대한 감도변화: (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 톨루엔, (d) 벤젠, 25 °C, 1000 ppm  
 Fig. 6. The sensing properties to various VOCs: (a) methanol, (b) ethanol, (c) toluene, (d) benzene, 25 °C, 1000 ppm.

때문에 SnO<sub>2</sub>에 의한 반응성이 없어짐에 따라 순수한 전도성 폴리머의 감도와 비슷하게 나온 것으로 생각된다. 탈착반응은 휘발성 유기화합물 가스를 더 이상 주입하지 않고 캐리어 가스인 질소만 계속 흘려보내게 되면 수소결합이나 산소원자와의 결합력이 캐리어 가스의 힘을 버텨낼 수 없기 때문에 결합이 깨지면서 다시 회복하는 것으로 보인다. Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 감도 측정 결과에서 알코올류에 대한 감도에 비해 벤젠류에 대한 감도차 정도가 확연히 드러나므로 가스 선택성을

지닌다고 할 수 있다. 순수 전도성 고분자와 비교해서 알코올류에 대한 감도는 많은 향상이 있었지만 벤젠류는 거의 비슷한 감도를 나타내었다. 이에 대한 정확한 분석을 위하여 그림 7에 Ppy센서 대비 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 최대 감도에 대한 감도차를 나타내었다. Ppy센서의 각 가스별 최대감도를 기준으로 잡고 그에 대한 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 최대 감도차를 살펴보았다. 벤젠류에 대하여 ±1% 부근의 감도차를 나타낸 반면 알코올류에 대해서는 3~4% 정도의 차이를 보여 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 알코올류 가스에 대한 뚜렷한 감도 증가를 확인할 수 있었다.

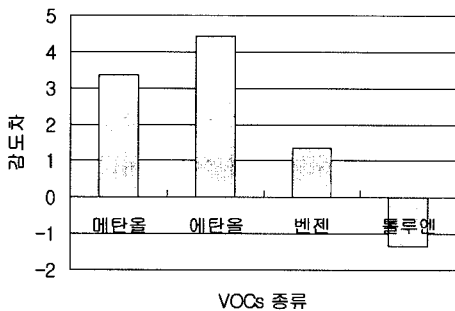


그림 7. Ppy 센서에 대한 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 감도차  
 Fig. 7. The sensitivity difference between Ppy and Ppy/SnO<sub>2</sub> sensor.

#### 4. 결 론

기존의 전도성 폴리머 센서의 감도 및 성능 향상을 위하여 금속산화물과의 중합을 통하여 powder를 얻는 방법이 아닌 각 재료의 특성에 맞게 막을 올리는 layer-by-layer법을 이용하여 센서를 제작하였다. 제작된 센서막의 미세구조를 FE-SEM을 통하여 확인한 결과 SnO<sub>2</sub>막의 기공으로 Ppy가 스며들어 SnO<sub>2</sub>입자들을 둘러싸고 있음을 확인하였다. FT-IR분석을 통해 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서막에서 새로운 물질은 생성되지 않았고 Ppy와 SnO<sub>2</sub>가 존재함을 알 수 있었다. 메탄올, 에탄올, 벤

젠, 톨루엔에 대하여 Ppy, SnO<sub>2</sub>, Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서의 감도를 비교하였는데 SnO<sub>2</sub> 센서는 상온과 질소 분위기에서 감도측정이 불가능하였고 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서는 Ppy 센서에 비해 알콜류 가스에서 매우 높은 감도를 나타내었다. 반대로 벤젠류에 대하여는 대체로 비슷한 감도를 나타내었다. 알콜류 가스에 대하여 Ppy/SnO<sub>2</sub> 센서가 선택성을 가짐을 확인할 수 있었다.

**참고 문헌**

[1] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, "A brief history of electronic noses", *Sensors and Actuators B*, vol. 18-19, pp. 211-220, 1994.

[2] M. C. Horrillo, J. Getino, L. Ares, J. Gutierrez, J. I. Robla, C. Garcia, and I. Sayago, "Measurements of VOCs with a semiconductor", *Sensors and Actuators B*, vol. 43, pp. 200-205, 1997.

[3] S. Maeda and S. P. Armes. "Preparation and characterization of polypyrrole-tin oxide nanocomposite colloids", *Chem. Mater.*, vol. 7, pp. 171-178, 1995.

[4] D.-V. Brezoi and R.-M. Ion, "Phase evolution induced by polypyrrole in iron oxide-polypyrrole nanocomposite", *Sensors and Actuator B*, vol. 109, pp. 171-175, 2005.

[5] N. Parvatikar, S. Jain, S. Khasim, M. Revansiddappa, S. V. Bhoraskar, and M. V. N. Anbika Prasad, "Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO<sub>3</sub> composites", *Sensors and Actuator B*, 2005.

[6] K. Suri, S. Annapoorni, A. K. Sarkar, and R. P. Tandon, "Gas and humidity sensors based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites", *Sensors and Actuator B*, vol. 81, pp. 277-282, 2002.

[7] R. P. Tandon, M. R. Tripathy, A. K. Arora, and Surat Hotchandani, "Gas and humidity response of iron oxide-polypyrrole nanocomposites", *Sensors and Actuator B*, 2005.

[8] 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 ploymer sensors for Measurement of VOC gas", *Journal of the Korean Sensors Society*, vol. 10, no. 2, 06, pp. 125-132, 2001.

[9] M. Grzeszczuk and G. Z. Olszak, "Effects of the secondary counterions in the electrochemistry of polypyrrole", *J. Electroanalytical Chemistry*, vol. 427, pp. 169-177, 1997.

[10] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, vol. 1, 1986.

[11] C. K. Tan and D. J. Blackwood, "Interaction between polyaniline and methanol vapor", *Sensors and Actuator B*, vol. 71, pp. 184-191, 2000.

[12] Chaonan XU, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements", *Sensors and Actuators B*, vol. 3, pp. 147-155, 1991.

**김도연**



- 1978년 11월 12일생
- 2004년 경북대학교 금속공학과 졸업
- 2004년~현재 경북대학교 금속공학과 석사과정
- 주관심분야 : 폴리머센서

**유준부**

- 1967년 8월 5일생
- 1996년 관동대학교 대학원 졸업
- 현재 경북대학교 금속공학과 박사과정
- 주관심분야 : 신호처리, 폴리머센서

**손성욱**

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

**허증수**



- 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