

휘발성유기화합물가스에 대한 폴리아닐린 센서의 감도 향상

유준부 · 유비 · 임정옥* · 변형기** · 허중수†

경북대학교 금속신소재공학과, *의용생체공학과, **강원대학교 정보통신공학과

Sensitivity Enhancement of Polyaniline Sensor to Volatile Organic Compounds

Joon-Boo Yu, Fei Liu, Jeong-Ok Lim*, Hyung-Gi Byun** and Jeung-Soo Huh†

Department of Materials science and metallurgy, Kyungpook National University

*Department of Medical and Biological Engineering, Kyungpook National University

**Department of Information and Communication Engineering, Kangwon National University

(2007년 7월 26일 받음, 2007년 8월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Nano-structured polyaniline have been synthesized by interfacial polymerization method at room temperature. An aqueous solution of aniline in chloroform and another solution of ammonium peroxydisulfate in doping acid were prepared at different times terminated with methanol at room temperature. SEM, UV-vis were used to characterize the polyaniline with regard to their morphology and structure. The diameter and length of polyaniline can be controlled by the reaction time. Nano-structured polyaniline were found to have superior sensitivity for volatile organic compounds(VOCs). As the reaction time to increase from 30minute to 2hours the sensitivity were decreased to VOCs vapors. The sensitivity of Nano-structured polyaniline sensor appeared to VOCs better than the sensitivity of chemical synthesis sensors. The sensitivity of Nano-structured polyaniline sensor improved benzene vapors.

Key Words Polyaniline, nano-structured polymer, VOCs sensor.

1. 서 론

전도성고분자는 1980년대 이후로 가스센서의 감지막으로 연구되어 왔으며, 대표적인 물질로는 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene)과 그들의 유도체를 들 수 있다. 전도성고분자는 고온에서는 동작하는 금속산화물 반도체 가스센서와는 다르게 상온에서 동작하고 있다. 또한 센서의 감지막을 제조하기 위한 클린룸과 같은 특별한 시설이나 고온 열처리와 같은 과정이 없이도 가능하다.^{1,2)}

전도성고분자의 합성방법은 화학중합법, 전기화학중합법 등에 의해 간단하게 합성할 수 있으며, 특히 최근에는 도펀트로 산을 사용하여 나노구조의 전도성고분자를 합성하는 방법으로 계면중합법이 도입되었다.²⁻⁷⁾ 전도성고분자의 가스 감지 원리는 도핑 레벨의 조정으로 측정 가스 내에서 전도성고분자의 전도도 변화로 알려져 있다. 전도성고분자 중 폴리아닐린은 다양한 형태로 존재하며, 그 구조에 따라 물리적, 화학적인 특성이 다르게 나타난다. 아

닐린은 절연체이지만 산화가 되면 전기전도도가 $\sim 10^{-10}$ S/cm를 갖는 전도성고분자가 된다. 폴리아닐린은 산화 상태에 따라 전기적인 성질을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 다른 고분자에 비해 열적 화학적 안정성이 뛰어나다.^{8,9)}

폴리아닐린은 도펀트와 계면활성제를 넣어 중합을 일으키는 화학중합법이 사용되어 왔으며, 이를 사용한 센서의 감도는 알코올계에서는 감도가 높게 나타나고 있으나 벤젠과 같은 물질에서는 감도가 낮게 나타나고 있으며, 또한 화학중합법에 의해 제조된 폴리머를 사용한 센서의 경우에는 감지 물질의 표면에 가스의 흡착면이 넓기는 하지만 내부의 영향으로 전도도의 변화율이 적어지므로 두께가 얇을수록 가스에 대한 감도가 높게 나타나고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

본 연구에서는 폴리아닐린을 사용하여 감지물질의 내부영향을 감소시키기 위하여 나노크기의 폴리아닐린을 합성하여 가스에 대한 감도를 향상시키고자 한다. 나노구조의 폴리아닐린을 합성하는 방법은 아닐린 단량체를 클로로포름에 용해한 아닐린 용액과 APS(ammonium peroxydisulfate)가 혼합된 황산(H₂SO₄)수용액을 혼합하여 두 수용액 사이의 계면에서 일어나는 중합으로 폴리아닐린 중합체를 만들어 이를 휘발성유기화합물 가스에 대한 감지물질로 사용한다.

†Corresponding author

E-Mail : jshuh@knu.ac.kr (J. S. Huh)

2. 실험 방법

아닐린(Aldrich chemical CO. Inc.)단량체는 3 mg을 클로로포름 100 ml에 용해하여 유기물용해액을 만들고 APS는 5%농도의 황산 100 ml를 사용하여 두 개의 용액을 만들었다. 아닐린의 중합은 아닐린이 녹아있는 유기물 용액과 도펀트가 들어 있는 수용액을 천천히 혼합하면 두 수용액 사이의 계면에서 아닐린의 합성이 일어난다. 아닐린중합체는 연한 초록색을 띄며, 수용액속으로 이동하는 것이 관찰되었다. 두 용액의 계면에서 발생한 중합물은 메탄올과 증류수를 사용하여 세척하여 진공 상태에서 12시간 건조하였다. 계면중합으로 만들어진 폴리아닐린은 클로로포름에 용해하여 알루미늄 기판에 감지막을 만들었으며, 감지막의 면적은 1 mm×5mm다. 감지막을 에탄올, 메탄올, 톨루엔과 벤젠의 가스에 노출하여 저항변화를 측정하였다. 휘발성유기화합물(VOC) 가스 감도를 측정하기 위하여 항온조 내에 2L의 챔버를 설치하여 측정 온도를 25°C로 유지하였다. 측정 가스는 에탄올, 메탄올, 톨루엔, 벤젠을 질소가스로 버블링하여 발생시켰으며, 가스의 농도는 Antoine 방정식에 근거하여 MFC를 사용하여 조정하였다. 측정 시스템은 Fig. 1과 같이 구성되어 있다.

센서는 저항과 직렬로 연결되었으며 저항에 걸린 전압을 환산하여 저항변화를 측정하였다. 센서의 측정 감도는 질소 가스를 기준으로 하여 각 가스에 대한 저항변화율(ΔR)을 나타내며, 다음 식과 같다.

$$\Delta R = \frac{R_G - R_N}{R_N} \times 100(\%)$$

R_N : 센서의 초기 저항 값, R_G : 센서가 가스에 노출된 후의 저항 값

3. 결과 및 고찰

계면중합의 과정은 두 용액의 혼합후 약 5초후에 초

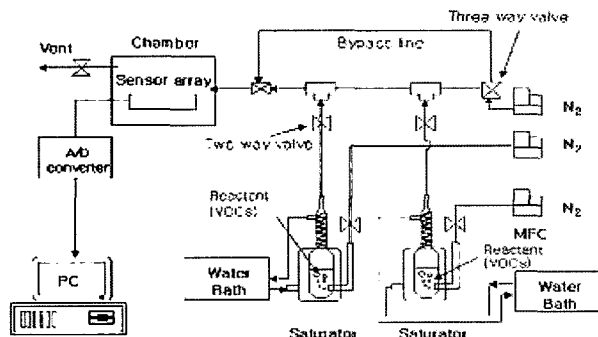
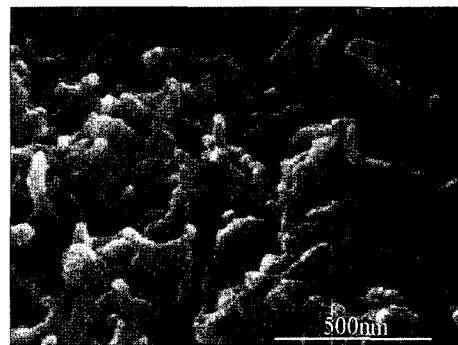
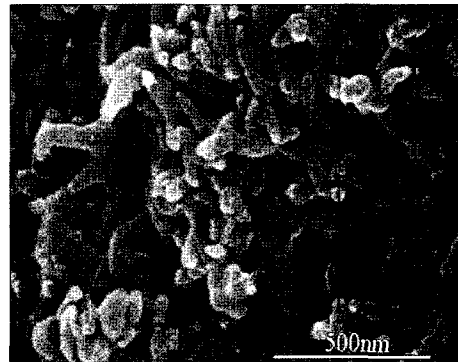


Fig. 1. Schematic diagram of measurement system.

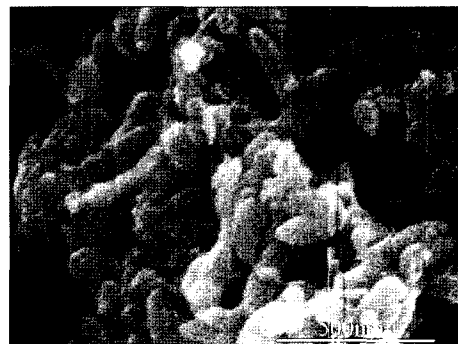
록색의 중합체들이 나타났으며, 약 30분 경과 후에 수용액 층의 전부분에 폴리아닐린이 확산된 것을 확인할 수 있었다. 폴리아닐린은 SEM(scanning electron microscopy)으로 크기와 구조를 관찰하였으며, Fig. 2와 같이 나타났다. 폴리아닐린의 직경은 합성시간에 따라 다르게 나타났으며, 30분간 합성하였을 때 직경이 30~50 nm이고, 길이는 500 nm에서 수 μ m정도로 일정하게 나타났다. 1시간 동안 합성한 폴리아닐린은 직경이 50 nm정도이고 불규칙적인 것이 나타나고 있는 것을 Fig. 2(b)에서 볼 수 있다. 2시간 경과후에는 Fig. 2(c)에서 나타난 것과 같이



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM Image of polyaniline (a) after 30 minute (b) after 1 hour (c) after 2 hour.

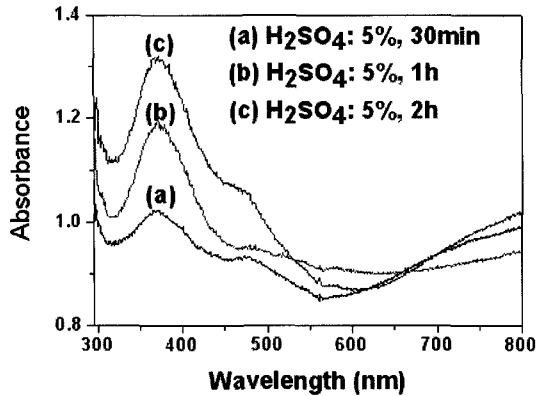


Fig. 3. The UV-vis spectra of polyaniline nanofibers.

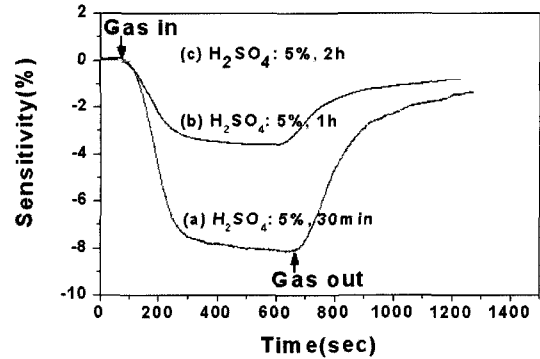


Fig. 4. Sensitivity of nano-structured polyaniline sensor to vapor of benzene 600 ppm.

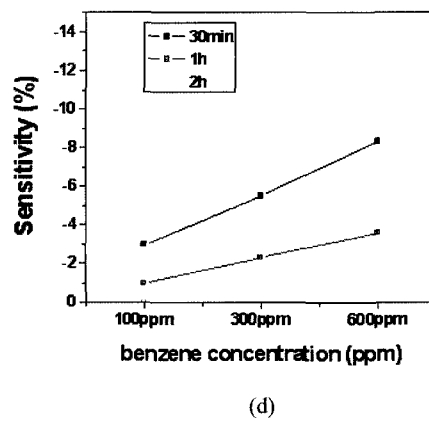
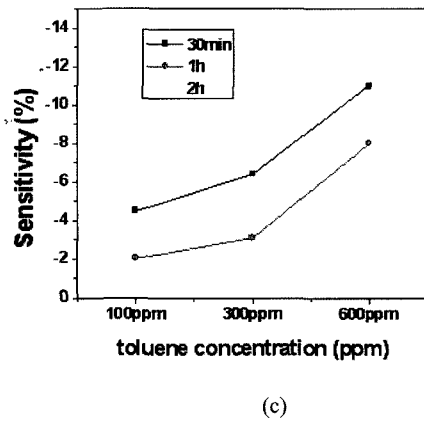
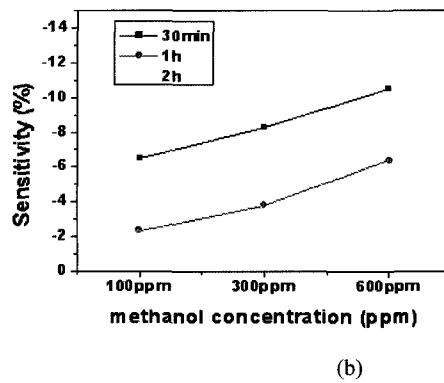
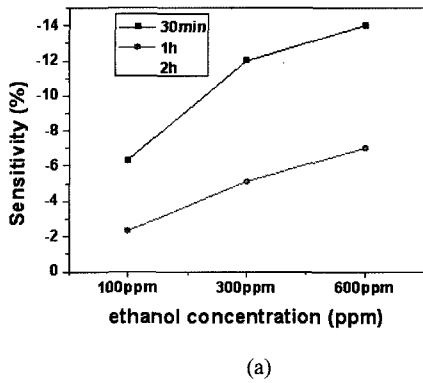


Fig. 5. Sensitivity of polyaniline to (a) ethanol (b)methanol (c)toluene (d)benzene vapor.

폴리아닐린은 두꺼워지고 있으며 불규칙한 덩어리로 뭉쳐지고 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 폴리아닐린의 반응시간에 따른 UV-vis 스펙트럼이다. 폴리아닐린은 양자를 띤 녹색의 에머랄드 상태이고, 약 370~700 nm에서 흡수 밴드가 나타나고 있다. Fig. 3에서 폴리아닐린의 중합시간에 따라 스펙트럼 피크가 369, 371, 372 nm로 쉬프트되고 있다. 이것은 반응 시간에 따라 흡수피크 이동은 폴리아닐린의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이와 일치하는 것을 볼 수 있다.¹³⁾

폴리아닐린의 중합시간에 따른 벤젠가스 600 ppm에 대한 반응 곡선이 Fig. 4와 같이 나타났다. 중합시간에 따라 감도 특성은 다르게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 중합시간이 길어짐에 따라 감도가 줄어들고 있다. Fig. 2의 폴리아닐린 구조의 크기가 커지는 것과 Fig. 3의 흡수 스펙트럼의 전이 상태를 비교하면 폴리아닐린의 크기가 작을 때에는 protonated state 특성을 유지하고 있지만, 중합반응이 진행됨에 따라 덩어리지면서 protonated state부분이 줄어들어 가스 흡착이 감소하기 때문에 판

단된다.

Fig. 5는 에탄올, 메탄올, 톨루엔과 벤젠 가스의 100 ppm, 300 ppm, 600 ppm에 대한 감도를 나타낸 것이다. 메탄올과 에탄올 가스에 대한 감도는 벤젠과 톨루엔에 비해 상대적으로 높은 감도를 나타내고 있으며, 일반적으로 다른 형태의 센서에서도 높게 나타나고 있다. 벤젠과 톨루엔에 대한 감도는 상대적으로 작아보이지만 화학중합에 의해 합성한 폴리아닐린에 비하여 상당히 증가되었음을 알 수 있다.^{11,12)}

나노 구조의 폴리아닐린 센서는 전체적으로 감도가 향상된 것을 볼 수 있으며, 특히 톨루엔과 벤젠에 크게 향상되었다. 이는 나노구조의 폴리아닐린은 protonated state 특성을 유지하고 있는 영역이 넓어지므로 가스의 흡착이 증가하고 화학중합으로 만들어진 벨크타입의 폴리아닐린은 protonated state 부분이 벨크 내부에서도 존재하므로 가스흡착의 직접적인 영향이 줄어들게 된다. 따라서 나노구조의 폴리아닐린 센서의 가스에 대한 감도가 높은 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학중합법에 의한 폴리아닐린 센서의 감도를 향상시키기 위하여 도펀트로 산을 사용하여 계면에서 폴리아닐린을 합성하였다. 폴리아닐린의 합성은 아닐린용액과 산이 들어 있는 도펀트 용액의 계면에서 이루어지는 것을 확인하였다. 중합시간이 30분인 경우에 나노구조가 직경이 30~50 nm로 거의 일정한 상태를 얻을 수 있었으며, 1시간, 2시간으로 늘어남에 따라 화학중합에 의한 방법으로 얻은 폴리아닐린과 유사한 구조를 가짐

을 확인하였다. 나노구조의 폴리아닐린 센서의 메탄올, 에탄올, 벤젠 톨루엔 가스에 대한 전체적인 감도는 증가하였으며, 특히 벤젠에 대한 감도가 많이 향상 되었다.

감사의 글

본 논문은 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였습니다 [2007-S-078-02, 나노선 나노튜브를 이용한 환경 검지 정보 시스템] 연구비 지원에 감사드립니다

참 고 문 헌

1. H. Bai, G. Shi, *Sensors*, **7**, 267 (2007).
2. G. Harsanyi, *Sensor Review*, **20**(2), 98-105 (2000).
3. J. Huang, R. Kaner, *Chem. Comm.*, 367 (2006).
4. X. Zhang, R. Chanyuking, A. Jose, S. K. Manohar, *Synthetic Metals*, **145**, 23 (2004).
5. A. Wu, H. Kolla, S. K. Manohar, *Macromolecules*, **38**(19) 7873 (2005).
6. V. Bajpai, P. He, L. Goettler, J. H. Dong, L. Dai, *Synthetic metals*, **156**, 466 (2006).
7. J. Huang, *Pure Appl. Chem.*, **78**(1), 15 (2006).
8. J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* **74**, 857 (2002).
9. A. G. MacDermid, *Synthetic Metals*, **84**, 27 (1997).
10. H. R. Hwang, J. G. Roh, D.D. Lee, J. O. Lim, J.S. Huh, *Metals and Materials International*, **9**(3), 287 (2003).
11. H. K. Jun, Y. S. Hoh, B. S. Lee, S. T. Lee, J. O. Lim, D. D. Lee, J. S. Huh, *Sensors and Actuators B* **96**, 576 (2003).
12. J. S. Kim, S. O. Sohn, J. S. Huh, *Sensors and Actuators B* **108**, 409 (2005).
13. C. I. Simionescu, I. Cianga, M. Ivanou, A. Airinei, M. Grigoras, I. Radu, *European Polymer Journal* **35**, 1895, (1999).