

Methanol 가스에 대한 고분자 센서의 온도와 습도 영향 고찰

이경문 · 허용수 · 전희권 · 손성욱 · 허중수[†]

경북대학교 금속공학과

Effect of Humidity and Operating Temperature of Polymer Sensor to Methanol Gas

K. M. Lee, Y. S. Hoh, H. K. Jun, S. O. Sohn and J. S. Huh[†]

Department of Materials Science and Metallurgy Kyungpook National University, Daegu

(2003년 10월 8일 받음, 2003년 11월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The polypyrrole prepared with pyrrole monomer, APS and DBSA was synthesized by chemical polymerization at 0°C under atmosphere conditions. After dissolving polypyrrole powder to the chloroform including DBSA, polypyrrole film was prepared on the alumina substrate with an interdigitated electrode by using the dip-coating method. This film was soaked in methanol solvent for 1 h at room temperature and heated to 70°C for 4 h in N₂. Initial resistance was increased with the increasing humidity and decreasing temperature. The sensitivity was increased with lower humidity and decreasing temperature. The best linearity was achieved at 25°C and low humidity of 0%.

Key words polypyrrole gas sensor, humidity effect, absorption site

1. 서 론

현대사회에서 환경과 보건복지에 대한 관심이 증대됨에 따라, 여러 가지 유해한 화학가스 종들을 감지하기 위한 신뢰성 있는 고감도 가스센서의 필요성이 점점 증가하고 있다. 가스센서는 인간의 오감 중에 후각 기능을 대신하는 것으로 산업용, 가정용, 자동차용, 의약용 등으로 응용범위가 확대되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 많은 가스 중에서 휘발성 유기화합물(VOCs: volatile organic compounds)가스는 주로 실험실에서 사용하는 유기용제(에탄올, 메탄올, 아세톤 등) 뿐만 아니라 석유화학공장, 자동차 및 도시 시설에서 배출되는 탄화수소계 (C_xH_y)화합물로서 대기환경을 오염시켜 스모그를 발생하며 인체에 발암을 유발하는 물질이기 때문에 규제와 민원의 대상이 되고 있으며 앞으로 국제적인 규제가 예상되고 있다.⁵⁾ 이와 같은 이유로 VOCs를 감지하고 정확히 분석할 수 있는 환경 측정용 센서에 대한 요구가 절실해지고 있다.

VOCs란 대기 중에서 0.1기압 이상의 증기압을 갖거나, 끓는점이 200°C 미만인 유기화합물이며 대기 중으로 쉽게 증발한다.⁵⁾ 또한 이는 대기 중의 질소화합물과 함께 광화학반응 하여 인체 및 동·식물에 대하여 유해한 오존 등 이차 오염 물질인 광화학 산화물을 형성하는 전구물질로서 작용하여 각종 질병유발의 원인 및 발암물질 함유로 환경 및 건강에 악영향을 끼친다.⁶⁾ 이들 가스를

감지하는 물질로는 산화물 반도체나, 전도성 고분자 재료를 들 수 있다. 산화물 반도체 경우는 상온 동작이 어렵고 고온(300°C 이상)에서 가스와 흡·탈착을 통해 센서로서 역할을 할 수 있는데 반해 전도성 고분자인 폴리피롤이나 폴리아닐린의 경우는 상온에서도 VOCs가스를 감지할 수 있어 산화물 반도체에 비해 응용 범위가 넓다고 할 수 있다.⁷⁻⁹⁾ 최근에는 전도성 고분자의 이러한 특성이 알려지면서 센서 물질로 각광 받고 있으며, 특히 유해성 가스인 VOCs가스 센서로서 주목을 받고 있다. 그 이유는 사용하기에 편리하고, 구조가 간단하며 저렴한 가격에 소자로서 제작이 가능하기 때문이다.

본 연구에서는 화학 중합법에 의해 합성된 폴리피롤^{10,11)} 센서를 flow system을 이용하여 메탄올 가스의 농도와 상대습도를 조절하고 측정 장치를 통해 상대습도의 변화와 측정온도에 따른 센서의 메탄올에 대한 반응특성을 알아보고 고분자 가스 센서의 응용에 있어서 최적화된 조건을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 폴리피롤 센서의 제조

폴리피롤을 0°C 1기압에서 화학 중합법에 의해 제작하였다. 피롤 단량체는 0.23 mol의 pyrrole(Aldrich Chemical Co. Inc.)과 0.12 mol의 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA, Kanto Chemical Co. Inc.)을 섞고 교반을 실시하였다. 산화를 통한 중합을 일으키기 위해 산화제로서

[†]E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

Ammonium persulfate(APS, Kanto Chemical Co. Inc.)를 첨가하였다. 이 용액을 0°C에서 700 rpm으로 6시간 동안 중합을 실시하여 용액과 메탄올을 1:2의 비율로 섞어서 과잉의 DBSA와 미 반응 APS를 제거하기 위해 메탄올, 탈 이온수와 아세톤으로 수 차례 세척하였고, 잔존하는 수분을 제거하기 위해서 진공상태에서 12시간 동안 완전 건조를 시켜 폴리피롤 분말을 얻었다. 얻어진 powder 0.1 g를 chloroform 5 ml와 DBSA 0.2 g을 함께 섞어 녹였다. 그리고 전극은 스크린 프린팅법으로 알루미늄 기판 위에 Pt, Pd 합금으로 전극을 형성한 interdigit 구조를 갖는 것을 사용하였다. 이러한 소자를 사용하여 화학 중합법에 의해 형성된 폴리피롤 용액에 dip-coating하여 막을 형성시켰다. 우선 70°C 질소 분위기에서 1시간 동안 건조를 시키고, 70°C 질소 분위기에서 4시간동안 열처리를 실시하여 폴리피롤 센서를 제조하였다. 본 실험에서 사용된 interdigitated electrode의 간격은 0.3 mm 이고 Fig. 1에서 나타내었다.

2.2 측정 시스템

감지 물질인 메탄올과 상대습도를 조절하기 위한 수분은 상온, 상압에서 액상으로 존재하는 메탄올과 물의 증기압을 이용한 증발을 통해 형성하였다. 그리고 각각의 농도는 MFC(mass flow controller), temperature controller, 측정 chamber로 구성된 flow system을 통하여 조절하였고, Fig. 2에 모식도를 나타내었다. 질소를 carrier gas로서 사용하였고, Antoine's equation을 이용하여 증기압을 계산하였다. 감지가스의 생성을 위해 온도와 carrier

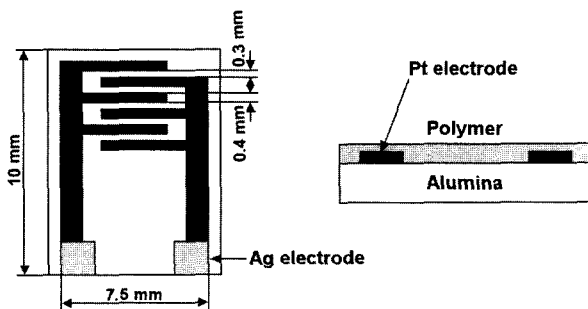


Fig. 1. Schematic diagram of sensor unit.

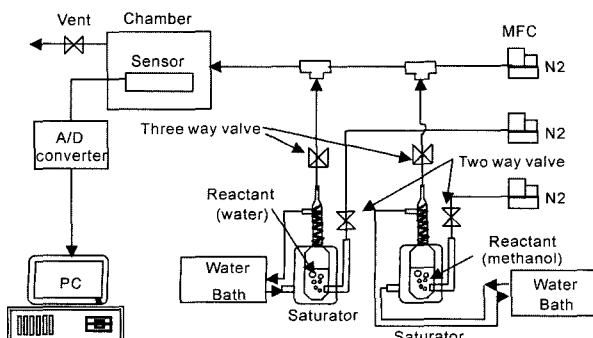


Fig. 2. Schematic diagram of measuring system.

gas의 양을 조절할 수 있는 bubbler가 고안되었다. 센서의 저항 측정을 위해 고분자 센서와 고정저항을 직렬로 연결하여 양단에 5 V의 전압을 인가하면 고정저항의 양단에서 측정된 전압을 저항으로 변환하게 된다. 센서의 감도 (S)는 $(R_g - R_a)/R_a \times 100$ 으로 정의하였고, 여기서 R_a 는 센서의 초기 저항이고, R_g 는 메탄올 가스나 수분에 의해 노출된 후의 센서 저항을 나타내는 것이다.

3. 결과 및 고찰

제작된 소자가 메탄올 검지 가스에 노출되기 전에 측정온도와 상대습도에 따른 초기 저항을 조사하였고, Fig. 2에 나타내었다. Fig. 3(a)는 수분이 없는 질소 분위기에서 충분히 안정화시킨 후 측정온도에 따른 소자들의 초기저항을 나타낸 것이고, Fig. 3(b)는 각각의 측정온도에서 상대습도를 변화시켜 장시간 수분에 노출된 상태에서 안정화시킨 소자의 초기저항 비교를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)경우는 수십 kΩ범위에서 측정온도가 낮을수록 소자의 초기저항이 높았고, Fig. 3(b)의 경우는 각각의 측정온도에서 상대습도가 증가함에 따라 저항이 증가하였고, 측정온도가 낮을수록 상대습도 변화에 따른 저항의 변화치가 크게 나타나고 있다. 이는 p-type 반도체의 성질을 가지고 있는 폴리피롤이 electron donor 구실을 하는

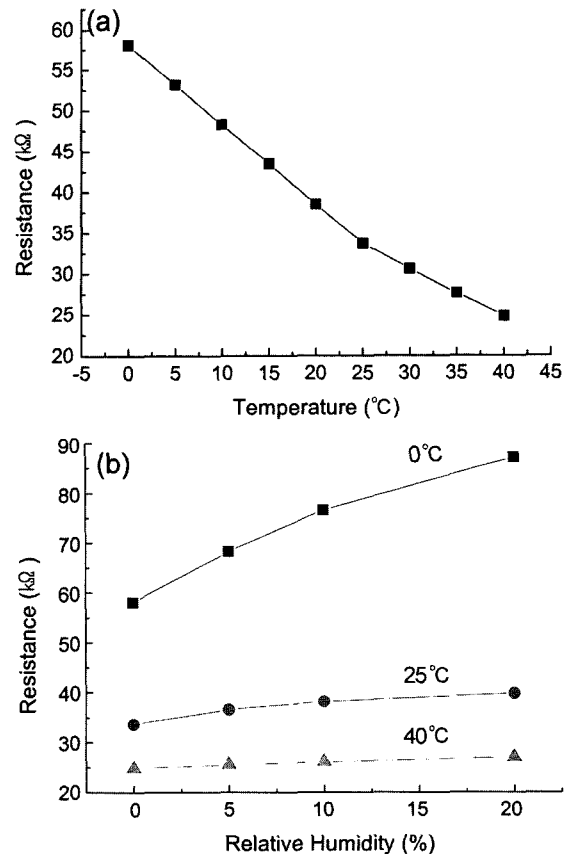


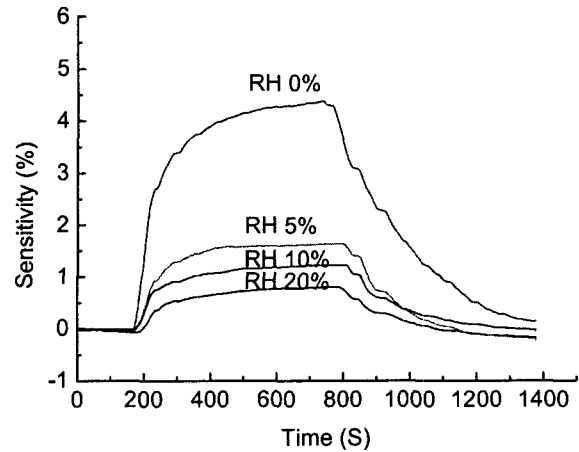
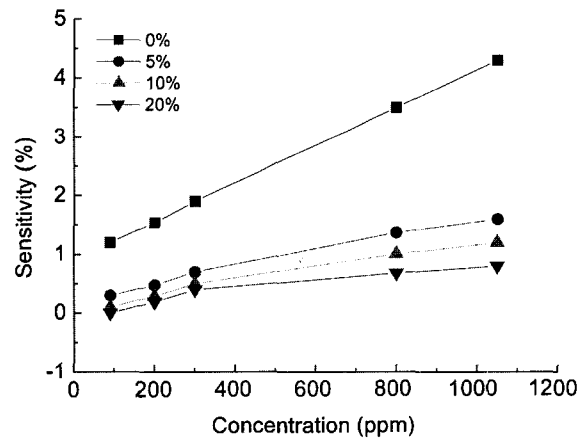
Fig. 3. The initial resistance of the sensor various temperature (a) and humidity (b).

Table 1. Total of sensitivity with methanol 1000 ppm and humidity (a) and Sensitivity of mixture with methanol 1000 ppm and humidity (b).

Relative Humidity	Total of sensitivity with methanol 1000 ppm and humidity(a)			Sensitivity of mixture with methanol 1000 ppm and humidity(b)		
	0°C	25°C	40°C	0°C	25°C	40°C
5%	30.2%	13.1%	6.7%	23.9%	8.5%	6.9%
10%	44.6%	17.9%	9.1%	32%	12.3%	7.3%
20%	62.7%	22.7%	12.5%	49.3%	16%	9.4%

물분자의 표면 흡착을 통하여 폴리피롤의 hole이 채워져서 상대습도의 증가를 의미하는 흡착 물분자의 수 증가에 따라 전기저항이 증가하는 것으로 판단된다. 수분의 흡착량과 관련하여 메탄올의 흡착에 대한 영향을 확인함으로써 메탄올과 수분의 흡착 양상을 알 수 있고, Table 1에 나타내었다. 먼저 질소 분위기에서 충분히 안정화를 실시한 소자를 메탄올 1000 ppm에 노출시켜 측정온도 별로 감도와 동일한 조건에서 안정화를 실시한 소자를 각기 다른 상대습도에 노출시켜 측정온도 별로 감도를 합하였다. 또한 안정화시킨 소자를 각기 다른 상대습도와 메탄올 1000 ppm을 동시에 노출시켜 측정온도 별로 감도를 확인하였다. 수분과 메탄올 1000 ppm에 동시에 노출시킨 sensor의 감도가 그렇지 않은 것과 비교할 때 동일한 측정온도와 상대습도일 때의 감도에 비해 작다는 것을 확인하였다. 이는 메탄올과 수분을 각기 다른 gas로 간주하였을 때 각각의 감도의 합이 혼합된 상태로 소자와 반응했을 때 보다 감도가 더 높다는 것을 의미하며, 또한 메탄올과 수분의 흡착이 경쟁적으로 이루어진다는 것을 의미한다. 이와 같은 비교는 수분과 메탄올이 극성 분자이며 분자 내에 수산기를 가지고 있어 동일한 흡착 매카니즘을 가지고 있기 때문이라고 판단된다.

25°C의 측정온도에서 수분과 메탄올에 노출되기 전 질소 분위기에서 충분히 안정화를 시켰다. 각각의 상대습도에 따라 수분을 노출시켜 충분히 반응시킨 후 base line을 zero point로 잡았다. 각 상대습도에서 메탄올 1000 ppm을 10분 동안 반응시키고 난 뒤 10분 동안 회복을 시켜서 응답곡선을 비교 검토하였고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수분이 없는 상태의 감도가 현저하게 좋은 것을 확인하였고, 상대습도가 증가함에 따라 센서의 감도가 떨어지는 것을 확인하였다. 이는 수분과 메탄올이 경쟁적으로 흡착하는 site에서 이미 다수의 수분이 센서표면에 흡착되어 메탄올의 흡착 site가 줄어들어 감도가 낮아지는 것으로 판단된다. 상대습도에 따른 응답 및 회복 시간을 살펴보았다. 응답 및 회복시간을 최대 감도 값과 최대 회복 값의 80%에 도달한 시간으로 정의 할 때 상대습도에 따른 응답 및 회복시간은 차이가 없음을 확인하였다. 응답시간의 경우는 2L의 측정 chamber를 사용하였을 때, 150초 이내이고 회복시간은 320초 이내로 나타났다. 따라서 응답 및 회복에 있어서는 감도의 차이만

**Fig. 4.** The typical response curves of various humidity sensors for methanol gas of 1000ppm at 25°C.**Fig. 5.** The sensitivity of various humidity sensors with the increase of methanol at 25°C.

있을 뿐 반응시간에는 수분이 큰 영향이 없음을 확인하였다. 25°C의 측정온도에서 메탄올 농도 변화에 따른 각 상대습도에서 센서의 감응성을 비교해 Fig. 5에 나타내었다. 전형적인 감응성을 비교해 보면 상대습도가 10% 이상 일 때 메탄올 농도의 증가에 따라 센서의 감도 변화가 나타나고 있으나 1000 ppm까지 1% 미만의 낮은 감도를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 습도가 10% 이상 존재하는 경우 300 ppm 영역에서 변곡점이 나타나고 상대습도가 증가하면서 변곡점이 뚜렷하게 나타나고 있다. 반면 상대습도가 0%인 경우는 90 ppm에서도 1%이

상의 감도를 보이고 있고, 1000 ppm까지의 측정 농도에서 변곡점이 나타나지 않고 선형적인 감도 변화를 보이고 있다. 폴리피롤 막의 메탄올 가스에 대한 반복실험을 각각의 상대습도에서 실시하여 습도에 따른 센서의 재현성을 검토하였고 Fig. 6에 나타내었다. 본 실험은 25°C 측정온도에서, 반응 chamber에 1000 ppm의 메탄올을 2분 동안 주입하고 3분 동안 제거하는 공정을 10회 실시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 상대습도에 관계없이 10회 반복 횟수를 실시할 때 2분 이내 완전한 흡착과 3분 이내 완전한 메탄올 탈착이 일어나지 않지만, 2회 반복 횟수부터는 흡착정도가 같게 나타나고 흡착된 메탄올이 모두 탈착되고 있음을 알 수 있다. 또한 상대습도에 관계없이 10회 반복 회수까지 일정한 반복 응답 곡선을 보이고, baseline이 처음 반응 후 회복된 상태에서 더 이상의 변화 없이 일정하게 유지하게 되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 제조한 센서가 습도에 대해서는 구조적인 변형이나 성질의 변화가 없이 안정하다는 것을 의미한다.

상대습도 0%에서 메탄올에 노출시키기 전에 질소 분위기에서 충분히 안정화를 시켰다. 측정온도를 0°C, 25°C 그리고 40°C로 달리하여 baseline을 zero point로 잡았다. 각각을 메탄올 1000 ppm과 반응시켜 응답곡선을 비교 검토하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 측정온도가 낮아짐에 따라 센서의 감도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 온도가 낮을수록 메탄올의 흡착량이 증가하고 있다는 결과이다. 온도에 따른 응답 및 회복시간을 살펴보았다. 0°C와 40°C에서는 응답시간이 200초 회복시간이 500초로 나타났고, 25°C에서는 응답시간이 150초 회복시간이 400초로 나타났다. 이는 제작된 센서가 측정온도에 따라 반응 시간에 크게 차이가 없는 것을 확인하였다. 하지만 25°C (상온)에서 상대적으로 빠른 반응시간을 통해 상온 동작의 장점을 가진 폴리머 센서의 특징이 나타난 것으로 사료된다. 메탄올의 농도 변화에 따른 0°C, 25°C, 40°C 측정온도에서 센서의 선형적인 감도 변화를 비교해 보았고, Fig. 8에 나타내었다. 측정온도가 낮을수록 센서의 메탄올에 대한 최저 반응 농도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 40°C의 측정온도에서는 1000 ppm에서도 2% 미만의 낮은 감도를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 0°C에서는 90 ppm에서 2% 이상의 높은 감도를 보이고 있지만 메탄올 농도 변화에 대한 감도 곡선에서 40°C와 마찬가지로 300 ppm 영역에서 변곡점이 나타나는 것을 확인하였다. 반면 25°C의 측정온도에서는 90 ppm에서 1% 이상의 감도를 보이고 있는 것과 함께 메탄올 농도 변화에 대한 감도 곡선에서 1000 ppm까지 선형적인 감도 변화를 보이고 있다. 선형성에 있어서는 25°C (상온)에서 가장 좋은 특징을 나타내고 있는 것이다.

동일한 상대습도에서 측정 온도에 따른 메탄올에 대한 센서의 반응정도를 백분율 변화로 비교해 보았다. 이는 측정 온도에 따른 메탄올에 대한 센서의 반응정도를 백분율 변화로 비교해 보았다. 이는 측정온도별로 각각의

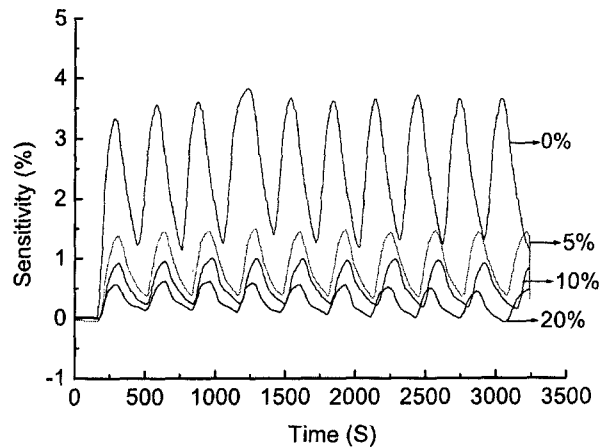


Fig. 6. The response behaviors of various humidity sensors for 10 cycles upon injection or removal of methanol 1000 ppm at 25°C.

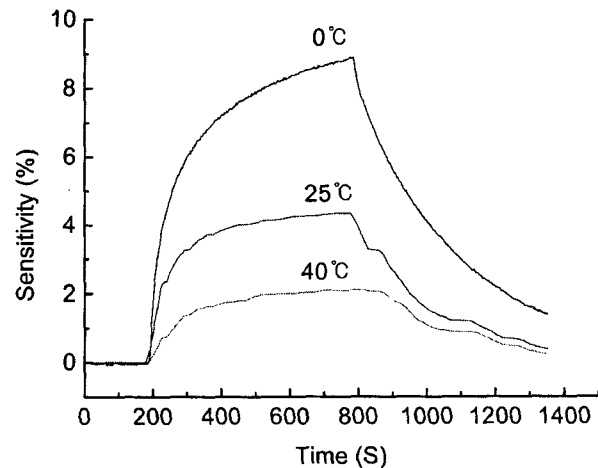


Fig. 7. The typical response curves of various operating temperature sensors for methanol gas of 1000 ppm at relative humidity 0%.

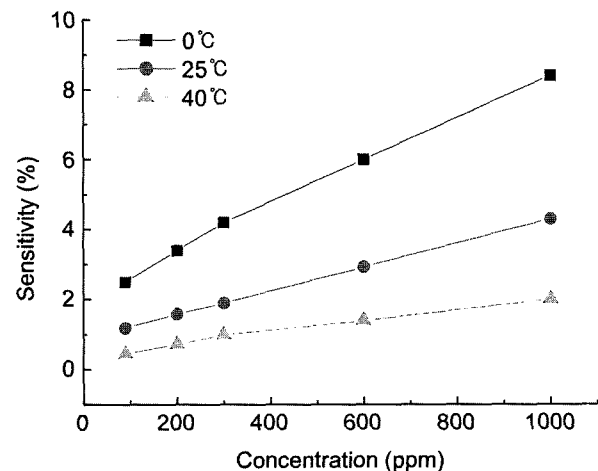


Fig. 8. The sensitivity of various operating temperature sensors with the increase of methanol at relative humidity 0%.

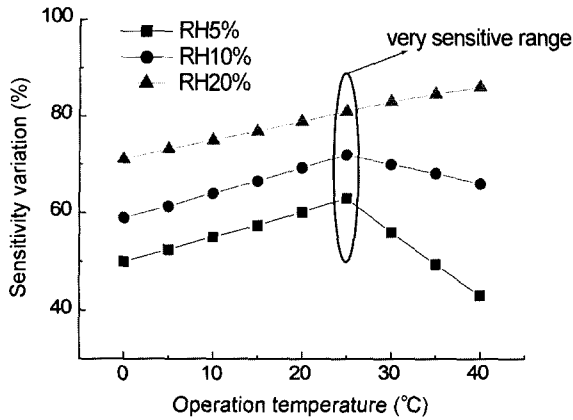


Fig. 9. The range of operating temperature on resistance change under each humidity.

상대습도에서 메탄을 1000 ppm에 대한 반응성이 얼마나 민감하게 반응하는가를 알아보리 위한 실험으로 5%, 10%, 20%의 상대습도에서 모두 확인하여 Fig. 9에 나타내었다. 상대습도 5%, 10%에서는 모든 메탄을 농도에서 다른 측정온도에 비해 25°C에서 그래프의 최대 점 확인을 통해 가장 큰 변화가 나타나는 것을 알 수 있다. 반면 상대습도 20%에서는 측정 온도 40°C에서 그래프의 최대 점을 확인하였고, 이 온도에서 가장 큰 변화가 나타난 것으로 나타났다. 이러한 이유는 전자의 경우 제작된 센서가 상온에서 상대습도 변화에 민감하게 반응한다는 것을 보여주는 것이며, 후자의 경우는 상대습도가 높을 때 폴리피롤센서 자체의 저항변화가 작고, 메탄에 대한 감도가 다른 상대습도와 비교해 아주 낮아서 온도변화에 따라 적은 저항변화에도 그 변화치가 크게 나타나기 때문이다. 따라서 다른 상대습도에 비해 상대습도 20%일 때 절대적인 메탄에 대한 감도의 변화치는 적기 때문에 그림과 같은 결과가 나오게 된 것이다.

4. 결 론

폴리피롤센서의 초기저항은 상대습도가 증가하고 측정 온도가 감소할수록 증가하였으며, 센서는 메탄올과 수분

을 두 가지 종류의 가스로 인식하였고, 이 때 흡착은 서로 경쟁적이었다. 상대습도가 증가할수록 메탄올에 대한 센서의 감도는 감소하였다. 상대습도가 낮을 때 농도증가에 따른 선형성이 우수하였다. 측정온도가 낮아질수록 센서의 감도는 증가하였다. 25°C의 측정온도에서 농도증가에 따른 선형성이 가장 우수하였고, 가장 민감한 감도 변화치를 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학 기술부 국가지정연구실 사업에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Gardner and P. N. Bartlett, *Sensors and sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers, 252-272 (1992).
2. H. Nanto, K. Kondo, M. Habara, and H. Nakazumi, *Sensors and Actuators* **B35-36**, 183-186 (1996).
3. G. Bidan, *Sensors and Actuators* **B6**, 45-56 (1992).
4. J. W. Gardner and P. N. Bartlett, *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 211-220 (1994).
5. A. Ikegami and M. Kaneyasu, *Proc. 3rd Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators(Transducers '85)*, Philadelphia, PA, U.S.A., June, **11-14**, 135-139 (1985).
6. M. C. Horrillo and J. Getierrez, I. Sayago, *Sensor and Actuators*, **B43**, 193 (1997).
7. D. S. Lee, H. Y. Jung, J. W. Lim, J. S. Huh, and D. D. Lee, *Technical Digest of the 8th International Meeting on Chemical Sensors*, Basel, Switzerland, July, 2-5 (2000).
8. M. E. Hassan, Amrani, P. A. Payne, and K. C. Peraud, *Sensors and Actuators*, **B33**, 137-141 (1996).
9. B. Bott and T. A. Jone, *Sensors and Actuators*, **B9**, 19 (1986).
10. Y. Jiang, T. Wang, Z. Wu, D. Li, X. Chen, and D. Xie, *Sensors and Actuators*, **B66**, 280-282 (2000).
11. E. J. Oh, K. S. Jang, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **125**, 267-272 (2002).
12. J. J. Miasik, A. Hopper, and B. C. Tofield, *Conducting polymer gas sensors*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **I 82**, 1117-1126 (1986).