

셀룰로오스 종이 상에 Oxime 도입된 polypyrrole 층을 제조한 신경작용제 선택적 화학저항 센서

전창훈¹⁾ · 하태환^{*2,3)}

¹⁾ 재단법인 경북테크노파크, 첨단메디컬융합섬유센터

²⁾ 한국생명공학연구원, 공동장비분석센터

³⁾ 과학기술연합대학원대학교(UST), 한국생명공학연구원 스쿨 생명공학 전공, 나노바이오공학과

Nerve-Agent Selective Chemiresistors Fabricated by Oxime Decorated Polypyrrole Layer on Cellulose Paper

Changhoon Jeon¹⁾ · Taihwan Ha^{*2,3)}

¹⁾ Medical Convergence Textile Center, Gyeongbuk Technopark, Republic of Korea

²⁾ Core Facility Management Center, Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology(KRIBB), Republic of Korea

³⁾ Department of Nanobiotechnology, KRIBB School of Biotechnology, Korea University of Science and Technology(UST),
Republic of Korea

(Received 15 April 2024 / Revised 21 June 2024 / Accepted 8 July 2024)

Abstract

In continuous research of detecting highly toxic chemical warfare agents to ensure preparedness for the future battlefield, flexible and wearable sensor platforms with high sensitivity are still demanding. Herein we demonstrate a facile fabrication of polypyrrole-based chemiresistors on cellulose paper for the detection of nerve gas simulants. In order to optimize electrical properties of sensor platform, conducting polymer made of polypyrrole were first synthesized on flexible cellulose paper and interdigitated electrodes were formed thereon. Following confirmation of polypyrrole and/or oxime moiety through FT-IR analyses, electrical characteristics were measured in the various ratio of monomers between simple pyrrole and oxime-modified one. Typically for the optimized chemiresistor(2:8 molar ratio of simple pyrrole and oxime-modified one), eleven species of chemical warfare agents were examined and enhanced conductivity($10^4 \sim 10^5$ order) was observed for three simulants(diethyl cyanophosphonate, diisopropyl fluorophosphonate and diethyl chlorophosphonate), which was mainly attributed to intermolecular hydrogen bonding, while no significant responses was recorded against sixteen common volatile organic chemicals.

Key Words : Nerve-Agent(신경작용제), Chemiresistor(화학저항 센서), Conducting Polymer(전도성 고분자), Polypyrrole(폴리피롤), Oxime(옥심), Cellulose Paper(셀룰로오스 종이)

* Corresponding author, E-mail: taihwan@kribb.re.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

1. 서론

신경작용제를 실제 전장에서 신속하게 탐지하기 위하여 비색 검출법^[1], 형광 분석법^[2], 효소 분석법^[3] 및 가스크로마토그래프 질량분석^[4] 등 다양한 방법들이 지금까지 개발되어 왔다. 그러나 이러한 각 탐지 방법에는 느린 응답, 낮은 감도, 운영 복잡성, 높은 전력, 높은 제작비용 및 탐지 식별성 부족과 같은 실제 전장에 적용하기 어려운 제한점들이 존재하였고^[5-7], 이러한 제한점을 극복하고자 최근에는 표적 분석 물질 간의 직접적인 화학적 상호 작용에 의한 전기적 신호 변화를 감지하는 화학 저항 센서들이 연구되어 왔다^[8-11]. 이러한 센서는 높은 민감도와 응답 속도를 가지며 저전력으로 구동 가능하기에 다양한 종류의 화학 저항기를 다중 채널로 구성하여 탐지 선택성을 향상시킬 수 있으며, 소형화가 용이한 장점이 있다^[12-14].

본 논문에서는 간단하고 효율적인 생화학 작용제 탐지용 전도성 고분자 전극 센서를 제작하고, 이를 신경작용제 모사체 및 일반 휘발성 유기화합물에 대한 전기저항 변화를 비교하여 신경작용제 3종에 대한 선택성을 확인한 연구내용을 보고한다.

mM in chloroform)에 담그고 이를 직물 섬유 표면상에 고분자화하여 전도성 고분자층이 표면에 코팅된 화학 저항 센서를 합성하였다.

전도성 고분자만 코팅된 직물 소재를 사용하였을 경우보다 센서 감도의 증가, 그리고 상대적으로 낮은 전압에서도 작동이 가능하도록 Fig. 2와 같이 interdigitated 패턴이 제작된 shadow mask를 바이세미社에 의뢰하여 SUS 304 재질로 에칭 방법을 이용하여 제작하였으며, 이를 이용하여 금 전극을 증착(20 mA, 20 min) 후, Fig. 3과 같은 실험장치(probe station) 구성을 통해 제작된 센서의 전기적 특성을 측정하였다.

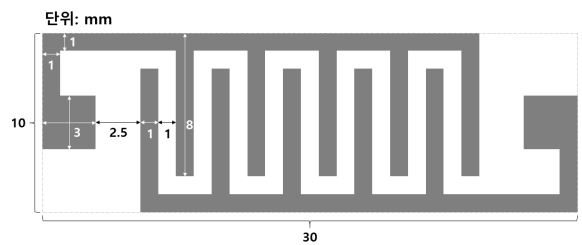


Fig. 2. Drawing of interdigitated electrode pattern for shadow mask fabrication

2. 실험 방법

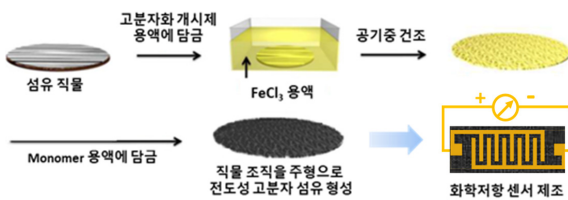


Fig. 1. Schematic illustration of conducting polymer layer fabrication on textile materials

Fig. 1에서와 같이, 공기 중에 살포된 생화학 작용제를 탐지하는 조건을 상정하여, 공기 투과가 가능한 다양한 직물 소재를 이용하여 전도성 고분자를 합성하고 전극 패턴을 증착한 화학저항 센서를 고안하였다.

직물 소재는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 상용 소재(filter paper, kim-wipes, 청소용 부직포 그리고 마스크 필터)를 사용하였다. 각 직물소재는 고분자화 반응의 개시제인 FeCl₃ 용액(50 mM in methanol)에 담갔다 공기 중에서 건조한 후, 각각의 monomer 용액(50

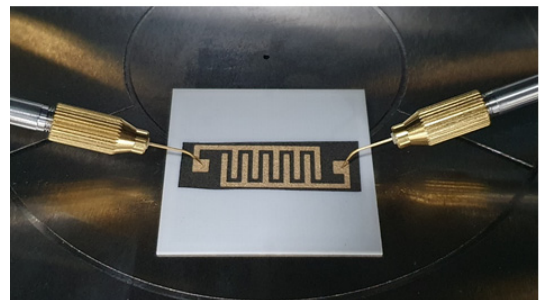
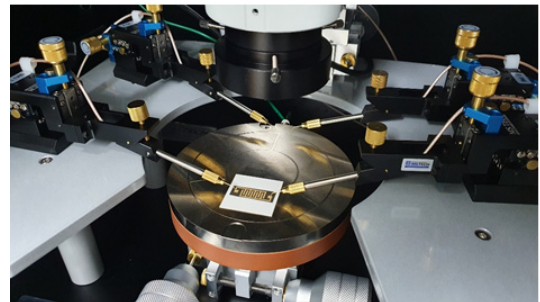


Fig. 3. Image of probe station setup for analysis of conducting polymer coated cellulose paper chemiresistors

3. 결과 및 고찰

Filter paper 및 kim-wipes의 소재는 cellulose로서, 표면에 친수성기가 많이 존재하여 별도의 표면처리 없이 FeCl₃를 직물 표면에 흡착시키는 것이 용이하였으나, 청소용 부직포 및 마스크 필터의 소재는 poly(propylene) 및 Poly(ethylene terephthalate)로써 소수성이므로 별도의 처리 없이는 FeCl₃를 직물 표면에 흡착시키는 것이 어려웠기에 표면을 산화 처리^[15] 후, FeCl₃를 표면에 흡착시켜 전도성 고분자를 합성하였다.

합성된 전도성 고분자 직물 소재를 전자현미경 관찰을 한 결과(Fig. 4), filter paper 및 마스크 필터를 기반으로 합성된 전도성 고분자가 주형 소재의 표면을 따라서 고르게 잘 성장한 것을 확인할 수 있었고, 이후의 실험에서는 filter paper를 이용하여 다양한 전도성 고분자 합성 및 특성분석 실험을 수행하였다.

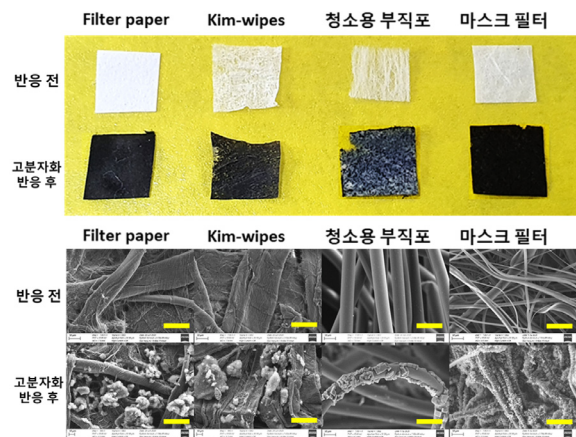


Fig. 4. Optical(top) and SEM(bottom) images of polypyrrole coated on several textile materials (scale bar(yellow): 20 μm)

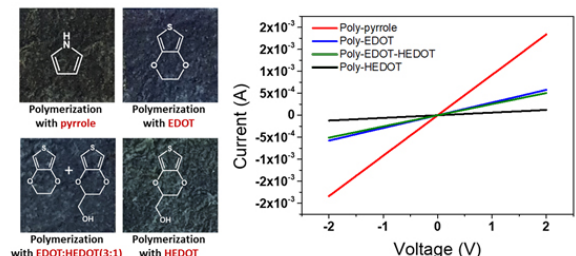


Fig. 5. Optical images(left) and IV curves(right) of several conducting polymers coated on cellulose papers

Fig. 5에서와 같이, Cellulose 소재인 filter paper를 기반으로 몇 가지 전도성 고분자(pyrrole, ethylenedioxythiophene 그리고 hydroxy-ethylenedioxythiophene)을 종류별 및 혼합비율별로 합성 후, probe 전극을 1 cm 간격으로 소재에 접촉시키고 IV curve를 도식화하여 각 소재별 저항 특성을 비교 분석하였다.

Pyrrole과 ethylenedioxythiophene(EDOT)의 경우, 전도성 고분자 종류 중에서 전기 전도성이 우수한 것으로 널리 알려져 있어 이들을 활용한 화학저항 센서 제작 연구가 많이 수행되었다^[16]. 특히 EDOT의 경우에는 hydroxyl group이 도입된 EDOT를 상용 시약으로 구입 가능할뿐만 아니라, hydroxyl group을 이용해 다양한 기능단으로 변환하여 사용하기에 용이한 장점이 있어서 hydroxyl-EDOT을 기반으로 전도성 고분자를 합성하여 화학작용제에 감응성을 갖는 FET센서를 제작한 선행 연구 사례가 있었다^[8]. 본 연구에서는 선행 연구에서의 전도성 고분자 합성 방법을 참조하여 pyrrole 및 EDOT 고분자를 다양한 종류의 섬유 소재 상에 합성하는 실험을 수행하였다.

EDOT을 이용한 실험에서는 고분자화 반응이 균일하게 이루어지지 않아 육안 관찰에서도 표면이 불균일함이 확인되었으며, IV curve 측정 실험에서 전도성이 낮게 확인되었던 반면에, Pyrrole의 경우는 본 실험에서 합성한 여러 고분자 중에서 전도성이 가장 높게 나타났고, 반복실험에서도 재현성이 우수하여 filter paper 상에 성공적으로 고분자화된 것으로 판단할 수 있었다.

Fig. 6에서와 같이, 합성된 전도성 고분자 직물 소재들에 대하여 일반적으로 널리 사용되는 휘발성 유기화합물(VOC) 16종과 신경 및 화학 작용제 유사체 11종과의 반응성을 확인하고자, 반응 전(대조군)과 반응 후(실험군)의 전기저항 변화 정도를 %로 산출하여 비교하였다.

Pyrrole의 경우, 작용체를 탐지하기 위한 작용기를 도입하지 않았으므로 작용제 유사체에 대한 유의미한 감응성이 확인되지 않았으며, 일반 휘발성 유기화합물에 대해서도 비특이적인 감응성이 확인되지 않았다. EDOT 그리고 hydroxy-EDOT을 이용하여 합성된 전도성 고분자 소재의 경우에는 몇몇 VOC 및 작용제 유사체에 대한 감응성이 확인되었지만, 일반 휘발성 유기화합물에 대해서도 감응이 있는 것으로 확인되어 화학 작용제 탐지를 위한 센서로서의 신뢰도는 낮은 것으로 평가하였다.

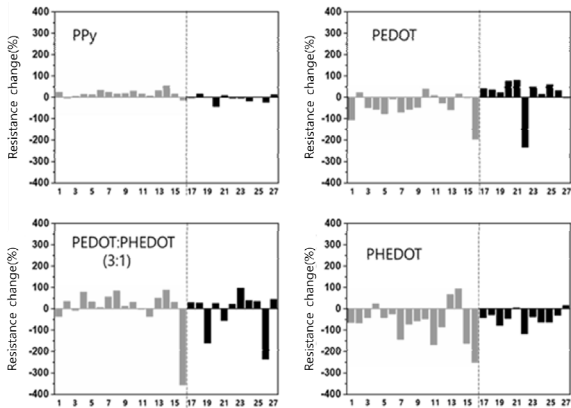


Fig. 6. Resistance changes of several conducting polymers coated on cellulose paper by exposure with various volatile organic compounds and simulants for nerve and chemical agents(1: hexane, 2: cyclohexane, 3: benzene, 4: toluene, 5: diethyl ether, 6: chloroform, 7: acetone, 8: acetonitrile, 9: tetrahydrofuran, 10: dimethylformimide, 11: methanol, 12: ethanol, 13: ammonia, 14: triethylamine, 15: acetic acid, 16: HCl, 17: diethyl cyanophosphonate, 18: diisopropyl fluorophosphate, 19: diethyl chlorophosphate, 20: diethyl methylphosphonate, 21: dimethyl methylphosphonate, 22: diethyl phosphite, 23: trimethyl phosphate, 24: bis(2-ethylhexyl) phosphite, 25: 2-chloroethyl ethyl sulfide, 26: triphosgene, and 27: triethyl phosphite)

이전 실험 결과(Fig. 5)에서 전도성이 우수하게 평가되었던 pyrrole 기반의 고분자가 Fig. 6에서 확인하였듯 다양한 화합물에 대한 비특이적 반응성이 상대적으로 낮은 것이 확인되었으므로 pyrrole에 작용제 선택성이 높은 기능단을 도입하여 생화학 작용제 탐지용 전도성 고분자 센서를 합성하는 것이 적합할 것으로 판단하였다. 이후 실험에서는 pyrrole 기반의 신경작용제 탐지용 전도성 고분자 합성 실험과 각종 특성 분석을 수행하였다.

작용제에 대한 선택적 식별성을 부여하기 위하여, 작용제와 결합성이 높다고 알려진 oxime 작용기가 도입된 신경작용제 탐지용 화학저항 센서의 제작을 Fig. 7과 같이 고안하였다.

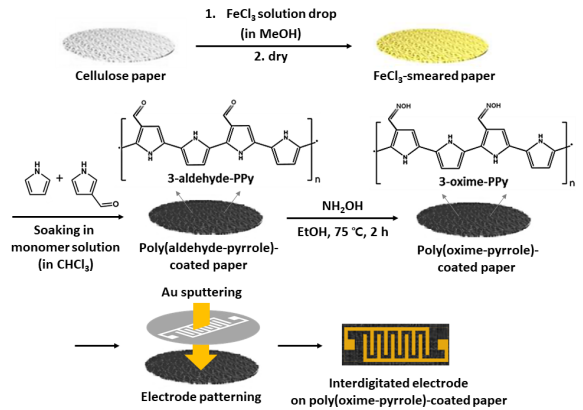


Fig. 7. Fabrication procedure of oxime-modified polypyrrole layer on cellulose paper and subsequent patterning of interdigitated electrode

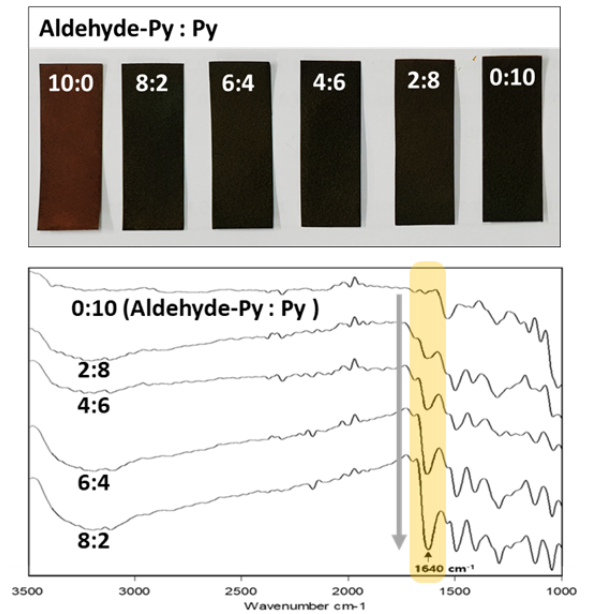


Fig. 8. Optical image(top) and FT-IR spectra(bottom) of pyrrole polymerized with several mixing ratios between pyrrole-3-carboxaldehyde(aldehyde-Py) and pyrrole(Py) on cellulose papers

Oxime 작용기를 도입하기 위해서 먼저 aldehyde가 도입된 pyrrole 화합물을 기반으로 Fig. 8과 같이 pyrrole과 비율별로 혼합하여 합성 후, FT-IR 분석을

통해 고분자화 반응 후의 aldehyde 작용기(1640 cm^{-1} , C=O stretch)의 보존 여부를 확인하였다. 이후, oxime 작용기를 도입함에 따라 기존의 aldehyde 작용기의 C=O stretch 영역에 해당하는 봉우리가 사라짐을 확인하였다(결과 미삽입).

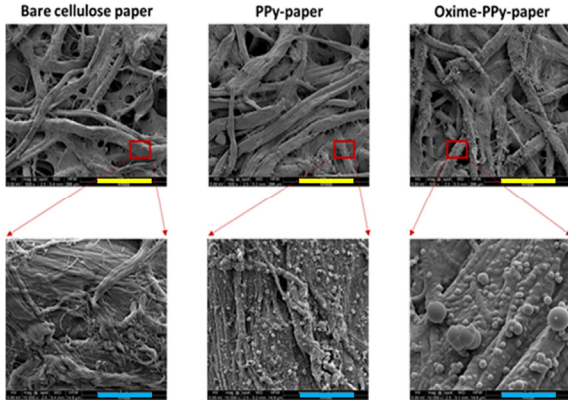


Fig. 9. SEM images of bare cellulose paper, polypyrrole(PPy) coated paper, and oxime-modified polypyrrole(oxime-PPy) coated paper (scale bar: $100\text{ }\mu\text{m}$ (yellow), $5\text{ }\mu\text{m}$ (sky blue))

Fig. 9와 같이, 주사전자현미경(SEM) 관찰을 통해 Oxime 작용기의 도입에 따른 센서 표면 morphology에 차이가 있음을 확인할 수 있었고, Fig. 10과 같이 oxime-pyrrole과 pyrrole의 혼합비율에 따른 저항값을 도식화하여 그 특성을 비교하였다.

Oxime이 도입된 pyrrole 고분자는, 순수한 pyrrole만을 이용하여 제작된 고분자와 비교하여 전도성이 크게 감소하는 것을 확인하였고, 신경작용제 포집을 위한 oxime 작용기의 도입과 센서의 전도성 확보를 위해서는 oxime-pyrrole과 pyrrole의 최적 혼합비율에 대한 확인이 필요하였다. 따라서 pyrrole과 oxime-pyrrole의 혼합 비율별로 다양하게 합성 후 FT-IR 분석(Fig. 8) 및 저항 그래프(Fig. 10)의 데이터를 종합적으로 고려한 결과, 9:1 또는 8:2(oxime-pyrrole : pyrrole) 비율에서 센서의 전도성이 oxime-pyrrole만을 사용하여 전도성 고분자 센서를 제작하였을 때보다 크게 개선됨을 확인하였기에 이후의 신경작용제 유사체에 대한 탐지 실험에서는 9:1 또는 8:2(oxime-pyrrole : pyrrole) 혼합 비율로 제작된 센서를 이용하는 것이 타당할 것으로 판단하였다.

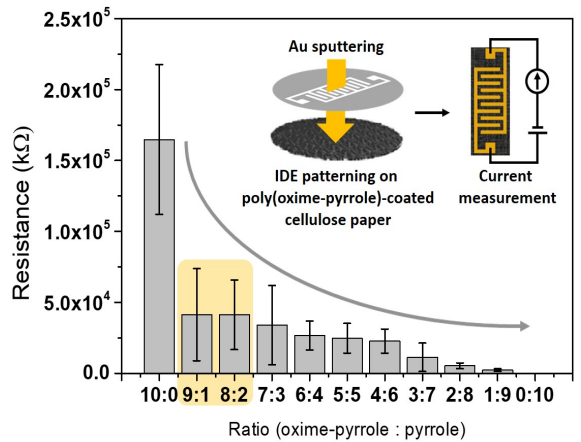


Fig. 10. Resistance changes of poly(oxime-pyrrole) coated paper electrode in accordance with several mixing ratios between pyrrole and oxime-3-pyrrole

Fig. 11과 같이, 신경작용제 유사체에 대한 탐지 성능 확인을 위해서, 9:1 또는 8:2(oxime-pyrrole:pyrrole) 혼합 비율로 제작된 센서를 VOC 16종과 화학 작용제 유사체 11종 각각에 노출시키기 전과 밀폐용기 내에서 약 1 ppm 농도로 30분간 노출시킨 후의 탐지 신호(전도도) 변화를 비교하였다.

Oxime-pyrrole : pyrrole (9:1) 혼합비율로 제조된 센서의 경우, 일반 휘발성 유기화합물(대조군)에서는 유의미한 변화가 없었지만, 3가지 신경작용제 유사체(diethyl cyanophosphonate, diisopropyl fluorophosphate, diethyl chlorophosphate)에 대해서는 5~20만배 이상 전도도가 크게 증가하고, triphosgene에 대한 감응성도 크게 나타남을 확인하였다.

Oxime-pyrrole : pyrrole(8:2) 혼합비율로 제조된 센서의 경우, Oxime-pyrrole(9:1) 혼합비율로 제조된 센서 실험 결과와 마찬가지로 작용제 유사체에 대한 센서의 전기 전도도가 일반 휘발성 유기화합물에서는 유의미한 변화가 없었으며, 3가지 신경작용제 유사체(diethyl cyanophosphonate, diisopropyl fluorophosphate, diethyl chlorophosphate)에 대해서는 노출 전과 대비하여 5~10만배 이상 전도도가 크게 증가하였을 뿐만 아니라 triphosgene에 대한 감응성 또한 현저히 감소함을 확인함으로써 본 연구에서 확립하고자 목표한 신경작용제 센서의 탐지 식별성을 성공적으로 확인할 수 있었다.

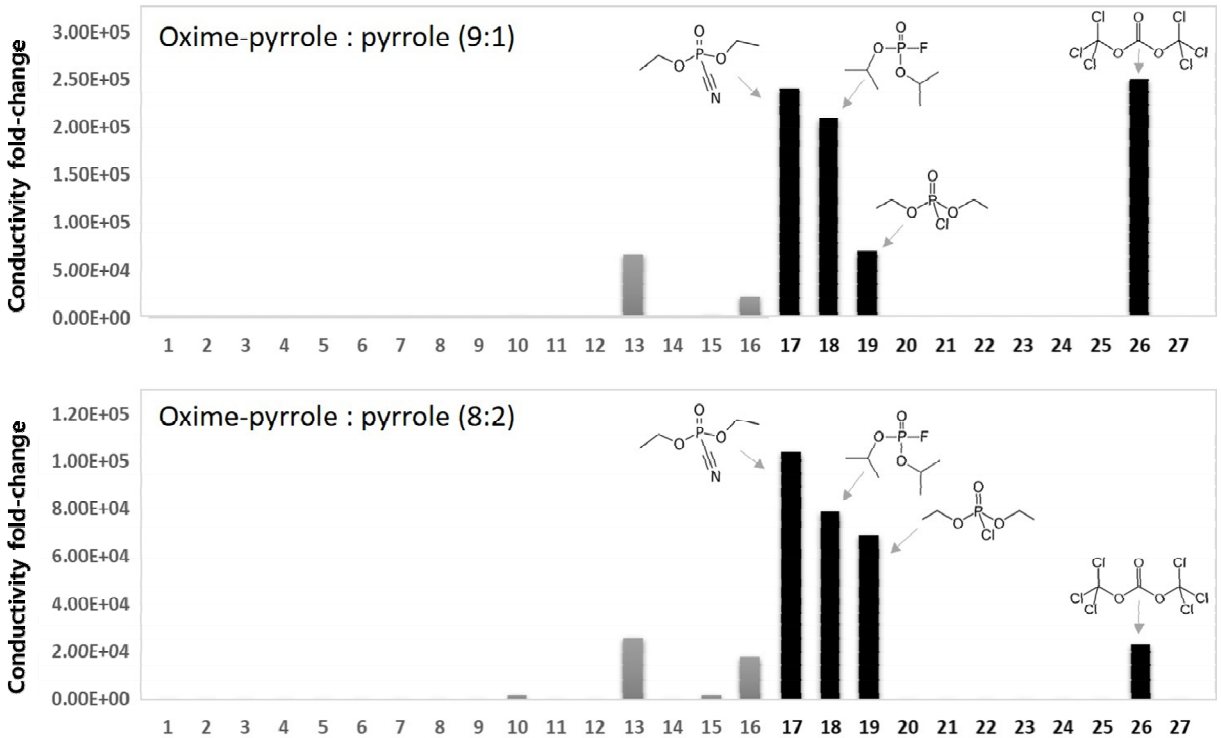


Fig. 11. Conductivity fold-changes of poly(oxime-pyrrole) coated paper electrode(mix ratio of oxime-pyrrole and pyrrole 9:1 and 8:2) by exposure with various volatile organic compounds and simulants for nerve and chemical agents(1: hexane, 2: cyclohexane, 3: benzene, 4: toluene, 5: diethyl ether, 6: chloroform, 7: acetone, 8: acetonitrile, 9: tetrahydrofuran, 10: dimethylformimide, 11: methanol, 12: ethanol, 13: ammonia, 14: triethylamine, 15: acetic acid, 16: HCl, 17: diethyl cyanophosphonate, 18: diisopropyl fluorophosphate, 19: diethyl chlorophosphate, 20: diethyl methylphosphonate, 21: dimethyl methylphosphonate, 22: diethyl phosphite, 23: trimethyl phosphate, 24: bis(2-ethylhexyl) phosphite, 25: 2-chloroethyl ethyl sulfide, 26: triphosgene, and 27: triethyl phosphite)

4. 결론

본 논문에서는 미래 전장에 대한 대비를 보장하기 위해 공기 중에 살포된 생화학 작용제를 탐지하는 조건을 상정하여, 공기 투과가 가능한 다양한 직물 소재를 이용하여 전도성 고분자를 합성하고 전극 패턴을 증착한 화학저항 센서를 고안 및 제작하였다. 여기에서 우리는 신경작용제 유사체의 검출을 위해 셀룰로오스 종이에 polypyrrole 전도성 고분자를 기반으로 화학저항 센서의 손쉬운 제작 방법을 확립하였다. 또한, 센서 플랫폼의 활용도를 높이기 위해 유연한 종이 소재를 이용해 전도성 고분자를 다양한 혼합비율별로

합성하고, 전기 센서로서의 최적 성능을 보이는 센서 제작 조건을 확립하였다. 최적화된 화학 저항센서를 이용하여(oxime-pyrrole : pyrrole의 8:2 혼합비) 3종의 신경작용제 유사체(diethyl cyanophosphonate, diisopropyl fluorophosphate, diethyl chlorophosphate)에 대한 높은 탐지 식별성을 확보할 수 있었다.

본 연구에서 제작된 종이 소재 기반의 화학 저항센서는 제작방법이 간단하고, 물성이 유연하며, 장치 구성을 간단히 할 수 있어 소형화에도 용이하므로 이를 피복 및 각종 장구류 등에 부착 가능한 웨어러블 센서 장치로 구현하여 실제 전장에 사용될 수 있는 기술로서의 응용 가능성이 기대된다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 차세대 생물방어 특화 연구실(ADD-911255201) 사업의 지원으로 수행되었음.

References

- [1] Pavlov V, Xiao Y, Willner I, "Inhibition of the acetylcholine esterase-stimulated growth of Au nanoparticles: nanotechnology-based sensing of nerve gases," *Nano Lett.*, pp. 649-653, 2005.
- [2] Dale TJ, Rebek J Jr, "Fluorescent sensors for organophosphorus nerve agent mimics," *J Am Chem Soc.*, pp. 4500-4501, 2006.
- [3] Ji X, Zheng J, Xu J, Rastogi VK, Cheng TC, DeFrank JJ, Leblanc RM, "(CdSe)ZnS Quantum Dots and Organophosphorus Hydrolase Bioconjugate as Biosensors for Detection of Paraoxon," *J Phys Chem B*, pp. 3793-3799, 2005.
- [4] Kientz ChE, "Chromatography and mass spectrometry of chemical warfare agents, toxins and related compounds: state of the art and future prospects," *Journal of Chromatography A*, pp. 1-23, 1998.
- [5] Yang Y, Ji HF, Thundat T, "Nerve agents detection using a Cu₂/L-cysteine bilayer-coated microcantilever," *J Am Chem Soc.*, pp. 1124-1125, 2003.
- [6] Karnati C, Du H, Ji HF, Xu X, Lvov Y, Mulchandani A, Mulchandani P, Chen W, "Organophosphorus hydrolase multilayer modified microcantilevers for organophosphorus detection," *Biosens Bioelectron.*, pp. 2636-2642, 2007.
- [7] Lee JS, Kwon OS, Park SJ, Park EY, You SA, Yoon H, Jang J, "Fabrication of ultrafine metal-oxide-decorated carbon nanofibers for DMMP sensor application," *ACS Nano.*, pp. 7992-8001, 2011.
- [8] Kwon OS, Park SJ, Lee JS, Park E, Kim T, Park HW, You SA, Yoon H, Jang J, "Multidimensional Conducting Polymer Nanotubes for Ultrasensitive Chemical Nerve Agent Sensing," *Nano Letters*, pp. 2797-2802, 2012.
- [9] Wang F, Gu H, Swager TM, "Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents," *J Am Chem Soc.*, pp. 5392-5393, 2008.
- [10] Fennell JF, Hamaguchi H, Yoon B, Swager TM, "Chemiresistor Devices for Chemical Warfare Agent Detection Based on Polymer Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes," *Sensors(Basel)*, pp. 982-995, 2017.
- [11] Lee JH, Lee HS, Kim WY, Lee WY, "Chemiresistive gas sensors for detection of chemical warfare agent simulants," *J Sens Sci Technol.*, pp. 139-145, 2019.
- [12] Wang Z, Shang G, Dinh D, Yan S, Luo J, Huang A, Yang L, Lu S, Zhong CJ, "A Low-Current and Multi-Channel Chemiresistor Array Sensor Device," *Sensors(Basel)*, pp. 2781-2791, 2022.
- [13] Naganaboina VR, Bonam S, Anandkumar M, Deshpande AS, Singh SG, "Improved chemiresistor gas sensing response by optimizing the applied electric field and interdigitated electrode geometry," *Materials Chemistry and Physics*, pp. 127975-127986, 2023.
- [14] Yen YK, Lee KY, Lin CY, Zhang ST, Wang CW, Liu TY, "Portable Nanohybrid Paper-Based Chemiresistive Sensor for Free Chlorine Detection," *ACS Omega.*, pp. 25209-25215, 2020.
- [15] Yu X., Joseph J., Manthiram A., "Suppression of the polysulfide-shuttle behavior in Li-S batteries through the development of a facile functional group on the polypropylene separator," *Mater. Horiz.*, pp. 314-319, 2016.
- [16] Bai H, Shi G, "Gas Sensors Based on Conducting Polymers," *Sensors(Basel)*, pp. 267-307, 2007.