

# 전도성 고분자 기반 기체 검출 화학센서

## Conductive Polymer Based Chemical Sensor for Gas Detection

장지수 · 안정원 | Ji-Soo Jang · Jungwon An

Electronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST),  
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02791, Korea  
E-mail: wkdwlt92@kist.re.kr

### 1. 서론

최근 대기오염 이슈 및 헬스케어에 대한 인식이 높아지면서, 유해기체들을 조기에 모니터링하고 위험 알림 기능을 해주는 기체검출 화학센서에 대한 수요가 증가하고 있다. 기체를 검출하는 가스센서 기술은 접촉연소식, 전기화학식, 저항변화식, 색변화센서 등 다양한 타입의 센서 기술이 존재한다. 그 중에서도 소형화, 가격경쟁력, 휴대화 가능성 관점들에서 저항변화식 가스센서가 큰 주목을 받고 있다.<sup>1,2</sup> 4차산업혁명을 선도할 핵심 기술 중에 하나로 초고감도 가스센서 개발에 대한 요구가 더욱더 높아지고 있으며, 고정확도 기체검출 센서는 대표적으로 유해환경 조기 모니터링, 폭발물 기체 감지, 음식물 유해 판단, 인체의 호흡에서 배출되는 극미량의 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC) 가스들을 검출할 수 있으며, 질병 진단에 응용이 되는 센서를 포함하여 현재 수입에 의존하고 있는 상태이기에, 기술의 국산화 측면 뿐만 아니라 조기 기술 선점 관점에서 매우 중요하다.<sup>3,4</sup> 반도체식 가스센서의 경우, 현재 상용화된 제품들도 다수 시판되고 있지만, 대부분 고온에서 동작하는 금속산화물 기반의 센서이기 때문에 높은 소비전력 및 고온 구동 센서에 대한 사용자들이 인식할 수 있는 위험도 측면에서 극명한 한계가 있고, 다중 가스들이 혼합된 환경에서 특정 가스만 선택적으로 분석하는 센서 기술에 있어서는 성능 개선의 한계점이 있다.<sup>5</sup> 이렇듯 현존하는 가스센서 기술의 한계점들을 극복하기 위해 전도성 고분자를 활용한 가스센서 개발 기술이 주목을 받고 있다. 전도성 고분자 기반의 가스센서는 상온에서 작동하여 가스를 감지하는 특성을 가지고 있어, 낮은 소비전력을 가지는 장점을 갖고 있고, 뛰어난 선택성 및 기계적 특성을 가지고 있어 차세대 가스센서 소재로 주목받고 있다.<sup>6-8</sup> 뛰어난 기계적 성질 덕분에, 원하는 센서기판에 자유자재로 로딩이 될 수 있어, 다양한 형태의 센서디바이스를 개발 할 수 있다는 점에서도 큰 장점을 가지고 있다.<sup>9</sup> 본 특집에서는 전도성 고분자 기반의 초고감도 가스센서와 고선택성 가스센서 개발 관점에서 최신 연구 결과 및 기술 전망에 대해 소개하고자 한다.

### 2. 본론

#### 2.1 전도성 고분자 기반의 상온구동 저항변화식 가스센서

전도성 고분자 기반 저항변화식(chemiresistive) 가스센서는 전도성 고분자 표면에 물리적/화학적 흡착 및 탈착 반응에 의해 발생하는 전도성 고분자의 저항 변화를 분석하여 가스를 감지하는 방식으로 최근 많은

Author



장지수

2014

2016  
2016-2020  
2020-2021  
2021-현재

한양대학교 신소재공학과 (학사)  
카이스트 신소재공학과 (석사)  
카이스트 신소재공학과 (박사)  
예일대학교 (Post-Doc.)  
한국과학기술연구원(KIST)  
선임연구원



안정원

2021  
2022-현재

부산대학교 재료공학부 (학사)  
서울대학교 재료공학부  
(석박사 통합과정)

연구가 이루어지고 있다. 전도성 고분자 기반 가스센서는 대기 중에서의 저항 대비 특정 가스에 노출될 때의 저항 변화 비를 분석함으로써 특정 가스를 정량적으로 감지하기 때문에, 센서 시스템 구성이 간단하고 소형화가 용이하며, 다른 기기와의 연동이 쉽다는 장점을 가지고 있다. 최근 카이스트 김일두 교수 연구팀에서는 n-type 특성을 갖는 poly(ethyleneimine)(PEI)가 도핑된 conjugated polymer(CPs: PNDIT2/IM-x)를 활용하여 유연 가스센서를 개발하였다.<sup>10</sup> PNDIT2/IM-x 백본에 PEI를 도펀트로 활용하여 센서물질의 가역반응 특성과 안정성을 극대화 시켰다(그림 1a). 유연한 고분자 특성 덕분에, 폴리우레탄으로 준비된 센서전극위에 센서물질이 코팅 되었을 때, 센서디바이스에 늘어남이나 구부러짐 힘이 작용 할 때에도 PEI가 도핑된 PNDIT2/IM-x 센서물질은 안정적으로 재료의 특성을 유지할 수 있다. 그림 1b에서 보면, PNDIT2/IM-x기반 센서의 NO<sub>2</sub> 감지 특성을 볼 수 있다. PEI 도핑농도에 따라서, NO<sub>2</sub> 감지특성이 달라지는 것을 관찰할 수 있는데, 3 wt% PEI가 도핑되어있을 때, 0.4 ppm 수준의 NO<sub>2</sub>도 감지하는 특성을 보여주었다.

이러한 전도성 고분자 기반의 장점은 상온에서 작동하여 낮은 소비전력을 가짐과 동시에 특정 기체에 대한 선택성이 매우 우수하다. 그림 1c에서와 같이, PNDIT2/IM-x기반 센서는 NO<sub>2</sub>에 대해서만 우수한 센서특성을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 상온구동임에도 이러한 우수한 NO<sub>2</sub> 감지특성을 바탕으로, 0.1 ppm 수준의 극미량 NO<sub>2</sub> 기체도 감지할 수 있는 감지한계 능력을 보여주었으며, 반복적인 NO<sub>2</sub> 센서 사이클에서도 매우 안정적인 NO<sub>2</sub> 감지시그널을 보여주었다(그림 1e). 본 연구를 통해 전도성 고분자에 기능기 도핑을 통해 감도특성과, 전도성 고분자 센서의 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

충남대학교 연구팀에서는 최근 polypyrrole(Ppy)과 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)를 복합화하여 CO 기체에 민감한 상온구동 센서를 개발했다.<sup>11</sup> 본 연구에서는 PEDOT:PSS 고분자 매트릭스에 전도성, 표면적, 결합강도를 향상시키기 위해 Ppy를 원하는 비율로 도핑하였는데, Ppy의 방향족 고리 구조는 극성이 높은 강력한 가교 N-H 결합을 나타내며, 이는 PEDOT:PSS에서

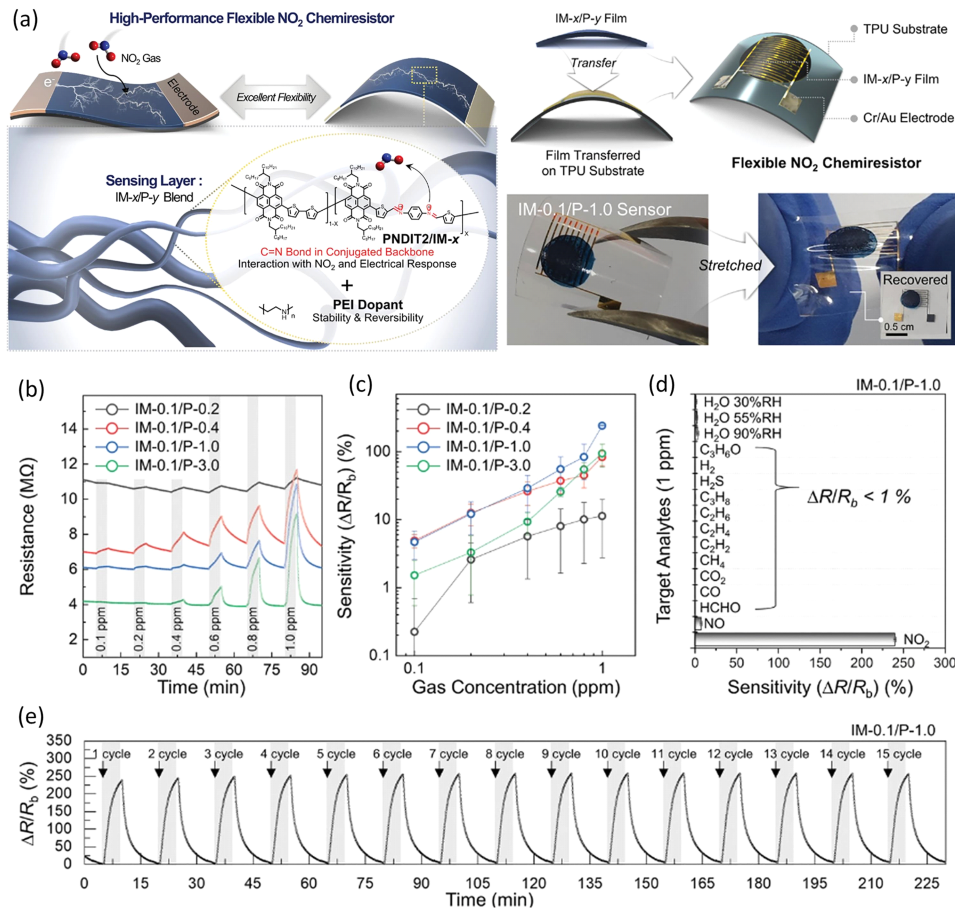


그림 1. (a) 전도성 고분자(IM-x/P-y) 기반 플렉서블 NO<sub>2</sub> 감지센서에 대한 스킴이미지 및 플렉서블 가스센서로의 개발에 관한 이미지, (b) NO<sub>2</sub> 기체 농도에 따른 전도성 고분자 저항변화 그래프, (c) NO<sub>2</sub> 기체 농도에 따른 전도성 고분자 민감도 특성 그래프, (d) 전도성 고분자(IM-x/P-y) 가스센서 선택성 그래프, (e) 전도성 고분자(IM-x/P-y) 센서 NO<sub>2</sub> 기체에 대한 장기 안정성 테스트.<sup>10</sup>

PSS의 설폰닐 그룹과의 거리를 효과적으로 감소시키는 점을 활용하였다. 따라서 Ppy를 PEDOT:PSS로 도핑하면 전체 Ppy@PEDOT:PSS 입자 간 호핑 장벽 거리가 감소하고 하이브리드 복합 필름이 더 조밀하게 단단해진다. 게다가, Ppy와 PEDOT:PSS 사이의 강한 공액  $\pi-\pi^*$  상호작용은 전하 수송의 용이한 전달을 촉진하여 높은 전도도를 초래하고 작용기를 유도했다(그림 2a-c). 이런 방식으로 디자인된 Ppy@PEDOT:PSS 용액 형태로 간단하게 만들어, 센서 기판에 drop-coating 방식으로 제작하였다(그림 2d,e). 이렇게 제작된 Ppy@PEDOT:PSS 센서는 상온임에도 100 ppm 수준의 CO 기체를 가역적인 반응성과 함께 감지하는 것을 확인하였다(그림 2f). 또한, 5 ppm의 저농도 CO 기체에 대해서도 약 5주 이상 안정적으로 CO를 감지하는 것을 확인함으로써, Ppy@PEDOT:PSS 센서가 안정적으로 구동되는 것을 확인하였다(그림 2g). 고분자 기반의 화학센서는 수분에 대한 안정성이 떨어지는 것이 단점으로 알려져 있으며, Ppy@PEDOT:PSS 센서역시 수분변화에 따라 CO 감지 특성이 확연하게 변화함을 확인할 수 있었다. 이러한 단점에도 Ppy@PEDOT:PSS 재료는 CO에 대하여 뛰어난 선택성과, 순수한 PEDOT:PSS와 비교하여 향상된 속도의 CO 감지

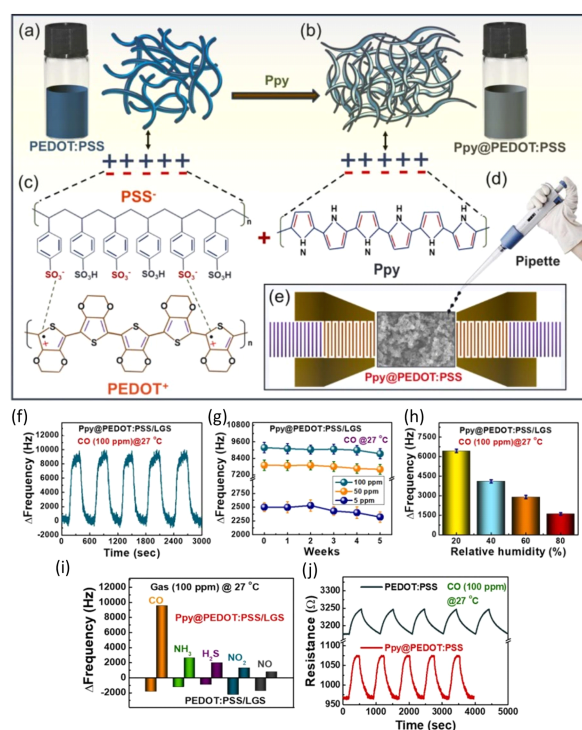


그림 2. (a-e) 전도성 고분자 PEDOT:PSS와 Ppy 복합물을 활용하여 센서디바이스를 제작하는 과정 이미지, (f) Ppy@PEDOT:PSS 복합 고분자를 활용한 CO 감지 특성 그래프, (g) Ppy@PEDOT:PSS 복합 고분자센서의 CO 기체 농도에 따른 CO감지 안정성 그래프, (h) 습도에 따른 CO 감지특성 변화 그래프, (i) Ppy@PEDOT:PSS 복합 고분자 센서의 선택적 감지특성 그래프, (j) Ppy@PEDOT:PSS 복합 고분자와 PEDOT:PSS의 CO 감지속도 비교 그래프.<sup>11</sup>

특성을 보여주었다(그림 2i,j).

## 2.2 나노구조체 전도성 고분자 기반의 상온구동 저항 변화식 가스센서

전도성 고분자 기반 저항변화식(chemiresistive) 가스 센서는 감지하고자 하는 기체종과 전도성 고분자 사이에 표면반응에 의한 전기저항 변화를 관측하는 것이기 때문에, 감지소재의 비표면적이 넓으면 넓을수록 타겟 기체에 대한 민감도를 향상시킬 수 있다. 이러한 관점에서, 최근 전도성 고분자 기반의 나노구조체 개발을 통해 고민감도의 상온구동 센서를 개발한 연구들이 보고되고 있다. MIT 화학공학과 Rutledge 교수 연구팀에서는 전기방사 기법을 활용하여서 polyaniline(PANI) 나노섬유를 개발하였다.<sup>12</sup> 1차원 형태의 나노섬유 구조는 섬유들 사이 기공으로 기체들이 고속으로 확산해 들어갈 수 있는 구조이며, 높은 종횡비를 가지고 있기 때문에 넓은 비표면적으로 가지고 있다. 그림 3a와 3b의 주사전자현미경 사진을 보면, (+)-camphor-10-sulfonic acid (HCSA)가 도핑되지 않은 순수 PANI 나노섬유와 0.5 몰농도로 도핑된 PANI 나노섬유를 보여주고 있다. HCSA 도핑여부에 따라 섬유의 두께나 형상은 크게 바뀌지 않는 것을 확인할 수 있다. 이러한 넓은 비표면적을 갖는 HCSA가 도핑된 PANI 나노섬유는 상온에서 구동함에도 10 ppm의 극미량의 NH<sub>3</sub> 기체도 가역적으로 감지할 수 있는 뛰어난 감지특성을 보여주었다.

전기방사 이외에도 나노구조체를 손쉽게 합성하는 기법으로

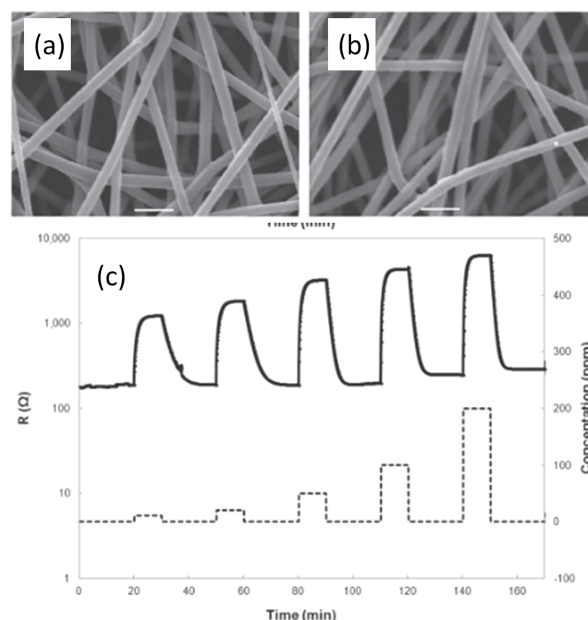


그림 3. (a, b) PANI 나노섬유 및 HCSA가 도핑된 PANI 나노섬유들의 주사전자 현미경 이미지, (c) HCSA가 도핑된 PANI 나노섬유의 NH<sub>3</sub> 감지특성 그래프.<sup>12</sup>

block-co-polymer 패터닝 기술이 있다. 카이스트 정연식 교수 연구팀은 전도성 고분자인 PEDOT:PSS를 정렬된 나노와이어 형태로 합성하기 위해서 PS-*b*-PDMS 고분자를 활용하여 패터닝하는 기술을 활용하였다(그림 4).<sup>13</sup> PEDOT:PSS 수용액을 1.3  $\mu\text{m}$  주기 격자로 패터화된 기판에 스핀 코팅한 다음 얇은  $\text{SiO}_2$ 층과 PDMS 단일 중합체 브러시로 코팅한 뒤에, PS-PDMS 블록 공중합체 박막을 스핀 코팅하고 용매 어닐링하여 나노와이어 형태의 모양을 제작한다. 와이어 형태로 자체 조립된 블록 공중합체 패턴은  $\text{CF}_4$  및  $\text{O}_2$  플라즈마를 사용하는 일련의 반응성 이온 에칭 단계를 통해 하부 PEDOT:PSS 필름으로 전사되어 나노와이어 형태의 구조체를 성공적으로 합성했다. 이렇게 형성된 PEDOT:PSS 나노와이어는 매우 잘 정렬된 구조를 가지고 있음을 주사전자 현미경 분석을 통해 분석 할 수 있었다(그림 5a-c).

또한, 높은 종횡비를 갖는 나노와이어 구조이기 때문에 매우 낮은 에탄올 농도(0.25-24.75 torr)에서도 매우 우수한 감도특성을 보여주었다(그림 5d). 또한, PEDOT:PSS 벌크 필름대비 나노와이어 구조일 때, 19 nm 또는 37 nm 두께를 갖는 필름대비 더 높은 에탄올 감지특성을 보여주었다(그림 5e).

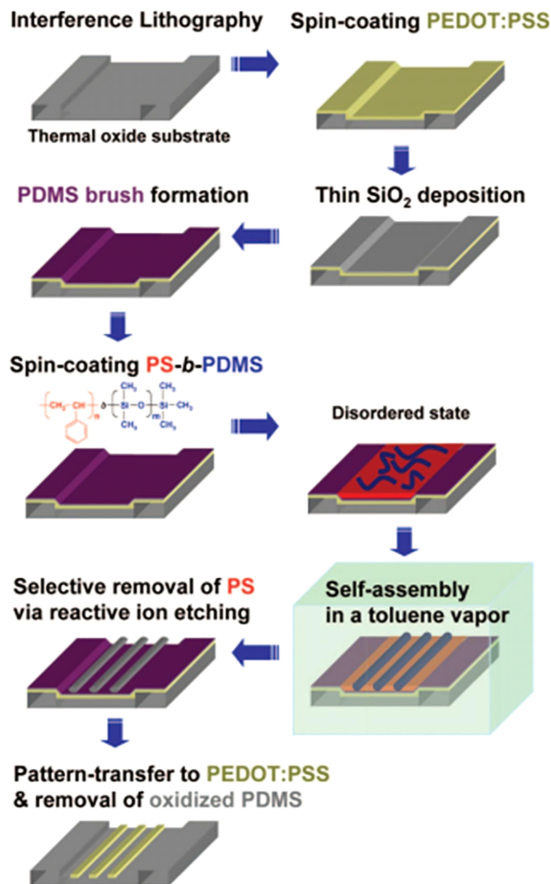


그림 4. PS-*b*-PDMS를 활용하여 PEDOT:PSS 나노와이어합성기법에 대한 공정도.<sup>13</sup>

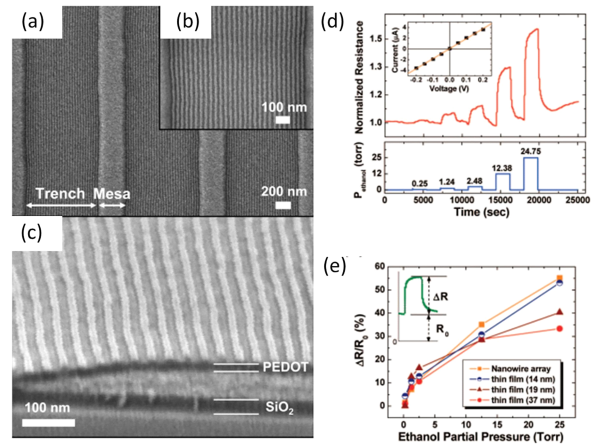


그림 5. (a, b) 패터닝된 PEDOT:PSS 나노와이어의 주사전자 현미경 이미지, (c) 패터닝된 PEDOT:PSS 나노와이어의 기울어진 주사전자 현미경 이미지, (d) PEDOT:PSS 나노와이어의 에탄올 감지특성, (e) PEDOT:PSS 나노와이어와 벌크 film의 에탄올 기체 감지 감도변화 차이.<sup>13</sup>

### 3. 결론

전도성 고분자 소재 기반 상온구동, 초고감도 가스 감지를 위한 저항변화식 가스센서 기술들이 다양하게 개발되고 있다. 특히, 전도성 고분자에 이종의 물질을 도핑을 하거나, 서로 다른 전도성 고분자의 복합화를 통해 가스감지를 향상시키는 연구들이 활발히 보고되고 있다. 또한, 전도성 고분자의 나노구조체화를 통해 나노섬유 또는 나노와이어로 제작하여, 비표면적을 향상시키고 가스의 통기성을 향상시켜 가스센서 특성을 향상시키는 연구도 활발히 진행중에 있다. 하지만 지금까지의 연구를 통해 개발되어온 전도성 고분자 기반의 가스 감지 소재의 상용화를 위해서는, 여러종의 기체가 동시에 포함되어 있는 실제 환경에서 정확도, 신뢰성, 그리고 안정성에 대한 센서특성평가가 추가적으로 필요한 상황이다. 또한, 수분에 대해 좀더 안정적이고 외부환경에 성능이 우수한 전도성 고분자 센서소재들이 더욱더 개발되어야 하며, 소형화된 센서모듈이 개발되어 다양한 전자기기와 결합이 이뤄져야 할 것이다. 가까운 미래에 전도성 고분자 기반의 저소비전력, 고정확도 센서모듈을 바탕으로 질병진단, 테러 방지, 음식물 상태 파악, 공기질 모니터링등에 다양하게 적용 될 것이라 기대되며, 가스센서 관련 시장이 활발해 질 것이라 예상된다.

### 참고문헌

1. J.-S. Jang, L. R. Winter, C. Kim, J. D. Fortner, and M. Elimelech, *Trends Chem.*, **3**, 547 (2021).
2. J. S. Jang, H. J. Jung, S. Chong, D. H. Kim, J. Kim, S. O. Kim, and I.D. Kim, *Adv. Mater.*, **32**, 2002723 (2020).

3. J. S. Jang, S. J. Choi, S. J. Kim, M. Hakim, and I. D. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4740 (2016).
4. J.-S. Jang, S. Qiao, S.-J. Choi, G. Jha, A. F. Ogata, W.-T. Koo, D.-H. Kim, I.-D. Kim, and R. M. Penner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 39464 (2017).
5. J. S. Jang, S. E. Lee, S. J. Choi, W. T. Koo, D. H. Kim, H. Shin, H. J. Park, and I. D. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1903012 (2019).
6. Z. Ma, P. Chen, W. Cheng, K. Yan, L. Pan, Y. Shi, and G. Yu, *Nano Lett.*, **18**, 4570 (2018).
7. Y. Yang, S. Li, W. Yang, W. Yuan, J. Xu, and Y. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 13807 (2014).
8. S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. Islam, *Sens. Actuators B: Chem.*, **194**, 213 (2014).
9. B. I. Armitage, K. Murugappan, M. J. Lefferts, A. Cowsik, and M. R. Castell, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 12669 (2020).
10. H. Park, D. H. Kim, B. S. Ma, E. Shin, Y. Kim, T. S. Kim, F. S. Kim, I. D. Kim, and B. J. Kim, *Adv. Sci.*, **9**, 2200270 (2022).
11. K. S. Pasupuleti, N.-H. Bak, K. R. Peta, S.-G. Kim, H.D. Cho, and M.-D. Kim, *Sens. Actuators B: Chem.*, **363**, 131786 (2022).
12. Y. Zhang, J. J. Kim, D. Chen, H. L. Tuller, and G. C. Rutledge, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4005 (2014).
13. Y. S. Jung, W. Jung, H. L. Tuller, and C. Ross, *Nano Lett.*, **8**, 3776 (2008).