

전도성 고분자 PEDOT:PSS와 산화 그래핀 복합물 수소 가스 센서

맹성렬^a

우석대학교 전기전자공학과

PEDOT:PSS and Graphene Oxide Composite Hydrogen Gas Sensor

Sunglyul Maeng^a

Department of Electrical and Electronic Engineering, Woosuk University, Wanju 55338, Korea

(Received December 6, 2017; Revised December 21, 2017; Accepted December 28, 2017)

Abstract: The *power law* is very important in gas sensing for the determination of gas concentration. In this study, the resistance of a gas sensor based on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate + graphene oxide composite was found to exhibit a power law dependence on hydrogen concentration at 150°C. Experiments were carried out in the gas concentration range of 30~180 ppm at which the sensor showed a sensitivity of 6~9% with a response and recovery time of 30s.

Keywords: PEDOT:PSS, Graphene oxide, Hydrogen gas sensor, PEDOT:PSS and graphene oxide composite, Power law

1. 서론

수소 가스는 화석 연료에 비해 에너지 효율이 매우 높고 공해를 발생시키지 않는 청정 에너지원이기에 현재 많은 연구 개발이 이루어지고 있으며, 향후 수소에너지 경제구도로의 전환이 가속화될 것으로 판단된다. 하지만 수소는 공기 중에 4% 이상 누출될 경우 공기와 혼합가스를 형성하며 낮은 발화에너지에도 쉽게 폭발하는 위험성이 있다 [1]. 또한 수소 가스는 무색무취의 가스로 사용자가 누출을 쉽게 감지하지 못한다. 이에 산화물 반도체 기반의 수소 누출 센서가 개발되어 있으나 높은 작동 온도, 낮은 선택성, 나쁜 휴대 편의성 및 높은 가격 문제로 인하여 산업시설 전반에 적용이 어려운 문제점이 있다 [2].

센서의 휴대 편의성과 가격 저하를 위해서 최근 전

도성 고분자를 센서 물질로 사용하는 방법이 연구되고 있다. poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS)는 열이나 전기화학적으로 비교적 안정하고, 높은 전기 전도도를 갖고 있으며, 필름 형태에서의 좋은 물성을 나타내는 전도성 고분자로 인쇄전자 분야에서 많이 사용된다. 그뿐 아니라 암모니아, 일산화탄소, 이산화질소, 에탄올, 메탄올, 아세트산, 톨루엔 등의 가스와 반응하여 비교적 큰 저항 변화를 일으키므로 이들 가스 검지를 위한 휴대성이 좋은 저가 가스 센서 응용에도 적합하다 [3-8]. 하지만 지금까지 수소 가스 감지와 관련해서 별로 보고된 바가 없다. 한편 산화 그래핀(GO, graphene oxide)과 일부 환원된 산화 그래핀(RGO, reduced graphene oxide)은 수소 가스 센서로의 적용이 가능성이 보고된 바 있다 [9,10]. 최근 저자가 참여한 한 연구 결과로 PEDOT:PSS와 GO의 복합물(PEDOT:PSS + GO 복합물)을 기반으로 한 수소 가스 센서가 보고되었다 [11]. 상온에서 작동시키는 센서는 수소에 대해 높은 반응성을 보였고, 반응 속도도 빨랐으나 가스 센서로서 중요한 가스 농도 증가에 따른 변화에 있어서 멱법칙(power law)을 확인할

a. Corresponding author; sunglyulm@gmail.com

수 없었다. 이 관계를 확인하려면 낮은 가스 농도에서 실험을 해야 하지만 준비된 실험 장치의 한계상 30 ppm보다 낮은 수소 가스 실험이 불가능했기 때문이다. 가스 농도를 낮출 수 없을 경우 대안으로 센서를 보다 높은 온도에서 작동시켜 이 관계를 확인할 수도 있다. 이 논문은 가스 농도 변화에 따라 PEDOT:PSS+GO 복합물 센서가 멩법칙을 따르는지를 확인하기 위해 150°C에서 수소 가스 검지 실험을 한 결과에 관한 것이다.

2. 실험 방법

2.1 GO 및 RGO의 제조

고순도 흑연 분말(Alfa Aesar, Median 7~10 micron, 99%)을 사용해 개량된 Hummer법으로 GO를 제조한다 [12]. 구체적인 GO 제조법은 다음과 같다. 순도 98.0%인 360 ml의 황산과 40 ml의 인산을 섞은 다음 3.0 g의 흑연 분말을 넣고 99.3% KMnO_4 을 18.0 g 넣어 반응시킨다. 1,500 rpm에서 원심분리한 다음 증류수로 4차례 세척한 후 10 wt% 염산으로 2차례 세척하고, 다시 증류수로 2차례 세척한다. 비교를 위해 GO 수용액에 p-hydrazino benzene sulfonic acid hemihydrates을 첨가해 RGO를 제조한다.

2.2 GO와 RGO의 특성 비교평가

제조된 GO와 RGO의 결정 구조를 파악하기 위해 X-선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction analysis)을 사용한다. 분자 구조 및 분자 결합 형태를 파악하기 위해 X-선 광전자 분광기(XPS, X-ray photoelectron spectroscope)를 사용한다.

2.3 PEDOT:PSS와 PEDOT:PSS + GO 복합물 특성 비교 평가

10 mg/ml 농도의 GO 수용액과 PEDOT:PSS (Heraeus Clevis GmbH, CLEVIOS™ PH1000) 용액, 그리고 dimethyl sulfoxide (DMSO)의 부피비가 각각 50:50:5가 되도록 혼합한 후 1시간 동안 초음파 처리하여 골고루 잘 섞이도록 한다. 이 복합물을 스핀 코팅법으로 quartz 기판에 얇게 도포한 후 오븐에 넣고 50도에서 1시간 동안 건조시킨다. 비교를 위해 물, PEDOT:PSS, 그리고 DMSO가 각각 50:50:5의 부피비로 섞인 수용액을 동

일한 방법으로 quartz 기판에 도포한 후 건조시킨다.

적외선 분광 광도계(FT-IR, furier transform infrared spectroscopy)를 사용하여 두 시료의 스펙트럼을 측정한다.

2.4 PEDOT:PSS + GO 박막 수소 가스 센서 제작

그림 1과 같은 전극 폭이 5 μm , 전극 간의 거리가 2 μm 인 마이크로 히터(Cambridge CMOS Sensors Ltd., CCS4_20) 위에 PEDOT:PSS와 GO, 그리고 DMSO가 섞인 수용액 0.1 마이크로 리터를 마이크로 피펫을 사용하여 떨어뜨려 골고루 퍼지게 한다.

전도성 고분자막이 피복된 마이크로 히터를 오븐에 넣고 50도 온도에서 1시간 열처리하여 PEDOT:PSS + GO 복합물 수소 가스 센서를 제작한다.

특성 비교를 위해 물, PEDOT:PSS, 그리고 DMSO가 각각 50:50:5의 부피비로 섞인 수용액을 동일한 방법으로 마이크로 히터에 떨어뜨리고 열처리하여 PEDOT:PSS 수소 가스 센서를 제작한다.

특성 비교를 위해 10 mg/ml 농도의 RGO 수용액, PEDOT:PSS, 그리고 DMSO가 각각 50:50:5의 부피비로 섞인 수용액을 동일한 방법으로 마이크로 히터에 떨어뜨리고 열처리하여 PEDOT:PSS+RGO 복합물 수소 가스 센서를 제작한다.

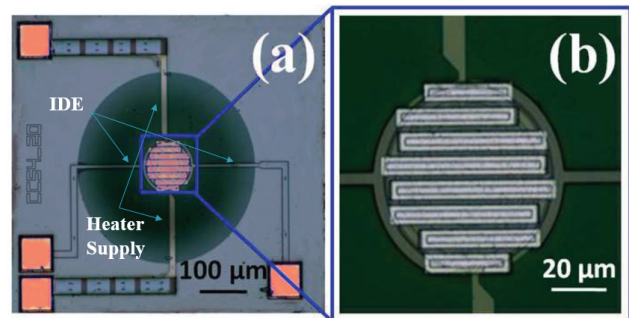


Fig. 1. (a) MEMS gas sensing platform and (b) magnified view of the electrode.

2.5 수소 가스 센서 특성 평가

제작된 센서를 진공 챔버에 넣고 수소 가스의 농도를 30, 60, 100, 그리고 180 ppm으로 변화시키면서 센서의 저항 변화를 측정한다.

3.3 PEDOT:PSS와 GO 복합물 수소 가스 센서 특성

PEDOT:PSS는 p형 반도체이며, 수소 분자는 PEDOT:PSS 표면에 부착되어 전자 주개(electron donor)로 작용하므로 PEDOT:PSS의 직렬저항이 증가한다. DMSO 처리되었으므로 텅스텐 금속전극과의 접촉저항은 직렬저항보다 상대적으로 매우 작고, 그 변화도 미미하며 따라서 직렬저항의 증가가 센서의 전체 저항 증가로 반영되어 나타난다.

PEDOT:PSS + GO 복합물의 경우 수소 가스가 유입될 때 저항이 떨어진다. GO의 작용기들은 전자 끌개(electron withdrawer)로 작용하여 주변의 전자들을 끌어간다. 그 결과 PEDOT:PSS 모체는 강한 p형 반도체가 되고 일함수는 증가한다. 이에 따라 금속 전극과의 접촉저항이 매우 커지며 전체 저항의 대부분을 차지하게 된다. 여기에 수소 가스가 유입되면 PEDOT:PSS 모체로 전자가 공급되면서 일함수는 줄어들고 접촉저항이 줄어든다. 그 결과 전체 저항도 줄어드는 것으로 나타난다. PEDOT:PSS + RGO 복합물의 경우도 PEDOT:PSS + GO 복합물과 그 수소 가스 감지 메커니즘이 비슷하나 상대적으로 RGO 작용기들이 전자 끌개로 작용하는 정도가 약해 감지도(sensitivity)가 떨어진다.

상온에서 PEDOT:PSS + GO 복합물 가스 센서로 수소를 검지한 지난 실험에서 3%의 감지도와 2분의 반응 시간(response time: 가스 노출 후 반응이 최고치의 90%에 도달하는 시간), 그리고 1분 20초의 회복 시간(recovery time: 가스 중단 후 반응이 최대치의

10%에 도달하는 시간)이 보고된 바 있다 [11].

하지만 이 실험에는 가스 센서 특성에 대한 중요한 정보가 결여되어 있다. 가스 센서 물질로 사용하려면 감지하고자 하는 가스의 농도에 대한 정보를 알 수 있어야 하는데 수소 가스 농도가 30~180 ppm인 범위에서 농도 증감에 따른 센서의 반응이 균일하기 때문이다. 가스 센서 물질의 가스 접촉에 따른 저항 변화는 일반적으로 가스 농도에 대해 멱함수적인 관계를 따른다. 따라서 실험을 한 수소 가스 농도 범위에서 지난 실험 결과처럼 PEDOT:PSS + GO 복합물의 감지도가 일정하게 유지되는 것은 이 영역이 포화 영역임을 의미한다. 즉 상온에서 이 물질은 30 ppm 미만의 특정 수소 가스의 농도 영역에서 가스 농도 변화에 대해 저항 변화를 일으킬 것이다.

따라서 상온에서는 현재 조건으로 만들어진 PEDOT:PSS + GO 복합물을 30 ppm 이상의 수소 농도를 측정하기 위한 가스 센서로 사용하기에 문제가 있다. 주어진 수소 가스 농도 영역에서 PEDOT:PSS + GO 복합물을 가스 센서로 사용할 수 있는지 여부를 확인하기 위해 상승된 온도에서 수소 가스 검지 실험을 하였다.

그림 5는 가스 센서의 마이크로히터 온도를 150°C로 하여 PEDOT:PSS + GO 복합물의 수소 가스 농도에 따른 감지도 변화를 확인한 그래프다. 대조하기 위해 PEDOT:PSS와 PEDOT:PSS + RGO 복합물을 센서 물질로 쓴 실험도 병행하였다.

이 결과에서 알 수 있듯 150°C에선 수소 가스 농도

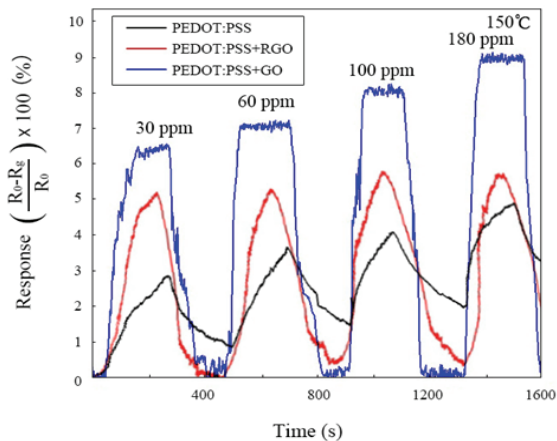


Fig. 5. Sensing response of PEDOT:PSS, PEDOT:PSS + RGO and PEDOT:PSS + GO composite thin films upon exposure to various concentrations of hydrogen gas at 150°C.

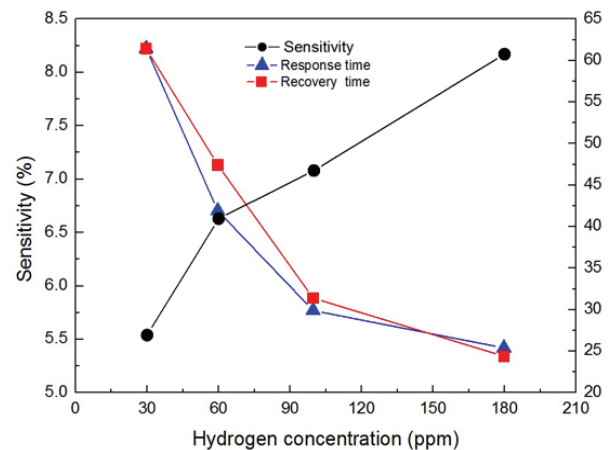


Fig. 6. The change of response time, recovery time and sensitivity of PEDOT:PSS-GO film based gas sensor upon exposure to hydrogen gas with various concentration at 150°C.

Table 1. Comparison of the hydrogen gas sensing.

Material	Sensitivity (%)	Response time (s)	Recovery time (s)
PEDOT:PSS	3	120	90
PEDOT:PSS + RGO	5	100	50
PEDOT:PSS + GO	9	15	20

30~180 ppm의 영역에서 PEDOT:PSS + GO 복합물 가스 센서는 가스 농도 변화에 따라 역함수적인 변화를 보였다. 따라서 이 물질을 주어진 수소 농도 감지용 센서로 사용하기 위해선 150°C 정도의 온도에서 작동시켜야 함을 확인했다.

그림 6은 PEDOT:PSS + GO 복합물로 제작된 가스 센서의 수소 농도 변화에 따른 감지도, 반응시간, 회복 시간 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

표 1은 150°C에서 180 ppm의 수소 가스에 노출시켰을 때 PEDOT:PSS + GO 복합물, PEDOT:PSS + RGO 복합물, 그리고 PEDOT:PSS의 반응 특성을 표로 정리한 것이다.

4. 결론

PEDOT:PSS + GO 복합물을 150°C에서 30~180 ppm 농도의 수소 가스에 노출시켰을 때 가스 농도 변화에 따라 역함수적인 저항 변화 반응을 보임을 확인하였다. 이는 동일 물질로 상온에서 실험했을 때 볼 수 없었던 결과다. 따라서 PEDOT:PSS + GO 복합물은 150°C에서 작동시켜 30~180 ppm 농도 범위의 수소 가스를 감지하는 가스 센서로 활용할 수 있음을 보였다. 이때 감지도는 6~9%였고, 반응 시간과 회복 시간은 모두 30초 이내인 우수한 수소 감지 특성을 보였다.

REFERENCES

[1] P. Patnaik, *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances, 3rd Edition* (John Wiley. Sons: Wiley Interscience, 2007) p. 402.

[2] A. Kaniyoor, R. I. Jafri, T. Arockiadoss, and S. Ramaprabhu, *Nanoscale*, **1**, 382 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B9NR00015A>]

[3] Y. Dan, Y. Cao, T. E. Mallouk, A. T. Johnson, and S. Evoy, *Sens. Actuators, B*, **125**, 55 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.01.042>]

[4] R. Memarzadeh, S. Javadpour, F. Panahi, and Y. B. Shim, *Proc. The 14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS)* (Nuremberg, Germany, 2012) p. 1105.

[5] J. Choi, J. Lee, J. Choi, D. Jung, and S. E. Shim, *Synth. Met.*, **160**, 1415 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.021>]

[6] R. Mangu, S. Rajaputra, and V. P. Singh, *Nanotechnology*, **22**, 215502 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/21/215502>]

[7] J. Jian, X. Guo, L. Lin, Q. Cai, J. Cheng, and J. Li, *Sens. Actuators, B*, **178**, 279 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.085>]

[8] M.A.L.D. Reis, F. Thomazi, J. D. Nero, and L. S. Roman, *Sensors*, **10**, 2812 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s100402812>]

[9] J. Wang, Y. Kwak, I. Y. Lee, S. Maeng, and G. H. Kim, *Carbon*, **50**, 4061 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.04.053>]

[10] J. Wang, B. Singh, J. H. Park, S. Rathi, I. Y. Lee, S. Maeng, H. I. Joh, C. H. Lee, and G. H. Kim, *Sens. Actuators, B*, **194**, 296 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.009>]

[11] Y. Zheng, D. Lee, H. Y. Koo, and S. Maeng, *Carbon*, **81**, 54 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.023>]

[12] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinititskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, *ACS Nano*, **4**, 4806 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn1006368>]

[13] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **49**, 3019 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.071>]

[14] B. Friedel, P. E. Keivanidis, T.J.K. Brenner, A. Abrusci, C. R. McNeill, R. H. Friend, and N. C. Greenham, *Macromolecules*, **42**, 6741 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ma901182u>]

[15] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **44**, 3342 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.004>]