

피치계 활성탄소섬유기반 가스센서 제조 및 유해가스 감응 특성

김민일 · 이영석[†]

충남대학교 대학원 바이오응용화학과
(2014년 1월 15일 접수, 2014년 1월 28일 심사, 2014년 1월 30일 채택)

Preparation of Gas Sensor from Pitch-based Activated Carbon Fibers and Its Toxic Gas Sensing Characteristics

Min Il Kim and Young-Seak Lee[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Republic of Korea
(Received January 15, 2014; Revised January 28, 2014; Accepted January 30, 2014)

피치계 활성탄소섬유의 유해가스 감응특성을 알아보고자 피치계 활성탄소섬유와 폴리비닐알코올(PVA)을 이용하여 가스센서용 전극을 제조하였다. 제조된 가스센서용 활성탄소섬유 전극의 물리화학적 특성은 주사전자현미경(SEM) 및 비표면적 측정기(BET)를 이용하여 분석하였다. 또한, 전극의 유해가스 감응특성은 NH₃, NO 및 CO₂와 같은 여러 유독 가스를 이용하여 확인하였다. 가스센서용 활성탄소섬유 전극의 비표면적은 바인더인 PVA에 의하여 활성탄소섬유보다 33% 감소하였지만, 전극의 기공크기분포는 PVA에 의하여 크게 영향을 받지 않았다. 가스센서용 활성탄소섬유 전극은 반도체 기반 가스센서와는 다르게 전자도약에 의해서 유해가스를 감응하였다. 본 연구에서, 활성탄소섬유 전극의 저항은 100 ppm의 NH₃ 유해가스에 대하여 7.5% 감소하였으며, 그 NH₃ 가스 감응특성이 다른 유해가스보다 뛰어난 것을 확인하였다.

The electrode for gas sensor was prepared by using pitch-based activated carbon fibers and polyvinyl alcohol (PVA) to investigate the toxic gas sensing characteristics. The physicochemical properties of activated carbon fibers electrode for gas sensor were analyzed with SEM and BET. Toxic gases sensing property of the electrode was also identified by different toxic gases such as NH₃, NO and CO₂. The specific surface area of activated carbon fibers electrode for gas sensor was decreased by 33% owing to PVA used as a binder compared with the activated carbon fibers. However, its pore size distribution of the ACF electrode was not greatly influenced by PVA. The activated carbon fibers electrode for gas sensor responded to toxic gases by electron hopping unlike semiconductor based gas sensors. In this study, activated carbon fibers electrode was decreased to 7.5% in resistance for the NH₃ gas of the 100 ppm concentration and its NH₃ gas sensing property was confirmed the most excellent compared with other toxic gases.

Keywords: pitch; activated carbon fibers; gas sensor; toxic gas; electron hopping

1. 서 론

암, 호흡기질환 및 신경계 활동저하 등을 유발할 수 있는 유해가스는 인류의 과학기술이 발전함에 따라 다양한 형태로 대기 중에 배출되고 있으며, 이에 따른 유해가스 배출량의 규제 및 관리에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 또한 특정한 유해가스는 인간의 오감만으로는 감지하는데 어려움이 있어 그 피해가 심각하다[4]. 이러한 이유로 인하여 유해가스를 감지하기 위한 다양한 방법이 모색되었으며, 그 대표적인 방법 중 하나로 가스센서가 있다[5-7]. 가스센서는 센서

와 반응가스의 물리·화학적 반응으로 인하여 발생하는 상호작용을 측정하여 특정가스를 감응하는 장치로써, 반도체식, 접촉연소식, 고체전해질식 등으로 분류된다. 금속산화물, 탄소나노튜브 등을 전극소재로 사용하는 반도체식 가스센서는 제조가 간편하고, 유해가스 감응특성이 뛰어나 NH₃, NO_x, CO_x 등의 유해가스를 감지하는데 주로 사용된다. 하지만 금속산화물을 이용한 가스센서용 전극은 473 K 이상의 작동온도가 필요하기 때문에 작동과정에서 안정성의 문제를 야기하고, 특정온도까지 승온하기 위한 시간과 가열장치가 추가적으로 필요하다[8-10]. 탄소나노튜브를 이용한 가스센서는 상온에서 작동이 가능하지만, 느린 응답속도 및 회복속도, 분산의 문제 등으로 인하여 가스센서용 전극소재로는 한계가 있다[10-12]. 이러한 이유로 인하여 반도체식 가스센서의 한계를 극복할 수 있는 가스센서용 전극소재에 대한 연구가 필요하다.

활성탄소섬유(activated carbon fibers, ACFs)는 다른 흡착제와 비교하여 기상흡착에 용이한 미세기공(micro-pore volume)을 다수 함유하

[†] Corresponding Author: Chungnam National University, Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 305-764, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

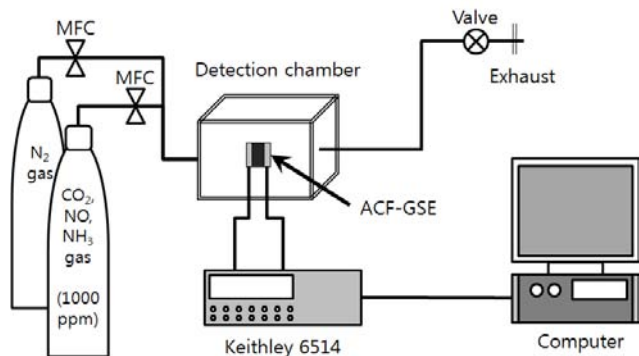


Figure 1. Diagram of gas sensor apparatus.

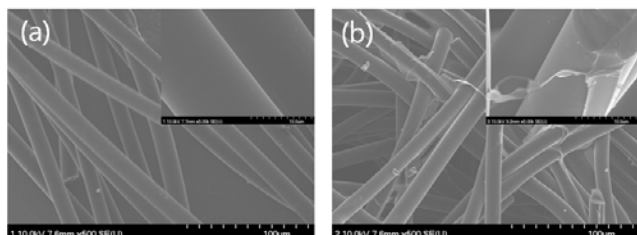


Figure 2. FE-SEM images of the ACFs (a) and ACF-EGS (b).

고 있어 가스를 흡착하는데 유리하며, 뛰어난 전기 전도성을 가지고 있어 전극재료로 많이 활용되고 있다[13,14]. ACFs는 제조 원료의 종류에 따라 피치계, 셀룰로오스계, polyacrylonitrile (PAN)계로 분류된다[15]. 이 중 피치계 ACFs는 다른 종류의 ACFs보다 높은 수율로 제조가 가능하고, 석유 정제 후 남은 폐기물을 이용하여 제조되기 때문에 가격이 저렴하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 유해 가스 및 그 농도에 따른 피치계 ACFs의 유해가스 감응특성을 알아보고자 피치계 ACFs와 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)을 이용하여 가스센서용 전극을 제조하였다. 가스센서용 전극의 유해가스 감응특성은 NH₃, NO 및 CO₂를 이용하여 측정하였으며, 각각의 가스에 대한 가스센서용 전극의 전기화학적 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 가스센서 전극 제조

본 연구에서 사용된 피치계 ACFs는 Ad'all-20 (osaka gas, Japan)을 사용하였고, Ad'all-20를 전극재료로 제조하기 위한 바인더는 PVA (Mw 22000, junsei, Japan)를 이용하였다. 가스센서용 전극은 선행연구로부터 얻어진 흡착제, 바인더, 용매의 비율 및 이차 활성화 조건을 활용하여 판 모양(5 × 5 × 1 mm)으로 제조하였다[16]. ACFs와 제조된 전극의 표면특성을 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-5500, KBSI)으로 확인하였고, 비표면적 및 기공특성은 마이크로메리틱사의 ASAP 2020 (micro-meritics) 장비로 Brunauer-Emmett-Teller (BET)법과 Horvath-Kawazoe (HK)법을 이용하여 측정하였다.

2.2. 가스 감응 특성 평가

Figure 1은 본 연구에서 사용된 가스센서의 가스 감응 특성을 측정하기 위한 장치의 모식도이다. ACFs를 이용한 가스센서용 전극(activated

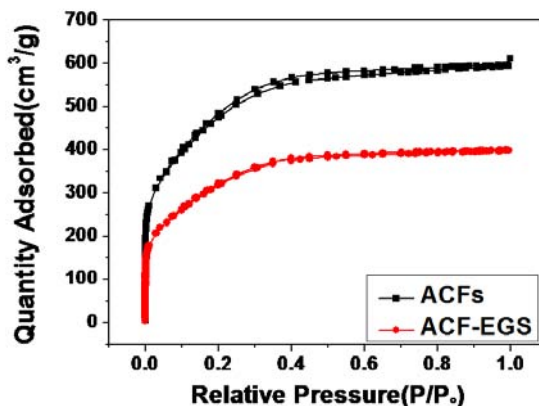


Figure 3. Nitrogen isotherms of ACFs and ACF-EGS.

carbon fibers electrode for gas sensor)을 ACF-EGS로 명명하였고, ACF-EGS의 가스 감응 특성을 확인하기 위하여 은와이어를 전극의 양 끝에 붙여 주었다. 은와이어가 부착된 ACF-EGS는 반응기(3400 cc)의 중앙에 위치시켰으며, 298 ± 2 K에서 유해가스 감응 특성을 평가하였다. 1000 ppm 농도를 갖는 암모니아(NH₃), 일산화질소(NO), 이산화탄소(CO₂) 등의 유해가스를 목적가스로 사용하였으며, 유해가스 감응 측정 시 유해가스의 농도를 10 - 100 ppm로 조절하여 측정하였다. 실험에 사용된 모든 가스의 유속은 질량유속 조절기(mass flow controller)를 이용하여 500 sccm으로 일정하게 유지하였다. 또한, 가스센서의 저항 변화는 keithley 6514 system electrometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FE-SEM 분석을 통한 표면 특성

ACFs와 ACF-EGS의 FE-SEM 사진을 Figure 2에 나타내었다. ACFs와 ACF-EGS의 평균직경은 11 nm로 거의 유사하였지만, ACFs의 섬유 표면은 매끈하였고, ACF-EGS는 섬유 표면은 PVA로 인한 막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. PVA막은 섬유와 섬유가 접촉하는 면에 주로 관찰되었다. 이로부터 ACFs를 ACF-EGS로 제조하는 방법은 ACFs의 직경에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 또한 PVA는 막 형태로 존재하며, ACFs 사이에 주로 존재하여 전극의 형태를 유지하고 있는 것으로 사료된다.

3.2. BET 분석을 활용한 기공 특성

ACFs와 ACF-EGS에 대한 질소흡착등온선을 Figure 3에 나타내었다. ACFs와 ACF-EGS의 질소흡착은 상대압력이 0.2 P/P₀까지 빠르게 증가한 후 증가율이 감소하여 0.4 P/P₀ 이후부터 일정하게 유지되었고, 탈착 과정에서 ACFs, ACF-EGS 모두 이력현상(hysteresis)이 거의 발생하지 않았다. ACF-EGS의 질소흡착량은 ACFs와 비교하여 33% 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 질소흡착에 대한 거동이 0.2 P/P₀까지 빠르게 증가한 것으로부터 ACFs와 ACF-EGS는 미세기공이 발달되어 있고, 이력현상이 발생하지 않은 것은 ACFs와 ACF-EGS의 기공구조가 병목현상이 없는 기공구조를 이루고 있을 것으로 판단된다[16]. 한편, ACF-EGS의 질소 흡착량 감소는 ACFs를 ACF-EGS로 제조하는 과정에서 사용된 PVA가 ACFs와 ACFs가 접촉하는 면에 존재하여 접촉면의 기공을 감소시켰기 때문으로 사료된다. PVA로 인하여 감소된 기공의 크기 및 분포를 보다 상세히 확인하기 위하여 밀도법

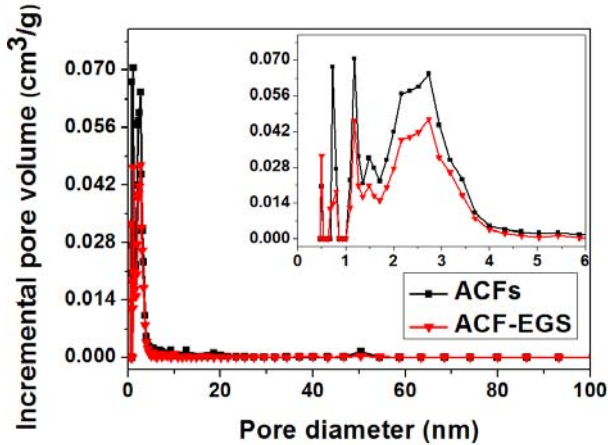


Figure 4. Pore-size distributions of ACFs and ACF-EGS.

Table 1. Textural Properties of ACF and ACF-EGS

Sample names	SSA ^a (m ² /g)	V _T ^b (cc/g)	V _M ^c (cc/g)	F _{MT} ^d (%)
ACF	1749.5	0.919	0.804	87
ACF-EGS	1173.6	0.617	0.528	86

^aSSA: specific surface area
^bV_T: total pore volume
^cV_M: micropore volume,
^dF_{MT}: fraction of micropore volume

함수이론(Density functional theory, DFT)를 활용하여 공극분포도를 구하였고, 이를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 공극분포도로 알 수 있듯이, ACFs와 ACF-EGS는 대부분 직경이 4 nm 이하인 기공으로 이루어져 있는 것을 확인할 수 있었다. ACF-EGS는 ACFs보다 전체적으로 기공부피는 감소하였지만, ACFs에 존재하는 기공이 사라지거나 새로운 기공이 생성되는 현상은 관찰되지 않았다. 이로부터 PVA로 인한 기공의 감소는 PVA가 ACFs의 특정 기공에 흡착되어 ACF의 비표면적을 감소시키는 것이 아니고, 섬유와 섬유의 접촉면에서 일정 부분의 기공이 감소된 것으로 판단된다. Table 1에 ACFs와 ACF-EGS의 비표면적, 전체 기공 부피, 미세 기공 부피를 나타내었다. ACFs와 ACF-EGS의 비표면적은 각각 1749.5 m²/g, 1173.6 m²/g으로, 전극 제조 후에 비표면적이 약 33%의 감소하였고, 전체 기공부피, 미세 기공부피 또한 거의 유사하게 감소하였다. 하지만 전체 기공부피에서 미세기공이 차지하는 양은 87%로 ACFs를 ACF-EGS로 제조한 후에도 거의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 이렇듯, SEM 이미지, 질소흡착등온선, 공극분포도, 비표면적, 전체 기공부피 및 미세 기공 부피 결과로부터 ACF-EGS를 제조하기 위하여 사용된 PVA는 기공구조에 영향을 미치지 않으면서, ACFs의 섬유를 서로 결합해주는 역할을 하며, 섬유가 서로 결합된 부분의 기공만을 막아 전체적인 기공이 33% 감소된 것으로 판단된다.

3.3. 유해가스 감응 특성

유해가스의 종류와 시간의 변화에 따른 ACF-EGS의 감응 특성을 Figure 5에 나타내었다. ACF-EGS의 감응 특성은 질소 기반 가스에 100 ppm의 NH₃, NO, 및 CO₂ 가스가 각각 혼합된 혼합가스를 질량유속 조절기를 이용하여 500 sccm으로 주입하면서 상온에서 측정하였

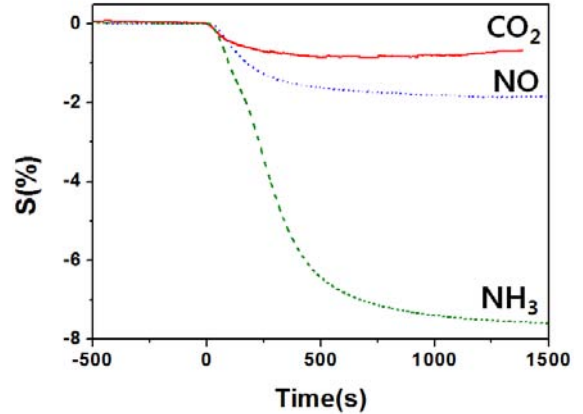


Figure 5. The gas sensing characteristics of ACF-EGS.

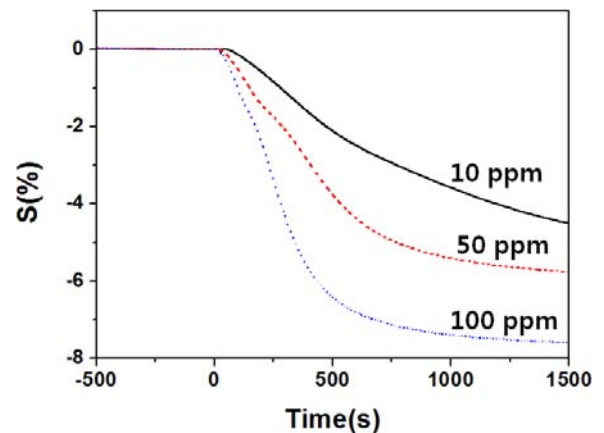


Figure 6. The gas sensing characteristics of ACF-EGS according to NH₃ concentration.

다. ACF-EGS 전극의 저항에 대한 안정화를 확보하기 위하여 질소 가스를 500 s 이상 주입하였으며, ACF-EGS의 저항이 안정화되면 희석된 유해가스를 1500 s 동안 주입하여 ACF-EGS의 저항변화를 측정하였다. 측정된 저항 변화로부터 가스 민감도를 계산할 수 있는데, 일반적으로 가스에 대한 민감도(S)는 다음 식 (1)에 의하여 정의된다[17].

$$S(\%) = \frac{R_H - R_N}{R_N} \times 100 \quad (1)$$

여기서, R_H는 유해가스의 노출에 대한 ACF-EGS의 저항값이고, R_N은 질소가스 분위기에서 ACF-EGS의 저항값이다. 환원성 가스인 NH₃ 가스에 대하여 ACF-EGS 전극의 저항은 1500 s 후에 약 7.5% 정도가 감소되었다. 또한, 산화성 가스인 CO₂와 NO 가스에 대해서도 각각 0.8%, 1.9%의 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 본 ACF-EGS 전극의 민감도는 환원성 가스인 NH₃ 가스에 대하여 훨씬 높게 나타남을 알 수 있었다. Figure 6은 저항 변화율이 가장 컸던 NH₃ 가스에 대하여 그 가스 농도에 따른 ACF-EGS의 저항 변화율을 나타낸 것이다. Figure 6에서 알 수 있듯이, NH₃의 농도가 증가할수록 초기 응답시간이 감소하였고, 저항변화율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 반도체식 가스센서로 주로 사용되는 SnO₂와 탄소 나노튜브는 P-형 반도체로서, 산화성가스(NO, CO₂ 등)에 노출될 경우 전자를 잃게 되어 가전도대의 정공 밀도가 증가하게 된다. 그 결과 페

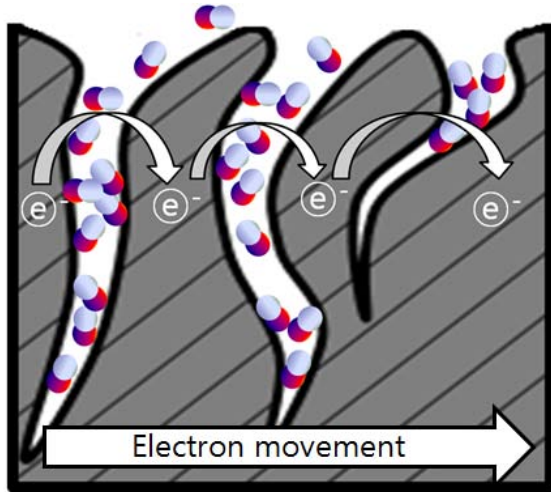


Figure 7. The mechanism of the electron hopping effect.

르미 레벨이 가전도대로 이동하여 전기저항이 감소한다. 반면, 반도체식 가스센서가 환원성가스(NH_3 등)에 노출될 경우 환원성가스로부터 전자를 받아들여 정공의 밀도가 감소하게 되며 이에 따라 페르미 레벨이 전도대로 이동하여 전기저항이 증가하는 현상이 나타난다 [18-20]. 이러한 반도체식 가스센서와는 다르게 본 가스 감응실험에서는 Figure 5의 결과로부터 가스센서가 특정가스에 노출되었을 경우 가스의 종류에 관계없이 전기저항이 모두 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이로부터 ACF-EGS 전극이 반도체식 가스센서와는 다른 방식으로 유해가스를 감응하는 것으로 판단된다. Lee[1] 등은 PAN (polyacrylonitrile) 계 활성탄소섬유의 경우 흡착된 가스가 미세기공을 채워주면 전자도약 (electron hopping)에 의하여 전자 이동이 용이하게 되고, 그 결과 전도도가 증가하여 저항이 감소된다고 보고하였다. 또한, Lee[21] 등의 연구에서도 활성화 과정을 거치며 기공이 형성되어 PAN계 활성탄소섬유를 이용한 가스센서가 반도체적 특성을 나타내지 않는다고 보고한바 있다. 본 연구에서는 비록 활성탄소섬유의 출발물질이 다를지라도, 피치계 활성탄소섬유를 이용하여 제조된 ACF-EGS는 PAN계 활성탄소섬유와 동일한 현상을 보이는 것으로 판단되며, Figure 7에 나타난 메커니즘과 같이 유해가스가 미세 기공에 흡착되면서 전자도약이 일어나 유해가스를 감응하는 것으로 판단된다[22].

4. 결 론

피치계 ACFs를 이용하여 가스센서용 전극을 제조하고, 이로부터 NH_3 , NO 및 CO_2 등 유해가스의 감응특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. PVA를 바인더로 이용하여 ACFs를 가스센서용 전극으로 제조할 경우 약 33%의 비표면적 및 기공의 부피가 감소되지만, 기공의 크기 및 구조에는 크게 영향을 미치지 않았다. 피치계 ACFs를 이용하여 제조된 가스센서용 전극은 PAN계 ACFs와 유사하게 반도체식 감응방식이 아닌 흡착과 전자도약의 메커니즘에 의하여 유해가스를 감지하는 것을 확인할 수 있었다. 피치계 ACFs로부터 제조된 전극은 100 ppm의 NH_3 유해가스에 대하여 저항이 7.5%의 감소하였으며, 가장 뛰어난 감응특성을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. J. S. Im, S. C. Kang, S. H. Lee, and Y. S. Lee, Improved gas sensing of electrospun carbon fibers based on pore structure conductivity and surface modification, *Carbon*, **48**, 2573-2581 (2010).
2. H. J. Byun, K. N. Ryu, C. S. Yoon, and J. I. Park, Quantitative assessment strategy for determining the exposures to volatile organic chemicals in chemistry laboratories, *J. Kor. Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **21**, 11-24 (2011).
3. J. P. Cheong and S. J. You, Characteristics and identification of ambient VOCs sources in Busan industrial area, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**, 644-655 (2011).
4. D. H. Kim, Y. G. Kang, and Y. J. Kang, Volatile organic compounds(VOCs) sensing properties of thin films based on copper phthalocyanine and dilithiumphthalocyanine compounds, *J. Kor. Soc. Safe.*, **28**, 37-41 (2013).
5. S. Olyae, A. Naraghi, and V. Ahmadi, High sensitivity evanescent-field gas sensor based on modified photonic crystal fiber for gas condensate and air pollution monitoring, *Optik*, **125**, 596-600 (2014).
6. P. V. Tong, N. D. Hoa, V. V. Quang, N. V. Duy, and N. V. Hieu, Diameter controlled synthesis of tungsten oxide nanorod bundles for highly sensitive NO_2 gas sensors, *Sens. Actuators B*, **183**, 372-380 (2013).
7. N. D. Hoa, V. V. Quang, D. Kim, and N. V. Hieu, General and scalable route to synthesize nanowire-structured semiconducting metal oxides for gas-sensor applications, *J. Alloys Comp.*, **549**, 260-268 (2013).
8. A. Setkus, S. Kaciulis, L. Pandolfi, D. Senulienė, and V. Strazdiene, Tuning of the response kinetics by the impurity concentration in metal oxide gas sensors, *Sens. Actuators B*, **111**, 36-44 (2005).
9. C. A. Papadopoulos, D. S. Vlachos, and J. N. Avaritsiotis, Comparative study of various metal-oxide-based gas-sensor architectures, *Sens. Actuators B*, **32**, 61-69 (1996).
10. H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, and M. Fleischer, Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides, *Sens. Actuators B*, **23**, 119-125 (1995).
11. P. Bondavalli, P. Legagneux, and D. Pribat, Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review, *Sens. Actuators B*, **140**, 304-318 (2009).
12. S. H. Lee, J. S. Im, S. C. Kang, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, and Y. S. Lee, An increase in gas sensitivity and recovery of an MWCNT-based gas sensor system in response to an electric field, *Chem. Phys. Lett.*, **497**, 191-195 (2010).
13. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4112-4115 (2008).
14. J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, The metal - carbon - fluorine system for improving hydrogen storage by using metal and fluorine with different levels of electronegativity, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1423-1428 (2009).
15. N. H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. L. Coq, P. L. Cloirec, and T. H. Nguyen, Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon*, **44**, 2569-2577 (2006).
16. D. Y. Kim, Y. Kim, S. Cho, J. Y. Jung, M. I. Kim, and Y. S. Lee, Preparation of pelletized porous adsorbent with pyrolysis tem-

- perature and its toluene gas adsorption characteristics, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 587-592 (2013).
17. J. G. Kim, S. C. Kang, E. Shin, D. Y. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Lee, CO₂ sensing characteristics of carbon-nanofibers based on effects of porosity and amine functional group, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47-52 (2012).
 18. J. Moon, J. A. Park, S. J. Lee, T. Zyung, and I. D. Kim, Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications, *Sens. Actuators B.*, **149**, 301-305 (2010).
 19. W. S. Cho, S. I. Moon, K. K. Paek, Y. H. Lee, J. H. Park, and B. K. Ju, Patterned multiwall carbon nanotube films as materials of NO₂ gas sensors, *Sens. Actuators B.*, **119**, 180-185 (2006).
 20. J. Suehiro, H. Imakiire, S. I. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imasaka, and M. Hara, Schottky-type response of carbon nanotube NO₂ gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis, *Sens. Actuators B.*, **114**, 943-949 (2006).
 21. S. C. Kang, J. S. Im, and Y. S. Lee, Hydrogen sensing property of porous carbon nanofibers by controlling pore structure and depositing Pt catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 243-248 (2011).
 22. S. K. Lee, J. S. Im, S. C. Kang, S. Lee, and Y. S. Lee, Effects of improved porosity and electrical conductivity on pitch-based carbon nanofibers for high-performance gas sensors, *J. Porous Mater.*, **19**, 989-994 (2012).