Appl. Chem. Eng., Vol. 22, No. 3, June 2011, 243-248

기공구조 조절 및 Pt촉매 증착을 이용한 다공성 탄소나노섬유의 수소가스 감지특성

강석창 · 임지선 · 이영석†

충남대학교 공과대학 정밀응용화학과
(2010년 10월 18일 접수, 2010년 11월 15일 채택)

Hydrogen Sensing Property of Porous Carbon Nanofibers by Controlling Pore Structure and Depositing Pt Catalyst

Seok Chang Kang, Ji Sun Im, and Young-Seak Lee†

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 303-764, Korea
(Received October 18, 2010; Accepted November 15, 2010)

상온에서 작동하는 고감도 수소 가스센서를 제조하기 위하여 Pt 촉매가 증착된 다공성 탄소나노섬유를 제조하였다. 나노섬유는 polyacrylonitrile을 탄소전구체로 하여 전기방사법을 이용하여 제조되었고, 탄소나노섬유의 제조를 위하여 열처리 공정을 거쳤다. 다음으로, 탄소나노섬유에 화학적 활성화 공정을 통하여 가스 흡착을 위한 높은 비표면적과 기공구조를 부여하였다. Pt는 수소가스에 대한 촉매효과를 위하여 스퍼터링법을 통해 다공성 탄소나노섬유에 증착되었다. 탄소나노섬유는 화학적 활성화 공정을 통해 비표면적이 2093 m^2/g으로 100배 이상 증가하였고, 약 60 vol%의 미세기공이 부여되었다. Pt는 다공성 탄소나노섬유의 형태를 그대로 유지하면서 얇고 고르게 증착되었다. 제조된 가스센서의 반응속도와 민감도는 비표면적, 미세기공율의 증가와 Pt 증착에 의하여 증가하였다. 결과적으로 수소가스에 대한 탄소나노섬유 상온에서 감응특성은 화학적 활성화와 Pt의 촉매효과에 의하여 향상됨을 알 수 있었다.

Pt deposited porous carbon nanofibers was prepared as a highly sensitive material of hydrogen gas sensor operating at room temperature. Nanofibers was obtained by electrospinning method using polyacrylonitrile as a carbon precursor and then thermally treated for carbon nanofibers. Chemical activation of carbon nanofibers was carried out to enlarge specific surface area up to 2093 m^2/g. Sputtered Pt layer was uniformly distributed keeping the original shape of carbon nanofibers. The hydrogen gas sensing time and sensitivity were improved based on effects of high specific surface area, micropore structure and deposited Pt catalyst.

Keywords: *hydrogen sensor, Pt, porous carbon nanofiber, electrospinning, chemical activation*

1. 서　　론

화석연료의 무분별한 사용으로 인한 환경오염과 고갈로 대체에너지의 개발이 시급한 때에 청정연료나 공업의 원료로써 수소가스가 각광을 받고 있다. 하지만, 수소가스의 특수한 물성 때문에, 유사한 가연성 가스에 비하여 저장시의 안정성과 누출사고 예방측면은 아직 미흡한 실정이다[1,2].

수소가스는 분자량이 적기 때문에 다른 가스에 비해 작은 구멍(safe gap : 0.29 mm)으로도 누출이 될 수 있으며, 공기 중에 노출될 시 산소와 가연성 혼합가스(인화범위 : 4～75%, 폭발범위 : 18～59%)를 형성한다. 또한, 점화에너지가 0.02 mJ로 가장 낮은 그룹에 속하고 화염속도가 가장 빨라서, 정전기 불꽃 등에 의해서도 쉽게 점화되고 폭발하는 특성이 있다. 따라서 수소에너지의 생산, 수송, 저장 및 응용개발을 위한 수소가스의 안정성을 확보하기 위하여, 고성능 수소가스 감지센서의 개발은 필수적이다[3,4].

현재 가장 활발히 연구, 개발이 진행 중인 수소가스센서로는 금속산화물 및 탄소나노튜브를 이용한 가스센서가 있다. 이들의 중요한 차이는 그 작동 온도이다. 탄소나노튜브 수소가스센서가 상온에서 좋은 분석감도를 보여주는 반면에 금속산화물 수소가스센서는 200 내지 600 ℃ 혹은 그 이상의 높은 온도에서 작동하는 특성을 갖는다[5-7]. 탄소나노튜브는 역학적으로 견고하고, 화학적 안정성이 뛰어나며 열전도도가 높고 튜브형태의 구조를 가지고 있어 가스 흡착에 유리하고, 가스센서로의 응용시에 상온에서 작동한다는 큰 장점을 갖지만, 분산의 어려움 및 센서 제조시의 복잡한 단계를 거쳐야 하는 등의 단점이 있다. 또한, 탄소나노튜브 센서는 감응시간이 수 분 정도나 되어 느리며 회복속도가 24 h 이상으로 길어서 센서로의 응용에는 근본적인 문제점을 지니고 있다[8-10].

그에 반하여, 탄소나노튜브와 같은 탄소재료로서 다공성 탄소나노섬유는 분산이 용이하며, 활성화 공정에 따라서 기공특성을 조절하여 약 300 m^2/g의 비표면적을 갖는 탄소나노튜브에 비해 2000 m^2/g 이상

† 교신저자 (e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

의 높은 비표면적을 가질 수 있어 가스의 흡착능력이 뛰어나다. 또한, 섬유형태로 존재하므로 다양한 형태의 흡착제로 제조될 수 있고 평균 20 Å 이하의 미세기공이 섬유표면에 존재하여, 확산경로가 매우 짧아 흡착 속도가 대단히 빠른 장점을 가지고 있어서 수소가스센서용 재료로서 그 응용이 기대되는 소재이다[11-13]. 한편, Pt는 수소가스의 흡착능을 향상시키기 위한 촉매로써 많이 이용되어 왔다. Pt는 공기나 수분에 매우 안정하여 고온으로 가열해도 변하지 않고 촉매활성이 매우 뛰어나며, 특히 수소 흡착시 spillover 현상을 발생시켜 수소 흡착제에 활용 시 매우 유리한 소재이다[14,15].

따라서 본 연구에서는 상온에서 작동하는 고감도 수소가스센서를 제조하기 위하여 Pt 촉매가 증착 된 다공성 탄소나노섬유를 이용한 수소가스센서를 제조하였다. 이를 위하여 polyacrylonitrile (PAN)/*N,N*-dimethylformamide (DMF) 용액을 전기방사 후 산화, 탄화를 거쳐 탄소나노섬유를 제조하고 KOH 용액의 몰수별 활성화 공정을 통하여 다공성 탄소나노섬유를 제조하였다. 제조된 다공성 탄소나노섬유를 스핀코팅법으로 실리콘웨이퍼 기판위에 코팅 후, 민감도를 향상시키기 위하여 스퍼터링법으로 Pt 촉매를 증착하여 가스센서를 제조하고, Pt 촉매 효과와 기공특성에 따른 수소가스 감응 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

본 실험에서는 전기방사법을 이용한 나노섬유를 제조하기 위하여 탄소 전구체로 PAN (aldrich, MW ≈ 160000)이 사용되었고, 용매로는 DMF (acros, d = 133)를 사용하였다. 또한, 가스센서의 민감도를 향상시키기 위한 촉매로서 Pt를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 탄소 전구체 용액 제조 및 전기방사

나노섬유를 제조하기 위한 PAN/DMF 탄소 전구체 용액은 PAN을 12 wt%로 70 ℃에서 8 h 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 스테인리스 콜렉터에 알루미늄 호일을 씌우고 30 mL 실린지에 제조된 용액을 넣고 용액공급펌프에 실린지를 거치한 후 (+)극은 용액이 담긴 실린지 끝의 팁에, (-)극은 콜렉터에 연결하였다. 이때, 사용된 인가전압은 18 kV로 고정하였으며, 팁의 직경은 18 G를 사용하였다. 또한 팁과 콜렉터사이의 거리(tip to collector distance)는 10 cm, 콜렉터의 회전속도는 200 rpm으로 하고, 방사속도는 0.7 cc/h로 하였다.

2.2.2. 전기방사 나노섬유의 산화, 탄화 및 활성화

전기방사를 통하여 제조된 나노섬유 5 g을 안정화시키기 위하여 산화로(sahgeung, SH-HFDO90)에서, 승온속도 1 K/min, 533 K, 4 h 동안 공기 분위기로 산화하였다. 이 산화섬유 4 g을 내경 40 mm의 SUS 재질 관에서, 승온속도 10 K/min, 1323 K에서 1 h 동안 질소 가스를 100 cc/h로 주입하며 탄화하였다. 이렇게 제조된 탄소나노섬유를 활성화하기 위하여 KOH 6 M, 8 M 용액을 각각 사용하였다. 즉, 각각의 KOH 용액 30 mL에 탄소나노섬유 3 g을 넣고 3 h 동안 교반하고, 탄화시와 동일한 반응기에서, 승온속도 5 K/min으로 1023 K, 3 h 동안 질소 가스를 200 cc/min으로 주입하며 활성화하였다.

2.2.3. Pt 촉매가 증착된 다공성 탄소나노섬유 가스센서의 제조

센서용 기판으로는 P-형 실리콘 웨이퍼(5 mm × 5 mm)를 사용하였고, SiO_2 막을 형성하기 위하여 승온속도 15 K/min으로 1173 K에서 2 h 동안 공기 분위기하에서 산화하였다. 이때, 공기의 주입속도는 200 cc/min이었다. 산화된 실리콘 웨이퍼에 스퍼터(Co-sputter, Hanback) 장비를 사용하여 Pt 전극을 형성하였다. 공정압력 2 × 10^{-3} torr하에서 전력 35 mA, 450 V를 가해 주었고, 아르곤 주입속도는 100 sccm으로 4 min 동안 스퍼터링 하였다. KOH 용액을 몰수별(6 M, 8 M)로 활성화하여 제조된 다공성 탄소나노섬유를 파쇄하여 각각 0.1 g을 DMF 5 g에 분산시켰다. 다공성 탄소나노섬유가 분산된 DMF용액 0.01 g을 Pt전극이 형성된 실리콘 웨이퍼 위에 떨어뜨려 900 rpm으로 4 min 동안 스핀코팅(spin coater, ACE-200)하였다. DMF를 증발시키기 위하여 스핀코팅한 웨이퍼를 가열판(Hot plate)에 50 ℃로 30 min 동안 가열하였다. 수소가스센서의 민감도를 향상시키기 위하여 증착된 다공성 탄소나노섬유에 스퍼터링 공정을 이용하여 Pt 촉매를 증착하였다. 이때, 스퍼터링 조건은 시간을 30 s로 한 것을 제외하고 실리콘 웨이퍼에 Pt 전극 형성시의 조건과 동일하게 진행되었다. 이렇게 제조된 가스센서에 은반죽(silver paste; ELCOAT)을 이용하여 은와이어(silver wire ; 99.99%, 0.1 mm, Nilaco)를 붙여주었다. 탄소나노섬유를 이용한 수소가스센서는 이하 CFS로 명하기로 하고 KOH 활성화제의 몰수에 따라 각각 PCFS(6), PCFS(8)로 명하기로 하였다. 또한, 기초 실험에서 얻어진 미세기공률이 높은 PCFS(6)에 Pt를 증착하고 이를 Pt-PCFS(6)로 명하기로 하였다.

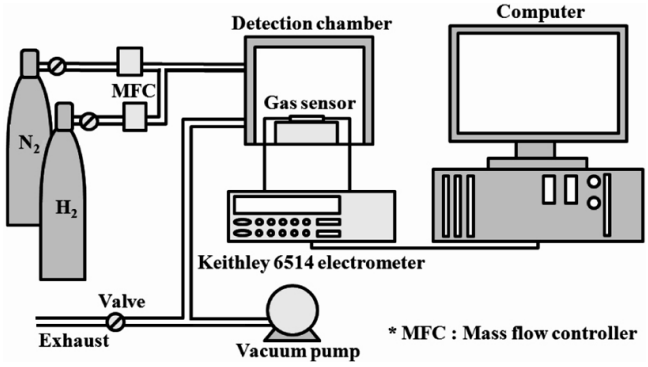

Figure 1. Diagram of the sensor measurement.

2.2.4. 제조된 탄소나노섬유 특성평가

탄소나노섬유 및 다공성 탄소나노섬유의 표면특성과 Pt 촉매의 크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscope : SEM)으로 확인하고, 증착된 Pt촉매의 존재여부 및 비율을 에너지분산형 분광기(energy dispersive spectroscopy : EDS)로 확인하였다. KOH 용액의 몰수 변화에 의한 비표면적 및 기공특성은 마이크로메리틱스 사의 ASAP 2020 장비로 Brunauer-Emmett-Teller (BET)법과 Horvath-Kawazoe (HK)법을 이용하여 측정하였다.

2.2.5. 수소가스 감응특성 평가

가스센서의 수소 가스 감응 특성은 스테인레스 스틸로 구성된 반응기(1500 cm^3) 내에서 측정되었다. 가스센서 저항측정 시스템은 질소가스 실린더와 초고순도(99.999%) 수소가스 실린더에 연결되어 있다. 질소와 초고순도 수소 가스는 각각 500, 20 sccm으로 흘려주어 반응기내의 수소가스의 농도를 4%로 맞추었다. 이때 모든 가스는 수분 흡수기를 통하여 반응기로 보내졌으며, 가스센서의 저항 변화는 전위계 시스템(Keithley 6514)으로 측정되었다. 본 실험에서 사용된 가스센서의 감응특성 측정기의 모식도를 Figure 1에 나타내었다.

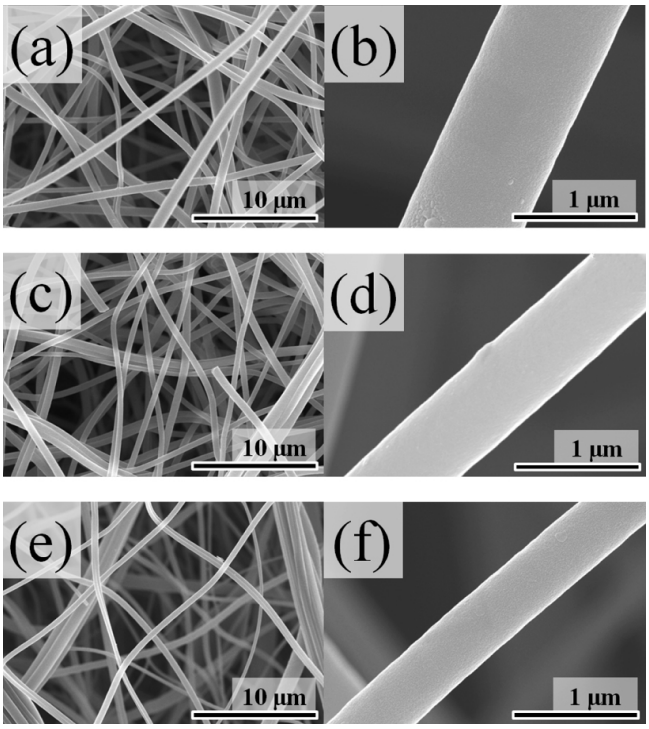

Figure 2. FE-SEM images of CFS ((a), (b)), PCFS(6) ((c), (d)), and PCFS(8) ((e), (f)) samples.

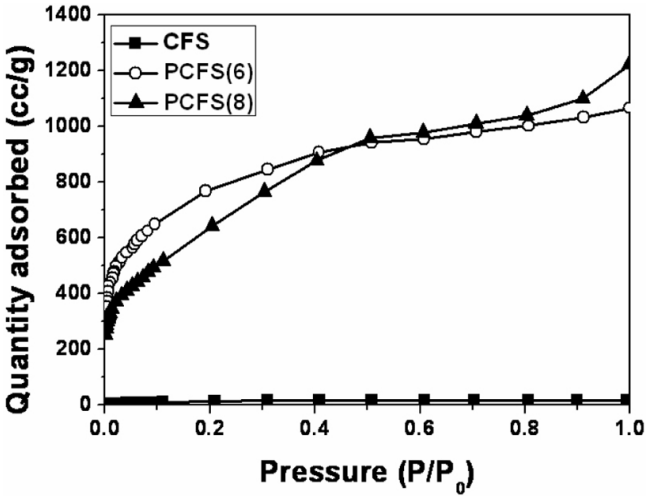

Figure 3. Nitrogen isotherms of the samples.

Table 1. Textural Properties of Activated Carbon Nanofibers

	SSA[a)] (m^2/g)	V_t[b)] (cc/g)	V_{mi}[c)] (cc/g)	V_{mi}/V_t (%)
CFS	19	0.009	0.002	22.22
PCFS(6)	2093	1.64	0.97	59.14
PCFS(8)	2119	2.02	0.81	40.09

a) specific surface area, b) total volume, c) micropore volume

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면특성 분석

Figure 2는 제조된 CFS, PCFS(6), PCFS(8)의 표면 형상이미지를 나타낸 SEM 결과이다. CFS의 표면 거칠기는 매끄러운 편이며, 대부분 섬유가닥의 평균직경은 약 800 ± 40 nm로 비교적 균일하였다. 반면, PCFS(6), PCFS(8)는 SEM 결과로부터 활성화 공정의 효과를 확인할 수 있었다. 두 샘플 모두 활성화 공정을 거치면서 평균직경이 약 680 ± 40, 495 ± 45 nm로 각각 약 15, 38% 정도로 크게 감소되었다. 이 결과는 활성화 공정 동안에 탄소나노섬유 표면의 탄소가 가스화 되면서 표면의 폐공이 열리게 된 후, 세공 표면탄소의 가스화가 점차로 일어나 기공이 발달하는 과정에서 탄소나노섬유 표면의 탄소가 소모되기 때문으로 여겨진다. Béguin과 Mochida 등은 활성화도가 강할수록 원료 탄소의 소모율 또한 현저히 커지게 된다고 보고하였다[16,17].

3.2. 탄소나노섬유 및 다공성 탄소나노섬유의 기공특성

탄소나노섬유 및 KOH 활성화제 몰수별 다공성 탄소나노섬유의 질소 흡착등온곡선을 Figure 3에 나타내었다. 본 실험의 선행연구로 KOH 활성화를 2, 4, 6, 8 M의 조건에서 실시하였으나, 6 M 미만의 조건에서는 1400 m^2/g 이하의 비교적 작은 비표면적과, 37% 이하의 낮은 미세기공율을 나타내었다. 따라서 본 논문에서는 KOH 활성화제의 농도를 다공성 탄소나노섬유의 미세기공률이 가장 높은 6 M 조건과 비표면적이 가장 큰 8 M 조건으로 선정하여, 비표면적과 미세기공율 중 어떠한 인자가 가스센서의 감응특성에 큰 영향을 미치는가에 대하여 고찰하였다. 활성화 되지 않은 탄소나노섬유의 질소 흡착등온곡선은 변화 없이 일정한 형태를 나타내어 비기공성 재료임을 확인할 수 있었다. KOH 활성화제 몰수별(6 M, 8 M)로 활성화된 다공성 탄소나노섬유는 활성화제의 몰수 증가에 따라 PCFS(8)의 흡착등온곡선이 PCFS(6)의 흡착등온곡선에 비하여 상대 압력에 대한 기울기 변화가 큰 형태로 나타났다. 일반적으로 각 변곡점에서 흡착등온곡선의 증가는 미세기공(0.01 P/P_0 이하) 구조와 중간기공(0.01 P/P_0 이상) 구조가 발달했음을 나타낸다[18,19]. Figure 3에서 알 수 있듯이 PCFS(6)의 흡착등온곡선은 질소 흡착량이 0.1 P/P_0 (상대압력) 미만의 범위에서 크게 증가하고 0.1 P/P_0 이상에서 서서히 증가하는 모양으로 나타났다. 이로부터 PCFS(6)의 기공구조는 Type I으로, 대부분 미세기공으로 이루어져 있으며, 약간의 중간기공을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. PCFS(8)의 경우에 0.4 P/P_0까지 질소 흡착량이 가파르게 증가하였으나, PCFS(6)의 질소 흡착량 보다 적은 것으로 나타났다. 0.4 P/P_0 이후부터는 PCFS(8)의 질소흡착량이 PCFS(6)보다 컸는데, 이는 활성화제의 몰수가 증가에 따라 활성화도가 커지면서, 미세기공들 간의 연결로 중간/거대기공이 형성된 것으로 여겨진다[19].

PCFS(6)과 PCFS(8)의 기공특성을 상세하게 알아보기 위하여 밀도범함수이론(density functional theory : DFT)으로 공극분포도를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 볼 수 있듯이, Figure 3의 질소 흡착등온곡선과 상응하게 PCFS(6)의 미세기공 분포량이 PCFS(8)의 분포량 보다 크게 나타났다. 또한, PCFS(6)는 주로 미세기공이 분포하지만, 높은 몰수의 활성화제로 처리된 PCFS(8)에서는 6 nm 이하의 작은 중간기공이 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 설명하였듯이 미세기공들 간의 연결로 인하여 중간기공으로 확대되기 때문으로 생각된다. CFS, PCFS(6), PCFS(8)의 기공특성을 Table 1에 정리하여 나타내었다. PCFS(6), PCFS(8)의 경우 비표면적이 KOH 활성화에 의하여 2000 m^2/g 이상 증가하였다. 8 M의 KOH 활성화제로 처리된 PCFS(8)가 더 높은 농도의 활성화제로 처리됨에도 불구하고 PCFS(6)의 비표면적이 PCFS(8)보다 큰 값을 나타내었는데, 이는 미세기공들 간의 연결에 의한 중간기공 형성 때문으로 여겨지며, 이 결과는 질소 흡착등온곡선과 일치하는 것으로 나타났다.

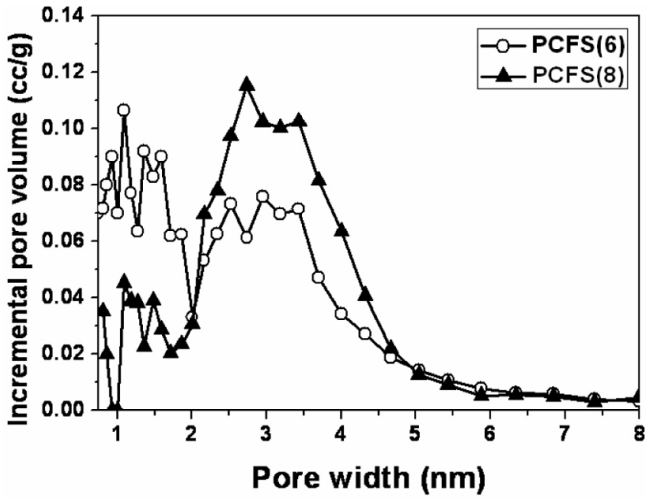

Figure 4. Pore size distribution as calculated by DFT.

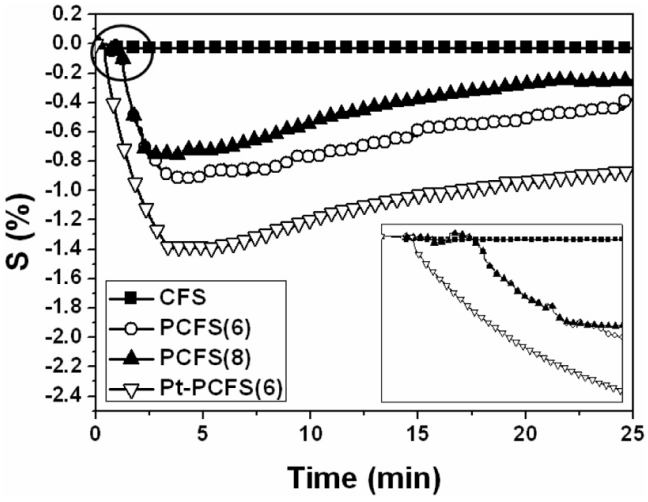

Figure 5. Resistive response over time for H_2 (4%) gas sensing.

3.3. 가스센서의 수소가스 감응특성 평가

본 실험에서는 수소가스 감응 특성을 4%의 수소가스를 주입하면서, 상온에서 측정하였다. 먼저 반응기내에 약 5 min간 질소가스를 주입하여, 가스센서의 저항을 안정화 하였다. 가스센서의 저항이 안정화되면 수소가스를 주입하여 가스센서의 저항변화로부터 반응성 및 민감성을 관찰하였으며, 반응종료 후에는 수소가스의 주입을 차단하고 질소가스를 주입하며 센서의 회복성을 관찰하였다.

시간에 따른 수소 가스 노출에 대한 감응특성을 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 수소가스에 대한 민감도(S)는 다음 식 (1)에 의하여 정의된다[20,21].

$$S(\%) = \frac{\Delta R}{R_n} \times 100 = \frac{R_h - R_n}{R_n} \times 100 \quad (1)$$

여기에서, R_h는 수소가스 노출에 대한 센서의 저항값이고, R_n은 질소가스 분위기에서 센서의 저항값으로 정의된다. 일반적으로 P-형 반도체 특성을 나타내는 탄소재료 가스센서는 산화성 가스(NO, NO_2, O_2 등) 흡착시 탄소재료는 산화되어 전자를 잃고 가전도대의 정공의 밀도가 증가하여, 그 결과 페르미 레벨이 가전도대로 이동하여 전기저항은 감소한다. 반대로 환원성 가스(NH_3, CO, H_2 등) 흡착시 탄소재료는 환원되어 전자를 받아들이고 정공의 밀도가 감소하여, 그 결과 페르미 레벨이 전도대로 이동하여 전기저항이 증가하는 현상이 나타난다[22-24]. 하지만 탄소재료는 화학적 활성화를 거쳐 활성탄소가 되면, 가스흡착에 의한 전기저항의 변화가 반도체적 특성에 따르지 않는다. 본 연구진[25]은 다공성 탄소나노섬유의 NO, CO 가스에 대한 감응특성에 관하여 다공성 탄소나노섬유의 경우는 흡착된 가스가 기공을 채워주면서 전자도약의 효과에 의해 전자이동이 용이하게 되고, 그 결과 전도도가 증가하여 전기저항이 감소된다고 보고한 바 있다.

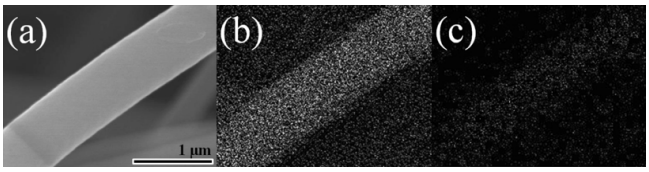

Figure 6. (a) SEM and EDS images of Pt-PCFS(6), (b) carbon map, and (c) platinum map.

Figure 3에서 확인할 수 있듯이 비기공성인 CFS는 가스를 흡착할 수 있는 기공이 거의 없기 때문에 수소 가스에 대하여 저항변화율이 거의 없어 수소가스에 대한 감응특성을 보이지 않았다. 반면, PCFS(6), PCFS(8)은 활성화에 의하여 기공특성을 갖게 되면서 수소 가스에 대한 민감도가 각각 약 -0.9, -0.7% 정도로 나타났다. 이 결과는 수소가스와의 반응이 탄소나노튜브의 경우(1~2%)에 비하여 다소 작은 편이지만, 탄소나노섬유를 활성화하여 얻어진 결과 값으로 이는 화학적 활성화에 의하여 기공구조가 형성되어 수소 가스의 흡착점이 증가하였기 때문으로 여겨진다. 이때, PCFS(6)이 PCFS(8)보다 저항변화율이 큰 것은 Table 1에서 확인할 수 있듯이, 일반적으로 가스분자 흡착에 유리하다고 알려진 미세기공의 분포율이 PCFS(8)에 비하여 약 1.5배 크기 때문으로 여겨진다[26,27].

또한, Pt 촉매가 증착된 수소가스 센서(Pt-PCFS(6))는 Pt촉매의 증착에 의하여 수소 가스에 대한 저항변화율이 PCFS(6) 보다 약 1.6배 증가하였고, 수소 가스 주입으로부터 수소 가스에 의한 저항변화의 안정화까지 반응속도는 0.23에서 0.44 %/min으로 약 1.9배 증가하였다. 이 결과는 Pt 촉매의 증착에 의하여 수소가스의 흡착시에 일어나는 spillover 현상이 가스 흡착속도와 전자도약에 의한 전자이동을 증가시켰기 때문이라고 여겨진다[25,28,29].

수소가스 감응특성 결과로부터, 상온에서 높은 흡착특성을 갖는 다공성 탄소나노섬유를 이용하여 기존 금속산화물 가스센서의 높은 작동온도(200~600 ℃)로 인한 효율성 문제 및 탄소나노튜브 가스센서의 느린 응답속도 문제를 해결하고, 증착된 Pt 촉매와 수소가스의 catalytic spillover 현상에 의하여 효과적으로 감응특성이 향상됨을 알 수 있었다[5-10].

3.4. Pt 촉매가 증착된 다공성 탄소나노섬유의 EDS 분석 결과

EDS를 이용한 원소분석 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에서 Pt-PCFS(6)는 PCFS(6)과 직경 차이를 보이지 않고, 섬유상 이외에는 확인되지 않았으나, Figure 6(c)의 원소분석 사진에서 Pt가 고르게 분포되어 증착되었음을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Pt가 탄소나노섬유의 표면에 얇고 고르게 증착되었기 때문으로 생각된다. 또한, 원소분석결과 탄소와 Pt의 원자비가 각각 94.29, 5.05%를 나타내었다. 이 외에 0.66%의 산소가 검출되었는데, 이는 다공성 탄소나노섬유에

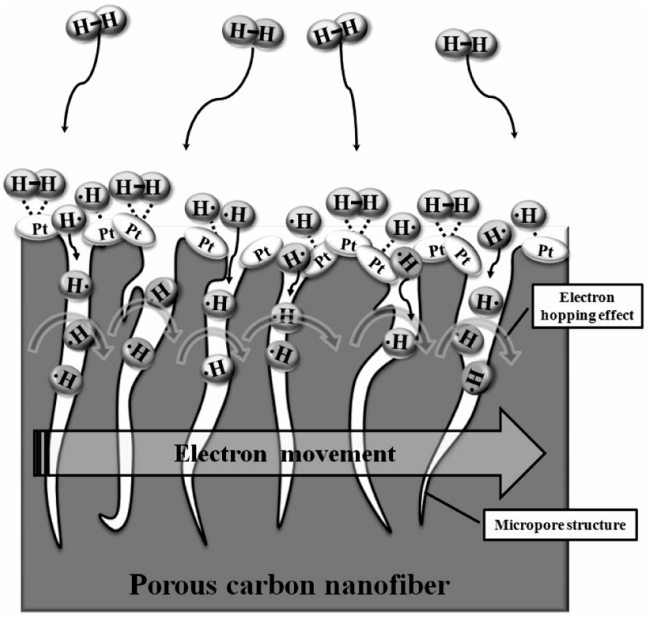

Figure 7. Suggested gas sensing mechanism of Pt deposited porous carbon nanofibers.

흡착된 산소가 검출된 것으로 여겨진다. 다공성 탄소나노섬유 표면에 얇고 고른 피막을 형성한 Pt 나노입자는 수소 분자가 흡착될 시 catalytic spillover 현상을 일으켜 수소가스분자를 해리시켜 수소가스의 전자이동성을 증가시키고, 전자도약 효과가 용이하게 된 것으로 생각된다[25,30].

3.5. Pt 촉매가 증착된 다공성 탄소나노섬유의 수소가스 감지 메커니즘

본 연구에서는, 수소 가스 분자의 흡착에 의하여 수소가스센서의 전기저항이 감소하였다. 일반적으로 탄소재료는 탄소재료와 흡착된 가스 사이에서의 전하 이동으로 P-형 반도체 특성을 나타낸다. 하지만 다공성 탄소나노섬유를 이용한 가스센서는 P-형 / N-형의 반도체적 특성을 나타내지 않는다. 이는 화학적 활성화 과정을 거치며, 기공이 형성되고 결정질 구조가 파괴되기 때문으로 생각된다. 전기저항은 수소가스 분자와 다공성 탄소나노섬유의 기공구조에 의존하여 변화한다. 센서의 전기저항을 안정화하기 위하여 수소가스를 주입하기 전에 질소 가스를 주입한다. 이는 질소 가스 흡착시 상온에서 매우 안정한 질소 가스 분자가 다공성 탄소나노섬유의 미세기공 사이에서 절연체 역할을 하여 전기저항의 변화에 영향을 미치지 않게 하기 위함이다.

반면에, 수소가스 흡착에 따른 센서의 전기저항 감소는 Figure 7에 나타낸 것과 같이 미세기공에 흡착된 수소가스가 기공 사이를 이어주어 전자도약 현상이 발생하고, 그 결과 전자이동이 원활하게 되어 전기저항이 감소하는 것으로 생각된다. Pt 촉매의 증착시 다공성 탄소나노섬유 가스센서의 민감도가 증가하는 것은 다공성 탄소나노섬유 표면에 증착된 Pt 나노입자에 의하여 수소 가스흡착시에 발생하는 catalytic spillover 현상 때문으로 생각된다. 다공성 탄소나노섬유의 미세기공에 흡착되는 수소 가스 분자는 다공성 탄소나노섬유 표면의 Pt 나노입자에 의하여 해리되어 흡착된다. 해리된 수소가스 분자는 미세기공에 빨려 들어가 라디칼을 갖는 H · 상태로 존재하여 전자이동성이 증가하고, 그 결과 미세기공에서 발생하는 전자도약 현상이 원활하여 전기저항의 감소폭이 증가하는 것으로 여겨진다[28-30].

4. 결 론

본 연구에서는, 다공성 탄소나노섬유의 기공특성과 Pt의 촉매효과에 의한 수소가스 감응특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 다공성 탄소나노섬유의 높은 비표면적과 미세기공율이 수소가스의 흡착에 유리하게 작용하였는데, 이는 다공성 탄소나노섬유 표면에 흡착되는 수소가 Pt 나노입자 피막과의 catalytic spillover 현상에 의하여 전자도약을 원활하게 하기 때문으로 여겨진다. 따라서 Pt 촉매가 증착된 수소가스센서는 화학적 활성화에 의한 기공특성과 Pt 나노입자의 촉매효과에 의하여 감응특성을 보임을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 2009년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

1. J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, *Adv. Mater.*, **13**, 1384 (2001).
2. J. Suehiro, S. I. Hidaka, S. Yamane, and K. Imasaka, *Sens. Actuators B*, **127**, 505 (2007).
3. S. Kikukawa, *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 1425 (2008).
4. W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, and C. Rivkin, *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 2462 (2011).
5. Y. H. Park, H. K. Song, and C. S Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 818 (2008).
6. A. Šetkus, S. Kaciulis, L. Pandolfi, D. Senulienė, and V. Strazdienė, *Sens. Actuators B*, **111**, 36 (2005).
7. Y. H. Park, H. K. Song, C. S. Lee, and J. G. Jee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 818 (2008).
8. S. H. Lee, J. S. Im, S. C. Kang, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, and Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **497**, 191 (2010).
9. W. Li, N. D. Hoa, and D. Kim, *Sens. Actuators B*, **149**, 184 (2010).
10. S. Ju, J. M. Lee, Y. Jung, E. Lee, W. Lee, and S. J. Kim, *Sens. Actuators B*, **146**, 122 (2010).
11. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 4112 (2008).
12. J. S. Im, S, J. Park, and Y. S. Lee, *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 1423 (2009).
13. J. S. Im, S. J. Park, T. Kim, and Y. S. Lee, *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 3382 (2009).
14. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, **318**, 530 (2008).
15. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, *Curr. Appl. Phys.*, **8**, 736 (2008).
16. E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and F. Béguin, *Carbon*, **43**, 786 (2005).
17. S. H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, and I. Mochida, *Carbon*, **42**, 1723 (2004).
18. R. L. Tseng and S. K. Tseng, *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 428 (2005).
19. M. Król, G. Gryglewicz, and J. Machnikowski, *Fuel Process. Technol.*, **92**, 158 (2011).
20. M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M. A. Signore, E. Serra, and R. Giorgi, *Sens. Actuators B*, **135**, 289 (2008).

21. H. Q. Nguyen and J. S. Huh, *Sens. Actuators B*, **117**, 426 (2006).
22. J. Moon, J. A. Park, S. J. Lee, T. Zyung, and I. D. Kim, *Sens. Actuators B*, **149**, 301 (2010).
23. W. S. Cho, S. I. Moon, K. K. Paek, Y. H. Lee, J. H. Park, and B. K. Ju, *Sens. Actuators B*, **119**, 180 (2006).
24. J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imasaka, and M. Hara, *Sens. Actuators B*, **114**, 943 (2006).
25. J. S. Im, S. C. Kang, S. H. Lee, and Y. S. Lee, *Carbon*, **48**, 2573 (2010).
26. M. J. Jung, J. W. Kim, J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 410 (2009).
27. J. S. Im, J. S. Jang, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 914 (2009).
28. A. A. Shukla, P. V. Gosavi, J. V. Pande, V. P. Kumar, K. V. R. Chary, and R. B. Biniwale, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 4020 (2010).
29. Y. Y. Liu, J. L. Zeng, J. Zhang, F. Xu, and L. X. Sun, *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**, 4005 (2007).
30. H. S. Chiu, P. I. Lin, H. C. Wu, W. H. Hsieh, C. D. Chen, and Y. T. Chen, *Carbon*, **47**, 1761 (2009).