Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 6, December 2019, 719-725
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1082

Article

활성탄소섬유에 도입된 산소작용기가 유독성 화학작용제 감응특성에 미치는 영향

김수현*, · 김민지*,** · 송은지*,** · 이영석*,**,†**

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2019년 10월 17일 접수, 2019년 11월 5일 심사, 2019년 11월 7일 채택)

Effects of Oxygen Functional Groups introduced onto Activated Carbon Fibers on Gas Sensing Property of Chemical Warfare Agent

Su Hyun Kim*,, Min-Ji Kim*,**, Eun Ji Song*,**, and Young-Seak Lee*,**,†**

**Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea*
***Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea*
(Received October 17, 2019; Revised November 5, 2019; Accepted November 7, 2019)

초 록

본 실험에서는 활성탄소섬유에 산소플라즈마 처리를 실시하여 산소작용기 도입 함량에 따른 유독성 화학작용제의 모사 가스인 dimethyl methylphosphonate (DMMP) 감응특성에 대하여 고찰하였다. 산소플라즈마 처리 유량이 증가할수록 활성탄소섬유 표면에 산소가 6.90%에서 최대 36.6%까지 도입되어 DMMP 가스 감응특성에 영향을 미치는 -OH가 증가하였다. 그러나 유량이 증가할수록 산소플라즈마 처리 시 발생한 산소 활성종으로 인하여 활성탄소섬유 표면에 식각이 발생하여 비표면적은 감소하는 경향을 보였다. DMMP 가스센서의 저항변화율은 산소플라즈마 처리 유량이 증가함에 따라 4.2%에서 최대 25.1%까지 증가하였다. 이는 산소플라즈마 처리로 인하여 활성탄소섬유에 발달된 -OH와 DMMP 가스의 수소결합으로 인한 것이라 여겨진다. 따라서 산소플라즈마 처리는 상온에서 유독성화학작용제 가스를 감지하기 위한 중요한 표면처리 방법 중 하나라고 판단된다.

Abstract

In this study, activated carbon fibers were treated with oxygen plasma to investigate gas sensing properties of the dimethyl methylphosphonate (DMMP), which is a simulant gas of the chemical warfare agent, according to oxygen functional group contents. As the flow rate of oxygen plasma treatment increased, oxygen groups were introduced to the surface of activated carbon fibers from 6.90 up to 36.6%, increasing the -OH group which influences the DMMP gas sensing properties. However, as the flow rate of oxygen plasma increases, the specific surface area tends to decrease because etching on the surface of activated carbon fibers occurs due to active species generated during the oxygen plasma treatment. The resistance change rate of the DMMP gas sensor increased from 4.2 up to 25.1% as the oxygen plasma treatment flow rate increased. This is attributed to the hydrogen bonding between DMMP gas and introduced hydroxyl functional group on activated carbon fibers by the oxygen plasma treatment. Therefore, the oxygen plasma is considered to be one of the important surface treatment methods for detecting chemical warfare agents at room temperature.

***Keywords**: Oxygen functional group, Chemical warfare agent, Dimethyl methylphosphonate, Gas sensor, Activated carbon fibers*

1. 서 론

최근, 유독성 화학작용제의 반인륜적인 사용으로 인하여 이에 대한 우려가 증가하고 있다[1]. 이중 잘 알려진 화학작용제에는 사린, 소만 가스 등이 있으며 무색, 무취의 특성을 가진다. 이들은 신경전달물질 아세틸콜린(acetylcholine)의 효소 분해를 억제하게 하는데, 이 아세틸콜린의 축적은 지속적인 신경 자극과 근육 수축을 일으키고 경련, 호흡부전 및 사망까지 이어지게 된다[2,3]. 이러한 화학작용제는 개발, 생산 및 사용을 금지하는 협약 이후에도 전쟁 지역뿐만 아니라 테러리스트에 의해 사용되어, 군사 및 민간인들에게 치명적인 위험을 초래하고 있다[4]. 이러한 사건들은 사람들을 방호하기 위하여 유독성 화학작용제를 조기에 감지해야 할 필요성을 느끼게 한다. 최근에는 사린가스의 심각한 인체유해성으로 인하여 dimethyl methylphosphonate (DMMP) 가스를 이용한 연구가 증가하고 있다[1-4].

한편 가스센서는 가연성, 인화성 및 독성 가스를 감지하는데 사용될 수 있으며, 전극 재료에 따라 높은 감도, 선택성, 빠른 응답시간 및

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

높은 회복성을 보인다[5]. 가스센서는 측정 방식에 따라 반도체식, 고체 전해질식, 전기화학식, 촉매연소식 등으로 분류될 수 있다. 그 중 반도체식 가스센서는 제조가 용이하고 가스에 대한 감응특성이 뛰어나 활발한 연구가 진행되고 있다[6,7]. 금속산화물 반도체(metal oxide semiconductors, MOS)센서는 높은 감도와 빠른 응답속도를 가지고 있어, 이를 이용하여 DMMP 가스를 감지하려는 시도가 진행되고 있다[8]. 그러나 이는 200 ℃ 이상의 높은 구동온도를 필요로 한다는 단점이 있다[9]. 이러한 금속재료를 대체하기 위하여 다양한 탄소재료 기반의 가스센서 연구가 진행되었다. 그 중 탄소나노튜브는 안정성이 뛰어나고, 전도도가 높으며, 상온에서 사용가능하다는 장점이 있어 전극재료로 주목받았지만, 감응 시간이 길고 그 회복시간이 24 h 이상 필요하다는 단점이 있다[10].

반면 활성탄소섬유 기반 가스센서는 가스가 미세기공에 흡착되고 흡착된 가스가 전자 도약(electron hoping) 효과를 일으켜 전기저항이 변화되는 원리로 작동되며, 상온에서도 높은 감지능을 갖는 것으로 알려져 있다[11]. 또한, 섬유표면에 존재하는 활성화 공정에 의하여 형성된 미세기공으로 인하여 가스 확산 경로가 짧아 흡착속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며 흡착질과 분리가 쉬워 재생성이 좋다고 알려져 있다[12,13]. 또한, 활성탄소섬유의 가스 감지능을 향상시키기 위하여 전자선 조사, 산처리, 플라즈마와 같은 다양한 표면처리가 진행되고 있다[12,14]. 이 중 플라즈마 처리는 조작이 용이하고 별도의 용매를 필요로 하지 않으며, 표면에 화학적인 활성부위를 생성시켜 표면에너지를 증가시키고, 재료의 특성을 변화시키지 않으면서 주입 가스에 따라 다양한 작용기 도입이 가능하다는 장점이 있다[15]. 플라즈마 처리시간 동안 많은 양의 전자, 광자, 자유 라디칼 및 이온 등이 노출된다. 특히 산소플라즈마 처리 시에는 O^-, O^{2-}, O^*, O^+, e^-와 같은 활성종들이 발생하며 이들은 표면 처리 및 식각(etching)과 같은 효과를 나타낸다[16,17].

따라서 본 연구에서는 상온에서 작동하는 고감도의 DMMP 가스센서를 제조하기 위하여 그 전극재료로 활성탄소섬유를 사용하였다. 이에 산소플라즈마 처리를 통하여 산소작용기를 도입하여 산소플라즈마 처리 유량에 따른 활성탄소섬유의 표면화학적 특성 및 기공특성 변화에 대하여 알아보았다. 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유 전극을 DMMP 가스에 노출시켜 저항변화율을 측정하였으며 다양한 농도 조건에서의 DMMP 가스 감응특성에 대하여 고찰하였다. 또한 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 선택성을 확인하기 위하여, CO, NO 및 Acetaldehyde (AcH) 가스에 노출시켜 비교 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 활성탄소섬유 제조

본 실험에서는 PAN계 안정화 섬유(Kolon Industries, Inc., Korea)에 2M 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH, 95.0%, Samchun, Korea) 활성화제를 사용하여 활성탄소섬유를 제조하였다. 먼저 PAN계 안정화 섬유를 질소분위기에서 1 ℃/min의 승온속도로 800 ℃에서 1 h 동안 열처리하였다. 이렇게 탄화된 섬유 10 g을 KOH 용액에 넣고 상온에서 3 h 동안 250 rpm의 회전속도로 교반하였다. 그 후 질소분위기에서 5 ℃/min의 승온속도로 750 ℃까지 승온하고 2 h 동안 유지하여 활성화하였다. 활성화된 샘플은 증류수로 반복 세척하여 남아있는 KOH를 제거한 후, 최종적으로 활성탄소섬유를 제조하였다. 제조된 활성탄소섬유를 자체 제작한 페인트 쉐이커로 분쇄 후 75 μm체를 이용하여 걸러 균일한 입자크기를 유지하도록 하였다.

2.2. 활성탄소섬유의 산소플라즈마 처리

활성탄소섬유 표면에 균일한 산소작용기 도입을 위하여, 플라즈마 장치(CUTE-1MPR, Femto Science. Co., Korea)를 이용하였다. 이 장치는 감압 펌프, 알루미늄 합금 반응기(200 × 240 × 160 mm), 가스 유량 조절기, 전원 공급기 등으로 구성되어 있다. 표면 처리 시, 활성탄소섬유 0.5 g을 니켈 보트에 넣은 후 산소플라즈마 처리를 진행하였으며, 그 과정은 다음과 같다. 먼저 감압 펌프를 이용하여 플라즈마 반응기 내부를 진공 상태로 전환하였다. 이후, 산소 가스 주입 유량을 20, 40 및 60 sccm으로 달리하여 플라즈마 처리를 실시하였다. 이때 그 반응시간은 10 min, 전력은 50 W, 주파수는 50 kHz로 고정하였다. 이렇게 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유는 유량 변수에 따라 각각 O20-ACF, O40-ACF 및 O60-ACF으로 명명하였으며 미처리 활성탄소섬유는 ACF라고 명명하였다.

2.3. 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 특성 분석

산소플라즈마 처리가 활성탄소섬유 표면의 작용기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Corp., England)를 이용하여 확인하였다. 또한, 3-flex (Micromeritics Instrument Corp., US) 장비를 이용하여 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 기공특성을 분석하였다. 이때 비표면적 및 기공분포도는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET)와 Density Functional Theory (DFT)식을 이용하여 계산하였다. 각 샘플들은 분석 전에 전처리를 수행하여 샘플에 흡착된 수분과 불순물들을 제거하였다.

2.4. 가스센서 전극 제조

제조된 활성탄소섬유 샘플을 이용하여 가스센서용 전극을 제조하기 위하여, 디메틸포름아마이드(dimethylformamaide, Aldrich, USA) 1 g에 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유 0.02 g을 넣은 후 초음파 분산기를 통하여 분산시켰다. 다음 제조된 샘플을 Pt 전극이 스퍼터링되어 있는 실리콘 웨이퍼에 10 μL 로딩하고 상온에서 4 h 동안 건조하였다. 다음 샘플이 로딩되어 있는 실리콘 웨이퍼에 실버페이스트(Elcoat P-100, CANS)로 실버와이어(Ø 0.1)를 연결하고 건조하여 가스센서 전극을 제조하였다.

2.5. 활성탄소섬유로 제조된 전극의 DMMP 감응특성 평가

산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 DMMP 감응특성을 평가하기 위하여 전위계 시스템(Keithley 6514)을 이용하여 제조된 가스센서 전극의 저항 변화를 측정하였다. 제조된 가스센서 전극을 반응기에 넣고 저항을 안정화시키기 위해 공기를 15 min 동안 주입시켜 샘플 표면 흡착점의 변화가 없도록 하였다. 다음 10, 50 및 100 ppm의 농도를 갖는 DMMP 가스를 500 sccm으로 20 min 동안 주입하였다. 이때 가스센서의 저항변화율은 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$S\ (\%) = \frac{\Delta R}{R_{Air}} \times 100 = \frac{R_{DMMP} - R_{Air}}{R_{Air}} \times 100 \qquad (1)$$

이때 R_{Air}는 반응기에 공기만 주입할 때 나타나는 전극의 저항 값이며, R_{DMMP}는 DMMP 가스에 노출되었을 때의 저항 값을 나타낸다.

Table 1. XPS Analysis of the Untreated and Oxygen Plasma-treated ACFs

Sample	Elemental content (Atomic %)		O/C (%)
	C	O	
ACF	93.10	6.90	7.4
O20-ACF	72.9	27.1	37.2
O40-ACF	67.9	32.1	47.3
O60-ACF	63.4	36.6	57.8

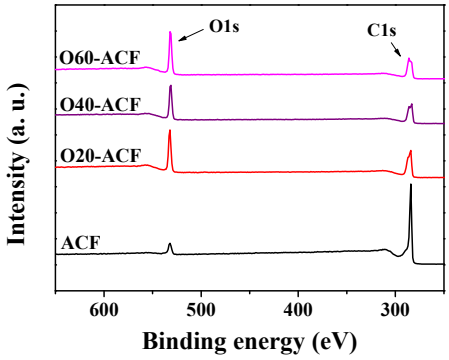

Figure 1. XPS spectra of the untreated and oxygen plasma-treated ACFs.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 표면특성

산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 표면특성을 살펴보기 위하여 XPS 분석을 진행하였으며 그 결과를 Figure 1 및 Table 1에 나타내었다. Figure 1(a)에서 284.5, 532.8 eV 부근에서 각각 C1s, O1s 피크가 나타남을 확인하였으며[18], 산소플라즈마 처리 유량이 증가할수록 O1s 피크가 증가하는 것을 볼 수 있었다. Table 1으로부터 ACF, O20-ACF, O40-ACF 및 O60-ACF의 산소와 탄소의 비율(O/C)이 각각 7.4, 37.2, 47.3, 57.8%로 산소플라즈마 처리 유량이 증가할수록 활성탄소섬유 상대적으로 표면의 탄소함량은 감소하는 반면 산소함량은 증가하는 것을 보였다. 이는 산소플라즈마 처리 유량이 증가할수록 기존 활성탄소섬유 표면의 탄소구조가 파괴되면서 새로운 산소관능기가 도입됨으로 인한 것이라 판단된다. 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 표면 결합구조와 그 함량을 확인하기 위하여 C1s 피크를 pseudo-Voigt식 (2)에 의해 세부피크로 분할하였다.

$$F(E) = H\left[(1-S)\exp\left(-\ln 2\left(\frac{E-E_0}{FWHW}\right)^2\right)+\frac{S}{1+\left(\frac{E-E_0}{FWHW}\right)^2}\right] \quad (2)$$

위 식에서 F(E)는 에너지 E에서의 강도(intensity)를 의미하고, H는 피크의 높이, S는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 shape function을, E_0는 피크의 중심값, FWHM은 피크의 반폭 값을 의미한다[19]. Figure 2와 Table 2에 각각 C1s 피크의 분할 결과와 이때 작용기의 종류, 결합에너지 및 함량을 나타내었다. Cls 피크는 284.5, 285.4, 286.1, 287.2, 288.0, 289.0 eV의 결합에너지 부근에서 분해될 수 있으며, 이들은 각각 C-C(sp^2), C-C(sp^3), C-O, C-O-C, C=O, O=C-O 결합과 관련되어 있다[20]. Table 2에서 볼 수 있듯이 산소플라즈마 처리가 실시되면서 C-C(sp^2)는 감소하는 반면 C-C(sp^3) 결합은 증가하였는데 이는 산소플라즈마 처리로 인해 발생한 산소 활성종들이 활성탄소섬유 표면의 이중결합을 파괴시키고 단일결합을 형성함으로 인한 것이라 여겨진다[21]. 이후 표면에 생성된 산소결합에 계속해서 추가로 산소 활성종들이 반응하면서 오히려 C-C(sp^2)와 C-C(sp^3) 결합 모두 감소한 것으로 사료된다. 또한, 산소플라즈마 처리를 실시함에 따라 표면에 존재하는 C-O, C=O 결합이 증가하였다. 이는 플라즈마처리 과정에서 탄소의 외각(edge)에 존재하는 C-H 및 C-C 결합의 일부가 파괴되고, 그 자리(site)에 산소 활성종과 반응함으로 인하여 나타난 결과라고 판단된다[22]. 이후 생성된 결합에 또 다른 산소 활성종들이 반응하여 C-O-C, O=C-O 결합이 생성된 것으로 사료된다.

3.2. 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 기공특성

가스센서는 특정가스가 흡착되면서 발생하는 전기적 특성의 변화를 이용하여 가스를 검지하게 되므로, 전극재료의 기공특성 또한 가스 감응특성에 큰 영향을 미친다[23]. 본 실험에 사용된 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 기공특성 변화를 77 K 질소흡착법으로 평가하였으며 Table 3에 제조된 샘플의 기공특성을 나타내었다. BET식을 통해 계산된 ACF, O20-ACF, O40-ACF 및 O60-ACF 샘플은 각각 305.20, 295.26, 289.82 및 284.38 m^2/g의 비표면적을 나타내었다. 산소플라즈마 처리된 샘플은 미처리 샘플에 비해 모두 감소한 비표면적을 보여주었으며, 또한, 산소플라즈마 처리 유량이 증가함에 따라서 감소하였다. 또한 Table 3로부터 산소플라즈마 처리 유량이 증가함에 따라서 기공부피와 미세기공의 부피가 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 산소플라즈마 처리 유량이 20, 40 sccm일 때 기공부피와 미세기공 부피가 동시에 감소하다가 60 sccm일 때 증가한 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 비표면적과 미세기공의 변화는 산소플라즈마 처리 과정에서 발생한 고에너지의 산소 활성종들이 활성탄소섬유 표면과 충돌하여 그 표면구조가 파괴됨으로 인한 것이라 여겨진다. 특히 60 sccm 처리 조건에서 기공부피와 미세기공 부피가 증가한 이유는, 산소플라즈마 처리 유량이 증가하면서 반응기내에서 더 많이 발생한 활성종에 의하여 활성탄소섬유 표면에 식각(etching)효과가 발생하고, 이로 인하여 활성탄소섬유의 표면 결정이 완전히 제거되어 비표면적은 감소하면서 기공이 확대된 것으로 여겨진다[24]. 또한 Figure 3에서 모든 샘플들은 0.1 P/P_0 이하에서 질소 흡착량이 크게 증가하고 0.2 P/P_0 이하에서는 변화가 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. 이는 IUPAC의 흡착등온선 분류에 따라 Type I 형태에 해당하며, 이는 대부분이 미세기공이라는 것을 의미한다. 또한 제조된 샘플 모두 질소 흡착량이 큰 변화가 없는 것으로 보아 산소플라즈마 처리 유량이 증가하여도 비교적 일정한 기공 구조를 갖는 것으로 판단된다. 밀도함수이론(DFT)을 통해 계산된 기공분포도를 Figure 4에 나타내었다. 이로부터 미처리 및 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유는 대부분 0.8 nm 이하의 미세기공을 갖는 것으로 확인하였다.

3.3. 제조된 전극으로부터 DMMP 감응특성 평가

산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 DMMP 감응특성을 평가하기 위하여 제조된 샘플을 상온의 반응기에 넣고 공기를 15 min간 주입하여 가스센서 전극의 저항을 안정화 하였다. 이렇게 전극의 저항이 안정화된 다음 이를 DMMP 가스에 20 min 동안 노출시켜 반응성 및 민감도를 확인하였다. 반응 종료 후에는 DMMP 가스의 주입을 차단하고 회복성을 확인하기 위해 공기를 10 min 동안 주입하였다. 가스센

Table 2. Peak Parameters for C1s Component of the Untreated and Oxygen Plasma-treated ACFs

	Component	Peak position (eV)	Concentration (%)			
			ACF	O20-ACF	O40-ACF	O60-ACF
C(1)	C-C(sp^2)	284.5	81.85	53.57	52.21	51.05
C(2)	C-C(sp^3)	285.4	11.25	16.16	14.25	12.81
C(3)	C-O	286.1	4.76	3.62	4.71	6.01
C(4)	C-O-C	287.2	1.79	16.83	17.62	17.87
C(5)	C=O	288.0	0.29	6.93	7.70	8.11
C(6)	O=C-O	289.0	0.06	2.89	3.51	4.15

Table 3. Specific Surface Area and Porous Parameters of the Untreated and Oxygen Plasma-treated ACFs

Sample	Specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Micropore volume (cm^3/g)	Micropore/ total pore volume ratio (%)
ACF	305.20	0.1501	0.1213	80.8
O20-ACF	295.26	0.1184	0.1170	98.8
O40-ACF	289.82	0.1171	0.1150	98.2
O60-ACF	284.38	0.1256	0.1227	97.7

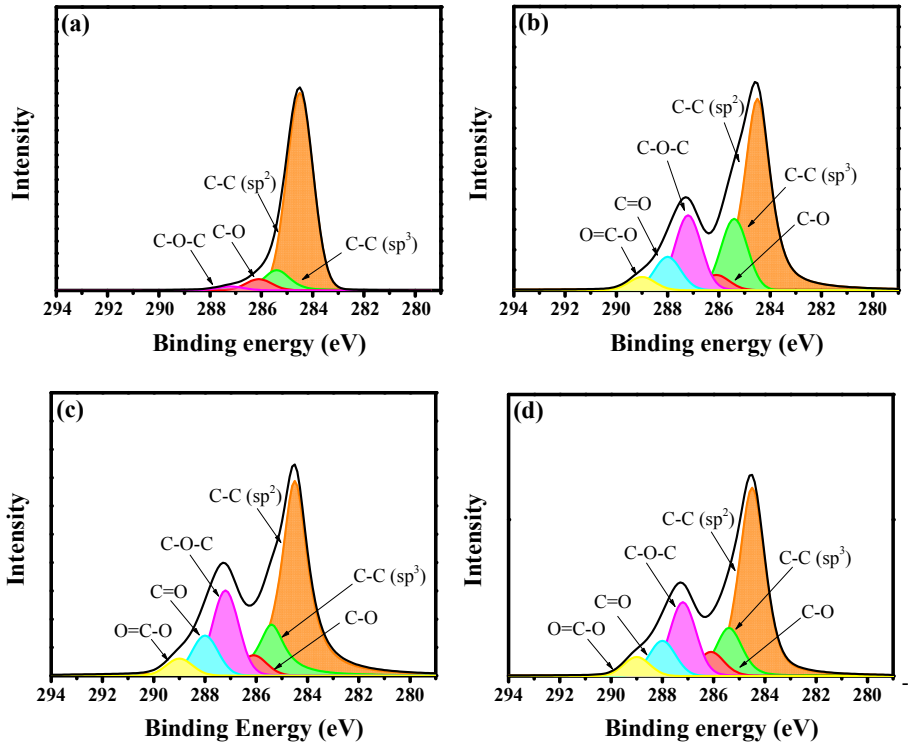

Figure 2. Cls core level spectrum of the untreated and oxygen plasma-treated ACFs; (a) ACF, (b) O20-ACF, (c) O40-ACF, (d) O60-ACF.

서의 감도는 저항변화율을 통해 계산되었고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 P형 반도체의 특성을 나타내는 활성탄소섬유는 전자를 주는(donor) CO, NH_3, DMMP 등과 같은 환원성 가스와 접촉했을 때 환원성 가스의 전자가 활성탄소섬유 쪽으로 이동하여 정공과 결합함으로써 정공밀도가 감소하여 저항이 증가하는 것으로 알려져 있다[25]. Figure 5에서 볼 수 있듯이 모든 샘플에서 저항이 증가하였으며 미처리 ACF의 경우 DMMP의 저항변화율이 4.2%로 가장 낮은 변화율을 보였지만, 가장 빠른 응답시간(9 min)을 보여 주었다. 반면 O20-ACF, O40-ACF 저항변화율은 각각 19.1, 25.1%로 크게 향상된 값 보여 주었고 응답시간은 모두 18 min이었다. 일반적으로 가스센서의 응답속도는 가스가 흡착하는 결합 위치와 관련되어 있다. sp^2 결합과 같은 낮은 결합에너지를 가지고 있는 자리에 흡착 시 빠른 응답속도를 보이는 반면 구조적 결함이나 산소 작용기와 같은 높은 결합에너지를 가지고 있는 자리에 흡착 시 가스센서의 응답속도가 느리다고

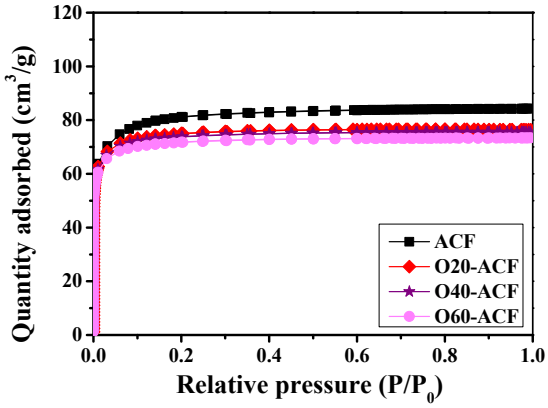

Figure 3. Nitrogen adsorption isotherms curve of the untreated and oxygen plasma-treated ACFs.

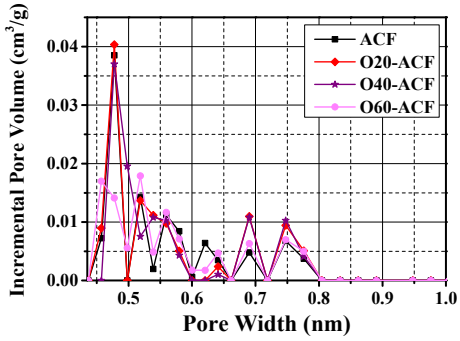

Figure 4. Pore-size distribution of the untreated and oxygen plasma-treated ACFs using DFT method.

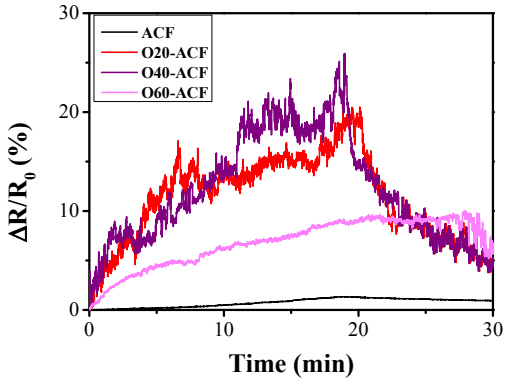

Figure 5. DMMP gas sensing property of the untreated and oxygen plasma-treated ACFs.

보고되어 있다[26,27]. Table 2에서 보여주는 것처럼, 미처리 ACF는 대부분 sp^2 결합으로 이루어져 있기 때문에, 이로 인해 빠른 응답시간을 보인 것이라 판단된다. 반면 O20-ACF, O40-ACF의 응답속도는 오히려 느려지고 저항변화율이 증가하였는데 이는 산소플라즈마 처리에 의해 sp^2 결합은 감소하고, 또 활성탄소섬유에 산소플라즈마 처리로 도입된 산소작용기에 의해 DMMP 가스에 존재하는 O=P 결합과의 수소결합으로 인하여 저항변화율은 크게 증가한 것이라 판단된다. Table 1의 XPS 분석 결과에서 보여주는 것처럼, ACF의 경우 6.90%의 산소 함량을 나타내는 반면, O20-ACF, O40-ACF의 경우 표면에 각각

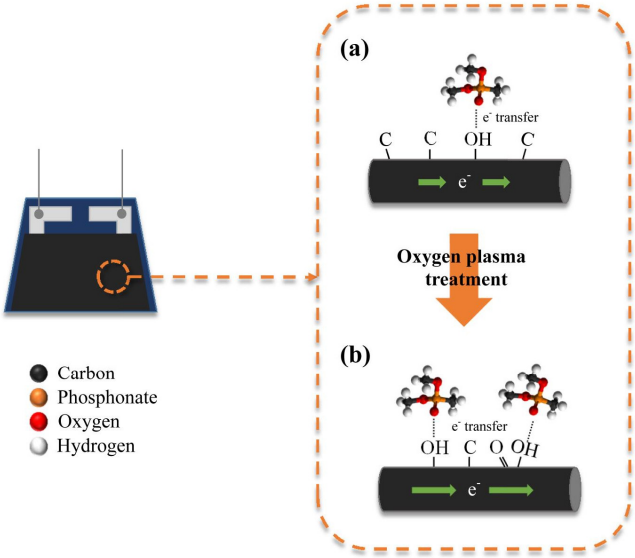

Figure 6. Gas sensing mechanism of (a) untreated ACF and (b) oxygen plasma-treated ACFs.

27.1, 36.6%의 산소가 존재하였고, C-O, C=O, O=C-O의 결합이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 표면작용기의 증가는 활성탄소섬유 표면에 존재하는 -OH와 DMMP 가스의 O=P와의 수소결합이 가능하며 이러한 수소결합은 DMMP 가스에서 ACF에 존재하는 기공으로 전자의 전달을 촉진시키고, 이로부터 DMMP 가스에 대한 민감성을 증가시킨 것으로 판단된다. 반면, O60-ACF의 저항변화율이 O20-ACF, O40-ACF 처리 조건에 비하여 감소한 것은, 미세기공 및 기공부피가 이 조건에서 증가한 이유와 같이 과량의 산소 활성종으로 인한 것이라 볼 수 있다. 이와 같이 60 sccm 처리 조건에서 활성탄소표면에 도입된 산소작용기는 본 실험 조건에서 오히려 역효과를 가져오는 것으로 확인되었다. Morrison은 표면에 존재하는 O^-는 환원성 가스와 빠르게 반응하는 반면에 O_2^-는 느리게 반응하며 O_2는 반응성이 없다고 보고하였다[28,29]. 이처럼 산소플라즈마 처리 유량이 60 sccm일 때 다량의 산소 활성종이 활성탄소섬유 표면에서 서로 반응하여 O_2^-와 O_2로 존재하고 그로 인해 DMMP 가스에 대한 낮은 저항변화율을 보인 것이라 여겨진다.

Figure 6에 미처리 및 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유의 DMMP 가스센서 작동 메커니즘을 나타내었다. 미처리된 활성탄소섬유의 경우 미세기공에 DMMP 가스가 흡착되거나 활성탄소섬유 표면에 존재하는 작용기와 일부 DMMP 가스와의 수소결합을 통하여 전자가 이동함으로써 DMMP 가스가 감지된다. 반면 활성탄소섬유에 산소플라즈마 처리를 실시할 경우 활성탄소섬유 표면에 DMMP 분자와 수소결합이 가능한 -OH가 증가하게 된다. 따라서 DMMP 가스가 활성탄소섬유 표면의 미세기공에서 흡착될 뿐만 아니라 DMMP 가스와 활성탄소섬유 표면의 -OH가 수소결합하여 전극에서 더 많은 DMMP 가스의 전자를 받아들이고, 그로 인해 정공 밀도가 감소하여 전기저항은 증가하게 된다. 따라서 활성탄소섬유에 산소작용기가 도입됨으로써 더 많은 DMMP 가스와 결합하여 높은 저항변화율을 보이며 민감도가 향상된 것을 확인하였다. Kim은 활성탄소섬유에 50, 100, 200 kGy의 전자선 조사 후 DMMP 감응특성을 평가하였다[30]. 이들 결과를 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유와 비교하여 보면, 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유 전극이 전자선 조사한 경우보다 초기 감지력은 우수

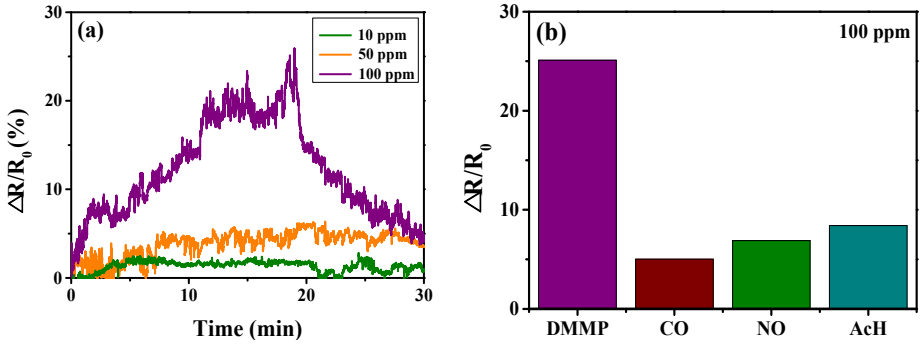

Figure 7. (a) DMMP gas sensing property of the O40-ACF at different DMMP gas concentration and (b) selectivity of the O40-ACF to other gases of CO, NO, and AcH at 100 ppm.

하였으나 회복성은 떨어지는 것을 보였다. 이는 각각의 표면처리 후 도입된 산소작용기에 의한 것이라 판단된다. 전자선 조사된 경우 6.90%에서 최대 18.36%까지 산소가 도입된 반면, 산소플라즈마 처리된 경우 최대 36.6%의 산소가 도입되어 활성탄소섬유 표면의 -OH의 양이 증가하였다. 이로 인해 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유가 더 많은 DMMP와 수소결합을 하고 이로부터 더 높은 저항변화율을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 산소플라즈마 처리된 활성탄소섬유에 더 많은 DMMP가 결합되어 있어 탈착 및 회복에는 낮은 성능을 보이는 것으로 판단된다.

본 실험조건에서 가장 우수한 감응특성을 보였던 O40-ACF 전극의 다양한 DMMP 가스 농도에서의 감응특성을 Figure 7(a)에 나타내었다. 100 ppm DMMP에서 25.1%의 저항변화율을 보인 반면 10, 50 ppm에서 각각 2.83, 6.36%의 저항변화율을 보였다. 또한 10, 50 ppm에서 회복성이 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 활성탄소섬유의 미세기공에 질소가스가 흡착되어 DMMP에 대한 저항변화율이 감소하고, 이로 인해 회복성 또한 저하된 것이라 판단된다. Figure 7(b)에서는 O40-ACF 전극의 DMMP 가스에 대한 선택성을 나타내었다. CO, NO, AcH 가스 감지능을 평가한 결과 각각 5.02, 6.89, 8.41%로 DMMP 가스에 대한 감지력이 월등히 높은 것을 확인하였다. DMMP, NO, AcH 모두 산소원자에 의한 수소결합을 가짐에도 불구하고 O40-ACF 전극에 대하여 높은 감지력을 보인 것으로 보아 산소플라즈마 처리를 통한 산소작용기의 도입은 활성탄소섬유가 DMMP를 선택적으로 감지할 수 있게 하는 중요한 표면처리라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소플라즈마 처리 유량에 따라 활성탄소섬유에 산소플라즈마를 실시하였으며, 그에 따른 DMMP 가스 감응특성을 비교 평가하였다. 이때 산소플라즈마 처리 유량을 각각 20, 40 및 60 sccm으로 실시하였으며, 산소플라즈마 처리 유량이 40 sccm일 때 100 ppm DMMP에서 25.1%의 최고 저항 변화율을 보였다. 이는 산소플라즈마 처리 시 활성탄소섬유 표면에 도입된 -OH와 DMMP 분자의 O=P와의 수소결합으로 인하여 전자가 DMMP에서 활성탄소섬유로 이동해 활성탄소섬유의 정공 밀도가 감소하여 저항변화율이 증가한 것으로 사료된다. 반면 CO, NO, AcH 가스에 대한 감응특성을 비교 평가해 본 결과 DMMP에서 가스 감응 선택성이 우수함을 확인할 수 있었다. 이로부터 산소플라즈마 처리는 DMMP를 선택적으로 감지할 수 있는 중요한 표면처리 방법 중 하나임을 확인할 수 있었다.

References

1. M. D. Ganji, Z. Dalirandeh, A. Khosravi, and A. Fereidoon, Aluminum nitride graphene for DMMP nerve agent adsorption and detection, *Mater. Chem. Phys.*, **145**, 260-267 (2014).
2. K. T. Alali, J. Liu, K. Aliebawi, P. Liu, R. Chen, R. Li, H. Zhang, L. Zhou, and J. Wang, Electrospun n-p WO_3/CuO heterostructure nanofibers as an efficient sarin nerve agent sensing material at room temperature, *J. Aollys Compd.*, **793**, 31-41 (2019).
3. J. Jun, J. S. Lee, D. H. Shin, J. Oh, W. Kim, W. N. and, Fabrication of a one-dimensional tube-in-tube polypyrrole/Tin oxide structure for highly sensitive DMMP sensor applications, *J. Mater. Chem.*, **33**, 17335-17340 (2017).
4. Y. C. Quintero and R. Nagarajan, Molecular and dissociative adsorption of DMMP, sarin and soman on dry and wet TiO_2(110) using density functional theory, *Surf. Sci.*, **675**, 26-35 (2018).
5. T. Alizadeh and L. H. Soltani, Reduced graphene oxide-based gas sensor array for pattern recognition of DMMP vapor, *Sens. Actuators B.*, **234**, 361-370 (2016).
6. M. J. Kim, S. Lee, K. M. Lee, H. Jo, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Effect of CuO introduced on activated carbon fibers formed by electroless plating on the NO gas sensing, *J. Ind. Eng. Chem.*, **60**, 341-347 (2018).
7. M. J. Kim, K. H. Kim, X. Yang, Y. Yu, and Y. S. Lee, Improvement in NO gas-sensing properties using heterojunctions between polyaniline and nitrogen on activated carbon fibers, *J. Ind. Eng. Chem.*, **76**, 181-187 (2019).
8. J. S. Lee, O. S. Kwon, S. J. Park, E. Y. Park, S. A. You, H. Yoon, and J. Jang, Fabrication of ultrafine metal-oxide decorated carbon nanofibers for DMMP sensor appliciation, *ACS Nano*, **5**, 7992-8001 (2011).
9. R. Yoo, S. Yoo, D. Lee, J. Kim, S. Cho, and W. Lee, Highly selective detection of dimethyl methylphosphonate(DMMP) using CuO nanoparticles/ZnO flowers heterojunction, *Sens. Actuators B*, **240**, 1099-1105 (2017).
10. J. S. Im, S. C. Kang, B. C. Bai, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, S. H. Lee, and Y. S. Lee, Thermal fluorination effects on carbon nanotubes for preparation of a high-performance gas sensor, *Carbon*, **49**, 2235-2244 (2011).
11. 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).
12. S. Lee, M. S. Park, M. J. Jung, and Y. S. Lee, NO gas sensing

of ACFs treated by E-beam irradiation in H_2O_2 solution, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **27**, 298-305 (2016).
13. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of chromium ion at low concentration using oxyfluorinated activated carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 432-438 (2015).
14. S. D. Kim, J. W. Kim, J. S. Im, S. H. Cho, and Y. S. Lee, Surface modification characteristics of activated carbon fibers for hydrogen storage, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **17**, 47-54 (2006).
15. B. C. Bai, H. U. Lee, C. W. Lee, Y. S. Lee, and J. S. Im, N_2 plasma treatment on activated carbon fibers for toxic gas removal: Mechanism study by electrochemical investigation, *Chem. Eng. J.*, **306**, 260-268 (2016).
16. J. Y. Jeong, J. Park, I. Henins, S. E. Babayan, V. J. Tu, G. S. Selwyn, G. Ding, and R. F. Hicks, Reaction chemistry in the afterglow of an oxygen-helium, atmospheric-pressure plasma, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8027-8032 (2000).
17. J. Duch, M. Mazur, M. G. Cepa, J. Podobinski, W. Piskorz, and A. Kotarba, Insight into the modification of electrodonor properties of multiwalled carbon nanotubes via oxygen plasma: Surface functionalization versus amorphization, *Carbon*, **137**, 425-432 (2018).
18. M. J. Jung, Y. Ko, K. H. Kim, and Y. S. Lee, Oxyfluorination of pitch-based activated carbon fibers for high power electric double layer capacitor, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 638-644 (2017).
19. S. C. Kang, J. S. Im, S. H. Lee, T. S. Bae, and Y. S. Lee, High-sensitivity gas sensor using electrically conductive and porosity-developed carbon nanofiber, *Colloids Surf. A*, **384**, 297-303 (2011).
20. M. J. Jung, M. S. Park, S. Lee, and Y. S. Lee, Effect of E-beam radiation with acid drenching on surface properties of pitch-based carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 319-324 (2016).
21. E. J. Song, M. J. Kim, J. I. Han, Y. J. Choi, and Y. S. Lee, Gas adsorption characteristics of by interaction between oxygen functional groups introduced on activated carbon fibers and acetic acid molecules, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 160-166 (2019).
22. S. J. Park and B. J. Kim, Surface characteristics and hydrogen chloride removal of activated carbon fibers modified by atmospheric pressure plasma treatment, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 611-617 (2004).
23. D. H. Kang, M. J. Kim, H. Jo, Y. J. Choi, and Y. S. Lee, Influence of the micropore structures of PAN-based activated carbon fibers on nerve agent simulant gas (DMMP) sensing property, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 191-195 (2018).
24. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Effects of the fluorination of activated carbons on the chromium ion adsorption, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 92-98 (2015).
25. M. S. Park, K. H. Kim, M. J. Kim, and Y. S. Lee, NH_3 gas sensing properties of a gas sensor based on fluorinated graphene oxide, *Colloids Surf. A*, **490**, 104-109 (2016).
26. S. Lee, M. J. Jung, K. M. Lee, and Y. S. Lee, Nitric oxide sensing property of gas sensor based on activated carbon fiber radiated by electron-beam, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 299-305 (2017).
27. N. Hu, Z. Yang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wang, X. Huang, H. Wei, L. Wei, and Y. Zhang, Ultrafast and sensitive room temperature NH_3 gas sensor based on chemically reduced graphene oxide, *Nanotechnology*, 25, 1-9 (2014).
28. S. R. Morrison, Mechanism of semiconductor gas sensor operation, *Sens. Actuators*, **11**, 283-287 (1987).
29. H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, and F. R. Zhu, Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sens. Actucators B*, **115**, 247-251 (2006).
30. M. J. Kim, E. J. Song, K. H. Kim, S. S. Choi, and Y. S. Lee, The textural and chemical changes in ACFs with E-beam and their influence on the detection of nerve agent simulant gases, *J. Ind. Eng. Chem.*, **79**, 465-472 (2019).