

과산화수소 용액에 담지된 활성탄소섬유의 전자선 조사에 따른 일산화질소 가스 감응

이상민 · 박미선 · 정민정 · 이영석[†]
충남대학교 응용화학공학과

NO Gas Sensing of ACFs Treated by E-beam Irradiation in H₂O₂ Solution

SANGMIN LEE, MI-SEON PARK, MIN-JUNG JUNG, YOUNG-SEAK LEE[†]

Dept. of Chemical engineering and Applied Chemistry, Chungnam National Univ.,
Gung-dong Yuseong-gu, Daejeon-Si, Chungcheongnam-do, 34134, Korea

Abstract >> In this study, we treated pitch-based activated carbon fibers (ACFs) in hydrogen peroxide using electron beam (E-beam) irradiation to improve nitrogen monoxide (NO) sensing ability as an electrode material of gas sensor. The specific surface area of ACFs treated by E-beam irradiation with 400 kGy increased from 885 m²/g (pristine) to 1160 m²/g without any changes in structural property and functional group. The increase in specific surface area of the E-beam irradiated ACFs enhanced NO gas sensing properties such as response time and sensitivity. When the ACFs irradiated with 400 kGy, response time was remarkably reduced from 360 s to 210 s and sensitivity was increased by 4.5%, compared to the pristine ACFs. These results demonstrate convincingly that surface modification of ACFs using E-beam in hydrogen peroxide solution can enhance textural properties of ACFs and NO gas sensing ability of gas sensor at room temperature.

Key words : Nitrogen monoxide(일산화질소), Electron beam(전자선), Gas sensor(가스센서), Activated carbon fibers(활성탄소섬유), Specific surface area(비표면적)

1. 서 론

항공 산업, 자동차 산업, 선박 산업 등의 화석연료 산업의 발달로 화력 발전소, 자동차, 비행기 등에서 발생하는 배기가스의 양이 크게 증가하고 이에 의한 대기 오염이 심각하다. 이러한 배기가스 중 질소산화물(nitrogen oxide, NO_x)가스는 인간에게 기침, 가래 등의 호흡기 장애를 유발하며, 자외선, 미세먼지 등

과 반응하여 광화학 스모그를 유발하거나 산성비의 원인이 되는 gas로 알려져 있다^{1,2)}. 연소 시 고온에서 질소와 산소가 반응하여 발생하는 질소산화물의 95%는 일산화질소(nitric oxide, NO)이며 3~4%는 이산화질소(nitrogen dioxide, NO₂)로 공기 중의 일산화질소는 태양광의 자외선에 의하여 광화학 반응을 일으켜 이산화질소로 산화된다. 따라서, 질소산화물의 대부분을 차지하는 NO가스의 배출을 조절하기 위해서 NO가스를 감지할 수 있는 수단의 필요성이 증대하고 있다¹⁻³⁾.

[†] Corresponding author : youngslee@cnu.ac.kr

Received: 2016.5.9 in revised form: 2016.5.30 Accepted: 2016.6.30

Copyright © 2016 KHNES

NO가스센서는 그 재료와 제조기술에 따라서 매우 다양한 종류가 존재한다. 그 중 금속산화물 반도체 (metal oxide semiconductors, MOS) 센서는 제조하기 쉽고, 값이 비교적 저렴하고, 높은 반응성, 긴 수명으로 인해 많이 연구되고 있는 대표적인 가스센서로 알려져 있다^{4,5)}. 그러나 금속산화물 반도체로 제조된 가스센서는 그 특성상 200~500°C의 높은 온도에서 작동되는 제약을 갖기 때문에 실온에서의 사용이 제한적이다. 그에 반하여, 활성탄소섬유는 상온에서 좋은 가스 감응 분석감도를 보여 주고, 분산이 용이하며, 미세공의 수가 많고 비표면적이 넓어 유해가스를 흡착하는데 유리하다. 또한, 미세공이 섬유표면에 존재하여 가스 확산경로가 짧아 흡착속도가 빠르다는 장점을 가지고 있어 가스센서 전극으로 활용하는 것이 가능한 것으로 알려져 있다^{6,7)}.

한편, 전자선(electron beam, E-beam)조사는 고분자합성, 고분자 개질 및 식품 과학분야 등에서 널리 사용되고 있다. 일반적으로, 전자선 조사를 통하여 물질의 표면에 생성되는 라디칼은 매우 불안정하기 때문에 가교결합, 사슬절단, 산화 및 탄소 이중결합의 형성 등과 같은 반응을 일으키게 된다. 최근에는, 이러한 반응을 이용하여 탄소나노튜브, 그래핀이나 다이아몬드 같은 다양한 탄소 재료의 표면 개질에 전자선 조사를 적용하려는 연구가 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

따라서, 본 연구에서 상온에서 사용가능하고 NO 가스 감지능력이 향상된 가스센서를 제조하기 위하여, 핏치계 활성탄소섬유를 과산화수소 용액에 담지하고 전자선 조사를 실시하여 가스센서 전극을 제조하였다. 이때, 전자선 흡수선량을 달리하여 제조된 활성탄소섬유 특성을 확인하고, 이에 따른 NO가스 감응 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료 및 전자선 조사

본 실험에서 사용된 활성탄소섬유는 오사카 가스

사(A-10, Osaka Gas Co. Ltd, Japan)의 핏치계 활성탄소섬유를 사용하였다. 활성탄소섬유 1 g을 과산화수소(H₂O₂, 34.5%, Samchun chemical, Korea) 용액에 12 h 담지한 후, 유리샬레에 올린 후 전자선 조사를 진행하였다. 전자선가속기(1.14 MeV, 15.7 mA)를 이용하여 상온, 공기 중에서 50 kGy/scan로 각각 100, 200, 400 kGy의 전자선 흡수선량을 조사하였다. 전자선 조사처리가 완료된 활성탄소섬유는 증류수로 수세하여 100°C 오븐에서 건조하였다. 샘플의 평가를 위하여 전자선조사를 하지 않은 활성탄소섬유(pistine)은 A10, 그리고 전자선 조사 처리된 활성탄소섬유 샘플은 각각 A10-H100, A10-H200, A10-H400으로 명명하였다.

2.2 전자선 조사 처리된 활성탄소섬유 샘플의 특성분석

전자선 조사 처리에 따른 탄소재료의 결정성을 평가하기 위하여 Raman Spectroscopy (LabRam high resolution, Horiba Jobin-Yvon, France)을 이용하여 조사하였다. 또한, 전자선 조사가 탄소섬유 표면의 관능기에 미치는 영향을 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Corp, England)를 이용하여 확인하였다. 전자선 조사 처리하여 제조된 샘플들의 전자선 조사량에 따른 비표면적, 총 공극 부피, 미세공의 부피, 중간기공의 부피 등 기공 특성의 변화를 위하여 마이크로메리틱스사(Micromeritics Ins. Corp., USA)의 ASAP 2020 장비로 Brunauer-Emmett-Teller (BET)법을 이용하여 분석을 실시하였다.

2.3 NO가스감응특성 평가

전자선 조사 처리된 활성화 탄소섬유 샘플 (0.1 g)을 자체 제작한 페인트 웨이커로 분쇄하여 DMF (dimethylformamide, Aldrich, USA) 1 g에 분산시켰다. 분산이 완료된 용액 0.01 g을 Pt 전극이 스퍼터링된 실리콘 웨이퍼에 마이크로피펫을 이용하여 로딩하였

다. 가스센서 전극은 실리콘웨이퍼(Si wafer)를 승온 속도 5 °C/min으로 하여 공기 분위기, 900°C에서 두 시간 유지하여 산화시켜, 실리콘 산화막을 형성하고 그 위에 2×10^{-3} torr하에서 전력 35 mA, 450 V를 가해 주었고 4 min 동안 스퍼터링하여 제조하였다. 그 후 DMF를 증발시키기 위하여 50°C 핫플레이트에 10 분간 건조 하고, 은반죽(silver paste, Elcoat, CANS, USA)을 이용하여 은줄(silver wire, 99.99%, 0.1 mm, Nilaco)를 붙여주었다.

제조된 전극의 NO가스 감응특성은 1500 cm³의 스테인리스강으로 이루어진 반응기 내에서 측정하였다. 이 반응기는 NO (1000 ppm) 와 질소(N₂, 99.999%) 가스가 투입되는 실린더와 연결되어있다. 반응기 내에 투입되는 NO가스와 N₂가스는 각각 50, 450 sccm 으로 흘려주어 반응기 내의 NO가스 농도를 100 ppm 으로 고정하였다. 이때 가스센서의 저항 변화는 전위 계 시스템(Keithley 6514)을 이용하여 측정하였으며, 가스센서의 저항변화율은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다¹¹⁾.

$$S(\%) = \frac{\Delta R}{R_N} \times 100 = \frac{R_{NO} - R_N}{R_N} \times 100 \quad (1)$$

여기에서, R_N은 N₂가스 만을 반응기에 주입할 때 나타나는 저항 값이며 R_{NO} 는 NO가스에 노출되었을 때의 저항 값을 나타낸다.

또한, NO가스의 선택적 감지를 확인하기 위하여 N₂, C₆H₆, CO, CO₂가스에 대한 저항변화율을 측정하였다. 각각 100 ppm의 가스를 500 sccm으로 흘려주었으며, 이때 저항 변화율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자선 조사에 따른 구조적 특성

전자선 조사가 활성탄소섬유의 구조 및 물성에 미

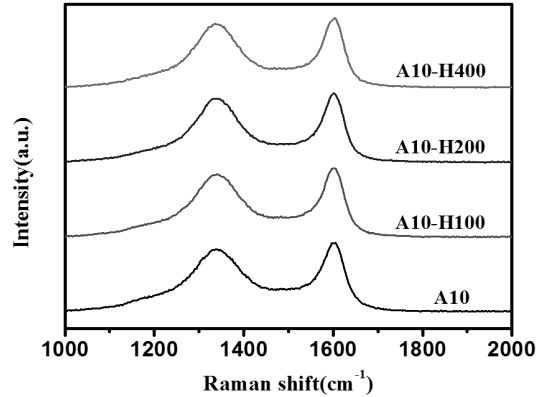


Fig. 1 Raman spectra of the untreated and E- beam irradiated ACFs

치는 영향을 알아보기 위하여 Raman spectroscopy를 이용하여 전자선 처리된 활성탄소섬유의 구조적 결합을 분석하였고, 이러한 Raman spectroscopy로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 탄소 섬유는 1350~1380 cm⁻¹의 흡수 영역에서 D peak (disorder peak)를 나타내며 1580~1600 cm⁻¹의 흡수 영역에서 G peak (graphite peak)를 나타낸다. D peak는 탄소 구조의 무정형 상태, 결합상태와 관련이 있으며, G peak는 흑연 결정 구조에서 흑연결정의 구조를 나타낸다^{12,13)}. 1350~1380 cm⁻¹와 1580~1600 cm⁻¹ 두 흡수영역의 폭과 세기에 따라 탄소 섬유의 구조 결합 정도를 판단할 수 있다. Fig. 1에 Raman Spectroscopy를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 분석결과 D peak와 G peak가 각각 1335~1350 cm⁻¹, 1600~1605 cm⁻¹의 흡수 영역에서 가장 높은 세기의 peak가 측정되었다.

D peak와 G peak의 세기 즉, I_D 와 I_G 비율(I_D/I_G)로 탄소재료의 구조적 결합 정도의 변화를 측정할 수 있으며¹⁴⁾, 그 계산 결과를 Table 1에 표시하였다.

그 값은 A10, A10-H100, A10-H200 및 A10-H400

Table 1 The ratio of I_D/I_G of the untreated and E-beam irradiated ACFs

Sample	A10	A10-H100	A10-H200	A10-H400
I _D /I _G	0.91	0.91	0.92	0.92

이 각각 0.91, 0.91, 0.92, 0.92로 나타났으며, 전자선 조사에 의하여 큰 변화가 없음을 확인하였다. 이는 과산화수소 용액에서 전자선 조사가 활성탄소섬유의 구조적 결함에는 영향을 미치지 않음을 나타낸다.

3.2 전자선 조사처리에 따른 표면 특성

Fig. 2는 전자선 조사에 따른 활성탄소섬유의 표면조성 변화를 알아보기 위하여 X선 광전자 분광기를 이용하여 측정된 결과이다. 또한, Table 2는 탄소(carbon, C)와 산소(oxygen, O) 원소의 값을 정리하였다.

상기 결과에서 알 수 있는 것처럼, 과산화 수소용액에서 전자선 처리되지 않은 A10의 경우 산소와 탄소 원소의 비율이 18.65%인 반면 A10-H100, A10-H200, A10-H400의 경우 각각, 17.81, 17.05, 16.85% 로 오

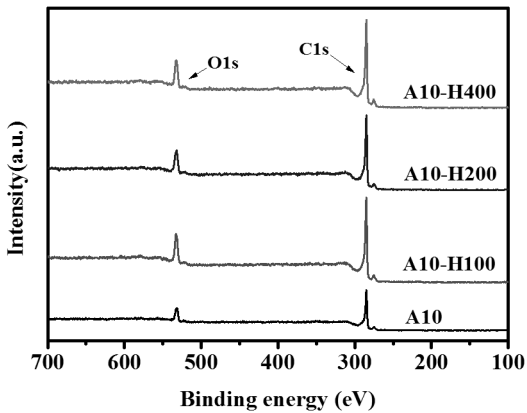


Fig. 2 XPS spectra of A10 and E-beam irradiated ACFs sample

Table 2 XPS surface elemental analysis parameters of E-beam irradiated ACFs

Sample	Elemental content (at%)		O/C (%)
	C1s	O1s	
A10	84.28	15.72	18.65
A10-H100	84.88	15.12	17.81
A10-H200	85.43	14.57	17.05
A10-H400	85.58	14.42	16.85

히려 산소 관능기가 감소하는 경향을 확인하였다. Im 등은 활성탄소섬유에 직접불소화를 통해 불소 관능기를 도입하여 극성 분자 가스의 전자도약효과를 향상 시켰으며¹⁵⁾, 탄소나노튜브에 열불소화를 통하여 불소 관능기를 도입하여 탄소나노튜브로 제조한 가스센서의 민감도를 향상 시켰다¹⁶⁾. 이처럼 탄소섬유에서의 관능기 도입은 가스센서의 감응 특성에 영향을 줄 수 있으나, 본 실험에서는 과산화수소 같은 약산(weak acid)에 침지된 활성탄소섬유에 고에너지를 갖는 전자선 조사에 의하여 표면에서의 관능기는 미미하지만 약간 줄어드는 현상을 보이는 것으로 나타났다. 따라서 가스센서의 감응특성을 평가 시 관능기의 영향은 없을 것으로 예상된다.

3.3 전자선 조사처리에 따른 기공구조 특성

전자선 조사에 따른 활성탄소섬유의 비표면적의 변화를 살펴보기 위하여 77 K에서 N₂ 흡착 분석을 실시하였다. 전자선 흡수선량별로 각각 처리된 활성탄소섬유의 질소 흡착등온곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 것과 같이, 전자선 처리하지 않은 활성탄소섬유와 전자선 처리한 활성탄소섬유의 질소 흡착량은 모두 상대압력(P/P₀) 0.1 미만

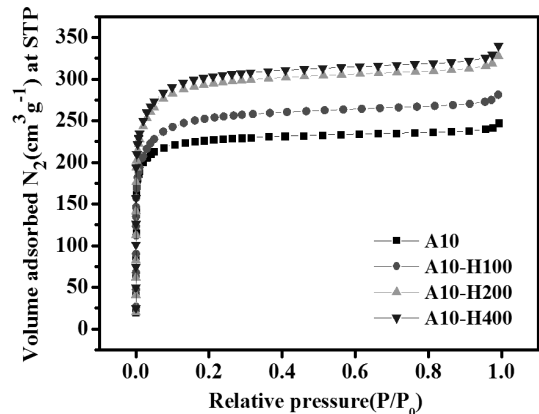


Fig. 3 Nitrogen adsorption isotherms of untreated and E-beam irradiated ACFs

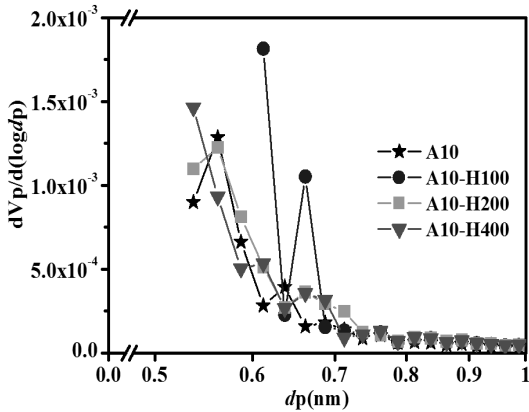


Fig. 4 HK pore size distributions of the pristine and E-beam irradiated sample

의 범위에서 크게 증가하였고 0.1 P/P₀ 이상의 범위에서는 약간 증가하거나 유지하는 것으로 나타났다. 이는 국제 순수 및 응용화학연맹(IUPAC)의 규정에 따라 type I의 기공구조를 가지는 것으로, 대부분 미세공으로 이루어져 있으며, 아주 약간의 중간기공을 가지고 있음을 뜻 한다^{17,18)}. 또한, 질소 흡착량은 전자선 흡수선량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 이는 과산화수소 용액내의 활성탄소섬유가 전자선 조사에 의해 기공구조가 발달하여 비표면적이 증가하였기 때문으로 생각된다. 기공의 변화를 보다 상세히 살펴보기 위하여 HK법을 통하여 공극의 분포도를 구하였고 이를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 A-10과 전자선 조사된 A10 샘플들

Table 3 Textural properties of untreated and E-beam irradiated ACFs

Sample	S _{BET} ^{a)} (m ² /g)	V _t ^{b)} (mL/g)	V _{micro} ^{c)} (mL/g)	V _{meso} ^{d)} (mL/g)
A10	885	0.382	0.352	0.030
A10-H100	979	0.435	0.394	0.041
A10-H200	1136	0.506	0.456	0.049
A10-H400	1164	0.524	0.467	0.057

a) BET specific surface area calculated from the linear part of the BET plot.

b) The total pore volume was taken from the volume of nitrogen adsorbed at about P/P₀=0.99.

c) The micropore volume was estimated by the t-plot.

d) V_t - V_{micro}

은 주로 0.8 nm이하의 미세공으로 이루어져있음을 확인하였다. A10과 전자선 조사한 샘플들의 기공 특성을 Table 3에 정리하였다. A10-H100, A10-H200 및 A10-H400은 비표면적이 각각 979, 1136, 1164 m²/g으로 전자선 처리하지 않은 A10 샘플에 비해 각각 약 10, 28, 32% 정도 증가하였다. 미세공의 부피 또한 0.352 mL/g에서 각각 0.394, 0.456, 0.467 mL/g으로 11, 30, 33%가 증가하였다. 중간기공 부피도 A10에 비하여 각 0.011, 0.019, 0.027 mL/g으로 증가하였다. 이러한 증가는 총기공부피의 증가를 가져왔는데, 활성탄소섬유의 총기공부피의 증가는 대부분 미세공의 부피 증가에 의한 것임을 확인하였다. 일반적으로, 수용액에 전자선 조사를 할 경우 e⁻_{aq}·OH, ·H, ·HO₂ 및 HO₃⁺ 등으로 분해되는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 이처럼 활성탄소섬유의 미세공의 발달은 과산화수소 용액에 담지한 후 전자선 조사 처리를 통해 과산화수소 용액내에 라디칼과 e⁻_{aq}가 생성되고 이에 의하여 활성탄소섬유의 기공특성에 긍정적 영향을 미친 것으로 판단된다.

3.4 전자선 조사된 활성탄소섬유의 NO가스 감응 특성

본 실험에서 전자선 조사 처리된 활성탄소섬유를 전극의 활물질로 사용하여 제조한 가스센서의 NO가스 감응 특성을 100 ppm의 NO가스를 주입하며, 상온에서 측정하였다. 반응기 내에 10분 동안 질소가스를 주입하여 가스센서의 저항을 안정화하였고, 가스센서의 저항이 안정화 된 후 NO가스를 주입하여 가스센서의 저항변화율을 계산하였다. 대기환경보전법에 따르면 질소산화물의 배출허용 기준은 석유정제 및 석유 화학제품제조 시설의 경우 250 ppm 이하이다. 따라서 본 실험에서는 250 ppm 보다 낮은 100 ppm 농도의 NO가스를 주입하여 낮은 NO가스 농도에서도 감지 가능한 고감도 가스센서로의 성능을 확인하였다.

일반적으로 탄소재료 기반 가스센서는 p-형 반도체

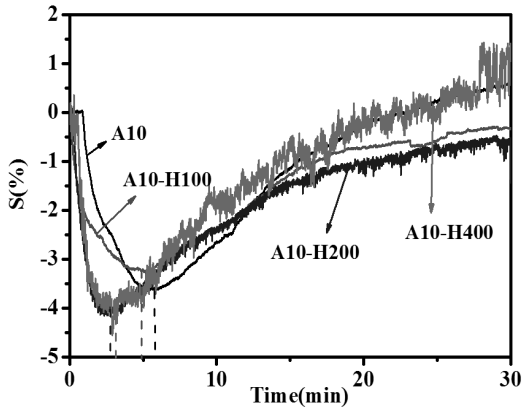


Fig. 5 The resistive response for NO gas of sensor based on ACFs treated by E-beam irradiation

체 특성을 나타내는데, 산화성 가스 흡착 시 탄소재료는 산화되어 전자를 잃고 가전자대(valence band)의 정공의 밀도가 증가하여, 전기저항이 감소한다^{20,21)}. 반대로 환원성 가스 흡착 시 탄소재료는 환원되어 전자를 받아들이고 정공의 밀도가 감소하여, 전기 저항이 증가하는 현상을 나타낸다. 그러나 활성화를 거쳐 기공이 형성된 활성탄소섬유를 가스센서로 사용시, 저항변화는 표면 기공에 흡착된 가스가 전자도약(electron hopping)의 효과를 일으키며, 이에 의해 전자 이동이 용이하게 되어 전도도가 증가하여 전기저항이 감소된다고 보고되었다^{15,21)}. Fig. 5에서 알 수 있듯이, A10 샘플의 경우 NO가스에 대한 저항변화율이 약 3.5%를 나타내었다. A10-H200, A10-H400의 경우 저항변화율은 약 4.5%이상으로 나타났다. 이는 활성탄소섬유의 관능기에 대한 영향 보다는 그 비표면적이 증가함으로써 보다 더 많은 양의 NO가스가 흡착이 되어 전기도약효과에 관여하였기 때문으로 보인다. 또한, NO가스에 대한 감지 반응 속도는 A10의 경우 최대 3.5%의 저항변화율을 감지하기까지 약 360 s의 시간이 걸렸으나, A10-H200, A10-H400의 경우 약 4.5% 이상의 저항변화율을 감지하기까지 약 210 s의 시간이 걸렸다. 이는 Fig. 6에 나타내었듯이 과산화수소 용액에 담지하여 전자선 조사 처리 시 관능기의 발달보다는 미세공의 발달로 인하여 그 비표면

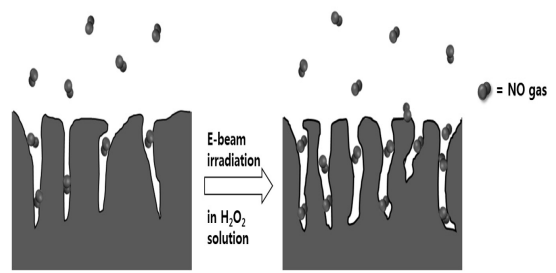


Fig. 6 The effect of E-beam irradiation in H₂O₂ solution on NO gas sensing

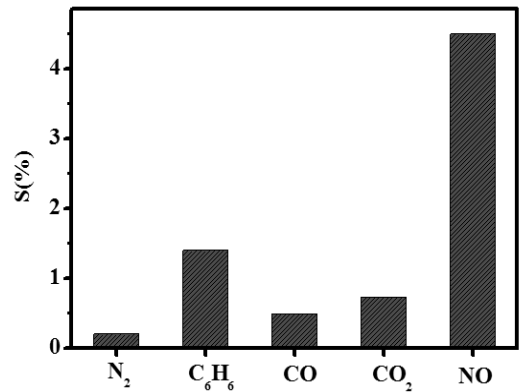


Fig. 7 Sensitivity towards N₂, C₆H₆ (100 ppm), CO (100 ppm), CO₂ (100 ppm) and NO (100 ppm) gas

적이 증가하였기 때문으로 여겨진다. 이러한 미세공은 섬유 표면에 존재하여 가스의 확산경로를 짧게 하여 흡착속도를 빠르게 한 것으로 판단된다⁶⁾. 즉, 활성탄소섬유의 표면에 미세공이 발달됨에 따라 저항값은 더 증가 되고 NO가스에 노출되었을 시, 발달된 미세공에 NO가스가 빠르게 흡착되어 저항값을 감소시킨다. 따라서 미세공의 수가 많을수록 활성탄소섬유의 저항 변화율은 증가하는 것으로 보인다. 표면에 미세공의 수가 많아질 경우 NO가스 노출 초기에 많은 양의 NO가스가 빠르게 흡착하여 저항을 감소시킴으로 가스 감지 속도가 빨라진 것으로 보인다. NO가스 감응 결과로부터 상온에서 NO가스를 흡착하여 높은 작동 온도에서 사용가능 하던 금속산화물 가스센서의 문제해결과 전자선 조사를 통하여 미세공의 수를 증가시켜 민감도와 감지속도를 향상 시킬

수 있음을 확인하였다.

또한, 전자선 처리한 활성탄소섬유로 제조된 가스 센서 전극의 NO가스에 대한 선택성을 확인하였다. NO가스센서의 저항변화율이 4.5%로 가장 높은 A10-H400의 샘플로 제조된 가스센서에 대하여 N₂, C₆H₆, CO, CO₂ 가스 감지능을 평가한 결과, NO 가스에 대한 민감도가 다른 가스의 민감도보다 월등히 높은 것을 확인하였다. 그러므로 전자선 조사를 통하여 과산화수소 용액으로 처리된 활성탄소섬유가 NO 가스를 선택적으로 감지함을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 활성탄소섬유에 전자선 조사를 실시하여, 그에 따른 기공특성 변화와 NO가스 감응 특성을 고찰하였다. 활성탄소섬유를 과산화수소 용액에 담지하고 전자선을 조사할 시, 관능기의 발달보다는 미세공의 발달로 인하여 비표면적이 증가한 것으로 사료된다. 또한, 전자선 조사된 활성탄소섬유 기반 가스센서의 NO가스 감응특성은 미세공의 부피가 증가함에 따라 NO가스 노출 초기에 많은 양의 NO가스가 빠르게 흡착하여 전기도약효과로 저항을 낮추고 이로 인하여 감지 시간이 짧아진 것으로 보이며, 비표면적의 증가로 인하여 초기에 더 빠르게 흡착이 가능하기 때문에 민감도 또한 향상된 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 한국연구재단에서 지원하는 방사선기술개발사업(No.2013 M2A2A604697)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. W. Klse, and S. Ricon, "Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour", *Fuel*, Vol. 86, No. 1, 2007, pp. 203-209.
2. Y. Liu, Q. Wang, Y. Yin, J. Pan, and J. Zhang, "Advanced oxidation removal of NO and So₂ from flue gas by using ultraviolet/H₂O₂/NaOH process", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 92, No. 10, 2014, pp. 1907-1914.
3. W. Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, and Y. Nishioka, "A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 49, No. 1, 1998, pp. 58-62.
4. J. Zhang, J. .hu, Z.Q. Zhu, H. Gong, and S.J. O'Shea, "Quartz crystal microbalance coated with sol-gel derived indium-tin oxide thin films as gas sensor for NO detection", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 236, 2004, pp. 23-30.
5. W. J. Buttner, M. B. Pst, R. Burgess, and C. Rivkin, "An overview of hydrogen safety sensors and requirements", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 36, No. 3, 2011, pp. 2462-2470.
6. S. C. Kang, J. S. Im, and Y. S. Lee, "Hydrogen Sensing Property of Porous Carbon Nano \fibers by Controlling Pore Structure and Depositing Pt Catalyst", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol.22, No. 3, 2011, pp. 243-248.
7. 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", *Transaction of the Korean hydrogen and new energy society*, Vol. 17, No.1, 2006, pp. 47-54.
8. M. Slouf, H. Synkova, J. Baldrian, A. Marek, J. Kovarova, P. Schmidt, H. Dorschner, M. Stephan, and U. Gohs, "Structural changes of UHMWPE after e-beam irradiation and thermal treatment", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 85, No. 1, 2008, pp. 240-251.

9. M.S. Park, Y. Ko, M. J. Jung, and Y. S. Lee, "Novel reforming of pyrolyzed fuel oil by electron beam irradiation and their mechanical properties", *Carbon Letters*, Vol. 15, No. 1, 2014, pp. 262-267.
10. B. Schlemmer, R. Bandari, L. Rosenkranz, and M. R. Buchmeiser, "Electron beam triggered, free radical polymerization-derived monolithic capillary columns for high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1216, No. 13, 2009, pp. 2664-2670.
11. M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M. A. Signore, E. Serra, and R. Giorgi, "Pt and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors", *sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 135, No. 1, 2008, pp. 289-297.
12. K. Ai, Y. Liu, L. Lu, X. Cheng, and L. Huo, "A novel strategy for making soluble reduced graphene oxide sheets cheaply by adopting an endogenous reducing agent", *Journal of Materials Chemistry*, Vol 21, 2011. pp. 3365-3370.
13. K. Krishnamoorthy, and S. J. Kim, "Mechanochemical preparation of graphene nanosheets and their supercapacitor applications", *Journal of industrial and engineering chemistry*, Vol. 32, 2015, pp. 39-43.
14. M. Kang, D.H. Lee, J. Yang, Y.-M Kang and H. Jung, "simultaneous reduction and nitrogen doping of graphene oxide by using electron beam irradiation", *RSC Advances*, Vol. 5, 2015, pp. 104502-104508.
15. 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*, Vol. 48, 2010, pp 2573-2581.
16. J. S. Im, S. C. Kang, B. C. Bai, T. S. Bea, 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*, Vol 49, 2011, pp 2235-2244.
17. S. Saliba, P. Ruch, W. Volksen, T. D. Magbitang, G. Dubois, B. Michel, "Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro- and mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 226, 2016, pp. 221-228.
18. M. Kang, D. H. Lee, Y. M. Kang, and H. Jung, "Electron beam irradiation does dependent physicochemical and electrochemical properties of reduced graphene oxide for supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 184, 2015, pp. 427-435.
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", *sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 119, 2006, pp.180-185.
20. M. S. Park, K. H. Kim, M. J. Kim, and Y. S. Lee, "NH₃ gas sensing properties of a gas sensor based on fluorinated graphene oxide", *Colloids surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 490, 2016, pp. 104-109.
21. S. C. Kang, J. S. Im, S. H. Lee, T. S. Bea, and Y. S. Lee, "High-sensitivity gas sensor using electrically conductive and porosity-developed carbon nanofiber", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 384. 2001, pp.297-303.