Appl. Chem. Eng., Vol. 29, No. 2, April 2018, 191-195
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1128

Article

PAN계 활성탄소섬유의 미세기공 구조가 신경작용제 유사가스(DMMP) 감응 특성에 미치는 영향

강다희 · 김민지 · 조한주 · 최예지 · 이영석†

충남대학교 응용화학공학과
(2017년 12월 18일 접수, 2017년 12월 24일 심사, 2017년 12월 28일 채택)

Influence of the Micropore Structures of PAN-based Activated Carbon Fibers on Nerve Agent Simulant Gas (DMMP) Sensing Property

Da Hee Kang, Min-Ji Kim, Hanjoo Jo, Ye Ji Choi, and Young-Seak Lee†

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
(Received December 18, 2017; Revised December 24, 2017; Accepted December 28, 2017)

초 록

본 실험에서는 활성탄소섬유의 미세기공구조가 신경작용제 유사가스인 dimethyl methylphosphonate (DMMP) 감응 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 탄소섬유에 화학적 활성화법을 이용하여 기공구조를 부여하였고, 이를 이용하여 가스센서용 전극을 제조하였다. N형 반도체인 polyacrylonitrile (PAN)계 활성탄소섬유 기반 전극은 환원성 가스인 DMMP로부터 전자를 받아 정공의 밀도 감소로 인하여 전기저항이 감소하게 되었다. DMMP 가스센서의 민감도는 미세기공 부피가 증가함에 따라 1.7%에서 5.1%까지 증가하였다. 이는 분자 크기가 0.57 nm인 DMMP를 흡착하기에 적합한 미세기공이 형성됨에 따라, DMMP와 활성탄소섬유간의 전자 이동이 용이해졌기 때문이라 사료된다. 결론적으로, 높은 감도의 DMMP 가스센서를 제조하기 위해서는 적절한 기공구조 조절이 중요한 역할을 한다고 판단된다.

Abstract

In this study, the influence of microporous structures of activated carbon fibers (ACFs) on dimethyl methylphosphonate (DMMP) gas sensing properties as a nerve agent simulant was investigated. The pore structure was given to carbon fibers by chemical activation process, and an electrode was fabricated for gas sensors by using these fibers. The PAN based ACF electrode, which is an N-type semiconductor, received electrons from a reducing gas such as DMMP, and then electrical resistance of its electrode finally decreased because of the reduced density of electron holes. The sensitivity of the fabricated DMMP gas sensor increased from 1.7% to 5.1% as the micropore volume increased. It is attributed that as micropores were formed for adsorbing DMMP whose molecular size was 0.57 nm, electron transfer between DMMP and ACF was facilitated. In conclusion, it is considered that the appropriate pore structure control of ACFs plays an important role in fabricating the DMMP gas sensor with a high sensitivity.

***Keywords**: nerve agent simulant, dimethyl methylphosphonate (DMMP), gas sensor, activated carbon fibers (ACFs)*

1. 서 론

신경작용제의 일종인 사린과 소만 가스는 호흡기를 통하여 인체에 흡입 시 치명적인 독성을 가지는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 화학종은 체내에서 신경과 근육의 기능 발휘에 필요한 효소인 아세틸콜린 에스테라제(acetylcholine esterase)와 결합하여 효소의 정상적인 활성을 억제함으로써 강한 독성을 나타낸다[2]. 실제로 1995년 5월 도쿄 지하철에서 테러리스트에 의해 사린가스가 노출되어 약 5000명의 사상자가 발생한 사건이 있다. 이러한 사건은 신경계 가스를 조기에 감지함으로써 큰 피해를 막아야 한다는 필요성을 절실히 느끼게 한다[3,4]. 그러나 신경계 가스에 대한 연구는 심각한 인체유해성 때문에 연구를 수행함에 어려움이 많이 있다. 이에 따라 최근에는 사린, 소만 가스와 유사한 구조를 띠고 있지만 독성이 적은 dimethyl methylphosphonate (DMMP) 가스를 이용하여 검출 및 흡착, 그리고 제거에 대한 연구가 진행되고 있다[5].

현재 개발된 가스센서는 그 작동 원리에 따라 접촉연소식, 전기저항식, 고체전해질식, 및 반도체식 가스센서 등으로 분류된다[6-9]. 그 중에서도 반도체식 가스센서는 성능이 뛰어나며 제조가 간편하다는 장점 때문에 많은 연구 및 실용화가 진행되고 있다[10,11]. 그리고 반

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, 220, gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2018 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

도체식 가스센서의 재료로 주로 금속산화물이 많이 이용되어왔다. 금속산화물 기반 가스센서는 높은 민감도와 빠른 응답속도 및 회복성을 갖는 장점이 있으나, 150 ℃ 이상의 온도에서만 작동하며 산에 의한 부식에 취약하다는 한계를 가지고 있다[12,13]. 따라서, 상온에서 감지해야 하는 신경작용제 가스에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다. 한편, 탄소나노튜브 기반 가스센서도 많은 연구가 진행되고 있는데, 상온에서도 우수한 민감도를 보인다는 장점을 가지고 있는 반면 금속산화물에 비해 상대적으로 민감도가 낮고, 응답성이 느리다는 단점을 가지고 있다. 또한 분산이 어렵고 표면처리 시 전도성이 크게 감소한다는 문제점을 가지고 있다[14].

이러한 문제를 해결하기 위하여 여러가지 탄소재료를 이용한 가스센서 개발이 진행되고 있다[15]. 대표적으로 활성탄소섬유는 대부분이 미세기공으로 이루어져 비표면적이 매우 크며, 확산경로가 짧아 흡착물질의 속도가 빠른 장점을 가지고 있어 가스센서 전극 소재로의 활용이 기대되고 있다[16,17]. 그중에서 polyacrylonitrile (PAN)계 활성탄소섬유는 다양한 활성화제를 이용하여 쉽게 세공 조절이 가능하고, 표면처리를 이용하여 가스흡착에 유리한 관능기를 도입하면 센서로 이용 가능할 것으로 기대되지만, 활성탄소섬유를 DMMP 가스 감지 전극 물질로 이용한 연구는 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 상온에서 작동하는 DMMP 가스센서를 제조하기 위하여, 활성탄소섬유를 이용한 가스센서를 제조하였다. 이를 위하여 PAN계 안정화 섬유를 열처리하고, KOH 용액의 농도를 달리하여 활성탄소섬유의 기공 구조를 조절하였다. 이렇게 제조된 여러 조건의 활성탄소섬유로부터 가스센서 전극을 만들고 그 저항 변화를 통하여 상온에서 저농도(10 ppm) DMMP 가스 감응 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 활성탄소섬유의 전구체로 PAN계 안정화 섬유(Kolon Industries, Inc., Korea)를 이용하였다. 이를 800 ℃에서 1 h 동안 열처리하였고, 이때 승온 속도는 1 ℃/min으로 설정하였다. 활성탄소섬유 제조를 위한 활성화제로 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH, 95.0%, Samchun, Korea)을 사용하였다.

2.2. 활성탄소섬유 제조

활성탄소섬유를 제조하기 위하여 각각 2, 4, 6몰(mole)의 KOH 용액을 사용하였다. 열처리된 PAN계 섬유 10 g을 KOH 용액 200 mL에 넣고 3 h 동안 침적시킨 후, 5 ℃/min으로 750 ℃까지 승온하고 2 h 동안 유지하여 활성화하였다. 활성화는 100 cc/min의 유량으로 질소를 공급하여 질소환경에서 진행되었다. 이렇게 활성화된 샘플은 증류수로 반복 세척하여 남아있는 KOH를 제거한 후, 100 ℃에서 12 h 동안 건조하여 최종적으로 활성탄소섬유를 제조하였다. 본 실험에서는, 활성화되지 않은 탄소 섬유는 CF, 활성탄소섬유는 처리된 KOH 용액의 몰농도에 따라 ACF-K2, ACF-K4 그리고 ACF-K6로 각각 명명하였다.

2.3. 제조된 활성탄소섬유의 특성 분석

제조된 활성탄소섬유의 표면 특성을 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-5500)으로 확인하였고, 비표면적 및 기공 특성은 마이크로 메리틱스사의 ASAP 2020 (Micro-meritics) 장비로 Brunauer-Emmett-Teller (BET)법과 density functional theory (DFT)법을 이용하여 측정하였다. 또한 원소분석기(elemental analyzer, EA, Thermo, 1112series)를 통하여 제조된 활성탄소섬유의 정성분석을 실시하였다.

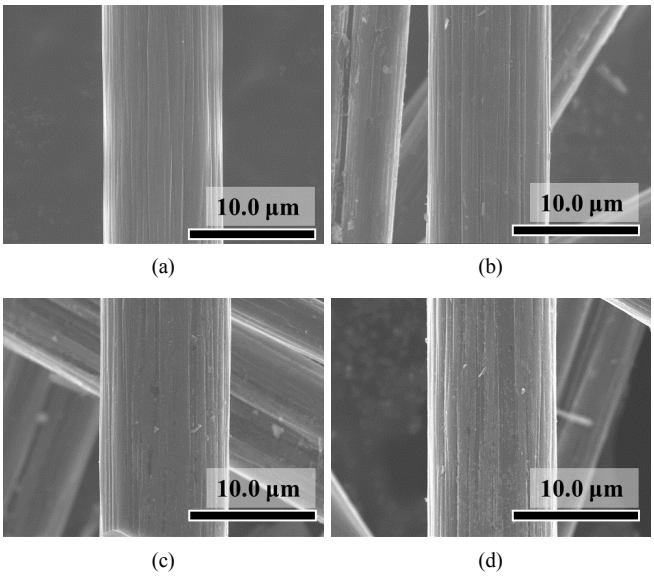

Figure 1. FE-SEM images of (a) CF, (b) ACF-K2, (c) ACF-K4, and (d) ACF-K6 samples.

2.4. DMMP 가스 감응 특성 평가

제조된 활성탄소섬유 샘플의 저항 값을 측정하기 위하여 활성탄소섬유 한 가닥을 샘플링 하였으며, 샘플의 길이는 1 cm로, 양 끝은 은풀(silver paste, Elcoat, CANS, USA)을 이용하여 고정하였고, 이를 이용하여 은줄(silver wire, 99.99%, 0.1 mm, Nilaco)을 붙여주었다. 제조된 샘플은 양 끝에 집게 전선을 연결시켜 반응기(700 cc)의 중앙에 위치시켰으며, 반응기 내부로 질소(N_2, 99.999%) 가스를 주입하여 질소환경으로 만들어 주었다. DMMP 가스의 주입은 10 ppm의 DMMP 가스를 500 sccm으로 주입하였으며, 이때 가스센서의 저항 변화를 전위계 시스템(Keithley 6514)을 통하여 측정하였다. 가스센서의 저항변화율은 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$S(\%) = \frac{\triangle R}{R_{N2}} \times 100 = \frac{R_{DMMP} - R_{N2}}{R_{N2}} \times 100 \quad (1)$$

여기에서, R_{N2}은 질소 가스만을 반응기에 주입할 때 나타나는 저항값이며, R_{DMMP}는 DMMP 가스에 노출되었을 때의 저항 값을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 활성탄소섬유의 표면 및 기공특성

Figure 1은 탄소섬유를 KOH 용액으로 활성화시킨 활성탄소섬유의 표면 형상이미지를 나타낸 SEM 결과이다. Figure 1에서 알 수 있는 것처럼, 탄소섬유와 활성탄소섬유의 평균 직경은 약 8 μm이다. 탄소섬유의 표면 거칠기는 매끄러운 편이며, 제조된 섬유의 KOH 활성화 농도가 증가함에 따라 거칠어짐을 알 수 있었다. 이는 활성화 공정 동안에 탄소섬유 표면의 탄소가 가스화되면서 표면의 폐공이 열리게 된 후, 세공 표면 탄소의 가스화가 점차 일어나 기공이 발달하는 과정에

Table 1. Specific Surface Area and Porous Parameters of Samples

Sample	SSA[a] (m^2/g)	V_t^b (mL/g)	V_{mic}^c (mL/g)	V_{mic}/V_t (%)
CF	1	-	-	-
ACF-K2	384	0.19	0.16	84
ACF-K4	1221	0.53	0.52	98
ACF-K6	1555	0.73	0.71	97

[a]specific surface area, [b]total pore volume, [c]micropore volume.

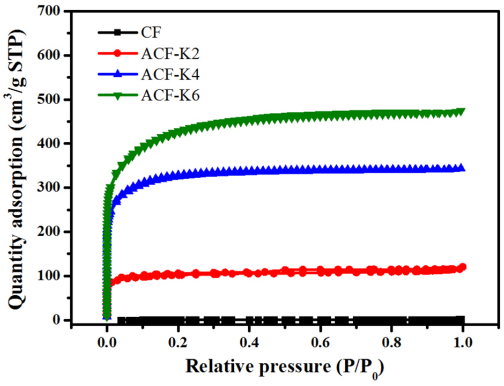

Figure 2. Nitrogen adsorption isotherms curve of the CF and ACF samples.

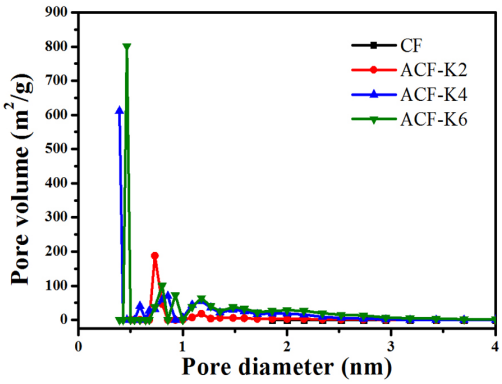

Figure 3. Pore-size distributions as calculated by DFT.

서 활성탄소섬유 표면의 탄소가 소모되고, 활성화도가 강할수록 원료 탄소의 소모율 또한 현저히 증가되기 때문으로 여겨진다[18].

탄소섬유와 KOH 농도별로 활성화된 활성탄소섬유의 질소 가스 흡탈착 등온선을 Figure 2에 나타내었다. 미처리 탄소섬유의 경우에는 흡착등온선이 변화 없이 일정한 형태를 나타내어 비기공성 재료임을 확인하였다. 반면에 ACF-K2, ACF-K4 및 ACF-K6의 흡착등온선은 0.02 P/P_0 미만에서 질소흡착량이 크게 증가하고 0.02 P/P_0 이상에서는 질소흡착량의 변화가 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이는 국제 순수 및 응용화학연맹(IUPAC)의 규정에 따라 type *I*에 해당하며, 이는 대부분이 미세기공으로 이루어져 있으며, 약간의 중간기공을 가지고 있음을 의미한다[19,20]. 또한 KOH 농도가 증가할수록 초기 흡착량이 증가하는 것으로 보아, ACF-K6은 ACF-K2과 ACF-K4보다 미세기공과 중간세공이 더 많이 발달했음을 알 수 있다. 모든 샘플의 탈착곡선에서 이력 곡선이 나타나지 않는 것으로 보아 대부분의 기공은 미세기공으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

또한, CF, ACF-K2, ACF-K4 및 ACF-K6의 기공 특성을 Table 1에 나타내었다. ACF-K2, ACF-K4 및 ACF-K6의 비표면적은 각각 384, 1221, 1555 m^2/g으로 KOH 활성화 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 미세기공의 부피도 각각 0.19, 0.53, 0.73 m^2/g으로 증가하였고, 중간 기공 부피도 CF에 비하여 각 0.16, 0.52, 0.71 m^2/g으로 증가하였다. 이러한 미세기공과 중간기공의 전반적인 증가는 총기공부피의 증가를 야기했다. 이는 KOH의 K가 탄소와 층간 화합물을 쉽게 형성하고 가열시 K가 탄소 내부로 확산하여 층간 간격을 넓혀줌으로써 미세기공을 형성시켜주는 특성 때문인 것으로 판단된다. KOH에 의한 활성화는 탄소섬유에 KOH가 침투하여 다음과 같은 반응을 거친다.

$$6KOH + 2C \rightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3 \quad (2)$$

$$K_2CO_3 + C \rightarrow K_2O + 2CO \quad (3)$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (4)$$

탄소 층 내부에 침투한 KOH는 열처리가 진행되는 동안 K_2O를 형성하고 생성된 K_2O는 탈수화 반응을 통해 다시 K로 환원되며 CO가스를 형성한다. 이때 K_2O가 환원된 만큼 탄소 감량으로 인하여 탄소 내부에 기공이 형성된다. 또한 환원된 K가 탄소 내부로 침투하여 탄소와 층간화합물을 형성함과 동시에 탄소 내부 공간을 넓혀주기 때문에 KOH 용액의 농도가 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 것으로 사료된다. 또한, 제조된 샘플의 기공분포도를 계산한 밀도함수이론(DFT)을 Figure 3에 나타내었다. 미처리 탄소섬유 및 활성화된 활성탄소섬유 모두 4 nm 사이의 미세기공 및 중간세공을 가짐을 확인하였다. 또한 KOH 용액의 농도가 증가할수록 2 nm 이하의 미세기공이 주로 증가함을 확인하였다[21]. DMMP의 분자 크기는 최대 0.57 nm이다[22]. 따라서 KOH 용액을 이용한 활성화를 통하여 DMMP 분자가 흡착될 만한 미세기공이 형성되었음을 확인하였다.

3.2. 제조된 활성탄소섬유의 DMMP 가스 감응 특성

본 실험에서 활성탄소섬유를 전극의 활물질로 사용하여 제조한 가스센서의 DMMP 가스 감응 특성을 10 ppm의 DMMP 가스를 주입하며, 상온에서 측정하였다. 먼저 반응기 내에 약 10 min간 질소 가스를 주입하여, 가스센서의 저항을 안정화하였다. 가스센서의 저항이 안정화되면 DMMP 가스를 주입하여 가스센서의 저항변화로부터 반응성 및 민감성을 관찰하였으며, 반응 종료 후에는 DMMP 가스의 주입을 차단하고 질소 가스를 주입하여 센서의 회복성을 관찰하였다. Figure 4는 10 ppm DMMP 가스에 대한 제조된 샘플의 감응 특성을 나타낸 그래프이다. 일반적으로, P형 반도체 특성을 나타내는 탄소 재료는 산화성 가스(NO, NO_2, O_2 등) 흡착 시 산화되어 전자를 잃고 가전도대

Table 2. Elemental Content of CF and ACF-K6 Samples

Sample	Elemental content (wt%)			
	C	H	O	N
CF	71.43	1.23	5.83	17.77
ACF-K6	63.71	2.01	8.25	9.66

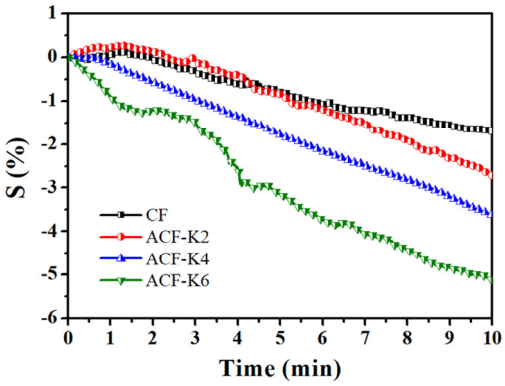

Figure 4. DMMP gas sensing by prepared ACFs.

의 정공 밀도가 증가하여 전기저항이 감소한다. 반대로 환원성 가스(DMMP, NH_3, CO 등) 흡착 시 탄소 재료는 환원되어 전자를 받아들이고 정공의 밀도가 감소하여, 그 결과 전기저항이 증가하는 현상이 나타난다[23-25]. 그러나 제조된 활성탄소섬유 기반 전극은 환원성 가스인 DMMP 가스 흡착시 전기저항이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PAN계 탄소섬유를 800 ℃의 비교적 낮은 온도에서 탄화함에 따라 활성탄소섬유에 질소(N)가 잔존하게 되기 때문에 나타난 현상이라 사료된다. 이는 Table 2에 나타낸 원소분석 결과를 통하여 탄화 후에 17.77%의 질소가 남아있음을 확인할 수 있는데, 탄소보다 원자가전자가 큰 질소 원자가 불순물로 작용하여 N형 반도체인 비고유반도체로 작용한 것이다[26,27].

또한 활성탄소섬유 기반 전극에 환원성 가스인 DMMP 가스가 흡착되면 가스흡착에 의하여 전자가 기공을 채워주면서 전자도약 효과에 의해 전자이동이 용이하게 되고, 그 결과 전도도가 증가하여 전기저항이 감소된 것으로 사료된다.

Figure 4에서 알 수 있듯이, 비기공성인 CF인 경우 DMMP 가스에 대한 저항 변화율이 약 1.7%를 나타내었다. 하지만 활성화된 ACF-K2, ACF-K4 및 ACF-K6 샘플의 경우에는 각각 약 2.7, 3.6% 및 5.1%의 저항변화율을 나타내었다. 이러한 향상은 DMMP 분자 크기가 0.57 nm인 것을 감안할 때 활성화 농도가 증가함에 따라 가스 분자 흡착에 유리한 미세기공의 분포율이 증가하기 때문이라 여겨진다[28]. 이렇듯 미세기공부피가 증가함에 따라 DMMP 가스 흡착 양이 증가하고, ACF 표면에서 일어나는 DMMP 가스로부터 전자전달반응이 원활하게 일어나면서 민감도가 증가하였다. 따라서 민감도 높은 DMMP 가스 센서를 제조하기 위해서는 DMMP 가스를 흡착하기에 유리한 0.6~2.0 nm 범위의 미세기공구조를 갖는 활성탄소섬유를 이용하는 것이 적합할 것이라고 여겨진다.

상기 결과로부터 활성탄소섬유를 이용한 DMMP 가스센서의 작동 메커니즘을 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 센서의 전기저항은 활성탄소섬유의 기공과 흡착된 DMMP 분자에 영향을 받는다. DMMP 가스 주입 전, 섬유의 표면저항 안정화를 위하여 질소 가스를 주입하였는

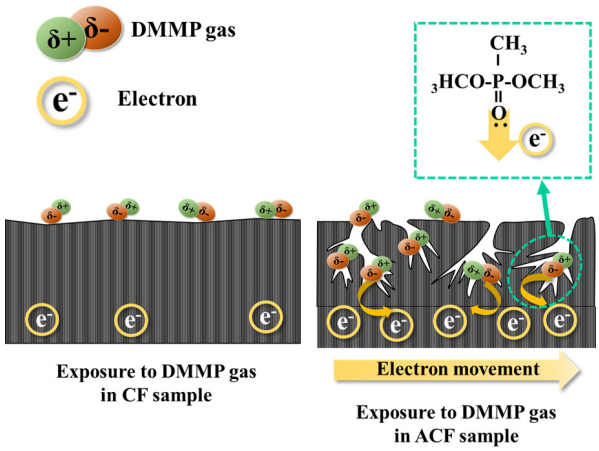

Figure 5. Suggested gas sensing mechanism of the CF and ACF samples.

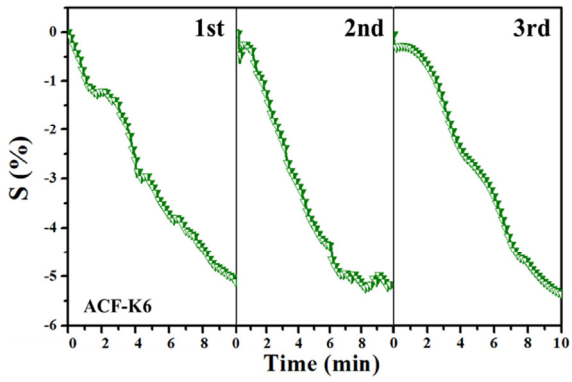

Figure 6. Reproducibility of DMMP gas sensing of the ACF-K6 sample.

데, 질소 가스는 상온조건에서 비활성기체로 작용하며 활성탄소섬유에 흡착정도가 미미하여, 표면 저항에 거의 영향을 미치지 않는다. 반면 환원성 가스인 DMMP 가스는 활성탄소섬유의 기공에 흡착되어 전극에 전자를 전달함과 동시에 미세기공을 채워주면서 전자 도약 현상을 발생시키고, 그 결과 전극의 전자 이동을 원활하게 함으로써 전기저항을 감소시킨다[26,29]. 따라서 본 실험에서 제조된 미세기공의 부피가 가장 큰 ACF-K6 전극에서 더 많은 DMMP 가스를 흡착하고, 많은 전자 도약이 발생되므로 전기저항의 감소폭이 증가된 것으로 여겨진다.

Figure 6에 본 실험조건에서 최고의 감응 특성을 보이는 ACF-K6 전극에 대한 DMMP 감응 재현성 테스트 결과를 나타내었다. 즉, 저항변화율이 가장 높은 ACF-K6 전극을 동일한 DMMP 가스 감응 조건으로 총 3회 반복 실험하였다. 그 결과, 반복실험 후에도 계속해서 모두 약 5%의 저항변화율을 반복적으로 나타내어 본 실험에서 제조된 가스센서가 우수한 재현성을 가짐을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유를 화학적 활성화하여 활성탄소섬유를 제조하고, 그에 따른 기공 특성 변화와 상온, 저농도에서 DMMP 가스 감응 특성을 고찰하였다. 활성화제의 농도가 증가할수록 분자 크기가 0.57 nm인 DMMP 가스를 흡착하기에 유리한 미세기공의 분포가 증가함을 확인하였다. 제조된 PAN계 활성탄소섬유 전극은 미세기공의 분포가 증가할수록 많은 양의 DMMP 가스를 흡착하여 큰 저항변화율을 나타내었다. 이는 신경작용제 유사 가스인 DMMP가 질소 관능기를 가지는 N형 반도체로 작용함으로써 PAN계 활성탄소섬유 전극의 미세기공을 채워주게 되어 전자도약 현상을 발생시키게 되고, 이에 따라 전자 이동을 원활하게 하기 때문이라 판단된다. 본 결과를 바탕으로 활성탄소섬유를 이용하여 제조한 센서 전극은 상온에서 저농도 신경작용제 유사 가스 감응성이 우수하기 때문에 기존 금속산화물 기반 DMMP 가스센서의 높은 작동 온도로 인한 효용성 문제를 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. Y. Zhu, Z. Cheng, Q. Xiang, X. Chen, and J. Xu, Synthesis of functionalized mesoporous TiO_2 -SiO_2 with organic fluoroalcohol as high performance DMMP gas sensor, *Sens. Actuators B*, **248**, 785-792 (2017).
2. Z. Ying, Y. Jiang, X. Du, G. Xie, J. Yu, and H. Wang, PVDF coated quartz crystal microbalance sensor for DMMP vapor detection, *Sens. Actuators B*, **125**, 167-172 (2007).
3. 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).
4. C. Majumder, Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on pristine and mono-vacancy defected graphene: A first principles study, *Appl. Chem. Eng.*, **418**, 318-327 (2017).
5. E. Brunol, F. Berger, M. Fromm, and R. Planade, Detection of dimethyl methylphosphonate (DMMP) by tin dioxide-based gas sensor: Response curve and understanding of the reactional mechanism, *Sens. Actuators B*, **120**, 35-41 (2006).
6. T. Ueda, H. Abe, K. Kamada, S. R. Bishop, H. L. Tuller, T. Hyodo, and Y. Shimizu, Enhanced sensing response of solid-electrolyte gas sensors to toluene: Role of composite Au/metal oxide sensing electrode, *Sens. Actuators B*, **252**, 268-276 (2017).
7. M. Zhao, M. H. Wong, H. C. Man, and C. W. Ong, Resistive hydrogen sensing response of Pd-decorated ZnO “nanosponge” film, *Sens. Actuators B*, **249**, 624-631 (2017).
8. J. Zhang, C. Zhang, J. Xia, Q. Li, D. Jiang, and X. Zheng, Mixed-potential NH_3 sensor based on $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ solid electrolyte, *Sens. Actuators B*, **249**, 76-82 (2017).
9. L. Zhu and W. Zeng, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review, *Sens. Actuators A*, **267**, 242-261 (2017).
10. 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).
11. V. V. Kondalkar, X. Li, S. S. Yang, and K. Lee, Highly efficient current sensor built on a chip based on nanocrystalline NiFe/Cu/NiFe thin film, *J. Ind. Eng. Chem.*, **53**, 416-424 (2017).
12. 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).
13. R. Yoo, J. Kim, M.-J. Song, W. Lee, and J. S. Noh, Nano-composite sensors composed of single-walled carbon nanotubes and polyaniline for the detection of a nerve agent simulant gas, *Sens. Actuators B*, **209**, 444-448 (2015).
14. M. M. Runa, D. S. Ibrahim, M. R. Mohd Asyraf, S. Jarin, and A. Tomal, A review on recent advances of CNTs as gas sensors, *Sens. Rev.*, **37**, 127-136 (2017).
15. M.-S. Park, S. Lee, M.-J. Jung, H. G. Kim, and Y.-S. Lee, NO gas sensing ability of activated carbon fibers modified by an electron beam for improvement in the surface functional group, *Carbon lett.*, **20**, 19-25 (2016).
16. 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 Energy Soc.*, **27**, 298-305 (2016).
17. 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).
18. S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, and I. Mochida, KOH activation of carbon nanofibers, *Carbon*, **42**, 1723-1729 (2004).
19. 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).
20. D. Lee, S. Cho, Y. Kim, and Y.-S. Lee, Influence of the pore properties in carbon dioxide adsortption of PAN-based activated carbon nanofibers, *Polymer (Korea)*, **37**, 592-599 (2013).
21. D.-Y. Lee, G.-H. An, and H.-J. Ahn, High-surface-area tofu based activated porous carbon for electrical double-layer capacitors, *J. Ind. Eng. Chem.*, **52**, 121-127 (2017).
22. X. Lu, V. Nguyen, X. Zeng, B. J. Elliott, and D. L. Gin, Selective rejection of a water-soluble nerve agent stimulant using a nanoporous lyotropic liquid crystal-butyl rubber vapor barrier material: Evidence for a molecular size-discrimination mechanism, *J. Membr. Sci.*, **318**, 397-404 (2008).
23. H. Fu, Y. Jiang, J. Ding, J. Zhang, M. Zhang, Y. Zhu, and H. Li, Zinc oxide nanoparticle incorporated graphene oxide as sensing coating for interferometric optical microfiber for ammonia gas detection, *Sens. Actuators B*, **254**, 239-247 (2018).
24. S. W. Lee, W. Lee, Y. Hong, G. Lee, and D. S. Yoon, Recent advances in carbon material-based NO_2 gas sensors, *Sens. Actuators B*, **255**, 1788-1804 (2017).
25. Z. Li, Z. Lin, N. Wang, J. Wang, W. Liu, K. Sun, Y. Q. Fu, and Z. Wang, High precision NH_3 sensing using network nano-sheet Co_3O_4 arrays based sensor at room temperature, *Sens. Actuators, B*, **235**, 222-231 (2016).
26. B. C. Bai and T.-S. Bae, Pore structure control of activated carbon fiber for CO gas sensor electrode, *Carbon lett.*, **18**, 76-79 (2016).
27. 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).
28. S. M. Kanan, A. Waghe, B. L. Jensen, and C. P. Tripp, Dual WO_3 based sensors to selectively detect DMMP in the presence of alcohols, *Talanta*, **72**, 401-407 (2007).
29. N. Kobayashi, T. Enoki, C. Ishii, K. Kaneko, and M. Endo, Gas adsorption effects on structural and electrical properties of activated carbon fibers, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1983-1990 (1998).