

## Carbon Nanotube Film을 이용한 액체 전기화학 센서

노재하<sup>1</sup> · 안상수<sup>1</sup> · 이창한<sup>1</sup> · 이상태<sup>2</sup> · 이문진<sup>3</sup> · 서동민<sup>3</sup> · 장지호<sup>1,+</sup>

### Liquid electrochemical sensors using carbon nanotube film

Jaeha Noh<sup>1</sup>, Sangsu An<sup>1</sup>, Changan Lee<sup>1</sup>, Sangtae Lee<sup>2</sup>, Moonjin Lee<sup>3</sup>, Dongmin Seo<sup>3</sup>, and Jiho Chang<sup>1,+</sup>

#### Abstract

We studied electrochemical sensors using printed carbon nanotube (CNT) film on a polyethylene terephthalate (PET) substrate. Multiwalled CNT films were printed on a PET substrate to study its feasibility as hazardous and noxious substances (HNS) detection sensor. The printed CNT film (PCF) with a 50 μm thickness exhibited a specific resistance of 230 ohm. To determine the optimum sensor structure, a resistance-type PCF sensor (R-type PCF sensor) and a conductive-type PCF sensor (C-type PCF sensor) were fabricated and compared using diluted NH<sub>3</sub> droplets with various concentrations. The response magnitude, response time, sensitivity, linearity, and limit of detection (LOD) were compared, and it was concluded that the C-type PCF sensor exhibited superior performance. By applying a C-Type PCF sensor, we confirmed the detection performance of 12 types of floating HNS and the response of the sensor with selectivity according to the degree of polarity.

**Keywords :** Carbon nanotubes (CNT), Printed CNT film (PCF), Electrochemical sensor, HNS, Limit of detection (LOD).

#### 1. 서 론

화학 물질 검출 센서의 필요성은 최근 환경에 대한 관심이 높아지면서 더 중요해졌다. 화학 물질 검출을 위한 센서는 반도체 [1], 유기 재료 [2], 세라믹 [3-4] 등 다양한 재료가 이용된다. 그 중 탄소 나노 튜브 (carbon nanotubes, CNT)는 넓은 표면적, 우수한 기계적 강도, 높은 전기 전도성과 같은 센서 응용 분야에서의 많은 장점을 가지고 있다. CNT를 이용한 센서는 Kong 등이 단일벽 탄소나노튜브 (SWCNT)의 저항이 NO<sub>x</sub> 와 같은 기체 분자에 노출될 때 변화하는 것을 처음 보고하였다 [5]. 하지만 현재 CNT 기반 센서는 환경 모니터링, 식품 및 농업, 생물

및 국가 안보 프로그램과 같은 다양한 응용 분야를 가지고 있다 [6]. CNT를 이용한 위험 유해 물질(hazardous and noxious substances, HNS) 검출 센서도 다수 연구되었다. Rushi 등은 가스상 BTX (benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), toluene(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), xylenes(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>))에 반응하는 SWCNT를 사용한 전계효과 트랜지스터 (Field effect transistor, FET) 형 센서를 보고했다 [7]. 그들은 산업안전보건청 (occupational safety and health administration, OSHA)에서 제공한 BTX의 허용 노출 한계 (permissible exposure limit, PEL) 농도보다 낮은 농도를 감지하는 데 성공했다. 또한, pH 감지용 환경센서 [8]와 중금속 이온 [9]을 조사할 수 있는 센서도 보고되어 있다. 이러한 다양한 노력에도 불구하고 HNS가 해상에서 유출되었을 때 농도를 파악할 수 있는 접촉식 액체 전기화학 센서에 대한 연구는 아직 미흡하다. 하지만 매년 많은 양의 HNS가 해상으로 운송되고 있으며 실제 사고도 일어나고 있는 상황이다. 따라서 현장에서 빠르게 HNS의 농도를 파악하고 대응하기 위한 센서의 필요성은 대단히 높다 [10].

본 연구에서는 해상에 유출된 HNS를 감지하기 위해 유연성 플라스틱 기판에 제작한 CNT 필름을 사용한 액체 화학 센서를 연구하였다. CNT 필름의 제조 방법, 기계적 특성 및 화학 물질 검출 특성을 조사했다. 또한, 12가지의 주요 HNS에 대한 CNT 센서의 성능을 평가했으며, HNS에 대한 선택적 검출의 가능성에 대해 고찰하였다.

<sup>1</sup> 한국해양대학교 전자소재공학과(Major of Electronic Materials Engineering, Korea and Maritime Ocean University), Busan, 49112, Korea

<sup>2</sup> 한국해양대학교 해양플랜트 운영학과(Department of offshore plant management, Korea and Maritime Ocean University), Busan, 49112, Korea

<sup>3</sup> 선박해양플랜트연구소 해양안전환경연구본부(Maritime Safety and Environmental Research Division, KRISO), Daejeon, 34103, Korea

<sup>+</sup>Corresponding author: jiho\_chang@kmou.ac.kr

(Received: Jul. 10, 2021, Revised: Jul. 22, 2021, Accepted: Jul. 27, 2021)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 200  $\mu\text{m}$  두께의 polyethylene terephthalate (PET) 기판 위에 캐스팅법 [11]을 적용하여 MWCNT 필름(두께 -50  $\mu\text{m}$ )을 제작했다. MWCNT는 IPA (iso-propanol)를 사용하여 초음파 수조속에서 3시간 동안 분산 처리하였다. CNT 필름의 인쇄 유동성과 접착성을 부여하기 위하여 styrene butadiene rubber (SBR)와 carboxymethyl cellulose (CMC) 바인더를 사용하였다. CNT와 바인더의 혼합 비율은 CNT:(SBR+CMC): acetylene black = 78 : 17: 5의 무게비로 제작하였다 [12]. 여기서 아세틸렌 블랙은 CNT 필름의 전도도를 향상시키기 위해 첨가하였다.

인쇄한 CNT 필름 (printed CNT film, PCF)의 표면 형상과 두께는 광학현미경과 field emission-scanning electron microscope (FE-SEM)을 사용하여 분석하였다. 전기적 특성은 I-V sourcemeter (Keithley 2400)를 사용하여 조사하였다. PCF의 기계적 특성은 스카치 테이프 테스트 [13]와 bending시험으로 확인하였다. 최적의 센서 구조를 결정하기 위해 저항형 센서(resistive type, R-type)와 전도형 센서(conductive type, C-type)를 각각 제작하였다. R-type PCF센서는 센서 표면에서 전기화학적 전위 변화를 기반으로 작동하며, C-type PCF센서는 인접한 두 전극 사이의 이온 전달을 기반으로 작동한다. 센서의 응답은 자극이 있을 때와 없을 때의 저항 비로 정의하였다 ( $\Delta R=R/R_0 \times 100\%$ , resistance

in standard state :  $R_0$ , resistance in saturation state :  $R_s$ ).

센서 응답은 1V의 인가전압을 가하여  $\text{NH}_3$  등 12가지 주요 HNS를 투여하여 확인하였다. 실험에 사용된 HNS 및 그 특성을 요약하여 Table 1에 요약하였다. 주요 HNS는 위해성 기준을 이용해 선정하였다. 여기서 위해성은 인체에 대한 독성(Hazard)과 노출도(Exposure)을 기준으로, 또한 수·생태에 대한 독성과 노출을 고려하여 정의하였다 [14]. 최소 검출 농도는 액상 HNS의 PEL농도 보고를 참고하였다 [14]. 마지막으로, PCF 센서의 저항 변화와 전기 화학적 감지 메커니즘을 설명하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 PET 기판상에 인쇄한 PCF, Fig. 1(b)는 R-type PCF와 C-type PCF의 전류-전압 특성이다. 또한, Fig. 1(c)는 FE-SEM을 통해 관찰한 PCF 표면을 보여준다. CNT 다발과 바인더가 혼합되어 있는 형상으로 센싱을 위한 넓은 표면적을 가지고 있음을 알 수 있다. 본 연구의 PCF의 두께는 50  $\mu\text{m}$ 이며, R-type PCF와는 다르게 C-type PCF는 mask 패턴을 사용하여 제작하였다. -10~10 V 사이에서 측정된 전류-전압 특성에서 R-type PCF의 평균 저항은 약 218  $\Omega$ , C-type PCF의 평균 저항은 약 330  $\Omega$ 으로 인쇄방식의 차이에 저항 변화가 관찰되었다. 마지막으로 Fig. 1(d)는 PCF의 Raman spectra이다. 라만 분석에 사용된 레이저 파장( $\lambda_{\text{ex}}$ )은 532 nm이다. CNT에서 일반적으로 관찰되는 G-band (1580  $\text{cm}^{-1}$ )와 D-band (1336  $\text{cm}^{-1}$ )가 관찰되었다 [15].

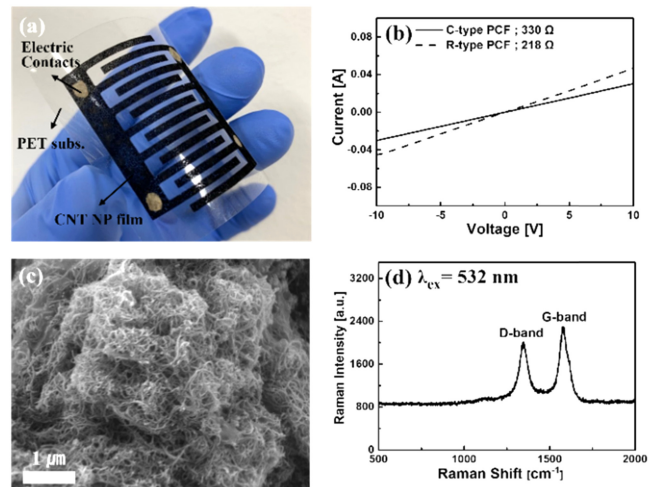
Fig. 2는 PCF의 기계적 특성 평가 결과이다. 일반적으로 유연성 기판상에 제작한 film의 소자 구현을 위해 평가하는 기계적 특성으로는 adhesion 및 bending시험이 중요하다 [16]. Fig. 2(a)는 굽힘 반경 변화에 대한 저항 변화 시험 결과이며, Fig. 2(b)

**Table 1.** List of 12 kinds HNS used in this experiment [14].

Polarity	Substances	Permeable Exposure Level*1 (ppm)	Polarity index*1	Limit of Detection*2 (ppm)	Response time at PEL*2 (sec)
Polar	Methyl alcohol (MeOH)	200	6.6	0.54	78
	Ethyl alcohol (EtOH)	200	5.2	0.12	98
	Iso-propanol (IPA)	200	4.3	0.07	82
	Acetone (Ace)	500	5.4	2.49	107
	Ammonia ( $\text{NH}_3$ )	25	3.8	0.01	87
	Non-Polar	Vinyl acetate (VAc)	10	2.8	3.45
Benzene (Bz)		0.5	2.3	0.07	173
Ethyl Benzene (EB)		100	2.4	1.53	148
Styrene (Str)		20	2.5	6.39	168
Toluene (Tol)		50	2.3	0.22	159
Heptane (Hp)		400	0.2	1.06	242
n-Hexane (NHEX)		50	0.3	10.9	217

\*1 reference [14]

\*2 experimental results of this study



**Fig. 1.** (a) CNT film printed on a PET substrate, (b) I-V test results of R-type, C-type PCF, (c) FE-SEM image of CNT film surface and (d) Raman spectra of CNT film.

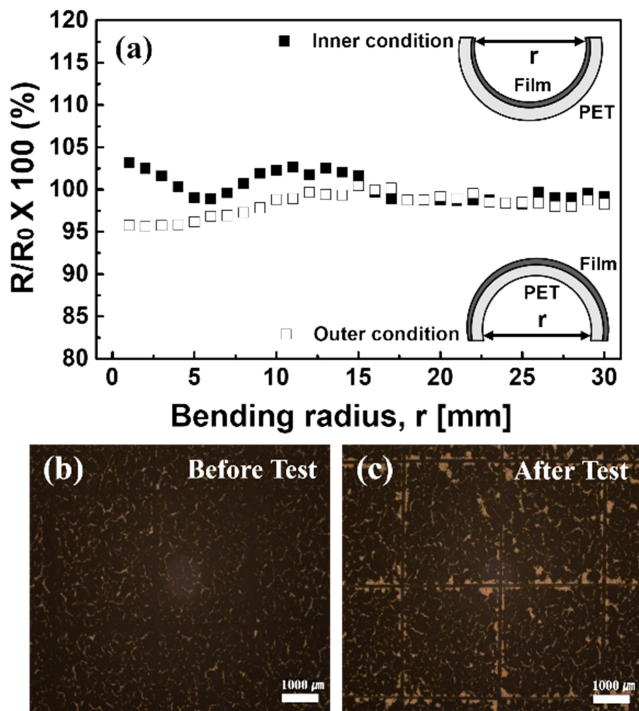


Fig. 2. (a) bending test results of PCF, (b), (c) Scotch tape test result of PCF. The resistance change rate is calculated by;  $[1 - (R/R_0)] \times 100(\%)$ .

와 2(c)는 대표적인 adhesion 시험인 스카치 테이프 테스트 결과이다. PCF는 설정한 곡률 반경(0–30 mm)내에서 최대 4.3% 이내의 작은 저항 변화율을 보여준다. 종래의 연구 [17]에서 35  $\mu\text{m}$ 의 CNT film에 본 연구와 동일한 곡률 반경 범위에서 bending 테스트를 진행한 결과 저항 변화율이 3% 이하로 나타났다. 본 연구의 결과와 유사한 결과임을 알 수 있다.

Fig. 2(b)와 2(c)는 기관과 필름 사이 접착력 평가 결과이다. 이러한 목적에 흔히 사용되는 Scotch Tape Test 방법 [18]에 따라 수행하였다. PCF 표면에 수술용 칼날을 통해 스크래치를 냈으며, 필름의 접착력을 높이기 위한 PET 표면의 전처리는 수행되지 않았다 [19]. 광학 현미경을 통해 테이프 부착하기 전(Fig. 2(b))과 부착하고 떼어낸 후(Fig. 2(c))의 표면을 관찰하였다. 그 결과 PCF의 접착력은 Level 4로 판정하였으며 우수한 접착력을 가지고 있음을 확인하였다. 이는 Fig 1(b)에서도 관찰할 수 있었던 CNT의 구조적 특성에 기인하며 Structural interlocking effect에 의한 결과라고 판단된다 [20].

기계적 성능 평가를 통해 제작한 PCF의 기계적 안정성을 확인하고 제작한 센서의 동작 특성을 관찰하였다. Fig. 3은 소금물 (3.5 wt% NaCl) 과  $\text{NH}_3$  (99%,  $\text{NH}_3\text{OH}$ ) 을 혼합하여 제작한 용액을 투여하였을 때 각각의 센서의 반응을 보여준다. Fig. 3(a)는 C-type PCF 센서, Fig. 3(b)는 R-type PCF 센서의 동작 결과이다. 이때 각 Figure의 inset은 각 센서의 사진이다. 두 가지 시료를 사용해서  $\text{NH}_3$  혼합용액의 농도 변화에 따른 저항변화를

Table 2. Sensor performances of C-type and R-type PCF.

Sensor performances	C-type PCF	R-type PCF
Sensor Response ( $\Delta R$ at 25 ppm)	6.43	1.73
Sensitivity ( $\Delta R/\Delta C_{\text{HNS}}$ ) [ppm]	0.053	0.011
Limit of Detection (LOD) [ppm]	0.011	0.025
Response Time ( $\tau_R$ at 25 ppm) [sec]	87	31
Coefficient of determination ( $R^2$ ) for a linear fitting	0.96	0.88

관찰하였다. Fig. 3(c)는 C-type PCF 센서의 response 특성, Fig. 3(d)는 R-type PCF sensor의 response 특성이다. 이 실험결과에서 감도, Limit of Detection (LOD), 응답속도, 선형성 등 센서 사양을 Table 2에 정리하였다.

본 연구에서 실험적으로 확인된 최소 검출 농도는 두 가지 센서 모두 1 ppm 정도까지 검출되었다. 또한  $\text{NH}_3$ 의 허용농출한계(PEL)인 25 ppm에서 C-type PCF 센서는 R-type PCF 센서보다 4배 높은 응답이 관찰되었다. 제작한 두 센서의 LOD는 다음 정의를 이용해서 정의할 수 있다. [21]

$$\text{Limit of Detection} = \frac{3S}{m} \quad (1)$$

여기서  $s$ 는 standard deviation of the blank measurements,  $m$ 은 slope of the calibration curve이다. 이 식을 적용한 경우 C-type PCF 센서의 LOD는 0.011 ppm, R-type PCF 센서의 LOD는 0.025 ppm으로 확인되었다. C-type PCF 센서가 낮았다.

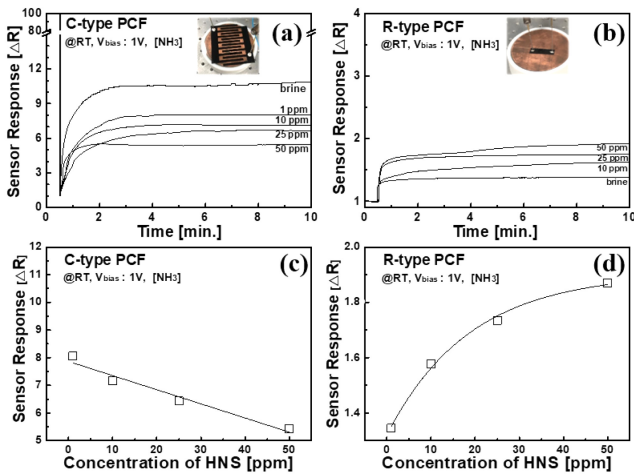
기존의 CNT 기반 센서에 관한 연구 결과는 모두 기체 상의 순수한  $\text{NH}_3$ 를 분석물로 다루고 있어 직접적인 비교는 어렵지만 몇 가지 결과를 살펴보면, Huh 등은 스크린 인쇄된 SWCNT 센서에서 5 ppm 농도의  $\text{NH}_3$  가스 검출했다는 보고를 했다 [22]. 그리고 Mirica 등은 순수 SWCNT를 이용한 센서에서 넓은 범위(0.5–5000 ppm)에서  $\text{NH}_3$ 를 검출하는데 성공하였다 [23]. 또한 Wang et al.는 화학 기상 증착법(CVD, Chemical vapor deposition)을 이용하여 MWCNT를 제작하고, 이를 이용한 센서에서  $\text{NH}_3$ 를 5–200 ppm까지 검출하였다 [24]. 이러한 결과로부터 본 연구에서 MWCNT를 이용하여 제작한 PCF 센서가 해수 중 HNS의 존재여부를 검출하는데 활용될 수 있을 정도의 응답 특성을 가지고 있다고 판단하였다.

Fig. 3(c)와 3(d)에서 두 가지 센서의 응답 특성의 차이점도 발견되었다. 즉, C-type PCF의 경우 선형적인 응답을 보였지만, R-type PCF는 지수 함수적인 센서 응답을 보였다. 또한 25 ppm에서 측정된 C-type PCF의 응답 시간은 87초로 R-type PCF의 31초보다 더 길었다.

따라서 본 실험에서는 얻은 감도, 응답의 선형성 및 LOD 등의 결과를 바탕으로 C-type PCF 센서가 실험 목적에 더 적합하다고 판단하였다.

CNT 기반 센서 및 센서 어레이의 개발은 소형 및 저전력 소





**Fig. 3.** Temporal sensor response of (a) C-type PCF and (b) R-type PCF along with NH<sub>3</sub> concentrations (1 - 50 ppm). Sensitivity of (c) C-type and (d) R-type PCF sensors.

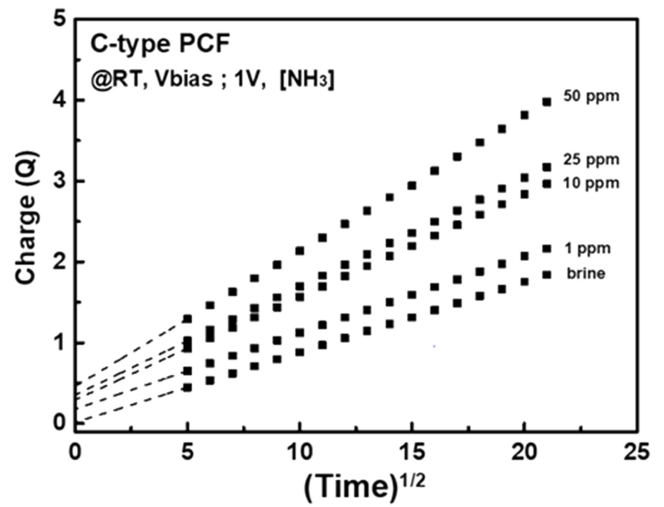
자 구현과 다양한 가스 종에 대해 선택적이고 신속한 검출 가능성으로 인해 집중적으로 연구되었다. 그 중 가장 유효한 소자 구조는 저항형 (chemiresistor) 및 전계 효과 트랜지스터 (field effect transistor)형으로 알려져 있다 [25]. 이는 넓은 접촉 면적을 확보할 수 있는 장점을 기반으로 센서 형태에 적합하다. 하지만, 다양한 구조와 재료로 CNT를 기능화하여 센서의 감지 성능을 개선하기 위해 연구도 진행 중에 있다 [25]. 이렇게 R-type PCF 보다 C-type PCF센서가 우수한 결과를 보이는 이유는 수용액의 농도와 극성/비극성 분자의 선택적 검출 등을 위한 센서는 일반적인 저항형 가스센서와 같이 넓은 접촉 면적을 확보하는 것이 센서의 감도 향상으로 이어지는 것은 아니라는 것을 의미한다. 또한, PCF의 첨가물이나 전극간격 등 소자 구조의 최적화에 따라 보다 향상된 성능을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

다음으로 C-type PCF센서의 감지 메커니즘에 대해서 고찰하겠다. C-type PCF센서의 경우 1V고정 바이어스에서 동작하므로 동작 중 저항은 각 전극에서의 전하의 이동 속도에 의해 결정된다. 여기서 전하의 이동은 물질 전달속도에 의해서 결정되고 확산에 의한 물질 전달만이 가능하므로 전하의 이동은 아래의 식으로 나타낼 수 있다 [26].

$$i_d = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\sqrt{\pi t}} \quad (2)$$

여기서  $i_d$ 는 확산전류,  $n$ 은 반응 전자 수,  $F$ 는 패러데이 상수,  $A$ 는 전극의 면적이다. 또한  $D_0$ 는 확산계수,  $C_0$ 는 산화환원 종의 초기 농도이다. 여기서 Chronoamperometry의 측정원리가 본 실험의 결과에 적용 가능하다면 확산전류는  $C_0$ 에 비례하고  $t^{-1/2}$ 에 비례하여 감소할 것이다.

실제 Fig. 4는 본 실험에서 측정된 전류를 앤슨 도시 (Anson plot)하여 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 NH<sub>3</sub> 농도가 증가함에 따



**Fig. 4.** Anson plot of C-type PCF Sensor. Charge transfer is corresponds with NH<sub>3</sub> concentration.

라  $t^{-1/2}$ 에 비례하여 저항이 변화하였다. 또한 농도변화에 따라 Y 축 절편으로 얻을 수 있는 전하량이 증가하였고, 직선의 기울기도 농도에 따라 약간 증가하였다. 이러한 결과는 본 연구에서 제한한 C-type PCF 센서의 경우 HNS의 농도 ( $C_0$ )에 비례해 응답이 결정되고 있는 것으로 해석이 가능하다. 즉 HNS 농도에 따라 물질 전달 속도가 달라지며 확산에 의해 전하가 이동함을 알 수 있다. 단 여기서 기울기의 증가는 본 실험에서의 센서구조가 이상적으로 작은 전극의 평면 배치 구조와 다르기 때문으로 추정된다.

C-type PCF센서를 선택하여 해수 중 부유성 및 용해성을 갖는 12종의 주요 HNS(Table 1)를 선정하여 그 검출 특성을 조사하였다. Fig. 5는 HNS 검출 결과를 보여준다. 극성용매인 iso-propanol (IPA, Fig. 5(a)), Ethanol (EtOH, Fig. 5(b)), methanol (MeOH, Fig. 5c)의 농도를 1 ppm에서 400 ppm까지 변화시키며 측정된 PCF센서의 시간-응답 결과이다. 이 세 가지 HNS의 결과를 보인 이유는 PEL이 모두 200 ppm으로 실험결과를 비교하기 용이하기 때문이다 [13]. EtOH의 경우 검출 한계는 10 ppm으로 확인되었고, MeOH 과 IPA는 1 ppm까지 검출 가능하였다. 또한 200 ppm에서 측정된 응답 포화 시간은 MeOH의 경우 78초, EtOH의 경우 98초, IPA는 82초로 확인되었다. 모두 LOD가 PEL 보다 낮고 수 분 내에 분석해 낼 수 있다는 것을 잘 보여주고 있다. 또한 Table 1에 보인 것처럼 본 실험에서는 styrene이 6.39 ppm으로 가장 높은 LOD값을 보였다. 또한 PEL 농도에서의 응답시간은 heptane이 242 sec로 가장 느린 응답시간을 보였다.

Fig. 6(a)는 본 실험에서 사용한 12가지 주요 HNS에 대한 PEL 농도 기준 센서 응답을 HNS의 polarity에 따라 정리한 결과이다. 선형 fitting을 하였을 때 R<sup>2</sup>이 0.55로 상관성이 낮음을 확인하였다. 반면 Fig. 6(b)는 polarity에 따라 정리한 HNS의 응

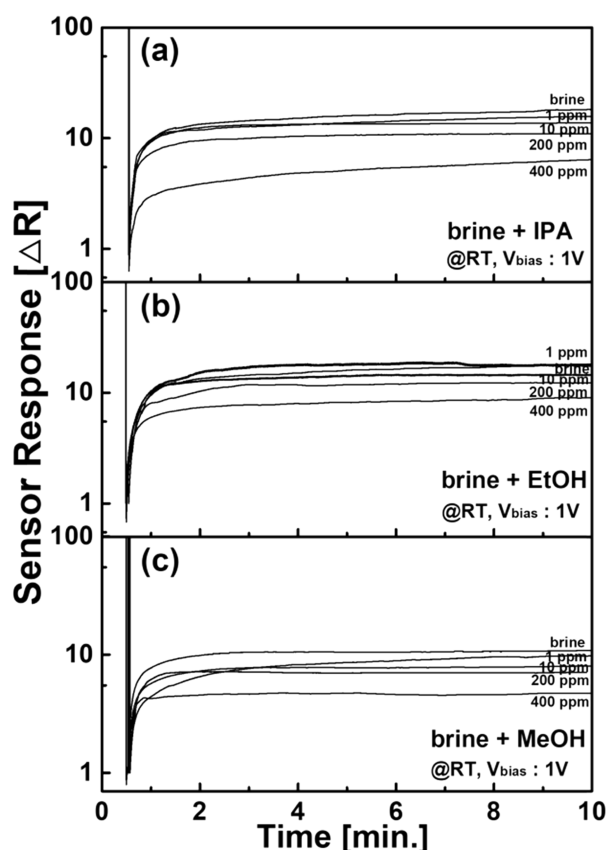


Fig. 5. Temporal response of PCF sensors against (a) IPA, (b) EtOH, and (c) MeOH diluted in brine.

답 포화 시간을 나타낸 결과이다. non-polar HNS의 경우 모두 140 초 이상에서 응답이 95 % 이상 포화되었으며 polar HNS의 경우 110 초 이하에서 응답이 포화되었다. 또한 결과들을 선형 fitting한 결과  $R^2$  이 0.83 로 Fig. 6(a)에서 보인 응답도에 비해서 강한 상관성 보임을 확인하였다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 본 연구의 C-type 센서가 PCF전극 사이의 전하량에 의해서 결정되는 메커니즘에 의해서 응답이 결정되므로, 각 HNS별 극성도의 차이가 응답에 영향을 주는 것으로 설명할 수 있다. 더욱이 일반적으로 polar HNS에 비해서 상대적으로 위험도가 높은 것으로 평가받는 non-polar HNS의 응답 시간이 긴 특성을 이용해 위험도가 높은 HNS의 존재 유무에 대한 선택적 검출을 할 수 있는 가능성을 시사하고 있다 [27].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PET 기판상에 제작한 CNT 필름을 이용하여, 해수 중 혼합된 유해화학 물질 검출센서를 제작하였다. 이를 위하여 유연성 기판 상에 PCF를 제작하고 그 전기적, 기계적 특

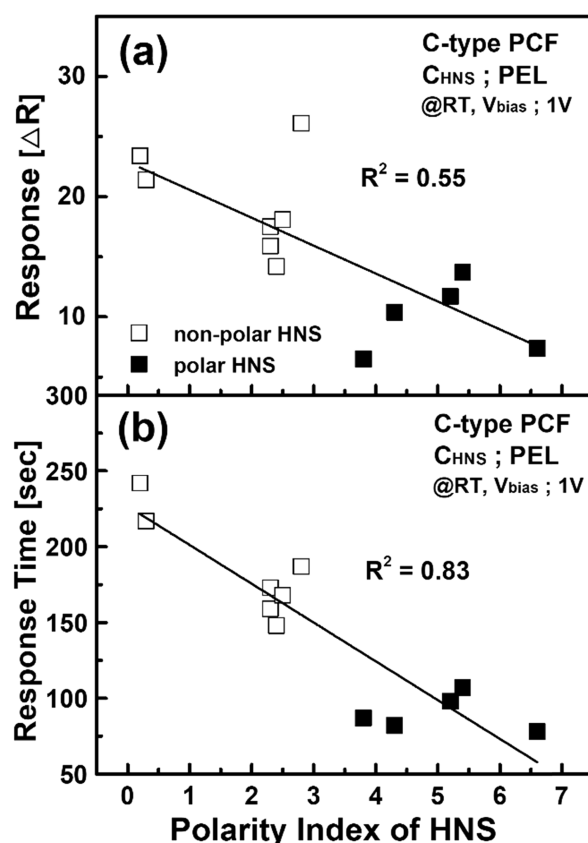


Fig. 6. (a) response and (b) response time characteristics of the C-type PCF sensor according to the polarity index.

성을 평가하였다. 또한 최적의 센서 구조를 결정하기 위하여 R-type PCF센서와 C-type PCF센서를 제작하여 해수 중  $\text{NH}_3$ 를 이용한 두 가지 센서의 응답, 감도, 응답 속도, 선형성, LOD를 비교하여 C-type PCF를 선택하였다. 또한 C-type PCF의 시간-응답 특성을 분석하여 센서의 동작 메커니즘을 설명하였다. 또한 본 연구에서 제작한 센서를 활용하여 위해도가 높은 12가지 주요 HNS에 대한 검출 특성을 확인하였다. 실험한 12종 모두에서 HNS의 PEL 이하의 농도를 검출할 수 있음을 확인하였으며, 응답 시간의 차이를 이용하여 극성 HNS와 비극성 HNS를 선별할 수 있는 가능성을 파악하였다. 결론적으로 본 연구에서 제작한 C-type PCF는 해상에 유출된 HNS 검출을 위한 센서로 응용이 가능하다는 것을 보였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2021년 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(위험유해물질(HNS)사고 관리 기술개발)이다. (D11502119H480000120)

## REFERENCES

- [1] S. Hong, Y. Hong, Y. Jeong, G. Jung, W. Shin, J. Park, and J. H. Lee, "Improved CO gas detection of Si MOSFET gas sensor with catalytic Pt decoration and pre-bias effect", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 300, p.127040, 2019.
- [2] W. Chen, P. Yang, W. Shen, C. Zhu, D. Lv, R. Tan, and W. Song, "Flexible room temperature ammonia gas sensor based on in situ polymerized PANI/PVDF porous composite film", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, Vol. 31, pp. 11870-11877, 2020.
- [3] M. Tonezzer, "Selective gas sensor based on one single SnO<sub>2</sub> nanowire", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 288, pp. 53-59, 2019.
- [4] J. Y. Zhou, J. L. Bai, H. Zhao, Z. Y. Yang, X. Y. Gu, B. Y. Huang, and E. Q. Xie, "Gas sensing enhancing mechanism via doping-induced oxygen vacancies for gas sensors based on indium tin oxide nanotubes", *Sens. Actuators B-Chem.*, Vol. 265, pp. 273-284, 2018.
- [5] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors", *Science.*, Vol. 287, No. 5453, pp. 622-625, 2000.
- [6] V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, and T. M. Swager, "Carbon Nanotube Chemical Sensors", *Chem. Rev.*, Vol. 119, No. 1, pp. 599-663, 2018.
- [7] A. D. Rushi, K. P. Datta, P. S. Ghosh, A. Mulchandani, and M. D. Shirsat, "Selective Discrimination among Benzene, Toluene, and Xylene: Probing Metalloporphyrin-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube-Based Field Effect Transistors", *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 118, No. 41, pp. 24034-24041, 2014.
- [8] P. Li, C. M. Martin, K. K. Yeung, and W. Xue, "Dielectrophoresis Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes as pH Sensors", *Biosensors*, Vol. 1, No. 1, pp. 23-35, 2011.
- [9] M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, and J. B. B. Rayappan, "A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 213, pp. 515-533, 2015.
- [10] Y. R. Kim, T. W. Kim, M. H. Son, S. W. Oh, and M. J. Lee, "A study on prioritization of HNS management in Korean waters", *J. Korean Soc. Mar.*, Vol. 21, No. 6, pp. 672-678, 2015.
- [11] M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, S. Pichler, G. Fritz-Popovski, G. Hesser, and W. Heiss, "Large-Area Ordered Superlattices from Magnetic Wüstite/Cobalt Ferrite Core/Shell Nanocrystals by Doctor Blade Casting", *ACS Nano*, Vol. 4, No. 1, pp. 423-431, 2010.
- [12] P. P. Prosini, C. Cento, M. Carewska, and A. Masci, "Electrochemical performance of Li-ion batteries assembled with water-processable electrodes", *Solid State Ion.*, Vol. 274, pp. 34-39, 2015.
- [13] S. W. Lee, K. K. Kim, Y. Cui, S. C. Lim, Y. W. Cho, S. M. Kim, and Y. H. Lee, "Adhesion Test of Carbon Nanotube Film Coated onto Transparent Conducting Substrates", *Nano*, Vol. 05, No. 03, pp. 133-138, 2010.
- [14] Y. R. Kim, M. Lee, J. Y. Jung, T. W. Kim, and D. Kim, "Initial environmental risk assessment of hazardous and noxious substances (HNS) spill accidents to mitigate its damages", *Mar.*, Vol. 139, pp. 205-213, 2019.
- [15] A. P. P. Alves, J. P. C. Trigueiro, H. D. R. Calado, and G. G. Silva, "Poly(3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1:1) hybrids: Structure and electrochemical properties", *Electrochim. Acta.*, No. 209, pp. 111-120, 2016.
- [16] M. A. Riheen, T. K. Saha, and P. K. Sekhar, "Inkjet Printing on PET Substrate", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 166, No. 9, pp. B3036-B3039, 2019.
- [17] N. aran, K. arikh, D. S. Suh, E. Muñoz, H. Kolla, and S. K. Manohar, "Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, No. 14, pp. 4462-4463, 2004.
- [18] P. R. Chalker, S. J. Bull, and D. S. Rickerby, "A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion", *Mater. Sci. Eng. A.*, No. 140, pp. 583-592, 1991.
- [19] S. Petit, P. Laurens, M. G. Barthes-Labrousse, J. Amouroux, and F. Aréfi-Khonsari, "Al/PET adhesion: role of an excimer laser pretreatment of PET prior to aluminum thermal evaporation", *J. Adhes. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 3, pp. 353-368, 2003.
- [20] Y. Zhang, Z. Kang, and T. Bessho, "Two-component spin-coated Ag/CNT composite films based on a silver heterogeneous nucleation mechanism adhesion-enhanced by mechanical interlocking and chemical grafting", *Nanotechnology*, Vol. 28, No. 10, pp. 105607, 2017.
- [21] N. A. Bohari, S. Siddiquee, S. Saallah, M. Misson, and S. E. Arshad, "Optimization and Analytical Behavior of Electrochemical Sensors Based on the Modification of Indium Tin Oxide (ITO) Using PANI/MWCNTs/AuNPs for Mercury Detection", *Sensors*, Vol. 20, No. 22, pp. 6502, 2020.
- [22] N. H. Quang, M. Van Trinh, B. H. Lee, and J. S. Huh, "Effect of NH<sub>3</sub> gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 113, No. 1, pp. 341-346, 2006.
- [23] K. A. Mirica, J. G. Weis, J. M. Schnorr, B. Esser, and T. M. Swager, "Mechanical Drawing of Gas Sensors on Paper", *Angew. Chem.*, Vol. 124, No. 43, pp. 10898-10903, 2012.
- [24] S. G. Wang, Q. Zhang, D. J. Yang, P. J. Sellin, and G. F. Zhong, "Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH<sub>3</sub> detection", *Diam. Relat. Mater.*, Vol. 13, No. 4-8, pp. 1327-1332, 2004.
- [25] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, and M. A. Deshusses, "Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors." *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 33, p. 33200, 2008
- [26] A. Yamada, Y. Kato, T. Yoshikuni, Y. Tanaka, and N. Tanaka, "Computer-assisted measurement of ion-diffusion coefficients by use of the cottrell equation", *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 112, No. 1, pp. 55-63, 1979.
- [27] Y. R. Kim, J. Y. Choi, M. H. Son, S. W. Oh, M. J. Lee, and S. J. Lee, "Prioritizing noxious liquid substances (NLS) for preparedness against potential spill incidents in Korean coastal waters", *J. Korean Soc. Mar.*, Vol. 22, pp. 846-853, 2016.