

나노섬유 기반 기체 검출 화학센서

Nanofiber Based Chemical Sensors for Gas Detection

김일두 · 장지수 · 김동하 | Il-Doo Kim · Ji-Soo Jang · Dong-Ha Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: idkim@kaist.ac.kr

1. 서론

신소재 기술 중에서도 나노소재 기술은 기존 재료들의 물성을 뛰어넘는 독특한 물리화학적 특성으로 큰 주목을 받고 있으며, 대표적인 차세대 소재 기술로 각광 받고 있다. 특히, 나노소재 중에서도 1차원 나노섬유 재료들은 넓은 비표면적과 열린 기공 구조를 제공할 수 있어, 촉매, 에너지, 센서, 필터, 약물전달 등 다양한 학문 분야에 널리 이용되고 있다. 그 중에서도, 4차산업혁명을 선도할 핵심 기술 중에 하나로 나노섬유를 이용한 초고감도 가스센서 개발에 대한 요구가 더욱더 높아지고 있다. 대표적으로, 유해환경 조기 모니터링,^{1,2} 폭발물 기체 감지,³ 음식물 부패 판단,⁴ 인체의 호흡에서 배출되는 극미량의 휘발성유기화합물(volatile organic compound, VOC) 가스들을 검출하여 질병진단에 응용이 되는 센서 기술⁵⁻⁷ 등은 기술의 국산화 측면 뿐만 아니라 조기 기술 선점 관점에서도 매우 중요한 기술이다. 이러한 가스센서 기술은, 기체를 감지하는 동작 원리에 따라서 다양한 종류의 센서들이 있는데, 소형화, 저가격화, 휴대화 관점에서 반도체식 가스센서(semiconducting gas sensor)와 일회용 형태의(disposable) 간단하게 유관으로 기체를 감지할 수 있는 색변화 센서(colorimetric sensor)에 대한 기술 수요가 꾸준히 늘고 있다.⁸⁻⁹ 반도체식 가스센서와 색변화 센서의 경우, 현재 상용화된 제품들도 다수 시판되고 있지만, ppm(part-per-million) 이하 수준의 낮은 농도 가스들을 정밀하게 분석하는데 한계가 있고, 다종 가스들이 혼합된 환경에서 특정 가스만 선택적으로 분석하는 센서 기술에 있어서는 성능 개선이 더욱 요구된다. 본 기술 동향 백서에서는 나노섬유 기반의 초고감도 가스센서와 고선택성 가스센서 개발 관점에서 최신 연구 결과 및 기술 전망에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 저항 변화식 가스센서 원리

금속산화물 반도체 기반 저항변화식(chemiresistive) 가스센서는 금속산화물 표면에 존재하는 이온화된 산

Author



김일두

1997 한양대학교 무기재료 공학과 (학사)
1999 카이스트 신소재공학과 (석사)
2002 카이스트 신소재공학과 (박사)
2011-현재 카이스트 신소재공학과 교수



김동하

2016 한양대학교 신소재공학과 (학사)
2018 카이스트 신소재공학과 (석사)
2018-현재 카이스트 신소재공학과 (박사과정)



장지수

2014 한양대학교 신소재공학과 (학사)
2016 카이스트 신소재공학과 (석사)
2016-현재 카이스트 신소재공학과 (박사과정)

소종과 특정 가스의 화학적 흡착 및 탈착 반응에 의해 발생하는 저항 변화를 분석하여 가스를 감지하는 방식으로 최근 많은 연구가 이루어지고 있다(그림 1). 예를 들어, n-type 반도체의 경우, 특정 기체와 흡착된 산소종의 반응에 의해서, 전자 주고받음 현상이 일어나고, 이에 따라 생기는 n-type 반도체의 전자공핍층(electron depletion layer) 두께 변화로 인해 저항이 변하게 된다. 이러한 변화폭을 측정하여 특정 기체를 감지 할 수 있다.¹⁰ 반대로, p-type 반도체의 경우, 가스와의 반응에 따른 전자 주고받음 현상으로 인해 p-type 반도체의 홀 축적층(hole accumulation layer)의 변화가 생기고 이에 따라 저항 변화가 생기게 된다.¹¹ 금속산화물 반도체 기반 가스센서는 대기 중에서의 저항 대비 특정 가스에 노출될 때의 저항 변화 비를 분석함으로써 특정 가스를 정량적으로 감지하기 때문에, 센서 시스템 구성이 간단하고 소형화가 용이하며, 다른 기기와의 연동이 쉽다는 장점을 가지고 있다.

2.2 촉매입자-나노섬유기반 고감도 감지소재

금속산화물 나노섬유 기반의 가스센서는 넓은 비표면적과 높은 기공도를 제공하기 때문에, 가스와의 반응을 극대화시킬 수 있다. 또한, 금속산화물 나노섬유에 촉매 결착을 통해서 선택적으로 가스의 감도를 더욱 증대시킬 수 있다. 촉매는 금속산화물 표면에 결착되어 금속산화물과 전자를 주고받거나 표면 반응들을 증대시킴으로써, 가스센서의 성능을 향상시키게 된다. 촉매의 반응을 극대화하기 위해서는 나노입자 촉매를 응집 없이 금속산화물 나노섬유 감지소재 표면에 고르게 결착시키는 것이 중요하다. 이에 대표적인 예로, 폴리올(polyol) 합성 방법을 통해 나노미터 크기의 귀금속 촉매를 합성하고, 이를 금속산화물 감지소재 표면에 기능화시켜 가스 감도를 선택적으로 향상시킬 수 있음이 확인되었다.¹² 폴리올 합성 방법은 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 용액에서 금속염의 연속적인 환원반응을 통해 금속 나노입자를 합성하는 방법으로, 합성되는 나노입자의 크기조절이 용이하며 표면활성제가 없어도 촉매 입자들이 균일하게 분산되어 있다는 장점이 있다. 이와 같은 폴리올 합성 방법을 통해 제조한 로듐 나노입자 촉매를 전기방사 용액에 분산시켜, 전기방사 공정을 통해 텅스텐 산화물 나노섬유에 결착하여,

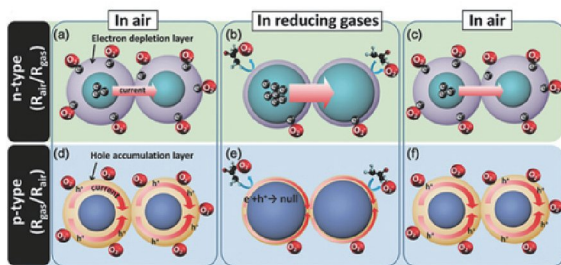


그림 1. 금속산화물 기반 가스 센서 작동원리.

감지소재 내부에 로듐 나노입자 촉매가 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다(그림 2a-c). 또한, 폴리올 방법으로 합성된 로듐 나노입자 촉매가 결착된 텅스텐산화물 나노섬유의 경우 5 ppm의 아세톤에 대해서 높은 감지특성($R_a/R_g = 41.2$)을 얻을 수 있다(그림 3a, b). 이러한 촉매 기능화 특성을 바탕으로 0.1 ppm의 극미량 아세톤도 감지 할 수 있는 감지 한계 능력을 보여주었으며, 높은 아세톤 선택성을 보여주었다(그림 3c, d). 이 외에도, 다양한 합성방법으로 나노입자 크기의 귀금속 촉매를 제조하고 금속산화물 감지소재에 결착하여 초고감도 가스센서를 개발하고자 하는 연구들이 활발하게 진행되고 있다

촉매의 분산성을 극대화하여 더욱 향상된 기체 감지 특성을 이루기 위해, 단백질 기반의 고분산성 나노촉매가 균일하게 나노섬유에 결착되어 있는 촉매-금속산화물 나노섬유 기반의 가스센서 소재가 최근 개발되었다.

외경 13 nm와 내경 7-8 nm 크기를 가지고 있는 중공구조

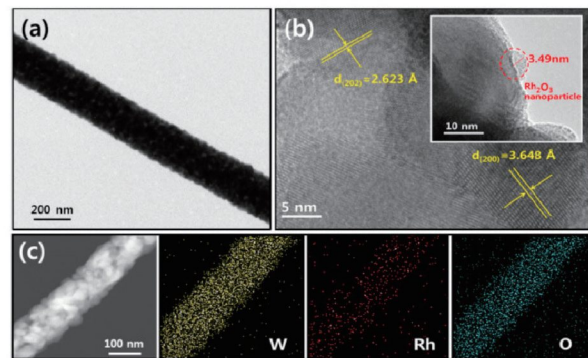


그림 2. (a-b) 폴리올 공정으로 합성된 로듐 나노입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유의 투과전자현미경 이미지, (c) 폴리올 공정으로 합성된 로듐 나노입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유의 성분분석 이미지.

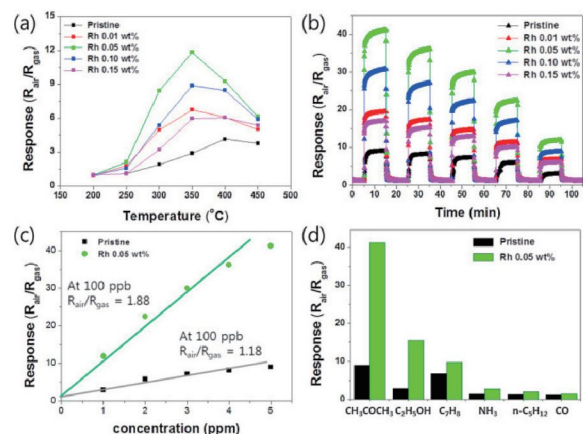


그림 3. (a) 폴리올 공정으로 합성된 로듐 나노입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유의 온도별 감도특성, (b) 폴리올 공정으로 합성된 로듐 나노입자가 농도별로 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유의 아세톤 감지특성, (c) 로듐 나노입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유의 감지한계 특성, (d) 로듐 나노입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유의 선택성 특성.

의 아포페리틴 단백질(apoferritin protein) 구조 내부에 금속염들을 침투시키고, 연속적인 환원공정을 통해서 단백질 내부에 금속 입자들을 형성시킬 수 있다(그림 4a).¹³⁻¹⁵ 이렇게 형성된 평균 크기 2~3 nm 크기의 나노입자는 단백질 shell로 둘러싸여 있기 때문에, 용매에서 높은 분산성을 나타내는 특징을 지닌다. 금속산화물 나노섬유 제조를 위해 전기방사 용액에 단백질로 둘러싸인 촉매 입자를 혼합하여 전기방사를 하게되면 나노입자가 균일하게 결합된 고분자/금속산화물 전구체 복합 나노섬유를 제작할 수 있다(그림 4b). 이렇게 형성된 나노섬유를 연속적인 열처리 공정을 통해, 금속입자가 결합된 금속산화물 나노섬유 구조를 형성할 수 있다. 아포페리틴 단백질 구조를 이용한 나노입자 형성은 용액공정으로 진행되기 때문에, 금속염들이 용매에 녹을 수 있는 형태라면 다양한 형태의 나노입자들을 형성할 수 있는 장점이 있다. 대표적으로, Au, Pt, Pd, Rh 등과 같은 촉매입자들을 손쉽게 제작할 수 있다(그림 4c, d). 실제 형성된 나노입자의 경우 단백질의 내경의 크기가 8 nm 이기 때문에 8 nm 이하의 크기를 가지는 특징이 있다 (그림 4d). 또한, 이러한 나노입자 촉매들이 결합된 금속산화물 나노섬유의 경우 고온 열처리 공정 동안, 단백질 템플릿이 열분해 되어 제거되기 때문에, 다수의 메조 크기(meso size)를 갖는 기공들(2-50 nm)이 형성될 수 있어 다공성 나노섬유 형성에 도움이 된다(4e, f). 실제로 이렇게 형성된 나노섬유들의 단면 투과전자 현미경 이미지를 보면, 뚜렷하게 형성된 나노기공들을 확인할 수 있으며, Pt 나노입자들이 균일하게 결합되어 있는 것을 알 수 있다(그림 4g, h). 전기방사 기법을 통해서 형성된 단백질 기반의 나노입자가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 경우 기

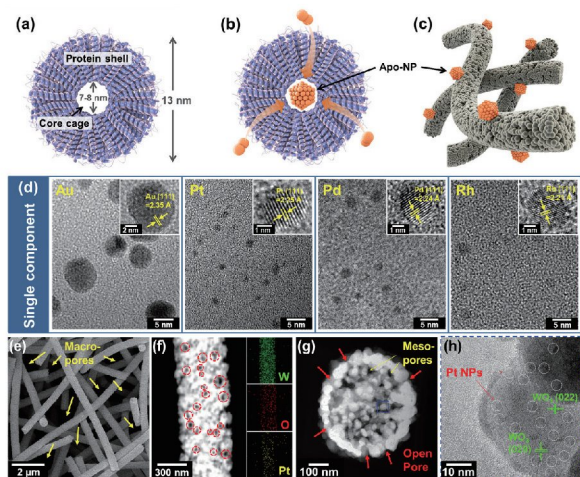


그림 4. (a-c) 단백질 템플릿을 이용해 합성된 촉매 나노입자가 기능화된 텅스텐 산화물 나노섬유를 제작하는 개념도, (d) 단백질 촉매 기법을 이용하여 합성된 금속 나노입자 촉매들의 투과전자현미경 분석결과, (e) Pt 나노입자 촉매 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 주사전자현미경 분석 결과, (f-h) Pt 나노입자 촉매 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 투과전자 현미경 분석이미지들.

존 센서물질들 대비 매우 우수한 감도특성을 보여주었으며, 촉매의 종류가 바뀔에 따라서, 서로 다른 기체 선택도 특성을 보여주는 것을 알 수 있었다. 예를 들어, Pt 나노입자가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 경우, 1 ppm 아세톤 기체에 대해서도 50배 이상의 감도 특성을 보여 주었으며, 아세톤에 대한 좋은 선택성을 보여주었다(그림 5a, b). 반면에, Pd 나노입자 촉매가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 경우 톨루엔 기체에 대해서 선택적인 감도특성을 보여주었으며, Rh 나노입자 촉매가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유는 황화수소에 선택적으로 민감한 감지특성을 보여주었다(그림 5c-f). 이러한 측면에서, 금속산화물 나노섬유의 종류가 같더라도, 첨가되는 금속 나노입자 촉매의 종류에 따라서 선택도 특성이 확연하게 차이가 발생하는 것을 알 수 있었고, 촉매입자 첨가에 따라서 기체 감지 특성 향상 또한 매우 증대되는 것을 알 수 있었다.

2.3 촉매입자-나노섬유기반 냄새 센서

분산 특성이 뛰어난 아포페리틴 단백질을 이용하여 형성된 다종의 금속나노입자 촉매들이 기능화된 나노섬유들(텅스텐 산화물 나노섬유, Rh 입자 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유, Pd 입자 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유, PtY 입자 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유, Pt 입자 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유)을 냄새를 분석하는 센서 어레이용 소재로 활용하였다. 건강인의 냄새를 테들러 백(tedlar bag)에 주입시키고,

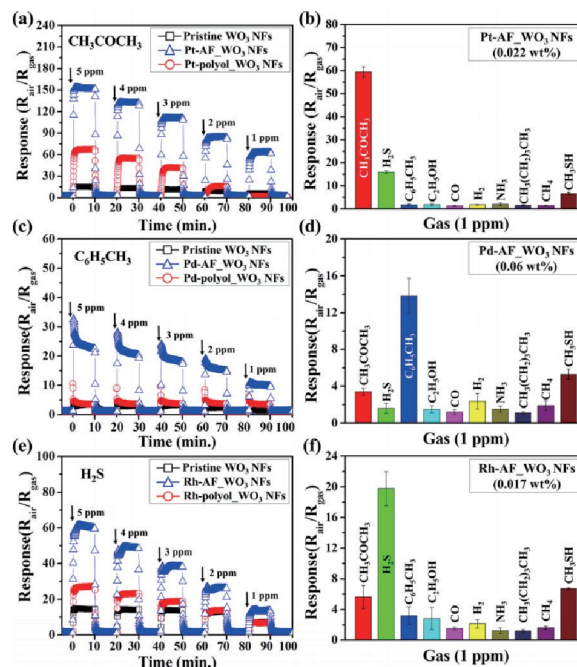


그림 5. (a-b) 백금 입자가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 아세톤 감지 특성 및 선택성, (c-d) 팔라듐 입자가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 톨루엔 감지 특성 및 선택성, (e-f) 로듐 입자가 결합된 텅스텐 산화물 나노섬유의 황화수소 감지 특성 및 선택성.

구취 환자의 생체지표 기체인 황화수소 기체를 테들러 백에 추가로 주입하여 구취 환자와 유사한 형태의 날숨을 인공적으로 제작하였다. 제작된 구취 환자 날숨과 건강인의 날숨들을 센서 어레이에 주입시킴으로써 구취 환자와 건강인을 구분하는 센서 성능을 평가하였다(그림 6a). 그 결과 센서 어레이를 통해 측정된 구취환자의 센서 감도 값이 건강인에 비해 전체적으로 높은 값을 나타냄을 확인할 수 있었다(그림 6b). 또한, 주성분 분석(principal component analysis, PCA)을 이용하여 PCA 공간상에서 건강인의 날숨과 구취 환자의 날숨 패턴이 서로간의 겹치는 현상 없이 명확하게 구분함을 증명함으로써, 질병 모니터링의 가능성을 제시하였다(그림 6c).

2.4 납아세테이트 기반 황화수소 감지 센서

색변화 염료 물질이 특정 대상 화학물질과 화학적 혹은 물리적 반응을 통해 발현되는 색상 변화를 육안으로 감지하는 센서를 색변화 센서(colorimetric sensor)로 정의하며, 최근 들어 색변화 가스센서에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 현재, 상용화되어 판매되고 있는 대표적인 색변화 센서의 일례로 황화수소 지시 종이 가 있다. 마이크론(micron) 섬유들로 이루어진 셀룰로오스 멤브레인에 황화수소와 반응하여 색변화를 야기하는 아세트산납($Pb(Ac)_2$)이 코팅되어 있는 센서로, 색변화 확인시 추가적인 장비가 필요하지 않으며, 즉각적으로 육안 판정이 가능하다는 장점이 있다. 하지만, 감지한계가 5-10 ppm 수준으로 상대적으로 높다는 단점이 있다. 서

론에서 언급한 것과 같이, 황화수소 가스는 구취와 밀접한 연관이 있는 생체지표 가스이다. 특히, 구취 환자의 경우 약 1-1.8 ppm 수준의 황화수소를 배출한다고 알려져 있다.¹⁶ 따라서, 1 ppm 이하의 황화수소 가스를 감지할 수 있는 색변화 센서를 개발해야 날숨진단을 통한 질병진단용 센서로 활용될 수 있다.

국내 연구팀에서는 납아세테이트 색변화 염료를 미립화하여, 전기방사용액에 담지한 후 전기방사 기술을 통해 염료 물질이 나노섬유상에 매우 균일하게 결합된 색변화 센서 플랫폼을 개발하였다.¹⁷ 시판되는 납아세테이트의 경우 그 크기가 매우 크며 불균일 하기 때문에, 납아세테이트의 녹는점(75 °C) 이상의 온도에서 고온 교반을 하여 색변화 염료를 액화시키고, 순간적으로 용액을 급랭(25 °C) 시킴에 따라 색변화 염료의 재결정화 및 미세화가 가능하다(그림 7a). 상기 용액을 전기방사하여 1차원 나노섬유로 이루어진 3차원 멤브레인을 합성하였고(그림 7b), 황화수소가스 노출시 납아세테이트가 황화수소와 결합하여 유화납(PbS)이 형성되고 흰색에서 갈색으로의 색변화가 일어나게 된다(그림 7c). 시판되는 아세트산납의 경우 그 크기가 수백 마이크로미터에 달한다. 색변화 염료와 대상 가스와의 반응은 표면 화학반응에 의존하기 때문에, 색변화 염료의 크기가 작고 균일하게 분포되어 있을 경우 염료량 대비 우수한 색변화 특성을 기대할 수 있다. 이에 따라, 본 연구에서는 고온교반 및 급랭 공정을 통해 아세트산납 결정을 미세화 하였다(그림 8a, b). 미세화된 염료 입자를 고분자와 함께 전기방사하여, 나노섬유 멤브레인을 합성하였고, 주사전자현미경 사진을 통해 아세트산납 염료입자가 나노섬유의 내부 및 표면에 균일하게 결합됨을 확인하였다(그림 8c, d).

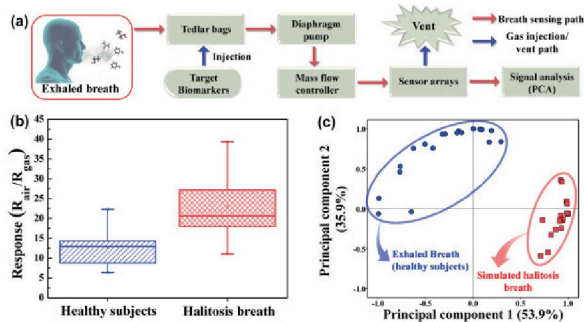


그림 6. (a) 테들러백과 센서어레이를 이용하여 날숨을 분석하는 개략도, (b) 금속산화물 나노섬유 기반 센서어레이를 이용하여 건강인의 날숨과 구취환자의 날숨을 평가한 감도 그래프, (c) 주성분분석(PCA)을 이용한 환자군과 비환자군의 패턴구분 그래프.

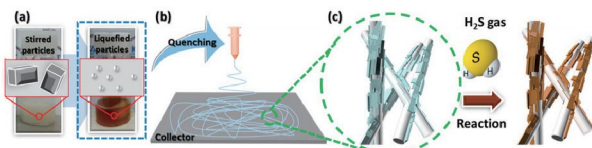


그림 7. (a) 고온교반 및 급랭 공정을 통한 전기방사 용액 제조, (b) 전기방사를 통한 $Pb(Ac)_2$ 색변화 염료가 결합된 고분자 나노섬유 합성, (c) 합성된 나노섬유 기반 색변화 센서의 황화수소 가스 노출 시 색변화 반응 이미지.

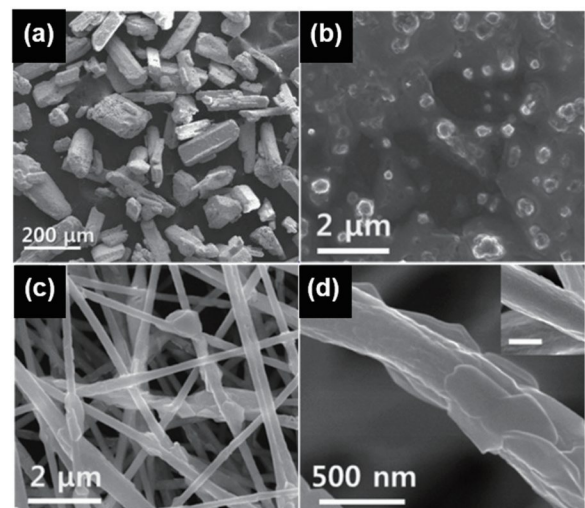


그림 8. (a) $Pb(Ac)_2$ 색변화 염료 입자의 주사전자현미경 사진, (b) 고온교반 및 급랭 공정 이후의 $Pb(Ac)_2$ 입자의 주사전자현미경 사진, (c) $Pb(Ac)_2$ 입자가 결합된 고분자 나노섬유의 주사전자현미경 사진, (d) $Pb(Ac)_2$ 입자가 결합된 고분자 나노섬유의 고배율 주사전자현미경 사진.

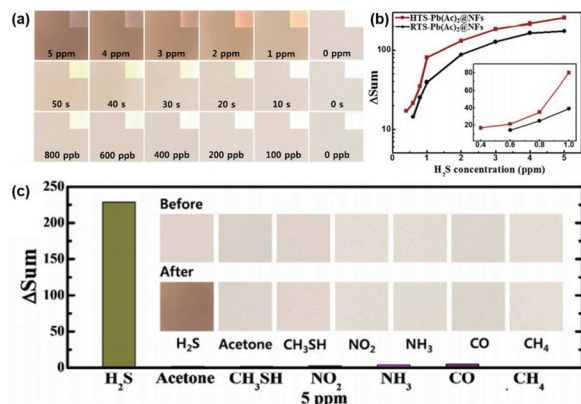


그림 9. (a) 1~5 ppm 황화수소 가스에 1분 노출시 색변화 사진, 1 ppm 황화수소 가스에 각각 50, 40, 30, 20, 10, 0초 노출 시 색변화 사진, 및 800~100 ppb 황화수소 가스에 1분 노출시 색변화 사진, (b) 다양한 황화수소 가스 농도에 노출시 RGB 색변화 차이를 나타낸 그래프, (c) 5 ppm의 황화수소, 아세톤, 메틸마르캅탄, 이산화질소, 암모니아, 일산화탄소, 메탄 가스에 각각 노출시 RGB 색변화 차이를 나타낸 선택성 그래프.

2.5 황화수소 색변화 성능 평가

합성된 색변화 멤브레인을 통해 황화수소 노출 농도 및 시간을 조절하여 색변화 정도를 판별할 수 있다. 1-5 ppm으로 황화수소 농도를 조절하거나, 1 ppm에서 노출 시간을 60초에서 10초까지 조절함에 따라 색변화 특성을 판단하였다(그림 9a). 본 연구에서 제안하는 색변화 센서는 1 ppm 이하의 농도인 수백 ppb 수준의 미량의 황화수소 가스에 색변화 특성을 나타내었다. 그림 9b에서는 고온교반 및 급랭 공정을 통한 염료의 미세화를 통해 색변화 특성이 증대됨을 확인할 수 있다. 즉, 염료 입자의 크기와 균일한 결착이 색변화 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 선택적 감지 특성을 평가하기 위해, 황화수소가스 이외에도 5 ppm의 아세톤(CH_3COCH_3), 메틸마르캅탄(CH_3SH), 이산화질소(NO_2), 암모니아(NH_3), 일산화탄소(CO), 메탄(CH_4)가스에도 각각 색변화 센서 멤브레인을 노출시킨 후, 색변화 정도를 판별해본 결과, 황화수소가스에만 선택적으로 색변화 특성을 나타냄을 확인하였다(그림 9c). 즉, 본 연구에서 제안하는 색변화 센서는 1 ppm 이하의 가스를 감지할 수 있는 높은 감도특성 뿐만 아니라, 타 방해가스와는 반응하지 않는 우수한 선택성을 나타냄을 확인하였다.

2.6 모의 구취 날숨 평가

구취 환자의 경우 약 1-1.8 ppm 수준의 황화수소 가스를 날숨을 통해 배출하게 된다. 따라서, 본 연구에서 제안하는 색변화 센서의 경우 1 ppm 이하의 미량의 황화수소 가스도 감지할 수 있는 성능을 나타내기 때문에, 구취 환자를 진단하는 의료용 색변화 센서로 적용될 수 있다. 이러한 가능성을 확인하기 위해, 본 연구에서는 실제 건강한 사람의 날숨을 테드라 백(Tedlar bag)에 포집한 뒤, 다이어프램 펌프(diaphragm

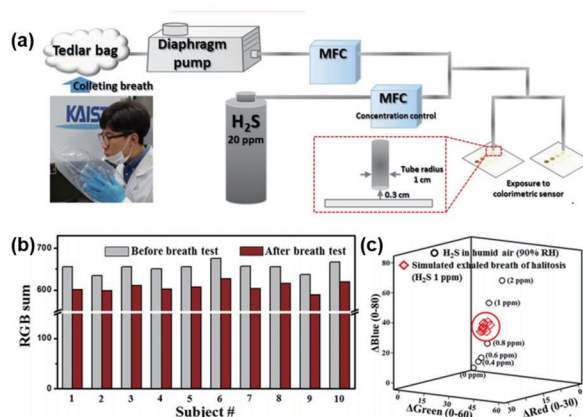


그림 10. (a) 모의 구취 날숨 평가 장비, (b) 모의 구취 날숨노출 전/후의 색변화 RGB 값, (c) 1~5 ppm 황화수소 및 모의 구취 날숨을 각각 1분 노출시켰을때의 색변화 RGB 차이를 나타낸 그래프.

pump)를 통해 포집된 날숨을 뽑아내고, 1 ppm 황화수소와 혼합하여 모의 구취 환자 날숨을 제작하여 상기 혼합 가스를 색변화 센서 멤브레인에 노출시키는 실험을 진행하였다(그림 10a). 총 10명의 날숨을 통해 제작된 각기 다른 모의 구취 환자 날숨을 각각 다른 색변화 멤브레인에 1분간 노출시켰을 때, 노출 전, 후의 RGB 값을 계산하여 색변화 정도를 판단하였다. 그 결과로, 모든 10개의 샘플에서 가시적인 색변화 특성을 나타냈으며, 그 값이 순수 황화수소 가스를 단독으로 노출했을 경우와 비슷한 수준을 나타냄을 확인하였다(그림 10b, c). 사람의 날숨에는 수백 종 이상의 다양한 가스가 포함되어 있는데, 황화수소 가스에만 선택적으로 반응하는, 본 연구를 통해 개발된 색변화 센서의 우수한 특성으로 인해, 모의 구취 환자 날숨 실험에서도 우수한 결과가 도출되었다고 판단된다.

3. 결론

초고감도 가스 감지를 위한 센서기술들이 다양하게 개발되고 있다. 특히, 나노스케일의 아주 작은 귀금속 나노입자 촉매를 금속산화물 나노섬유에 결합시키거나, 색염료가 기능화된 다공성 나노섬유 개발을 통해 감지소재의 선택성 및 감도를 증대시키기 위한 연구들이 활발히 보고되고 있다. 그러나, 지금까지의 연구를 통해 개발된 감지 소재의 상용화를 위해서는, 다중 기체가 포함되어 있는 실제 환경에서의 정확도와 신뢰성, 그리고 안정성에 대한 검증이 추가적으로 필요하다. 최근 들어, 나노섬유 기반의 금속산화물 센서 및 색변화 센서의 소재 개발 뿐만 아니라, 이를 활용한 가스센서의 디바이스화에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 따라서, 가까운 미래에 다종의 질병진단, 테러방지, 음식물 상태 파악, 공기질 모니터링에의 적용을 목표로 특정 기체를 선택적으로 검출할 수 있는 소형 센서의 상용화가 이루어 질 것이

라 기대된다. 또한, 헬스케어용, 공기질 모니터링용 등 다양한 요구에 맞추어 가스센서 관련 시장 성장이 활발히 일어날 것이라 예상한다.

참고문헌

1. W. Gao, S. Emaminejad, H. Y. Y. Nyein, S. Challa, K. Chen, A. Peck, H. M. Fahad, H. Ota, H. Shiraki, and D. Kiriya, *Nature*, **529**, 509 (2016).
2. K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siri Wong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, and S. Phanichphant, *Sens. Actuators, B*, **160**, 580 (2011).
3. F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, and R. M. Penner, *Science*, **293**, 2227 (2001).
4. E. Schaller, J. O. Bosset, and F. Escher, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **31**, 305 (1998).
5. L. Dong, X. Shen, and C. Deng, *Anal. Chim. Acta*, **569**, 91 (2006).
6. T. Khalid, S. Saad, J. Greenman, B. de Lacy Costello, C. Probert, and N. M. Ratcliffe, *J. Breath Res.*, **7**, 017114 (2013).
7. G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y. Y. Broza, S. Billan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, and H. Haick, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 669 (2009).
8. J. R. Askim, M. Mahmoudi, and K. S. Suslick, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8649 (2013).
9. N. A. Rakow and K. S. Suslick, *Nature*, **406**, 710 (2000).
10. A. Dey, *Mater. Sci. Eng. B*, **229**, 206 (2018).
11. H.-J. Kim and J.-H. Lee, *Sens. Actuators, B*, **192**, 607 (2014).
12. N.-H. Kim, S.-J. Choi, D.-J. Yang, J. Bae, J. Park, and I.-D. Kim, *Sens. Actuators, B*, **193**, 574 (2014).
13. S.-J. Kim, S.-J. Choi, J.-S. Jang, N.-H. Kim, M. Hakim, H. L. Tuller, and I.-D. Kim, *ACS Nano*, **10**, 5891 (2016).
14. S. J. Kim, S. J. Choi, J. S. Jang, H. J. Cho, W. T. Koo, H. L. Tuller, and I. D. Kim, *Adv. Mater.*, **29**, 1700737 (2017).
15. S.-J. Kim, S.-J. Choi, J.-S. Jang, H.-J. Cho, and I.-D. Kim, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 1587 (2017).
16. F. J. Hughes and R. McNab, *Arch. Oral Biol.*, **53**, S1 (2008).
17. J.-H. Cha, D.-H. Kim, S.-J. Choi, W.-T. Koo, and I.-D. Kim, *Anal. Chem.*, **90**, 8769 (2018).