

## 전기방사법으로 제작한 $\text{In}_2\text{O}_3$ 나노섬유 기반 고감도 실내독성 CO 및 HCHO 가스센서

임동하<sup>1,2</sup>, 황성환<sup>1</sup>, 권세훈<sup>2</sup>, 정현성<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 나노융합소재센터

<sup>2</sup> 부산대학교 재료공학과

### Highly Sensitive Gas Sensors Based on Electrospun Indium Oxide Nanofibers for Indoor Toxic CO and HCHO Gases

Dong-Ha Im<sup>1,2</sup>, Sung-Hwan Hwang<sup>1</sup>, Se-Hun Kwon<sup>2</sup>, and Hyunsung Jung<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>2</sup> School of Material Science and Engineering, Pusan University, Busan 46241, Korea

(Received August 22, 2016; Revised October 28, 2016; Accepted November 5, 2016)

**Abstract:** In this work, one dimension  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanostructures as detecting materials for indoor toxic gases were synthesized by an electrospinning process. The morphology of electrospun  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofibers was controlled by electrolyte composition, applied voltage and working distance between a nozzle and a substrate. The synthesized  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofibers-based paste with/without carbon black additives was prepared for the integration on a sensor device. The integration of  $\text{In}_2\text{O}_3$  sensing materials was conducted by a hand-printing of the paste into the interdigit Au electrodes patterned on Si wafer. Gas sensing properties on CO and HCHO gases were characterized at 300°C. The evaluated sensing properties such as sensitivity, response time and recovery time were improved in  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofiber pastes with carbon black, compared to the paste without carbon black.

**Keywords:** Gas sensor, One dimension, Indium oxide nanofiber, Electrospinning, CO gas, HCHO gas

#### 1. 서 론

최근 공공 이용시설의 포름알데히드(HCHO)에 의한 새집증후군과 아토피, 밀폐 공간의 일산화탄소(CO), 휘발성 유기화합물(VOC)에 의한 질식사 등의 독성가스의 유해성 때문에 가스센서 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 고감도 일산화탄소와 포름알데히드 상용 가스센

서는 현재까지 신뢰성 및 내구성의 문제로 전기화학식 가스센서의 형태로 주로 사용되고 있다 [1-4]. 반도체식 가스센서는 다른 방식의 가스센서와 비교하여 고감도, 높은 정확성 빠른 응답속도, 편한 유지보수, 낮은 제작비용 및 소형화에 의한 휴대용 소자로 이용가능성 등의 많은 장점을 가진다 [5-7].

반도체식 가스센서로 사용할 수 있는 감응물질은  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  등이 있고  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에 촉매를 첨가한 경우 좋은 응답특성을 나타내는 결과들도 보고되고 있다 [8-15]. 나노소재를 이용한 반도체식 가스센서는 벌크 소재 기반의 가스센서에 비교하여 매우 향상된 감도, 응답속도, 회복속도 등의 가스센서 특성

a. Corresponding author; [emblemdo@kopti.re.kr](mailto:emblemdo@kopti.re.kr)

을 보여준다 [16-18]. 감지소재로 나노소재의 적용은 벌크소재와 비교하여 보다 많은 비표면적과 상대적으로 큰 공핍층 변화 및 향상된 전기적 특성 등에 의해 향상된 가스센싱 특성을 나타낸다 [19-21]. 하지만 나노소재를 사용한 소자제작은 집적화의 어려움, 고가의 공정 및 신뢰성 부족 때문에 그 적용의 한계가 존재한다 [22,23]. 나노소재 기반의 페이스트 제조와 페이스트 프린팅 공정을 통한 가스센서 제작은 나노소재 적용 한계인 집적화, 공정의 경제성, 신뢰성 등의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 제시될 수 있다.

전기방사는 노즐과 기판 사이의 높은 전압에 의해 노즐에 맺힌 전해질 용액이 전기적으로 하전 되어 젯(jet)을 통해 나노섬유를 제조할 수 있는 매우 효과적인 공정이다. 또한, 비교적 간단한 구조와 저가의 장비를 이용하여 나노크기의 섬유를 제작할 수 있는 방법이다. 이러한 전기방사 기술은 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖고 그 형상 및 크기 조절이 가능한 나노섬유 제조에 매우 유용하다. 용액의 점도, working distance, 인가된 전압에 따라 나노섬유의 크기 조절이 가능하며 각각의 조건들이 최적화된 조건을 벗어나게 되면 전기방사가 되지 않거나 섬유형태로 분사되지 않고 입자 형태로 분무되기 때문에 최적화된 공정 변수의 제어가 필수적이다. 용액의 점도가 높아야 표면장력을 극복하고 나노섬유를 형성 할 수 있다. 용액이 표면장력을 극복하여 나노섬유의 형태로 분사되기 위해서는 충분한 인가전압을 가해주어야 한다. 용매가 증발하여 고상의 나노섬유를 만들기 위해서는 주사기 바늘과 기판 사이의 길이 역시 제어되어야 한다 [24].

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여  $\text{In}_2\text{O}_3$ 를 나노섬유 형태로 제조하였고, 나노와이어의 형상을 제어하기 위해 전해질의 조성, 가압전압 및 노즐과 기판 사이의 거리 등을 제어하였다. 제조된 나노섬유 감지소재가 집적화된 효율적인 센서소자 제작을 위하여,  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 기반의 페이스트를 제조하여 실내독성 CO와 HCHO 가스의 센싱 특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 전기방사 전해질 용액 제조

전기방사에 의한  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유를 제조하기 위한 전해질용액은 출발물질로 Indium(III) nitrate hydrate ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )와 poly vinyl pyrrolidone (PVP)가

사용되었으며, 용매로는 N, N-Dimethylformamide (DMF)와 에탄올을 사용하였다. PVP 농도가 전체 용액의 4 wt%, 8 wt%, 12 wt%에 해당하는 용액을 만들어 점도와 이온전도도를 조절하고 측정까지 하였다. 표 1은 PVP wt%에 따른 용액의 조성을 나타낸다.

**Table 1.** Composition of the utilized electrolytes for the  $\text{In}_2\text{O}_3$  electrospinning process.

PVP wt%	PVP	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	DMF	Ethanol
4 wt%	0.4 g	0.4 g	2.2 g	7 g
8 wt%	0.8 g	0.4 g	2.2 g	6.6 g
12 wt%	1.2 g	0.4 g	2.2 g	6.2 g

### 2.2 전기방사에 의한 나노섬유 합성

전기방사실험에는 0.26 mm (25 gauge)의 내부직경을 가진 바늘을 사용하였고 알루미늄호일을 카운터전극으로 사용하여 지면에 수직방향으로 방사하였다. 제조한 용액을 PVP wt% (4 wt%, 8 wt%, 12 wt%), working distance (7 cm, 10 cm, 13 cm), voltage (10 kV, 15 kV, 20 kV) 등의 조건을 변화시키면서 전기방사 한 뒤 대기중 700°C에서 4시간 열처리를 통하여 형상과 직경이 제어된 나노섬유를 제조하였고 FE-SEM (jsm-6700f)으로 형상을 비교, 분석하였다. 그리고 XRD 분석에는 Rigaku 장비를 사용하였고  $\lambda = 0.15418$  nm의 파장을 가진 Cu  $\alpha$ 의 방사선을 이용하였고  $2\theta$ 의 범위는 10°~80°에서 분당 1.2°의 스캐닝 속도로 측정을 하였다.

### 2.3 페이스트 제조 및 가스감지특성 평가

전기방사하여 합성된 나노섬유 기반의 가스센서 소자제작을 위하여, PVP 8 wt%, 10 cm, 20 kV의 조건 하에서 전기방사된  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유를 필러로 사용하여 페이스트를 제작하였다.  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 필러와 함께 바인더는 Ethyl cellulose를 사용하였고 용매는 DMF와 에탄올을 사용하여 혼합하였다. 추가적으로 감지소재의 센싱 특성을 제어하기 위해 5 wt%의 카본블랙을 첨가하여 카본블랙 첨가에 의한 효과를 비교분석하였다. 이렇게 제조된  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 기반 페이스트는 200  $\mu\text{m}$  간격의 interdigit Au 전극이 패터닝된 Si 웨이퍼 위에 핸드프린팅 후 100°C에서 건조되었다. 이렇게 제작된 가스센서 소자의 CO 및 HCHO 실내독성가스의 센싱 특성은 300°C에서 평가되었다. 가스 챔버 내

에 유입되는 가스의 총량은 500 sccm으로 고정하고, Mass Flow Controller (Celerity, TN-2900)을 사용하여 CO, HCHO와 air 가스 유량을 제어를 통해 농도를 변화시켰다. 변화된 가스 농도에 따른 시료의 저항을 실시간으로 측정하기 위해 Multimeter (Keithely-2000)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PVP 농도에 의한 전해질 점도와 이온전도도 변화

전기방사를 위한 전해질 용액 제조를 위하여 4 wt% PVP, 8 wt% PVP, 12 wt% PVP의 다른 농도의 PVP가 혼합된 전해질 용액을 만들고 이온전도도와 점도를 측정된 결과를 그림 1에 나타내었다. 4 wt%의 PVP 용액은 점도가 30 cp이고 이온전도도는 2.23 mS/cm, 8 wt%의 PVP 용액은 점도가 155 cp이고 이온전도도는 1.54 mS/cm, 12 wt%의 PVP 용액은 점도가 615 cp이고 이온전도도가 1.25 mS/cm인 것으로 나타났다. PVP 농도가 커질수록 이온전도도는 낮아지고 점도는 상승함을 확인하였다. 이것은 용액 내의 PVP의 점도가 높고 이온전도도가 낮은 특성으로 인한 결과라고 판단된다.

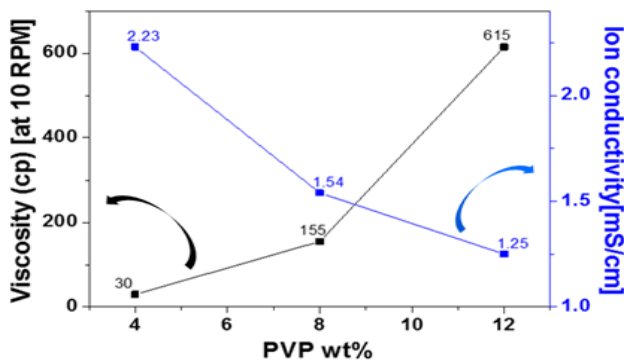


Fig. 1. Viscosity and ion conductivity of electrolytes for an electrospinning process.

#### 3.2 전기방사에 의한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유 형상 제어

그림 2는 합성된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유의 SEM 이미지를 보여준다. 일반적으로 전기방사 시 용액의 점도가 낮으면 표면장력을 극복하지 못하고 비드를 형성하거나 미

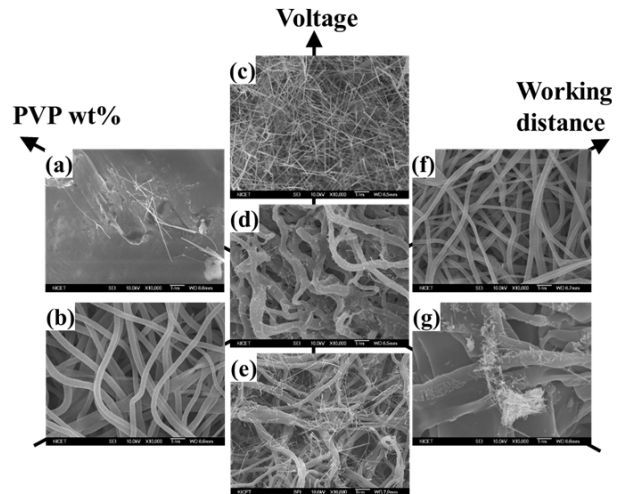
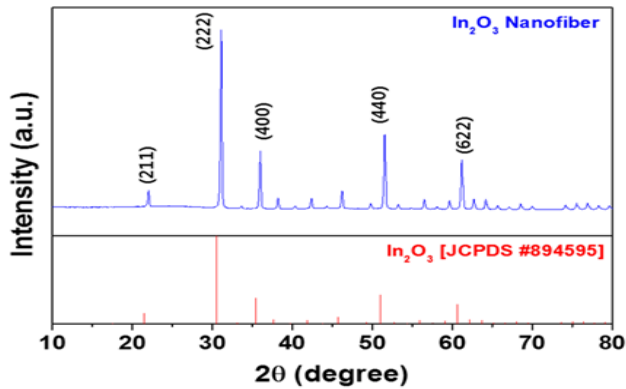


Fig. 2. Morphology of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers prepared in various conditions: (a) 10 cm, 15 kV, 12 wt%, (b) 7 cm, 15 kV, 8 wt%, (c) 10 cm, 20 kV, 8 wt%, (d) 10 cm, 15 kV, 8 wt%, (e) 10 cm, 10 kV, 8 wt%, (f) 13 cm, 15 kV, 8 wt%, and (g) 10 cm, 15 kV, 4 wt%, indicating working distance, applied voltage and PVP contents in electrolyte, respectively.

세한 방울로 붕괴되기 때문에 섬유형상을 만들 수 없다. 4 wt% PVP와 12 wt% PVP 전해질 용액에서 전기방사되어 형성된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 전해질의 낮은 점도와 낮은 이온전도도에 의해 노즐과 기판사이의 전압에 의해 노즐 끝에 하전된 전해질 용액이 깔때기(taylor cone) 형상을 만들면서 섬유형태로 전기방사를 하지 못한 것을 확인할 수 있었다. 8 wt% PVP 용액에서 15 kV를 가할 때 노즐과 기판과의 거리는 10 cm에서 보다 7 cm와 13 cm에서 더 균일한 분포를 갖는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유가 형성되었다. 노즐과 기판사이의 거리는 일정하게 가해지는 전압에 의해 전해질 용액이 하전되는 정도에 변화를 주고, 추가적으로 전기방사 시 수반되는 용액 내에 용매의 휘발 시간에 영향을 준다. 나노섬유의 형상은 이러한 복합적 영향에 의해 결정된 것으로 생각된다. 그리고 전기방사 중 인가된 전기장이 강할수록 하전된 섬유의 전기적 반발력에 의한 섬유의 갈라짐, 전기적 불안정성에 의한 굽힘 현상이 활발해지기 때문에 섬유의 직경이 얇아진다. 8 wt% PVP 용액에서 노즐과 기판사이의 거리를 10 cm 유지하면서 노즐과 기판사이에 걸리는 전압을 10 kV, 15 kV, 20 kV로 각각 제어하였다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 20 kV의 증가한 전압에서 약 30 nm 이하의 직경을 갖는 균일한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노섬유를 제조하였다.

그림 3은 이렇게 합성된  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유의 XRD 분석결과를 보여준다. 측정된 XRD 패턴은  $\text{In}_2\text{O}_3$ 의 (211), (222), (400), (440), (622) 결정면의 피크를 보여준다 (JCPDS #894595).

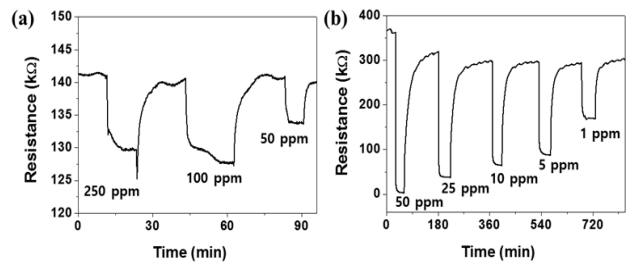


**Fig. 3.** XRD pattern of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofibers electrospun in an electrolyte of 8 wt%, a working distance of 10 cm and an applied voltage of 20 kV.

### 3.3 CO, HCHO 가스에 대한 특성평가

그림 4는  $300^\circ\text{C}$ 의 가스챔버 내에서 CO 및 HCHO 실내독성가스에 대한  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 기반의 페이스트의 가스센싱 특성을 보여준다. CO가스의 검출농도는 50 ppm부터 250 ppm까지 제어되었고, HCHO가스의 검출농도는 1 ppm부터 50 ppm까지 제어되었다. 각 해당 가스농도에 대한 응답속도( $T_{90}$ : 가스노출 후 저항변화 90%의 응답까지 필요한 시간), 회복속도( $D_{10}$ : 노출가스 제거 후 기존 신호값의 10%까지 회복될 때의 시간), 및 감도( $R_a/R_g$ ,  $R_a$ : 대기 중 저항,  $R_g$ : 타겟가스 노출시 저항)는 표 2에서 보여준다.  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 기반의 페이스트를 이용한 센서소자는 나노섬유 사이의 컨택에 의한 저항변화로 프린팅에 의해 재현성 및 신뢰성이 확보된 소자 제작에 관한 문제점이 있다. 또한 페이스트 제조를 위한 충분한 양의  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 필러를 필요로 하므로 매우 긴 전기방사 공정시간을 필요로 한다.

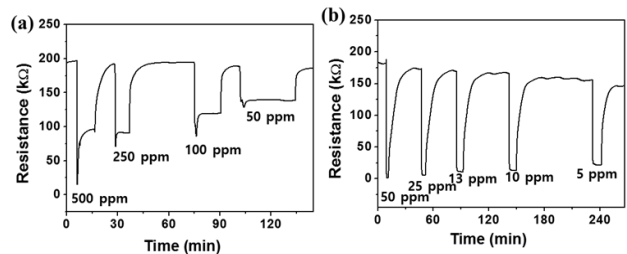
가스센서의 낮은 신뢰성/재현성과 감지소재 확보를 위한 긴 공정시간의 단점을 극복하고 추가적으로 가스센싱 특성을 향상시키기 위해서 첨가제로 카본블랙을 사용하였다. 카본블랙은 페이스트 제조를 위한 전기방사에 의한  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 필러의 양을 줄일 수 있다.



**Fig. 4.** Sensing response of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofiber paste on (a) CO and (b) HCHO gases.

**Table 2.**  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofiber paste-based gas sensing properties as a function of the concentration of (a) CO and (b) HCHO gases.

Gas	Gas concentration	Sensitivity ( $R_a/R_g$ )	Response time ( $T_{90}$ )	Recovery time ( $D_{10}$ )
CO	250 ppm	1.1	212 sec	480 sec
	100 ppm	1.1	588 sec	450 sec
	50 ppm	1.0	84 sec	130 sec
HC	50 ppm	147.4	42 sec	2,816 sec
	25 ppm	8.6	44 sec	2,204 sec
	10 ppm	4.7	80 sec	1,610 sec
HO	5 ppm	3.4	140 sec	1,540 sec
	1 ppm	1.8	326 sec	1,052 sec



**Fig. 5.** Sensing response of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofiber paste including carbon black additives on (a) CO and (b) HCHO gases.

또한 가스센서의 효과적인 트랜스듀서로서의 역할을 수행할 수 있어 보다 재현성 있는 페이스트 집적화를 가능하도록 한다. 본 논문에는 포함되지 않았지만 카본블랙만을 감지소재로 사용했을 경우 CO 및 HCHO 가스에 아무런 센싱 특성을 보여주지 않았다.

그림 5는  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유에 카본블랙을 전체무게의 5 wt% 만큼 첨가하여 제조한 페이스트를 집적하여 제작한 가스센서의 CO와 HCHO에 대한 감응특성을 나타내는 그래프이다. 감지특성은 역시  $300^\circ\text{C}$ 의 가스챔

버 내에서 시행되었다.

표 3은 카본블랙 첨가물을 포함한 감지소재 페이스트의 CO와 HCHO 독성가스에 대한 감도, 응답속도 및 회복속도를 보여준다. 카본블랙 첨가물을 포함하지 않은 감지소재에서의 가스센싱 특성(표 2)과 비교하여 감도는 감소하였지만, 향상된 응답속도 및 회복속도를 보여준다. 감도의 감소는 프린팅된 페이스트 내에 감지소재인  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유의 상대적 양이 줄어들었기 때문이다. 하지만 트랜스듀서로서 역할을 할 것으로 예상되는 카본블랙의 첨가는 가스의 흡착과 탈착에 대한 신호를 나타내는 속도를 더욱 향상시킴으로써 응답속도와 회복속도 향상에 영향을 주는 것으로 생각된다.

**Table 3.** Gas sensing properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanofiber paste including carbon black additives as a function of the concentration of (a) CO and (b) HCHO gases.

Gas	Gas concentration	Sensitivity ( $R_a/R_g$ )	Response time ( $T_{90}$ )	Recovery time ( $D_{10}$ )
CO	500 ppm	2.0	2 sec	344 sec
	250 ppm	2.1	10 sec	302 sec
	100 ppm	1.6	14 sec	134 sec
	50 ppm	1.4	26 sec	92 sec
	50 ppm	250.8	14 sec	804 sec
HC	25 ppm	35.0	8 sec	752 sec
	13 ppm	15.6	12 sec	618 sec
HO	10 ppm	13.0	12 sec	530 sec
	5 ppm	7.4	12 sec	460 sec

#### 4. 결론

본 연구에서는 CO 및 HCHO 실내독성 가스검출을 위한  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 감지소재 기반의 가스센서를 제작하고 가스센싱 특성을 평가하였다. 감지소재인  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유는 전기방사법을 이용하여 제조하였고, 그 형상은 전해질 농도, 노즐과 기판 사이의 거리 및 전압에 의해 제어하였다. 30 nm 이하의 균일한 직경을 갖는  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유를 전기방사에 의해 합성할 수 있었다. 제조된  $\text{In}_2\text{O}_3$  나노섬유 감지소재의 집적화 공정을 간소화 하고 공정비용을 감소시키기 위하여 감지소재를 필러로 사용하여 페이스트를 제조한 후, 제조된 페이스트는 Si 위에 패턴된 IDE Au 전극 위에 프린팅되어 300°C의 가스챔버 내에서 가스센싱 특성을 평가하였다. 또한 추가적으로 감지소재 페이스트에 카본블랙

을 첨가하여 가스검출 응답속도 및 회복속도를 향상시킬 수 있었다. 감지소재 기반의 페이스트에 카본블랙의 첨가는 센싱 특성 향상뿐 아니라 감지소재 양을 줄임으로써 합성 공정시간 단축 및 제작된 가스센서의 신뢰성 및 재현성을 향상시킬 수 있을 것이라 생각된다.

#### 감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 국제공동기술개발사업으로 지원된 연구임.

#### REFERENCES

- [1] A. Dutta, N. Kaabuuathong, M. L. Grilli, E. D. Bartolomeo, and E. Traversa, *J. Electrochemical. Soc.*, **150**, H33 (2003).
- [2] Y. Zhang, M. Zhang, Z. Cai, M. Chen, and F. Cheng, *Electrochim. Acta*, **68**, 172 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.050>]
- [3] M. Hämmerle, E.A.H. Hall, N. Cade, and D. Hodgins, *Biosens. Bioelectron.*, **11**, 239 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(96\)88410-7](https://doi.org/10.1016/0956-5663(96)88410-7)]
- [4] T. Hyodo, C. Ishibashi, K. Matsuo, K. Kaneyasu, and Y. Shimizu, *Electrochim. Acta*, **82**, 19 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.142>]
- [5] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, *Sensors*, **10**, 5469 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s100605469>]
- [6] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, and W. T. O'Hare, *Microchim. Acta*, **149**, 1 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-004-0291-6>]
- [7] Y. F. Sun, S. B. Liu, F. L. Meng, Y. J. Liu, Z. Jin, L. T. Kong, and J. H. Liu, *Sensors*, **12**, 2610 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.3390/s120302610>]
- [8] V. D. Kapse, S. A. Ghosh, G. N. Chaudhari, F. C. Raghuvanshi, and D. D. Gulwade, *Vacuum*, **83**, 346 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.05.027>]
- [9] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, and E. K. Suh, *Mater. Charact.*, **58**, 680 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.11.007>]
- [10] J. A. Dirksen, K. Duval, and T. A. Ring, *Sens. Actuators B Chem.*, **80**, 106 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00898-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00898-X)]
- [11] N. Bârsan and U. Weimar, *J. Phys. : Condens. Matter*, **15**, R813 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/20/201>]

- [12] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3654 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1738932>]
- [13] A. Prim, E. Pellicer, E. Rossinyol, F. Peiró, A. Cornet, and J. R. Morante, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2957 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200601072>]
- [14] A. Gurlo, N. Bârsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, and W. Göpel, *Sens. Actuators B Chem.*, **47**, 92 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00033-1)]
- [15] W. Zheng, X. Lu, W. Wang, Z. Li, H. Zhang, Y. Wang, Z. Wang, and C. Wang, *Sens. Actuators B Chem.*, **142**, 61 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.031>]
- [16] E. Comini, *Anal. Chim. Acta*, **568**, 28 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.10.069>]
- [17] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1869 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1504867>]
- [18] Z. Y. Chu, H. X. Sun, H. Xu, J. Zhou, G. Zhou, Y. Xie, L. Li, and K. Y. Shi, *RSC Adv.*, **5**, 101760 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA17575E>]
- [19] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, and L. Vayssieres, *Nanotechnology*, **17**, 4995 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/19/037>]
- [20] J. Y. Pakr, S. W. Choi, and S. S. Kim, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 353 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9487-3>]
- [21] R. S. Devan, R. A. Patil, J. H. Lin, and Y. R. Ma, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3326 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201201008>]
- [22] R. P. Sharma and P. K. Khanna, *Fuel*, **112**, 550 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.070>]
- [23] A. A. Vasiliev, A. V. Pisiakov, A. V. Sokolov, N. N. Samotaev, S. A. Soloviev, K. Oblov, V. Guarnieri, L. Lorenzelli, J. Brunelli, A. Maglione, A. S. Lipilin, A. Mozalev, and A. V. Legin, *Sens. Actuators B Chem.*, **224**, 700 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.066>]
- [24] D. H. Reneker and A. L. Yarin, *Polymer*, **49**, 2387 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>]