



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 1, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.1.69>

NiO의 첨가에 따른 α -Fe₂O₃ 나노입자 센서의 에탄올 가스 검출 특성 향상

박성훈^a, 강우승^{b,*}

^a인하대학교 신소재공학과, ^b인하공업전문대학 금속재료과

Improved Ethanol Gas Sensing Performance of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by the Addition of NiO Nanoparticles

Sunghoon Park^a, Wooseung Kang^{b,*}

^aDepartment of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

^bDepartment of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received January 22, 2016 ; revised February 9, 2016 ; accepted February 12, 2016)

Abstract

In order to investigate the effect of NiO on the ethanol gas sensing performance of α -Fe₂O₃ nanoparticles, NiO and α -Fe₂O₃ nanoparticles are synthesized by hydrothermal method. The sensor with α -Fe₂O₃ and NiO nanoparticles mixed at an optimum ratio of 7:3 showed 3.8 times improved sensing performance for 200ppm ethanol gas at 200°C. The enhanced gas sensing performance can be considered to be caused by pn hetero-junction at the grain boundaries of α -Fe₂O₃ and NiO nanoparticles.

Keywords : α -Fe₂O₃, NiO, Nanoparticles, Ethanol, Gas sensor

1. 서 론

Hematite (α -Fe₂O₃)는 2.2 eV의 밴드 갭을 갖는 n-type의 산화물 반도체이다[1]. 이 물질은 각종 촉매[2]와 센서[3], 자성재료[4]로 쓰일 뿐만 아니라 적색 염료[5] 및 연료 전지의 전극[6] 그리고 염료감응형 태양전지[7]의 전극 재료 등에 다양하게 사용되고 있다. 철은 지구상에 매우 높은 비율을 차지하고 있는 물질로 가격이 매우 저렴하여 소자의 개발에 사용될 때 비용이 매우 적게 들게 된다. 이 물질은 산화가 매우 잘 되는 물질이며, 이 경우 다공성 재질로 변화하여, 내부로의 부식이 매우 빠르게 진행된

다. 그러나 α -Fe₂O₃와 같은 산화물은 이미 형성되어 있는 부동태의 영향으로 추가적인 부식에 대한 우려에서 비교적 자유로워질 수 있기 때문에, 소자의 개발과 사용에 있어서 제약이 다소 줄어들게 된다.

나노물질은 일반적으로 100 nm 이하의 독특한 물성을 갖는 물질이다[8]. 나노물질은 다양한 형태로 존재하는데, 0차원의 나노입자, 풀러린, 중공구체 등의 형태가 있고, 1차원의 나노와이어, 나노튜브 등이 있으며, 2차원의 박막이나 그래핀 등의 물질이 존재한다. 또한, 다공성 재질의 3차원 형상이 존재할 수 있고 그 외에도 다양한 형태의 나노물질이 존재한다. 이러한 나노물질은 공통적으로 다른 물질에 비하여 매우 넓은 표면적을 가지고 있어 이를 이용한 촉매 혹은 센서로의 활용에 있어 많은 연구가 이루어지고 있다[9-11]. 또한, 태양전지[12]나 연료전지의 전극[13] 등으로도 매우 활발한 연구가 이루어지고 있다. 이 외에도 나노물질 특유의 LSPR

*Corresponding Author: Wooseung Kang

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College

Tel: +82-32-870-2184; Fax: +82-32-870-2517

E-mail: wkang651@inhac.ac.kr

(Localized Surface Plasmon Resonance)효과를 이용한 의료 진단 센서[14], 고휘도 발광 소자[15], 광 검출 소자[16] 등에 이용되고 있으며, 양자효과를 이용하여 각종 전자 소자에 응용되고 있다[17].

이 중, 나노물질을 이용한 가스 센서는 미량의 화학 가스 물질을 검출해 내는데 우수한 특성을 나타내어 많은 연구가 진행되고 있다[18-20]. 나노물질은 매우 넓은 표면적으로 인하여 화학 가스 검출시 접촉 면적이 넓어 매우 민감한 검출 특성을 나타내게 된다. 또한, 입자의 크기가 매우 작기 때문에, 특정 가스의 접촉시 물질 전체의 전기적 특성 변화가 가능하다. 따라서 이런 특성을 바탕으로 다른 물질에 비하여 매우 높은 검출 특성을 나타낼 수 있을 것으로 기대되고 있다. 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자를 합성하고, 에탄올 가스 검출 특성을 측정하였다. 또한, 이 물질의 에탄올 검출 특성을 향상시키기 위하여 p-type의 NiO 나노입자를 혼합하여 검출 특성의 변화를 조사하였으며, 이러한 검출 특성의 변화와 관련한 메커니즘에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험을 위하여 먼저 에탄올 검출 특성 평가에 사용될 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 NiO 나노입자를 수열합성법으로 합성하였다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자의 합성은 다음과 같이 진행하였다. 먼저, FeCl_3 를 20 ml의 DI water에 녹여 10 mM의 수용액을 만든다. 이 수용액에 10 mM NaOH 20 ml를 섞은 후 magnetic bar를 이용하여 30분간 섞는다. 이후 이 용액을 상온에서 1시간 동안 방치한 후, 침전물을 제외한 용액을 제거한다. 여기에 다시 DI water를 첨가하여 20 ml의 수용액을 만들고, 위와 같은 단계를 5회 반복한다. 이후 마지막으로 DI water를 넣어 20 ml의 용액을 만든 후, 이 용액을 autoclave에 넣고 밀봉한다. 이를 오븐에 넣고 150°C에서 10시간 동안 유지한다. 이후 이 autoclave를 상온으로 냉각시킨 후, 용액을 꺼낸다. 이 용액을 원심분리기에 넣고 5000 rpm으로 1분간 회전시킨 후, 침전물을 제외한 용액을 제거한다. 이 용액에 DI water: Acetone: IPA를 각각 1:1:1로 섞은 용액을 넣고 20 ml로 만든다. 이후 앞의 단계를 5회 반복하여 합성된 나노입자 이외의 잔여 물질을 제거한다. 마지막으로 원심분리기에 의해 남겨진 물질을 IPA에 넣고 50 ml의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 현탁액을 만든다. NiO 나노입자는 앞서 설명한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 비슷한 방법으로 합성하였다. 단, NiO 나노입자를 합성하기 위해서, FeCl_3 가 아닌 NiCl_2 를 전구체로 사

용하였고, 나머지 단계는 동일하게 수행하였다.

다음으로 합성된 물질을 이용하여 다양한 농도의 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 구성 농도는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 NiO 나노입자의 부피비가 각각 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 0:10으로 제작되었고, 농도비에 따라 각각의 시편은 FN10, FN9, FN8, FN7, FN6, FN5, FN0으로 표기하였다. 각각의 혼합물을 섞은 후, magnetic bar를 이용하여 1시간, 이후 초음파 교반기를 이용하여 1시간 동안 혼합하였다.

합성된 물질의 물성을 분석하기 위해 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Hitach S-8010), XRD(X-ray Diffractometry, Phillips X'Pert MRD Pro) 분석을 수행하였다. SEM 관찰 시에는 각각의 합성된 물질과 혼합물질의 형상을 확인하기 위해 FN10, FN7, FN0를 촬영하였다. 또한, XRD 분석 시에는 FN10과 FN7의 분석을 하여, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 함께, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 NiO가 첨가되었을 때의 변화를 확인하였다. 마지막으로, 가스 검출 특성을 측정하기 위하여 자체 제작한 가스 검출 시스템을 사용하여 에탄올 검출 특성을 파악하였다. 이 실험을 위하여 제작된 시료를 IDE (Interdigital Electrode) 칩에 떨어뜨리고 건조하였다. IDE 칩은 30 μm 의 전극 간격을 갖도록 제작하였으며, 전극 물질은 Au/Ti (100 nm/10 nm)로 제작하였다. 칩의 기판으로는 300 nm의 산화막이 코팅된 Si/SiO₂ 웨이퍼를 사용하였다. 이 패턴에 현탁액을 떨어뜨릴 때 1 ml의 시료를 5회 나누어 떨어뜨리며 건조하였다. 이렇게 제작된 칩을 500°C의 진공상태에서 1시간 동안 열처리 하였다. 이 IDE 칩을 가스 센싱을 위한 장치에 연결하였다. 칩과 장치를 연결하고 챔버를 밀봉하였다. 이 챔버의 한쪽에는 1/4 인치 직경의 튜브를 설치하고 그 튜브의 끝이 IDE 패턴 1 cm 앞에 위치하도록 해 공급된 가스가 칩의 전면에 분사되도록 하였다. 이 튜브에는 합성 공기와 합성공기로 희석된 200 ppm의 에탄올이 연결되었다. 이 가스의 유량은 MFC로 조절되어 그 농도를 조절하였다. 챔버의 반대쪽에는 2인치 직경의 배기관을 설치하여, 가스의 공급에 무관하게 일정한 압력이 유지되도록 하였다. 가스 공급에 따른 검출 특성을 파악하기 위하여 저항 변화를 측정하였다. 장치된 IDE 칩은 sourcemeter (Keithley sourcemeter-2601)에 연결하여 저항 변화를 측정하였다. 측정은 1초에 한 번씩 이루어졌으며, 저항 변화를 위해 1 V의 전압을 공급하였다. 가스의 공급은 MFC를 이용하여 조절하였다. 각각의 가스를 두 개의 MFC를 사용하여 조절하였는데, 공급되는 총 양은 200 sccm (standard cubic centimeter per minute)으로 고정하여

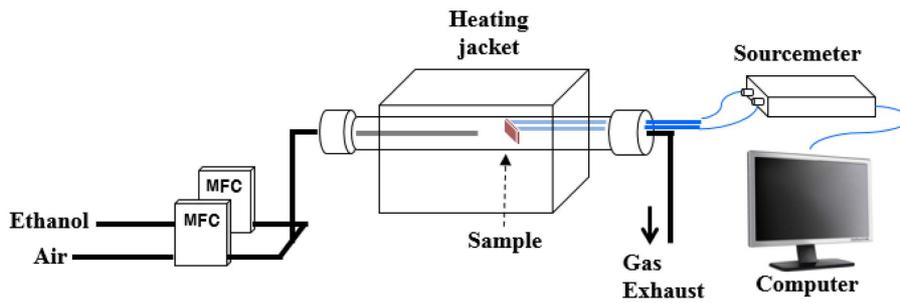


Fig. 1. Schematic image of gas sensing equipment utilized for the experiment.

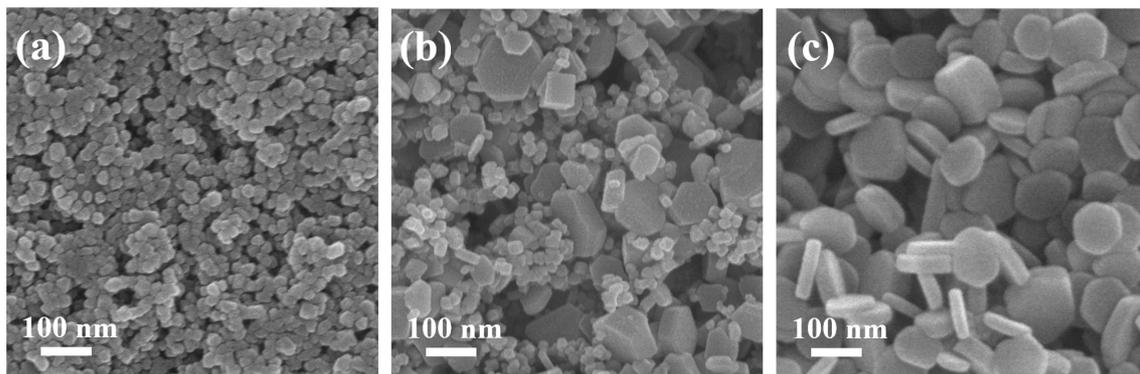


Fig. 2. SEM images of hydrothermally synthesized (a) α -Fe₂O₃ nanoparticles (FN10), (b) mixed nanoparticles composed of 70 % of α -Fe₂O₃ and 30 % of NiO (FN7), and (c) NiO nanoparticles (FN0).

유속에 의한 압력 변화를 방지하였다. 또한, 각각의 유량을 조절하여 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm의 농도를 갖는 에탄올 가스의 검출 특성을 측정하였다. 가스 검출의 반응도는 저항의 변화로 측정하였으며, 그 값은 R_a/R_g 로 나타내었다. 이 때, R_a 와 R_g 는 각각 합성 공기가 공급되었을 때와 검출 가스가 공급되었을 때의 IDE 칩의 저항을 나타내었다. 앞서 설명한 가스 검출과 관련하여 사용된 가스 검출 장치의 개요도를 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각 FN10, FN7, FN0의 SEM 사진이다. 그림 2(a)는 FN10을 나타낸 사진으로 직경 약 5 - 10 nm의 입자가 균일하게 합성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(b)는 FN7의 SEM 사진이다. α -Fe₂O₃에 비하여 다소 큰 NiO 입자 사이에 α -Fe₂O₃ 나노입자가 잘 섞여 있는 것으로 보여 샘플의 교반이 충분히 이루어진 것으로 확인할 수 있었다. 그림 2(c)는 FN0를 나타낸 SEM 사진이다. 이 사진을 바탕으로 합성된 NiO는 직경이 약 50 - 100 nm 정도이며 두께는 약 10 nm 전후인 것으로 관찰되었으며, 육각형의 판상 형태로 합성되었음을 확인

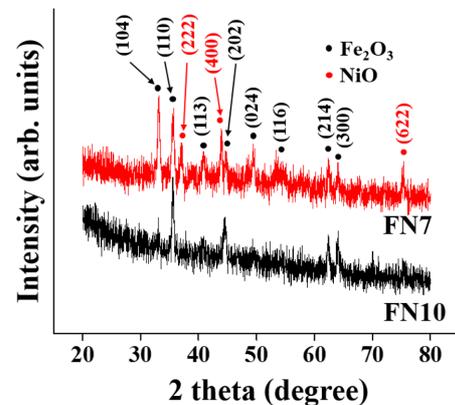


Fig. 3. XRD patterns of α -Fe₂O₃ nanoparticles (FN10) and mixed nanoparticles composed of 70% of α -Fe₂O₃ and 30% of NiO (FN7).

할 수 있었다.

그림 3은 합성된 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. α -Fe₂O₃만으로 구성된 FN10의 경우, 8개의 회절 피크가 나타났으며(JCPDS No. 89-2810), 그 중 (104), (110), (202), (214), (300) 피크는 비교적 크게 나타난 것으로 보아, 나노입자의 성장이 이 면을 따라 주로 성장했음을 확인할 수 있었다. 반면 FN7의 경우에는 30 vol%의 NiO가 섞여있는 시편으로, (222), (400), (622) 이렇게 3가지 NiO 피크가 추가적으로 나타나 있는 것을 확인할

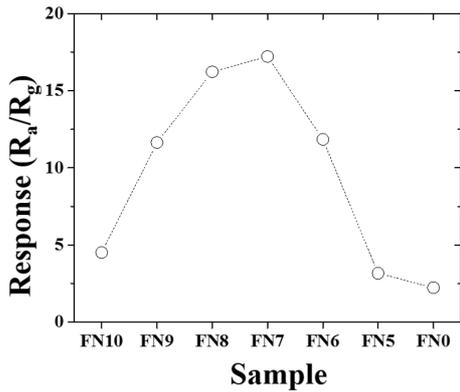


Fig. 4. Ethanol gas sensing properties of nanoparticles gas sensors (FN10, FN9, FN8, FN7, FN6, FN5, and FN0) exposed to 200 ppm ethanol gas at 200°C: FN10 with α -Fe₂O₃ and NiO nanoparticles mixed at 10:0, FN9 at 9:1, FN8 at 8:2, FN7 at 7:3, FN6 at 6:4, FN5 at 5:5, and FN0 at 0:10).

수 있었다(JCPDS No. 89-5881).

그림 4는 각각의 농도에 대한 시편의 에탄올 가스 검출 특성을 나타낸 그래프이다. 이 실험에서는 최적의 검출 조성비를 확인하기 위하여, 먼저 다양한 함량에 대한 에탄올 검출 특성을 측정하였다. 이 실험을 위하여 각각의 시편을 200°C로 가열한 상태에서 200 ppm의 에탄올을 공급하고 저항 변화를 확인하였다. 모든 시편에 대한 가스 검출 특성 실험은 각각 3회씩 실시하여 평균을 내어 표현하였다. 각각의 시편에서 반응도를 확인한 결과 30%의 NiO가 포함된 FN7에서 가장 높은 값을 나타내었고, 그 전후로 점차 반응도가 나빠지는 것을 확인하였다. FN7에서 검출 특성이 최적을 나타낸 것은 NiO의 농도가 너무 낮게 되면, 검출 특성의 향상에 필요한 pn 접합이 충분히 이루어지지 않기 때문으로 생각되며, 그 이상의 경우 p형 반도체인 NiO가 n형 반도체인 α -Fe₂O₃의 검출 특성에 부정적인 영향을 미쳐 그 성능이 점차로 감소하는 결과를 일으키는 것으로 판단된다.

그림 4의 실험을 바탕으로 최적의 특성을 나타낸 FN7과 단일 α -Fe₂O₃ 나노입자로 구성된 FN10의 가스 검출 특성을 조사하였다. 그림 5(a)는 각각의 농도에서 측정된 가스에 따른 에탄올 검출 반응 특성을 나타낸 그래프이다. 이 실험을 위하여 각각 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm의 에탄올을 200초 동안 주입하였다. 또한, 회복 반응을 측정하기 위해 각각의 가스 공급 이후에는 합성 공기를 200초 동안 주입하였다. 붉은 선은 FN7을 나타내며, 검은 선은 FN10의 그래프를 나타낸다. 가스의 공급과 중단에 따라서 센서의 저항이 바뀌

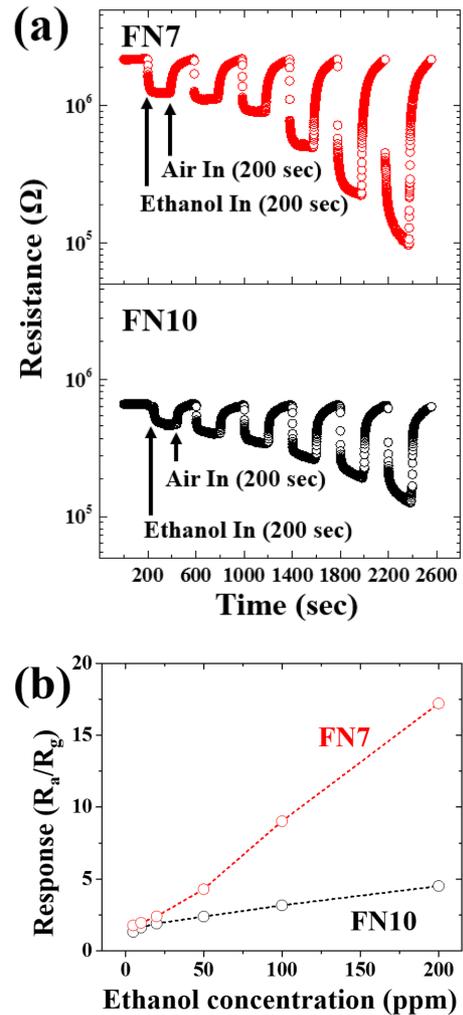


Fig. 5. (a) Dynamic responses of α -Fe₂O₃ nanoparticles (FN10) and mixed nanoparticles composed of 70 % of α -Fe₂O₃ and 30 % of NiO (FN7) sensors at 200°C as a function of ethanol concentration. (b) Electrical responses of α -Fe₂O₃ nanoparticles (FN10) and mixed nanoparticles composed of 70 % of α -Fe₂O₃ and 30 % of NiO (FN7).

는 것을 확인할 수 있으며, 공급되는 가스의 농도가 높아질수록 변화의 폭은 더 커지는 것을 확인할 수 있었다. 그림 5(b)는 그림 5(a)의 반응도를 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서 확인되는 바와 같이 각각의 농도에서 FN10에 비하여 FN7의 반응도가 훨씬 큰 것을 확인할 수 있다. 각각의 농도에서 반응도는 FN7의 경우 1.76, 1.95, 2.41, 4.29, 9.02, 17.21을 나타냈으며, FN10은 1.33, 1.63, 1.89, 2.39, 3.17, 4.51을 나타내었다. 에탄올의 농도가 증가함에 따라 두 시편의 반응도는 증가하였다. 특히, 에탄올의 농도가 20 ppm 이하의 저 농도 영역에서는 증가 폭이 두 시편 모두 비슷했으나, 50 ppm 이상의 고농도 영역에서는 두 시편의 검출 특성 차이가 확연히 달라지는 것이 확인되었다. 5 ppm에서 FN7

은 FN10에 비해 32.33 %의 검출 특성 향상이 이루어졌으나, 200 ppm 영역에서는 381.59 %의 향상이 일어나, 농도 증가에 따라 성능 향상이 급격하게 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 에탄올 센서는 주로 100 ppm 이상의 농도 영역에서 많이 사용되는 물질이기 때문에, 이러한 고농도 영역에서의 검출 특성 향상은 매우 중요하다고 할 수 있다.

혼합 나노입자를 사용한 에탄올 가스 검출 특성 메커니즘은 나노입자와 나노입자 사이에 존재하는 계면에서의 영향에 의해 가스 검출 특성이 향상되었다고 설명할 수 있다. 나노입자들 사이에는 에너지 장벽이 존재하게 되는데, 이 장벽으로 인하여 전자의 흐름이 방해받게 된다. FN10의 경우는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 장벽만 존재하고, FN0는 NiO - NiO의 에너지 장벽만이 존재하는 반면, 혼합 나노입자의 경우 이들 에너지 장벽 외에도 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - NiO 에너지 장벽이 추가로 존재하게 된다. 이 경우, n-type 반도체인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에서 p-type 반도체인 NiO 영역으로 전자가 이동하여 공간전하영역(space charge region)이 형성되게 되는데, 동종간 물질로 형성되는 계면에서의 에너지 장벽에 비해 이렇게 형성된 에너지 장벽은 그 크기가 더욱 커지게 된다. 또한, 이 장벽이 공기 중의 산소에 노출되게 되면, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 쪽 계면에는 추가적으로 전자가 더욱 방출되게 되며 동시에, NiO의 정공 응축 영역의 농도도 더욱 높아지기 때문에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로부터 NiO 영역으로 이동하는 전자의 양도 더욱 많아지게 된다. 따라서 이 경우 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자 표면에 있는 공간전하영역이 더욱 두꺼워지게 되어 에너지 장벽은 더욱 높아지게 되고, 저항의 증가 폭 역시 더욱 높아지게 된다[21-23]. 반면에, 이 계면에 에탄올이 공급되면, 전자가 공급되게 되므로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 계면에서의 캐리어 증가로 공핍 층의 두께는 감소하게 된다. 또한, NiO 표면의 정공 응축 영역 역시 감소하게 되어, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로부터 흡수되는 전자의 양 역시 감소하게 된다. 따라서 이 두 가지 이유로 인하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 표면의 공간전하영역의 두께가 감소하고, 에너지 장벽이 낮아짐에 따라서 저항이 다시 감소하게 된다[24]. 이러한 반응은 공급되는 에탄올의 농도가 높을수록 더욱 활발하게 나타나는데, 농도의 증가에 따라서 변화하는 저항 값이 더욱 커지는 것이 이런 이유 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 n-type의 5 - 10 nm 크기의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자를 수열합성법으로 제조하여 에탄올 가스

검출 특성을 파악하였다. 또한, p-type의 50 - 100 nm 크기의 NiO 나노입자를 첨가하여 pn 접합을 통한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 가스 검출 특성 향상을 조사하였다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 30%의 NiO를 혼합하였을 때 200 ppm의 에탄올 가스 농도 하에서 약 3.8배의 검출 특성 향상이 이루어짐을 확인하였다. 이러한 결과는 두 물질을 혼합했을 때 이종 입자들 사이의 계면 특성에 의해 검출 특성이 향상된 것으로 판단된다. 본 실험에서 사용한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 NiO 입자들은 크기에 다소 차이가 있었는데, 입자들의 크기에 따른 반응 특성의 변화에 대한 추가 조사가 향후 이루어져야 할 것으로 사료된다.

References

- [1] Zhiyoung Fan, Xiaogang Wen, Shihe Yang, Jia Grace Lu, Controlled p- and n-Type Doping of Fe_2O_3 Nanobelt Field Effect Transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 013113-3.
- [2] Yuanhui Zheng, Yao Cheng, Yuansheng Wang, Feng Bao, Lihua Zhou, Xiaofeng Wei, Yingying Zhang, Qi Zheng, Quasicubic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles with Excellent Catalytic Performance, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 3093-3097.
- [3] Jiwei Deng, Jianmin Ma, Lin Mei, Yunjing Tang, Yuejiao Chen, Ting Lv, Zhi Xu, Taihong Wang, Porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanosphere-Based H_2S Sensor with Fast Response, High Selectivity and Enhanced Sensitivity, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 12400-12403.
- [4] Jin-San Xu, Ying-Jie Zhu, Monodisperse Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Magnetic Mesoporous Microspheres as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 4752-4757.
- [5] Ri Yu, Jae-Hwan Pee, Yoo Jin Kim, Color Evolution and Phase Transformation Behaviors of Core-Shell Yellow Iron(III) Oxy-Hydroxide Pigments, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 14 (2014) 2667-2669.
- [6] Vishal M Dhvale, Sreekumar Kurungot, Tuning the Performance of Low-Pt Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrodes Derived from $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{@Pt/C}$ Core-Shell Catalyst Prepared by an in Situ Anchoring Strategy, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 7318-7326.
- [7] Kevin Sivula, Florian Le Formal, Michael Gratzel, $\text{WO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 2862-2867.
- [8] Idalia Bilecka, Markus Niederberger, Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis,

- Nanoscale, 2 (2010) 1358-1374.
- [9] Michael R. Ivanov, and Amanda J. Haes, Nanomaterial Surface Chemistry Design for Advancements in Capillary Electrophoresis Modes, *Analyst*, 136 (2011) 54-63.
- [10] Gopala Krisshna Darbha, Anandhi Ray, Paresh Chandra Ray, Gold Nanoparticle-Based Miniaturized Nanomaterial Surface Energy Transfer Probe for Rapid and Ultrasensitive Detection of Mercury in Soil, Water, and Fish, *ACS Nano*, 1 (2007) 208-214.
- [11] Jukka Sund, Harri Alenius, Minnamari Vippola, Kai Savolainen, Anne Puustinen, Proteomic Characterization of Engineered Nanomaterial-Protein Interactions in Relation to Surface Reactivity, *ACS Nano*, 6 (2011) 4300-4309.
- [12] J. Qu, X.P. Gao, G.R. Li, Q.W. Jiang, and T.Y. Yan, Structure Transformation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanomaterials Calcined from Titanate Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 3359-3363.
- [13] Tanushree Ghosh, Brian M. Leonard, Qin Zhou, Francis J. DiSalvo, Pt Alloy and Intermetallic Phases with V, Cr, Mn, Ni, and Cu: Synthesis As Nanomaterials and Possible Applications As Fuel Cell Catalysts, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2190-2202.
- [14] Jun Yao, Mei Yang, Yixiang Duan, Chemistry, Biology, and Medicine of Fluorescent Nanomaterials and Related Systems: New Insights into Biosensing, Bioimaging, Genomics, Diagnostics, and Therapy, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 6130-3178.
- [15] Zongyou Yin, Xiao Zhang, Yongqing Cai, Junze Chen, Jen It Wong, Yee-Yan Tay, Jianwei Chai, Jumiati Wu, Zhiyuan Zeng, Bing Zheng, Hui Ying Yang, Hua Zhang, Preparation of MoS₂-MoO₃ Hybrid Nanomaterials for Light-Emitting Diodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53 (2014) 12560-12565.
- [16] Jian-Jun Wang, Jin-Song Hu, Yu-Guo Guo, Li-Jun Wan, Eco-Friendly Visible-Wavelength Photodetectors Based on Bandgap Engineerable Nanomaterials, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 17582-17589.
- [17] Jin Joo, Jae Sung Son, Soon Gu Kwon, Jung Ho Yu, Taeghwan Hyeon, Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 5632-5633.
- [18] Wen-Ya Li, Li-Na Xu, Jun Chen, Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 851-857.
- [19] Daejong Yang, M. Kasyful Fuadi, Kyungnam Kang, Donghwan Kim, Zhiyong Li, Inkyu Park, Multiplexed Gas Sensor Based on Heterogeneous Metal Oxide Nanomaterial Array Enabled by Localized Liquid-Phase Reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 10152-10161.
- [20] Sophie F. Liu, Lionel C. Moh, Timothy M. Swager, Single-Walled Carbon Nanotube-Metalloporphyrin Chemiresistive Gas Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 3560-3563.
- [21] Feng Shao, Martin W.G. Hoffmann, Joan Daniel Prades, Reza Zamani, Jordi Arbiol, Joan Ramon Morante, Elena Varechkina, Marina Rumyantseva, Alexandre Gaskov, Irina Giebelhaus, Thomas Fischer, Sanjay Mathur, Francisco Hernandez-Ramirez, Heterostructured p-CuO (Nanoparticles)/n-SnO₂ (Nanowire) Devices for Selective H₂S Detection, *Sens. Actuators B*, 181 (2013) 130-135.
- [22] Chan Woong Na, Hyung-Sik Woo, Jong-Heun Lee, Design of Highly Sensitive Volatile Organic Compounds Sensors by Controlling NiO Loading on ZnO Nanowire Networks, *RSC Adv.*, 2 (2012) 414-417.
- [23] Yuxin Nie, Ping Deng, Yayu Zhao, Penglei Wang, Lili Xing, Yan Zhang, Xinyu Xue, The Conversion of PN-Junction Influencing the Piezoelectric Output of a CuO/ZnO Nanoarray Nanogenerator and Its Application as a Room-Temperature Self-Powered Active H₂S Sensor, *Nanotechnol.* 25 (2014) 265501-9.
- [24] Yuejiao Chen, Ling Yu, Dandan Feng, Ming Zhuo, Ming Zhang, Endi Zhang, Zhi Xu, Qiuhong Le, Taihong Wang, Superior Ethanol-Sensing Properties Based on Ni-Doped SnO₂ p-n Heterojunction Hollow Spheres, *Sens. Actuators B*, 166-167 (2012) 61-67.