

화염 분무 열분해법으로 합성된 Cr-Co₃O₄ 나노입자 자일렌 가스센서

정성용^{1,§} · 조영무^{1,§} · 강윤찬¹ · 이종훈^{1,+}

Xylene Sensor Using Cr-doped Co₃O₄ Nanoparticles Prepared by Flame Spray Pyrolysis

Seong-Yong Jeong^{1,§}, Young-Moo Jo^{1,§}, Yun Chan Kang¹, and Jong-Heun Lee^{1,+}

Abstract

Xylene is a hazardous volatile organic compound that should be precisely measured to monitor indoor air quality. However, the selective and sensitive detection of ppm-level xylene using oxide–semiconductor gas sensors remains a challenge. In this study, pure and Cr-doped Co₃O₄ nanoparticles (NPs) were prepared using flame spray pyrolysis, and their gas-sensing characteristics to 5-ppm xylene at 250 °C were investigated. The 4 at% Cr-doped Co₃O₄ NPs exhibited a high gas response to 5-ppm xylene (resistance ratio to gas and air = 39.1) and negligible cross-responses to other representative and ubiquitous indoor pollutants such as ethanol, benzene, formaldehyde, carbon monoxide, and ammonia. In this paper, the enhancement of the gas response and selectivity of Co₃O₄ NPs to xylene by Cr doping was discussed in relation to the catalytic promotion of the gas-sensing reaction. This sensor can be used to monitor indoor xylene.

Keywords: Cr-doped Co₃O₄, Xylene, Flame spray pyrolysis, Gas sensors, Oxide semiconductors

1. 서 론

자일렌(Xylene)은 사람의 피부, 눈, 심장 및 신경계에 악영향을 미치는 대표적인 실내환경 유해가스이다. 페인트, 방부제, 가구, 접착제, 건축자재, 마감재 등에서 방출되는 자일렌은 다른 실내 유해가스 보다 독성이 높기 때문에 특별한 관리가 필요하다 [1]. 환경부 다중이용시설 등의 실내공기질 관리법에서는 신축 공동주택의 자일렌의 권고기준을 700 µg/m³ (0.1479 ppm) 이하로 설정하고 관리를 독려하고 있으며, 미국의 독성 물질 및 질병 관리국(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)은 자일렌의 지속적인 흡입으로 인한 질병을 피하기 위해 < 2 ppm (14일 이상 노출 시) 및 < 1 ppm (365 일 이상 노출 시)의 농도를 유지하는 것을 권고하고 있다[2,3]. 따라서 유해한 자일렌으로부터 인간의 건강을 보호하고 쾌적한 실내공기를 유지하

기 위해서는 선택적이면서 고감도의 자일렌 가스센서가 필요하다.

자일렌의 분석적 검출을 위해 가스 크로마토그래피 (gas chromatography)[4], 형광 프로브 (fluorescence spectroscopy)[5] 등의 다양한 장비가 널리 활용되어 왔으며, 최근에는 상기 장비들의 단점을 보완한 PTR (Proton Transfer Reaction)-MS[6], SIFT (Selected Ion Flow Tube)-MS[7] 등을 이용하기도 한다. 위와 같은 장비들은 미량의 자일렌에 대한 정밀한 분석이 가능하지만, 부피가 크고 고가이므로 다수의 장소에서 효율적으로 자일렌을 모니터링 하기 어려운 문제가 있다. 따라서, 크기가 작고 가격이 저렴하며 높은 가스 감도 및 빠른 응답 속도 나타내는 산화물 반도체형 가스센서가 대안으로 주목을 받아왔다[8-13]. 그러나 산화물 반도체형 가스센서는 피검가스와 산화물 표면에 이온화된 산소(O₂, O, O²⁻)와의 반응에 기초한 간단한 감지 메커니즘으로 인해, 종종 특정 가스만을 선택적으로 검출하는데 어려움을 보이는 경우가 많다. 특히, 대부분의 산화물 반도체형 가스센서는 반응성이 높은 에탄올가스에 높은 가스감도를 나타내는 문제가 있어 반응성이 낮은 자일렌 검출은 어려운 과제이다.

상기 문제점을 극복하기 위해 최근 우수한 촉매 활성을 나타내는 p형 산화물 반도체(Co₃O₄, Cr₂O₃, NiO)를 감응소재 및 첨가제로 활용하여 자일렌을 선택적으로 검출하기 위한 연구가 진행되고 있다[14-17]. p형 산화물 반도체는 다원자기를 가지는 전이금속 산화물로서 산소흡착량이 많아 화학적으로 안정한 자일렌 가스를 선택적으로 산화시키거나 분해하는데 매우 효과적이다[18].

본 연구에서는 결정성이 우수한 미분말 합성에 유리한 화염

고려대학교 신소재공학부(Department of Materials Science and Engineering, Korea University)
Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea
§ 두 저자 모두 본 연구에 공동 기여함
+ Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr
(Received: Mar. 24, 2020, Revised: Mar. 28, 2020, Accepted: Mar. 28, 2020)

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.

분무열분해법을 이용하여 Cr이 도핑된 Co_3O_4 미분말을 합성하고, 에탄올, 자일렌, 벤젠에 대한 가스 감응 특성을 평가했다. Cr의 첨가에 따라 자일렌 가스에 대한 감도와 선택성이 향상되었으며, 우수한 자일렌 검출 특성은 Co_3O_4 와 Cr의 촉매 상승작용의 관점에서 고찰했다.

2. 연구 방법

2.1 Cr이 도핑된 Co_3O_4 미분말 합성

Cr이 도핑된 Co_3O_4 미분말은 화염분무열분해 방법 (Flame spray pyrolysis)으로 합성되었다 (Fig. 1). 화염분무열분해 공정은 액적 발생장치, 생성된 액적의 건조, 열분해, 휘발이 진행되는 고온의 화염부, 그리고 생성된 분말을 회수하는 분말 포집장치로 구성되어 있다. 미분말 합성을 위한 전구체 용액은 증류수 200 mL에 Cobalt(II) nitrate hexahydrate (5.821 g, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)를 0.1 M 농도만큼 용해시킨 뒤, [Cr]/[Co]의 몰농도비가 0.02, 0.04에 해당하는 Chromium(III) nitrate nonahydrate (0.254 g, 0.508 g, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)를 각각 첨가하여 제조했다. 혼합용액은 6개의 초음파 진동자로 구성된 초음파 가슴기를 통해 아크릴 챔버 내부에서 액적으로 변환되고, 운반기체 (산소)를 통해 고온의 화염부를 통과하면서 열분해 및 휘발되고, 반응로의 후반부에서 핵성장을 통해 나노 입자로 형성된다. 합성된 나노분말은 테플론 필터를 이용해 포집하였고, 이후 400 °C에서 3시간 동안 고온 열처리하여 하소하였다.

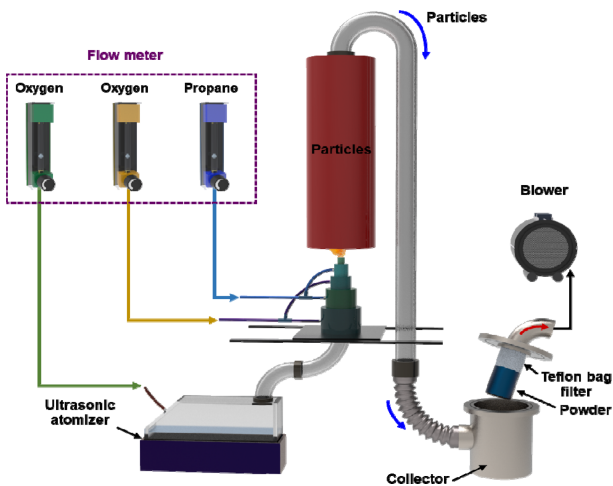


Fig. 1. Schematic illustration of the flame spray pyrolysis setup.

2.2 시편 분석

합성된 미분말의 형태를 분석하기 위해 Field-emission 주사

전자현미경 (FE-SEM, S-4300, Hitachi Co. Ltd., Japan)이 사용되었다. 미분말의 상과 결정구조는 X-선 회절분석기 (D/MAX-2500V/PC, Rigaku, Japan, $\text{CuK}\alpha$ radiation = 1.5418 Å)를 이용하여 분석하였다.

2.3 가스센서 소자 제작 및 가스 감응성 측정

합성된 순수한 Co_3O_4 및 Cr이 도핑된 Co_3O_4 미분말을 유기 바인더와 혼합하여 슬러리 형태로 만든 후, 전극간격 100 μm 로 Pt 전극이 패터닝된 SiO_2/Si 기판 위에 스크린 인쇄하여 가스 센서를 제작하였다. 가스센서는 400 °C의 전기로에서 2 시간 동안 열처리하여 잔류수분을 제거하고 열적으로 안정화 시켰다. 가스 감응 특성은 건조 분위기의 공기 또는 혼합가스를 번갈아가며 주입하면서 가스센서의 저항 변화를 측정해 확인하였다. 가스의 유속은 500 cm^3/min 으로 고정하였고, 5 ppm 농도의 ethanol, p-xylene, benzene 3 종류의 가스에 대하여 250 - 350 °C의 동작온도에서 각각 가스 감응특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성된 분말의 모양과 상

화염분무열분해로 합성한 순수한 Co_3O_4 와 Cr을 첨가한 Co_3O_4 미분말의 형태와 미세구조를 관찰하였다 (Fig. 2). 합성 후 열처리하여 얻어진 미분말은 수십 nm의 나노입자가 2-3 μm 크기로 응집된 구조를 형성하고 있었다 (Fig. 2a-c). 수 마이크로 크기

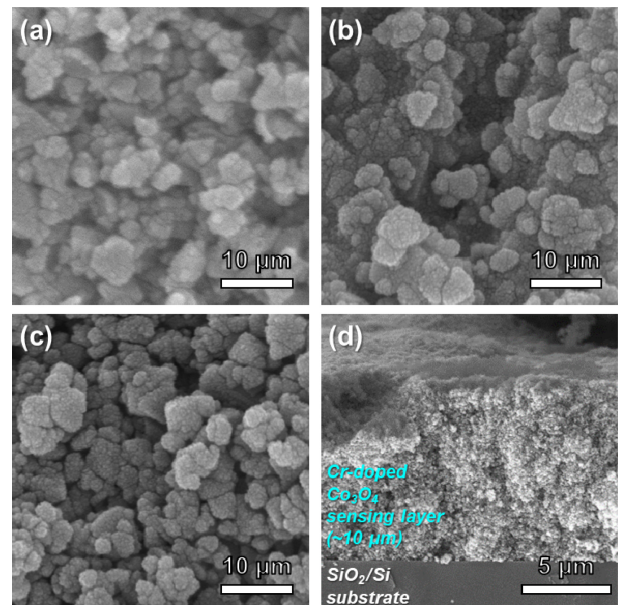


Fig. 2. SEM images of (a) pure Co_3O_4 , (b) 2 at% Cr-doped Co_3O_4 , and (c) 4 at% Cr-doped Co_3O_4 nanoparticles and (d) cross-sectional SEM image of 4 at% Cr-doped Co_3O_4 sensor.

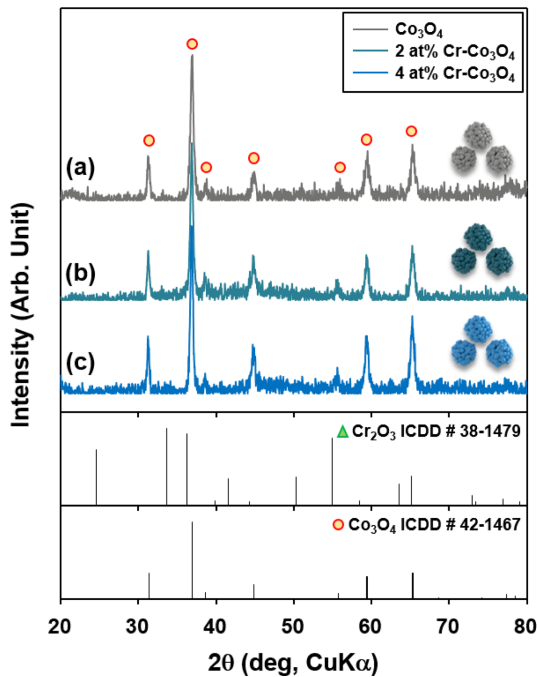


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) pure Co₃O₄, (b) 2 at% Cr-doped Co₃O₄, and (c) 4 at% Cr-doped Co₃O₄ nanoparticles after heat treatment at 450 °C for 3h.

의 Co 성분으로 구성된 액적이 고온의 화염 내부를 통과하면서 증기로 변하게 되고, 핵 생성 및 산화과정을 거친 뒤에 1차 나노입자들이 소결 및 응집되면서 2차 입자가 만들어지는 것으로 판단된다. 코발트 산화물 기반 미세한 크기의 나노입자는 2500 °C 이상의 높은 공정온도와 급냉에 의해 형성된다. 하소 후 미분말의 XRD 패턴 분석 결과 cubic 구조를 갖는 단일상의 Co₃O₄ (ICDD #42-1467)로 확인되었다 (Fig. 3a). Cr이 첨가된 경우에도 2차상 피크가 나타나지 않고 Co₃O₄ 피크만 확인되었는데, 이는 Cr이 Co₃O₄ 격자 내에 고용되었다는 것을 의미한다. 센서 소자에 도포된 4 at% Cr이 첨가된 Co₃O₄ 감응막의 두께는 ~10 μm로 균일하게 막을 형성하고 있음을 확인했다. Fig. 2d에 나타난 바와 같이 본 연구에서 제조된 가스센서는 나노 입자로 구성되어 있어 가스 감지에 있어 유리할 것으로 판단된다.

3.2 가스 감응 특성 평가

순수한 Co₃O₄와 Cr이 도핑된 Co₃O₄ 미분말을 이용해 제작된 가스센서에 대하여 5 ppm 에탄올, 자일렌, 벤젠에 대해 250 - 350 °C 에서 가스 감응 특성을 평가했다 (Fig. 4). 순수 Co₃O₄와 Cr이 도핑된 Co₃O₄ 미분말 센서가 환원성 가스에 노출이 되면 저항이 높아지는 p형 금속 산화물 반도체의 특징을 보여, 센서가 가스에 노출되었을 때의 저항 (R_g)을 센서의 공기 중 저항 (R_a)으로 나눈 값을 가스감도 ($S = R_g/R_a$)로 정의했다. 순수한 Co₃O₄ 미분말 센서의 경우 250 °C의 동작온도에서 5 ppm 농도

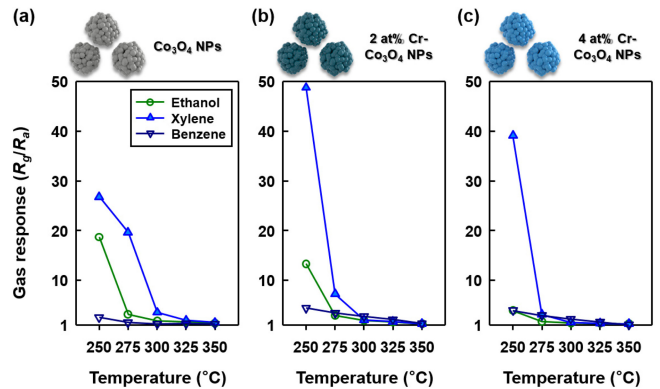


Fig. 4. Gas sensing properties of the (a) pure Co₃O₄, (b) 2 at% Cr-doped Co₃O₄, and (c) 4 at% Cr-doped Co₃O₄ sensors (concentration of the analyte gas: 5 ppm; temperature range: 250 - 350 °C).

의 에탄올, 자일렌, 벤젠 가스에 대한 감도는 각각 18.7, 26.8, 2.5로 나타났으며, 센서의 가열온도가 높아질수록 전체 가스에 대한 감도가 낮아지는 것으로 확인되었다 (Fig. 4a). 이는 순수한 Co₃O₄ 기반 센서의 최적 동작온도는 250 - 275 °C 정도로 중저온 동작이 유리함을 의미한다. 그러나, 250 °C에서는 에탄올 감도가 상대적으로 높아 자일렌에 대해 우수한 선택성 ($S_{\text{xylene}}/S_{\text{ethanol}}=1.43$)을 얻을 수 없었다. 센서의 동작온도를 275 °C로 증가시킬 경우 자일렌의 선택성이 향상됨($S_{\text{xylene}}/S_{\text{ethanol}}=6.32$)을 확인했으며, 센서의 동작온도가 더 높아질 경우 자일렌 가스의 감도가 급격히 감소했다. 본 연구에서는 감응막의 하단에 전극이 위치하고 있으므로, 가스감도는 감응막을 통한 가스의 전달 및 가스와 산소이온과의 반응으로 결정된다. 275 °C에서 에탄올 감도가 급격히 감소하는 반면, 자일렌 감도가 약간 감소하는 것은 반응성이 우수한 에탄올이 감응막 표면에서 상대적으로 더 많이 산화되고, 이에 따라 감응막 하부의 감응부분으로 전달되지 못했기 때문으로 판단된다. 300 °C에서 자일렌의 감도가 감소하는 현상 역시 고온에서 자일렌의 산화가 더 촉진된 결과로 해석할 수 있다.

본 연구에서 2 at%의 Cr이 도핑된 Co₃O₄ 센서의 경우에는 250 °C에서 순수한 Co₃O₄ 센서에 비해 자일렌에 대한 가스 감도가 큰 폭으로 향상($S_{\text{xylene}} = 48.8$)되고, 에탄올에 대한 가스 감도는 감소($S_{\text{ethanol}} = 13.3$)하는 특성을 나타냈다 (Fig. 4b). 특히, Cr의 첨가량이 4 at%로 증가될 경우에는 자일렌 감도가 소폭 감소($S_{\text{xylene}} = 39.1$)하지만 에탄올 감도는 큰 폭으로 감소($S_{\text{ethanol}} = 3.9$)해 자일렌에 대한 선택성이 극대화($S_{\text{xylene}}/S_{\text{ethanol}} = 10.0$)됨을 확인했다. 추가적으로 상기의 4 at% Cr이 도핑된 Co₃O₄ 센서가 에탄올, 벤젠뿐만 아니라 대표적인 실내오염가스인 HCHO, CO, NH₃ 가스에 대해서도 높은 선택성을 나타내는 것은 주목할 만하다 (Fig. 5). 실내환경 기준을 고려할 경우 1 ppm 수준의 자일렌을 측정하는 것이 필요한데, 본 센서는 5 ppm 자일렌에 대해 39.1배의 저항변화를 나타내므로 ppm 또는 sub-ppm 농도의 자

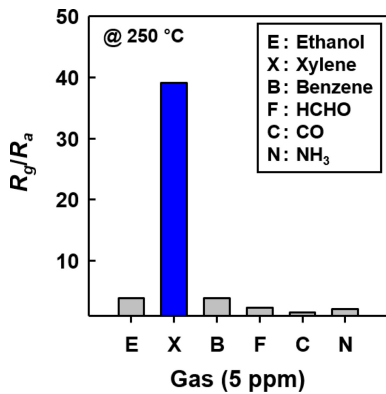


Fig. 5. Gas responses of 4 at% Cr-doped Co₃O₄ sensor to 5 ppm ethanol (E), xylene (X), benzene (B), formaldehyde (F), carbon monoxide (C), and ammonia (N) at 250 °C.

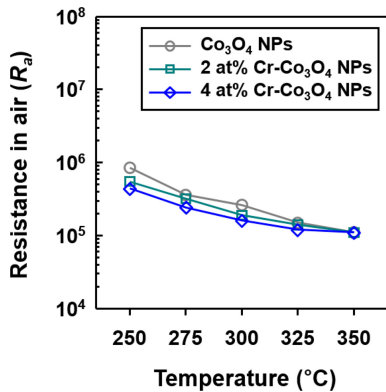


Fig. 6. R_a values of the (a) pure Co₃O₄, (b) 2 at% Cr-doped Co₃O₄, and (c) 4 at% Cr-doped Co₃O₄ sensors with respect to the temperature.

일렌을 선택적으로 검지하는 데 충분히 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구의 선택적 자일렌검출은 Co₃O₄에 Cr을 도핑하더라도 미분말의 상과 구조 및 형태가 유지되고 센서의 공기 중 저항 값이 유사(Fig. 6)하기 때문에 형태 및 구조적 변화나 전하이동 자인 정공 농도 변화에 의한 전기적 민감화(electronic sensitization)에 의해서 설명 될 수 없다. 따라서, 선택적 자일렌 검출은 감응소재(Co₃O₄)와 첨가제(Cr)의 촉매 특성으로 설명될 수 있다. 일반적으로 SnO₂, ZnO, In₂O₃ 등과 같은 n형 산화물 반도체는 반응성이 높은 에탄올에 선택적으로 감응하는 것으로 알려져 있다[19-22]. 그러나, 본 연구의 선택적 자일렌 검출은 p형의 Co₃O₄ 표면에 흡착된 다량의 산소에 의해 낮은 반응성의 자일렌 감응 반응이 촉진되는 것으로 이해 될 수 있다. 이러한 결과는 Co₃O₄가 에탄올에 비해 상대적으로 높은 자일렌 감도를 나타내는 문헌에 의해 뒷받침된다 [16,23].

Cr₂O₃는 methyl groups을 ketone과 acid로의 산화를 가속화시키는 촉매로 알려져 있으며[24], Cr이 성분이 자일렌과 비슷한 방향족 탄화수소인 톨루엔의 산화 및 개질을 촉진시키는 것으

로 알려져 있다 [25-27]. 실제로 본 연구 그룹은 NiO에 1.15 at%의 Cr첨가를 통해 자일렌 및 톨루엔에 대한 감도 및 선택성을 현저하게 향상시킨 연구결과를 보고한바 있다[17]. 따라서 Cr 첨가에 따른 Co₃O₄ 센서의 선택적 자일렌 검출은 (1)낮은 반응성의 자일렌 가스가 부분적으로 산화(partial oxidation)되어 반응성이 우수한 가스 중으로 개질(gas reforming)되어 발생하는 자일렌 감도향상 효과와 (2) 높은 반응성의 ethanol 가스가 반응성이 낮은 가스로 완전 산화(complete oxidation)되어 발생하는 에탄올 감도저하 효과가 동시에 일어난 결과로 해석된다. 구체적으로 설명하면, 상기의 가스 개질 및 산화 반응은 센서 감응막 상부에서부터 발생한다[28,29]. 즉, 자일렌 가스 개질의 결과로 생성된 반응성이 우수한 가스중(benzylalcohol, benzaldehyde [30])들이 센서 하부에 위치한 전극 부근의 감응막과 반응하게 되므로 가스 감도가 높게 나타나는 반면, 반응성이 높은 에탄올의 경우에는 대부분이 센서 감응막 상부에서 물이나 이산화탄소와 같은 반응성이 낮은 가스로 산화되며 가스 감도가 낮게 나타나는 것이다.

실제로 250 °C의 동일한 동작온도에서 Cr이 첨가됨에 따라 에탄올의 감도가 감소하는 데 (Fig. 4), 이는 에탄올의 산화가 촉진되는 결과로 해석된다. 또 2 at%의 Cr이 첨가될 경우 자일렌 감도가 증가하는 현상(Fig. 4a,b)은 자일렌 부분산화에 의한 가스 개질 효과로 해석될 수 있다. 4 at%로 Cr의 첨가량이 증가했을 때, 자일렌 감도가 약간 감소한 것은 (Fig. 4b,c) 자일렌 산화에 의한 감도 감소가 포함된 것으로 판단된다. 따라서, Cr의 첨가량이 4at% 이상으로 증가할 경우 자일렌 산화 효과가 우세해져 고감도를 달성하기 어려워질 것으로 예상된다.

상기의 연구결과들은 감응소재에 Cr을 도핑하는 것이 선택적 자일렌 검출에 효과적인 방법이라는 점을 증명한다. 본 연구의 4 at% Cr이 도핑된 Co₃O₄ 미분말 센서는 250 °C에서 5 ppm농도의 자일렌에 대해 우수한 선택성과 감도를 보여 추후 실시간 자일렌 가스 검지에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

순수한 Co₃O₄와 Cr이 도핑된 Co₃O₄ 미분말을 화염분부열분해법을 이용해 합성하고, Pt전극이 형성된 기판 상에 가스센서를 제작한 후, 가스 감응 특성을 평가했다. Cr이 도핑된 Co₃O₄ 센서는 250 °C에서 5 ppm 농도의 자일렌에 대해 높은 가스 감도 및 우수한 선택성을 나타냈다. 자일렌 가스에 대한 고감도, 고선택성은 Co₃O₄와 Cr의 촉매특성이 결합되어, 반응성이 낮은 자일렌을 반응성이 높은 중으로 개질시키고, 반응성이 높은 에탄올은 이산화탄소 또는 수증기로 산화시키기 때문으로 판단된다. 본 연구의 Cr이 도핑된 Co₃O₄ 센서는 자일렌에 대해 높은 가스 감도 및 선택성을 나타내므로, 실시간 실내공기질 모니터링용 센서개발에 널리 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2020R1A2C3008933).

REFERENCES

- [1] S. Bakand, C. Winder, C. Khalil, and A. Hayes, "A novel in vitro exposure technique for toxicity testing of selected volatile organic compounds", *J. Environ. Monit.*, Vol. 8, No. 1, pp. 100-105, 2006.
- [2] <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-71.pdf> (retrieved on May 20, 2020).
- [3] <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp71.pdf> (retrieved on May 20, 2020).
- [4] J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, and D. J. Miller, "Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction", *Anal. Chem.*, Vol. 68, No. 1, pp. 144-155, 1996.
- [5] P. Karlitschek, F. Lewitzka, U. Bünting, M. Niederkrüger, and G. Marowsky, "Detection of aromatic pollutants in the environment by using UV-laser-induced fluorescence", *Appl. Phys. B*, Vol. 67, No. 4, pp. 497-504, 1998.
- [6] W. Lindinger, A. Hansel, and A. Jordan, "Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 27, No. 5, pp. 347-375, 1998.
- [7] D. Smith and P. Španěl, "Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis", *Mass Spectrom. Rev.*, Vol. 24, No. 5, pp. 661-700, 2005.
- [8] A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, "Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowire Sensors", *Adv. Mater.*, Vol. 15, No. 12, pp. 997-1000, 2003.
- [9] A. Sanger, S. B. Kang, M. H. Jeong, M. J. Im, I. Y. Choi, C. U. Kim, H. Lee, Y. M. Kwon, J. M. Baik, H. W. Jang, and K. J. Choi, "Morphology-Controlled Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanofibers for Highly Sensitive NO₂ Sensors with Full Recovery at Room Temperature", *Adv. Sci.*, Vol. 5, No. 9, pp. 1800816(1)-1800816(8), 2018.
- [10] J. Shin, S.-J. Choi, I. Lee, D.-Y. Youn, C. O. Park, J.-H. Lee, H. L. Tuller, and I.-D. Kim, "Thin-Wall Assembled SnO₂ Fibers Functionalized by Catalytic Pt Nanoparticles and their Superior Exhaled-Breath-Sensing Properties for the Diagnosis of Diabetes", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 23, No. 19, pp. 2357-2367, 2013.
- [11] Y. G. Song, J. Y. Park, J. M. Suh, Y.-S. Shim, S. Y. Yi, H. W. Jang, S. Kim, J. M. Yuk, B.-K. Ju, and C.-Y. Kang, "Heterojunction Based on Rh-Decorated WO₃ Nanorods for Morphological Change and Gas Sensor Application Using the Transition Effect", *Chem. Mater.*, Vol. 31, No. 1, pp. 207-215, 2019.
- [12] S. Park, S. Kim, G.-J. Sun, and C. Lee, "Synthesis, Structure, and Ethanol Gas Sensing Properties of In₂O₃ Nanorods Decorated with Bi₂O₃ Nanoparticles", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, No. 15, pp. 8138-8146, 2015.
- [13] J.-H. Lee, "Gas Sensors using Hierarchical and Hollow Oxide Nanostructures: Overview", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 140, No. 1, pp. 319-336, 2009.
- [14] A. Mirzaei, J.-H. Kim, H. W. Kim, and S. S. Kim, "Resistive-based gas sensors for detection of benzene, toluene and xylene (BTX) gases: a review", *J. Mater. Chem. C*, Vol. 6, No. 16, pp. 4342-4370, 2018.
- [15] J.-W. Yoon, H.-J. Kim, H.-M. Jeong, and J.-H. Lee, "Gas sensing characteristics of p-type Cr₂O₃ and Co₃O₄ nanofibers depending on inter-particle connectivity", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 202, pp. 263-271, 2014.
- [16] Y.-M. Jo, T.-H. Kim, C.-S. Lee, K. Lim, C. W. Na, F. Abdel-Hady, A. A. Wazzan, and J.-H. Lee, "Metal-Organic Framework-Derived Hollow Hierarchical Co₃O₄ Nanocages with Tunable Size and Morphology: Ultrasensitive and Highly Selective Detection of Methylbenzenes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 10, pp. 8860-8868, 2018.
- [17] H.-J. Kim, J.-W. Yoon, K.-I. Choi, H. W. Jang, A. Umar, and J.-H. Lee, "Ultrasensitive and sensitive detection of xylene and toluene for monitoring indoor air pollution using Cr-doped NiO hierarchical nanostructures", *Nanoscale*, Vol. 5, No. 15, pp. 7066-7073, 2013.
- [18] H.-J. Kim and J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 192, pp. 607-627, 2014.
- [19] J.-W. Yoon, S. H. Choi, J.-S. Kim, H. W. Jang, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, "Trimodally porous SnO₂ nanospheres with three dimensional interconnectivity and size tunability: a one-pot synthetic route and potential application as an extremely sensitive ethanol detector", *NPG Asia Mater.*, Vol. 8, No. 3, pp. e244(1)-e244(8), 2016.
- [20] Y. Liu, Y. Jiao, Z. Zhang, F. Qu, A. Umar, and X. Wu, "Hierarchical SnO₂ Nanostructures Made of Intermingled Ultrathin Nanosheets for Environmental Remediation, Smart Gas Sensor, and Supercapacitor Applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 6, No. 3, pp. 2174-2184, 2014.
- [21] L. Wang, Y. Kang, X. Liu, S. Zhang, W. Huang, and S. Wang, "ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 162, No. 1, pp. 237-243, 2012.
- [22] W. Zheng, X. Lu, W. Wang, Z. Li, H. Zhang, Y. Wang Z. Wang, and C. Wang, "A highly sensitive and fast-responding sensor based on electrospun In₂O₃ nanofibers", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 142, No. 1, pp. 61-65, 2009.
- [23] C. Sun, X. Su, F. Xiao, C. Niu, and J. Wang, "Synthesis of nearly monodisperse Co₃O₄ nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing characteristics", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 157, No. 2, pp. 681-685, 2011.
- [24] J. Muzart, "Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis", *Chem. Rev.*, Vol. 92, No. 1, pp. 113-140, 1992.
- [25] C. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken, and T. K. Varadarajan, "Catalytic oxidation of toluene with molecular oxygen over Cr-substituted mesoporous materials", *Appl. Catal., A*, Vol. 241, No. 1-2, pp. 205-215, 1992.
- [26] Y. Wang, X. Yuan, X. Liu, J. Ren, W. Tong, Y. Wang, and G. Lu, "Mesoporous single-crystal Cr₂O₃: Synthesis, char-

- acterization, and its activity in toluene removal”, *Solid State Sci.*, Vol. 10, No. 9, pp. 1117-1123, 2008.
- [27] Y. Xia, H. Dai, H. Jiang, J. Deng, H. He, and C. T. Au, “Mesoporous Chromia with Ordered Three-Dimensional Structures for the Complete Oxidation of Toluene and Ethyl Acetate”, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, No. 21, pp. 8355-8360, 2009.
- [28] K. H. Lee, B.-Y. Kim, J.-W. Yoon, and J.-H. Lee, “Extremely selective detection of ppb levels of indoor xylene using CoCr_2O_4 hollow spheres activated by Pt doping”, *Chem. Commun.*, Vol. 55, No. 6, pp. 751-754, 2019.
- [29] S.-Y. Jeong, J.-W. Yoon, T.-H. Kim, H.-M. Jeong, C.-S. Lee, Y. C. Kang, and J.-H. Lee, “Ultra-selective detection of sub-ppm-level benzene using Pd-SnO₂ yolk-shell micro-reactors with a catalytic Co₃O₄ overlayer for monitoring air quality”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, No. 4, pp. 1446-1454, 2017.
- [30] M. L. Kantam, P. Sreekanth, K. K. Rao, T. P. Kumar, B. P. C. Rao, and B. M. Choudary, “An Improved Process for Selective Liquid-Phase Air Oxidation of Toluene”, *Catal. Lett.*, Vol. 81, No. 3-4, pp. 223-232, 2002.