

고감도 sub-ppm 수준의 다공성 CuO/In₂O₃ 나노구조 트리메틸아민 가스센서

윤성도^{1,2} · 명윤¹ · 나찬웅^{1,*}

Highly Sensitive sub-ppm level Trimethylamine Gas Sensor Based on Porous CuO/In₂O₃ Nanostructures

Sung Do Yun^{1,2}, Yoon Myung¹, and Chan Woong Na^{1,*}

Abstract

Trimethylamine (TMA) is an organic amine gas that serves as a key indicator for evaluating the freshness of seafood. We synthesized a highly sensitive trimethylamine (TMA) sensor based on porous indium oxide (In₂O₃) nanoparticles (NPs) loaded with CuO in the range of 6.7 to 28.4 at.%. CuO was loaded by hydrazine reduction onto as prepared In₂O₃ NPs using the microwave irradiation method. Crystal structures, morphologies, and chemical composition of CuO/In₂O₃ nanostructures (NSs) were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and inductively coupled plasma mass spectrometry. The response of the 23.8 at.% CuO/In₂O₃ to 2.5 ppm TMA at 325°C was 5.7, which was 2.8 times higher than that of porous In₂O₃ NPs. The high sensitivity and selective detection of TMA were attributed to electronic interactions between CuO and In₂O₃ and the high catalytic activity of CuO to TMA. Altogether, this CuO/In₂O₃ sensor could be used in the future to detect low concentrations of TMA, thereby aiding in the storage and distribution of marine food resources.

Keywords: Gas sensors, Oxide semiconductors, Trimethylamine, In₂O₃

1. 서 론

최근 유럽의 코페르니쿠스 기후변화국(C3S)은 ‘2023년 2월 부터 2024년 1월까지 1년 기간 동안’ 지구 평균온도가 1850년 무렵 대비에서 1.52도 상승했다고 보고하였다[1]. 지구온도의 상승은 식량자원의 성장 및 저장과 밀접한 관련을 가지고 있다. 특히, 해양 식량자원의 경우 세균 및 바이러스에 큰 영향을 받는다. 장염 비브리오 세균은 해수세균의 일종으로 2~4%의 소금물에서 잘 생육하며, 해수온도가 15°C 이상이 되면 급격히 증식한다. 해수 중에 서식하는 장염비브리오균의 증식이

적합한 하절기에 근해의 오징어, 문어 등 연체동물과 고등어 등 어류, 조개 등 패류의 체표, 내장과 아가미 등에 부착하여 있다가 근육으로 이행되거나 유통과정 중에 증식하여 식중독을 일으킨다. 트리메틸아민(TMA)은 죽은 물고기와 바다 생물에서 TMA-N-oxide (TMAO)의 분해 과정에서 분비된다[2,3]. 따라서, TMA는 사후 어류에서 TMA-N-oxide의 분해를 가속화할 수 있는 어류의 신선도에 대한 효과적인 지표이다[4]. 어류 신선도 평가에서 0~10 ppm은 신선도로, 10 ppm 이상은 부패한 것으로 간주한다[5]. 따라서 TMA의 sub-ppm 수준 검출은 어류 신선도 측정에 필수적이다. 산화물 반도체는 미량 농도의 TMA를 용이하게 검출할 수 있는 방법을 제공하며, 센서 구조가 간단하고 고감도화, 집적화가 유리하고, 가격경쟁력이 뛰어나며, IoT 활용 등 많은 장점을 가지고 있다. TMA 센서 개발 초기에는 산화물 반도체인 ZnO, WO₃, In₂O₃, SnO₂를 이용하여 TMA에 대한 가스 감응 특성에 대한 연구가 진행되어져 왔으나 [6-9], 최근에는 TMA에 대한 선택성과 고감도 감응 특성을 향상시키기 위해서 산화물 및 귀금속 촉매를 도핑 또는 담지하는 연구가 활발히 진행되고 있다[10-13]. 본 연구에서는 마이크로파를 이용하여 다공성 In₂O₃ 나노입자를 합성하고 TMA에 대한 선택을 갖기 위해서 In₂O₃ 표면에 CuO 나노입자를 담지하여 가스 감응 특성연구를 진행하였다.

¹ 한국생산기술연구원 동남기술실용화본부(Dongnam Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology) Busan 46938, Korea

² 고려대학교 신소재공학부 (Department of Materials Science and Engineering, Korea University) Seoul 02841, Korea

*Corresponding author: cwna@kitech.re.kr

(Received: Aug. 23, 2024, Revised: Aug. 26, 2024, Accepted: Sep. 2, 2024)

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. 연구 방법

2.1 다공성 In_2O_3 나노입자의 합성

다공성 In_2O_3 나노입자의 제조는 0.1 g Indium(III) nitrate hydrate ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, Alfa aesar) 와 0.2 ml 증류수, 3.33 ml Glycerol (99.0% Samchun), 16.67 ml Isopropyl alcohol (99.5%, J.T.Baker)을 마이크로파 조사를 통하여 합성되었다.

위에서 제조된 밝은 노란색의 용액을 비커에 넣고 마그네틱 바를 이용하여 20분 동안 교반한다. 분산된 용액을 테프론 압력용기에 옮겨 담은 후 1000 W의 마이크로파에 노출시켜 60 초 동안 반응을 진행한다. 반응이 끝난 침전물을 원심분리기를 이용하여 에탄올과 증류수로 각각 3회씩 세척하였다. 수급된 분말은 50°C 오븐에서 6시간 건조 후 600°C에서 2시간동안 산화분위기 열처리를 진행하여 구형의 다공성 In_2O_3 나노입자를 제작하였다.

2.2 $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 나노구조의 제조

40 ml 증류수와 0.8 g의 PVP (M.W 40000 Polyvinylpyrrolidone, Junsei)를 비커에 넣고 마그네틱 바를 이용하여 20분 교반을 진행하였다. PVP가 완전히 용해된 것을 확인한 후 다공성 In_2O_3 나노입자 30 mg을 넣고 초음파 분산 및 마그네틱바를 이용한 교반을 각각 10분 진행하였다. 다공성 In_2O_3 나노입자가 분산된 용액에 9.66 mg (0.04 mmol), 28.98 mg (0.12 mmol), 48.32 mg (0.20 mmol), 67.62 mg (0.28 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Copper(II) nitrate trihydrate, 77-80%, Samchun)을 넣고 10분 동안 분산한 후 17 μL $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hydrazine hydrate, 64-65%, Sigma-Aldrich)을 넣고 10분동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 원심분리기를 이용하여 에탄올과 증류수로 각각 3회씩 세척하였다. 세척된 분말은 50°C 오븐에서 6시간 건조를 실시한 후 400°C에서 1시간동안 산화분위기 열처리를 진행하여 6.7 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 16.5 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 23.8 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 28.4 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 를 제작하였다. CuO의 함량은 ICP-MS 측정을 통해서 분석된 함량을 기준으로 표시하였다.

2.3 TMA 센서 제작

0.25 g Ethyl cellulose (ETHOCEL™ Standard 4 Premium)와 5 ml α -terpineol (90% technical grade, Sigma-Aldrich)를 5개의 20 ml Vial에 넣은 후 각 Vial에 2 g의 다공성 In_2O_3 나노입자, 7.1 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 14.5 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 16.8 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 18.9 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 를 넣고 5분 동안 초음파 분산을 진행하였다. 분산 후 60°C에서 4시간 동안 마그네틱바를 이용한 교반을 실시하였다. 분산된 5개의 페이스트를 85 μm 두께의 마스크를 이용하여 1 μm SiO₂/ 50 nm Ti/ 100 nm Pt 전극이 10 μm 간격으

로 패터닝된 실리콘기판(8 × 8 mm)에 스크린 프린터를 이용하여 프린팅하였다. 제작된 센서는 센서측정 모듈에 연결하여 가스 감응 특성 연구를 진행하였다.

2.4 다공성 $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 나노구조의 특성 평가

다공성 In_2O_3 나노입자, 7.1 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 14.5 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 16.8 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 18.9 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 분말의 상은 X-선 회절분석기(XRD, MiniFlex, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석되었고, 나노구조의 형상 및 성분 분석은 전계방출형 주사현미경(FE-SEM, SU-5000, Hitachi Co.,Ltd., Japan)과 Energy Dispersive Spectrometer (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 통해 관찰하였다. CuO의 함량은 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS, iCAP-RQ, Thermo, Germany)를 통해서 분석되었다.

2.5 가스센서 측정

제작된 센서의 TMA 감응특성은 가스공급장치와 연결된 센서측정장비(Probe station, VPX-G400, WIT)로 진행하였고, 측정장비 내부에 가스공급장치 MFC (Mass Flow Controllers)를 이용하여 Dry Air (99.999%, 한국특수가스)와 TMA (2.5 ppm in synthetic air, 한국특수가스)를 흘려주어 내부 분위기를 제어하였다. 가스 유속은 500 sccm으로 진행하였고, 센서 측정온도는 300°C에서 350°C 사이에서 이루어졌다. 가스 변화에 따른 센서의 저항측정은 Multimeter (2000, Kethley Co., Ltd., USA)를 통해서 측정하였고 가스 감도(S)는 R_g/R_a 로 계산하였다. R_a 는 Dry Air에서의 센서저항, R_g 는 TMA 가스의 저항을 나타내며 센서의 반응시간은 200 초로 고정되고 회복시간은 Dry Air를 흘려주었을 때의 최종 저항 값 90%에 도달하는 시간으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 다공성 In_2O_3 나노입자 및 $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 나노구조의 구조 및 성분 분석

다공성 In_2O_3 나노입자와 6.7 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 16.5 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 23.8 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$, 28.4 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 는 마이크로파합성법과 하이드라진 환원법을 이용하여 합성되었다. 나노입자의 크기는 50-200 nm의 크기를 갖는 다공성 구조를 가지고 있다 (Fig. 1). EDS 맵핑 이미지에서 In_2O_3 표면에 CuO 나노입자가 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었고, EDS 스펙트럼을 통해서 Cu, In, O 외에 다른 성분이 없는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1 (j)).

Fig. 2는 순수한 다공성 In_2O_3 나노입자와 6.7 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ NSs, 16.5 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ NSs, 23.8 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ NSs, 28.4 at% $\text{CuO}/\text{In}_2\text{O}_3$ NSs의 XRD 패턴을 통해서 Body centered cubic

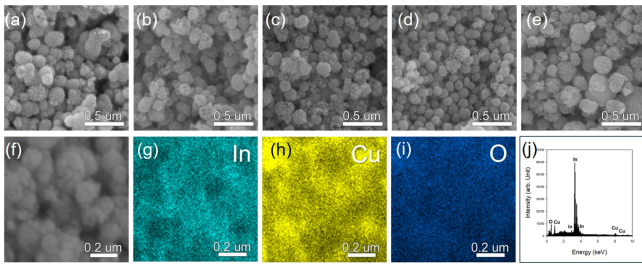


Fig. 1. Morphology and crystal structures of the In₂O₃ NPs and CuO/In₂O₃ nanostructures: (a) SEM image of In₂O₃ NPs; (b) 6.7 at% CuO/ In₂O₃ NSs, (c) 16.5 at% CuO/In₂O₃ NSs; (d) 23.8 at% CuO/ In₂O₃ NSs; (e) 28.4 at% CuO/In₂O₃ NSs; (f), (g), (h), and (i) EDS elemental mapping of In, O, and Cu in 23.8 at% CuO/ In₂O₃ NSs; (j) EDS spectrum of 23.8 at% CuO/ In₂O₃ NSs.

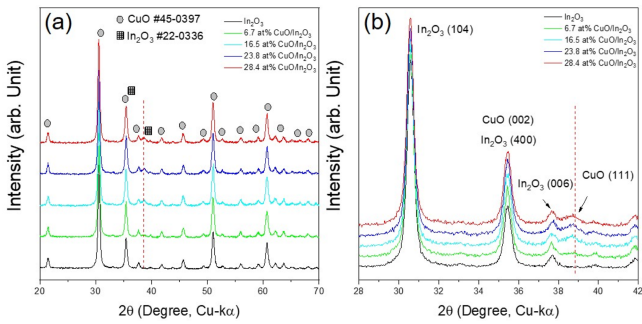


Fig. 2. (a) Full-range XRD pattern taken from In₂O₃ NPs, 6.7 at% CuO / In₂O₃ NSs, 16.5 at% CuO/In₂O₃ NSs, 23.8 at% CuO/ In₂O₃ NSs, and 28.4 at% CuO/In₂O₃ NSs, (b) Magnified scaled pattern in the 28-42° range, showing In₂O₃ of (104), (400), and (004) peaks and CuO (002) and (111).

구조의 In₂O₃ (JCPDS #06-0416, a= 10.11 Å)와 Monoclinic 구조의 CuO (JCPDS #45-0937, a= 4.685 Å, b= 3.425 Å, c= 5.13 Å, β= 99.549 °) 상으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. CuO의 주 피크는 (002) 피크인데 In₂O₃의 (400) 피크와 겹치는 구간에 있어 구분이 어렵다. 하지만, CuO (111) 피크를 확인할 수

있었고, CuO의 함량이 증가함에 따라 (111)피크의 높이가 증가하는 경향을 보여준다.

3.2 다공성 In₂O₃ 나노입자 및 CuO/In₂O₃ 나노구조의 가스 감응 특성

다공성 In₂O₃ 나노입자는 300°C의 작동 온도에서 2.5 ppm 이산화질소에 대해서 7.4배로 가장 높은 가스 감응 특성을 보여준다(Fig. 3 (b)). 이 결과는 Yeom et al. [14] 발표한 논문에서 In₂O₃가 NO₂에 대해 높은 가스 감응 특성을 보여준 결과와 유사한 결과를 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 다공성 In₂O₃ 센서는 2.5 ppm TMA에 대해서는 3.6 배의 감도를 보여준다. In₂O₃와 CuO/In₂O₃ 나노구조 센서는 300도에서 가장 높은 가스 감응 특성을 보여주고 작동 온도가 증가함에 따라 모든 가스의 감도가 감소하는 경향이 관찰된다. CuO/In₂O₃ 센서에서는 CuO의 함량이 증가함에 따라 TMA의 가스 감응 특성이 증가하는 경향으로 보여주는데 CuO의 함량이 28.4 at%가 되었을 때부터 TMA에 대한 가스 감도가 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 가스에 감응하는 In₂O₃의 비표면적이 감소함에 따라 가스의 감도가 감소하는 것으로 볼 수 있다. 따라서, CuO/In₂O₃ 나노구조에서 최적의 CuO의 함량 23.8 at%인 것으로 판단된다. 23.8 at% CuO/In₂O₃ 센서에서 TMA의 가스 감도는 300°C에서 6.6배로 가장 높은 가스 감응 특성을 보여주지만, 다른 방해가스(C₂H₅OH, CO, NH₃, NO₂)와의 선택성은 325°C가 가장 우수한 것으로 관찰된다.

TMA에 대한 선택성이 가장 우수한 325°C에서 23.8 at% CuO/In₂O₃ 센서를 이용하여 100 ppb (1.2), 250 ppb (1.6), 500 ppb (2.2), 1 ppm (2.9), 2.5 ppm (5.7), 5 ppm (6.3)로 TMA의 농도를 조절하여 가스 감응을 측정된 결과 각각의 농도별로 안정적인 반응과 회복을 하는 것이 확인되었다(Fig. 4 (a)).

또한, Fig. 4 (b)의 농도별 감도 그래프를 피팅한 결과 선형의 그래프가 나오는 것을 관찰할 수 있었고, 23.8 at% CuO/In₂O₃

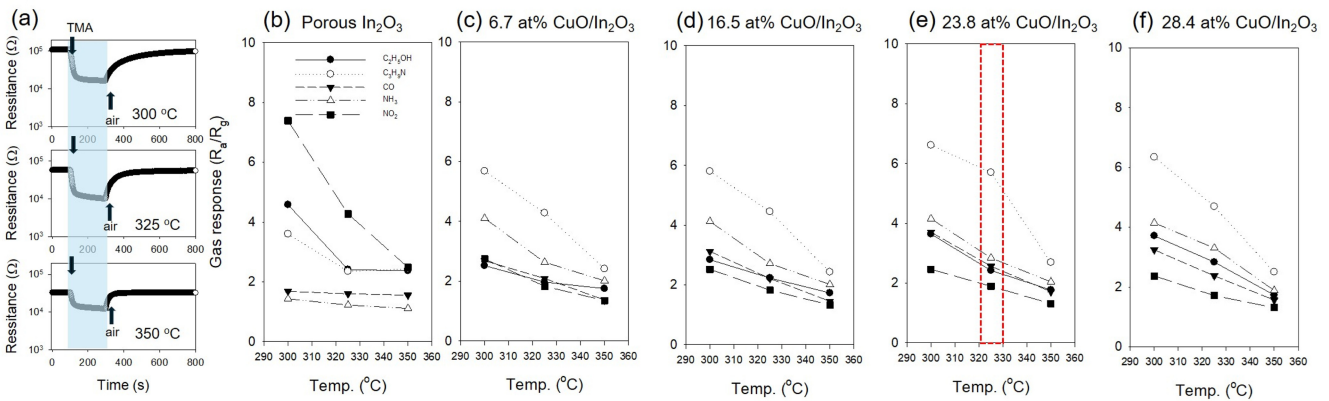


Fig. 3. (a) Gas response of 23.8 at% CuO/ In₂O₃ NSs to 2.5 ppm TMA at 300°C, 325°C, and 350°C. Gas response of (b) In₂O₃ NPs; (c) 6.7 at% CuO/ In₂O₃ NSs, (d) 16.5 at% CuO/In₂O₃ NSs; (e) 23.8 at% CuO/ In₂O₃ NSs, and (f) 28.4 at% CuO/In₂O₃ at 325°C to 2.5 ppm gases.

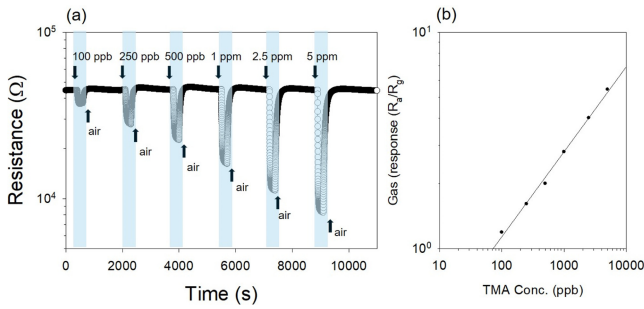


Fig. 4. (a) Dynamic TMA sensing transient of 23.8 at% CuO/In₂O₃ NSs (b) Gas responses of 23.8 at% CuO/In₂O₃ NSs as a function of TMA concentration at 325°C.

센서가 TMA에 대해서 72.5 ppb까지 측정 가능한 것으로 확인되었다. 본 결과를 통해서 23.8 at% CuO/In₂O₃ 센서는 sub-ppm 수준에서 안정적으로 작동할 수 있는 TMA 산화물 반도체 가스센서로 사용될 수 있다 것을 확인할 수 있었다.

3.3 CuO/In₂O₃ 나노구조의 가스 감응 메커니즘

CuO/In₂O₃ 나노구조 센서는 100-500°C의 고온에 노출되면 공기 중의 산소를 표면에 흡착하며, 흡착된 산소는 반도체 표면으로부터 전자를 빼앗아 음전하를 띄게 된다. 이는 전자가 주 전하이동자인 n형 산화물 반도체(In₂O₃) 표면에 전자공핍층(electron depletion layer)을 형성시키며, 환원성 가스인 TMA에 노출되면 In₂O₃ 표면에 흡착되어 있던 산소와 반응하여 TMA 가스가 분해되고, 이 과정에서 산소에 빼앗겼던 전자가 다시 반도체의 전자공핍층 주입되기 때문에 센서의 저항이 감소하게 된다.



특히, TMA의 경우는 300°C 이상의 온도에서 산화물 반도체 표면에서 흡착된 산소와 반응이 300도 이하의 온도보다 활성도가 높다고 보고되어 있다[15]. CuO는 p-type 산화물로 n-type의 산화물이 p-n 접합을 이룰 경우 접합 계면에서 전자공핍층이 확장되는 역할을 한다[16]. Fig. 5에서 In₂O₃ 센서 기저저항이 200-250 Ω을 보여주고 있는데 p-type의 CuO가 표면에 형성된 센서는 120 - 1000배로 저항이 증가하는 것을 보여준다. 이를 통해서 p-n 접합이 형성된 것을 간접적으로 확인할 수 있다. 따라서, n-type의 산화물 반도체가 저항이 증가하고 이는 센서 감도의 감도를 증가시키는 효과를 보여준다. Liu et al. [17]은 CuO가 TMA에 있는 메틸기의 반응과의 반응 통해서 TMA의 분해를 도와주는 촉매 역할을 할 수 있다고 보고하였다. 따라서, CuO/In₂O₃ 나노구조 센서는 p-n 접합을 통한 전자공핍층의 확장

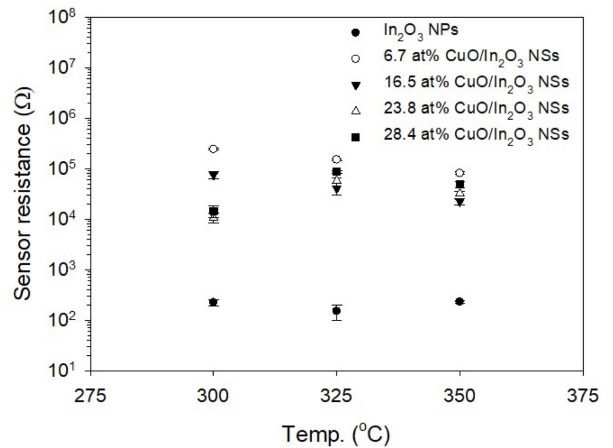


Fig. 5. The sensor resistance of In₂O₃ NPs, 6.7 at% CuO/In₂O₃ NSs, 16.5 at% CuO/In₂O₃ NSs, 23.8 at% CuO/In₂O₃ NSs, and 28.4 at% CuO/In₂O₃ NSs in the temperature range of 300°C to 350°C.

CuO의 TMA 분해를 촉진하는 촉매 효과를 통해서 TMA가스에 대한 sub-ppm 수준의 고감도 가스 감응 특성을 달성할 수 있었다. TMA의 가스감응 특성과는 반대로 NO₂ 가스 감응 특성은 다공성 In₂O₃ 나노입자에서 가장 큰 선택성을 보여주었다가 CuO/In₂O₃ 센서에서는 감도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 산화성 가스 NO₂는 중성인 In₂O₃보다는 알칼리의 CuO와 강하게 반응하여 CuO 표면에 NO₂⁻가 흡착하게 된다. 따라서, In₂O₃ 표면에는 NO₂ 흡착이 감소하여 CuO/In₂O₃ 나노구조에서 NO₂ 가스에 대한 센서 감응 특성이 저하되게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 간단한 마이크로파 합성법 및 하이dra진 환원법을 이용하여 CuO/In₂O₃ 센서를 제작하고 그들의 TMA 감응 특성을 평가했다. 특히, 23.8 at% CuO/In₂O₃ 나노구조 센서는 325°C에서 2.5 ppm의 TMA에 대해 방해가스 대비 높은 가스 감응 특성을 나타냈다. 이는 다공성 In₂O₃ 나노입자 표면에 담지된 CuO와 TMA과의 반응이 효율적으로 일어났기 때문으로 판단된다. 본 연구결과를 통해 CuO/In₂O₃ 센서는 향후 저농도 TMA 검출용 센서로 활용되어 해양식량 자원의 저장, 보관, 유통에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

This work was also carried out with the support of “Cooperative Research Program for Agriculture Science and Technology Development (Project No. PJ016994)” Rural Development Adminis-

tration, Republic of Korea. And this study has been conducted with the support of the Korea Institute of Industrial Technology as “Research equipment coordination project (Kitech UR240039)”.

REFERENCES

- [1] <https://climate.copernicus.eu/> (retrieved on Aug. 5, 2024).
- [2] W.-H. Zhang and W.-D. Zhang, “Fabrication of SnO₂-ZnO nanocomposite sensor for selective sensing of trimethylamine and the freshness of fishes”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 134, No. 2, pp. 403-408, 2008.
- [3] G. Moula, M. Bose, and S. Sarkar, “Replica of a fishy enzyme: structure–function analogue of trimethylamine-N-oxide reductase”, *Inorg. Chem.*, Vol. 52, No. 9, pp. 5316-5317, 2013.
- [4] P. H. Wei, G. B. Li, S. Y. Zhao, and L. R. Chen, “Gas-sensing properties of Th/SnO₂ thin film gas sensor to trimethylamine”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No.9, pp. 3536-3537, 1999.
- [5] K. Mitsubayashi, Y. Kubotera, K. Yano, Y. Hashimoto, T. Kon, S. Nakakura, Y. Nishi, and H. Endo, “Trimethylamine biosensor with flavin-containing monooxygenase type 3 (FMO3) for fish-freshness analysis”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 103, No. 1-2, pp. 463-467, 2004.
- [6] C. W. Na, S.-Y. Park, and J.-H. Lee, “Punched ZnO nanobelt networks for highly sensitive gas sensors”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 174, pp. 495-499, 2012.
- [7] Y. H. Cho, Y. C. Kang, and J. H. Lee, “Highly selective and sensitive detection of trimethylamine using WO₃ hollow spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 176, pp. 971-977, 2013.
- [8] X. Chu, Y. Han, S. Zhou, and H. Shui, “Trimethylamine sensing properties of nano-SnO₂ prepared using microwave heating method”, *Ceram. Int.*, Vol. 36, No. 7, pp. 2175-2180, 2010.
- [9] H. Wang, S. Li, H. Zhu S. Yu, T. Yang, and H. Zhao, “A MOF-derived porous In₂O₃ flower-like hierarchical architecture sensor: near room temperature preparation and fast trimethylamine sensing performance”, *New J. Chem.*, Vol. 47, No. 21, pp. 10265-10272, 2023.
- [10] S. H. Park, B.-Y. Kim, Y. K. Jo, Z. Dai, and J.-H. Lee, “Chemiresistive trimethylamine sensor using monolayer SnO₂ inverse opals decorated with Cr₂O₃ nanoclusters”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 309, p. 127805, 2020.
- [11] Y. Ji, N. Zhang, J. Xu, Q. Jin, X. San, and X. Wang, “Co₃O₄/In₂O₃ p-n heterostructures based gas sensor for efficient structure-driven trimethylamine detection”, *Ceram. Int.*, Vol. 49, No. 11, pp. 17354-17362, 2023.
- [12] C. Zhao, J. Shen, S. Xu, J. Wei, H. Liu, S. Xie, Y. Pan, Y. Zhao, and Y. Zhu, “Ultra-efficient trimethylamine gas sensor based on Au nanoparticles sensitized WO₃ nanosheets for rapid assessment of seafood freshness”, *Food Chem.*, Vol. 392, p. 133318, 2022.
- [13] S. Zhang, Y. Zheng, P. Song, J. Sun, and Q. Wang, “Enhanced trimethylamine gas-sensing performance of CeO₂ nanoparticles-decorated MoO₃ nanorods”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Vol. 33, No. 7, pp. 3453-3464, 2022.
- [14] G. Yeom, D. Kwon, W. Shin, M. -K. Park, J.-J. Kim, and J.-H. Lee, “Fast-response/recovery In₂O₃ thin-film transistor-type NO₂ gas sensor with floating-gate at low temperature”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 394, p. 134477, 2023.
- [15] H.-Y. Li, L. Huang, X.-X. Wang, C.-S. Lee, J.-W. Yoon, J. Zhou, X. Guo, and J.-H. Lee, “Molybdenum trioxide nanopaper as a dual gas sensor for detecting trimethylamine and hydrogen sulfide”, *RSC Adv.*, Vol. 7, pp. 3680-3685, 2017.
- [16] C. W. Na, H.-S. Woo, I.-Do. Kim, and J.-H. Lee, “Selective detection of NO₂ and C₂H₅OH using a Co₃O₄-decorated ZnO nanowire network sensor”, *Chem. Commun.*, Vol. 47, No. 18, pp. 5138-5150, 2011.
- [17] X. Liu, D. Yang, Y. Guo, F. Wang, D. Han, Z. Kan, and C. Li, “Room temperature triethylamine gas sensor with excellent performances”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 390, p. 134934, 2023.