

ZnO양자점 기반 센서의 초고감도 수소 검지 특성

이현숙¹ · 김원경^{2,+} · 이우영^{1,+}

Ultra Sensitive Detection of H₂ in ZnO QD-based Sensors

Hyun-Sook Lee¹, Wonkyung Kim^{2,+}, and Wooyoung Lee^{1,+}

ABSTRACT

Interest and demand for hydrogen sensors are increasing in the field of H₂ leakage detection during storage/transport/use and detection of H₂ dissolved in transformer oil for safety issues as well as in the field of breath analysis for non-invasively diagnosing a number of disease states for a healthy life. In this study, various ZnO-based sensors were synthesized by controlling the reduction in crystallite size, decoration of Pt nanoparticles, doping of electron donating atoms, and doping of various atoms with different ionic radii. The sensing response of the various prepared ZnO-based nanoparticles and quantum dots (QDs) for 10 ppm H₂ was investigated. Among the samples, the smallest-sized (3.5 nm) In³⁺-doped ZnO QDs showed the best sensing response, which is superior to those in previously reported hydrogen sensors based on semiconducting metal oxides. The higher sensing response of In-doped ZnO QDs is attributed to the synergic effects of the increased number of oxygen vacancies, higher optical band gap, and larger specific surface area.

Keywords: Hydrogen sensor, ZnO, nanoparticle, quantum dot, Pt decoration

1. 서 론

최근 전 세계적으로 수소차, 수소충전소, 연료전지의 사용 규모 증가가 예상되고 있다. 그런데, 수소의 특성상, 공기 중에서 수소 가스의 농도가 4~75 %로 혼합되어진 상태에서 20 μJ 이상의 스파크나 표면온도가 135 °C 이상인 물체를 만나면 발화되어 폭발하는 것으로 알려져 있기 때문에 [1], 수소 활용의 전 영역에서 안전관리를 위한 필수 부품인 수소 센서 역시 사용 규모가 증가될 것으로 전망된다.

또한, 최근 국내 전력용 변압기 고장에 의한 사고 발생이 빈번해 지면서 정전으로 인한 경제적 손실이 막대하므로, 변압기 사용의 신뢰성 향상과 고장 예방을 위한 변압기 절연유 가스 분

석을 통한 변압기 진단의 중요성이 점점 증대되고 있다. 변압기 절연유 가스 중 수소는 절연유가 도전관계에서의 국부 과열에 의해 150 °C 이상 가열되면 지속적으로 방출되기 시작하고, 아크나 부분 방전 등과 같은 1000 °C 이상으로 가열된 경우에도 고농도의 수소가 방출되어, 400 ppm 이상 방출된 경우 주의가 필요한 상황이 된다 [2,3]. 이처럼 변압기의 안전한 사용을 위해 절연유 중 수소 검지는 중요한 이슈가 되고 있다. 그 외에도 최근 국민의 건강에 대한 관심이 증가함에 따라, 호기 가스 분석을 통한 비침습적 질병진단법에 대한 연구가 증가하고 있다. 특히, 호기 수소는 장내 미생물에 의한 비만 세균 및 장내 질환과 관련된 바이오 마커로서 정상인의 경우 2 ppm의 수소를 방출하나, 예를 들어 탄수화물 흡수 장애를 겪는 환자의 경우 10 ppm 이상의 수소를 방출한다 [4,5]. 이와 같이 다양한 분야에서 수소 검지가 중요한 이슈가 되고 있고 그에 따라 고감도의 수소 센서 개발이 요구되고 있다.

수소 이용 계통에 사용되는 누설 수소 센서의 경우 대부분 수입에 의존하고 있으며, 변압기 절연유 진단 가스화 호기 가스 분석을 위해서는 가스 크로마토 그래피(Gas chromatography)법을 이용한 분석이 주로 진행되고 있으나 대형 및 고가의 장비가 사용된다. 안전한 수소의 사용을 위하여 촉매 기반 [6,7], 열 전도도 기반 [8,9], 전기화학 기반 [1,10], 저항 기반 [11,12], 물리 기반 [13,14], 파동 기반 [15,16], 그리고 기타 방법 [17,18] 등의 다양한 수소 검지 기술이 연구되고 있다. 또한, 고감도 수소 센서를 활용한 휴대가 가능하고 저렴한 수소가스 분석장비 개발을 위해, 선택적

¹연세대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University)

50 Yonseiro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea

²경북대학교 나노소재공학부(School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University)

2559 Gyeongsang-daero, Gyeongsangbuk-do 37224, Korea

⁺Corresponding author: wooyoung@yonsei.ac.kr (W. Lee),

happ20@daum.net (W. Kim)

(Received : Mar. 24, 2020, Revised : Mar. 26, 2020, Accepted : Mar. 26, 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.

검지와 장기 안정성 측면에서 문제가 되고 있지만, 고감도 특성을 갖고, 나노 구조의 제조가 용이하며, 저렴한 금속 산화물 반도체 물질을 기반으로 하는 센서 개발이 활발히 진행되고 있다.

금속 산화물 반도체 센싱 물질 중 ZnO는 저렴하고 제조가 용이하며 화학적·열적 안정성을 갖고 있기 때문에 다양한 종류의 유해가스를 검지 하기 위한 물질로 많이 연구되어왔다. 본 연구에서는 ZnO를 기반으로 하여, 1) 나노 입자의 크기 조절, 2) 전자 공여(Electron donor) 원자 도핑, 3) Pt 촉매 나노 입자 추가, 4) 이온 반경이 다른 원자 도핑에 따른 수소 검지 성능 효과를 조사하였고, 물질의 물리적, 화학적 특성 변화를 조사하여 검지 성능 차이의 원인을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. ZnO nanoparticles 합성

도핑되지 않은 ZnO nanoparticles (ZO NP) 및 Al-doped ZnO nanoparticles (AZO NP)는 선행 논문에서 자세하게 묘사된 수열법을 이용하여 합성하였다[19,20]. AZO NP의 합성에서, 도핑된 Al의 농도는 1 at%로 유지하고, 수열 반응 후 합성 생성물을 원심 분리기로 포집하고, 메탄올을 이용해 세척하였다. 이어서 90°C에서 60분 건조시키고, H₂ 분위기에서 350°C에서 30분 어닐링하였다.

AZO NP 표면에 Pt NP가 분포된 Pt-AZO NP를 합성하기 위해, 교반기 내부에 AZO NP를 넣고 DC 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 6~7 nm/min 의 증착률로 2분동안 Pt를 코팅하였다[20]. AZO 분말은 회전 임펠러를 활용하여 연속적으로 교반 시킴으로서, Pt NP를 AZO NP의 표면에 균일하게 코팅할 수 있었다.

2.2. ZnO quantum dots 의 합성

도핑되지 않은 ZnO quantum dots (ZO QD) 및 Al 및 In이 도핑된 ZnO quantum dots (각각 AZO QD 및 IZO QD)은 선행 논문에서 자세하게 묘사된 습식 화학법을 이용하여 합성하였다[21]. 먼저 Zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, Sigma Aldrich)를 N, N-Dimethylmethanamide (C₃H₇NO, DMF) 에 용해시켜 0.1 M ZnO 전구체 용액을 제조하고, 메탄올에 30°C에서 1시간 교반을 통해 0.3 M tetramethylammonium hydroxide solution ((CH₃)₄NOH·5H₂O, TMAH, Sigma Aldrich)과 혼합하였다. 혼합 후 부유하고 있는 나노 입자를 원심 분리하고 아세톤을 사용하여 세정하였다. 최종 ZnO QD는 메탄올에 분산시켰다. Al 및 In이 도핑된 ZnO QD를 합성하기 위해, Al 전구체 (Al(O₂CCH₃)₃, Alfa Aesar) 및 In 전구체 (InCl₃, Sigma Aldrich)를 Zn 전구체 용액에 1at % 도핑 농도가 되게 첨가하여 AZO 및 IZO QD를 얻었다.

2.3. 표면 특성과 입자 크기 분석

합성된 ZnO NP 및 QD의 결정 구조는 Cu K α 방사선에 의한 X-선 회절장치 (X-ray diffraction (XRD), Ultima IV / ME 200DX, Rigaku)로 분석하였고, 입자의 형태 및 크기는 투과 전자 현미경 (Transmission electron microscope (TEM), JEOL JEM ARM 200 F)으로 분석하였다. 또한, 표면의 원소분석을 X-선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), K-alpha Thermo VG)을 이용하여 수행하였다. 샘플의 전자 구조 분석을 위해 200~800 nm 파장 영역에서 자외선-가시 광선 분광법 (Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), V650 JASCO)을 사용하였다. 합성된 ZnO NP 및 QD 입자의 비표면적은 질소 흡착-탈착 법에 의해 구했는데, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 법을 이용하였다.

2.4. 센서 소자 제작 방법

센서 소자는 SiO₂ 기판 (8.5 mm × 8.5 mm) 위에 10 μ m 간격의 깎지형으로 교차되어 있는Pt 전극 위에 제조하였다. Pt 층은 100 nm 두께로 하였고, Pt가 SiO₂ 기판에 접착이 잘 되도록 Cr 중간층을 20 nm 증착 하였다. ZnO NP 센서 소자 제작을 위해, ZnO NP를 α -terpineol 접착제와 섞어 교차형 Pt 전극 위에 도포하고, 300°C에서 1시간 건조시킨 후 이어서 600°C에서 1시간 어닐링 하였다. ZnO QD 센서 소자 제작을 위해서는 ZnO QD 용액을 Pt 전극 위에 수 방울 떨어뜨리고 90°C에서 건조시키고, 600°C에서 30분 어닐링 하였다. 이 열처리 과정 동안, 잔류하고 있는 접착 용제가 제거되고 센서는 안정성이 향상된다.

2.5. 가스 검지 측정 방법

가스 검지 측정은 질량 유량 제어기 (MFCs)를 갖춘 튜브 퍼니스 챔버 내부에서 실시되었다. 수소 농도는 MFC의 가스 유량을 변화시킴으로써 공기 기반 (Air-balanced) 및 질소 기반 (N₂-balanced) 에서 조정되었다. ZnO NP 및 ZnO QD의 검지 특성은 전류 공급장치 (Keithley 6220)와 나노 전압계 (Keithley 2182) 가 장착된 시스템을 사용하여 측정되었다. 10 nA의 정전류가 1초 간격으로 공급되었고, 센서의 작동 온도는 튜브 퍼니스의 온도 컨트롤러로 제어되었다. 수소 가스 검지 측정은 100~550°C 범위의 다양한 작동 온도 영역에서 수소 농도 10 ppm에 대해 테스트되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 연구에서 합성된 ZnO nanoparticle (ZO NP), Al-doped ZnO nanoparticle (AZO NP), Pt-decorated Al-doped ZnO nanoparticle (Pt-AZO NP), ZnO quantum dot (ZO QD), Al-doped

ZnO quantum dot (AZO QD), 그리고 In-doped ZnO quantum dot (IZO QD)의 X선 회절 분석결과이다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이, 모든 ZnO NP 및 QD의 회절 피크는 hexagonal wurtzite 구조의 ZnO 상(JCPDS #36-1451)과 일치하고 있으며, 이차상이나 불순물은 형성되지 않은 것을 알 수 있다. Pt-AZO NP에서는 면심 입방 구조인 Pt 결정이 관찰되어, Pt NP가 분산되어 있음을 알 수 있다 (Fig. 1(b)). 특히, Fig. 1(c)에서 볼 수 있듯이, ZnO의 주요 피크 (101)피크는 AZO NP, Pt-AZO NP, AZO QD에서는 순수 ZO NP 및 QD에 비해 약간 고각도 쪽으로 이동되어 있고, IZO QD의 경우에는 약간 저각도 쪽으로 이동되어 있다. 이러한 피크 이동은 AZO NP, Pt-AZO NP, AZO QD의 경우에는 Zn²⁺ (이온 반경, 0.74 Å)보다 작은 이온 반경을 갖는 Al³⁺ (0.53 Å)가 Zn²⁺ 자리에 치환되어 (101) 방향으로의 층간 간격이 줄어들었고, IZO QD의 경우에는 Zn²⁺보다 큰 이온 반경을 갖는 In³⁺ (0.81 Å)가 치환되어 (101) 방향으로의 층간 간격이 증가했기 때문이다. 따라서, Fig. 1(c) 결과로부터 ZnO의 Zn²⁺ 자리에 Al³⁺나 In³⁺가 잘 도핑되어 합성되었음을 알 수 있다. 중요한 점은, NP보다 QD에서 모든 회절 피크의 폭이 넓어지고 있으며, 또한 QD의 경우, 순수 QD보다 도핑된 QD에서 더 넓어지고 있다는 것이다. 이는 결정립 크기가 NP에 비해 QD에서 작아지고 있으며, 또한 도핑이 될수록 작아지고 있음을 의미한다. Scherrer's equation을 이용하여 입자의 크기를 유추한 결과 AZO NP, AZO NP, Pt-AZO NP의 경우 약 25 nm이고, ZO QD는 약

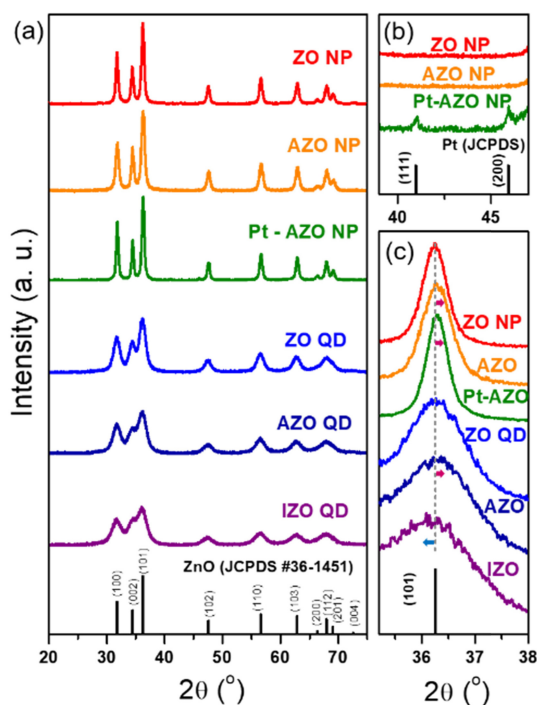


Fig. 1. (a) XRD patterns of ZO NP, AZO NP, Pt-AZO NP, ZO QD, AZO QD, IZO QD, (b) Enlarged (111) and (200) peaks of the face-centered cubic structures of Pt, (c) Enlarged peak of (101) of ZnO

5.5 nm, AZO QD는 약 4.3 nm, IZO QD는 약 3.7 nm였다.

Fig. 2는 합성된 입자들의 TEM 이미지이다. Fig 2(a)와 Fig.

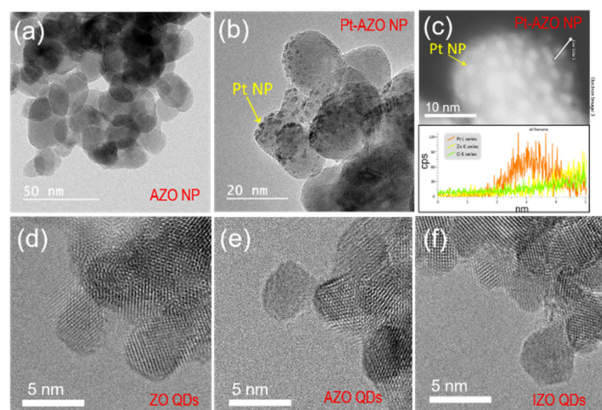


Fig. 2. TEM images of (a) AZO NP and (b) Pt-AZO NP; (c) high resolution TEM image with EDS line profile of Pt-AZO NP; TEM images of (d) ZO QD, (e) AZO QD, and (f) IZO QD.

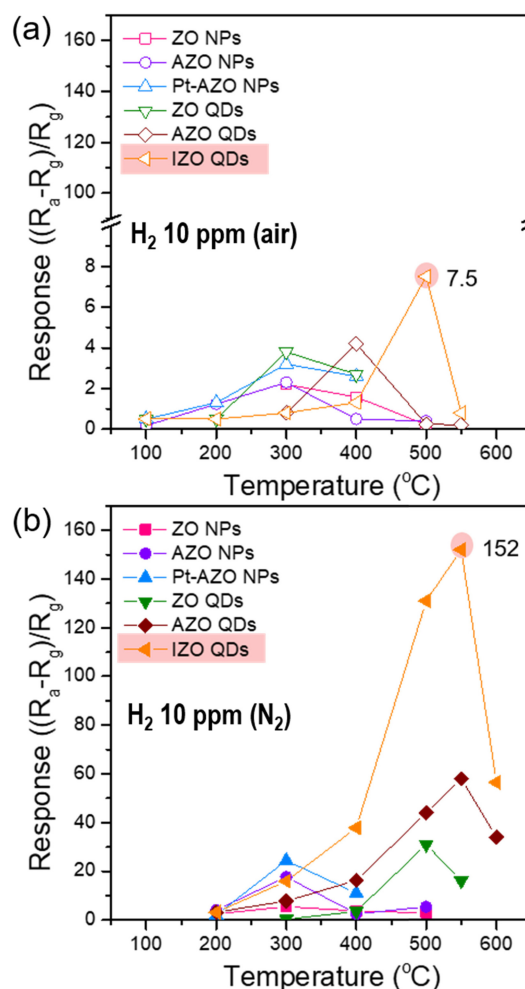


Fig. 3. Sensing response of ZnO-based sensors to 10 ppm hydrogen balanced in (a) air and (b) N₂ as a function of the operating temperature

Table 1. Comparison of hydrogen detection performance of sensors based on SnO₂, ZnO, WO₃, TiO₂

	Materials	Response (ΔR/R _g)	H ₂ concentration (balance gas)	Sensitivity (Response/concentration)	Operating temp. (°C)	Ref.
SnO ₂	Pd-SnO ₂ -mesoporous composite	150	1000 ppm (air)	0.15	250	[22]
	Pd-SnO ₂ thin film	120	1000 ppm (air)	0.12	200	[23]
	Pd-doped SnO ₂ nanowires	43.8	1000 ppm (air)	0.0438	RT	[24]
	Pd-coated SnO ₂ NR arrays	104	1% (air)	0.0104	RT	[25]
	Pt-ZnO thin film	0.9	1200 ppm (N ₂)	0.0007	300	[26]
ZnO	Pt/Au-ZnO nanorods	1.57	250 ppm (air)	0.0063	130	[27]
	Pt/Pd-ZnO nanorods	0.7	1% (air)	0.0007	100	[28]
	Pt/Pd-ZnO nanorods	0.58	1% (air)	0.0006	100	[29]
	In-doped ZnO quantum dots	152	10 ppm(N ₂)	15.2	550	This work
WO ₃	In-doped ZnO quantum dots	7.5	10 ppm (air)	0.75	500	This work
	Pt- WO ₃ thin film	3.55	50 ppm (air)	0.071	200	[30]
	Pd-WO ₃ nanoparticle	100	1300 ppm (air)	0.077	100	[31]
TiO ₂	Pd-WO ₃ nanoribbon and hierarchical structure	160	500 ppm (air)	0.32	100	[32]
	Pt-TiO ₂ thin film	0.75	4% (air)	0.0002	200	[33]
	Pd/Pt-TiO ₂ nanoparticle	0.92	500 ppm (air)	0.0018	180	[34]
	Pd/Pt-TiO ₂ nanotube	100	1000 ppm (air)	0.1	290	[35]

2(b)는 각각 AZO NP와 Pt-AZO NP를 보여준다. AZO NP의 결정립 크기가 약 20-30 nm 정도이며 XRD 분석 결과와 일치한다. 특히, Fig. 2(b)에서 구형의 Pt NP가 AZO NP의 표면에 분포하고 있음이 관찰되었고, Fig. 2(c)의 TEM과 에너지 분산 X선 분광기 (Energy dispersive X-ray spectroscop (EDS)) 선 분석 결과 AZO NP 표면 위에 Pt NP가 분포하고 있으며 그 크기는 약 2 nm임을 확인하였다. Fig. 2(d), Fig. 2(e), Fig. (f)는 각각 ZO QD, AZO QD, IZO QD 의 TEM 이미지이다. QD 는 거의 구형으로 무리를 이루고 있는 것으로 관찰되었으며, 결정립 크기는 ZO QD는 약 5 nm, AZO QD 는 약 4 nm, IZO QD 는 약 3.5 nm 였으며 이는 XRD분석 결과와 일치한다.

Fig. 3은 온도에 따른 수소 10 ppm 에 대한 ZnO 기반 센서의 반응성(Response)을 보여준다. 반응성은 (R_a-R_g)/ R_g 의 관계식으로 구하였고, 이때 R_a 와 R_g 는 각각 공기와 목표 가스에 노출되었을 때의 저항값이다. Fig. 3(a)는 공기 기반의 수소 10 ppm에 대한 결과 이고, Fig. 3(b)는 질소 기반의 수소 10 ppm에 대한 결과이다. 최대 반응성을 보이는 최적 작동 온도(Optimal Working Temperature)는 NP 의 경우 300 °C 이었고, QD의 경우 500 °C 영역이었다. 테스트한 시료 중에서, 수소 10 ppm에 대해 IZO QD가 가장 높은 반응성을 보였으며, 그 값은 공기 기반에서는 ~7.5, 질소 기반에서는 ~152였다.

Fig. 4 는 시료에 따른 최적 작동 온도에서의 최대 반응성 값을 공기와 질소 기반에서의 수소 10 ppm 대해 나타낸 결과이다. 공기 기반에서보다 불활성 기체인 질소 기반에서 수소에 대한 반응성이 상당히 높았다. 또한, NP 보다 QD일 때, 순수일 때보다 도핑하였을 때, Pt NP가 더하여졌을 때, 이온 반응이

Zn²⁺ 보다 작은Al³⁺ 보다 큰 In³⁺를 도핑하였을 때 반응성이 높아지는 결과를 보였다. 결과적으로, 수소 10 ppm에 대해서 공기와 질소 기반일 때 모두 IZO QD가 반응성이 가장 높았다.

기존에 보고된 대부분의 금속 산화물 반도체 물질을 이용한 수소 검지 센서는 순수 금속 산화물 보다는 수소에 선택적으로 반응하는 Pd나 촉매 효과를 통한 반응성 향상을 위한 Au와 Pt의 귀금속 나노입자들이 추가되었다 민감도(S, Sensitivity)를 반응성/수소농도(Response/H₂ concentration)으로 정의 할 때, 질소 기반의 수소에 대한 IZO QD의 민감도(S=15.2)와 AZO QD의 민감도(S=5.8)는 기존에 질소 기반에서 보고된 Pt-ZnO thin film (S=0.0007) 보다 상당히 높은 값이다 (Table 1)[26]. 또한, 공기 기반에서의 수소에 대한 IZO QD의 민감도(S=0.75)와 AZO QD의 민감도(S=0.42) 도 기존에 공기 기반에서 보고된 금속 산화물 반도체 물질인 SnO₂, ZnO, WO₃, TiO₂을 기반으로 한 수소 센서의 민감도에 비해 상당히 높은 결과임을 알 수 있다 (Table 1)[22-35].

Fig. 4에서 NP 보다 QD 일 때, 순수일 때보다 도핑하였을 때, Pt NP가 더해졌을 때, Al³⁺ 보다 In³⁺를 도핑하였을 때 반응성이 높아지는 결과를 얻었는데 이 원인을 물질의 물리/화학적 특성을 이용해 이해하려고 하였다. 금속 산화물 센서의 가스 검지 성능에 영향을 미치는 중요 요인인, 물질의 산소결핍 양, 광학적 밴드갭, 비표면적을 구하여 Fig. 5에서 서로 비교하였다. 산소 결핍 양은 XPS O1s 스펙트럼에서 ZnO 결정구조 상태, 산소 결핍 상태, 화학적 흡착 상태로 3개의 준-가우시안 피크로 디컨볼루션한 후 산소 결핍 상태의 피크 면적분함으로써 얻었다[20,21]. 광학적 밴드갭 (E_g)은 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정 한 후 Tauc 관계: ahv = C(hv - E_g)ⁿ 를 이용하여 hv 에 대한

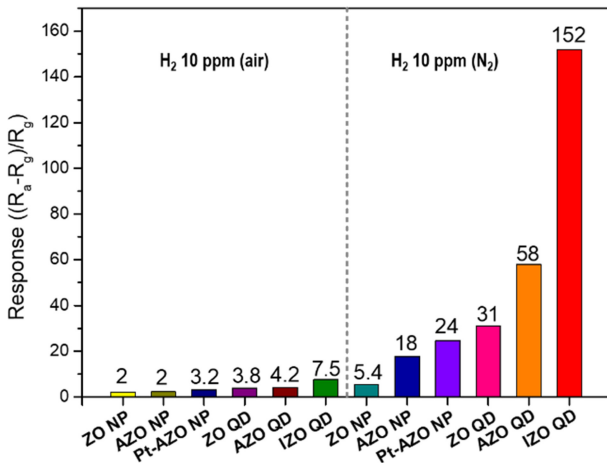


Fig. 4. Maximum sensing response of various ZnO-based sensors for 10 ppm of air- and nitrogen-based H₂ at their optimum operating temperature.

[F(ahv)]² 커브를 얻은 후, (ahv) = 0 될 때의 에너지로 구했다 [20,21]. 여기서, α는 흡수 계수, hv는 광자의 입사 에너지, C는 상수, n은 direct-band-gap 반도체의 경우 1/2로 하여 계산되었다.

결과적으로, 결정립 크기가 NP (20-30nm)보다 QD(3.5-5.5 nm)로 작아질 때, 순수일 때보다 전자 공여체(electron donor) 역할을 하는 원자(Al³⁺, In³⁺)를 도핑하였을 때, Pt NP가 더해졌을 때, 그리고 Al³⁺ 보다 In³⁺를 도핑하였을 때, 산소결핍, 광학적 밴드갭, 비표면적이 증가하고 있고, 이들의 시너지 효과에 의해 결과적으로 결정립 크기가 ~3.5 nm로 가장 작고, 전자 공여체 역할을 하며 이온 반경이 큰 In³⁺이 도핑된, IZO QD일 때 가장 높은 반응성을 보이게 됨을 알 수 있었다. 이 결과로부터, ZnO 기반 센서의 문제점인 선택성과 안정성 문제를 해결한다면 IZO QD 물질은 수소 센서로 적용하기에 좋은 성능을 가짐을 확인하였다.

4. 결 론

안전 문제의 이슈 중에서, 수소 활용계통에서의 누출 수소 검지와 변압기 진단을 위한 절연유 중 수소 검지, 그리고 건강한 장 상태를 유지하기 위한 헬스케어 분야에서, 비침습적 질병 진단법인 호기 수소 검지의 관심이 증가함에 따라 고감도 수소 센서 수요도 증가할 것으로 전망된다. 본 연구에서는 저렴하고, 제조가 용이하며, 화학적 및 열적 안정성을 갖춘 ZnO기반의 수소 센서를 다양한 제어법을 이용하여 제조하여 수소 10 ppm에 대한 검지 성능을 조사하였다. 1) 나노 입자의 크기 조절 (~25 nm → ~4 nm), 2) 전자 공여 원자 도핑 (Al³⁺, In³⁺ → Zn²⁺), 3) Pt 촉매 나노 입자 추가 (Pt 나노입자 (2nm)의 표면 도포), 4) 이온 반경이 다른 원자 (Al³⁺ = 0.53

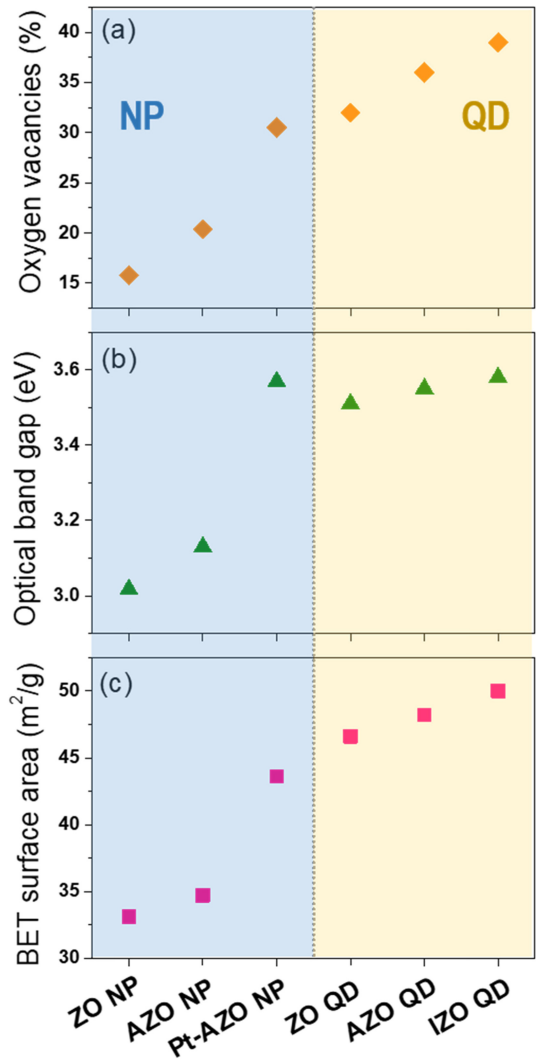


Fig. 5. (a) Oxygen deficiency, (b) Optical bandgap, (c) BET specific surface area for ZO NP, AZO NP, Pt-AZO NP, ZO QD, AZO QD, IZO QD.

Å, In³⁺ = 0.81 Å) 도핑으로 제조된 다양한 ZnO 기반 센서 중, 작은 입자 크기를 갖는 In³⁺가 도핑된 ZnO 양자점이 가장 높은 반응성을 보였다. 물리적 및 화학적 물질 특성 분석결과, 증가된 산소 결핍 양, 광학적 밴드갭, 비표면적의 시너지 효과에 의한 것으로 설명되었다.

감사의 글

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 바이오·의료기술개발사업 (No. 2017M3A9F1052297)과 중점연구소지원사업 (No.2019R1A6A1A11055660), 과학기술일자리진흥원의 중대형복합기술사업화 (No. 2019K000045)의 지원을 받아 수행된 연구이다.

REFERENCES

- [1] G. Korotcenkov, S. D. Han, and J. R. Stetter, "Review of electrochemical hydrogen sensors", *Chem. Rev.*, Vol. 109, No. 3, pp. 1402-1433, 2009.
- [2] H. C. Sun, Y. C. Huang, and C. M. Huang, "A review of dissolved gas analysis in power transformers", *Energy Procedia*, Vol. 14, pp. 1220-1225, 2012.
- [3] M. Wang, A. J. Vandermaar, and K. D. Srivastava, "Review of condition assessment of power transformers in service", *IEEE Electr. Insul. Mag.*, Vol. 18, No. 6, pp. 12-25, 2002.
- [4] J. A. Perman, S. Modler, R. G. Barr, and P. Rosenthal, "Fasting breath hydrogen concentration: Normal values and clinical application", *Gastroenterology*, Vol. 87, No. 6, pp. 1358-1363, 1984.
- [5] J. Däbritz, M. Mühlbauer, D. Domagk, N. Voos, G. Hennebühl, M. L. Siemer, and D. Foell, "Significance of hydrogen breath tests in children with suspected carbohydrate malabsorption", *BMC Pediatr.*, Vol. 14, No. 59, pp. 1-9, 2014.
- [6] C. H. Han, D. W. Hong, I. J. Kim, J. Gwak, S. D. Han, and K. C. Singh, "Synthesis of Pd or Pt/titanate nanotube and its application to catalytic type hydrogen gas sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 128, No. 1, pp. 320-325, 2007.
- [7] V. R. Katti, A. K. Debnath, S. C. Gadkari, S. K. Gupta, and V. C. Sahni, "Passivated thick film catalytic type H₂ sensor operating at low temperature", *Sens. Actuators B*, Vol. 84, No. 2-3, pp. 219-225, 2002.
- [8] I. Simon and M. Arndt, "Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications", *Sens. Actuators A*, Vol. 97-98, pp. 104-108, 2002.
- [9] G. Jessop, "Katharometers", *J. Sci. Instrum.*, Vol. 43, No. 11, pp. 777-782, 1966.
- [10] Y. Chao, S. Yao, W. J. Buttner, and J. R. Stetter, "Amperometric sensor for selective and stable hydrogen measurement", *Sens. Actuators B*, Vol. 106, No. 2, pp. 784-790, 2005.
- [11] R. C. Hughes and W. K. Schubert, "Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations", *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 1, pp. 542-544, 1992.
- [12] T. Xu, M. P. Zach, Z. L. Xiao, D. Rosenmann, U. Welp, W. K. Kwok, and G. W. Crabtree, "Self-assembled monolayer-enhanced hydrogen sensing with ultrathin palladium films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 20, pp. 203104(1)-203104(3), 2005.
- [13] D. R. Baselt, B. Fruberger, E. Klaassen, S. Cemalovic, C. L. Britton Jr., S. V. Patel, T. E. Mlsna, D. MCCorkle, and B. Warmack, "Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 88, No. 2, pp. 120-131, 2003.
- [14] D. Iannuzzi, M. Slaman, J. H. Rector, H. Schreuders, S. Deladi, and M. C. Elwenspoek, "A fiber-top cantilever for hydrogen detection", *Sens. Actuators B*, Vol. 121, No. 2, pp. 706-708, 2007.
- [15] S. Dong, F. Bai, J.F. Li, and D. Viehland, "Sound-resonance hydrogen sensor", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 25, pp. 4590-4592, 2003.
- [16] W. P. Jakubik, M. W. Urbaczyk, S. Kochowski, and J. Bodzenta, "Bilayer structure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system", *Sens. Actuators B*, Vol. 82, No. 2-3, pp. 265-271, 2002.
- [17] M. A. Butler, "Micromirror optical-fiber hydrogen sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 22, No. 2, pp. 142-145, 1994.
- [18] S. Roy, C. Jacob, S. Basu, "Studies on Pd/3C-SiC Schottky junction hydrogen sensors at high temperature", *Sens. Actuators B*, Vol. 94, pp. 298-303, 2003.
- [19] R. Yoo, D. Lee, S. Cho, and W. Lee, "Doping effect on the sensing properties of ZnO nanoparticles for detection of 2-chloroethyl ethylsulfide as a mustard simulant", *Sens. Actuators B*, Vol. 254, pp. 1242-1248, 2018.
- [20] A. Koo, R. Yoo, S. P. Woo, H.-S. Lee, and W. Lee, "Enhanced acetone-sensing properties of Pt-decorated al-doped ZnO nanoparticles", *Sens. Actuators B*, Vol. 280, pp. 109-119, 2019.
- [21] M. S. Park, J. H. Lee, Y. Park, R. Yoo, S. Park, H. Jung, W. Kim, H.-S. Lee, and W. Lee, "Doping effects of ZnO quantum dots on the sensitive and selective detection of acetylene for dissolved-gas analysis applications of transformer oil", *Sens. Actuators B*, Vol. 299, pp. 126992(1)-126992(10), 2019.
- [22] J. Zhao, W. Wang, Y. Liu, J. Ma, X. Li, Y. Du, and G. Lu, "Ordered mesoporous Pd/SnO₂ synthesized by a nanocasting route for high hydrogen sensing performance". *Sens. Actuators B*, Vol. 160, No. 1, pp. 604-608, 2011.
- [23] T. Yamazaki, H. Okumura, C. Jin, A. Nakayama, T. Kikuta, and N. Nakatani, "Effect of density and thickness on H₂-gas sensing property of sputtered SnO₂ films", *Vacuum*, Vol. 77, No. 3, pp. 237-243, 2005.
- [24] Y. Shen, D. Wei, M. Li, S. Gao, C. Han, and B. Cui, "Microstructure and room-temperature H₂ sensing properties of undoped and impurity-doped SnO₂ nanowires", *Chem. Lett.*, Vol. 42, No. 5, pp. 492-494, 2013.
- [25] M. H. Kim, B. Jang, W. Kim, and W. Lee, "Enhanced hydrogen sensing properties of Pd-coated SnO₂ nanorod arrays in nitrogen and transformer oil", *Sens. Actuators B*, Vol. 283, pp. 890-896, 2019.
- [26] Q. A. Drmosh and Z. H. Yamani, "Hydrogen sensing properties of sputtered ZnO films decorated with Pt nanoparticles", *Ceram. Int.*, Vol. 42, No. 10, pp. 12378-12384, 2016.
- [27] K. Hassan, A. Uddin, G. Chung, "Fast-response hydrogen sensors based on discrete Pt/Pd bimetallic ultra-thin films", *Sens. Actuators B*, Vol. 234, pp. 435-445, 2016.
- [28] K. Hassan, A. Uddin, F. Ullah, Y. Kim, and G. Chung, "Platinum/palladium bimetallic ultra-thin film decorated on a one dimensional ZnO nanorods array for use as fast response flexible hydrogen sensor", *Mater. Lett.*, Vol. 176, pp. 232-236, 2016.
- [29] K. Hassan and G. Chung, "Catalytically activated quantum-size Pt/Pd bimetallic core-shell nanoparticles decorated on ZnO nanorod clusters for accelerated hydrogen gas detection", *Sens. Actuators B*, Vol. 239, pp. 824-833, 2017.
- [30] C. Zhang, A. Kanta, H. Yin, A. Boudiba, J. D'Haen, M. Olivier, and M. Debligny, "H₂ sensors based on WO₃ thin

- films activated by platinum nanoparticles synthesized by electroless process”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, No. 6, pp. 2929-2935, 2013.
- [31] S. Fardindoost, A. zad, F. Rahimi, and R. Ghasempou, “Pd doped WO₃ films prepared by solegel process for hydrogen sensing”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 35, No. 2, pp. 854-860, 2010.
- [32] A. Esfandiar, A. Irajizad, O Akhavan, S. Ghasemi, and M. Gholami, “Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 39, No 15, pp. 8169-8179, 2014.
- [33] X. Du, Y. Wang, Y. Mu, L. Gui, P. Wang, and Y. Tang, “A new highly selective H₂ sensor based on TiO₂/PtO-Pt dual-layer films”, *Chem. Mater.*, Vol. 14, No. 9, pp. 3953-3957, 2002.
- [34] A. Esfandiar, S. Ghasemi, A. Irajizad, O. Akhavan, and M. R. Gholami, “The decoration of TiO₂/reduced graphene oxide by Pd and Pt nanoparticles for hydrogen gas sensing”, *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 37, No. 20, pp. 15423-15432, 2012.
- [35] S. Joo, I. Muto, and N. Hara, “Hydrogen gas sensor using Pt- and Pd-Added anodic TiO₂ nanotube films”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 157, No. 6, pp. 221-226, 2010.