

황화납 양자점 감지막을 통해 감도가 개선된 수소센서

김세완¹ · 김나리¹ · 권진범¹ · 김재건^{1,2} · 정동건¹ · 공성호^{1,3} · 정대웅^{1,+}

Sensitivity enhancement of H₂ gas sensor using PbS quantum dots

Sae-Wan Kim¹, Na-Ri Kim¹, Jin-Beom Kwon¹, Jae Keon Kim^{1,2}, Dong Geon Jung¹,
 Seong Ho Kong³, and Daewoong Jung^{1,+}

Abstract

In this study, a PbS quantum dots (QDs)-based H₂ gas sensor with a Pd electrode was proposed. QDs have a size of several nanometers, and they can exhibit a high surface area when forming a thin film. In particular, the NH₂ present in the ligand of PbS QDs and H₂ gas are combined to form NH₃⁺, subsequently the electrical characteristics of the QDs change. In addition to the resistance change owing to the reaction between Pd and H₂ gas, the resistance change owing to the reaction between the NH₂ of PbS QDs and H₂ gas increases the current signal at the sensor output, which can produce a high output signal for the same concentration of H₂ gas. Using the XRD and absorbance properties, the synthesis and particle size of the synthesized PbS QDs were analyzed. Using PbS QDs, the sensitivity was significantly improved by 44%. In addition, the proposed H₂ gas sensor has high selectivity because it has low reactivity with heterogeneous gases such as C₂H₂, CO₂, and CH₄.

Keywords : Gas sensors, PbS quantum dots (QDs), Hydrogen gas, Carbon nano tube (CNT), palladium (Pd)

1. 서 론

최근 산업 발달로 자원의 수요가 늘어남에 따라 주요자원으로 사용되고 있는 화석연료의 고갈 시기가 앞당겨지고 있다. 새로운 에너지나 기존의 에너지를 활용할 수 있는 방안의 개발이 촉진되는 상황에서 수소는 높은 에너지 밀도와 낮은 에너지 손실률을 가지며 다른 물질에 비해 효율이 높아 차세대 에너지원으로 주목받고 있다[1]. 수소는 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지, 핵융합에너지 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다[2,3]. 특히 물에서 쉽게 생성할 수 있어 생성 비용이 낮으며,

에너지 발전 과정에서 생기는 부산물이 없어 환경을 오염시키지 않는다는 큰 장점이 있다. 이를 이용한다면 지구상에 존재하는 물을 원료로 만들어 낼 수 있으며, 사용 후 다시 물로 재순환되므로 무한한 에너지원으로 생각할 수 있다. 하지만 수소는 공기 중에 4% 이상 존재할 때 폭발의 위험성이 있으며, 낮은 점화 에너지를 가지고 있다. 또한 무색, 무취, 무미의 성질을 가지고 있어, 수소가 누출 되더라도 조기에 사람이 발견하기 어렵기 때문에 대형사고 및 인명피해를 줄이기 위해 누출 시 빠르게 감지할 수 있는 센서는 필수적이다[4,5]. 최근까지 보고된 수소센서는 세라믹형[6], 전기화학식[7], 고체전해질[8], 금속흡수식[9], 반도체형[10-15] 등 다양하다. 그 중 후막반도체형 수소센서는 저농도에 대한 감도가 우수하고, 출력이 선형적이며, 제작이 쉬운 장점이 있다[10-15]. 팔라듐 (Pd)은 상온에서 부피의 900 배 이상의 수소를 흡수하는 성질을 가지고 있어서 간단히 수소를 저장할 수 있는 수소 저장합금에 많이 이용되고 있어 가치가 급격하게 상승하고 있다[16]. 이러한 수소와의 반응성을 이용하여 센서로의 제작도 가능한데, 높은 가격으로 인해 상용화에는 큰 어려움이 따른다. 이를 대체하기 위하여, 금속 산화물 기반의 가스 센서가 보고되는데[17,18], 금속산화물 기반의 수소센서는 높은 작동 온도와 그로 인한 큰 전력소모와 감지 물질의 불안정성과 같은 단점을 가지고 있다. 아미노기를 리간드로 가지고 있는 황화납 양자점(PbS QDs)의 경우, 주입된 수소와 반응하여 암모늄 이온으로 바뀌는 화학반응이 일어나게 되

¹ 한국생산기술연구원, 안전시스템연구그룹 (Safety System R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology) 320, Techno sunhwn-ro, Yuga-eup, Dalseong-gun, Daegu 42994, Korea

² 경북대학교 센서및디스플레이공학과 (Department of Sensor and Display Engineering, Graduate School, Kyunpook National University) 80 Daehakro, Bukgu, Daegu, 41566, Korea

³ 경북대학교 전자전기공학부 (School of Electronic and Electrical Engineering, Kyunpook National University) 80 Daehakro, Bukgu, Daegu, 41566, Korea

⁺ Corresponding author: dwjung@kitech.re.kr

(Received: Oct. 22, 2020, Accepted: Nov. 24, 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.

는데, 이 과정에서 양자점 (QDs, quantum dots)의 전기적인 특성이 바뀐다 [19]. 이러한 반응을 이용하여 PbS QDs을 이용한 가스센서의 적용이 가능하며, 기존 Pd의 반응에 더하여 추가적인 저항변화가 유도되어 더 큰 감도를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 PbS QDs을 이용하여 감도가 개선된 Pd 기반 수소 가스센서를 제안하고자 한다. Pd과 수소 가스와의 반응에 따른 저항변화에 더하여 PbS QDs과 수소와의 반응에 따른 저항 변화는, 센서 출력단에서 나타나는 전류 신호를 증가시켜 높은 감도 특성을 나타낼 수 있다. 이를 통해, 동일한 농도의 수소 가스에 대해 높은 출력 신호를 나타낼 수 있어 기존 Pd을 기반으로 한 수소 센서의 감도를 개선할 수 있는 방법이 될 수 있다.

2. 연구 방법

2.1 황화납 양자점 (PbS QDs) 합성

실험에 합성된 PbS QDs은 콜로이드 방식을 이용하여 합성을 수행하였고, Fig. 1에 모식도를 제시하였다[20-22]. 각각의 삼구 플라스크에 0.36 mmol의 황 (S, 99.998%, Sigma-Aldrich)을 0.24 ml의 올레아민(oleamine, OLA, 70%, Sigma-Aldrich)에 주입하였고, 3.6 mmol의 농도로 올레아민에 용해된 염화납(PbCl₂, 99.999 %, Sigma-Aldrich)을 주입하여 30분 동안 교반시켰다. 위 반응은 공기와 공기중의 수분과의 반응을 최소화하기 위하여, 질소를 주입하며 상온에서 수행하였다. 그리고, 진공조건에서 염화납 용액을 160°C로 가열하여 1시간 동안 반응시킨 후 120°C로 빠르게 식혀준다. 다시 질소로 삼구플라스크를 채운 후, S-OLA용액과 225 uL의 trioctylphosphine (TOP, 97%, Sigma-Aldrich)를 염화납 용액에 빠르게 주입한다. 끝으로 적절한 크기의 양자점이 합성되도록 30 분간 100°C에서 반응 시키고, 상온으로 온도를 낮추어 화학적 반응이 끝나도록 한다. 합성과정에서 참여하지 못한 분자 및 이온들로 구성된 불순물을 제거하기 위하여, 반응이 완료된 PbS QDs 용액에 부탄올(butanol, 99%, Sigma-Aldrich)과 메탄올(methanol, 99.9%, Duksan Pharmaceutical CO. Ltd.)을 주입하고 3000 rpm으로 10분간 원심분리(FLETA-5, Hanil Scientific Inc.)를 한다. 끝으로, 세정이 완료된 PbS QDs은 적절한 농도(10, 20 mg/ml)로 톨루엔 (99.8%, Sigma-Aldrich)에 분산한다.

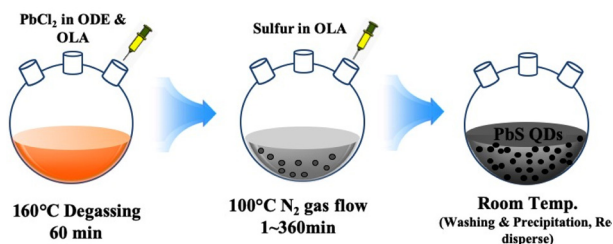


Fig. 1. Schematic diagram of PbS QDs synthesis process.

2.2 소자 제작 및 측정 방법

2.2.1 수소 가스 감지막 형성

제작된 센서는 수소 가스와의 반응성을 증가시키기 위하여 나노결정 PbS QDs을 사용하였다. PbS QDs에 존재하는 합성 과정에서 사용된 올레아민에 의해 아미노기(-NH₂)로 구성된다. 아미노기는 수소 가스와 반응하여 암모니아(NH₃)를 형성하는데, 이 과정에서 PbS QDs의 전기적 특성이 변하게 된다. 또한, QDs은 수 나노의 크기를 가지므로 박막을 형성 시 높은 표면적을 나타내어 주입된 가스와 반응할 수 있는 영역(binding site)이 넓다는 장점이 있다. 하지만 PbS QDs은 반도체적 성질을 가지고 있어 외부에서의 바이어스 전압(bias voltage)이 없다면 저항이 매우 큰 부도체로 동작하여 전하의 이동이 제한된다. 이에, 합성된 PbS QDs 용액에 높은 전도성을 나타내는 탄소나노튜브(CNT, Carbon Nano-material Technology Co., Ltd.)를 혼합하여 혼합용액의 저항을 크게 낮추었다. 각 박막의 저항을 측정할 결과 1.15 Mohm의 PbS QDs 박막의 저항을 40 ohm의 저항으로 감소시킬 수 있었고, 높은 전기 전도성을 가지는 수소 가스 감지막을 제작할 수 있다.

2.2.2 수소 가스 센서 제작

제작된 수소 가스 센서는 전극/감지막/전극의 간단한 직렬 구조로 제작되었으며, 그 과정을 Fig. 2에 모식도로 나타내었다. 전극으로는 Pd를 이용하였다. 전극으로 이용된 Pd은 수소와의 반응에 의해 저항이 증가하여 측정 전류를 감소시킨다. 이러한 Pd에 직렬로 연결된 PbS QDs 감지막은 수소와의 반응에 의해 저항이 증가하는데, Pd만에 의한 저항변화에 추가적인 저항변화를 야기하여 더 증폭된 전류 감소 특성을 야기할 수 있다. PbS QDs에 의한 증가된 전류 변화를 확인하기 위하여, Pd/CNT/Pd의 구조를 가지는 센서와 Pd/PbS QDs+CNT/Pd의 구조를 가지는 센서를 각각 제작하였다. Pd은 전자빔 증착장비(e-beam evaporator)를 이용하여 형성하였고, 감지막은 전극이 형성된 소자에 회전도포 방식을 이용하여 형성하였다. 회전도포 공정 시 2500 rpm의 속도로 회전시켰고, 90°C에서 30분간 어닐링하였다. 제작된 센서의 제작 과정 및 모식도를 Fig. 2에 나타내었다 [23].

2.2.3 측정방법

제작된 센서의 가스에 대한 반응성을 확인하기 위하여 사용한 시스템은 다음과 같다. 제작된 가스 센서는 챔버 내에 온도

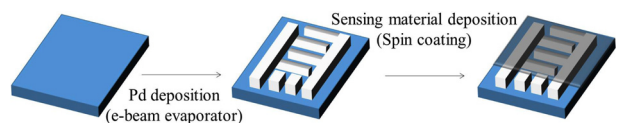


Fig. 2. Schematic diagram of PbS QDs based hydrogen gas sensor fabrication process.

가변이 가능한 히터 위에 고정하였고 전극을 통하여 소자에 흐르는 전류를 측정하였다. 사용된 챔버는 가스와의 반응 특성을 위하여 제작된 비 상용 챔버이며, 소자의 전류는 정밀 소스/측정 장치(B2902A, Keysight)를 이용하여 측정하였다. 주입한 공기와 가스의 유량은 모든 실험에서 500 sccm으로 고정 하여 주입하였다. PbS QDs에 대한 감도 개선 정도를 확인하기 위하여 고순도의 수소 가스(99.999%, PS CHEM Co., LTD)를 사용하였고, 선택성 실험을 위한 다른 가스들도 고순도(1000 ppm)의 가스(C₂H₂, CH₄, CO₂)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노 결정 황화납 양자점

3.1.1 나노결정 황화납 양자점의 광학적 특성

합성된 PbS QDs의 흡수 파장을 확인하기 위해서, 흡광도 (Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent) 측정을 진행하였고 그 결과를 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이, 합성된 PbS QDs는 1414 nm에서 흡수피크를 가지는 것을 확인하였으

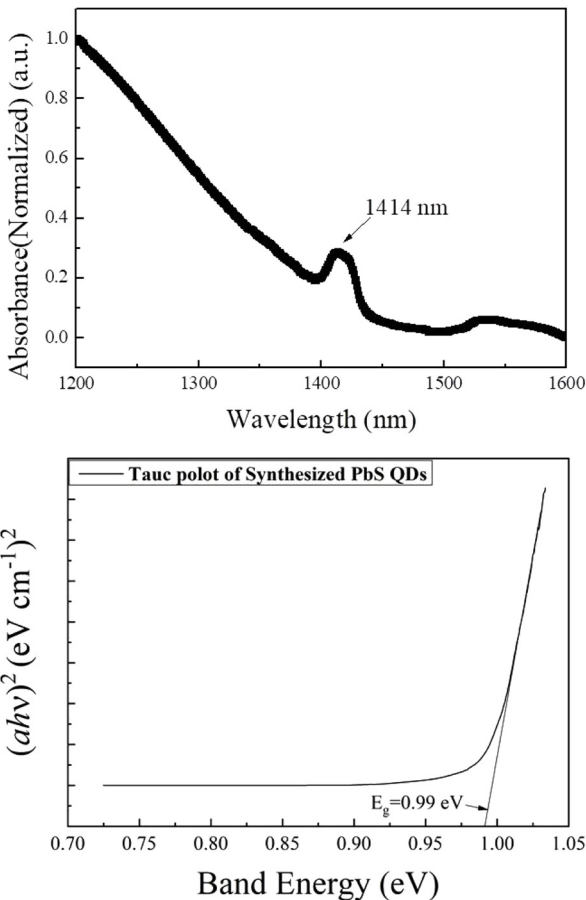


Fig. 3. Measured absorbance properties and calculated tauc plot of synthesized PbS QDs.

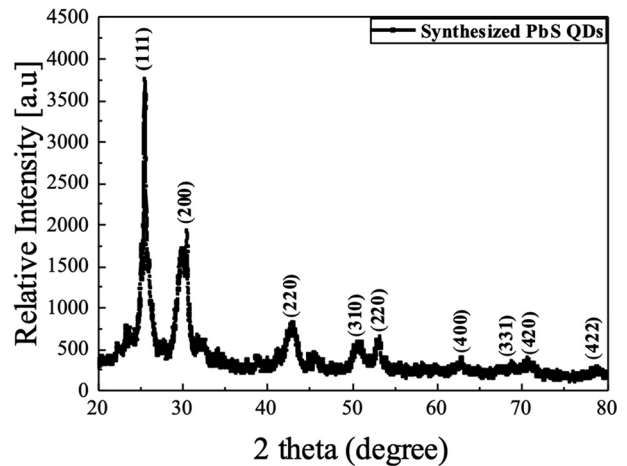


Fig. 4. Measured X-ray diffraction (XRD) of synthesized PbS QDs.

며, 이는 QDs이 1414 nm의 파장을 가지는 빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하고 광기전 효과를 야기 할 수 있는 것을 의미한다[24,25].

흡광도 결과를 통해, 흡수 피크의 파장에서 흡광도가 0이 될 때 까지 선형을 외삽 하여 에너지 갭(E_g)을 확인 할 수 있으며, 식 (1)을 통해 0.99 eV를 가지는 것을 확인하였다.

$$E_g(eV) = \frac{1240}{\lambda}(nm) \tag{1}$$

3.1.2 나노결정 양자점의 성분 분석

PbS QDs이 합성된 것을 확인 하기 위해서, X-ray diffraction (XRD, Max-2500, Rigaku) 분석을 진행하였으며, 분석을 위한 시료는 10 mm × 10 mm 크기의 유리 기판 위에 spin-casting을 이용하여 제작하였다. XRD 분석결과를 Fig. 4에 제시하였고 결과에서 확인할 수 있듯이, 보고되고 있는 PbS 양자점의 XRD 결과와 동일하게 (111), (200), (220), (310), (220), (400), (331), (420), (422)에서 peak를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 합성된 QDs의 크기를 확인하기 위해서, XRD 분석결과를 이용하여 나노 입자의 크기를 계산 할 수 있는 Scherrer 방정식인 식 (2)를 통해 계산하였다 [26-28].

$$D_{hkl}(nm) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{2}$$

K는 형상 상수, λ는 x-선의 파장, β는 반치폭(FWHM)이며 θ는 입사각과 산란된 x-선 파장 벡터 사이의 중간값이다. 위의 방정식을 통해 계산한 결과, 합성된 QDs의 크기는 4.85 nm로 확인되었다.

3.2 제작된 수소 가스 센서의 전기적 특성

3.2.1 황화납 양자점 유무에 따른 전류 특성

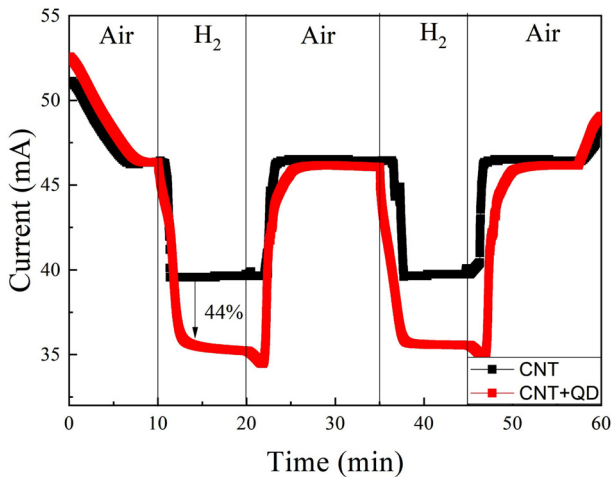


Fig. 5. Measured current-time properties of fabricated hydrogen gas sensor. (black line : without PbS QDs, red line : with PbS QDs).

제작된 센서에 수소 가스를 주입하고, 시간에 따른 전류 특성을 Fig. 5에 제시하였다. 측정 초기(0~10분)에는 가스를 주입하지 않고 소자의 온도를 100°C까지 높이는 동안의 전류 특성인데, 온도 증가로 인해 Pd의 저항이 증가하여 전류가 감소하는 특성을 나타낸다. 10분간 수소 가스가 주입되는 동안 Pd와 PbS QDs이 수소 가스와 반응하여 저항이 증가하는데, 그 결과 전류값이 감소하는 특성을 나타낸다. 이후 15분간 주입된 공기에 의해 원래의 전류값으로 회복되는 특성을 확인할 수 있으며, 제차 10분간 주입된 수소에 의해 다시 한번 전류가 감소하는 특성을 확인할 수 있다. 끝으로 주입된 공기에 의해 다시 전류가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 측정이 완료된 후 더 이상 가열이 이루어 지지 않아 기판과 소자의 온도가 감소하였기 때문에 전류가 다시 증가하는 것을 확인할 수 있다. CNT만 사용된 소자는 가열에 의해 51.12 mA에서 46.42 mA로 전류가 감소하였고, 수소와의 반응에 의해서는 39.57 mA로 전류가 감소하였다. CNT+PbS QDs를 감지막으로 가진 소자의 경우 가열에 의해 52 mA에서 45.29 mA로 전류가 감소하였고 수소와의 반응 후 35.45 mA로 전류가 감소하였다. 수소와의 반응 후 각각 6.85 / 9.84 mA의 전류차이를 나타내었고, 이를 통해 PbS QDs를 사용한 경우 44%의 전류차이가 증가한 것을 확인할 수 있다.

이는 직렬로 연결된 3개의 도체 중, PbS QDs이 없는 소자의 경우 Pd만 수소 가스와 반응하여 저항이 증가한 반면, PbS QDs을 사용한 소자의 경우 PbS QDs이 수소와 반응하여 저항이 증가하였기에 더 높은 전류 감소 특성이 나타나는 것이다. 위 결과를 통해, 측정 조건에서 Pd 뿐만 아니라 PbS QDs이 수소와 반응하여 저항/전류가 변하는 것을 확인하였으며, 기존 Pd만을 감지부로 이용한 소자에 비해 감도가 개선된 것을 확인할 수 있다.

3.2.2 황화납 양자점 농도에 따른 전류 특성

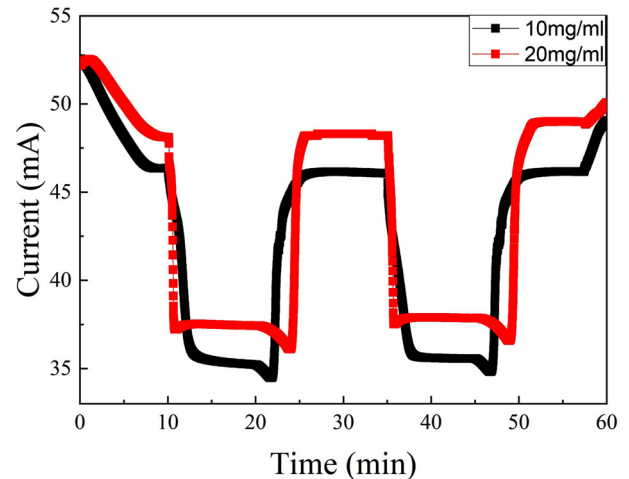


Fig. 6. Measured current-time properties of fabricated hydrogen gas sensor according to PbS QDs concentrations.

수소 가스 센서의 제작 과정에서 사용된 PbS QDs의 농도를 결정하기 위하여 QDs 농도에 따른 응답특성을 확인하였고, 그 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 결과에서 확인할 수 있듯이, QDs의 농도를 2배 증가하여 20 mg/ml로 감지막을 제작한 센서에서는 10 mg/ml로 제작된 센서에 비해 낮은 감도, 빠른 응답특성, 그리고 느린 복귀 특성을 나타내었다. 금속의 경우 온도가 증가하게 되면 저항이 증가하는 반면, QDs은 반도체적인 성질을 나타내어 온도 증가 시 저항이 감소하게 되는데[29], 그 결과 QDs의 농도가 높은 소자의 경우 낮은 소자에 비해 전류가 적게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그 결과, 100°C까지 온도를 올렸을 때 초기의 전류값이 상이한 결과를 나타내었다. 또한, QDs의 농도 증가는 동일 박막에 존재하는 QDs의 개수를 증가시켜 수소 가스와 반응할 수 있는 binding site가 증가하여 더 빠른 시간에 반응이 가능하도록 할 수 있다. 이와 반대로, 더 많은 QDs에서 이러한 반응이 발생하였기에 공기를 주입하여 원래의 전류로 돌아 가는 데는 더 많은 시간이 요구되는데 이러한 결과는 Fig. 6에 제시한 결과에서 확인할 수 있다.

10 mg/ml이하의 농도로 소자를 제작할 경우, PbS QDs의 양이 너무 적어 균일한 박막을 형성이 어려웠고 그 결과 안정적인 전류 특성이 나타나지 않았다. 이에 안정적인 반응/회복 시간 특성을 나타내며, 균일한 박막 특성을 나타내는 10 mg/ml PbS QDs의 농도로 실험을 진행하였다.

3.3 제작된 수소 가스 센서의 선택성 평가

제작된 수소센서의 선택성을 평가하기 위하여, 수소 이온이 포함된 가스(C₂H₂, CH₄)와 CO₂ 가스를 주입하여 시간에 따른 전류 변화를 측정하였고, Fig. 7에 전류 변화 정도를 제시하였다. 앞서 측정한 결과와 동일하게 소자가 가열되는 10분동안은 시간에 따른 Pd와 CNT의 저항증가로 인해 전류가 감소하는 경

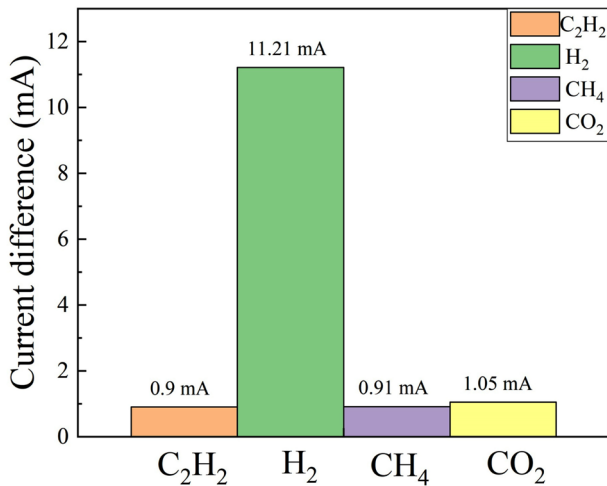


Fig. 7. Measured current-voltage properties of various gas (C₂H₂, CH₄, CO₂).

향을 확인할 수 있지만, 이종가스와의 반응은 수소에 비해 현저하게 적은 것을 확인할 수 있다. 이는 QDs의 표면에 존재하는 NH₂와 전극에 존재하는 Pd이 다른 가스의 낮은 반응성에 의한 결과이며, 일부 가스가 반응하여 극소량의 전류 변화를 나타내지만 수소 가스와 반응한 결과에 비해 극명하게 미량인 것을 확인하였다. 이를 통하여, 제작된 센서는 측정 조건에서 수소 가스에 대한 높은 선택성을 가지고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PbS QDs을 이용하여 감도가 개선된 Pd 기반 수소 가스센서를 제안하였다. Pd과 수소 가스와의 반응에 따른 저항 변화에 더하여 PbS QDs과 수소와의 반응에 따른 저항 변화는, 센서 출력단에서 나타나는 전류 신호를 증가시켜 동일한 농도의 수소 가스에 대해 높은 출력 신호를 나타낼 수 있는 것을 확인하였다. PbS QDs을 이용하여 44 % 만큼의 감도가 개선되었고, PbS QDs으로 구성된 감지막의 표면적이 QDs의 농도가 증가함에 따라 증가하여 빠른 응답특성을 가질 수 있는 것을 확인하였다. PbS QDs을 이용하면 기존 Pd을 기반으로 한 수소 센서의 감도를 개선할 수 있는 방법이 될 수 있으며, 현재의 연구결과는 바탕으로 아미노기를 리간드로 가지는 PbS QDs의 수소 가스 반응성을 개선하기 위한 추가 연구를 통해, Pd 없이 PbS QDs 기반 수소 가스 센서의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단

단의 지원을 받아 수행된 연구임 (2019R1F1A1061182), 본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업의 지원으로 수행한 연구입니다.

REFERENCES

- [1] K. H. Kang, K. Y. Park, S. D. Han, and S. Y. Choi, "Fabrication of MISFET type hydrogen sensor for high performance", *Trans Korean Hydrogen. New Energy Soc.*, Vol. 15, No. 4, pp. 317-323, 2004.
- [2] S. D. Han, "Review and new trends of hydrogen gas sensor technologies", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 2, pp. 67-86, 2010.
- [3] P. Wadkar, D. Bauskar, and P. Patil, "High performance H₂ sensor based on ZnSnO₃ cubic crystallites synthesized by a hydrothermal method", *Talanta*, Vol. 105, pp. 327-332, 2013.
- [4] W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, and C. Rivkin, "An overview of hydrogen safety sensors and requirements", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 36, pp. 2462-2470, 2011.
- [5] T. Hubert, L. Boon-Brett, G. Black, and U. Banach, "Hydrogen sensor-review", *Sens. Actuator. B-chem*, Vol. 157, pp. 329-352, 2011.
- [6] A. Katsuki, and K. Fukui, "H₂ selective gas sensor based on SnO₂", *Sens. Actuators B*, Vol. 52, No. 1-2, pp. 30-37, 1998.
- [7] I. Treglazov, L. Leonova, Y. Dobrovolsky, A. Ryabov, A. Vakulenko, and S. Vassiliev, "Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics", *Sens. Actuators B*, Vol. 106, No. 1, pp. 164-169, 2005.
- [8] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, "High temperature fuel cell with ceria-yttria solid electrolyte", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 135, No. 8, pp. 2077-2080, 1988.
- [9] A. D'Amico, A. Palma, and E. Verona, "Surface acoustic wave hydrogen sensor", *Sens. Actuators*, Vol. 3, pp. 31-39, 1982.
- [10] T. Seiyama, and S. Kagawa, "Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, Vol. 38, No. 8, pp. 1069-1073, 1966.
- [11] Z. Tianshu, P. Hing, Y. Li, and Z. Jiancheng, "Selective detection of ethanol vapor and hydrogen using Cd-doped SnO₂-based sensors", *Sens. Actuators B*, Vol 60, No. 2-3, pp. 208-215, 1999.
- [12] Y. Shimizu, E. Kanazawa, Y. Takao, and M. Egashira, "Modification of H₂-sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals", *Sens. Actuators B*, Vol. 52, No. 1-2, pp. 38-44, 1998.
- [13] Y. Shimizu, N. Kuwano, T. Hyodo, and M. Egashira, "High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd", *Sens. Actuators B*, Vol 83, No. 1-3, pp. 195-201, 2002.
- [14] W. J. Moon, J. H. Yu, and G. M. Choi, "The CO and H₂ gas selectivity of CuO-doped SnO₂-ZnO composite gas sensor", *Sens. Actuators B*, Vol 87, No. 3, pp. 464-470, 2002.
- [15] J. Wang, M. Tong, X. Wang, and Y. Ma, "Preparation of H₂ and LPG gas sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 84, No. 2-3, pp. 95-97, 2002.

- [16] G. Li, H. Kobayashi, J. M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura, and H. Kitagawa, "Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal-organic framework", *Nat. Mater.*, Vol. 13, pp. 802-806, 2014.
- [17] X. Li, Z. Gu, J. Cho, H. Sun, and P. Kurup, "Tin-copper mixed metal oxide nanowires: synthesis and sensor response to chemical vapors", *Sens. Actuator. B*, Vol. 158, pp. 199-207, 2011.
- [18] J. Wang, M. Tong, X. Wang, and Y. Ma, "Preparation of H₂ and LPG gas sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 84, No. 2-3, pp. 95-97, 2002.
- [19] F. A. Gianturco, E. Yurtsever, M. Satta, and R. Wester, "Modeling Ionic reactions at interstellar temperature: The case of NH₂⁻ + H₂ - NH₃⁺ + H", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 123, No. 46, pp. 9905-9918, 2019.
- [20] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. Muynck, T. Nollet, J. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, and Z. Hens, "Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots", *ACS Nano*, Vol. 3, pp. 3023-3030, 2009.
- [21] H. Zhao, M. Chaker, N. Wu, and D. Ma, "Towards controlled synthesis and better understanding of highly luminescent PbS/CdS core/shell quantum dots", *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp. 8898-8904, 2011.
- [22] X. Yang, F. Ren, Y. Wang, T. Ding, H. Sun, D. Ma, and X. W. Sun, "Iodide capped PbS/CdS core-shell quantum dots for efficient long-wavelength near-infrared light-emitting diodes", *Sci. Rep.*, Vol. 7, pp. 14741-14746, 2017.
- [23] J. B. Kwon, S. W. Kim, J. S. Lee, C. E. Park, O. S. Kim, B. Xu, J. H. Bae, and S. W. Kang, "Uncooled short-wave infrared sensor based on PbS quantum dots using ZnO NPs", *Nanomaterials*, Vol. 9, No. 7, pp. 926, 2019.
- [24] E. H. Sargent, "Size-tunable infrared (1000–1600 nm) electroluminescence from solution-processible PbS quantum dot nanocrystals: Towards monolithic optoelectronic integration on silicon", *J. Mod. Opt.*, Vol. 51, pp. 2797-2803, 2004.
- [25] Z. Xiao, Y. Yuan, Y. Shao, Q. Wang, Q. Dong, C. Bi, P. Sharma, A. Gruverman, and J. Huang "Giant switchable photovoltaic effect in organometal trihalide perovskite devices", *Nat. Mater.*, Vol. 14, pp. 193-198, 2015.
- [26] J. Gao, S. H. Jeong, F. Lin, P. T. Erslev, O. E. Semonin, J. M. Luther, and M. C. Beard, "Improvement in carrier transport properties by mild thermal annealing of PbS quantum dot solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 102, pp. 43506–43510, 2013.
- [27] X. Zhong, S. Liu, Z. Zhang, L. Li, Z. Wei, and W. Knoll, "Synthesis of high-quality CdS, ZnS, and Zn_xCd_{1-x}S nanocrystals using metal salts and elemental sulfur", *J. Mater. Chem.*, Vol. 14, pp. 2790–2794, 2004
- [28] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller "Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods", *Angew. Chem.Int. Ed.*, Vol. 41, pp. 1188–1191, 2002
- [29] S. B. Qadri, A. Singh, and M. Yousuf, "Structural stability of PbS films as a function of temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 431-432, pp. 506-510, 2003.