

Tip sonication을 이용한 SnO₂ 마이크로 입자 표면 개질 및 Ti 나노 입자 장식을 통한 H₂S 가스 감지 특성 향상

신지연¹ · 김찬규² · 박지명² · 홍능레³ · 황정윤^{4,+} · 최명식^{1,2,+}

Improve H₂S Gas Sensing Characteristics through SnO₂ Microparticle Surface Modification and Ti Nanoparticle Decoration using Tip Sonication

Ji Yeon Shin¹, Chan Gyu Kim², Ji Myeong Park², Hong Nhung Le³, Jeong Yun Hwang^{4,+}, and Myung Sik Choi^{1,2,+}

Abstract

In this study, the H₂S gas sensing characteristics were evaluated using surface-modified SnO₂ microparticles by tip sonication. The surface-modified SnO₂ microparticles were synthesized using the following sequential process. First, bare SnO₂ microparticles were synthesized via a hydrothermal method. Then, the surfaces of bare SnO₂ microparticles were modified with Ti nanoparticles during tip sonication. The sensing characteristics of SnO₂ microparticles modified with Ti were systematically investigated in the range of 100–300°C, compared with the bare SnO₂ microparticles. In this study, we discuss in detail the improved H₂S sensing characteristics of SnO₂ microparticles via Ti nanoparticle modification.

Keywords: H₂S, Sensor, SnO₂, Ti, Microparticles

1. 서 론

최근 다양한 산업 공장과 도시화의 결과로 휘발성 유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)의 배출은 필연적으로 발생하고 있다. 이러한 산업 폐가스는 치명적인 독성을 가지고 있어 인체에 큰 위협을 주고 최악의 경우 사망에 이를 수 있다. 또한, 심각한 환경 오염을 일으킬 수 있는 위험한 부산물로 VOCs 검출에 대한 수요가 높아짐에 따라 보다 효과적으로 감지할 수 있는 가스 센서의 개발은 매우 중요하게 요구되고 있다 [1,2].

금속 산화물은 고온 초전도성, 강유전성, 강자성, 압전성 및 반도성과 같은 다양한 특성으로 인해 중요한 물질로 각광받고 있다. 많은 금속 산화물 중에서 산화 주석(Tin dioxide, SnO₂)은 간단한 제조 공정, 빠른 응답 및 회복성, 저렴한 비용으로 인하여 가스 센서에서 사용되고 있다 [3,4]. 또한 넓은 밴드갭(3.7 eV)을 가지며 환경용 가스 센서로 다양하게 응용되고 있다. 그러나 SnO₂ 재료는 작동온도가 200°C 이상에서 구동하기 때문에 높은 온도를 유지하기 위해서는 히터가 필요하다는 큰 단점이 존재한다. 따라서, SnO₂의 작동 온도를 낮춘 가스 센서에 대한 연구가 많이 진행되고 있다 [5].

기존 보고되어 오고 있는 대부분의 황화수소(H₂S, Hydrogen Sulfide) 가스 센서는 금속 산화물 기반의 반도체 저항식 가스센서로서, 이는 제작 및 양산이 용이하고 낮은 제작 단가, 간단한 작동원리, 높은 감도의 장점을 가지고 있지만, 측정하고자 하는 가스에 대한 선택도가 낮고, 상온에서의 낮은 가스 감도 등이 제한적으로 작용한다.

최근에는 반도체 재료와 나노 구조 연구의 발전으로 여러 합성공정을 통해 센서 소재의 성능을 향상시킬 수 있는 가능성이 열리고 있다. 이로 인해 다양한 물질과 구조를 활용한 반도체식 가스센서 연구가 활발히 진행되고 있다 [6,7].

반도체 저항식 가스센서의 작동 원리는 산소 분자가 금속 산화물 표면에 흡착되면 전도대에서 전자가 추출되어 전자 결핍 영역(depletion zone)이 형성된다. 타겟 가스와의 반응에 따라 전자 캐리어의 농도가 변화하면서 전자 결핍 영역의 두께의 변화

¹경북대학교 미래과학기술융합학부 (School of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University)

2559, Gyeongsang-daero, Sangju-si, Gyeongsangbuk-do, 37224, Korea

²경북대학교 나노신소재공학과 (Department of Nano & Advanced Materials Science and Engineering, Kyungpook National University)

2559, Gyeongsang-daero, Sangju-si, Gyeongsangbuk-do, 37224, Korea

³강원대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University)

346, Jungang-ro, Samcheok-si, Gangwon-do, 25913, Korea

⁴연세대학교 신소재공학과 (Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University)

50 Yonsei-ro Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea

⁺Corresponding author: jyhwang@yonsei.ac.kr, ms.choi@knu.ac.kr

(Received: Mar. 5, 2024, Revised: Mar. 12, 2024, Accepted: Mar. 25, 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.

를 저항변화로 감지한다 [8,9]. 그러나 이러한 센서는 높은 작동 온도를 요구하여 가연성 가스 감지에 제한이 있고, 빈번한 유지보수와 추가적인 에너지 소비의 단점을 가지고 있다.

특히 H₂S 가스는 원자로, 원유, 천연가스 및 유기 폐기물의 생물학적 분해를 위한 중수처리장에서 생산되는 친숙한 가스 중 하나이다. 하지만 20 ppm의 H₂S 가스가 누출되면 눈에 자극을 주고, 300 ppm을 초과하는 H₂S 가스는 갑자기 심혈관계를 붕괴시킬 수 있으며, 인간의 폐와 신경계에 손상을 줄 수 있다 [10]. 현재 이러한 H₂S 가스에 대한 감지 문제에 대응하기 위해 센서물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

본 연구에서는 SnO₂ 마이크로 입자를 기반으로 낮은 온도에서 H₂S 가스를 감지하는 가스 센서에 대한 연구를 진행하였다. 우선, 수열 합성을 이용하여 SnO₂ 마이크로 입자를 제작한 후, tip sonication을 이용하여 쉽게 SnO₂ 입자 표면을 개질 및 Ti 금속 나노 입자를 장식시켰다. 합성한 Ti가 장식된 SnO₂ 입자를 낮은 온도에서 H₂S 가스에 대하여 감지 능력을 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1 SnO₂ 마이크로 입자 합성

Tin (IV) chloride pentahydrate 1.75 g과 Sodium citrate tribasic dihydrate 3.68 g을 에탄올과 증류수를 2:3 비율로 혼합한 용액에 넣고 완전히 용해될 때까지 30분동안 교반하였다. 생성된 혼합물을 오토클레이브 100 ml에 넣고 완전히 밀봉하여 오븐에 넣은 후, 180°C에서 12시간 동안 수열합성 공정을 진행하였다. 생성된 흰색 침전물을 에탄올과 증류수를 이용하여 원심분리기를 통해 에탄올, 증류수를 번갈아 가며 여러 번 세척한 후, 60°C에서 12시간동안 건조하였다. 마지막으로, 얻은 분말을 600°C에서 2시간 동안 대기 분위기에서 열처리하여 SnO₂ 마이크로 입자를 획득하였다. 이렇게 획득한 시료는 bare SnO₂ 라고 명명하였다.

2.2 SnO₂ 입자 표면 개질 및 Ti 나노 입자 장식

위에서 합성한 SnO₂ 분말 0.488 g에 증류수 150 ml를 넣고 잘 섞어주었다. 잘 섞인 용액을 티타늄 기반 합금(Ti 90 wt%)으로 이루어진 tip sonication 장비에 넣고 6시간(on 10초, off 1분) 동안 가하여 회색 생성물을 얻었다. 얻은 생성물은 에탄올과 증류수로 2번씩 세척 후 건조하였다. 이렇게 얻은 샘플은 Ti-SnO₂ 라고 명명하였다. 또한, Fig. 1에는 실험 방법에 대한 전반적인 모식도를 나타냈다.

2.3 물질 분석

합성된 물질의 형태와 크기를 측정하기 위하여 scanning electron

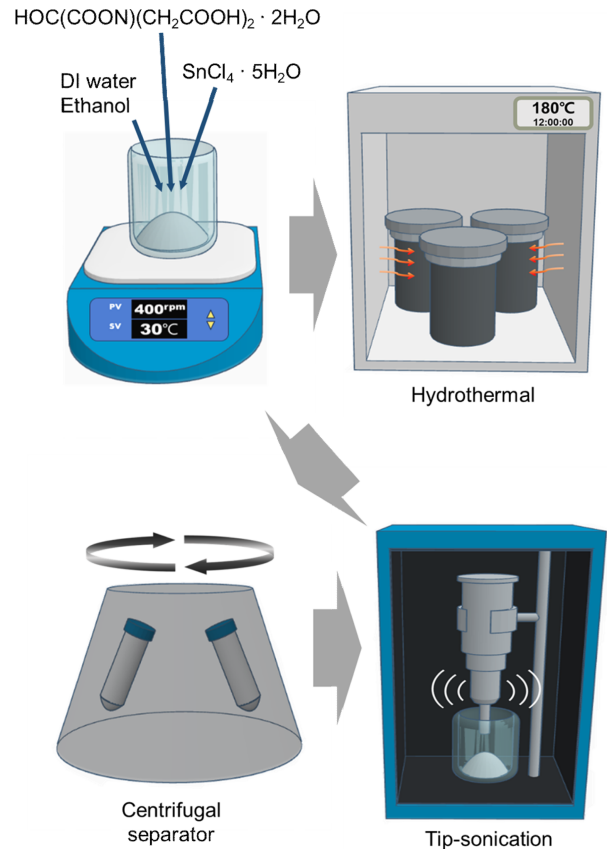


Fig. 1. Schematic of experimental for Ti-SnO₂.

microscopy (SEM)을 사용하였다. 또한, 결정 구조 및 조성 분석을 위해 energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction patterns (XRD) 분석을 실시하였다. 또한, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)을 이용하여 물질 표면의 화학적 결합 상태를 분석하였다.

2.4 가스 센싱 테스트

가스 감응 특성 확인을 위해 제조된 bare SnO₂와 Ti-SnO₂를 에탄올에 분산시킨 후 Au 전극에 코팅하여 센서소자로 제작하였다. 제작된 센서소자를 반응 챔버(chamber) 안에 거치한 후, 건조한 air gas와 고순도 타겟 가스의 유량을 질량유량조절기를 이용하여 원하는 농도의 타겟 gas로 혼합하여 챔버 안으로 유입하면서 감응 특성을 확인하였다. 가스 센서는 500초 동안 2~10 ppm 농도의 타겟 gas에 노출되었고, 1000초 동안은 건조한 공기만 투입하였다. 일정하게 인가되는 전압 하에서, 가스 농도에 따라 변화하는 센서소자의 저항은 계측기(Keithley 2400)를 이용하여 측정하였다. 이때, 환원성 gas에 대한 감응도(response)는 R_a/R_g (R_a: air gas 상태에서의 저항, R_g: 타겟 gas 상태에서의 저항)로 표현하였고, 산화성 gas에 대한 감응도는 R_g/R_a로 표현하였다.

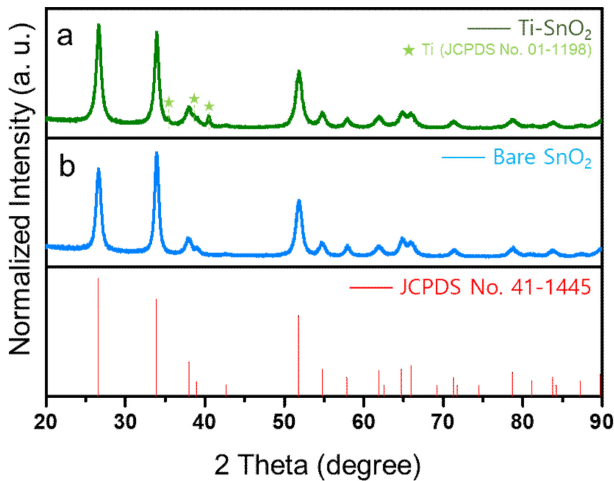


Fig. 2. XRD patterns of (a) Ti-SnO₂ (b) bare SnO₂

3. 결과 및 고찰

3.1 물질 구성 및 구조

Ti-SnO₂의 결정 구조를 분석하기 위해 XRD 분석을 진행하였고, 이를 Fig. 2 (a)에 나타냈다. JCPDS card No. 41-1445를 사용하여 SnO₂(110), (101), (211), (220) 면과 같이 SnO₂와 관련된 피크를 관찰할 수 있었다 [11]. 또한, JCPDS card No. 01-1198을 통해 Hexagonal 결정 구조를 갖는 Ti의 결정과 관련된 피크를 확인할 수 있었다 [12,13]. bare SnO₂ 입자의 XRD 분석 결과를 Fig. 2 (b)에 나타냈다. Tetragonal 결정 구조를 갖는 SnO₂의 결정면과 관련된 피크가 관찰되었고 다른 상이나 화합물이 검출되지 않는 것으로 보아 SnO₂만 존재한다는 것을 확인할 수 있었다 [14].

합성한 bare SnO₂, Ti-SnO₂의 형상학적 특성을 분석하기 위해 SEM 분석을 진행하였다. Fig. 3 (a-d)는 bare SnO₂ 입자를 각각 다른 배율에서 관찰한 SEM 결과를 보여주고 있다. 수열 합성을 통해 합성된 SnO₂의 결정은 1~2 μm 크기 구형 입자가 상호 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 고배율 이미지에서 보여지는 것처럼 합성된 bare SnO₂ 입자는 전반적으로 울퉁불퉁한 표면을 가지는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 4는 Ti-SnO₂의 SEM 분석에 대한 결과를 보여주고 있다. 대부분의 입자가 tip sonication에 의해 깨진 것을 확인할 수 있었고, 표면이 bare SnO₂ 보다 결함이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 또한, SnO₂입자 표면에 일부 미세한 Ti 나노파티클이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

합성된 물질의 구성 성분 확인을 위해 성분분석을 실시하였고, SEM장비에 부착된 EDS 분석을 통해 해당 물질의 원소 성분을 확인하였다. Fig. 5 (a-e) EDS 분석 결과, 합성된 Ti-SnO₂는 Ti, Sn, O, C로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 정성적으로 분석된 원소 성분의 정량적 분석 결과 Ti, Sn, O, C 원소

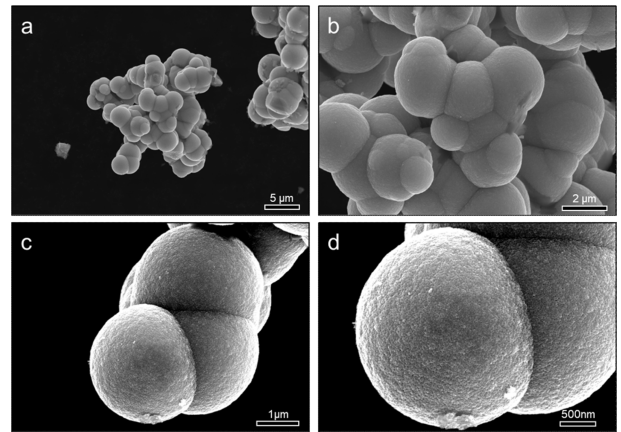


Fig. 3. (a-d) SEM image of bare SnO₂.

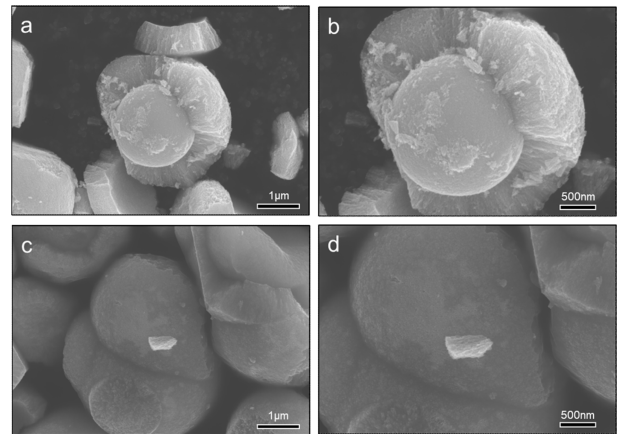


Fig. 4. (a-d) SEM image of Ti-SnO₂.

는 각각 0.57, 28.33, 58.96, 12.14 at% 로 구성된 것을 확인하였다. EDS 성분 결과를 통하여 Ti, Sn, O 원소의 존재를 명확하게 보여주었고 SnO₂ 입자 표면에 Ti가 성공적으로 장식되었음을 확인하였다.

Sn, O 및 Ti 원소의 존재를 입증 및 화학적 조성을 확인해 보기 위해 XPS 조사 스펙트럼을 진행하였고 그 결과를 Fig. 6 (a)에 나타냈다. Fig. 6 (b)는 Ti 2p와 관련된 두개의 피크(458.6 eV, 464.4 eV)를 보여주는 Ti 2p 코어 수준 스펙트럼을 보여주었다. Fig. 6 (c)는 bare SnO₂ 입자의 O 1s 코어 수준 스펙트럼을 나타냈다. 얻은 O 1s XPS 스펙트럼을 529.8, 530.6 및 531.8 eV 서로 다른 결합에너지를 갖는 3개의 피크로 분해하였다. 각각의 피크는 격자 산소(O²⁻), 산소 빈자리(O[•]) 및 SnO₂ 표면에 흡착된 산소(-OH)에 해당하였다. 언급된 피크의 면적은 삽입된 표에 나타낸 바와 같이 50.48, 29.46, 20.06%로 확인되었다. Ti-SnO₂의 O 1s는 Fig. 6 (d)에 나타냈다. 격자 산소, 산소 빈자리, 흡착 산소와 관련하여 각각 529.9, 530.6, 531.8 eV로 SnO₂ bare와 매우 유사한 피크에 위치하였으나 언급된 피크의 면적은 각각 35.14, 51.00, 13.86%로 확인되었다. 이를 통해서 Ti-

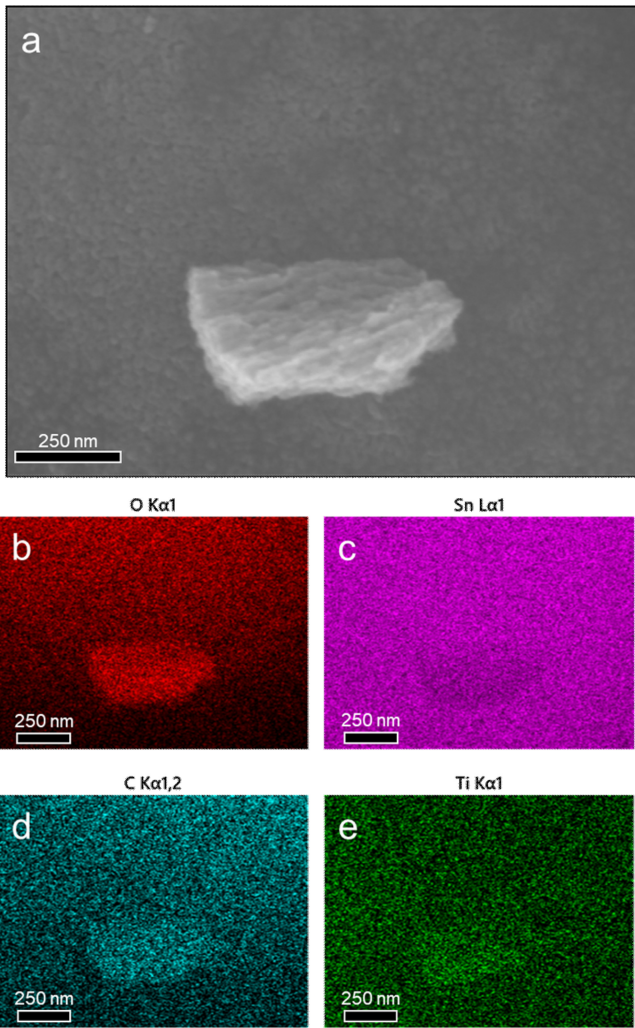


Fig. 5. EDS analyses results of (a) SEM image, (b) O, (c) Sn, (d) C, and (e) Ti of Ti-SnO₂.

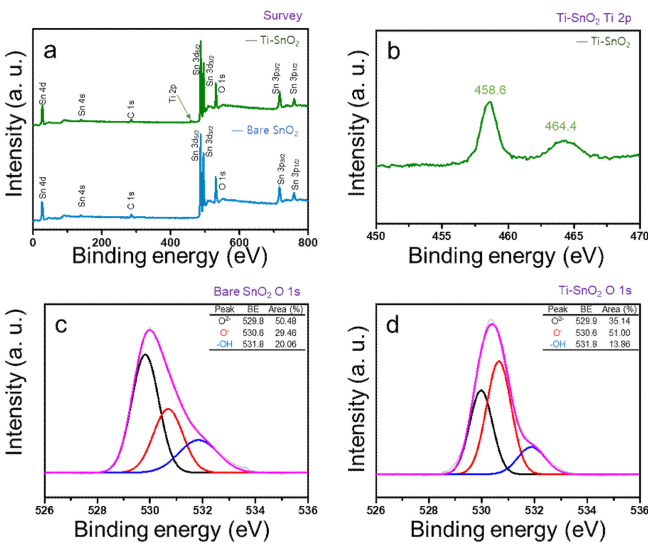


Fig. 6. (a) XPS surveys of bare SnO₂ and Ti-SnO₂. Deconvoluted core-level XPS of (b) Ti 2p core-level region of Ti-SnO₂, O 1s core-level region of (c) bare SnO₂ and (d) Ti-SnO₂.

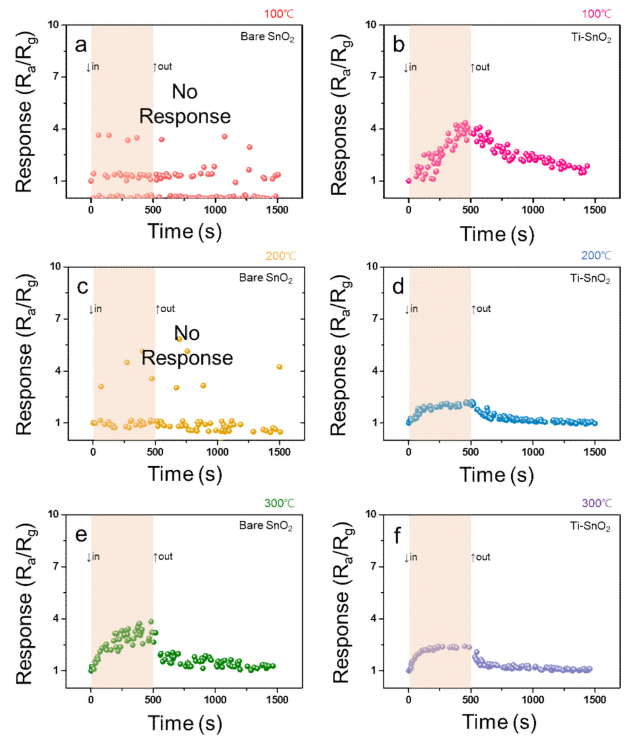


Fig. 7. Dynamic response of different gas sensors to H₂S gas 10 ppm at various temperature. (a, b) 100°C, (c-d) 200°C, and (e-f) 300°C

SnO₂의 산소 빈자리의 양이 증가하였음을 확인할 수 있었다. 산소 빈자리는 가스 센서에서 타겟 가스의 흡착을 유도하여 보다 높은 효율을 낼 수 있어 매우 중요한 역할을 한다고 보고되고 있다[15-26].

3.2 가스 감지 특성

Bare SnO₂ 및 Ti-SnO₂ 가스 센서의 온도에 따른 H₂S 가스 10 ppm에서 감지 특성을 확인한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 100°C에서 Ti-SnO₂의 초기저항은 500MΩ 으로 측정되었다. Fig. 7 (a,c,e)는 bare SnO₂의 100~300°C에서 H₂S 가스 10 ppm에 대한 감응도를 나타냈다. Fig. 7 (a,c)에서 bare SnO₂는 100~200°C에서 H₂S 가스를 전혀 감지하지 못하는 것을 확인할 수 있었다. bare SnO₂는 300°C 부터 H₂S 가스를 감지할 수 있었다. bare SnO₂의 감응은 300°C에서 3.83 결과값을 얻었다. Fig. 7 (b,d,f)는 Ti-SnO₂에 대한 결과 값을 나타내었다. Ti-SnO₂는 100°C에서도 가스를 감지할 수 있음을 보였고, 감응도는 각각 4.36, 2.23, 2.35의 결과값을 얻었다. 본 연구에서 제안한 tip sonication을 이용하여 제작된 Ti-SnO₂는 100°C의 낮은 온도에서도 높은 H₂S 가스 감지 특성을 나타낸 것을 확인하였다.

Ti-SnO₂ 가스 센서의 100°C에서 H₂S 가스 감지 특성을 자세하게 확인하기 위해 2~10 ppm H₂S 가스 농도에 대하여 감응도

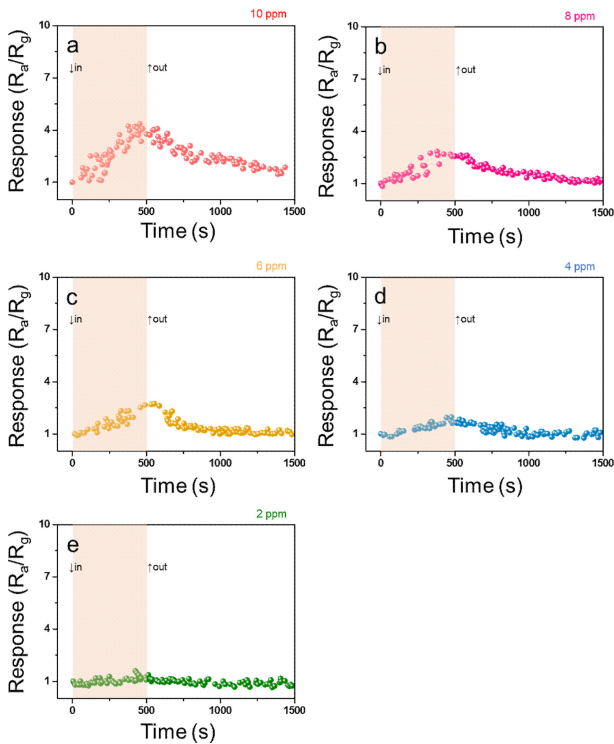


Fig. 8. Dynamic response of Ti-SnO₂ gas sensor to different concentration of H₂S gas at 100°C. (a) 10 ppm, (b) 8 ppm, (c) 6 ppm, (d) 4 ppm, and (e) 2 ppm.

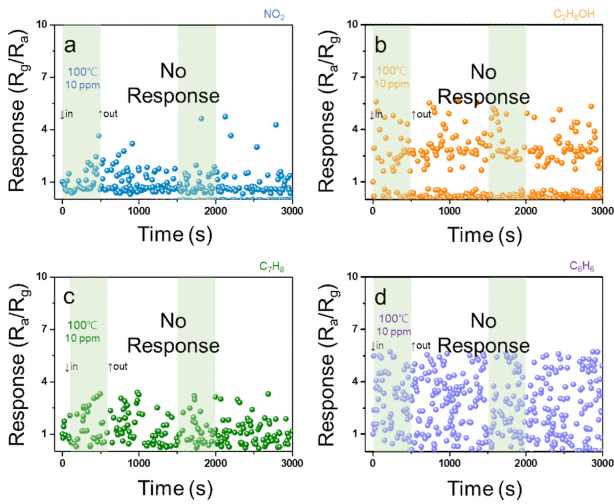


Fig. 9. Dynamic response curves of Ti-SnO₂ gas sensor to 10 ppm of various gases. (a) NO₂ gas, (b) C₂H₅OH gas, (c) C₇H₈ gas, and (d) C₆H₆ gas.

를 확인해 보았다. 그 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Ti-SnO₂ 가스 센서에 대한 감응도는 H₂S 가스가 10 ppm 일 때는 4.36, 8 ppm 일 때는 2.83, 6 ppm 일 때는 2.72, 4 ppm 일 때는 1.97, 2 ppm 일 때는 1.60의 결과값을 얻었다. (Fig. 8 (a-e)) 이를 통하여 Ti-SnO₂ 가스 센서는 낮은 온도에서 작동할 뿐만 아니라 2 ppm의 낮은 농도에서도 효과적으로 작동함을 보여주었다.

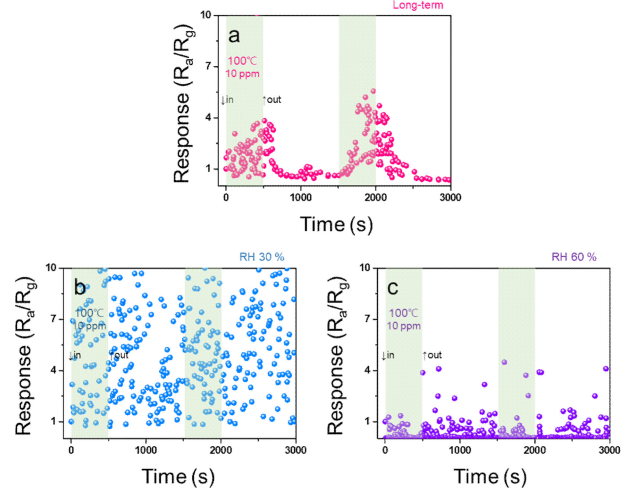


Fig. 10. (a) Dynamic response curve of the Ti-SnO₂ gas sensor to 10 ppm of H₂S gas after two months. Dynamic response curve of the Ti-SnO₂ gas sensor to 10 ppm of H₂S gas in the presence of (b) 30%RH and (c) 60%RH.

또한, 본 연구에서는 Ti-SnO₂ 가스 센서의 선택성을 연구하였다. Fig. 9에 나타낸 바와 같이 100°C에서 10 ppm의 다양한 가스에 대한 Ti-SnO₂ 가스 센서의 선택성을 나타내었다. Fig. 9 (a)는 NO₂ 가스에 대한 감응도를 나타내었고, Fig. 9 (b)는 C₂H₅OH, Fig. 9 (c)는 C₇H₈, Fig. 9 (d)는 C₆H₆에 대한 감응도를 나타내었다. 본 결과에서 확인할 수 있듯이 Ti-SnO₂ 가스 센서는 H₂S 가스 외 다양한 가스에 대해서 전혀 감지 못하였다. 이는 H₂S 가스에 대한 Ti-SnO₂ 가스 센서의 뛰어난 선택적 검출을 확인할 수 있었다.

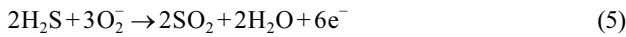
마지막으로 100°C에서 10 ppm H₂S 가스에 대한 Ti-SnO₂ 가스 센서의 안정성을 확인해보았다. 이 가스 센서의 장기 안정성을 확인하기 위해 2개월 동안 실험실 조건에 유지하여 확인하였다. 그 결과는 Fig. 10 (a)에 나타내었다. 2개월 후 반응은 처음 상태에 비해 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 실험실 환경의 대기 중 수분의 흡착이나 빛에 의한 센서의 표면이 변화하여 가스 흡착 가능 영역이 제한될 수 있을 것으로 사료된다. 뿐만 아니라, 습도 환경에서도 가스 센서의 감지 특성을 확인하였는데 Fig. 10 (b,c)와 같이 30%RH, 60%RH 존재 시에는 Ti-SnO₂ 가스 센서는 H₂S 가스 감지를 하지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 습도가 존재 시 환경에 물 분자가 가스 센서 표면에 흡착되어 가스 센서 표면의 흡착 부위 수를 제한한 것으로 판단된다.

3.3 가스 감지 메커니즘

초기에 공기 중의 산소분자는 산소의 높은 전자 친화력으로 인해 가스 센서 표면에 흡착되고 다음 반응과 같이 산소 분자에 의해 전자가 추출되었다 [27].



공기 중에서 산소 분자는 SnO₂ 표면에 흡착되고 자유 전자를 포획하여 O₂⁻, O⁻ 및 O²⁻로 이온화되며, 이는 센서의 저항에 직접적인 영향을 미쳤다 [28]. 흡착되는 산소의 양과 종은 센서의 작동 온도, 입자의 크기 및 비표면적에 따라 달랐다 [29]. 이와 같은 반응에 의해 SnO₂ 입자 표면에서 전자가 제거되고 전자 공핍층이 형성되고 이 경우 전자의 추출로 인해 가스 센서의 저항은 진공에서의 저항에 비해 높아졌다 [30]. O²⁻ 종은 100°C에서 가장 중요한 산소 흡착 종으로 간주되며 다음과 같은 H₂S 감지 반응을 고려할 수 있었다 [31,32].



이와 같은 반응에 의해 센서가 H₂S가스에 노출되면 입자 표면에 존재하는 산소 이온과 반응하거나 물질과 직접 반응하게 되고, 전자를 SnO₂ 입자 표면으로 되돌아와 전자 공핍층이 좁아지고 센서의 저항 감소를 유도하였다 [32].

Ti-SnO₂ 가스 센서의 우수한 감지 특성은 추가적인 메커니즘을 고려해야 한다. Ti-SnO₂는 더 높은 표면적과 많은 산소 빈자리가 존재하기 때문에 전자의 수가 증가하고 전자 구조의 변화가 감지 신호에 기여하였다. 이는 산소 빈자리의 경우 더 많은 활성 사이트를 제공하여 산소종이나 H₂S 흡착 및 탈착을 촉진하여 가스 센서의 반응이 더 높아졌다. 따라서 산소 빈자리와 같이 결합이 있는 구조에서는 더 많은 산소종 또는 가스가 흡착될 수 있어 더 높은 반응과 더 높은 가스 감지 반응을 초래하였다.

4. 결 론

수열 합성을 통해 SnO₂ 마이크로 입자를 성공적으로 합성하였고, Tip sonication 장비를 사용하여 SnO₂ 입자 표면을 개질 및 Ti 나노 입자를 장식하였다. 다른 공정에 비하여 비교적 쉬운 공정 방법으로 물질을 합성하는데 성공하였다. 또한, 합성된 물질을 SEM, EDS, XRD, XPS 등의 분석 장비를 이용하여 형태와 조성 및 화학적 결합 상태를 분석하여 물질의 감증을 하였고, H₂S 가스에 대하여 다양한 온도 및 농도에서 감응도를 확인하였다. 100°C에서 H₂S 10 ppm에 대하여 4.36의 높은 감응도를 얻었다. 본 연구에서 제시한 Tip sonication 장비를 이용한 금속 입자 합성법은 SnO₂ 금속 산화물에만 한정하지 않고, 다양한 금속 산화물에 적용이 가능하여 경제적 측면에서 실용성

있어 높은 경쟁력을 보이기 때문에 향후 많은 연구 분야에서 활용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2021학년도 경북대학교 신입교수 정착연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] C. Jia, T. Dong, M. Li, P. Wang, and P. Yang, "Preparation of anatase/rutile TiO₂/SnO₂ hollow heterostructures for gas sensor", *J. Alloys. Compd.*, Vol. 769, pp. 521-531, 2018.
- [2] G. Balanagireddy, A. Narayana, and M. Roopa, "Deployment of low-cost green synthesized SnO₂ and CuO nanoparticles bi-layer based transistor for H₂S detection", *Results in Chemistry* 7, Vol. 7, pp. 101322(1)-101322(7), 2024.
- [3] H. Liu, S. P. Gong, Y. X. Hu, J. Q. Liu, and D. X. Zhou, "Properties and mechanism study of SnO₂ nanocrystals for H₂S thick-film sensors", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 140, No.1, pp. 190-195, 2009.
- [4] M. S. Choi, A. Mirzaei, H. G. Na, S. W. Kim, D. E. Kim, K. H. Lee, C. H. Jin, and S. W. Choi, "Facile and fast decoration of SnO₂ nanowires with Pd embedded SnO_{2-x} nanoparticles for selective NO₂ gas sensing", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 340, p. 129984, 2021.
- [5] J. H. Bang, N. G. Lee, A. Mirzaei, M. S. Choi, H. S. Choi, H. W. Park, H. T. Jeon, S. S. Kim, and H. W. Kim, "SnS-functionalized SnO₂ nanowires for low-temperature detection of NO₂ gas", *Mater. Charact.*, Vol. 175, pp. 110986, 2021.
- [6] S. B. Han and N. H. Kim, "A Study on the Improvement of Semiconductor Sensor Utilization Methods", *Proc. of the Korean Institute of Information and Commucation Sciences Conference*, pp. 62-64, Kunsan, Korea, 2021.
- [7] S. W. Kim, N. R. Kim, J. B. Kwon, J. K. Kim, D. G. Jung, S. H. Kong, and D. Jung, "Sensitivity enhancement of H₂ gas sensor using PbS quantum dots", *J. Sens. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 6, pp. 388-393, 2020.
- [8] J. H. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, and S. S. Kim, "Improving the hydrogen sensing properties of SnO₂ nanowire-based conductometric sensors by Pd-decoration", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 285, No. 15, pp. 358-367, 2019.
- [9] A. Mirzaei, J. H. Kim, H. W. Kim, and S. S. Kim, "How shell thickness can affect the gas sensing properties of nanostructured materials: Survey of literature", *Sens. Actuator B Chem.*, Vol. 258, pp. 270-294, 2018.
- [10] D. Pravarthana, A. Tyagi, T. C. Jagadale, W. Prellier, and D. K. Aswal, "Highly sensitive and selective H₂S gas sensor based on TiO₂ thin films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 549, pp. 149281(1)-149281(7), 2021.
- [11] J. Li, C. Chen, J. Li, S. Li, and C. J. Dong, "Synthesis of tin-glycerate and its conversion into SnO₂ spheres for highly

- sensitive low-ppm-level acetone detection”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Vol. 31, pp. 16539-16547, 2020.
- [12] W. Zuo, P. Xu, Y. Li, and J. Liu, “Direct Growth of Bismuth Film as Anode for Aqueous Rechargeable Batteries in LiOH, NaOH and KOH Electrolytes”, *Nanomaterials*, Vol. 5, pp. 1756-1765, 2015.
- [13] J. Zhu, Y. Cheng, W. Zhang, J. Zhao, Q. Sun, X. Hu, and H. Miao, “Interfacial charge and surface defect regulation for high-efficiency CdIn₂S₄-based photoanodes”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 601, p. 154188, 2022.
- [14] T. Yang, M. Zhu, K. Gu, C. Zhai, Q. Zhao, X. Yang, and M. Zhang, “Facile synthesis of SnO₂ nanoparticles for improved formaldehyde detection”, *New J. Chem.*, Vol. 42, No. 16, pp. 13612-13618, 2018.
- [15] S. Ni, F. Guo, D. Wang, S. Jiao, J. Wang, Y. Zhang, B. Wang, P. Feng, and L. Zhao, “Modification of TiO₂ nanowire arrays with Sn doping as photoanode for highly efficient dye-sensitized solar cells”, *Crystals*, Vol. 9, No. 2, pp. 113(1)-113(13), 2019.
- [16] H. Chen, D. Liu, Y. Wang, C. Wang, T. Zhang, P. Zhang, H. Sarvari, Z. Chen, and S. Li, “Enhanced performance of planar perovskite solar cells using low-temperature solution-processed Al-doped SnO₂ as electron transport layers”, *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 12, pp. 1-6, 2017.
- [17] F. Zhou, Z. Zhang, Y. Jiang, G. Yu, Q. Wang, and W. Liu, “One-step in situ preparation of flexible CuS/TiO₂/polyvinylidene fluoride fibers with controlled surface morphology for visible light-driven photocatalysis”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 144, p. 109512, 2020.
- [18] S. C. Ray, D. K. Mishra, A.B. Panda, H. T. Wang, S. B. Mitra, and W. F. Pong, “Temperature-Dependent Electronic Structure of TiO₂ Thin Film Deposited by the Radio Frequency Reactive Magnetron Sputtering Technique: X ray Absorption Near-Edge Structure and X ray Photoelectron Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 126, No. 20, pp. 8947-8952, 2022.
- [19] B. Lan, S. Huang, C. Ye, Q. Qin, J. Yan, and Y. Wu, “Enhanced electrochemical performance of Sn-doped MnO₂ and study on morphology evolution”, *J. Alloys. Compd.*, Vol. 788, pp. 302-310, 2019.
- [20] J. Li, M. Wang, and J. Huang, “Bio-inspired hierarchical nanofibrous SnS/C composite with enhanced anodic performances in lithium-ion batteries”, *J. Alloys. Compd.*, Vol. 860, p. 157897, 2021.
- [21] P. Tan, L. Yang, H. Liu, Y. Zhang, B. Zhou, and J. Pan, “CdS QDs decorated on 3D flower-like Sn₃O₄: a hierarchical photocatalyst with boosted charge separation for hydrogen production”, *New J. Chem.*, Vol. 48, No.1, pp. 300-308, 2024.
- [22] P. Chetri and J. C. Dhar, “Modification of defects in SnO₂ nanowire arrays by gallium doping for enhanced photodetection”, *J. Alloys. Compd.*, Vol. 899, p. 163402, 2022.
- [23] M. U. Yousaf, E. Pervaiz, S. Minallah, M. J. Afzal, L. H. Hong, and M. Yang, “Tin oxide quantum dots decorated graphitic carbon nitride for enhanced removal of organic components from water: Green process”, *Results. Phys.*, Vol. 14, pp. 102455(1)-102455(11), 2019.
- [24] H. B. Lee, N. Kumar, M. M. Ovhal, Y. J. Kim, Y. M. Song, and J. W. Kang, “Dopant-free, amorphous–crystalline heterophase SnO₂ electron transport bilayer enables > 20% efficiency in triple-cation perovskite solar cells”, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 30, No. 24, pp. 2001559(1)-2001559(21), 2020.
- [25] N. Gmani, D. Pravarthana, A. Tyagi, T. C. Jagadale, W. Prellier, and D. K. Aswal, “Highly sensitive and selective H₂S gas sensor based on TiO₂ thin films”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 549, pp. 149281(1)-149281(7), 2021.
- [26] W. Yan, X. Zeng, G. Wu, W. Jiang, D. Wei, M. Ling, H. Zhou, and C. Guo, “Raspberry-like hollow SnO₂-based nanostructures for sensing VOCs and ammonia”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Vol. 31, pp. 14165-14173, 2020.
- [27] S. R. Gawali, V. L. Patil, V. G. Deonikar, S. S. Patil, D. R. Patil, P. S. Patil, and J. Pant, “Ce doped NiO nanoparticles as selective NO₂ gas sensor”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 114, pp. 28-35, 2018.
- [28] T. Yang, Q. Yang, Y. Xiao, P. Sun, Z. Wang, Y. Gao, J. Ma, Y. Sun, and G. Lu, “A pulse-driven sensor based on ordered mesoporous Ag₂O/SnO₂ with improved H₂S-sensing performance”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 228, pp. 529-538, 2016.
- [29] C. Xiangfeng, J. Dongli, G. Yu, and Z. Chenmou, “Ethanol gas sensor based on CoFe₂O₄ nano-crystallines prepared by hydrothermal method”, *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 120, No.1, pp. 177-181, 2006.
- [30] M. S. Choi, J. Ahn, M. Y. Kim, A. Mirzaei, S. M. Choi, D. W. Chun, C. H. Jin, and K. H. Lee, “Changes in the crystal structure of SnO₂ nanoparticles and improved H₂S gas-sensing characteristics by Al doping”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 565, p. 150493, 2021.
- [31] M. S. Tong, G. R. Dai, Y. D. Wu, and D. S. Gao, “High sensitivity and switching-like response behavior of SnO₂-Ag-SnO₂ element to H₂S at room temperature”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, Vol. 11, pp. 661-665, 2000.
- [32] P. H. Phuoc, C. M. Hung, N. V. Toan, N. V. Duy, N. D. Hoa, and N. V. Hieu, “One-step fabrication of SnO₂ porous nanofiber gas sensors for sub-ppm H₂S detection”, *Sens. Actuators A Phys.*, Vol. 303, p. 111722, 2020.