Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 4 pp. 379~384, 1996.

온도-전기저항 특성 해석을 통한 CuO-SnO_2 후막 소자의 H_2S 감지기구 고찰

유도준 · 준타마키* · 노리오 미우라* · 박순자 · 노보루 야마조에*
서울대학교 무기재료공학과
*일본 큐슈대학교
(1996년 1월 22일 접수)

Consideration on H_2S Sensing Mechanism of CuO-SnO_2 Thick Film through the Analysis of the Temperature-Electrical Resistance Characteristics

Do Joon Yoo, Jun Tamaki*, Norio Miura*, Soon Ja Park and Noboru Yamazoe*
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat. Univ.
*Kyushu Univ., Japan
(Received January 22, 1996)

요 약

온도에 따르는 CuO-SnO_2 후막 소자의 전기 저항의 변화를 H_2S 가스 분위기에서 측정하고 그 결과의 해석으로부터 H_2S 가스 감지기구를 확인하였다. CuO-SnO_2 후막 소자의 전기저항 값은, 질소와 H_2S의 혼합 가스 분위기에서는 온도에 대해서 거의 변화가 없었던 반면 공기와 H_2S의 혼합 가스 분위기에서는 온도가 올라감에 따라서 크게 증가하였다. 그 특성을 기존에 제안된 바 있는 CuO-SnO_2 센서의 H_2S 감지 기구를 기본 가정으로 하여 유도한 수식으로서 해석하였고, 그 결과 관찰된 실험 결과는 유도된 수식과 비교적 잘 일치하였다. 이로부터 p-n 접합에 기초한 H_2S 가스의 감지기구가 타당한 것임을 알 수 있었다. 또한, 그 수식으로부터 CuO-SnO_2 소자의 H_2S 농도에 따르는 전기저항 변화의 거동과 그 물리적 의미 등을 해석할 수 있다.

ABSTRACT

The H_2S sensing mechanism of CuO-SnO_2 was confirmed by analyzing the electrical-resistance variation with temperature under an H_2S atmosphere. While the resistance of CuO-SnO_2 thick film at N_2+H_2S atmosphere was almost invariant with change in temperature, it increased with increasing temprature for $air+H_2S$ atmosphere. This behavior was analyzed using an equation derived from a basic assumption based on the H_2S sensing mechanism proposed before. The experimental results are sufficiently explained with the equation derived, which showed that the H_2S sensing mechanism was reasonable. The equation also gave a detailed analysis and physical meaning to the behavior of the resistance variation with change in H_2S concentration.

Key words*: *CuO, SnO₂, Gas sensor, H₂S, Sensing mechanism, p-n junction

1. 서 론

지금까지 개발되어 온 가스 센서는 어떠한 가스에 의한 폭발이나 중독등의 위험을 알리기 위한 경보기와 같은 비교적 단순한 기능에 응용되어져 왔으나, 최근에 와서는 보다 지능화하고 성능이 높은 센서의 개발에 촛점이 맞추어지고 있다. 그에 따라서 H_2, CO, LPG, LNG와 같은 비교적 제한된 대상가스의 종류에서 최근에는 SO_x, NO_x, CO_2와 같은 환경 문제에 관계된 가스와[1-3] NH_3, TMA, H_2S 등과 같은[1-10] 냄새를 유발하는 가스들로 그 종류가 매우 다양화되고 있는 추세이다. 이와 같은 대상 가스의 다양화와 함께 센서의 고성능화 즉 고감도와 고선택성을 가지는 센서에 관한 연구도 활발히 진행되고 있으며, 이러한 경향은 n형 산화물 반도체를 이용하는 연구에서도 뚜렷히 나타나고 있다. 센서 재료로 쓰이는 n형 산화물 반도체 중에서 가장 대표적인 것은 SnO_2라 할

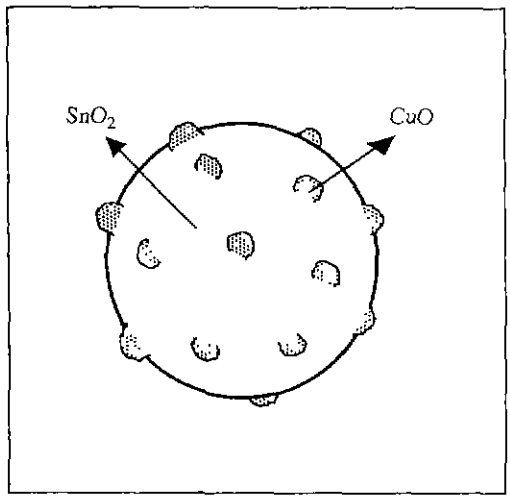

Fig. 1. Assumed structure of CuO loaded SnO_2 particle.

수 있다. SnO_2는 큰 기공률과 미세한 입자등 가스 센서로 사용되기에 매우 적합한 특성을 가지고 있으며 많은 종류의 가스에 높은 감도를 보이는 반면, 선택성이 나쁜 것이 가장 큰 단점이다. 이러한 단점은 다른 금속 산화물이나 귀금속등을 첨가함으로써 어느 정도 보완될 수 있으나 뛰어난 선택성을 가지기는 매우 힘든 것으로 알려져 왔다. 그러나 최근에 본 연구 그룹에 의해서 개발된 *CuO-SnO*$_2$에 의한 H_2S 감지 시스템은 산화물 반도체를 이용하는 가스 센서에 있어서도 선택성이 나쁘다는 단점이 극복될 수 있다는 가능성을 보여준다[6-8]. 보고된 바와같이 CuO-SnO_2 소자는 50 ppm의 저농도 H_2S 가스에 대해서도 대단히 큰 감도를 보이며 그 선택성 역시 매우 좋다. 그러나 뛰어난 H_2S 감지 특성은 다음과 같은 CuO-SnO_2 소자의 독특한 H_2S 감지 기구에 그 원인이 있는 것으로 제안된 바 있다[6,8]. 먼저, CuO-SnO_2 분말은 CuO 입자가 SnO_2 결정립 위에 분산되도록 첨가하여 제작하는데 하나의 CuO-SnO_2 입자의 개략적 구조는 Fig. 1에 나타낸 바와같이 생각할 수 있다. 그런데 CuO와 SnO_2는 각각 p, n형 반도체이므로 그들의 계면에서는 p-n 접합에 의한 전자 공핍층이 형성되게 되므로 CuO-SnO_2 입자들로 이루어진 센서 소자는 매우 큰 전기저항을 나타내게 된다. 그러나 이소자가 H_2S 가스와 접촉하게 되면 CuO가 가스와의 반응에 의하여 CuS로 바뀔 수 있는데, CuS는 전기전도도가 금속성의 물질이기 때문에 그 계면에 형성되어 있던 전자 공핍층은 완전히 없어지게 되며 따라서 센서 소자의 전기저항은 급격히 감소하게 된다. 이러한 원리로 CuO-SnO_2 소자의 H_2S에 대한 감도는 매우 크게 되며, CuO가 H_2S에만 반응하므로 선택성 또한 대단히 좋아진다.

그러나, CuO-SnO_2 소자를 이용한 H_2S 센서에 관한 지금까지의 연구는 *CuO*의 첨가방법이나[7] 소자의 박막화등에[9] 의한 센서의 성능 향상에 관해서만 진행되어져 왔을 뿐 감지 기구등을 포함한 전반적인 전기적 특성과 이론적 고찰등은 아직까지 그 연구가 매우 미흡하다. 본 연구에서는 CuO-SnO_2 소자의 기본적 전기적 특성중의 하나인 온도에 따르는 전기저항의 변화를 다양한 측정 조건에서 살펴보았고, 그 결과를 앞에서 언급한 CuO와 H_2S의 화학 반응에 기반하여 유도한 수식으로서 설명하였다. 이로부터 기존에 제안된 CuO-SnO_2 소자의 H_2S 감지 기구에 대한 증명을 시도하였다.

2. 실험방법

센서 소자의 제작은 먼저 SnO_2 분말을 제작하고 CuO를 첨가하는 순서로 진행되었다. SnO_2 분말은 일반적으로 많이 사용되고 있는 수화물법에 의해서 제작하였으며, $SnCl_4$ 수용액을 암모니아수로 중화시켜 얻은 $Sn(OH)_4$ 침전물을 900℃에서 4시간 하소하여 준비하였다. SnO_2에 대한 CuO의 첨가법으로는 화학 고정법(chemical fixation method)을 사용하였다. 이 방법은 CuO를 SnO_2 표면위에 거의 분자 단위로 매우 미세하게 분포시킬 수 있는 방법으로 가스 감응 특성의 향상에 매우 큰 효과가 있는 것으로 알려져 있으며[7], CuO 이외에 Pd의 첨가법으로도 이미 그 효과가 입증된 바 있다[11]. 이 방법은 다음과 같은 순서로 진행되었다. 먼저 0.05 $mol \cdot dm^{-3}$의 $CuCl_2$와 1 $mol \cdot dm^{-3}$의 암모늄 아세테이트($CH_3CO_2NH_4$) 혼합 수용액(pH 6)을 준비한 후 이 용액에 SnO_2 분말을 넣고 상온에서 24시간동안 교반하였다. 그 후 이것을 여과하고 증류수로 1회 세척한 후 100℃에서 24시간 건조하고 600℃에서 30분간 하소한 후 분쇄하여 최종적인 CuO-SnO_2 분말을 얻었다. 이때, 첨가되는 CuO의 양을 적게하기 위하여 위의 $CuCl_2$와 $CH_3CO_2NH_4$ 혼합 수용액에 HCl을 넣어서 pH를 4 또는 2로 낮추기도 하였다. 최종적으로 얻어진 CuO-SnO_2 분말에서의 CuO 함량은 X-ray fluorescence analyser에 의해서 측정되었으며 pH 2, 4, 6의 용액들로부터 얻어진 CuO의 양은 각각 0.091, 0.15, 0.42 wt%였다. 이렇게 얻어진 분말에 소량의 증류수를 혼합하여 슬러리를 제조한 후, comb 형상의 금 전극이 코팅되어 있는 알루미나 기판위에 실크 프린팅하고 건조한 후 600℃에서 30분간 하소하여 후막 소자를 제작하였다.

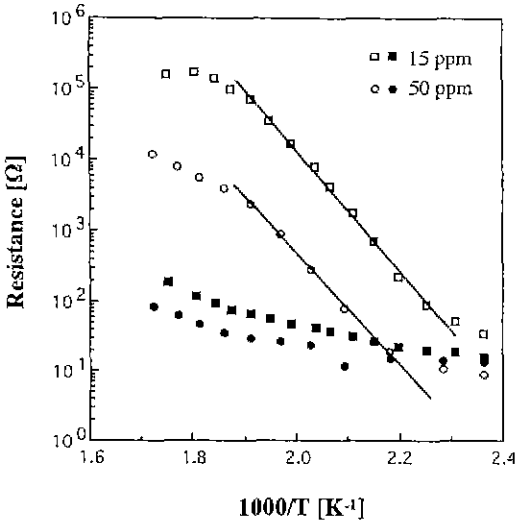

Fig. 2. Resistance of 0.41 wt% CuO-SnO_2 (open) and SnO_2 (closed) elements as a function of temperature in air mixed with various concentration of H_2S.

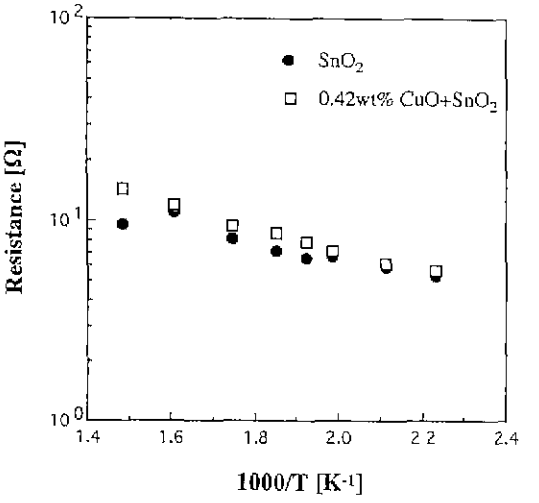

Fig. 3. Resistance of 0.41 wt% CuO-SnO_2 and SnO_2 elements as a function of temperature in N_2 mixed with 15 ppm H_2S.

소자의 전기 저항은, 소자를 H_2S와 공기(또는 질소)의 혼합 가스가 200 cc/min의 유량으로 흐르는 석영 유리관(내경 2 cm) 안에 위치시켜서 측정하였다 측정 온도는 그 석영 유리관을 전기로 안에 위치시켜서 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 공기와 H_2S 혼합 가스 존재하에서의 SnO_2와 CuO-SnO_2 소자의 온도에 따르는 저항의 변화를 보여준다. 그림에서 보는 바와같이 두 소자 모두 온도가 올라가면 저항이 증가하는 경향을 보이지만 저항 증가 양상은 CuO-SnO_2 소자가 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 측정된 온도범위인 150℃에서 300℃까지 SnO_2 소자의 저항은 약 5배 정도 증가한 반면 CuO-SnO_2 소자는 최대 1000배까지의 매우 큰 저항 증가를 보였다. 이미 보고된 바와같이 H_2S가 없는 순수한 공기중에서는 온도의 증가에 따라서 저항이 감소하는 반면 H_2S의 존재하에서는 위와같이 저항 증가라는 정반대의 현상을 보인다[6,8]. 하지만 아직 그러한 현상에 대한 원인은 제시되어 있지 않다. 서론에서 언급한 바와같이 H_2S의 CuO와의 화학반응을 통해서 CuO-SnO_2의 전기저항이 크게 낮아지는 것으로 추측되고 있으며, 이러한 가정을 바탕으로 위와 같은 현상을 온도의 증가에 따르는 화학 반응의 변화로서 설명하는 것이 가능하다. 즉, 온도가 증가함에 따라 반응에 의해서 생성되는 최종적인 CuS의 양이 감소하면서 상대적으로 저항이 증가하는 것으로 생각할 수 있으며 이러한 가정은 Fig. 3의 결과로부터 그 타당성이 입증된다. Fig. 3은 질소로 희석된 H_2S 분위기에서 온도에 따르는 저항의 변화를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 공기 즉 산소가 함유되어 있는 분위기의 결과인 Fig. 2와는 달리 산소가 없는 경우에서는 온도에 따르는 저항의 변화가 거의 없다. 이것은, 저항 감소를 유발하는 CuO와 H_2S의 반응과 저항 증가를 유발하는 CuS와 O_2의 반응이 각각 상이한 온도 의존성을 가지고 있다는 것을 의미한다. 즉, 온도가 증가하면 후자의 반응 속도가 전자의 것보다 커져서 결과적으로 CuO의 양이 증가하여 저항이 커지는 것으로 이해할 수 있으며, 이러한 추측은 산소가 없는 경우인 Fig. 3의 결과에 의해서 뒷받침 된다.

위와같은 가정을 배경으로 H_2S 존재하에서 CuO-SnO_2 소자의 온도에 따르는 저항의 변화를 다음과 같이 정량적인 수식으로서 유도해 낼 수 있다. 먼저, 위에서 가정된 화학반응들은 다음의 (1)과 (2) 식으로서 나타낼 수 있다.

$$CuO + H_2S \xrightarrow{k_1} CuS + H_2O \quad (1)$$

$$CuS + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{k_2} CuO + SO_2 \quad (2)$$

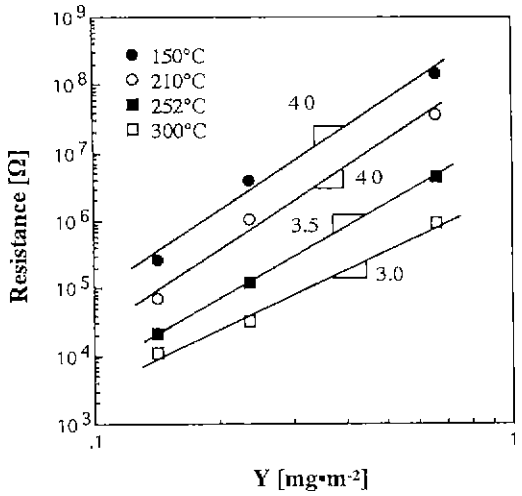

Fig. 4. Resistance of CuO-SnO_2 element as a function of the amount of CuO per unit SnO_2 surface area (Y) at various temperature in air

k_2, k_2: 반응 (1), (2)의 반응속도 상수

그런데 위에서 언급한 바와같이, 화학 고정법은 첨가제를 거의 분자 단위로 매우 미세하고 균일하게 분포시킬 수 있는 방법이므로, 첨가된 CuO는 SnO_2 입자 표면위에 monolayer로 존재한다고 가정할 수 있다. 그러면, H_2S와의 반응중의 CuS와 CuO의 생성 속도는 각각 식 (3)과 (4)로서 나타낼 수 있다.

$$\frac{dN_{CuS}}{dt} = k_1 N_{CuO} P^{\alpha}_{H_2S} \tag{3}$$

$$\frac{dN_{CuO}}{dt} = k_2 N_{CuS} P^{\beta}_{O_2} \tag{4}$$

이때, N_X는 첨가된 CuO의 전체 몰 수(반응 이전 초기 상태의 CuO몰 수)에 대한 반응 생성된 X의 몰수 비를 나타낸 것이며, α, β는 반응이 power law를 따른다고 가정했을 때의 지수를 나타낸다. 식 (1), (2)의 반응이 평형 상태에 도달하였을 때 식 (3)과 (4)의 생성 속도는 같아지므로 이로부터 식 (5)를 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{N_{CuO}} - 1 = \frac{k_1 P^{\alpha}_{H_2S}}{k_2 P^{\beta}_{O_2}} = A \frac{P^{\alpha}_{H_2S}}{P^{\beta}_{O_2}} \exp\left[\frac{Q_2 - Q_1}{kT}\right] \tag{5}$$

여기서 A는 상수이며 Q_1, Q_2는 각각 식 (1)과 (2) 반응에서 반응 속도 상수 k의 활성화 에너지를 나타낸다.

위의 식 (5)를 본 연구의 결과에 적용시키기 위해서는 N_{CuO}와 소자의 전기저항 사이의 관계를 알아야만 한다. 이 관계를 이론적으로 유도하기는 매우 어렵기 때문에 실험적으로 얻어지는 경험식을 구하기 위하여, 본 연구의 측정 범위내에서 CuO의 첨가량에 따르는 전기저항의 변화를 살펴보았다(Fig. 4). 이때, CuO의 첨가량은 첨가된 무게를 SnO_2의 비표면적(64 m^2/g)으로 나누어 환산하여 SnO_2의 단위 표면적당 CuO 첨가량이 되도록 하였다. 그림에서 보는 바와같이 log plot 상에서의 기울기값은 210℃부터 온도가 증가하면서 감소하는 경향을 보이지만 비교적 좋은 직선상을 보였으며 그 값은 3~4의 범위에 있었다. 따라서, SnO_2 표면적에 대한 CuO의 몰 수비 (θ_{CuO})와 소자의 전기저항 사이의 관계는 다음의 식 (6)으로 나타낼 수 있다. 이때 Ro는 CuO가 첨가되지 않은 순수한 SnO_2의 저항, 즉 $\theta_{CuO}=0$일 때의 소자의 저항을 나타낸다.

$$\mathrm{Log}[R - Ro] = a\mathrm{Log}\theta_{CuO} + \mathrm{const} \tag{6}$$

한편,

$$N_{CuO} = \frac{\theta_O}{\theta_{Cu}} \tag{7}$$

이므로, N_{CuO}가 1보다 아주 작을 경우의 제한 조건 하에서 소자의 전기저항과 온도와의 관계는 식 (5), (6), (7)로부터 다음의 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$\mathrm{Log}[R - Ro] = A' - a\alpha \mathrm{Log}P_{H_2S} - a\frac{[Q_2 - Q_1]}{kT} \tag{8}$$

A': constant

위의 식 (8)은 Fig. 2에서 보여지는 직선부분의 영역을 잘 설명하여 준다. 즉, 반응 (2)는 반응 (1)보다 높은 Q 값을 가지기 때문에 온도의 증가에 따르는 반응 생성물의 생성 속도가 커진다고 생각할 수 있고, 결국 최종적인 CuO 량은 온도의 상승에 따라서 많아질 것으로 추측할 수 있으며, 이것이 식 (8)을 따르는 전기저항의 온도 의존성을 유발한다고 설명할 수 있다. 이러한 사실은 결과적으로 식 (1), (2)와 같은 화학 반응이 실제로 일어나고 있음을 보여주며 따라서 위에서 언급한 CuO-SnO_2의 H_2S 감지 기구가 타당하다는 것을 말해준다. 한편 Fig. 2에서 직선이 아닌 두개의 온도 영역은 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저, 낮은 온도 영역(150~180℃)의 비직선 영역은 R_O 항으로부터 기인한다고 할 수 있다. 즉 식 (8)은 R−Ro와 온도와의 관계식인 반면 Fig. 2의 결과는 R과 온도와의 관계를 나타내 주는 것인데, R과 Ro의 차이가 매우 적어서 Ro 값을 무시할 수 없는 온도 영역에서는 그에 대한 보정이 필요하게 된다. 위에서

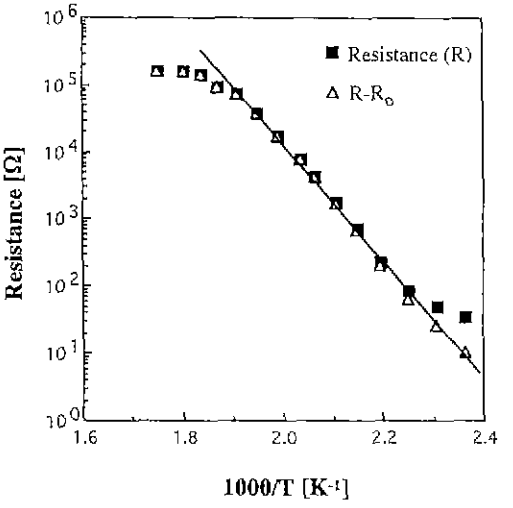

Fig. 5. Resistance Correction of 0.41 wt% CuO-SnO_2 element with Ro (30 Ω) value (15 ppm H_2S in air).

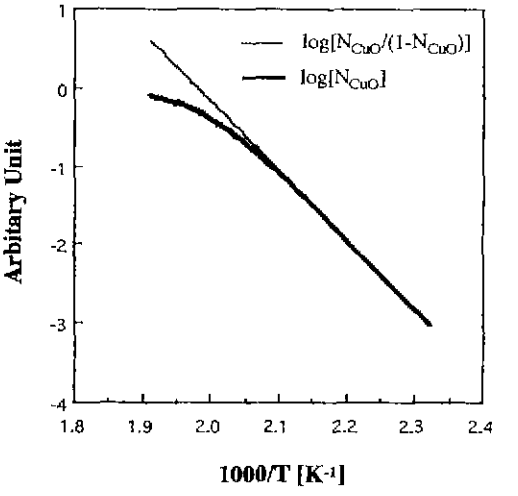

Fig. 6. Simulation of N_{CuO} as a function of temperature in air mixed with H_2S.

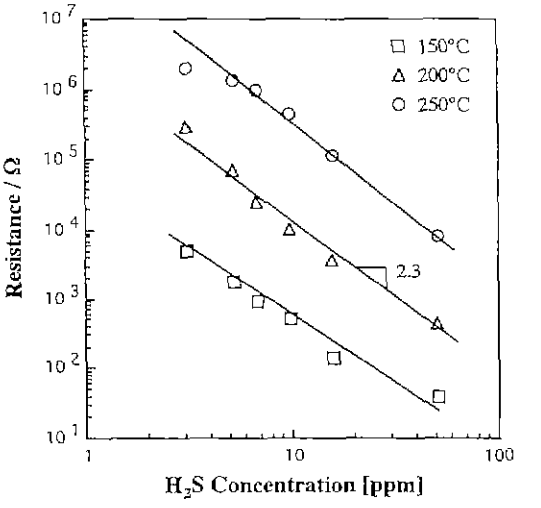

Fig. 7. Resistance of 0.42 wt% CuO-SnO_2 element as a function of H_2S concentration in air at various temperatures.

언급한 바와 같이 Ro는 CuO가 첨가되어 있지 않은 순수한 SnO_2의 주어진 조건하에서의 전기저항을 나타내는데, 이 값은 실험적으로 얻어질 수 있다. 하나의 예로서 Fig. 5에 15 ppm H_2S에서의 경우를 살펴보았다. 주어진 온도 영역에서 Ro 값은 대략 30~80 Ω의 범위안에 있는데 그중 30 Ω의 값을 취하여 R−Ro로 다시 그려보면 그림에서와 같이 그 온도 영역에서도 거의 직선성을 나타낸다. 물론 Ro 값의 선택에 있어서 어떠한 특별한 기준이 있는 것이 아니어서 절대적이라고는 할 수 없지만, Fig. 5의 예는 위와같은 설명도 충분히 가능하다는 것을 보여준다. 한편 높은 온도 영역(250℃ 이상)의 비직선 부분은, 식 (8)을 유도하는 과정중에 설정하였던 N_{CuO}가 1보다 아주 작을 때라는 제한 조건이 무너지면서 유발되는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 그 온도 영역에서는 저항이 매우 커졌는데 이것은 N_{CuO} 값이 상당량 커졌다는 사실을 의미하며 따라서 위의 제한 조건은 적용할 수 없게 된다. 이것을 확인하기 위하여, 식 (5)에서 $Log[1/N_{CuO}-1]$과 1/T의 관계가 직선을 나타낸다고 하였을 때의 $\log N_{CuO}$와 1/T의 관계를 컴퓨터 시뮬레이션 하였다. 그 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 온도가 올라가면서 처음에는 직선성을 보이다가 직선의 밑쪽으로 이탈함을 알 수 있었으며, 이러한 경향은 Fig. 2의 실험결과와 거의 일치하며 따라서 위와 같은 설명이 타당하다는 것을 알 수 있다.

이상의 논의로부터 CuO-SnO_2 소자의 H_2S 감지 기구는 식 (1), (2)의 반응에 의한 것임을 알 수 있었으며, 아울러서 CuO-SnO_2 소자의 공기와 H_2S의 혼합 가스하에서의 전기저항의 온도 의존성을 식 (8)로부터 정량적으로 살펴보았다. 그런데 식 (8)은 위와 같은 것들 이외에 저항의 H_2S 농도 의존성(즉 H_2S 농도에 따르는 감도 변화)에 대한 구체적인 정보도 제공한다. 즉, 식 (8)에 의하면 CuO-SnO_2의 저항은 H_2S의 농도에 대해서 log plot 상에서 직선적으로 비례하게 되며 이것은 Fig. 7의 실험 결과와 비교적 일치한다. 그 직선의 기울기는 주어진 온도 범위에서 2.3 정도로 거의 비슷한 값을 가지며,

250℃의 저 농도 영역의 비직선 부분은 위에서 언급한 Fig. 2의 고온에서의 비직선성에 대한 설명과 같은 방식으로, 수식 유도상에서 설정한 제한 조건이 적용될 수 없기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 일반적으로, SnO_2를 모체로 하는 가스센서의 전기저항은 가스의 농도에 대해 log plot 상에서 직선적으로 비례하는 것으로 알려져 있으며 그 기울기 값은 센서의 성능을 나타내는 중요한 인자로서 그 절대값이 클수록 고성능의 센서라고 할 수 있으나, 그러한 저항의 가스 농도 의존성에 대한 이론적 해석은 아직 미진하다. 그러나 본 연구의 경우는 식 (8)로서 그 정량적 해석이 가능하다. 즉 CuO-SnO_2 소자 저항의 H_2S 가스 농도 의존도를 나타내는 Fig. 7에서의 직선의 기울기는 식 (8)에서 알 수 있듯이 저항의 CuO 함량 의존도 (a)와 CuO에 대한 H_2S의 반응 지수 (α)에 비례한다. 참고적으로, Fig. 7로부터 얻어지는 직선의 기울기 값과 Fig. 4의 결과로부터 얻어지는 a 값으로부터 α를 계산하면 대략 0.6 정도가 되며 이 값은 반응식 (1)로부터 판단해 볼 때 비교적 타당한 값으로 볼 수 있다. 따라서, 이것으로부터 식 (1), (2)와 같은 화학 반응이 실제로 일어난다는 사실을 다시 한번 입증할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

CuO-SnO_2 소자의 H_2S 감지는 CuO와 H_2S의 화학 반응에 의해서 일어난다는 기존에 보고된 가설을 바탕으로, 그 소자의 전기저항을 나타내는 수식을 온도와 H_2S 가스의 농도에 대한 함수로 유도하였다. 그렇게 유도된 식은 실험 결과와 거의 일치하였으며, 이로부터 전기저항의 H_2S 농도 의존성에 대한 구체적 정보를 얻을 수 있었고 기존에 보고된 CuO-SnO_2 소자의 H_2S 감지 기구에 대한 가설을 증명할 수 있었다.

REFERENCES

1. Y Yan, Y. Shimizu, N. Miura, and N. Yamazoe, "Solid-State Sensor for Sulfur Oxides Based on Stabilized Zirconia and Metal Sulphate," *Chem. Lett.*, **1992**, 635 (1992).
2. S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, and N. Yamazoe, "Use of Sodium Nitrate Auxiliary Electrode for Solid Electrolyte Sensor to Detect Nitrogen Oxides," *Chem. Lett.*, **1992**, 587 (1992).
3. S. Yao, Y. Shimizu, N. Miuro, and N. Yamazoe, "Solid Electrolyte Carbon Dioxide Sensor Using Sodium-Ion Conductor and Li_2CO_3-$BaCO_3$ Electrode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L197 (1992).
4. T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air," *Chem. Lett.*, **1992**, 639 (1992).
5. M. Egashira, Y. Shimizu, and Y Takao, "Trimethylamine Sensor Based on Semiconductive Metal Oxide for Detection of Fish Freshness," *Sensors and Actuators*, **B1**, 108 (1990).
6. T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Sensing Behavior of CuO-SnO_2 Element for H_2S Detection," *Chem. Lett*, **1991**, 575 (1991).
7. T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Improvement of Copper Oxide Sensor for Dilute Hydrogen Sulfide," *J Mater. Chem.*, **4**, 1259 (1994).
8. J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, and N. Yamazoe, "CuO-SnO_2 Element for Highly Sensitive and Selective Detection of H_2S," *Sensors and Actuators*, **B9**, 197 (1992).
9. D.J. Yoo, J. Tamaki, N. Miura, S.J. Park, and N. Yamazoe, "Copper Oxide-Loaded Tin Dioxide Thin Film for Detection of Dilute Hydrogen Sulfide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L455 (1995).
10. D.J. Yoo. J. Tamaki, N. Miura, S.J. Park, and N. Yamazoe, "H_2S Sensing Characteristics of SnO_2 Thin-Film Prepared from SnO_2 Sol by Spin-Coat Method," *J. Mater Sci. Lett.*, **14**, 1391 (1995).
11. N. Yamazoe, S. Matsushima, T. Maekawa. J. Tamaki and N. Miura, "Control of Pd Dispersion in SnO_2-Based Sensors," *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 201 (1991).