

마이크로파 보조 수열 합성법으로 제조한 Rhombohedral In_2O_3 나노입자의 α -pinene 감지 특성

유병훈¹ · 이효정² · 황주호² · 윤지욱^{1,+}

α -Pinene Sensing Properties of Rhombohedral In_2O_3 Nanoparticles Prepared using the Microwave-assisted Hydrothermal Method

Byeong-Hun Yu¹, Hyo Jung Lee², Joo Ho Hwang², and Ji-Wook Yoon^{1,+}

Abstract

α -pinene is a natural volatile organic compound secreted by coniferous trees to protect themselves from attacks by insects, microorganisms, and viruses. Recently, studies have reported that α -pinene possesses pharmacological effects on various biological reactions such as anxiolytic, sleep-enhancing, anti-nociceptive, and inflammatory activity. Thus, forest bathing has recently received great attention as a novel therapy for treating severe diseases as well as psychological issues. However, appropriate places and timings for effective therapies are still veiled, because on-site monitoring of α -pinene gas in forests is barely possible. Although portable chemosensors could allow real-time analysis of α -pinene gas in forests, the α -pinene sensing properties of chemosensors have never been reported thus far. Herein, we report for the first time, the α -pinene sensing properties of an oxide semiconductor gas sensor based on rhombohedral In_2O_3 ($h\text{-In}_2\text{O}_3$) nanoparticles prepared by a microwave-assisted hydrothermal reaction. The $h\text{-In}_2\text{O}_3$ nanoparticle sensor showed a high response to α -pinene gas at ppm levels, even under humid conditions (*for example*, relative humidity of 50 %). The purpose of this research is to identify the potential of oxide semiconductor gas sensors for implementing portable devices that can detect α -pinene gas in forests in real-time.

Keywords: Gas sensors, In_2O_3 nanoparticles, Phytoncide, α -pinene, Forest environment monitoring

1. 서 론

α -pinene은 수목이 곤충이나 미생물의 공격으로부터 스스로를 보호하기 위해 분비하는 천연 휘발성 유기화합물 중 하나로, 대부분의 침엽수(*e.g.*, 소나무)로부터 높은 농도로 발산되기 때문에 산림환경에서 가장 흔하게 발견된다 [1,2]. 지금까지 α -pinene은 신선한 감각을 주는 특유의 향으로 인해 에센셜 오일, 향수 및 방향제 등의 제조에 국한되어 활용되어 왔으나, 최근 일련의

연구를 통해 다양한 신체 및 정신질환에 대한 약리효과가 규명되고 있어 다기능 치료물질로의 잠재력이 새롭게 각광받고 있다 [3-6]. 연구 결과에 따르면 α -pinene은 심신안정, 생리기능 활성화, 긴장감 및 흥분 해소에 효과가 있으며 사람의 자연치유력을 활성화시켜 면역력 증진에 도움을 준다 [3,4]. 이외에 간암, 흑색종과 같은 치명적인 질병에 대한 치료효과 또한 확인된 바 있다 [5,6]. 이에 산림욕과 산림치료는 심리적인 문제 및 여러 중증 질환을 해결하기 위한 새로운 의학적 요법으로 최근 큰 주목을 받고 있다. 그러나 산림에 존재하는 α -pinene의 양은 숲에 존재하는 수목의 종류에 따라 다르며 습도, 온도 및 일조량 등의 환경적 요인에 따라 끊임없이 변한다 [7]. 이에 지역 및 기상환경에 따른 α -pinene의 농도를 추적하는 것은 매우 어렵고, 따라서 산림욕에 적합한 시기 및 장소는 여전히 관련 종사자들의 경험 및 직관에 의존하여 선정되고 있는 실정이다.

현재 산림에 존재하는 α -pinene의 정량분석에는 주로 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)가 활용되고 있다 [8]. 그러나 부피가 크고 고가이며 환경적 요인에 따른 α -pinene의 농도 변화를 실시간으로 분석할 수 없기 때문에 산림욕에 적절한 시기나 위치를 선정하는데 활용하기에 부적합하다. 반면,

¹ 전북대학교 전자정보재료공학과(Department of Electronic and Information Materials Engineering, Jeonbuk National University) Baekje-daero 567, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, 54896, Korea

² 한국산림복지진흥원 산림복지연구개발센터 (Forest Welfare Research Center, Korea Forest Welfare Institute) Therapy-ro 209, Bonghyeon-myeon, Yeongju-si, Gyeongsangbuk-do, 36043, Korea

⁺Corresponding author: jwoon@jbnu.ac.kr

(Received: Oct. 26, 2022, Revised: Nov. 3, 2022, Accepted: Nov. 7, 2022)

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.

크기가 작고 비용 효율적인 가스 센서는 다양한 가스를 실시간으로 검출할 수 있어 산림 α -pinene의 현장 추적에 잠재력이 높다 [9]. 그러나 가스 센서를 이용하여 α -pinene을 검출하는 연구는 매우 제한적으로 시도되어 왔는데 [10,11], 이는 α -pinene 표준 가스가 존재하지 않으므로 센서의 성능을 평가하고 그 결과를 교정하는 것이 매우 어렵기 때문이다. 특히 미량의 가스에 높은 감도를 보이는 산화물 반도체 가스 센서를 α -pinene 검출에 활용한 연구는 거의 수행된 바가 없다. 따라서, α -pinene 가스를 생성하고, 이를 이용하여 산림 α -pinene 현장 추적에 대한 산화물 반도체 가스 센서의 잠재력을 확인하는 연구가 시급히 필요하다.

본 연구에서는 새롭게 개발한 가스 생성장치로 발생시킨 α -pinene 가스를 이용하여 고감도 산화물 반도체로 알려진 rhombohedral In_2O_3 (h- In_2O_3) 나노입자의 α -pinene 감응특성을 보고한다 [12]. 가스 생성장치로 발생시킨 α -pinene 가스의 농도는 GC-MS로 분석되었으며, 이를 기반으로 h- In_2O_3 나노입자 센서의 α -pinene 실시간 검출 가능성을 평가했다. 본 연구 결과는 표준 가스가 존재하지 않는 가스를 제조 및 평가하는 방법을 제안하고, 산림 α -pinene 현장 추적에 대한 산화물 반도체 가스 센서의 응용성을 확인하는 것을 주 목적으로 한다.

2. 연구 방법

2.1 h- In_2O_3 나노입자 합성

h- In_2O_3 나노입자는 26 mL의 증류수에 1.15 g의 Indium chloride(InCl_3 , 98%, Sigma-Aldrich), 1.835 g의 trisodium citrate dehydrate(Na_3Cit , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 99.0-100.5%, Sigma-Aldrich), 0.32 g의 urea(NH_2CONH_2 , $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich)를 용해하여 제조한 용액을 마이크로웨이브 장비(Mars 5, CEM)를 이용하여 180 °C에서 1 h 수열 합성하고, 제조된 전구체(*i.e.*, InOOH)를 공기 분위기에서 500 °C 4 h 열처리하는 방법으로 합성했다.

2.2 특성 평가

InOOH 및 h- In_2O_3 나노입자의 결정구조는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, LabX XRD-6100, Shimadzu)를 이용하여 분석했고, 그 형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Spectroscopy, FE-SEM, SU-70, Hitachi Co., Ltd.)을 이용하여 관측했다.

2.3 h- In_2O_3 센서 제작

h- In_2O_3 센서는 0.01 g의 h- In_2O_3 나노입자를 0.5 mL의 증류수에 분산시켜 제조한 슬러리를 Au 전극과 Ru 마이크로 히터가 패터닝 된 1.5 mm × 1.5 mm 크기의 알루미늄 기판에 drop

coating(6 μL)하여 제작했다. 센서의 열적 안정화를 위해 측정 전에 마이크로 히터를 이용하여 450 °C에서 2 h 열처리했다.

2.4 α -pinene 가스 생성

α -pinene 가스 생성을 위해 gas generation system(GGS)을 제작했다. GGS는 3개의 mass flow controller(MFC), 각 MFC와 연결된 3개의 가스 수송 line(line 1, line 2 및 line 3), 그리고 상기 3개의 line과 연결된 가스 센서 챔버로 구성된다. 이때, line 1은 가스 센서 챔버와 직접 연결된 반면 line 2와 3은 특수 제작한 유리 버블러를 통과하여 최종적으로 가스 센서 챔버에 연결되도록 했다. Line 2와 3의 버블러에는 각각 150 mL의 증류수(line 2) 또는 같은 양의 증류수에 (+)- α -pinene (98%, Sigma-Aldrich)이 희석되어 있는 용액(line 3)이 포함되었다. α -pinene 용액은 1 L의 증류수에 3 μL 의 (+)- α -pinene을 60 °C에서 10 min 동안 녹여 제조했으며, 측정 전 손실을 방지하기 위해 4 °C에서 냉장보관 되었다.

2.5 α -pinene 가스 감응특성 평가

h- In_2O_3 센서의 α -pinene 감응특성을 GGS와 결합된 가스 센서 챔버에서 평가했다. 가스 센서 챔버는 quartz 소재를 이용하여 매우 작은 부피(1.5 cm^3)로 제작되었다. 센서 온도는 마이크로 히터에 전압을 인가하는 방법으로 조절되었으며(250-450 °C) IR 온도 센서(Metis MP25, Sensortherm GmBH)를 통해 확인되었다. 챔버 분위기는 GGS의 각 line을 통해 챔버로 들어오는 가스의 혼합비율을 제어하여 조절했다. 이때, 각 line의 총 유량은 200 mL/min으로 고정했고, 챔버 내 상대 습도(RH)는 항상 50 %가 되도록 했다. 챔버 분위기 변화에 따른 센서의 저항 변화는 picoammeter(6487, Keithley Co., Ltd)와 연결된 프로그램을 이용하여 확인했고, 이때 $R_a R_b^{-1}$ 를 가스 감도(S)로 계산했다(R_a : RH 50 % 공기에 대한 센서 저항, R_b : RH 50 % α -pinene 가스에 대한 센서 저항). 90 % 반응시간과 회복시간은 α -pinene 가스 및 공기의 노출에 따른 센서의 저항 변화가 90 %에 도달했을 때로 계산했다.

2.6 α -pinene 표준 용액의 제조 및 검량선 작성

10 mL의 methanol (CH_3OH , 99.8%, Duksan Co., Ltd.)에 (+)- α -pinene을 녹여 10,000 ppm의 α -pinene 표준 용액을 제조했다. 상기 용액을 methanol로 다시 희석하여 5, 10, 25, 50, 100 ppm에 해당하는 α -pinene 표준 용액을 제조했다. 각각의 용액을 autosampler (G4513A, Agilent technology Co., Ltd.)를 이용하여 20:1의 split ratio로 GC-MS(7890B-5977B, Agilent technology Co., Ltd.)에 주입했다. GC column은 HP-5(Agilent technology Co., Ltd.)를 사용했고, carrier gas로는 He(99.999%, Hankook special gases Co., Ltd.)를 사용했다 (flow rate= 2 ml/min). GC inlet

및 interface 온도는 250 °C로 고정했고, GC 오븐의 온도는 5 °C/min의 승온 속도로 50 °C에서 280 °C까지 증가시켰는데, 이때 50 °C, 140 °C, 280 °C에서는 각각 5 min, 5 min, 4 min 동안 그 온도가 유지되도록 했다. α -pinene peak을 확인하기 위해 먼저 MS를 이용한 scan mode 분석을 진행했다. 질량 분석 범위는 20-300 m/z였고, methanol peak 제거를 위한 solvent delay는 1 min으로 설정했다. α -pinene의 선택적 분석을 위해 scan mode에서 발견된 77, 93, 121 및 136 m/z peak을 selected ion monitoring (SIM) mode를 통해 추가 분석했다. SIM mode에서 발견된 peak들의 peak area 계산을 통해 5-100 ppm의 α -pinene에 대한 검량선을 작성했다.

2.7 GGS 생성 α -pinene 가스 농도 확인

GGS에서 생성된 α -pinene 가스를 Tenax TA 35/60 mesh (KT50601, KNR Co., Ltd.)가 포함된 스테인리스 튜브에 5 min 간 포집했다(1 L). 포집된 가스를 GC-MS와 연동된 thermal desorption(TD) 장비(APK720R, KNR Co., Ltd.)를 이용하여 탈착하는 방법으로 튜브에 흡착된 α -pinene 농도를 정량 분석했다. 가스의 탈착은 아래의 순서로 진행되었다. Tenax TA 튜브를 250 °C에서 10 min 가열하여 흡착된 가스를 1차로 탈착한다. 이후 온도를 -20 °C로 낮춰 탈착된 가스를 Tenax TA mesh에 다시 흡착한다 (5 min). 마지막으로 튜브를 320 °C로 가열하여 흡착된 가스를 재탈착한다. 탈착된 가스는 최종적으로 180 °C의 가스 수송 line을 통해 GC-MS에 주입되었다. 이때 carrier gas는 N₂(99.999%, Hankook special gases Co., Ltd.)를 사용했다. 77, 93, 121, 136 m/z peak을 SIM mode로 분석하여 상기 peak들에 대한 peak area를 도출했다. 표준 용액을 이용하여 제작한 검량선과의 비교를 통해 GGS에서 생성된 α -pinene 가스의 농도를 확인했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 h-In₂O₃ 나노입자 분석

마이크로웨이브 보조 수열 합성법으로 합성한 전구체 분말과 이를 열처리하여 준비한 분말의 상을 확인하기 위해 X선 회절 분석을 시행했다 (Fig. 1). 전구체 및 열처리 분말의 상은 각각 orthorhombic 구조의 InOOH(JCPDS #71-2284; Fig. 1a)와 rhombohedral 구조의 In₂O₃(JCPDS #21-0406; Fig. 1b)로 확인됐다. Scherrer's equation으로 계산한 In₂O₃ crystallite의 크기(d_{XRD})는 23.6 nm로 매우 작았다.

합성된 h-In₂O₃ 분말의 모양 및 형상을 FE-SEM으로 관찰했다 (Fig. 2a). SEM 이미지를 통해 확인한 50개 입자의 평균 크기(d_{SEM})는 177.2 ± 34.1 nm였는데 (Fig. 2b), 이는 XRD로 확인

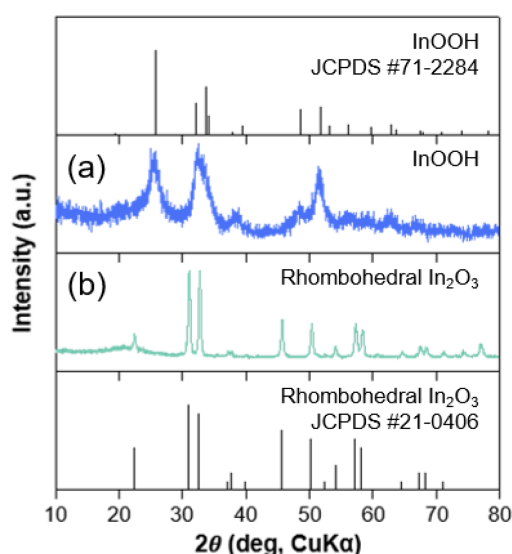


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) InOOH and (b) h-In₂O₃ nanoparticles.

한 crystallite 크기(23.6 nm)에 비해 매우 컸다. 이로 미루어 보아 SEM 상에서 관찰되는 h-In₂O₃ 나노입자는 400개 이상($d_{SEM}^3/d_{XRD}^3 = 423.3$)의 미세 결정립으로 구성된 다결정으로 판단된다. 나노입자의 표면에서 많은 미세 기공들이 관찰됐다 (inset image of Fig. 2a). 이는 열처리 시 crystallite가 소결되는 과정에서 형성된 것으로, 높은 비표면적을 제공하는 동시에 가스가 감응 표면으로 빠르게 확산하는 것을 가능하게 한다 [13]. 이와 같은 점은 상기 나노입자가 고감도, 고속반응 센서 제작에 유리한 미세구조를 가지고 있다는 점을 잘 보여준다.

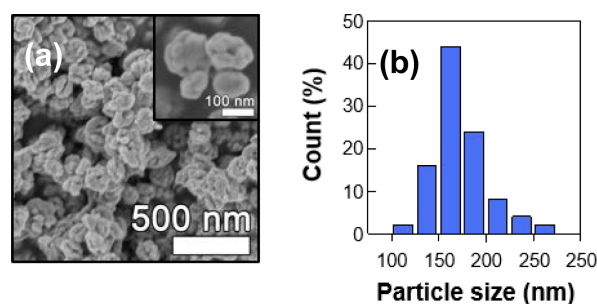


Fig. 2. (a) FE-SEM image and (b) particle size distribution of h-In₂O₃ nanoparticles.

3.2 GGS 생성 α -pinene 가스 농도 측정 결과

Autosampler와 GC-MS를 이용하여 100 ppm으로 희석한 α -pinene 용액에 대한 SCAN mode 분석을 진행하여 6.8 min의 머무름 시간(retention time)에서 α -pinene peak이 나타난다는 점을 확인했다 (Fig. 3a). 상기 결과를 바탕으로 다른 농도(5, 10, 25, 50, 100 ppm)로 희석한 α -pinene 표준 용액에 대한 SIM mode 분석을 진행했고, 얻어진 peak에 대한 peak area를 계산하여 Fig.

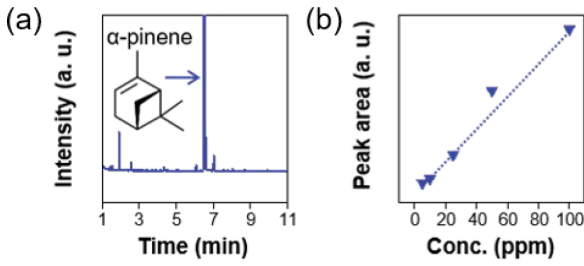


Fig. 3. (a) Chromatograms and (b) calibration curve for 5-100 ppm of α -pinene standard solutions.

3b의 검량선을 얻었다. 검량선 식은 $y = 1522x + 472.51$ (y : peak area, x : α -pinene 농도)였고, 상관계수(R^2)는 0.98로 높아 우수한 선형성을 확인할 수 있었다.

α -pinene 용액(3 $\mu\text{L/L}$)을 이용하여 발생한 α -pinene 가스의 농도를 확인하기 위해 TD/GC-MS 분석을 실시했다. α -pinene은 휘발성이 높고 물에 대한 용해도가 매우 낮으므로 [14], GGS 가동 시간이 증가함에 따라 발생하는 가스 농도가 감소할 것으로 판단했다. 이에 본 연구에서는 GGS에서 발생한 α -pinene 가스를 총 6개의 Tenax TA 튜브에 각각 5 min 동안 순차적으로 포집하고, 각 튜브에 대한 TD/GC-MS 분석을 진행했다 (Fig. 4a). 이후 TD/GC-MS 분석을 통해 확인한 peak area를 표준 용액을 이용하여 도출한 검량선과 비교하여, 최종적으로 GGS 가동 시간에 따른 α -pinene 가스의 생성 농도를 확인했다 (Fig. 4b). 실험은 총 3회 수행되었고, 이때 확인된 α -pinene 가스의 평균 농도는 첫 번째 흡착튜브의 경우 1049 ± 14.2 ppm, 6번째 흡착튜브의 경우 13 ± 4.08 ppm으로 GGS 가동 시간이 증가함에 따라 크게 감소하는 모습을 보였다.

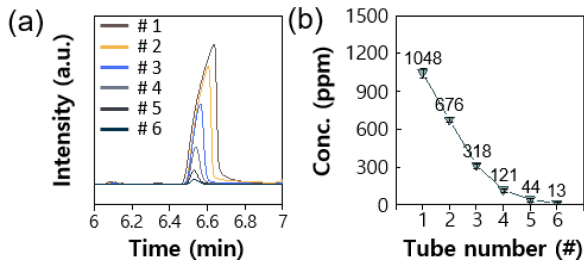


Fig. 4. (a) Chromatograms and (b) α -pinene concentrations achieved from GGS.

3.3 α -pinene 가스 감응특성 평가

구동 온도(250-350 $^{\circ}\text{C}$)에 따른 $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 센서의 α -pinene 감응 특성을 GGS와 결합된 가스 센서 챔버에서 평가했다 (Fig. 5a). 측정은 챔버 분위기를 공기 분위기에서 GGS를 5 min 간 가동하여 형성한 α -pinene 가스 분위기(평균 농도 = 1049 ± 14.2 ppm)로 전환시키는 방법으로 진행했으며, 각 온도 별로 3회씩 측정했다. 이때 상대 습도는 50 %로 고정했다. $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 센서는 온도

변화에 따라 bell-shape의 가스 감도 그래프를 보였고, 가장 높은 감도는 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났다 ($S = 14.5 \pm 1.48$). 이는 α -pinene 가스 감지를 위한 $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 센서의 최적 동작 온도가 350 $^{\circ}\text{C}$ 라는 점을 시사한다. Fig. 5b는 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1055 ppm의 α -pinene 가스에 대한 $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 센서의 저항변화 그래프이다. α -pinene 가스에 대한 가스 감도는 14.6이며, 반응시간 및 회복시간은 각각 12 s, 989 s였다. 이는 $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 센서가 α -pinene 가스를 고속으로 검지할 수 있음을 잘 보여준다.

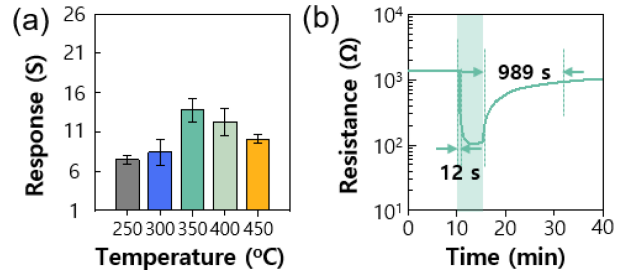


Fig. 5. (a) Gas responses (S) of $\text{h-In}_2\text{O}_3$ sensor to 1049 ± 14.2 ppm of α -pinene gas at 250-450 $^{\circ}\text{C}$ under RH 50 %. (b) Resistance change of the sensor to 1055 ppm of α -pinene gas at 350 $^{\circ}\text{C}$ under RH 50 %.

$\text{h-In}_2\text{O}_3$ 센서의 α -pinene 가스 검출 하한을 확인하기 위해 α -pinene 가스의 농도에 따른 센서의 가스 감도를 평가했다 (Fig. 6a). 센서는 1055, 680, 316, 121, 41, 13 ppm의 α -pinene 가스에 대해 각각 14.6, 8.89, 5.9, 4.06, 2.79, 1.97의 감도를 나타냈고 (Fig. 6b), 이를 기반으로 구한 감도와 α -pinene 가스 농도의 관계식은 $y = 3 \cdot 10^{-8}x^3 - 4 \cdot 10^{-5}x^2 + 0.0281x + 1$ (y : 가스 감도, x : α -pinene 가스 농도)였다 ($R^2 = 0.98$). 가스 감도가 ≥ 1.2 일 때를 가스 검출의 최소 기준으로 설정했을 때의 검출 하한을 계

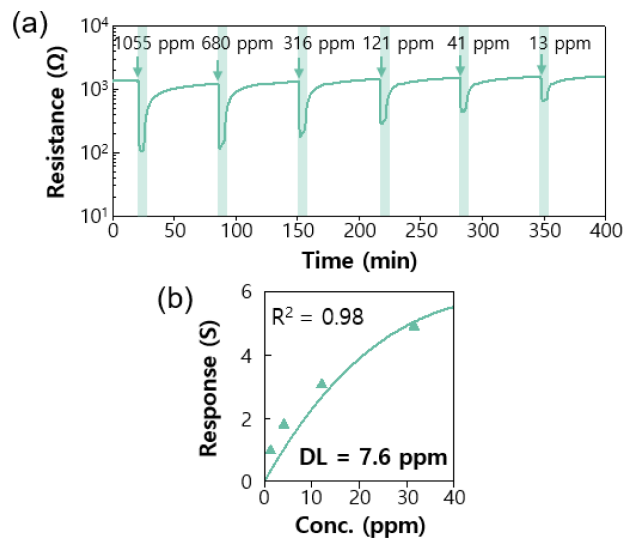


Fig. 6. (a) Resistance change of $\text{h-In}_2\text{O}_3$ sensor when exposed to 13-1055 ppm of α -pinene gas under RH 50%. (b) Gas responses as a function of α -pinene gas at 10-1055 ppm under RH 50%.

산한 결과, 본 센서의 검출 하한은 ~7.6 ppm으로 확인되었다. 이는 h-In₂O₃ 센서가 수 ppm 수준의 미량의 α -pinene 가스도 검지할 수 있다는 점을 잘 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로웨이브 보조 수열 합성법으로 합성한 h-In₂O₃ 나노입자의 α -pinene 감응특성을 보고했다. 제작된 센서는 1055 ppm의 α -pinene 가스에 대해 높은 감도를 나타냈으며, 반응시간 및 회복시간이 매우 빠르게 나타났다. 또한 본 센서는 RH 50 % 분위기에서도 α -pinene 가스에 대해 수 ppm 수준의 낮은 검출 하한을 나타냈다. 이는 가스 감도, 선택성 및 안정성의 측면에서 추가적인 연구와 적절한 수준의 성능개선이 이루어진다면, 본 센서가 산림환경 내 α -pinene 가스의 실시간 분석에 활용될 수 있다는 점을 시사한다. 본 연구결과는 산화물 반도체 가스 센서가 α -pinene 가스 검출에 잠재력이 높다는 점을 입증한 결과로, 향후 산림환경 모니터링용 가스 센서 개발을 촉발하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산림청(한국임업진흥원) 산림과학기술 연구개발사업('FTIS 2021382C10-2221-0101')의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

REFERENCES

- [1] H. Yang, J. Woo, A. N. Pae, M. Y. Um, N. C. Cho, K. D. Park, M. Yoon, J. Kim, C. J. Lee, and S. Cho, " α -Pinene, a major Constituent of pine tree oils, enhances non-rapid eye movement sleep in mice through GABA_A-benzodiazepine receptors", *Mol. Pharmacol.*, Vol. 90, No. 5, pp. 530-539, 2016.
- [2] J. Woo, H. Yang, M. Yoon, C. G. Gadhe, A. N. Pae, S. Cho, S. Cho, and C. J. Lee, "3-Carene, a phytoncide from pine tree has a sleep-enhancing effect by targeting the GABA_A-benzodiazepine receptors", *Exp. Neurobiol.*, Vol. 28, No. 5, pp. 593-601, 2019.
- [3] D. S. Kim, H. J. Lee, Y. D. Jeon, Y. H. Han, J. Y. Kee, H. J. Kim, H. J. Shin, J. W. Kang, B. S. Lee, S. H. Kim, S. J. Kim, S. H. Park, B. M. Choi, S. J. Park, J. Y. Um, and S. H. Hong, " α -Pinene exhibits anti-inflammatory activity through the suppression of MAPKs and the NF- κ B pathway in mouse peritoneal macrophages", *Am. J. Chinese Med.*, Vol. 43, No. 4, pp. 731-742, 2015.
- [4] B. Ince, M. Dadaci, I. Kilinc, P. Oltulu, and S. Yazar, "Effect of cineole, α -pinene, and camphor on survivability of skin flaps", *Turk. J. Med. Sci.*, Vol. 48, No. 3, pp. 644-652, 2018.
- [5] A. L. Matsuo, C. R. Figueiredo, D. C. Arruda, F. V. Pereira, J. A. B. Scutti, M. H. Massaoka, L. R. Travassos, P. Sartorelli, and J. H. G. Lago, " α -Pinene isolated from *Schinus terebinthifolius* Raddi (Anacardiaceae) induces apoptosis and confers antimetastatic protection in a melanoma model", *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol. 411, No. 2, pp. 449-454, 2011.
- [6] W. Q. Chen, B. Xu, J. W. Mao, F. X. Wei, M. L. T. Liu, X. B. Jin, and L. R. Zhang, "Inhibitory effects of α -pinene on hepatoma carcinoma cell proliferation", *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, Vol. 15, No. 7, pp. 3293-3297, 2014
- [7] D. H. Lee, K. S. Park, S. H. Lee, H. M. Song, K. W. Lee, H. Y. Jeong, G. Y. Seo, Y. G. Cho, and E. S. Kim, "Distribution characteristics on volatile organic compounds at the forest of Mt. mudeung and downtown", *Anal. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 3, pp. 246-254, 2015.
- [8] Y. J. Kim, B. J. Cho, M. S. Ko, J. M. Jung, H. R. Kim, H. S. Song, J. Y. Lee, S. S. Sim, and C. J. Kim, "Anti-oxidant and anti-aging activities of essential oils of *pinus densiflora* needles and twigs", *Yakhak Hoeji*, Vol. 54, No. 4, pp. 215-225, 2010.
- [9] S. M. Majhi, A. Mirzaei, H. W. Kim, S. S. Kim and T. W. Kim, "Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review", *Nano Energy*, Vol. 79, p. 105369, 2021.
- [10] B. Chen, C. Liu, L. Ge, and K. Hayashi, "Localized surface plasmon resonance gas sensor of Au nano-islands coated with molecularly imprinted polymer: Influence of polymer thickness on sensitivity and selectivity", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 231, pp. 787-792, 2016.
- [11] K. A. Weerakoon, J. H. Shu, M. K. Park, M. A. Auad, and B. A. Chin "Detecting insect infestation using a polymer based sensor array", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 174, pp. 506-512, 2012.
- [12] T. T. Liang, D. S. Kim, J. W. Yoon, and Y. T. Yu, "Rapid synthesis of rhombohedral In₂O₃ nanoparticles via a microwave-assisted hydrothermal pathway and their application for conductometric ethanol sensing", *Sens. Actuators B Chem.*, Vol. 346, p. 130578, 2021
- [13] J. W. Yoon, S. H. Choi, H. S. Kim, H. W. Jang, Y. C. Kang, and J. H. Lee, "Trimodally porous SnO₂ nanospheres with three-dimensional interconnectivity and size tunability: a one-pot synthetic route and potential application as an extremely sensitive ethanol detector", *NPG Asia Mater.*, Vol. 8, No. 3, p. e244, 2016.
- [14] G. Misra, S. G. Pavlostathis, E. M. Perdue, and R. Araujo, "Aerobic biodegradation of selected monoterpenes", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 45, No. 6, pp. 831-838, 1996.