



## Trimethylamine Gas 측정을 위한 TiO<sub>2</sub>, Pd, Pt 및 In이 첨가된 SnO<sub>2</sub> 가스 센서의 특성

정순분 · 전재목 · 이인선\* · 이형락\*\* · 박영호\*\*\* · 최성우\*\*\*\* · †이창섭

계명대학교 화학과, \*계명대학교 식품가공학과, \*\*경북대학교 물리학과,

\*\*\*진주국제대학교 소방방재학부, \*\*\*\*계명대학교 에너지환경학과

(2006년 9월 19일 접수, 2007년 3월 21일 채택)

## Gas Sensing Characteristics of SnO<sub>2</sub> added with TiO<sub>2</sub>, Pd, Pt, and in for Trimethylamine Gas

Soon-Boon Jung · Jae-Mok Jun, In-Sun Lee\* · Hyeong-Rag Lee\*\* · Young-Ho Park\*\*\* ·  
Sung-Woo Choi\*\*\*\* · †Chang-Seop Lee

*Department of Chemistry Keimyung University*

*\*Department of Food Processing Keimyung University*

*\*\*Department of Physics, Kyungpook National University*

*\*\*\*Department of Fire & Disaster Prevention Engineering, Jinju International University*

*\*\*\*\*Department of Environment Science Keimyung University*

*(Received 19 September 2006, Accepted 21 March 2007)*

### 요 약

TiO<sub>2</sub>, Pd, Pt와 In을 사용하여 trimethylamine gas에 대한 감도를 향상시키는 SnO<sub>2</sub> 가스센서에 대하여 연구하였다. 금속-SnO<sub>2</sub> 후막은 백금전극이 내장된 알루미늄 지지체에 스크린 법으로 제작하였다. 센서의 특성은 검출가스 농도의 함수로서 반응기내 각 센서의 전기적 저항을 측정하여 조사하였으며, 100~1000 ppm범위의 trimethylamine, dimethylamine과 암모니아가스에 대하여 측정하였다. 그 결과, 금속-SnO<sub>2</sub>의 가스 검출특성은 금속의 종류와 양에 따라 결정되었으며, 250°C에서 trimethylamine에 대한 센서의 감도와 선택성은 1 wt% Pd와 10 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 때 감도가 가장 우수한 것으로 나타났다.

**Abstract** – This study investigates the use of TiO<sub>2</sub>, Pd, Pt, and In which greatly improves a sensitivity to trimethylamine gas. The metal-SnO<sub>2</sub> thick films were prepared by screen-printing method onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates with platinum electrode. The sensing characteristics were investigated by measuring the electrical resistance of each sensor in a test box as a function of detecting gas concentration. This was then used to detect trimethylamine, dimethylamine, and ammonia vapours within the concentration range of 100-1000 ppm. The gas sensing properties of metal-SnO<sub>2</sub> mixed thick films depended on the content and variety of metal. It was found that sensitivity and selectivity of the films doped with 1 wt% Pd and 10 wt% TiO<sub>2</sub> for trimethylamine gas showed the best result at 250°C.

**Key words** : Gas sensor, SnO<sub>2</sub>, Trimethylamine

### I. 서 론

근래에 음식물의 안정성 문제가 제기되면서 식품산업에서는 신선도를 측정하는 것이 중요한 문제로 대두되었다. 현재 식품산업 중에서 생선의 신선도를 측정하는 방법에는 육안으로 파악하는 방법과 생선의 ATP 분

해 시 나타나는 화학적 변화를 측정하는 방법이 있다. 이 방법들은 식품의 형태나 냄새 및 색의 변화를 바탕으로 신선도를 판단하므로 정확성이 떨어지고 시간과 여러 가지 조건이 많이 요구되며, 전문가의 기술이 필요하다. 그리하여 생선의 형태가 파괴되지 않고, 비전문가도 이를 실시간으로 검출할 수 있는 기술개발이 필요한 실정이다.

생선의 경우 신선도가 떨어질수록 trimethylamine,

†주저자:surifkm@kmu.ac.kr

dimethylamine, 암모니아 등과 같은 가스가 방출되는데, 특히 trimethylamine gas는 생선의 신선도가 떨어질수록 발생량이 급격히 증가한다. 따라서 Trimethylamine gas의 발생량을 측정하면 생선의 신선도를 측정할 수 있다. 이때, 반도체 가스센서를 이용하면 생선의 신선도를 간접적으로 측정할 수 있는데, 이는 가스 흡착에 따른 저항의 변화에 따라 센서물질의 전도도가 변화하는 성질을 이용하는 것이다. 이러한 반도체형 가스센서의 재료로는 SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> 등이 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 SnO<sub>2</sub>를 주 물질로 하고, 순수 SnO<sub>2</sub>에 전기적 특성의 안정화를 위해 금속 산화물인 TiO<sub>2</sub>를 첨가하고, 선택성과 감도를 증대하기 위해 촉매금속인 Pd, Pt, In 등을 일정 무게비로 첨가하여 만들어진 센서물질을 스크린 법으로 후막을 형성하였다. 이 후막을 가지고, 동작온도와 가스농도에 따른 감도와 선택성을 조사하였다.

## II. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

기본물질인 순수 SnO<sub>2</sub>(Aldrich, 99.9%) 분말에 금속 산화물과 촉매금속을 함침법으로 첨가하였다. 함침법은 촉매금속을 일정한 무게비가 되도록 평량하여 비이커에 넣고, 염산을 첨가하여 촉매금속을 완전히 녹인 후 증류수를 첨가하여 균일용액을 만들었다. 금속 산화물 첨가실험으로부터 얻어진 SnO<sub>2</sub>를 담그어서 금속 촉매염을 함침시킨 후 자기교반기로 교반하면서 서서히 가열하여 제조하였다. 이를 600°C에서 2시간 하소 후 분

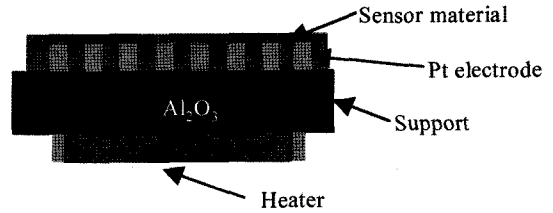


Fig. 1. Structure of the gas sensor.

쇄하여 센서물질을 얻었다. 센서물질의 성분과 비는 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 가스센서 제작

후막은 제조된 센서물질로 제작하였다. 제작과정은 감지막인 센서물질을 후막으로 형성하는 부분과 전극 및 히터를 형성하는 부분이 있다. 감지막 전극과 히터가 내장된 8.08 mm×10 mm×0.68 mm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판을 지지체로 사용하였다. 첨가물을 변화시켜 제조된 각각의 센서물질 분말에 대하여 분말무게의 10 wt%가 되도록 유기물인 ethylene glycol과 증류수 20 wt%를 첨가하여 paste 상태로 만들어 Pt 전극이 형성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판 위에 스크린 법으로 후막을 형성하였다. 형성된 후막은 110°C에서 24시간 동안 건조 후 600°C에서 2시간 동안 열처리하였다. Fig. 1은 후막 가스센서의 단면도이다.

이렇게 제작된 가스센서를 지름 10 mm인 1.5 l 용량의 용기에 높이 40 mm 위치에 고정시킨 후 히터에 전류를 흘려 센서의 측정온도를 조절하였다. 용기 내에 감지 가스를 주입하고, 팬을 동작시킨 후 평형농도에 도달될 때 일렉트로미터로 저항변화를 측정하였다. 센

Table 1. Dopants and weight ratio of sensor material.

A material	Metal oxide	Metal catalyst		
		Pd	Pt	In
SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>			
100	0	0	0	0
99	1	0	0	0
99	0	1	0	0
99	0	0	1	0
99	0	1	0	1
95	5	0	0	0
90	10	0	0	0
90	10	1	0	0
90	10	0	1	0
90	10	0	0	1

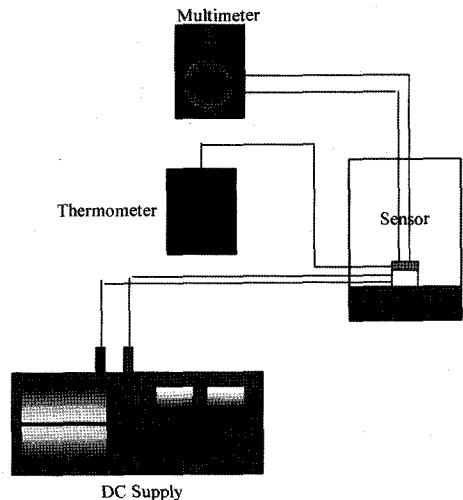


Fig. 2. Experimental set-up used for gas-sensing experiments.

서의 감도는 공기 중에서의 가스저항에 대한 가스의 유입에 따라 변화된 저항의 비를 의미하며, 다음 식으로 정의하였다.

$$S = R_a/R_g$$

R<sub>a</sub>는 가스 주입 전의 저항이고, R<sub>g</sub>는 가스 주입 후 저항이다. 일반적으로 S 값이 클수록 센서의 감도가 우수한 것을 의미한다.

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 가스 측정 장치도이다.

### III. 결과 및 고찰

반도체 가스센서는 온도에 따라 저항이 변화한다. 따라서 흡착에 필요한 에너지를 얻기 위해 동작온도가 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 특히, trimethylamine gas의 감도와 선택성은 낮은 온도에서 센서물질에 따라 다르므로 반도체 가스센서의 중요한 변수가 되었다.

#### 3.1. 센서물질의 두께에 대한 영향

Fig. 3은 trimethylamine gas 농도를 변화시키면서 SnO<sub>2</sub> 센서 막의 두께에 따른 감도를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 센서물질의 막 두께가 얇을수록 감도가 좋은 것을 알 수 있었으며, 본 연구에서는 막 두께가 20 μm일 때 가장 좋은 감도를 나타내었다. 또한 150 μm이나 100 μm는 별 차이가 없지만, 50 μm와는 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2. 센서물질의 온도 영향

Fig. 4는 SnO<sub>2</sub>에 금속 산화물의 양과 촉매금속의 중

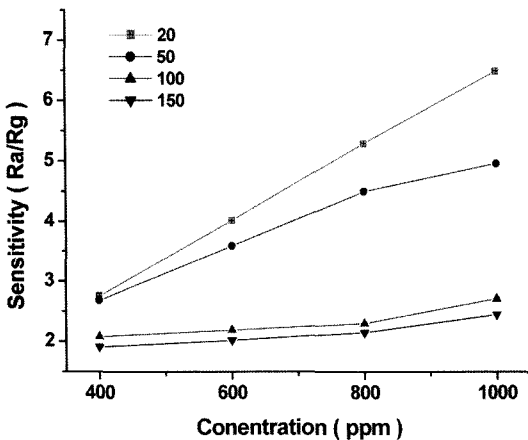


Fig. 3. Sensitivity of gas sensor with SnO<sub>2</sub> thick films to the various concentrations of trimethylamine gas at 250°C.

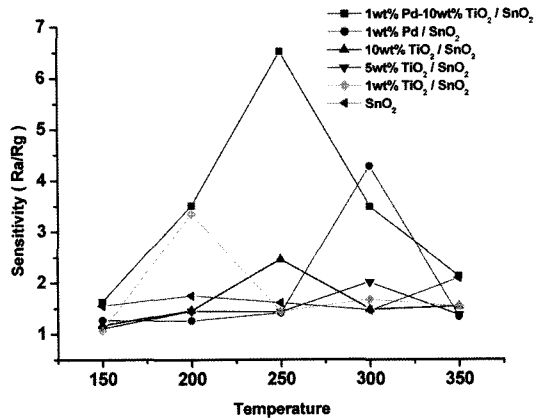


Fig. 4. Sensitivity of the gas sensor with the temperature of trimethylamine as (gas concentration : 100 ppm).

류에 따라 온도를 변화시켰을 때 감도의 변화를 나타낸 것이다. SnO<sub>2</sub>는 모든 농도에 대하여 250°C에서 좋게 나타나는 반면, SnO<sub>2</sub>에 1 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가하면 200°C로 온도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 SnO<sub>2</sub>에 10 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가하거나 1 wt% Pt과 10 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우 감도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 이것은 금속 산화물의 양과 촉매금속의 종류에 따라 활성화 에너지가 적당한 온도에서 빠르게 변화하기 때문이다.

#### 3.3. 금속 산화물의 양에 따른 감도

Fig. 5는 금속 산화물인 TiO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 가스 센서의 감도를 동작온도 250°C에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 SnO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가

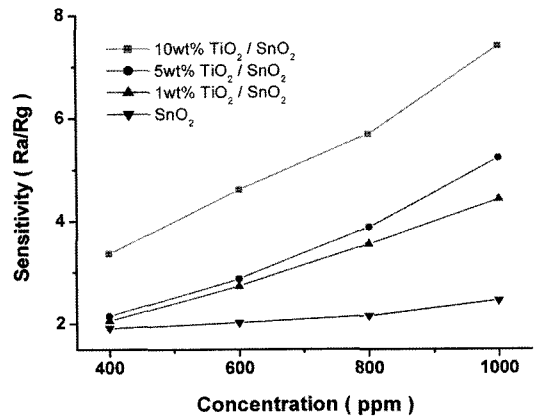


Fig. 5. Sensitivity of the gas sensor with various metal oxides to the various concentrations of trimethylamine gas for at 250°C.

할수록 감도가 증가하는 것을 알 수 있었다. SnO<sub>2</sub>는 가스농도에 따라 감도가 별 차이가 없는 것으로 나타났고, 1 wt% TiO<sub>2</sub>와 5 wt% TiO<sub>2</sub>를 SnO<sub>2</sub>에 첨가했을 때 감도는 나타나지만, 두 센서물질의 감도 차이는 근소하였다. 10 wt% TiO<sub>2</sub>를 SnO<sub>2</sub>에 첨가했을 때는 가스농도에 따라 감도가 많이 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 이것은 10 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가했을 경우가 전기적으로 더 안정화되기 때문이다.

### 3.4. 가스 종류에 따른 센서물질의 선택성

Fig. 6은 SnO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 첨가하는 양과 촉매의 종류에 따라 trimethylamine gas, dimethylamine gas, 암모니아 가스에 대한 센서물질의 감도를 250°C에서 농도에 따라 나타낸 것이다. 센서물질의 온도가 250°C일 때 trimethylamine gas의 감도가 가장 좋았기 때문에 다른 가스도 250°C일 때 측정하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 1 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>의 경우 차이는 조금 밖에 나타나지 않았고, 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>는 1 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>보다 차이가 더 나타나지만, 촉매를 첨가하였을 때보다

가스에 대한 선택성이 좋지 않은 것을 알 수 있으며, 1 wt% Pd + 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>일 경우 가장 선택성이 좋은 것을 알 수가 있었다. 이것은 1 wt% Pd + 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>일 경우가 dimethylamine gas나 암모니아 가스보다 trimethylamine gas를 잘 분해시키고, 반응을 활성화시켜 선택성을 향상시키는 것으로 생각된다.

### 3.5. 촉매금속의 종류에 따른 영향

Fig. 7은 촉매금속의 종류에 따라 측정 가스의 감도를 나타낸 것이다. 금속 산화물이 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>인 시스템을 기본 센서물질로 하여 여러 가지 촉매금속을 첨가하였다. 그림에서 알 수 있듯이 In이나 Pt은 오히려 첨가전 보다 감도가 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 Pd을 첨가했을 때 감도가 다른 촉매제 및 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>일 경우보다 더 좋은 것을 알 수 있었다. 따라서 1 wt% Pd + 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>의 센서물질이 환원성 가스인 trimethylamine gas를 다른 센서물질에 비해 빠른 속도로 산화시키고, 좋은 선택성을 보인다는 것을 알 수 있었다.

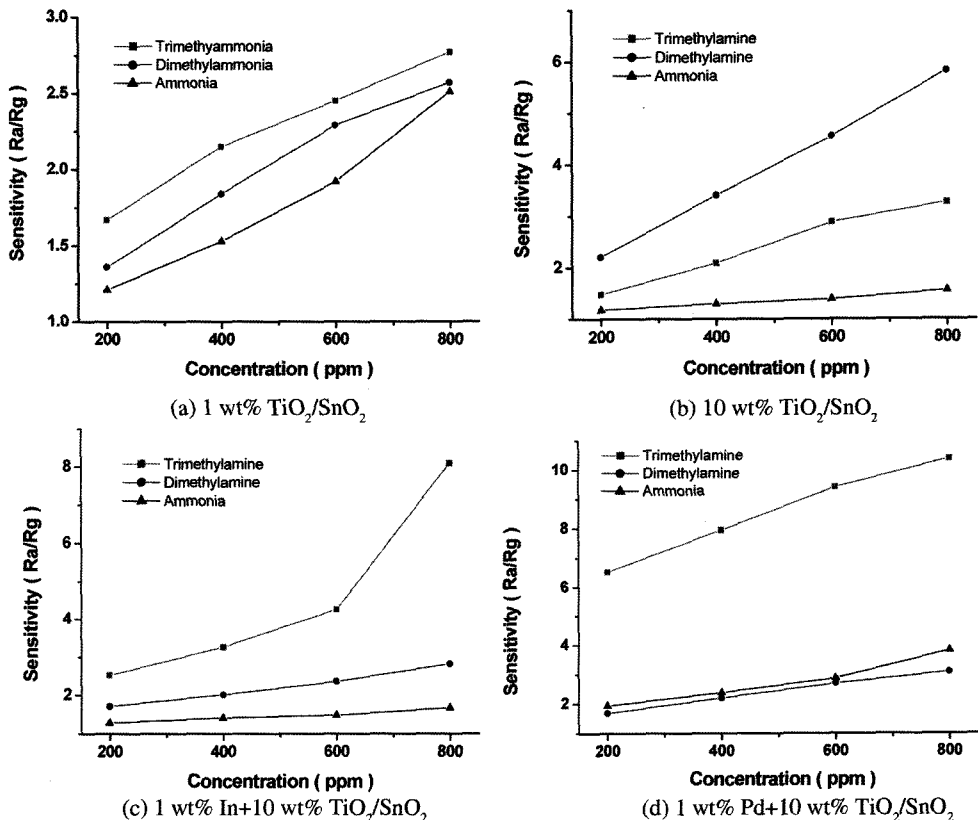


Fig. 6. Selectivity of the gas sensor to the different gas at 250°C.

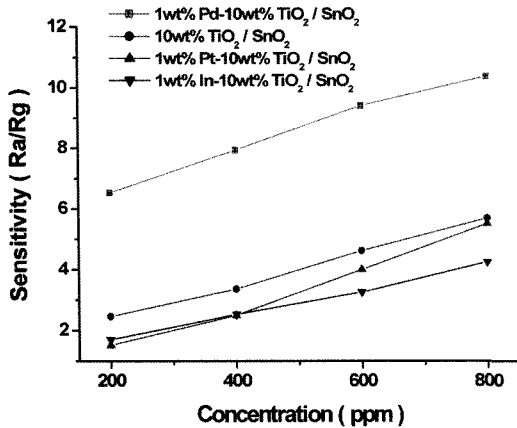


Fig. 7. Sensitivity of the gas sensor with the catalysts to the various concentrations of trimethylamine gas at 250°C.

#### IV. 결 론

SnO<sub>2</sub>에 금속 산화물인 TiO<sub>2</sub>를 첨가하고, 촉매금속으로 Pd, Pt 및 In을 첨가한 가스센서를 제작하여 각종 가스에 대한 감도와 선택성을 측정하였다. 그 결과, 센서 물질의 막이 얇을수록 감도가 좋았으며, TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 감도와 선택성이 증가하였다. 가스센서의 작동온도는 250°C일 때가 가장 좋은 결과를 보였으며, 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>에 촉매금속인 Pd가 첨가되었을 때 Pt나 In보다 감도 및 trimethylamine gas에 대한 선택성이 더 좋은 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서는 1 wt% Pd + 10 wt% TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 물질계가 trimethylamine gas를 감지하는데 가장 좋은 센서시스템인 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-03-

02) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Kwon, T.H., S.H. Park, J.Y. Ryu, and H.H. Choi, "Zinc Oxide Thin Film doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Sensitive Sensor for Trimethylamine Gas", *Sensor and Actuators, B*, **46**, 75-79, (1998)
- [2] Arshak, K. and I. Gaidan, "Gas Sensing Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Screen-Printed Thick Films", *Sensor and Actuators, B*, **111-112**, 58-62, (2005)
- [3] Wach, M.S., G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, and L.A. Patil, "Modified Zinc Oxide Thick Film Resistors as NH<sub>3</sub> Gas Sensor", *Sensor and Actuators, B*, **115**, 128-133, (2006)
- [4] Pengfeng Guo and Haibo Pan, "Selectivity of Ti-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics as an Ammonia", *Sensor and Actuators, B*, **114**, 762-767, (2006)
- [5] Zhu, B.L., C.S. Xie, W.Y. Wang, K.J. Huang, and J.H. Hu, "Improvement in Gas Sensitivity of ZnO Thick Film to Volatile Organic Compounds(VOCs) by adding TiO<sub>2</sub>", *Materals Letters* **58**, 624-629, (2004)
- [6] 박보선, 홍광준, 김호기, 박진성, "SnO<sub>2</sub>-ZnO계 후막 센서 구조에 따른 CO 감지 특성", *센서학회지*, **11**(3), 155-162, (2002)
- [7] 박성현, 최우창, 김성우, 류지열, 최혁환, 이명교, 권태하, "TMA 가스 선택성 향상을 위한 ZnO계 박막 센서의 제작 및 특성", *센서학회지*, **9**(1), 36-42, (2000)
- [8] 유도준, 준 타마키, 노리오 미우라, 노보루 야마조에, 박순자 "박막형 가스센서에 있어서 가스 감지 속도에 대한 막 두께의 영향", *한국재료학회지*, **6**(7), 716-722, (1996)
- [9] 민봉기, "안정한 특성을 가진 SnO<sub>2</sub> 가스센서의 제조 방법에 관한 연구", *박사학위논문 영남대학교도서관* 15-40 (2003)