



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0102765
(43) 공개일자 2010년09월27일

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01) G01N 27/16 (2006.01)

G01N 33/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0020981

(22) 출원일자 2009년03월12일

심사청구일자 2009년03월12일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구 달서구 신당동 1000번지

한국이엔에쓰 주식회사

대구광역시 달서구 호림동 3-13

(72) 발명자

최경진

대구 동구 방촌동 925-99번지

이창섭

대구 달서구 월성동 1261 월성자이 104-1001

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김일환

전체 청구항 수 : 총 9 항

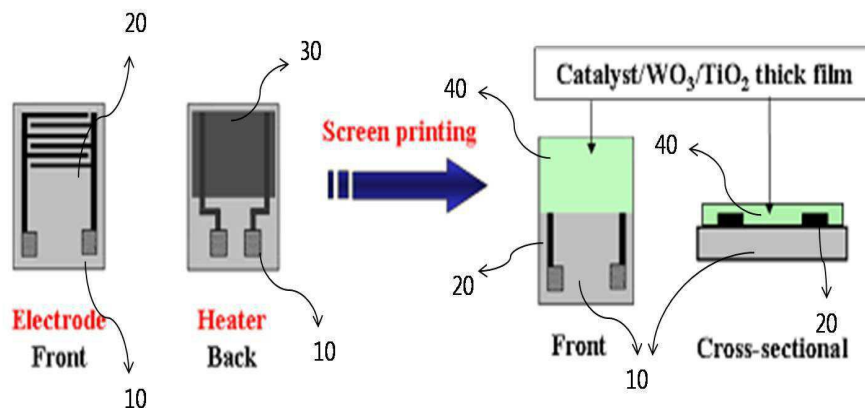
(54) 휘발성 염기질소 가스 측정을 위한 가스센서 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가스 센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 기판과; 상기 기판의 전면에 형성된 전극과; 상기 전극을 커버하며, TiO_2/WO_3 나노분말을 재질로 하는 센서물질로 형성된 감지막과; 상기 기판의 후면에 형성된 히터를 포함한다.

이와 같은 본 발명을 제공하면, 휘발성 염기질소 가스에 관한 감도가 뛰어나 가스 측정에 대한 감도가 매우 높은 가스센서를 제공할 뿐만 아니라, 이를 용이하면서 제조단가가 낮은 제조방법을 제공할 수 있다. 또한 최적의 온도에서 측정을 하는 경우 감도가 현저히 뛰어난 가스센서를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이경희

대구광역시 달서구 월성동 1261 월성자이아파트
104-1001호

이형락

대구광역시 수성구 범어동 371번지 궁전맨션 2동
609호

특허청구의 범위

청구항 1

가스 센서에 있어서,

기관과;

상기 기관의 전면에 형성된 전극과;

상기 전극을 커버하며, TiO_2/WO_3 나노분말을 재질로 하는 센서물질로 형성된 감지막과;

상기 기관의 후면에 형성된 히터를 포함하는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 WO_3 는 10 내지 20 중량% 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 센서물질에 Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 금속 촉매는 1 내지 3 중량% 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서.

청구항 5

기관의 전면에 전극을 형성하는 단계;

상기 기관의 후면에 히터를 형성하는 단계; 및

상기 전극을 커버하며, WO_3 에 TiO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 감지막을 형성하는 단계는 TiO_2 분말을 형성하는 단계와,

상기 TiO_2 분말과 WO_3 분말을 혼합하여 TiO_2/WO_3 분말을 형성하는 단계 및

상기 TiO_2/WO_3 분말을 소성시킨 후 분쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 WO_3 계 가스 센서의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 감지막 형성 단계에서, 전체 중량대비 상기 WO_3 는 10 내지 20 중량% 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하

는 WO₃계 가스 센서의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 감지막 형성 단계에서, Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 WO₃계 가스 센서의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 감지막 형성 단계에서, 전체중량 대비 상기 금속 촉매는 1 내지 3 중량%의 범위에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 WO₃계 가스 센서의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 육류등의 부패로 인하여 발생하는 휘발성 염기질소 가스(VBN)의 측정을 위한 가스센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 소비자들의 소득 증대와 건강에 대한 의식의 증가로 인하여 식품 소비 패턴 중 하나는 곡류 소비의 감소와 더불어 육류의 소비가 지속적으로 증가하였다. 또한 소비자들의 육류 구매 시 구입 가격보다는 맛과 품질의 우수성을 추구하고 있고 특히 식품의 안전성 측면을 고려하여 식품을 구입한다.

[0003] 육류의 신선도의 기존의 측정 방법들은 육류의 형태나 냄새, 색의 변화를 바탕으로 선도를 판단하므로 정확성이 떨어지며, 전문기관에서 연구원에 의해 첨단 장비로 분석이 가능하고, 시간과 지식이 요구되며, 육류의 형태가 파괴되고 측정시간이 길어서 실용성이 떨어지게 된다. 최근에는 생체성분이나 조직세포의 센서를 사용한 식품 분석용 바이오센서가 개발되고 있으나 사용 조건이 까다로우며, 물리센서나 화학센서 보다 안정성이 떨어지는 문제를 가지고 있다.

[0004] 육류의 신선도를 과학적인 수치로 알기 위해서 육류에서 나오는 가스를 감지하는 방법이 있다. 육류가 부패하기 시작하면 trimethylamine(TMA), dimethylamine(DMA), ammonia 등의 휘발성염기질소 가스가 방출된다. 특히 육류가 부패하면서 발생하는 휘발성 염기질소 물질 중 trimethylamine과 ammonia가 가장 많이 발생된다.

[0005]

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상술한 문제를 해결하기 위해 본 발명은 사용조건이 간단하고 안정성이 뛰어나며 휘발성 염기질소 가스에 대한 감도 및 선택성이 뛰어난 가스센서를 제공하고자 함이다. 또한 낮은 단가로 용이하게 가스센서를 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 함이다.

과제 해결수단

[0007] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 특징은 가스 센서(50)에 있어서, 기판과; 상기 기판의 상면에 형성된 전극과; 상기 전극을 커버하며, TiO₂/WO₃ 나노분말를 재질로 하는 센서물질로 형성된 감지막과; 상기 기판의 하면에 형성된 히터를 포함한다.

- [0008] 여기서, 상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 WO_3 는 10 내지 20 중량% 범위를 갖는 것이 바람직하고, 상기 감지물질에 Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 바람직하게는 상기 센서물질의 전체중량 대비, 상기 금속 촉매는 1 내지 3 중량% 범위를 갖는 것일 수 있다.
- [0009] 그리고 본 발명의 제2 특징은, WO_3 계 가스 센서 제조방법에 있어서, 기판의 상면에 전극을 형성하는 단계와; 상기 기판의 하면에 히터를 형성하는 단계; 및 상기 전극을 커버하며, WO_3 에 TiO_2 를 첨가하여 감지막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0010] 또한, 상기 감지막을 형성하는 단계는 TiO_2 분말을 형성하는 단계와, 상기 TiO_2 분말과 를 혼합하여 TiO_2/WO_3 분말을 형성하는 단계 및 상기 TiO_2/WO_3 분말을 소성시킨 후 분쇄하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0011] 더 나아가, 상기 감지막 형성 단계에서, 전체 중량대비 상기 WO_3 는 10 내지 20 중량% 범위에서 첨가되는 것이 바람직하고, 상기 감지막 형성 단계에서, Pd, In, Ru, Pt 중 어느 하나의 금속 촉매가 더 첨가되는 것이 역시 바람직하다.
- [0012] 또한, 바람직하게는 상기 감지막 형성 단계에서, 전체중량 대비 상기 금속 촉매는 1 내지 3 중량%의 범위에서 첨가되는 것일 수 있다.

효 과

- [0013] 이와 같은 본 발명을 제공하면, 사용조건이 간단하고 안정성이 뛰어나며 휘발성 염기질소 가스에 대한 감도 및 선택성이 뛰어난 가스센서를 제공하게 되고, 또한 낮은 단가로 용이하게 가스센서를 제조할 수 있는 제조방법을 제공할 수 있게 된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하에서 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 WO_3 계 가스 센서(50)의 구조를 예시한 도면이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 기판(10)의 전면에 전극(20)이 형성되고, 형성된 전극(20) 일부에 감지막(40)을 형성하고, 그 후면에 히터(30)가 형성된다. 본 발명에 따른 센서(50)의 감지막(40)은 TiO_2/WO_3 나노 분말을 이용한 막으로 형성하거나, 금속촉매 물질을 혼합하여 막을 형성하는 구조로서, 트리메틸아민(Trimethylamine) 또는 암모니아와 같은 휘발성 염기 질소 물질에 반응성이 뛰어나 센서(50)의 높은 반응도(sensitivity)를 제공하는 효과가 있다.
- [0016] 도 1을 참조하면, 감지막(40), 전극(20) 및 히터(30)가 내장된 기판(10)은 일반적인 알루미늄 기판(10)($13mm \times 8mm \times 0.67mm$)을 사용하고, 이 기판(10)의 전면은 전극(20)이 형성된 부분으로 0.5mm 간격으로 세 쌍을 형성한다. 후면에는 히터(30)를 형성하는 부분으로 Ni-Cr로 구성한다. 물론 기판(10)의 재질이나 히터(30)의 재질은 상술한 것 이외에도 내구성 및 열 전도성 측면에서 우수한 다른 물질을 채용할 수 있음은 물론이다.
- [0017] 여기서, TiO_2/WO_3 나노 분말의 비율은 TiO_2 /는 15wt% 로 하고, WO_3 나노 분말은 1wt%로 하는 것이 바람직하다. 또한 측정 온도는 약 350℃ 부근에서 측정하는 것이 바람직하다. 이는 트리메틸아민(Trimethylamine) 또는 암모니아와 같은 휘발성 염기 질소에 반응성이 뛰어나기 때문이다.
- [0018] 이하에서 본 발명에 따른 가스 센서(50)의 제조방법과 이에 따른 실험 데이터를 설명하기로 한다.
- [0019] 도 2는 본 발명에 따른 WO_3 계 가스 센서(50)의 제조방법의 흐름도를 예시한 도면이고, 도 3은 본 발명에 따른 WO_3 계 가스 센서(50)를 이용하여 휘발성 염기 질소 가스를 측정하는 측정시스템 구성도를 예시한 도면이다.
- [0020] 도 1에 나타난 가스센서(50)를 제조하기 위해서, 먼저 알루미늄을 재질로 하는 기판(10) 전면에 전극(20)을 형성한다.(S100) 여기서 기판(10)은 상술한 바와 같이 일반적인 알루미늄 기판(10)을 측정시스템에 맞는 정정한 크기로 형성하고, 이 기판(10)의 전면에 전도성 높은 물질(Cu, Au, Ag, Pt 등)을 약 0.5mm 간격으로 세쌍을 형

성하여 제조한다.

[0021] 전극(20)을 형성하고 난 후, 상기 기관(10) 후면에 열전도성이 높은 물질의 히터(30)를 형성하고(S200), 센서물질의 감지막(40)(후막)(S300)을 형성하여 가스센서(50)를 제조하게 된다.

[0022] 센서물질의 제조과정

[0023] TiO_2 나노 분말을 제조하는 방법은 감지물질로서 sol-gel법으로 제조한 TiO_2 를 이용한다. 0.1 mol의 titanium butoxide($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 34mL와 Ethyl alcohol anhydride($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 40mL를 혼합한 다음, Acetic acid(CH_3COOH) 4mL와 증류수 4mL와 alcohol anhydride($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 80mL를 혼합한 용액을 계속 교반시키면 TiO_2 sol이 형성하고, 이것을 상온에서 56시간 방치하면 균질한 TiO_2 gel이 형성된다.

[0024] 형성된 TiO_2 를 증류수에 세척하고, 세척된 침전물은 100°C 에서 12시간 동안 건조하고 $300 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 2시간 동안 소성을 한 후 분쇄하여 이산화타이타늄(TiO_2) 나노 분말을 제조한다.(S310)

[0025] 그리고 나서, 센서물질의 전기적 특성의 안정화를 위하여 WO_3 를 다양한 조성비율로 탈이온수에 혼합한 후 자기교반기로 교반하면서 주 물질인 TiO_2 에 첨가한다.(S320) 또한 가스센서(50)의 기본적인 조건인 감도와 선택성을 향상시키기 위하여 촉매금속을 함침법으로 첨가하며, 함침법의 경우 전이금속인 Pd와 Pt, Ru, In을 1~3wt% 무게비가 되도록 칭량한 후 비이커에 넣고 염산 1mL를 첨가하여 전이금속을 완전히 녹인 후 증류수를 첨가하여 균일 용액을 제조한다.

[0026] 그리고 나서 TiO_2 분말이나 WO_3/TiO_2 분말을 첨가하여 전이금속을 함침시킨 후 자기교반기로 교반하면서 서서히 가열하여 전이금속이 담지된 TiO_2 분말이나 TiO_2/WO_3 나노 분말을 제조한다.(S330) 이렇게 얻은 물질을 110°C 에서 12시간 건조하고 600°C 에서 2시간 소성시킨 후 분말을 분쇄하여 센서물질을 얻는다.

[0027] 후막 센서의 제작 및 측정

[0028] 상술한 센서물질을 이용해 전극(20)이 형성된 상기 기관(10)에 센서물질의 후막을 형성하는 과정을 도 1을 참조하여 설명하면, 전극(20) 및 히터(30)가 내장된 기관(10)은 일반적으로 사용하는 제품을 이용하는 것이 가능하다. 즉, 알루미늄 기판(10) ($13\text{mm} \times 8\text{mm} \times 0.67\text{mm}$)의 앞면은 전극(20) 부분으로서 Pt를 0.5mm 간격으로 세 쌍을 형성하고, 뒷면에는 히터(30)를 형성하는 부분으로서 Ni-Cr으로 구성한다.

[0029] 각각의 센서물질에 대한 후막은 분말 무게의 10wt%가 되도록 바인더인 Ethylene glycol과 30wt%의 증류수를 첨가하여 적당한 점도를 가진 페이스트(paste)를 전극(20)부분이 형성된 알루미늄 기판(10) 위에 스크린 프린팅하여 구성한다. 형성된 후막 소자는 상온에서 24시간 건조하고 대류 건조기에서 $5^\circ\text{C}/10\text{min}$ 로 승온하여 110°C 에서 12시간 건조 후 600°C 에서 1시간 동안 열처리하여 제조한다.

[0030] 가스센서를 이용한 가스 측정

[0031] 도 3은 본 발명에 따른 가스 센서(50)를 이용하여 휘발성 염기 질소 가스를 측정하기 위한 가스측정장치의 구성을 예시한 도면이다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 상술한 방법으로 제조된 가스센서(50)를 1L 용량의 챔버(100)에 고정 시킨 후 소자 내부에 있는 전자를 없애기 위해 측정온도와 동일한 온도에서 12시간 동안 안정화 처리를 한다.

[0032] 반도체센서(50)에 작동온도에 해당하는 열을 가해주기 위해 DC 전원(power supply) (HC2330AD)(200)를 사용하여 소자에 일정한 전압을 공급하고, 센서(50)기관(10)의 온도측정과 저항측정은 Digital Thermometer(MS-1280, Metex)(300)를 이용하여 각각 측정한다.

[0033] 감지가스는 250ppm trimethylamine과 250ppm ammonia를 혼합하여 100 kg/cm^2 으로 충전한 500ppm의 혼합가스를 주문제조하여 사용하였다. MFC(M3 030V, Line-Tech)와 MFC controller(FM30VE, Line-Tech)(550)를 이용하여 가

스공급부(500)에서 주입하고자 하는 혼합가스 농도별로 용기 내에 감지가스를 주입하였다.

[0034] 팬을 동작시킨 후 평형농도에 도달될 때 멀티미터(300)로 저항변화를 측정하였다. 상술한 모든 구성 장비는 제어부(600)에서 통합 제어된다. 센서(50)의 감도는 공기 중에서의 가스저항에 대한 가스의 유입에 따라 변화된 저항의 비를 다음과 [수학식 1]같이 나타내었다.

수학식 1

[0035] $S = R_a/R_g$

[0036] 여기에서 R_a 는 가스 주입 전의 저항이며, R_g 는 가스 주입 후 저항이다. 일반적으로 본 논문에서 사용한 물질과 같은 n형 반도체 센서(50)로 환원성 가스를 감지하게 되면 저항이 감소하게 되므로 S 값이 클수록 센서(50)의 감도가 우수한 것을 의미한다.

[0037] 센서물질의 특성 분석

[0038] 도 4는 본 발명에 따른 센서물질의 TiO_2 분말 및 TiO_2 에 WO_3 와 금속촉매의 혼합 분말의 XRD 패턴을 예시한 그래프이고, 도 5는 본 발명에 따른 실시예로서 $In/WO_3/TiO_2$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. 본 발명에 따른 실시예에서 주 물질인 TiO_2 분말 및 TiO_2 에 WO_3 와 금속촉매의 혼합비를 달리하여 제조된 센서물질을 XRD, BET Analyzer, SEM을 이용하여 상 확인 하고, 결정화도, 표면상태, 원소분석, 비표면적을 측정하였다. 줄-겔 법으로 제조된 주 물질과 혼합물 상태인 센서물질의 결정화 상태 및 상 확인을 위해 XRD로 분석한 결과를 도 4와 도 5에 나타내었다.

[0039] 도 4에서 JCPDS의 TiO_2 의 여러 값들과 일치성을 비교한 결과, TiO_2 가 가지고 있는 3가지 결정구조 중 Anatase와 Rutile구조가 혼합되어 나타나는 것을 확인하였으며, TiO_2 에 15wt.% WO_3 를 첨가한 물질의 피크는 특정 2 θ 값에서 새로운 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 도 5에서는 15wt% WO_3 와 1wt% In을 혼합한 TiO_2 는 소성온도가 증가할수록 결정성을 나타내는 봉우리의 세기가 증가하는 것으로 보아 소성온도가 증가할수록 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

Samples	BET surface area (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ /g)
TiO_2	18.6769	122.9268	0.061633
1wt.%In-15wt.% WO_3/TiO_2	30.3320	141.9913	0.107672
1wt.%Ru-15wt.% WO_3/TiO_2	28.9695	130.0695	0.094201
1wt.%Pt-15wt.% WO_3/TiO_2	27.6478	117.2716	0.081061
1wt.%Pd-15wt.% WO_3/TiO_2	25.7427	114.2435	0.078243

[0040]

[0041] [표 1]은 본 발명에 따른 순수 TiO_2 와 15wt.% WO_3 에 다양한 금속촉매를 첨가한 TiO_2 의 비표면적을 측정한 결과를

나타낸 테이블이다. 순수 TiO_2 에 비해 15wt.% WO_3 에 다양한 금속촉매를 첨가한 TiO_2 에서 BET 표면적, pore diameter 그리고 total pore volume이 크게 나타난다.

[0042] 이는 TiO_2 에 WO_3 와 금속촉매가 첨가됨에 따라 입자의 성장을 억제하여 비표면적의 증가를 초래함으로써 인해 감도 향상에 기여한 것이라고 사료된다. 특히, 15wt.% WO_3 와 1wt.% In을 혼합한 TiO_2 분말에서 BET 표면적, pore diameter 그리고 total pore volume가 가장 크게 나타났는데, 이 물질로 제작한 센서(50)에서 센서(50)의 기능적 특성인 감도, 반응·회복성, 선택성 등에서도 좋은 결과를 나타낸다.

[0043] 도 6은 본 발명에 따른 센서물질의 소성온도 300~900℃ 범위에서의 열처리에 따른 15wt.% WO_3 와 1wt.% In을 혼합한 TiO_2 분말의 형상과 응집정도에 대한 SEM 사진이다. 소성온도가 증가할 수록 입자가 성장하는 것을 알 수 있다.

[0044] 센서물질에 대한 온도효과

[0045] 도 7 본 발명에 따른 가스센서(50)를 이용하여 금속산화물의 첨가량과 금속촉매 첨가량에 따른 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스 50ppm에 대한 작동온도별 감도 특성을 각각 나타낸 그래프이다. 순수 TiO_2 와 TiO_2 에 금속산화물과 금속촉매를 첨가한 물질 모두 작동온도 350℃에서 가장 높은 감도를 나타내었다.

[0046] 350℃ 이상의 고온에서는 감도가 다시 낮아지는 특성을 보이는데, 이는 Mcalder 등의 보고에 의하면 온도가 상승하면 소자표면의 활성이 증가하여 감도가 증가하다가 임계온도 이상이 되면 환원성 가스에 의한 산소 흡착종의 탈착과 공기로부터의 산소 흡착종의 재흡착이 대단히 신속하게 일어나서 가스가 소자의 표면에서 모두 반응하여 차단함으로써 소자내로 가스가 침투하지 못하게 되어 감도가 저하된다고 보고된 바와 일치한다.

[0047] WO_3 첨가량에 따른 TiO_2 센서의 가스 감지 특성

[0048] 도 8은 본 발명에 따른 가스센서(50)의 필수요건 중의 하나인 안정성 향상을 위해 TiO_2 에 WO_3 를 다양한 무게비로 첨가한 물질로 제작한 센서(50)의 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도 나타낸 그래프이다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 특성가스센서(50)의 초기 및 장기 안정성은 회로를 구성하는데 필요한 조건으로서, 가스 감지물질로서 상용화되기 위해서는 높은 감도를 유지함과 동시에 장기안정성이 우수하여야 한다. WO_3 를 다양한 무게비로 첨가하였을 경우 가스의 농도 증가에 따라 감도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 15wt.% WO_3 를 첨가하였을 경우 감도가 가장 우수한 것으로 나타난 것을 알 수 있다.

[0049] 금속촉매의 종류에 따른 WO_3/TiO_2 센서(50)의 가스 감지 특성

[0050] Trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도와 선택성을 높이기 위하여 금속촉매를 센서물질에 첨가하였다. 금속산화물에 금속촉매를 혼합하였을 때 전자의 수수가 원활하게 됨으로써 증가된 양의 흡착종들은 흡·탈착현상에 관여하게 되어 전기전도도의 변화를 증가시키는 것으로 알려져 있으며, 이러한 촉매작용의 효과를 높이기 위해서는 가스에 대한 촉매의 접촉면적을 크게 함으로써 감도와 선택성 및 동작온도에 영향을 주는 것으로 보고되었다.

[0051] 도 9는 본 발명에 따른 금속촉매의 종류에 따른 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도 특성을 나타낸 그래프이다. 15wt% WO_3/TiO_2 를 기본 센서물질로 하여 다양한 금속촉매를 첨가하였다. 도 9에 나타낸 바와 같이, 1wt% In을 첨가한 센서물질이 다른 금속촉매들 보다 감도가 더 좋은 것을 알 수 있다. 이는 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 센서물질이 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스를 다른 센서물질에 비해 빠른 속도로 산화시키면서, 좋은 선택성을 보인다는 것을 의미한다.

[0052] 센서물질별 반응회복 특성

[0053] 도 10은 본 발명에 따른 TiO_2 , 15wt% WO_3/TiO_2 그리고 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 센서물질의 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스(50ppm)에 대한 감도 특성을 나타낸 그래프이다. 가스 주입 후의 저항변화 및 반응 종류 후 배기과정에서의 저항 변화를 각각 관찰하였다. 감도가 가장 우수한 1wt.%In/15wt.% WO_3/TiO_2 센서물질이 가장 좋은 반응회복 특성을 보인다.

[0054] 센서의 여러 가지 가스들에 대한 선택성

[0055] 도 11은 350℃에서 다양한 가스에 대한 본 발명에 따른 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 가스센서(50)의 가스 감도를 나타낸 그래프이다. 즉, trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대해 가장 좋은 감도를 보였던 센서물질을 이용하여 다양한 가스에 대한 선택성을 조사한 것이다. 가장 좋은 감도를 보였던 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 물질로 제작된 센서(50)를 작동온도 350℃, 10~50 ppm의 농도 범위에서 다양한 가스에 대해 감도를 측정한 결과, 다른 가스들의 감도보다 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도가 좋은 것으로 나타난다.

[0056] 따라서 이 센서(50)는 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 선택성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다. 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 센서일 경우가 다른 가스보다 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스를 잘 분해시키고 반응을 활성화시켜 선택성을 향상시키는 것을 알 수 있다.

[0057] 이와 같이, 본 발명에서는 TiO_2 를 기본물질로 하고 금속산화물(WO_3)과 다양한 금속촉매를 첨가한 후 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스를 검출하기 위하여 후막 가스센서(50) 및 그 제조방법을 제공한다. 그리고, 첨가된 금속산화물과 금속촉매의 종류와 첨가량을 달리하여 250~450℃의 작동온도에서 50ppm 농도 범위의 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도 특성, 작동온도 및 반응회복 특성에 따른 감도 특성에 대하여 조사하였고, 그리고 다양한 가스에 대한 감도 특성을 예시한다.

[0058] 이와 같은 본 발명에 따른 가스 센서(50)를 이용하면, Trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스를 검지하기 위한 센서물질은 작동온도 350℃에서 TiO_2 에 15wt% WO_3 와 1wt% In을 첨가하였을 경우 최적의 감도와 선택성 그리고 반응회복 특성을 보인다.

[0059] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 본 발명에 따른 WO_3 계 가스 센서(50)의 구조를 예시한 도면,

[0061] 도 2는 본 발명에 따른 WO_3 계 가스 센서(50)의 제조방법의 흐름도를 예시한 도면,

[0062] 도 3은 본 발명에 따른 WO_3 계 가스 센서(50)를 이용하여 휘발성 염기 질소 가스를 측정하는 측정시스템 구성도를 예시한 도면,

[0063] 도 4는 본 발명에 따른 센서물질의 TiO_2 분말 및 TiO_2 에 WO_3 와 금속촉매의 혼합 분말의 XRD 패턴을 예시한 그래프,

[0064] 도 5는 본 발명에 따른 실시예로서 In/ WO_3/TiO_2 분말의 XRD 패턴을 나타낸 그래프,

[0065] 도 6은 본 발명에 따른 센서물질의 소성온도 300~900℃ 범위에서의 열처리에 따른 15wt.% WO_3 와 1wt.% In을 혼합한 TiO_2 분말의 형상과 응집정도에 대한 SEM 사진,

[0066] 도 7 본 발명에 따른 가스센서(50)를 이용하여 금속산화물의 첨가량과 금속촉매 첨가량에 따른 trimethylamine

과 ammonia가 혼합된 가스 50ppm에 대한 작동온도별 감도 특성을 각각 나타낸 그래프,

[0067] 도 8은 본 발명에 따른 가스센서(50)의 필수요건 중의 하나인 안정성 향상을 위해 TiO_2 에 WO_3 를 다양한 무게비로 첨가한 물질로 제작한 센서(50)의 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도 나타낸 그래프,

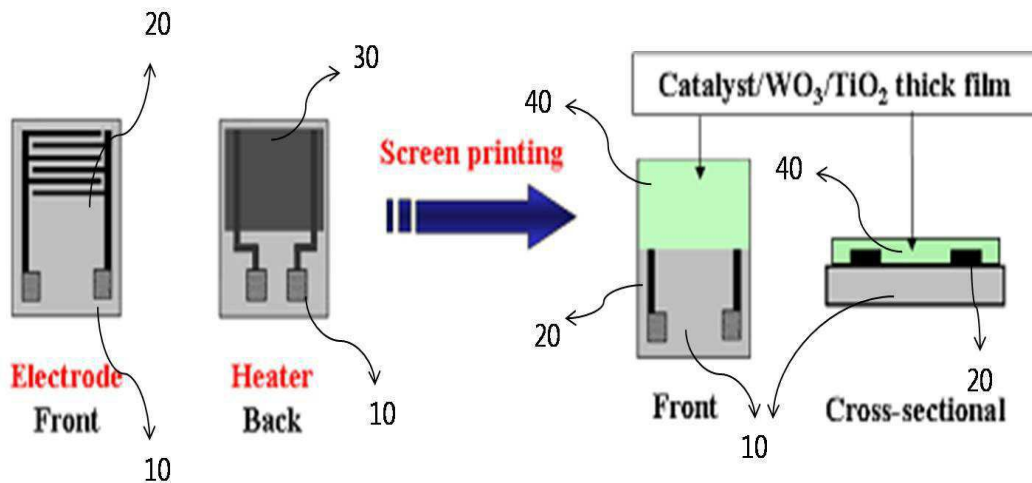
[0068] 도 9는 본 발명에 따른 금속촉매의 종류에 따른 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스에 대한 감도 특성을 나타낸 그래프,

[0069] 도 10은 본 발명에 따른 TiO_2 , 15wt% WO_3/TiO_2 그리고 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 센서물질의 trimethylamine과 ammonia가 혼합된 가스(50ppm)에 대한 감도 특성을 나타낸 그래프,

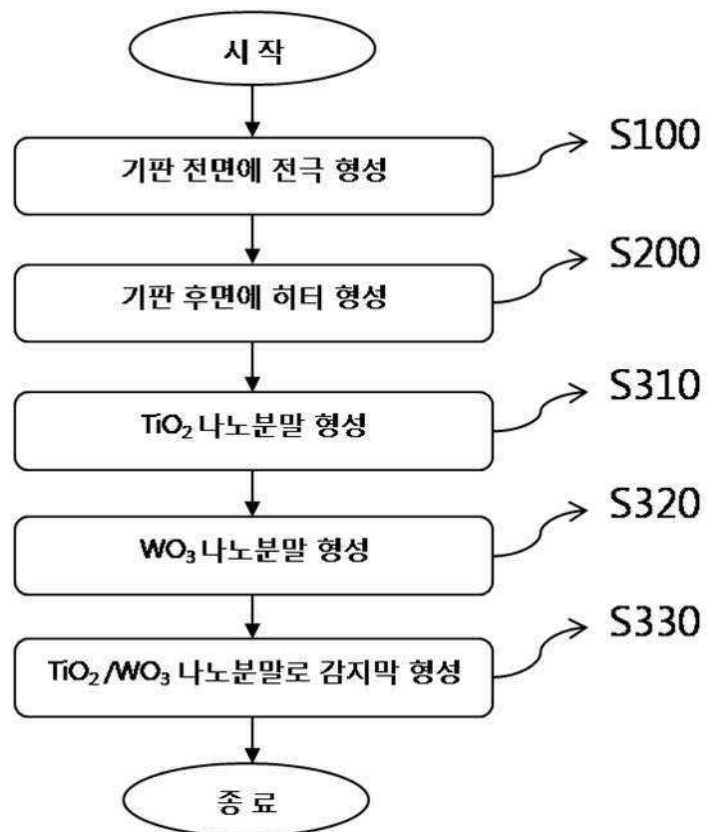
[0070] 도 11은 350℃에서 다양한 가스에 대한 본 발명에 따른 1wt%In/15wt% WO_3/TiO_2 가스센서(50)의 가스 감도를 나타낸 그래프이다.

도면

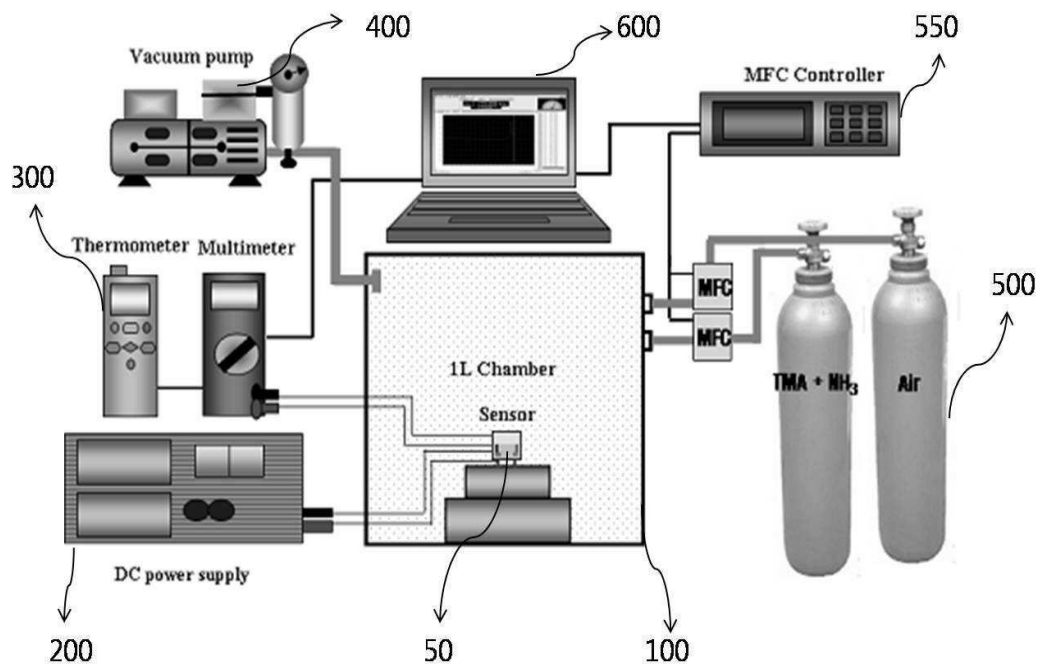
도면1



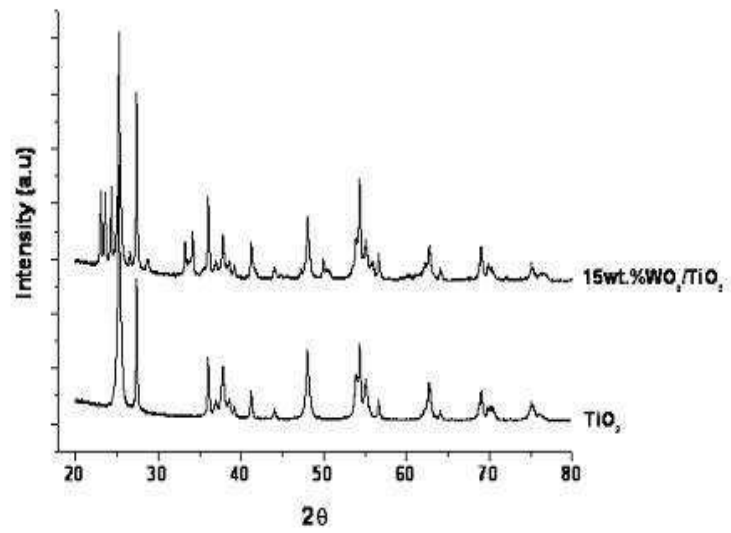
도면2



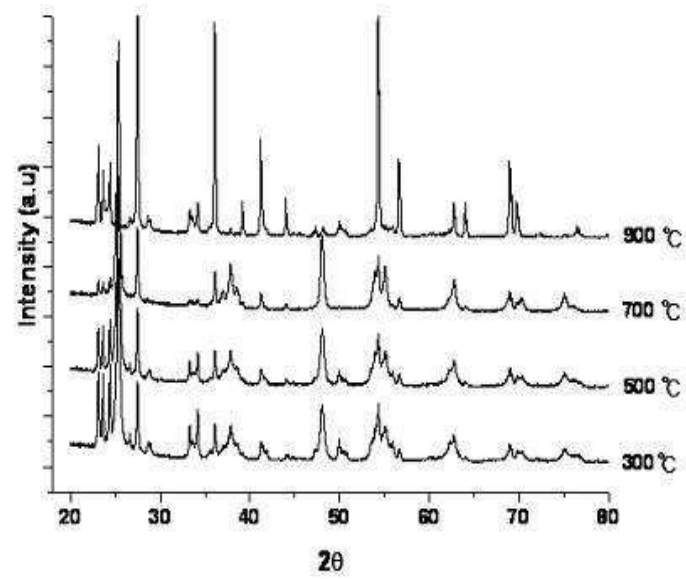
도면3



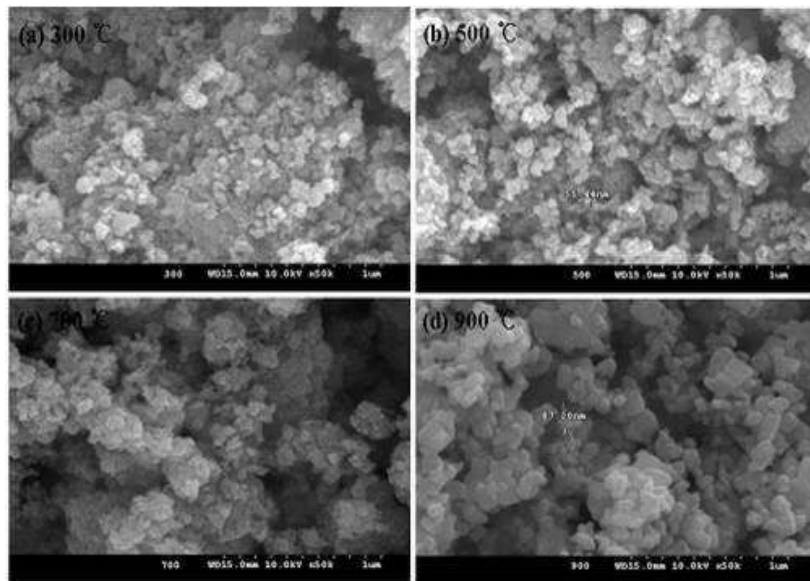
도면4



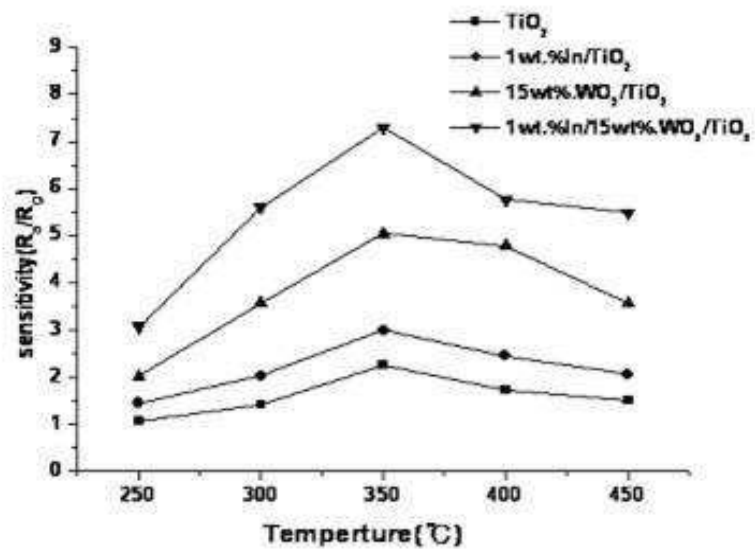
도면5



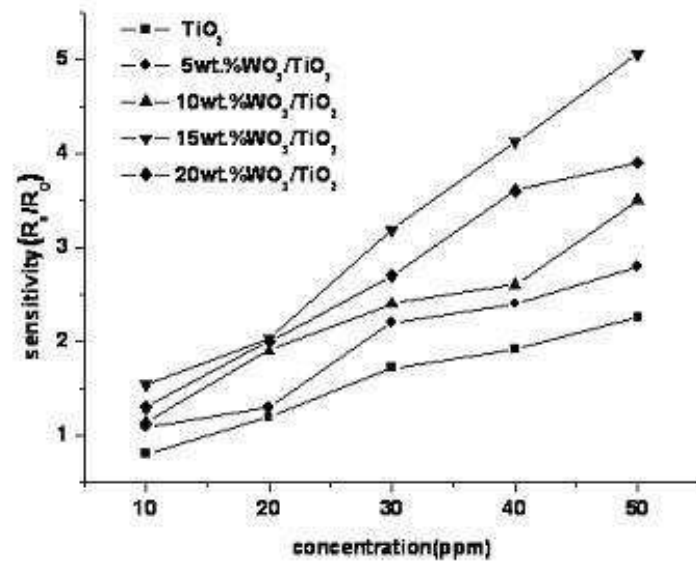
도면6



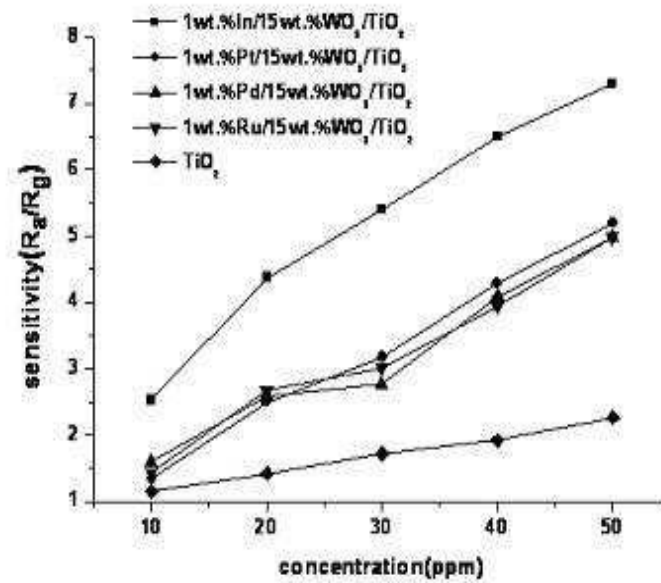
도면7



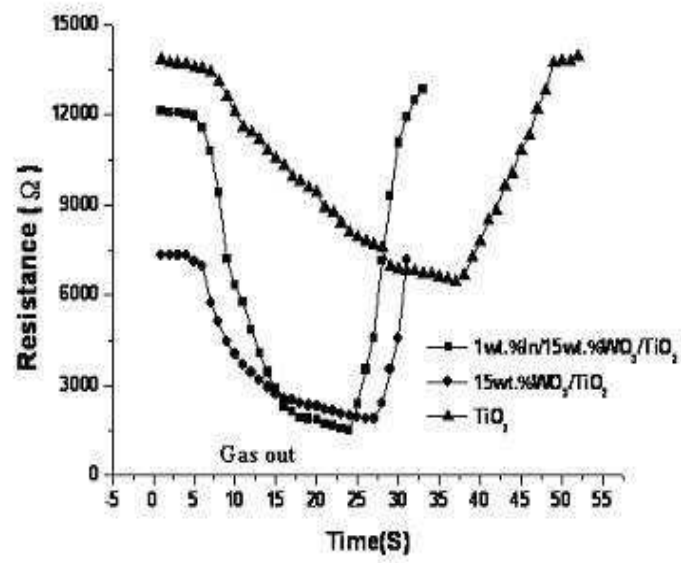
도면8



도면9



도면10



도면11

