

## Fabrication of $\text{TiO}_2$ /polyelectrolyte thin film for a methyl mercaptan gas sensor

Jin-Ho Kim<sup>†</sup>, Jonghee Hwang, Lee Mi Jai, Seiki Kim and Tae-Young Lim

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic & Optic Material Center, Seoul 153-801, Korea

(Received September 14, 2010)

(Revised October 5, 2010)

(Accepted October 11, 2010)

**Abstract** Quartz crystal microbalance (QCM) gas sensor to detect methyl mercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) gas was fabricated by depositing  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and polyelectrolyte on the electrode of QCM. The  $\text{TiO}_2$ /poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) thin film fabricated by a layer-by-layer self-assembly (LBL-SA) method showed a high surface area and increased the sensitivity of gas sensor. When the QCM sensors coated with triethanolamine (TEA) or ( $\text{TiO}_2$ /PSS) were exposed to methyl mercaptan gas (1.0 ppm), the frequency shifts of QCM with TEA casting film and  $\text{TiO}_2$ /PSS thin film were ca. 9 Hz and ca. 24 Hz, respectively. As the bilayer number of ( $\text{TiO}_2$ /PSS) increased, the frequency shift of QCM sensor with ( $\text{TiO}_2$ /PSS) thin film was gradually increased. In addition, the frequency shift of QCM sensor was gradually increased as the concentration of methyl mercaptan gas increased from 0.5 ppm to 2.0 ppm. In this study, the surface morphology and sensor property of QCM sensor coated with ( $\text{TiO}_2$ /PSS) thin film were measured.

**Key words** Gas sensor, Methyl mercaptan,  $\text{TiO}_2$ , Polyelectrolyte, Thin film

## 메틸메르캡탄 가스센서용 $\text{TiO}_2$ /전해질폴리머 박막 제조

김진호<sup>†</sup>, 황종희, 이미재, 김세기, 임태영

한국세라믹기술원 전자·광소재센터, 서울, 153-801

(2010년 9월 14일 접수)

(2010년 10월 5일 심사완료)

(2010년 10월 11일 게재확정)

**요약** 메틸메르캡탄( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) 가스를 검출하는 수정진동자(QCM) 가스센서를 QCM의 전극에  $\text{TiO}_2$  나노입자와 전해질 폴리머를 증착하여 제조하였다. LBL-SA법에 의해 제조된  $\text{TiO}_2$ /PSS 박막은 높은 비표면적을 나타내었고, 가스센서의 감도를 증가시켰다. 1.0 ppm의 농도를 갖는 메틸메르캡탄에 노출된 TEA 혹은  $\text{TiO}_2$ /PSS 막이 증착된 QCM의 주파수 변이는 각각 약 9 Hz, 24 Hz 였다. ( $\text{TiO}_2$ /PSS) 박막의 증착수가 늘어남에 따라 제조된 박막의 비표면적이 증가하게 되어 QCM 센서의 주파수 변이도 점차적으로 증가하였다. 추가적으로 메틸메르캡탄 가스의 농도가 0.5 ppm에서 2.0 ppm으로 높아짐에 따라 QCM 센서의 주파수 변화도 증가되었다. 본 연구에서는, ( $\text{TiO}_2$ /PSS) 박막이 증착된 QCM 센서의 표면구조의 변화와 센서 특성을 측정하였다.

### 1. 서론

메틸메르캡탄 가스는 암모니아, 황화수소, 트리메틸아민과 함께 무색이며 휘발성이 강한 황화합물로서 양배추 썩은 냄새가나는 손꼽히는 4대 악취 중의 하나이다[1]. 이런 메틸메르캡탄 가스는 주로 쓰레기, 분뇨, 하수처리장

에서 발생된다. 1.0 ppm 이하의 농도를 갖는 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ), 메틸메르캡탄( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), 황화메칠( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ )과 같은 황화합물 가스를 검출하기 위하여 산화물  $\text{CuO-SnO}_2$ ,  $\text{Au-WO}_3$ ,  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaFeO}_3$ 가 반도체 센서 재료로서 사용되고 있으며 유기물 triethanolamine(TEA)는 SAW 가스센서에 사용되고 있다[2-7]. 가스센서의 감도를 향상시키기 위한 방법으로는 우선 센싱막의 비표면적을 증가시켜 타겟으로 하는 가스의 흡착성을 증가시켜야 한다. 그러므로 센싱막의 미세구조와 박막의 두께를 제어하는 것이 고감도의 가스센서의 핵심 기술이라고 할 수 있다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

메칠멜캅탄 가스는 음이온을 갖는 가스이기 때문에 양이온성 물질을 이용하여 다공질의 높은 비표면적을 갖는 박막을 제조함으로써 센서의 감도를 향상시킬 수 있다.

수정진동자(quartz crystal microbalance, QCM)는 전극에 가스와 반응하는 물질을 코팅한 후 가스가 흡착되었을 때 주파수가 떨어지는 현상을 보이기 때문에 가스 센서에 많이 이용된다[8-10].

QCM의 전극 표면에 다공질의 막을 제조하는 방법으로 layer-by-layer self-assembly(LBL-SA)법이 보고되었다[11]. LBL-SA법은 상온 상압에서 물에 녹거나 분산되어 양전하 혹은 음전하를 갖는 전해질 폴리머, 나노입자들을 가지고 그 용액에 기관을 번갈아 침적하여 서로 다른 전하를 갖는 물질의 정전기력을 이용하여 박막을 제조하는 기술로 용액의 농도, pH, 침적시간 등을 제어하여 다양한 구조의 표면을 갖는 박막을 간단히 제조할 수 있는 장점을 갖고 있다[12-14].

본 연구에서는 저농도의 메칠멜캅탄 가스를 검출하기 위한 높은 비표면적을 갖는 센싱막을  $\text{TiO}_2$ 와 전해질 폴리머를 이용하여 QCM의 전극 위에 제조하였고, 제조 조건에 따른 박막의 미세구조 변화와 QCM 센서의 메칠멜캅탄 가스 검출 특성을 측정하였다.

## 2. 실험방법

메칠멜캅탄 가스를 검출하기 위한 코팅막 재료로써 triethanolamine(TEA, Junsei Chemical),  $\text{TiO}_2$  나노입자(ST-21, Ishihara Sangyo, Japan), 음전하를 갖는 전해질 폴리머 poly(sodium 4-styrenesulfonate)(PSS)를 사용하였다. LBL-SA법을 이용하여  $\text{TiO}_2$ /PSS 박막을 제조하기 위하여  $\text{TiO}_2$  나노입자를 물에 분산시킨 후 최종 농도를 0.1 wt%, 용액의 pH를 2.0으로 적정하였다. 음전하 PSS 용액의 농도와 pH는 0.01 M, pH 2.0으로 적정되었다. 용액의 침적시간은 각각 5분이며, 중간에 증류수를 이용한 린스공정을 실시하였다. QCM전극(10 MHz AT-cut, Crystal Sunlife, Japan)은 친수처리를 위해 증류수와 에탄올을 2:3의 부피비로 섞은 후 KOH를 1.0 wt% 첨가한 용액에 QCM을 담근 후 5~10분 초음파 처리를 한 후 증류수를 이용하여 세정하였다. QCM 전극위에  $\text{TiO}_2$ 를 적층 후 PSS를 적층하여 제조된 박막을  $\text{TiO}_2$ /PSS로 표기하고 이 과정을 1 bilayer로 하여 10 bilayers를 적층했을 때,  $(\text{TiO}_2/\text{PSS})_{10}$ 라고 표기한다.  $\text{TiO}_2$  콜로이드 용액의 pH변화에 따른 zeta potential 값을 Fig. 1에 나타내었다. 측정 결과로부터  $\text{TiO}_2$ 는 산성pH영역에서는 양전하를, 알칼리성pH영역에서는 음전하를 갖는 것을 확인하였다. 따라서 산성영역에서 양전하를 갖는  $\text{TiO}_2$  나노입자를 이용하여 비표면적이 높은 다공질 센싱막을

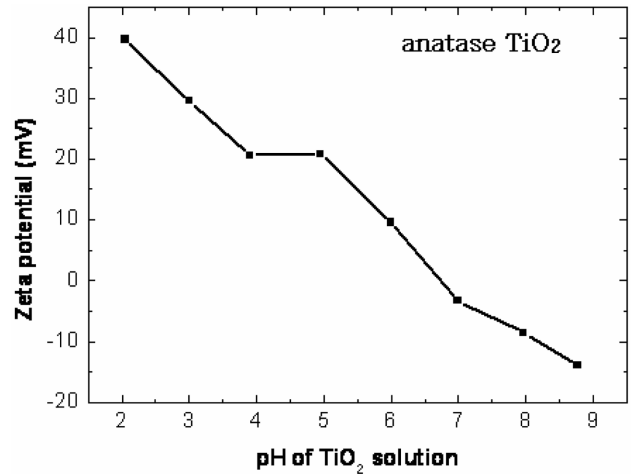


Fig. 1. Zeta potentials of anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles as a function of a pH value in water.

제조한다면 음전하를 갖는 메칠멜캅탄 가스와 높은 반응성을 보일 것으로 기대된다.

메칠멜캅탄 가스센서 특성을 확인하기 위하여 가스의 농도는 mass flow controller(MFC)를 이용하여 제어하였고, 측정 온도와 상대습도는 Dry 질소와 Wet 질소를 가스 검출 챔버안으로 흘리면서 온도는  $25^\circ\text{C}$ , 상대습도는 RH 30%로 일정하게 유지하였다.

제조된 박막의 표면미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, Hitachi)를 사용하였고 박막 표면의 조도는 atomic force microscopy(AFM, Bruker)을 이용하여 측정하였다. 가스 흡착에 따른 QCM의 주파수 변화는 frequency counter(Agilent 53181A)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TEA casting 막에 대한 메칠멜캅탄 센서의 특성을 확인하기 위하여 우선 TEA를 물에 녹여 농도를 0.075, 0.15, 0.30 wt%로 제조하였고 TEA 용액을 각각  $0.6 \mu\text{l}$  씩 QCM 전극 위에 casting 하였다. Fig. 2는 casting한 TEA의 농도에 따른 QCM 전극 표면의 미세구조를 나타낸다. Ag 전극의 QCM 표면은 약 100 nm 이하의 입자상을 보이고 있으며, TEA를 표면에 casting 함에 따라 Ag 전극 표면의 구조가 바뀌는 것을 확인 할 수 있으며 0.3 wt%의 TEA를 casting한 막에서는 부분적으로 흰색으로 나타나는 응집된 TEA가 표면에 형성된 것을 확인하였다. TEA 농도에 따라 제조된 센싱막을 이용하여 1.0 ppm 농도를 갖는 메칠멜캅탄 가스에 대한 센서 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 온도  $27^\circ\text{C}$ , RH 30%의 조건에서, 0.15 wt%의 TEA를 casting한 센서가 가장 큰

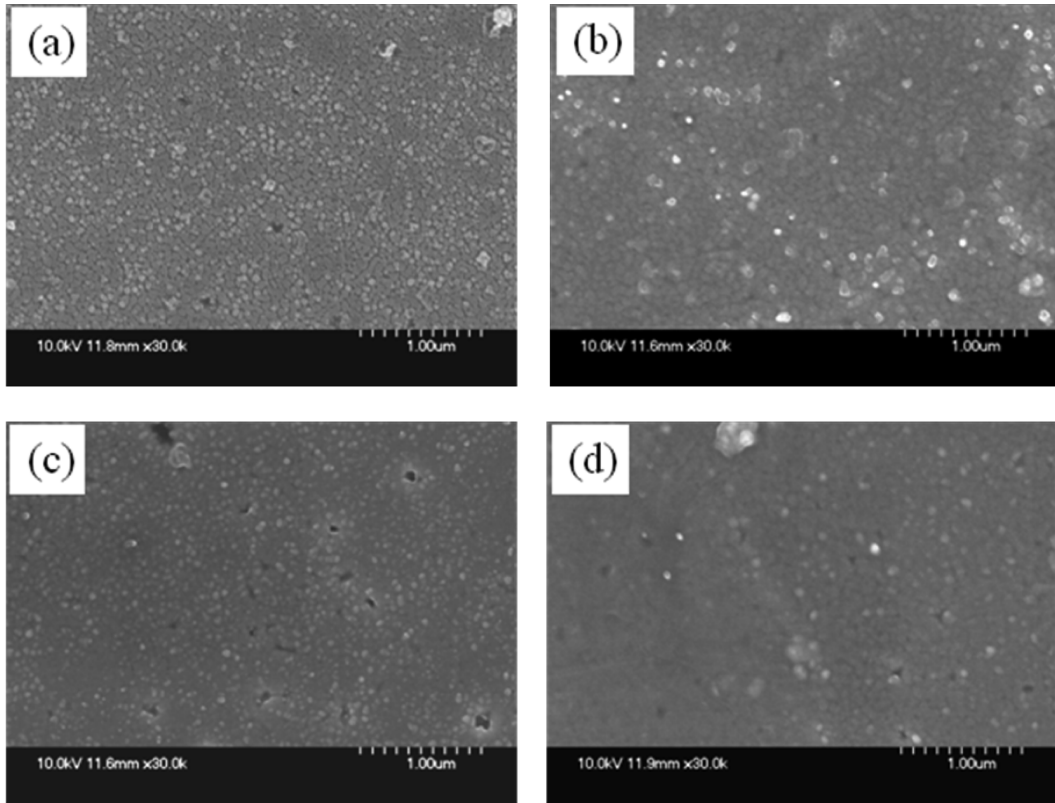


Fig. 2. FE-SEM images of Ag QCM electrode with TEA casting film as a function of TEA concentration: (a) without TEA, (b) 0.075 wt% (c) 0.15 wt% and (d) 0.3 wt%.

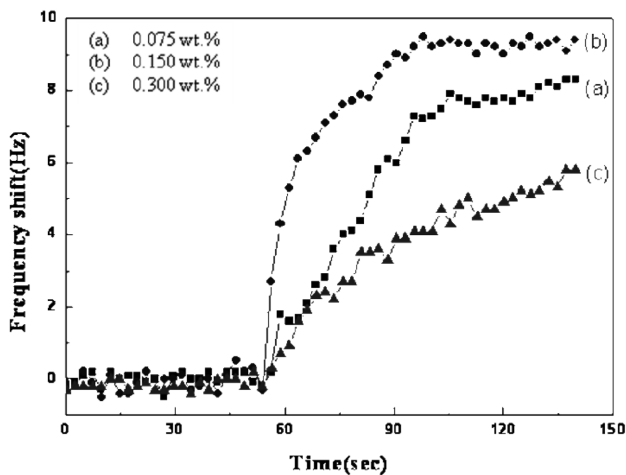


Fig. 3. The frequency shifts of QCM sensors with TEA casting film as a function of TEA concentration.

9 Hz의 주파수 변화를 보였으며, 약 1분 이내에 반응이 진행되고 안정화되는 특성을 보여 주었다. 이 결과로부터, TEA의 농도가 0.15 wt%일 때 전극의 표면은 거의 TEA로 바뀌며, 농도가 더 높은 0.30 wt%보다 반응성이 높은 것은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 표면에 입자 및 기공을 형성하여 막의 비표면적이 높기 때문이다. Fig. 4는 QCM 전극 위에 LBL-SA법에 의해 양전하를 갖는

TiO<sub>2</sub> 나노입자와 음전하를 갖는 PSS를 이용하여 제조한 (TiO<sub>2</sub>/PSS) 박막의 적층수에 따른 미세구조 변화를 나타낸다. 10, 20, 30의 적층수를 갖는 (TiO<sub>2</sub>/PSS) 박막들은 전극의 표면에 다공질의 입자상을 형성하고 있으며 매우 거친 표면구조를 갖는 센서에 적합한 박막구조를 보이고 있다. 이들 박막에 대한 메틸메르캅탄(1.0 ppm) 가스의 반응성을 Fig. 5에 나타내었다. 박막의 적층수가 n=10에서 n=30으로 증가됨에 따라 전체 주파수 변이는 약 11 Hz에서 약 20 Hz로 증가되었다. 이 반응의 결과는 음이온성(CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>)을 갖는 메틸메르캅탄 가스가(TiO<sub>2</sub>/PSS) 박막내에서 양이온의 TiO<sub>2</sub>와 음이온의 PSS가 결합한 뒤 PSS 보다 상대적으로 높은 전하값을 갖는 여분의 양이온 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 흡착됨에 따라 주파수가 감소하게 된 것이다. 따라서 적층수가 가장 많은 (TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>30</sub> 박막의 주파수 변화가 가장 크게 나타났다. Fig. 6은 TEA (0.15 wt%) casting 막과 (TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>10,20,30</sub> 박막 위에 TEA를 casting한 박막의 AFM 이미지를 나타낸다. AFM에 의해 측정된 TEA casting막, (TiO<sub>2</sub>/PSS) 박막의 적층수에 따라 제조된 박막의 비표면적의 값은 각각 104.4, 130.1, 139.7, 164.2 μm<sup>2</sup>로 (TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>30</sub> 박막의 경우가 가장 높은 비표면적을 나타내었다. 이들 박막과 메틸메르캅탄 가스의 반응성을 Fig. 7에 나타내었다. 메틸메르캅탄 가스에 대한 TEA(0.15 wt%) casting막과 10, 20, 30 적

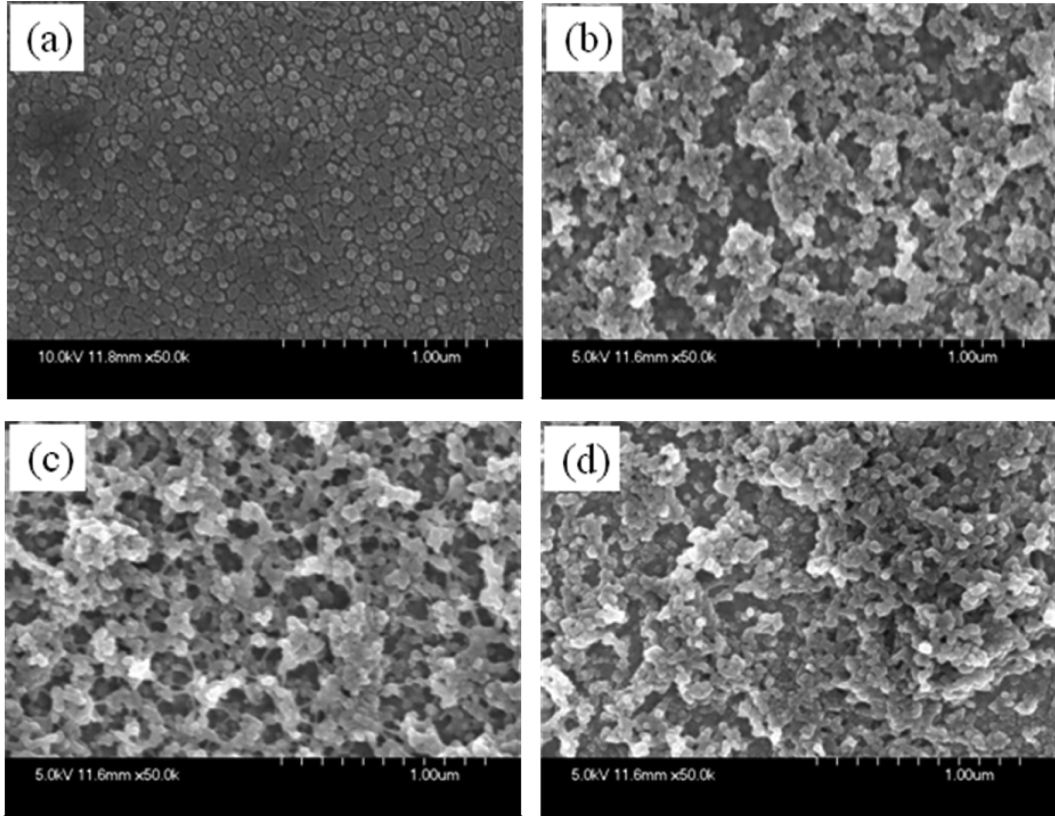


Fig. 4. FE-SEM images of QCM electrodes as a function of the bilayer number of  $(TiO_2/PSS)_n$  thin film: (a)  $n=0$ , (b)  $n=10$ , (c)  $n=20$  and (d)  $n=30$ .

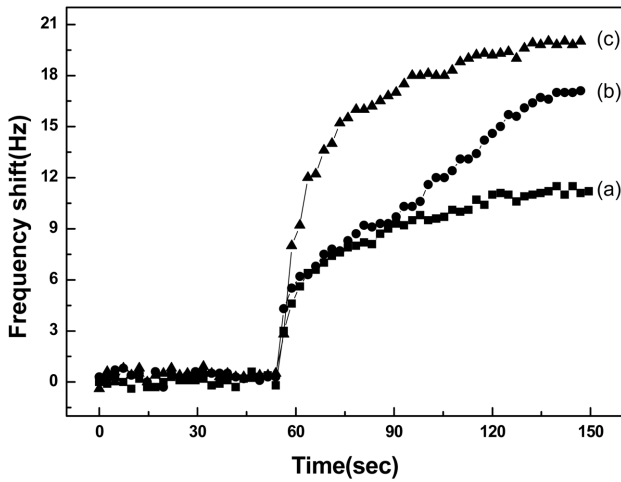


Fig. 5. The frequency shifts of QCM sensors deposited with  $(TiO_2/PSS)_n$  thin film as a function of bilayer: (a)  $n=10$ , (b)  $n=20$  and (c)  $n=30$ .

층수를 갖는  $(TiO_2/PSS)$  박막 위에 casting한 TEA 막의 주파수 변이는 적층수가 증가함에 따라 커졌다. 이 결과는 메칠멜캅탄 가스와 반응하는 TEA와 제조된 박막 중에서  $(TiO_2/PSS)_{30}$  박막의 비표면적이 가장 높기 때문이다. 메칠멜캅탄 가스의 농도에 대한 주파수 변화를 Fig.

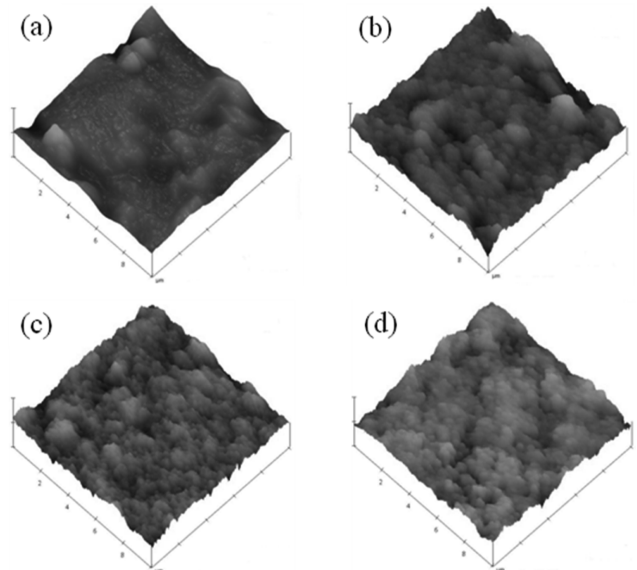


Fig. 6. The AFM images of TEA casting films on with or without  $(TiO_2/PSS)_n$  thin film: (a)  $n=0$ , (b)  $n=10$ , (c)  $n=20$  and (d)  $n=30$ .

8에 나타내었다. 가스의 농도가 0.5 ppm에서 2.0 ppm으로 높아짐에 따라 주파수의 변이도 증가되었으며, 가스 농도 0.5 ppm에서도 안정적인 반응성을 보여주었다.

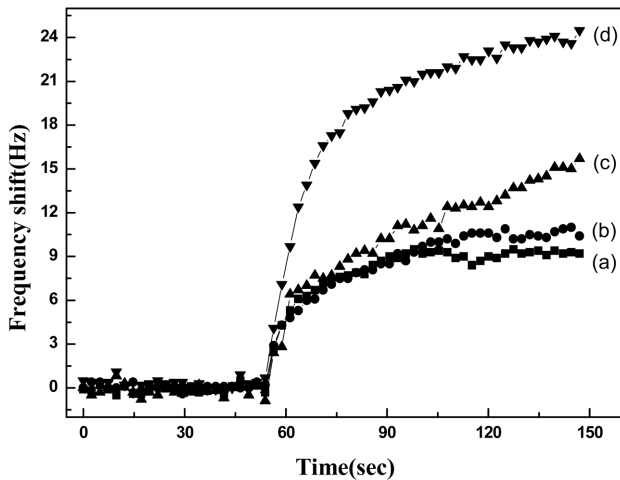


Fig. 7. The frequency shifts of QCM sensors with TEA casting film on (TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>n</sub> thin film: (a) n=0, (b) n=10, (c) n=20 and (d) n=30.

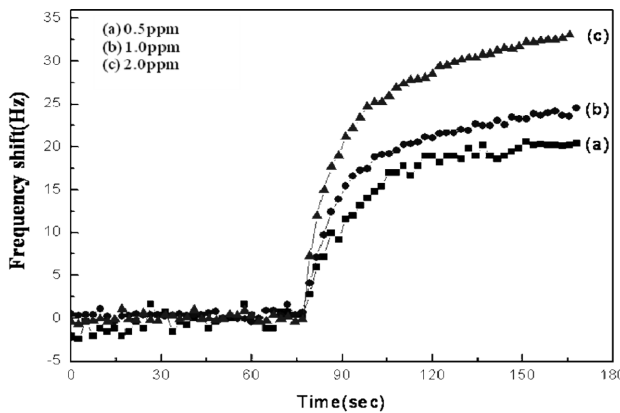


Fig. 8. The frequency shifts of QCM sensors deposited with (TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>30</sub> and TEA casting as a function of the concentration of methyl mercaptan gas: (a) 0.5 ppm, (b) 1.0 ppm and (c) 2.0 ppm.

#### 4. 결 론

QCM의 전극에(TiO<sub>2</sub>/PSS) 박막과 TEA를 casting 하여 고감도의 메칠멜캅탄 가스를 검출하기 위한 가스센서를 제조하였다. LBL-SA 방법에 의해 양전하를 갖는 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 음전하를 갖는 전해질 폴리머 PSS로 구성된 (TiO<sub>2</sub>/PSS) 박막은 QCM의 전극표면에 입자상의 다공성 구조를 형성하였고, 적층수가 많을수록 박막의 비표면적은 높아졌다. 또한 온도 27°C, RH 30%의 조건에서 1.0 ppm의 메칠멜캅탄 가스에 대한 센서 특성을 확인한 결과, 적층수가 많을수록 주파수 변이도 증가하였으며, QCM의 전극에 (TiO<sub>2</sub>/PSS)<sub>30</sub> 박막을 적층한 후 TEA를 casting한 센싱막이 빠른 반응속도와 높은 주파수 변이를 보여주었다. 메칠멜캅탄 가스의 농도가 0.5 ppm, 1.0 ppm, 2.0 ppm으로 증가 될 때 주파수 변이도

일정하게 증가하는 안정적인 센서 특성을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] C. Scully, M. el-Maaytah, S.R. Porter and J. Greenman, "Breath odor: etiopathogenesis, assessment and management", *Eur. J. Oral Sci.* 105 (1997) 287.
- [2] J. Tamaki, K. Shimanoe, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura and N. Yamazoe, "Dilute hydrogen sulfide sensing properties of CuO-SnO<sub>2</sub> thin-film prepared by low-pressure evaporation method", *Sens. Actuators B* 49 (1998) 121.
- [3] D.J. Yoo, J. Tamaki, S.J. Park, N. Miura and N. Yamazoe, "Copper oxide-loaded tin dioxide thin-film for detection of dilute hydrogen sulfide", *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L 455.
- [4] M. Ando, S. Suto, T. Suzuki, T. Tsuchida, C. Nakayama, N. Miura and N. Yamazoe, "H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>SH sensor using a thick-film of gold-loaded tungsten oxide", *Chem. Lett.* (1994) 335.
- [5] J. Tamaki, Y. Yamada, Y. Yamamoto, M. Matsuoka and I. Ota, "Sensing properties to dilute hydrogen sulfide of ZnSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick-film prepared by dip-coating method", *Sens. Actuators B* 66 (2000) 70.
- [6] C. Xiangfeng and P. Siciliano, "CH<sub>3</sub>SH-sensing characteristics of LaFeO<sub>3</sub> thick-film prepared by co-precipitation method", *Sens. Actuators B* 94 (2003) 197.
- [7] S. Qin, Z. Wu, Z. Tang, Y. Song, F. Zeng and D. Zhao, "The sensitivity to SO<sub>2</sub> of the SAW gas sensor with triethanolamine modified with boric acid", *Sens. Actuators B* 66 (2000) 240.
- [8] S.M. Aguirre, A. Yoshino, T. Nakamichi and T. Morii-zumi, "Odor approximation of fruit flavors using a QCM odor sensing system", *Sens. Actuators B* 123 (2007) 1101.
- [9] A. Özmen, F. Tekce, M.A. Ebeoğlu, C. Taşaltın and Z.Z. Öztürk, "Finding the composition of gas mixtures by a phtalocyanine-coated QCM sensor array and an artificial neural network", *Sens. Actuators B* 115 (2006) 450.
- [10] B. Ding, J. Kim, Y. Miyazaki and S. Shiratori, "Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH<sub>3</sub> detection", *Sens. Actuators B* 101 (2004) 373.
- [11] J.H. Kim, S.H. Kim and S. Shiratori, "Fabrication nanoporous and hetro structure thin film via a layer-by-layer self assembly method for a gas sensor", *Sens. Actuators B* 102 (2004) 241.
- [12] G. Decher, J.D. Hong and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consequitively alternating adsorption of anionic and

- cationic polyelectrolytes on charged surfaces”, *Thin Soild Films*, 210/211 (1992) 831.
- [13] J.D. Mendelsohn, C.J. Barrett, V.V. Chan, A.J. Pal, A.M. Mayes and M.F. Rubner, “Fabrication of micro-porous thin films from polyelectrolyte multilayers”, *Langmuir* 16 (2000) 5017.
- [14] S.S. Shiratori and M.F. Rubner, “pH-dependent thickness behavior sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes”, *Macromolecules* 33 (2000) 4213.