

접촉연소식 가스 센서를 이용한 감도특성

Gas Detecting Characteristics Using Catalytic Combustion Type Gas Sensor

윤현주, 고길영, 이종필, 홍진웅

(Hun-Ju Yoon, Keel-Young Ko, Jong-Pil Lee, Jin-Woong Hong)

Abstract

In this study, we analyzed the LPG and LNG sensitivity measurement and voltage variation using catalytic type gas sensor characteristics in catalytic combustion type gas detector sensors. gas detector shall operate as intended when exposed for 24 hours to air having a relative humidity of 0~85 percent at a temperature of 20[°C] and humidity of 45 percent at a temperature of -10 ~ 40[°C]. the gas detector sensors are to be subjected to operation for 210 days in an area that has been determined to be equivalent to a typical residential atmosphere with an air velocity of 50 [cm/sec]. The source of energy for a gas detector sensors employing a supplementary basic circuit is energized from a separate source of supply direct applied voltage 2.1[V], 2.2[V], 2.3[V]. As a result, it was confirmed that the relative humidity and temperature by regression each analysis, compared to the LPG characteristic graph and methane characteristics graph by a relative humidity of 0 ~ 85 [%] at a temperature range of -10 ~ 40 [°C] show a similar linear pattern on the whole.

Key Words : Sensitivity, Voltage variation, Catalytic combustion type, Relative humidity

1. 서 론

가스누설경보기는 기준에 의해 여러 종류로 구분되는데, 구조에 따라 가스를 검지 하는 탐지부와 검지된 신호를 분석하여 처리하는 수신부가 분리되어 있는 분리형과 일체형으로 되어 있는 단독형이 있다. 센서의 종류에 따라 반도체식과 접촉 연소식이 있으며, 탐지방식에 따라 확산식과 흡입식으로 분류 할 수 있다. 접촉 연소식 센서의 특징은 가스농도에 비례한 전기출력이 얻어지며 가연성가스만을 검출함으로 CO₂나 H₂O의 영향은 적으며 촉매의 연소활성의 차이에 의하여 가스의 선택성을 가지기에 용이하나 개선점으로는 백금코일의 열화, 장기간 사용시 경년변화가 발생한다. 반도체식 센서의 특징은 철(Fe), 아연(Zn), 주석(Sn)등의 화합물반도체의 전기전도도를 이용하여 변화량을

검출함으로 고감도성이 있으며 저농도에서 출력의 변화가 크고 민감하며 검출소자 자체가 검출전기 신호의 증폭작용을 갖고 있다.

단점으로는 알콜류, 담배연기 등의 여러 가지 가스에도 반응하며 사용개시 및 종료시 과도적으로 특성이 변하는 문제점이 제기되고 있다.

본 연구에서는 실제 사용환경, 특히 가스누설경보기에 사용되는 접촉 연소식 센서를 제작하여 신뢰도를 파악하기 위하여 24시간 동안 공기 중에 노출시킨 후 온도(-10[°C], 0[°C], 10[°C], 20[°C], 30[°C], 40[°C]) 및 상대습도(45[%], 85[%])의 조건에서 경보농도시험을 행하였다. 센서에 직류전압(2.1[V], 2.2[V], 2.3[V])을 인가하여 전기적 특성 변화를 규명하였으며 온도와 습도의 원인으로 인한 센서의 특성 변화를 규명하였다.

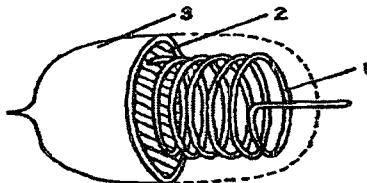
2. 실험

2.1 시편 제작

본 실험에서 사용된 시편은 그림1에 접촉연소식 센서를 나타내었으며 Pt선으로 권선했수 10회, 원의 반경

광운대학교 전기공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1,
Fax : 02-915-4630
E-mail : yyhhju@orgio.net

30~50[μ m], 길이 0.8~1.0[mm]의 Pt코일을 만든 다음 낮은 온도에서 촉매활성이 좋고 큰 비표면적 160[m²/g] 이상을 갖는 촉매 담체 물질인 1.75g의 Al₂O₃를 모체로 한 활성촉매소자와 주위온도 및 습도 변화 등에 의한 열적 변화를 보상하기 위한 촉매 불활성체를 포함한 보상소자의 구형체로 이루어진 한쌍으로 구성하였다. 이러한 구형체를 열처리하여 다공질체인 담체를 만들고 촉매수용액을 담근후 다시 한번 열처리하면 가스 연소에 의한 저항변화를 감지하는 접촉연소식 센서 소자를 제작할 수 있다. 각 소자에 전류가 흐르면 가열되어 전압, 전류 및 기류에 의한 평형의 흐트러짐을 보상하기 위한 소자와 공기 중에 가연 가스가 존재하면 검지소자에서 접촉연소가 일어나고 평형이 흐트러져 출력전압이 발생한다. 가스구형체(bead)를 만드는 과정에서 열을 가하여도 연소하지 않으며 기계적 충격에도 강한 탄소화합물의 Ca, K, Si 등의 무기물로 이루어진 1.17[g]의 Kaoline binder로 센서의 노후화를 막아주고 주 촉매제의 변화를 늦춰 주기 위하여 0.195[g]의 TiO₂를 혼합하여 중성이 된 촉매 수용액에 80[$^{\circ}$ C]로 가열하여 Paste를 건조시킨다.



1. 백금선 2. Al₂O₃ 담체 3. 촉매

그림 1. 접촉연소식 센서

Fig. 1. Catalytic combustion sensor

완전히 건조시킨 Paste를 유발에서 연마한 후 열처리하여 서서히 냉각시킨 후 다시 한번 유발에서 연마한 후 촉매 층으로 사용하였다. 기계적 강도와 크랙 등의 발생을 미연에 방지하고자 유기물 Binder인 에틸에폭사이드, 벤젠 등의 poly vinyl alcohol ; PVA를 사용하였으며 탄소화합물로서 소결 진행시 강한 열을 가하면 H₂O와 CO₂로 되어 그 만큼의 비표면적을 넓혀준다. 아래의 식 (1)과 같이 혼합하여



Pt 코일 위에 타원형으로 도포 한 후 60[$^{\circ}$ C]로 가열하여 건조시킨후 80[$^{\circ}$ C]로 20초, 120[$^{\circ}$ C]로 20초, 250[$^{\circ}$ C]로 20초, 800[$^{\circ}$ C]로 1분 정도 가열하여 담체가 빨강계

달아오를 정도로 건조시킨다. 이와 같은 요령에 의하여 만든 100개의 시편을 제작하였다.

2.2 실험 방법

전원으로는 AC220[V], 60[Hz]를 사용하였고 내용적 100L인 아크릴재질로 800×320×450(W×H×D)의 크기로 그림4에 나타내었으며 가스감도를 측정하기 위한 측정장치로 웬 1개로 풍속 50[cm/sec]로 시료 투입부 하단에 순간 웬의 작동에 의한 강제기류 발생으로 가스농도를 희석하기 위해 높이 5[cm]로 설치하였으며 표준가스(LPG, LNG)를 사용하여 100[cc]주사기를 이용하여 용기 속의 가스를 압력조정기로 일정한 압력을 유지한 상태로 슬레노이드 밸브를 통하여 주사기로 주입하고 형명 GD-131F인 FIGARO사 농도측정장치를 사용하여 광원에 스펙트럼 폭이 작은 He-Ne 레이저관 광 검출기를 사용한 비분산형 적외선 흡수법에 의하여 정밀하고 안정된 측정을 그림2에 나타낸 가스 감도 측정장비를 이용하였다.

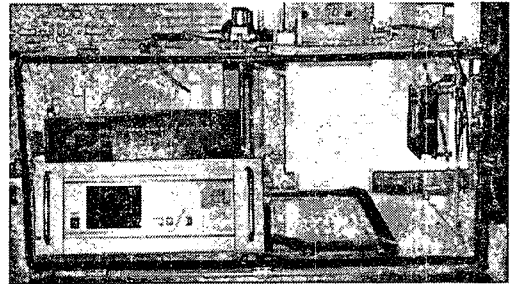


그림 2. 가스 감도 측정 장비

Fig. 2. Measuring equipment for the gas sensitivity

표 1. 시험 조건.

Table 1. Testing condition.

Voltage [V]	Humidity [%]	Temperature Condition [°C]					
		-10	0	10	20	30	40
2.1	45	-10	0	10	20	30	40
	85	-10	0	10	20	30	40
2.2	45	-10	0	10	20	30	40
	85	-10	0	10	20	30	40
2.3	45	-10	0	10	20	30	40
	85	-10	0	10	20	30	40

전원으로는 AC110/220[V], 60[Hz], 측정범위 0~1.999[%], 센서 측정부 사용온도 -10~50[°C]에서 사용할 수 있는 가스농도 측정장비를 사용하여 100 [cc/ ppm]를 산출하여 표1의 시험조건에서 실험을 실시하였다.

2.3 접촉연소식 센서의 검지원리

접촉연소식 센서의 검지원리는 검지소자의 소결체에 가연성가스와 공기가 접촉하면 반응열이 발생하며 백금선의 저항값은 식(2)과 같이 증가한다.

$$R_p(T) = \rho(T) \frac{S}{L} \quad (2)$$

여기서, $\rho(T)$ 는 백금의 온도저항계수($3.927 \times 10^{-3} K^{-1}$), S는 단면적이며 L은 길이를 의미한다. 접촉연소식 센서의 기본회로 그림3에 나타난 검지소자와 온도보상소자로 구성되는 브리지회로가 사용되며 연소반응에 의한 검지소자의 저항변화는 식(3)와 같이 나타낼 수 있으며

$$\Delta R_s = \rho(T) \cdot \Delta T = \rho(T) \cdot \left(\frac{\alpha m Q}{C_p} \right) \quad (3)$$

ΔT 는 가연성가스의 접촉연소에 의한 온도상승이며 C_p 는 검지소자의 열용량, m은 가연성가스의 농도, Q는 가연성가스의 연소열, α 는 검지소자의 촉매성능에 따라 결정되는 상수를 의미하며 ρ, α, C 는 검지소자의 재질, 형상, 구조, 표면처리 등에 의해 결정된다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 가스농도에 따른 출력전압

그림 3의 각 시편에 2.2[V]를 인가하여 가스농도에 따른 출력전압의 변화를 나타내었다. LPG로 측정할 시편은 가스농도가 증가함에 따라 선형적으로 8[mV]에서 50[mV], 메탄에서는 5[mV]에서 35[mV]의 출력을 구할 수 있었다. 이러한 출력은 가스농도에 비례하는데 가스의 존재는 식(4)에 의하여 출력을 구할 수 있었다.

$$\Delta V = \Delta R / 4R \cdot V_i \quad (4)$$

여기서, ΔV 는 출력이고, ΔR 은 감지소자의 저항변화, R은 Pt코일의 전기저항이며 V_i 는 센서 인가전압을

나타낸다. 점진적인 선형적 증가 출력을 측정할 수 있었으며 이는 센서에서 발생하는 열과 주위온도 상승으로 인한 감도센서 전기저항 값의 증가에 의해 출력전압은 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 Pt촉매의 온도에 대한 저항변화가 미소하나 센서가 조금씩 산화됨으로 인하여 센서감도의 특성을 둔감하게 한 것이라고 생각된다.

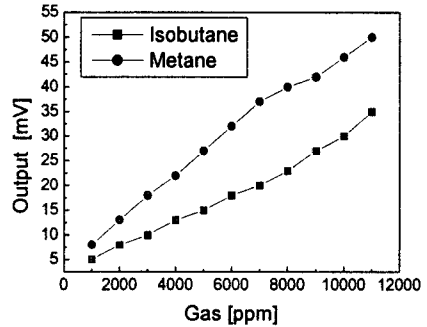


그림 3. 가스농도에 따른 출력전압

Fig. 3. Output is according to the gas

3.2 센서인가 전압에 따른 출력전압

그림 4, 5, 6은 가스농도를 증가시키에 따라 각각 센서에 직류인가전압(2.1[V], 2.2[V], 2.3[V])을 상온20[°C]에서 계속 인가한 후 발생하는 출력전압의 변화를 측정하였다.

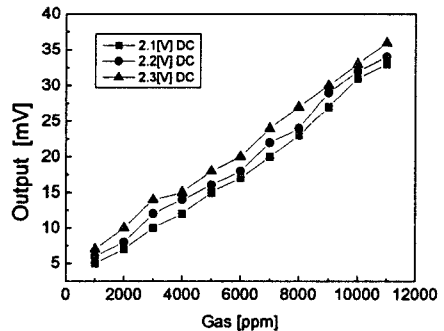


그림 4. 전압에 따른 출력특성(LPG)

Fig. 4. Output characteristics of sensor with each voltage(LPG)

센서에 직류 인가전압(2.1[V], 2.2[V], 2.3[V])을 인가한 시편은 LPG, LNG 가스 농도가 증가함에 따라 2.3[V], 2.2[V], 2.1[V]의 인가전압별로 선형적 증가를 보이면서 점진적으로 출력전압이 증가하였다. 이는 출력전압에 따른 가스센서소자 시편내의 담체 부분에서 소자 온도 상승에 따른 저항변화를 가져옴으로 전기적인 특성변화를 일으킨 것이라 생각된다

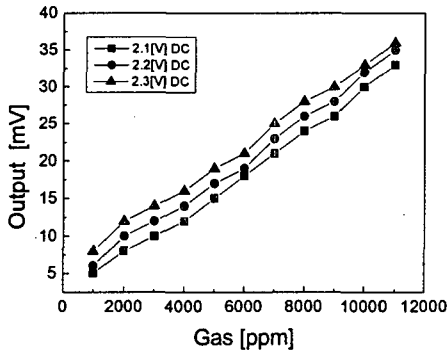


그림 5. 전압에 따른 출력특성 (LNG)

Fig. 5. Output characteristics of sensor with each voltage (LNG)

3.3 온 · 습도특성에 따른 출력전압

그림 6 및 7은 온도 및 습도에 따른 출력전압의 변화를 측정된 결과로서 센서에 미치는 습도의 영향을 알아보고자 시험을 하였다. 측정횟수가 증가함에 따라 선형적인 출력전압의 증가를 가져왔다. 이는 센서의 온도가 높아짐에 따라 출력전압이 증가하는 현상이 나타남을 알 수 있었다.

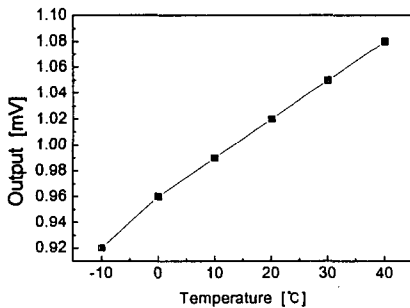


그림 6. 온도에 따른 출력전압

Fig. 6. Output voltage according to the temperature.

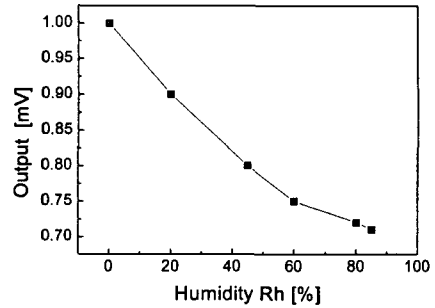


그림 7. 습도에 따른 출력전압

Fig. 7. Output Voltage is according to the Humidity Rh[°C]

이는 온도, 습도의 영향에 따른 센서에 2.2[V] DC전원을 공급하는 전압회로에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 따라서 정전압회로에 온도특성이 적합한 알루미늄계 제너다이오드를 사용함으로써 온도변화에 대한 센서의 출력 변화가 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있었으며 이는 센서에 인가되는 전압을 발생시켜 사용한 결과라고 생각된다.

3.4 경시변화 특성에 따른 농도변화

그림 8 및 9는 210일간 센서의 변화를 30일 간격으로 센서 직류 전압(2.1[V], 2.2[V], 2.3[V])로 인가하여 LPG 및 LNG 가스농도 변화를 측정된 결과이다. 센서에 미치는 경시변화 특성을 알아보고자 시험을 하였다. 경과일수가 증가함에 따라 DC2.2[V]를 인가한 경우 LPG에서 농도 변화는 7[%]~13[%]까지 증가하였으며,

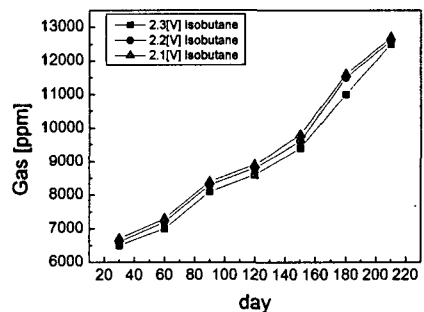


그림 8. 센서의 경시변화특성

Fig. 8. Long term output characteristics of sensor with LPG

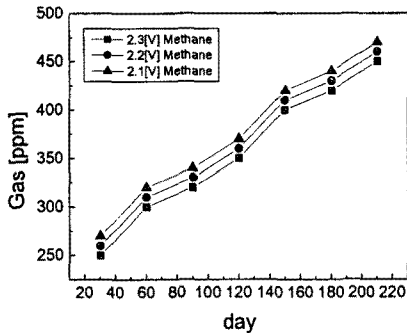


그림 9. 센서의 경시변화특성

Fig. 9. Long term output characteristics of sensor with LNG

LNG에서는 안정적이지만 센서 직류 전압 (2.1[V], 2.2[V], 2.3[V])의 순서대로 가스농도가 선형적인 농도 증가를 가져왔다. 이는 센서의 경시변화로 인하여 센서의 감도 변화가 둔감함을 알았고, 센서의 초기감도는 양호하지만 경과일 수에 따라 감도측정을 할 경우 촉매가 점점 분리되어 감도가 열화 된 결과라고 생각된다.

4. 결 론

가스누출로 인한 화재·폭발로 인한 인명과 재산의 손실 및 사회전반에 미치는 간접적인 피해로 인한 사회 기간산업 유지에 큰 문제가 될 수 있다는 사실에 착안하여 센서를 자체 제작하여 가스농도별로 인가전압에 따른 온·습도특성 및 210일간 센서의 변화를 30일 간격으로 경시변화를 측정하는 자동계측 시스템을 자체 개발하여 실험을 하였다. 따라서 본 논문에서는 접촉 연소식 가스탐지소자의 경시변화에 의한 감도특성 시험 및 전기적 특성 변화를 실험하고 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가스농도에 따른 출력전압의 변화는 센서에서 발생하는 열과 주위온도 상승에 의한 센서 저항값의 변화로 인한 원인으로 인하여 선형적인 출력전압의 증가하는 센서감도의 특성을 확인할 수 있었다.

2) 가스센서소자 시편내부 절연층 부분에서의 인장변형에 따른 저항변화를 가짐으로 인하여 센서 직류인가 전압(2.3[V], 2.2[V], 2.1[V])의 순서대로 선형적인 전기적 특성변화에 의한 출력전압이 증가됨을 알 수 있었다.

3) 센서의 특성은 20[°C], 65[%] RH와 40[°C], 85[%] RH에 대하여 가스농도별 출력전압을 구한 결과 온도·습도의 증가에 따라 출력전압이 미소하게 감소됨을 확

인하였으나 전반적으로 선형적인 특성을 지닌 출력을 얻을 수 있었다.

4) 센서의 특성에 대한 장기성능시험 결과 경시변화에 따라 감도특성이 감쇄함을 알 수 있었다. 따라서 향후에는 미소한 저항변화를 검출하여 접촉연소식 센서의 고감도화 개발 및 장기안정성을 기하기 위하여 내열 및 촉매활성도 향상은 물론 온도변화에 따른 부품 소자의 보정이 향후에는 필요하며, 이에 따른 연구가 진행되어 경시변화가 없는 신뢰성 있는 센서의 개발로 가스로 인한 화재사고를 미연에 방지되어야 한다.

참고 문헌

- [1] P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid State Gas Sensors", pp.12~31, 1987..
- [2] J. G. Firth and H. B. Hollad, "Catalytic Oxidation of Methane on Zeolites Rhodium, Iridium, Palladium and Platinum", Trans. Faraday Soc, Vol. 65, pp1881~1896, 1969
- [3] H.L.Frisch et al., "Two and Three Component Interpenetrating Polymer Networks", Polym. Eng. & Sci., Mid-June, Vol.25, No.8, pp.488- 493, 1985.
- [4] 米田 登貴彦, "接觸燃焼式 sensor", オートメーション, Vol. 24. NO. 7, pp. 174~177, 1979
- [5] A. Von Hippel, "Electric Breakdown of Solid and Liquid Insulators", J.Appl.Phys. Vol.8, pp.815-832, 1937.
- [6] P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid State Gas Sensors", pp12~31, 1987
- [7] 가스안전기술연구센터 "가스누설경보기의 특성 측정 및 성능향상에 관한 연구" pp25~41, 1998