

실시간 가스 검침을 위한 삽입형 틈옥사이드 촉매 기반 열전 가스 센서 An Embedded Tin Oxide Catalyst Based a Thermoelectric Gas Sensor for real-time gas detection

*윤승일¹, 이충일¹, #김용준¹
*Seung-Il Yoon¹, Chung-il Lee¹, #Yong-Jun Kim(yjk@yonsei.ac.kr)¹
¹ 연세대학교 기계공학부

Key words : Thermopile, Tin oxide, Hydrogen gas, NOx gas

1. 서론

공기질에 관한 관심이 증가함에 따라, 저항 측정 방식 [1], 나노 구조물 방식 [2] 등의 다양한 가스 센서가 연구되고 있다. 기존의 연구들은 주로 센서의 감도 향상 측면에 집중하여 많은 발전을 해왔으나, 타겟 가스의 실시간 및 연속적인 검침에 적용하기에는 한계를 가지고 있다. 기존 연구들은 두꺼운 촉매층에 “가스 흡수”로 인한 전기적 특성(저항, 캐패시턴스 등) 변화를 측정하는 방식에 기반한다. 그러나 가스 흡수 단계가 단시간에 이뤄지지 않음에 따라, 이는 센서의 반응시간 및 회복시간을 늦추는 결과(수~수십 분)를 초래하였다. 또한 측정 시간 동안 흡수된 가스는 촉매층에 계속하여 누적되기 때문에, 장시간 측정시 센서 출력 신호의 신뢰성 및 재현성을 떨어뜨려 연속적인 가스검침을 불가능하게 한다.

본 논문에서는 가스 흡수 대신 “가스 흡착”을 기반으로 한 새로운 방식의 가스 센서를 제안한다. 제안하는 센서는 MEMS 공정 기술을 이용하여 제작하였으며, 수소 및 NOx 가스 검침을 통하여 센서의 검침 특성을 분석하였다.

2. 제안하는 열전 가스 센서의 원리 및 제작

2.1 제안하는 열전 가스 센서의 원리

제안하는 가스 센서는 열전대를 이용하여, 타겟 가스와 열전대의 고온 접합부 아래에 삽입된 촉매와의 반응열을 측정함으로써, 해당 가스를 검침할 수 있다.

열전대는 그림 1(a)와 같이, 어떠한 전력소비 없이 고온 접합부(hot junctions)와 저온접합부(cold junctions) 사이의 온도차이에 비례하여 양 단간 전압차이를 생성시킨다. 목표 가스를 검침하기 위하여, 고온접합부 아래에 얇은 촉매층을 삽입하여, 고온접합부에서만 타겟 가스와의 흡착반응을 유발시키는 구조로 제작하였다. 또한 열적 잡음을 제거하기 위하여, 레퍼런스 열전대를 추가적으로 제작하였다(그림 1(b)). 흡착 반응은 목표 가스가 촉매층 깊숙이 침투할 필요 없이, 표면에서 순간적으로 일어나기 때문에, 센서의 반응 및 회복에 필요한 시간을 단축시키는 효과가 있다. 또한 발생하는 반응열은 타겟가스의 농도에 비례하고, 발생 이후 열전달에 의하여 제거되기 때문에, 가스의 누적 없이 농도에 선형적으로 비례하는 센서 신호를 얻을 수 있다(그림 1(c)).

2.2 제안하는 열전 가스 센서의 제작

제안하는 센서는 Bi 와 Cr 으로 이루어진 두 개의 열전대(검침부/레퍼런스부)로 구성된다. 우선 0.3 μ m 두께의 SnO₂ 층을 Lift-off 공정을 이용하여 Pyrex 기판 위에 증착하여 촉매층을 형성시킨다. 이후 비스무스와 크롬을 이용하여 1 μ m 두께의 열전대를 촉매층 위에 형성시킨다. 제작된 열전대는 총 120 여개의 고온접합부 및 저온접합부로 구성되어 있다 (그림 2). (1) 전체크기; 28 mm (l) × 23 mm (w); (2) 열전대 너비; 50 μ m; (3) 열전대 길이; 5 mm; (4) 접합부 개수; 120; (5) 촉매층의 크기; 150 μ m (l) × 200 μ m (w) × 1 μ m (h).

3. 실험 및 결과

제작된 센서의 특성 평가를 위해, N₂ 가스를 이용하여 센서의 열적 특성을 분석하였다. 이를 바탕으로 최종적으로 수소 및 NOx 가스 검침을 하였다. 그림 3 은 실험 셋업이다. 실험에 사용된 가스들은 HEPA 필터를 이용하여, 수분이 제거되었다. 또한 환경 챔버를 이용하여 고정된 온도 상에서 실험이 수행되었다.

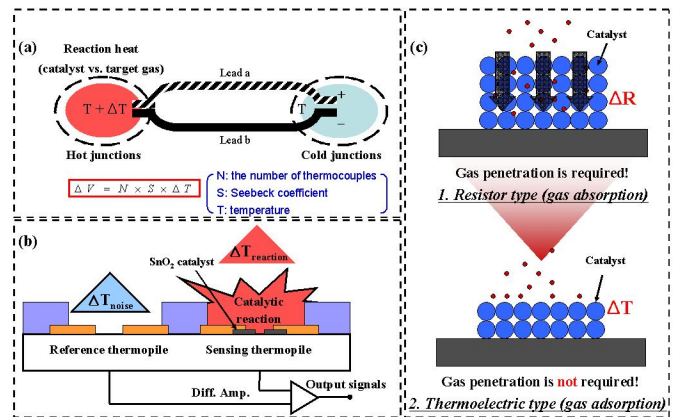


Fig. 1 Gas sensing principle of the proposed gas sensor

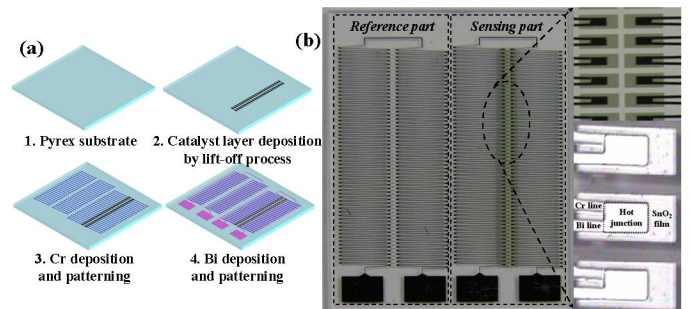


Fig. 2 Simplified fabrication processes and photographs of the fabricated gas sensor

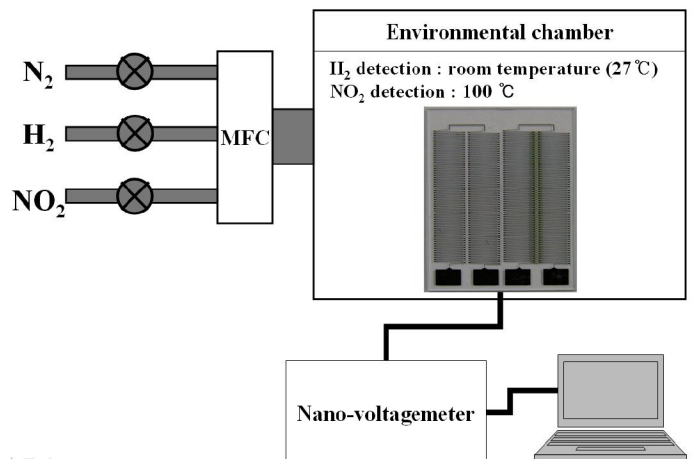


Fig. 3 Measurement setup

3.1 센서 열적 특성 평가

제작된 센서의 열적 특성을 평가하기 위하여, 접합부 사이의 온도차에 따른 출력신호를 측정하였다. 실온보다 각각 5°C에서 35°C가 높은 질소 가스를 고온저합부에만 주입하였다. 열에너지에 따른 센서의 감도는 식(1)과 식(2)에 의하여 계산할 수 있다.

$$q = C \times \dot{m} \times \Delta T \quad (1)$$

q : Applied heat (W)

\dot{m} : Mass flow rate of N_2 gas (g/sec)

ΔT : Temperature difference (°C)

C : Specific heat ($cal \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$)

$$Sensitivity = \Delta V / q \quad (2)$$

ΔV : Measured output voltage according to temperature difference between junctions (V)

제작된 센서는 양쪽 접합부 사이의 온도차에 따라 $3.01mV/^\circ C$ ($=4.61V/W$)의 감도를 보였다(표 1, 그림 4).

Table 1 Output signals of the proposed gas sensor according to temperature differences between hot and cold junctions

Temperature difference (°C)	Applied thermal energy (mW)	Measured output voltages (mV)		Sensitivity (V/W)
		Average	Standard variation	
5	178.04	12.38	1.35	4.51
15	534.12	35.38	1.52	4.29
25	890.20	68.94	3.41	5.02
35	1246.28	81.96	2.75	4.26

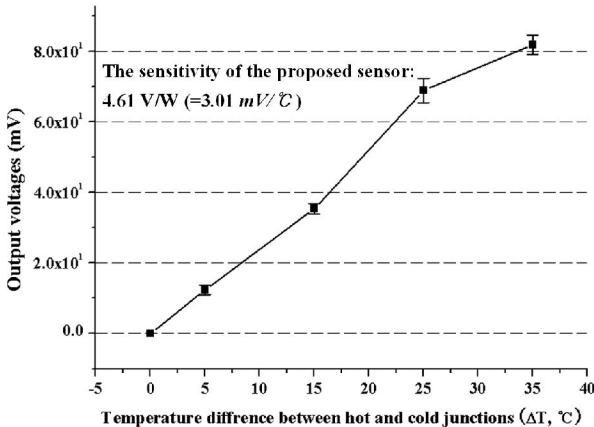


Fig. 4 Output voltages according to temperature differences between hot and cold junctions

3.2 수소 가스의 검침

제작된 센서를 이용하여, 1000 에서 10000ppm 의 농도를 갖는 수소 가스를 검침하였다. 그림 5 은 실온(27 °C)에서의 수소 검침 결과이다. 수소가스 검침을 위한 센서의 반응 시간은 10 초 이하의 짧은 시간이 소요되었으며, 회복시간은 약 18~38 초가 소요되었다. 수소 가스 농도에 따른 센서의 출력 신호는 $1.06 \times 10^{-1} \mu V/ppm$ 이었다.

3.3 NOx 가스의 검침

수소 가스 검침과 더불어, 100~1000ppm 농도의 NOx 가스를 검침하였다. 이 때 사용된 가스는 NO₂ 이다. 그림 6 은 100°C에서 측정된 NOx 가스 검침 결과이다. 반응 시간 및 회복 시간은 각각 40~55 초이였으며, 이는 기존 센서와 비교하여 최소 약 3~4 배 이상 빠른 속도이다. 가스 농도에 따른 센서 출력 신호는 $1.5 \times 10^{-1} \mu V/ppm$ 이었다.

4. 결론

본 논문에서는 센서의 응답시간 및 회복시간의 향상을 위하여, 박막의 촉매층을 이용한 열전 가스 센서를 제안하였다. 제작된 센서를 이용하여 수소 및 NOx 가스 검침에 성공하였다. 또한 제안하는 센서의 출력신호는 가스 농도에 선형적으로 비례하는 등, 신뢰성 및 재현성 측면에서도 기존의 가스 센서보다 개선된 성능을 보였다.

후기

이 연구는 한국과학재단을 통한 연세대학교 나노메디컬 국가핵심연구센터의 지원 및 한국과학재단 특정기초연구(R01-2008-000-21078-0)지원을 통하여 진행되었다.

참고문헌

1. Tamaki, J., Niimi, J., Ogura, S., and Konishi, S., "Effect of micro-gap electrode on sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide thin film microsensors," Sensors and Actuators B-chemical, 117, 353-358, 2006.
2. Comini, E., "Metal oxide nano-crystals for gas sensing," Analytica Chimica Acta, 568, 28-40, 2006.
3. Shukla, S., Zhang, P., Choa, H., Seala, S., and Ludwig, L., "Room temperature hydrogen response kinetics of nano-micro-integrated doped tin oxide sensor," Sensors and Actuators B-chemical, 120, 573-583, 2007.

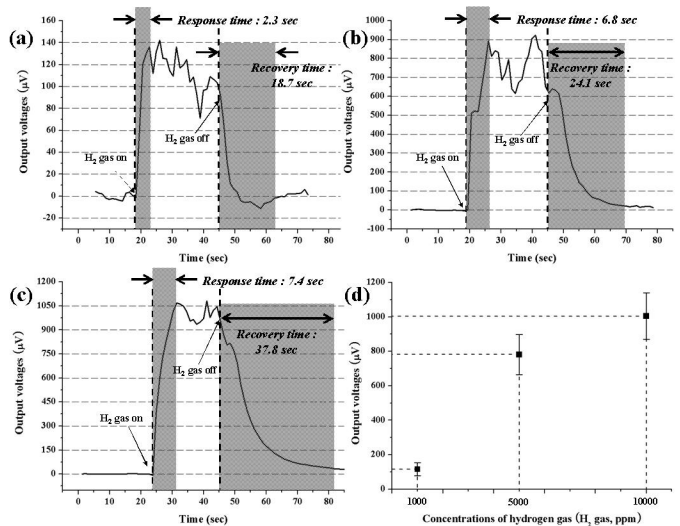


Fig. 5 Results of H₂ gas detection, (a) 1000 ppm, (b) 5000 ppm, (c) 10000 ppm, (d) Output voltages according to the gas concentrations

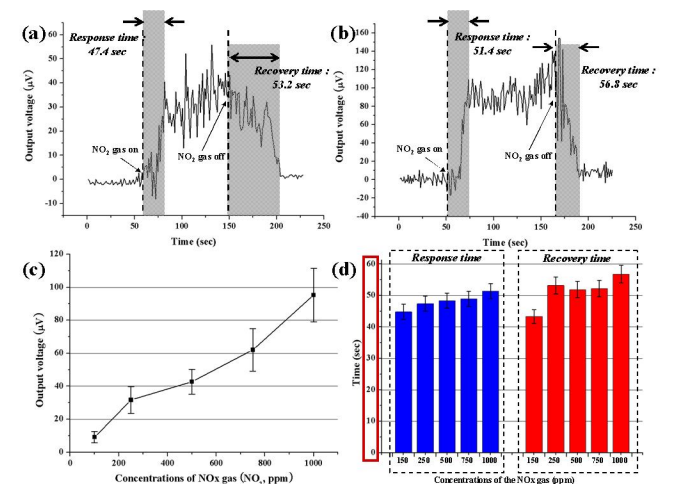


Fig. 6 Results of NOx(NO₂) gas detection, (a) 250 ppm, (b) 1000 ppm, (c) Output voltages according to the concentrations of NOx gas