1995년 11월 센서학회지 제4권 제4호

논문 95-4-4-03

접촉 연소식 가스센서의 제조 및 계측특성

이대식*, 한상도**, 명광식**, 이상호**, 손영목**, 이종도***

Fabrication of Catalytic Conbustion type Sensor and its Measuring Characteristics

D.S. Lee, S.D. Han, K.S. Myung, S.H. Lee, Y.M. Son, J.D. Lee

요 약

메탄, 프로판가스를 검출하기 위하여 γ-Al_2O_3 담체에, Pd 촉매를 섞어서 접촉연소식 센서 및 digital 계측기를 제작한 후 그 소자특성 및 계측기로서 응용가능성을 조사하였다. 본 연구에서 제조된 센서는 인가전압 2 V에 소모전력은 700mW가 나왔고, 출력전압변화는 1,000ppm의 프로판의 경우 약 700mV, 메탄의 경우 500mV 변화를 나타냈다. 계측기에서는 2,400ppm을 10회 반복적으로 주입시켜 측정하였다. 그 결과로, ±25ppm(±1%)의 오차를 보였고, 감도, 선형성, 재현성이 우수한 것을 볼 수 있었다.

Abstract

Catalytic combustion type gas sensor was fabricated by using γ-Al_2O_3, Pd catalyst and some binders for metane and propane detection. Using the gas sensor, digital gas meter was manufactured and tested for sensing performance. The fabricated sensor had power consumption of 700mW with applied voltage of dc 2V and the output voltage of the sensor was about 700mV for propane of 1,000ppm and 500mV for methane of 1,000ppm. In 10 cycle injection of the gases of 2,400ppm, The digital meter showed good sensitivity, linearity, and reproductivity with precision of ±25ppm(±1%)

I. 서 론

LPG, LNG 등의 도시가스를 대상으로 한 가연성 감지소자의 하나이면서, 전통적으로 광산보안용[1]으로 쓰여온 접촉연소식 센서는 검지대상인 가연성 가스의 연소열에 의해 발생되는 온도변화를 측정함으로 가연성 가스의 존재여부와 농도를 알 수 있게 해준다.[2] 이 방식은 미국J&W사의 Model F로서 1923년에 발표되었으며, 일본의 경우는 1958년 광명이화학공업에서 제조한 FM-1형이 처음인 것으로 알려져 있다.[3] 초기 단계에서 백금저항체만으로 온도감지 기능과 열발생용 열선 및 촉매기능을 겸하도록 하였다.[1] 이러한 백금세선 센서는 가스응답특성이 매우 뛰어나서 약간의 개량한 상태로 초기의 메탄측정기기로 뿐만 아니라 백금촉매에서 산화특성의 기본연구에도 활용된 바 있다.[5~10] 백금세선의 경우, 그 온도가 약 1000℃이상이고 산소와 가연성가스가 혼재하고 있는 분위기에서는, 백금의 증발에 의한 직경감소가 생긴다. 이는 곧 백금세선의 저항변화를 갖게 함으로 감지소자의 기능저하가 된다. 이러한 문제점의 보완책으로 현재의 접촉연소식 센서 형태가 나오게 된 것인데, 즉 백금세선의 가운데는 10

* 경북대학교 대학원 반도체 전공
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l Univ.)
** 한국에너지기술연구소
(Korea Institute of Energy Research)
*** 새로전자 기술이사
(Sero Electronics Co.)

<접수일자 : 1995년 10월 10일>

여회 감은 코일로 하고 여기에 가연성 가스의 촉매연소가 잘 일어나게 비표면적(일반적으로 160 m^2/g이상)이 큰 γ-Al_2O_3를 모체로 한 활성촉매, binder를 소량 혼합한 구형체 (bead)를 형성, 이용하는 것이다.[11~12] 이런 형태의 소자는 zero drift현상의 감소, 저온연소개시, 금속(백금)과 촉매체의 박리 현상 억제, 장수명, 저농도 계측 등의 특징을 갖게 된다. 본 연구는 가연성 가스의 감지용의 접촉연소식 센서를 제조하여 센서의 매탄, 프로판의 감지특성을 연구하고, 이 소자를 이용 가스농도meter의 계측기를 제작하여 동작특성을 조사하였다.

II. 센서제조 및 실험

1. 센서의 구조 및 원리

일반적인 소자의 구성은 그림 1과 같다. 즉, 직경 약 15~50㎛ 정도의 백금선을 내경 0.2~0.5㎜, 코일 권선수 8~13회 정도로 감은 후에, 그 위에 알루미나 등을 이용해 길이 0.5~1.5㎜ 정도의 비드상을 만들었다. 여기에다 백금이나 팔라듐 같은 귀금속의 산화 촉매를 함침시켜서 만든 검지소자와, 가연성가스의 산화가 일어나지 않도록, 산화촉매를 첨가시키지 않은 비활성의 보상소자로 하는 한 쌍으로 구성한다. 보상소자는 가스-촉매반응이외의 주위온도 및 습도변화 등에 의한 열적 변화를 보상한 것이다.

검지회로는 그림 2와 같은 휘스톤브릿지(Wheatstone Bridge)회로로 구성했다. 가스검지소자인 R_D, 보상소자인 R_C, 고정저항R_1, R_2 그리고, 가변저항 R_V로 구성되어 있다.

가연성 가스가 없을 때 $R_S/R_2 = R_C/R_1$ 이 되도록, R_V를 조정한다. 그리고, 가연성 가스를 주입하면, 피검가스의 연소에 의한 저항변화를 감지한다. 여기서는 불평형상태전압(out of balance voltage)으로 나타난다. 접촉연소센서는 피검가스의 연소에 의한 저항변화를 감지한다. 여기서 불평형 상태 전압 즉, 출력전압 E_O는 다음 식에서 구해진다.

$$E_O = k\delta R_d = k'\beta\alpha(\frac{Q}{h})x = Kx \quad (K = k'\beta\alpha\frac{Q}{h}) \tag{1}$$

여기에서, β는 검지소자의 전기저항의 온도계수, α는 검지소자의 촉매 성능에 따라서 결정되는 정수, Q는 가연성가스의 연소열, h는 검지소자의 열용량, x는 가연성 가스의 농도(vol%)를 나타내고, k'는 $E_i \cdot R_1/(R_1+R_2)(R_C+R_S)$ 로 정의된다. 여기에서 β, h, α는 검지소자의 검지대상가스가 정해지면 일정한 값을 가지며, Q는 검지대상가스에 따라서 결정되는 값이므로, E_O는 x에 비례하게 된다. 통상, 접촉연소식 센서의 확실한 검지농도 범위는 1/20LEL ~ 1LEL 까지이며, 센서주위의 기류에 기인하는 열확산의 급격한 변화에 따른 zero점의 변동에 따르는 제약 때문에 검지감도에 한계가 있을 수 있다.

2. 센서 제조

실험용 검지소자는 우선, 50㎛ϕ의 백금선으로 권선수 12회, 길이 2㎜, 직경 0.5㎜의 백금 코일을 만든

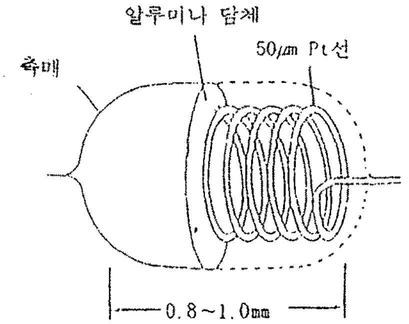


그림 1. 전형적인 소자 형태

Fig 1. A typical pellistor type element.

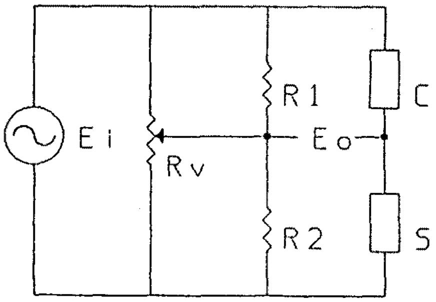


그림 2. 기체 검출용 브리지 회로

Fig. 2. Bridge circuit of gas detector.

다음, 촉매 담체 물질인 감마알루미나 또는 active alumina분말을 바인더와 혼합하여 직경 1.6㎜, 길이 2㎜정도의 elipsoid aluminium oxide bead 형태로 백금 코일에 접착시킨 후, 이것을 건조 및 소성을 하였다.

귀금속 염화물($PdCl_2$, H_2PtCl_6 등)을 0.1~0.3 mol/l의 농도로 증류수에 넣고, 염산을 가하면서 가열하여 녹인 촉매용액에 앞서와 같이 만든 비드(bead)를 실온에서 1~6hr동안 함침시켰다. 이것을 110℃에서 4시간 건조시키고, 800℃로 2시간 소결한 후 수소분위기 중에서 400℃, 3시간 동안 환원시켜 검지소자로서 사용하였다.

보상소자는 63%의 Al모체에 강도와 가스흡인력을 늘이기 위해 25%의 Si과 14%의 K를 무기질바인더로 사용해 소성시켜서 제조하였다. 검지소자는 약 87%의 담체의 Al과 2%의 Zr, Sn를 바인더 겸 조촉매로 사용했으며, 촉매로서 약 7%의 Pd(이상 atomic wt,%)를 사용하였다. 유기바인더는 amine 계통을 사용했다. 염화물을 제거하기 위하여 수소가스를 불어 넣어주었다. 페놀수지로 된 base 위에 고정시킨 후, stem 위에 검지소자 및 보상소자 양단을 접착하여, 휘스톤브릿지회로에 조립하여 두고, 가스농도에 대한 출력을 조사하였다. 이 때, 검지 소자쪽은 스테인레스망을 씌운 방폭구조로 하였으며, 보상소자쪽은 전이금속을 쓴 경우에는 검지소자와 같이 개방된 구조로 하였으나, 경우에 따라서는 밀봉구조로 하기도 하였다.

3. 감도 실험 방법

농도에 따른 메탄, 프로판의 출력을 측정하기 위하여, 크기가 40×25×15(㎤)이고 유리로 된 test chamber를 사용했다. 시험가스는 농도가 5.39%의 표준가스를 제조하여 test chamber에 주입하기 전 일정 부피로 희석하여 사용했다. 이것으로도 주입가스의 농도를 알 수 있지만 실험의 정확성을 기하기 위하여 IR 방식의 CH_4, C_3H_8 전용분석기(ADC사, 영국)를 사용하여 최종농도를 비교확인하였다. 실험 순서는 먼저 설정 농도가 되도록 일정량의 메탄, 프로판 등의 가스를 조절하여, 보조희석조에 부착된 주사기를 통하여 일정 ppm량을 채우고 다시 주사기로 test chamber에 주입 후, 순환 팬으로 고르게 혼합했다. 이와 같은 방법으로 검지가스 농도에 따른 검지소자의 출력을 data acquisition system과 strip chart recorder로써 기록하여 비교하였다. 이 때에 회로는 그림 2에서 보인 바와 같이 휘스톤브릿지 형태로서 공기분위기에서 출력이 0이 되게 저항값을 조정할 수 있도록 미세 조정되는 가변저항을 부착하였다., 전원공급방식은 일반적으로 정치식에 주로 쓰이는 비등온 방식(non-isothermal)의 하나인 정전류(constant current)방식을 사용하였으며, 휴대용 감지기에 쓰이는 정전압(constant voltage)방식에 비하여 동일소자온도에서 출력은 약간 낮다.

4. 계측기의 구성

계측기의 구성에는 특별한 기능을 추가하지 않고 시료가스의 안정된 흡입과 신호의 적절한 처리와 digital display(최고 9999ppm)로써 구성했다. 이에 대한 회로도는 그림 5과 같다. 전원은 220V를 2.0V로 감압하여 센서전압으로 사용하도록 했고, 그림에서와 같이 전압, 영점, span의 3개의 조정점(adjust point)를 갖도록 하여 시험기능에 부합코자 했다. 또한 가스농도가 3,000ppm을 넘어서면 자동으로 buzzer가 울리도록 하였다.

한편, 제작된 계측기의 성능측정 및 시험가스의 공급, 농도 확인은 위와 동일한 방법으로 하였다. 그러나, 검지소자의 출력은 data acquisition system과 strip chart recorder으로 읽은 것이 아니고 직접 계측기의 digital pannel로 읽었다. 이를 위해서는 계측기의 sampling probe가 test chamber내에 삽입되어, 계측시만 시료가스 흡입이 진행되도록 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. Bead의 전열측정

제조한 소자의 인가전력에 대한 소자표면온도를 그림 3에 나타내었는데, 온도는 spot thermometer (Minolta, R-0506C)로 측정하였다. 메탄이나 프로판의 촉매연소개시온도는 촉매사용과 재료의 선정이 적절한 경우에 약 350℃부근이다. 이 온도를 bead의 표면온도에 맞추면 소자의 인가 전압을 결정할 수 있다. 수 십 ppm의 탄화수소가 촉매연소개시온도를 370℃로 잡을 때에, 그림 3으로부터 인가전압은 약 2.0V 가 되고 이 때 전류 및 소모전력은 각 350mA에 700mW가 된다. 이 자료는 계측기 구성의 기본자료가 될 수 있다. 그림 3에서 보듯 본 소자는 인가전압에 따른 출력온도와 소모전력사이에는 뚜렷한 선형적 변화를 보임으로 가스검출소자로 적합함을 알 수가 있다.

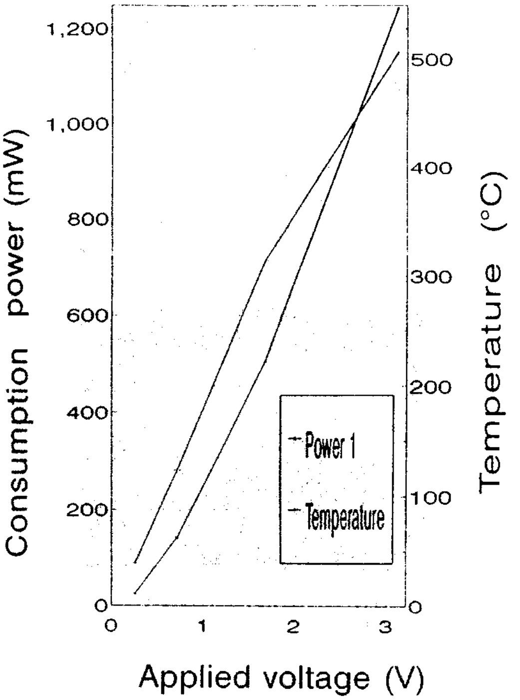


그림 3. 인가전력에 따른 소자의 표면온도

Fig. 3. Surface temperature of pellister with input power.

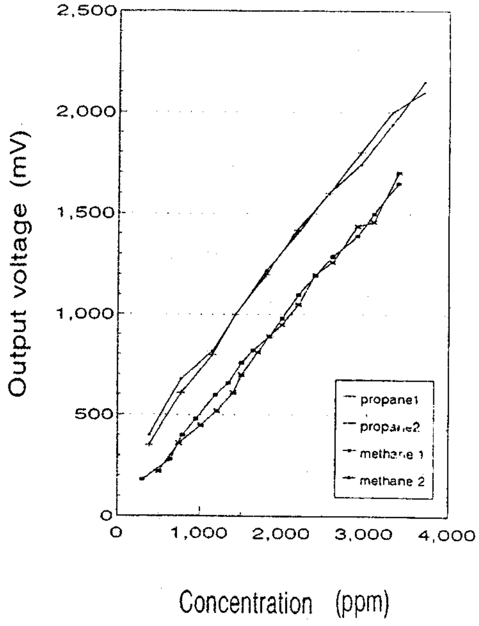


그림 4. 메탄과 프로판에 대한 가스센서의 감도 특성

Fig. 4. Sensitivity of gas sensors for methane and propane

2. 센서의 감도

그림 4는 각 검지소자의 CH_4와 C_3H_8에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. propane의 농도가 1,000ppm증가에 따른 출력전압의 변화는 약 700mV이고 metane의 경우, 1,000ppm증가에 대하여 약 500mV 변화를 나타내었다. 이 때 측정회로에 인가한 전압은 2.0V이다. 피검가스의 농도확인은 이론상 완벽하다고 하나, test chamber밀폐정도, 흡입probe의 길이와 그 양에 의해 측정치의 오차가 증가할 수 있었다. 그러나 감도와 감도의 선형성은 가스의 저농도에서부터, 4,000ppm의 고농도까지 대단히 우수하였다. 이러한 센서의 검지특성으로부터, 이 센서를 이용한 가연성 가스농도검출meter를 제작하여도 우수한 기기가 될 것으로 예상된다. 접촉연소식 가스센서의 감도는 촉매 중의 연소특성, 백금코일과 bead구성체 그리고 bridge형 회로 등에 영향을 받는다. 제조상에서 볼 때 백금코일이나 bead는 기계적 강도나 전기적 저항 쪽에 더 많은 문제가 있을 수 있다. 이런 사실들은 많은 연구결과들로 이미 기술적으로 알려진 부분이다.[13~15] 그러나, 촉매의 적절한 사용과 처리기술은 근본적으로 저농도(수십 ppm)에서 표면 촉매 연소가 신속히 그리고 완전히 일어날 수 있는가 하는 기술적 문제에 있다. 본 실험에서 사용된 Pd 촉매나 이의 수소처리기술 및 ZrO_2, SnO_2 조촉매의 첨가는 센서의 감도특성으로 볼 때 적절히 잘 활용된 것으로 보여진다.

3. 계측기의 동작 특성

위의 감도특성에 우수성을 바탕으로 가스감지용의 계측기를 만들었다. 이 계측기의 회로도는 다음 그림 5와 같다. 이 기기는 접촉연소식의 1~10,000 ppm(메탄기준)의 검지범위에 디지털식의 농도표시에 응답시간은 2초 이내이며 자동흡입방식이다. 사용온도는 150~200℃이고,사용 습도는 5~99%로 하여 사용전압은 AC 220V, 소모전력 20Watt로 하였다.

그림에 주어진 회로의 계측기에서의 농도 지시계로서 가능성을 살펴보기 위하여 메탄과 프로판의 주입량을 변화시켜 가면서, 이때의 표시농도치를 읽어보았다. 일정가스 주입에 따른 계측기상의 농도 표시를 나타낸 것이 다음 그림 6과 같다. 여기에서 test chamber내의 잔존한 피검가스 성분과 기기상의 오차로 실제치보다 큰 값이 나오는 것 같다. 하지만, 좋은 직선성은 기준 단위눈금을 바꿈으로 좋은 계측기로서

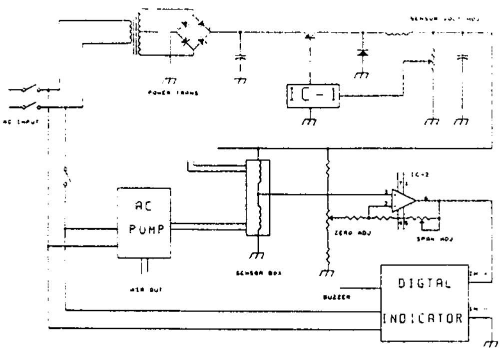


그림 5. 계측기의 회로도

Fig. 5. Circuit of digital indicator

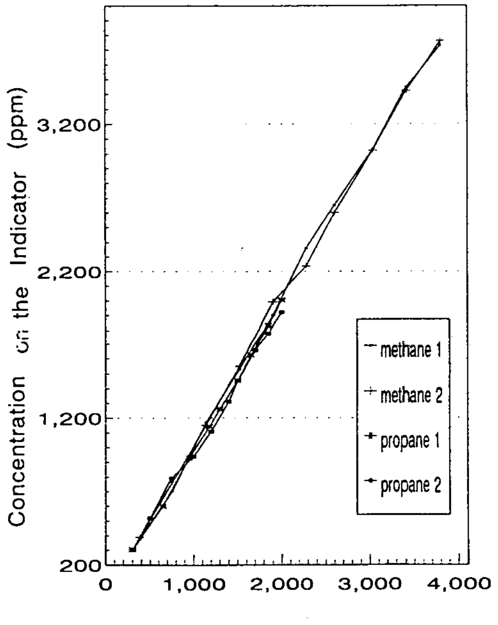


그림 6. 실제가스 주입량과 계측기상의 농도값

Fig. 6. Standard gas concentration and concentration on the digital indicator

사용가능성을 보여주기에 충분한 것이라고 여긴다. 또한 2,400ppm을 10회 반복적으로 주입하였을 때 계측기상에 나타나는 측정오차는 ±25ppm 정도 있었다. 이를 %로 환산하면 ±1%로 비교적 적은 오차를 보였고, 재현성도 우수하였다. 그러나, 본 제작기기가 가연성 가스농도검출meter로 완벽하게 사용되기 위해서는 가스의 흡입방식의 개선으로 zero점의 안정화가 필요하였다.

(a)
(b)
(c)

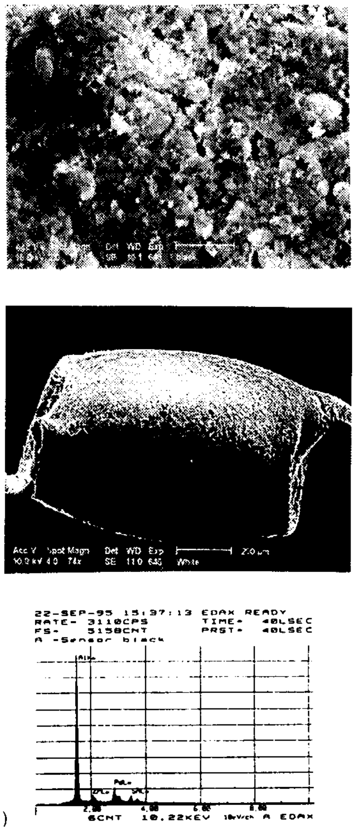


그림 7. (a) 검지소자표면의 SEM 사진 (b) 펠리스트 비드상 (c) 검지소자의 EDAX조성분석

Fig. 7. (a) Detecting element's surfacial SEM (b) Pellistor's bead type (c) Composition analysis of sensing element by EDAX

이는 수분의 단시간 계측에는 문제가 없으나, 1~2시간 연속적인 동작에서는 계측기 digit의 zero점이 약 10ppm정도 변화가 있었다.

4. 물성 분석

위에서 만든 검지소자와 보상소자의 표면분석을 위해 SEM사진을 찍어봤다. 그림 7는 센서의 감지 비드의 모양을 확대한 것과 보상소자와 감지소자의 표면을 나타낸 것이다. 사진으로 본 bead의 표면은 비교적 고르고 단단함을 보여준다. 촉매연소가 일어나는 표면은 비표면이 클수록 유리하나, 표면물질의 결합상태가 불량하든가, 표면이 지나치게 거칠면, 센서의 검지특성, 장기수명에 큰 영향을 받는다. bead의 소성온도,

binder의 첨가 등의 조정으로 표면의 결합성을 강화할 필요가 있다. 한편 전자현미경의 EDAX로 검지소자의 조성을 분석하여 보았다. 초기의 제조시 조성량과 거의 일치함도 보여 주었으나, 센서 표면의 부위에 따라 약간의 차이는 있다. 전체적으로 약 ±3%의 오차가 있었다.

Ⅳ. 결 론

프로탄과 메탄 감지를 위한 접촉연소식 센서의 제조실험과 계측기를 만들어 검지성능시험을 하였다. 이것으로 말미암아 다음과 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 소자용 백금코일의 저항이 약 2.0Ω정도이고, Pd를 산화촉매로 사용하는 경우, 적정인가전력은 프로판에 대하여 650~700㎽범위였다.
2. Pd를 촉매로 ZrO_2, SnO_2를 조촉매로 사용하였을때, 메탄과 프로판에 대해서 검지감도가 좋은 것을 알 수 있다.
3. 위의 성질을 이용하여 계측기를 만들었을 때에 선형성과 감도와 재현성이 우수한 검지특성이 나왔다.
4. zero점의 안정화를 개선시키면 구조가 단순하면서도 안정된 우수한 계측기를 만들 수 있다.

참 고 문 헌

[1] R. A. Cooney, "Gas Dectection-The First 50 Years," *National Safety News*, pp. 53~56, August 1978.

[2] 손영목, 심규성, 박주석, 한상도, 김종원, 명광식". "접촉연소식 가스센서 개발에 관한 연구(Ⅰ.Ⅱ).", 과기처 보고서, 1988, 1989.

[3] 米田 登貴彦, "接燭燃燒式 センサ-," オ-トメイション, vol. 24, no. 7, pp. 174~177, 1979.

[4] A. R. Baker, *The Mining Engineer*, pp.643~653, 1969(London).

[5] J. G. Firth and H.B. Hollad, "Catalytic Oxidation of Methane on Zeolites containing Rhodium, Iridium, Palladium and Platinum." *Trans. Faraday Soc.* , vol. 65, pp. 1891~1896, 1969.

[6] L. Hiam, H. Wise, and S. Chaikin, "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons on Platinum," *J. Catal.* , vol. 9, no. 10, pp. 272~276, 1968, 1969.

[7] C. G. Rader and S. W. Weller, "Ignition on Catalytic Wires : Kinetic Parameter Determination by the Heated-Wire Technique," *AIChE Journal* , vol. 20, no. 3, pp. 515~522, 1974.

[8] A. Marcio, A. Cardoso, and Dan Luss, "Stability of catalytic wires," *Chem. Eng. Sci.* vol. 24, pp. 1699~1710, 1969.

[9] A. Schwartz, L. L. Holbrook, and H. Wise, "Catalytic Oxidation Studies with Platium and Palladium", *J. Catal.*, vol. 21, pp. 199~207, 1971.

[10] 김종원, 손영목, 심규성, 박기배, 이상호, " 접촉연소식 센서의 알코올 검지 특성", 센서학회지 제 3 권 제 1호 1994. 2.

[11] P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid state Gas Sensors" pp. 17~31, 1987.

[12] A. R. Baker and J. G. Firth, "The Estimation of Firedamp : Applications andimitations of the Pellistor," , *The Mining Engineer*, pp. 237 ~ 244, January 1969 (London).

[13] 逵田一成, ガス檢知素子の製造方法, 日本國 特許廳, 廳內整理番號 6928-2G, 召和 56年(1981) 11月 13日

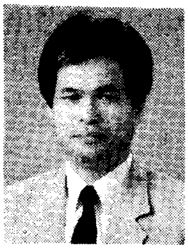
[14] 永山 周一, ガス感應素子, 日本國 特許廳, 廳內整理番號 6928-2G, 召和58年(1983) 9月 7日

[15] 木村 光照, 多孔質 微粒子層の 製造方法, 日本國 特許廳, 廳內整理番號 7537-4K, 召和60年(1985) 8月 17日

著 者 紹 介

李 大 植

1970년 7월 8일생. 1995년 경북대학교 전자공학과(학사), 경북대학교 대학원 전자공학과 반도체전공 재학중, 한국에너지기술연구소 신연료연구팀 연구원생, 주관심분야: 가스 센서 및 소재



韓 相 道

1952년 5월 2일생,1975년 경북대학교 문리대 물리학과(학사), 1984년 충남대학교 대학원 물리학과(고체물리,석사), 1995년 프랑스 Univ. de Bordeaux I (고체화학,박사), 1978 ~1980 금성반도체(주), 1980 ~현재 한국에너지기술연구소 에너지전환연구부 신연료연구팀장/전자기술사(전자재료부문), 주관심분야: 에너지관련 센서 및 소재

明 光 植

1961년 2월 5일생, 1987년 대전공업대 기계공학과(학사), 1985년~현재 한국에너지 기술 연구소 에너지 전환 연구부 신연료 연구팀 근무, 주관심분야: 에너지 관련센서 및 소재 <전자현미경운영>

李 相 鎬

1954년 2월 28일생, 1985년 대전공업대 금속공학과(학사), 1994년 청주대학교 산업대학원 공업재료(공학석사), 1980년~현재 한국에너지기술연구소 신연료연구팀 근무, 주관심분야: 에너지관련센서 및 소재

孫 永 陸

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-19, p.172 참조.
현재 한국에너지기술연구소 소장.