

TiO₂ 광촉매와 UV LED를 이용한 접촉연소식 수소센서

홍대웅 · 한치환*[†] · 한상도* · 곽지혜* · 이상렬

Catalytic combustion type hydrogen gas sensor using TiO₂ and UV LED

Dae Ung Hong, Chi-Hwan Han*[†], Sang-Do Han*, Jihye Gwak*, and Sang Yeol Lee

Abstract

A thick film catalytic gas sensors which can be operated at 142 °C in presence of ultra violet-light emitting diode has been developed to measure hydrogen concentration in 0-5 % range. The sensing material as a combustion catalyst consists of TiO₂ (5 wt%) and Pd/Pt (20 wt%) supported on Al₂O₃ powder and the reference material to compensate the heat capacity of it in a bridge circuit was an catalyst free Al₂O₃ powder. Platinum heater and sensor materials were formed on the alumina plate by screen printing method and heat treatment. The effect of UV radiation in the presence of photo catalyst TiO₂ on the sensor sensitivity, response and recovery time has been investigated. The reduction of operating temperature from 192 °C to 142 °C for hydrogen gas sensing property in presence of UV radiation is attributed to the hydroxy radical and superoxide which was formed at the surface of TiO₂ under UV radiation.

Key Words : H₂ gas sensor, catalytic sensor, UV radiation, TiO₂ photo-catalyst

1. 서 론

수소에너지는 풍부하고, 재생이 가능하며, 환경친화적이다. 수소는 현재의 연소엔진 뿐만 아니라 미래의 연료전지의 에너지원으로 사용될 수 있다. 이러한 특성 때문에 수소에너지를 미래의 청정에너지로 사용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다^[1-4]. 하지만 수소기체의 작은 크기 때문에 저장하기가 어렵고, 누출이 되기 쉬우며, 누출되었을 경우에 폭발의 위험성이 매우 크다. 따라서 고감도 고선택성을 가지면서 안정성을 높인 수소센서의 개발은 수소에너지의 안정적인 이용을 위해 필수적이다^[5].

접촉연소식 가스센서는 수소와 같은 가연성 가스센서로 매우 유용하다. 접촉연소식 가스센서는 백금 히터와 촉매가 분산되어 있는 지지체로 형성되며, 귀금속 촉매의 종류, 분산도, 지지체로 쓰이는 세라믹 물질의 열전도도, 비표면적 등이 성능에 영향을 준다^[6-8]. 접촉

연소식 센서는 장기 안정성, 농도 선형성이 좋은 장점을 가지고 있지만, 저농도 감지가 좋지 않고, 작동온도가 높은 단점을 가진다^[7,8].

최근에 반도체식 센서의 경우 반도체 표면에 UV를 조사할 경우 감도의 증가, 작동온도의 감소, 반응시간의 감소 등의 성능향상이 나타남이 보고되었다^[9-12]. 특히 수소센서로 사용되는 TiO₂ 나노튜브의 경우에 UV를 조사하면 성능향상 뿐만 아니라 자정능력까지 가지는 것으로 나타났다^[13].

본 연구에서는 접촉연소식 수소센서에 UV를 조사하였을 경우에 수소감지 성능 변화를 알아내기 위해서 평판형 접촉연소식 센서에 UV LED를 장착한 센서를 제조하였고, 수소 감지 성능을 측정하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 본 연구에서 제작된 접촉연소식 수소센서의 크기 및 구조를 나타내었다. 평판형 접촉연소식 수소센서를 제작하기 위해서 백금 페이스트(METECH, Platinum conductor PCC 11417)를 스크린 프린팅을 이용하여 알루미늄 플레이트 표면에 백금 히터를 형성한 후 1000 °C에서 10분 동안 열처리 하였다. 촉매를 포

연세대학교 전기전자공학부 (Department of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University)

*한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 (Photo- & Electro-Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research)

[†]Corresponding author: hanchi@kier.re.kr

(Received : December 28, 2006, Accepted : January 4, 2007, 2006)

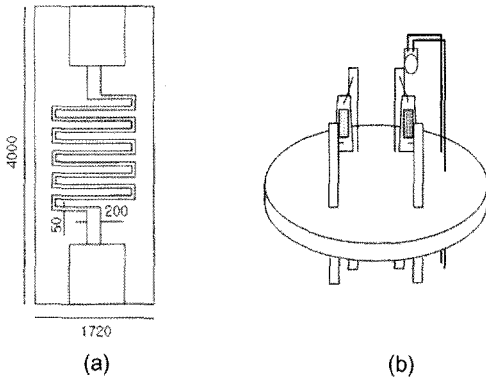


그림 1. 센서기판 (a)과 기판이 장착된 접촉연소식 센서 (b)의 구조도. 단위: μm
 Fig. 1. Schematic diagram of the sensor structure (a) and the fabricated sensor (b).

함하는 감지체 역시 스크린 프린팅 법을 이용하여 형성한 후 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 하였다. 보상소자 감지체 형성과 같은 방법으로 제조하였다. 평판형 감지소자 및 보상소자는 스팟웰더(TITH Cooperation, WMH-V1)와 $30\text{ }\mu\text{m}$ 백금 와이어를 이용하여 센서 몸체에 연결하였다. UV LED는 감지소자에 UV를 조사할 수 있도록 그림 1과 같이 연결하였다. 인가 전압에 따른 센서소자의 온도를 측정하기 위해서 소자에 흐르는 전류를 측정하여 온도를 계산하였다.

수소감지 성능 측정은 항온항습조 안에 설치된 챔버 내에 원하는 양의 수소와 공기의 양을 MFC를 통하여 주입한 후 제작된 센서소자를 다른 두 개의 고정저항 ($2\text{ k}\Omega$)과 보상소자와 연결하여 휘스톤 브릿지(Wheatston Bridge) 회로를 구성하였다. 접촉연소식 센서의 수소감지 성능 측정에 사용된 측정장치의 구조는 그림 2에 나타내었다.

그리고 센서의 온도별 수소주입 전의 감지전압(V_{in})과 수소주입 후의 감지전압(V_{out})의 차(ΔV)를 비교하여 측정하였고 최적의 히터 전압조건에서 외부온도에 대한 출력전압의 변화도 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미나 평판에 형성된 백금 히터의 인가전압별 온도를 측정하기 위하여 백금히터에 흐르는 전류를 측정하여 저항값을 계산한 뒤 잘 알려진 다음 식에 의해서 온도를 계산하였다.

$$R_{T2} = R_{T1} [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

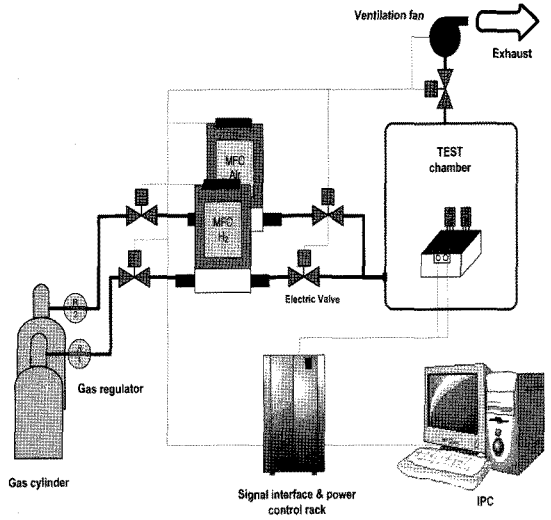


그림 2. 센서성능 측정장치
 Fig. 2. Schematic view of test chamber.

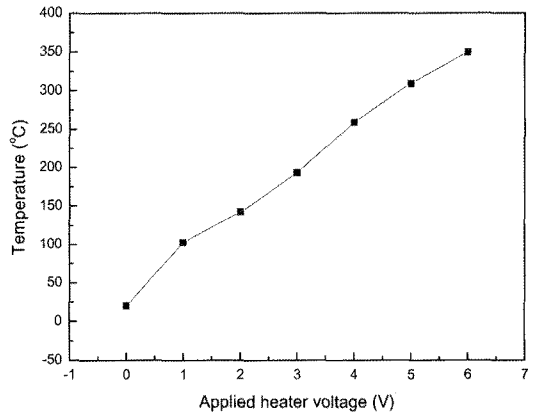


그림 3. 인가전압별 계산된 히터 온도
 Fig. 3. The calculated temperature vs. heater voltage.

여기서 R_{T1} 는 시작온도에서의 백금히터의 저항, R_{T2} 는 최종온도에서의 백금히터의 저항, α 는 온도상수 ($+0.00377/^\circ\text{C}$), T_1 는 시작온도, T_2 는 최종온도이다. 그림 3에 계산된 온도를 나타내었다. 인가전압 3V에서 $142\text{ }^\circ\text{C}$, 4V에서 $192\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도를 나타냄을 알 수 있었고, 이러한 결과로 백금 페이스트에 의해서 형성된 알루미나 평판 위의 백금히터는 기존의 백금 코일 히터와 매우 유사한 성질을 가지는 것으로 나타났다.

접촉연소식 센서에 있어서 최대 감지 성능은 여러 가지 변수에 의해서 변하기는 하지만 대체로 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 관측된다. 접촉연소식 센서의 최대 감지 성능에 영향을 주는 요소는 결정크기, 필름 두께,

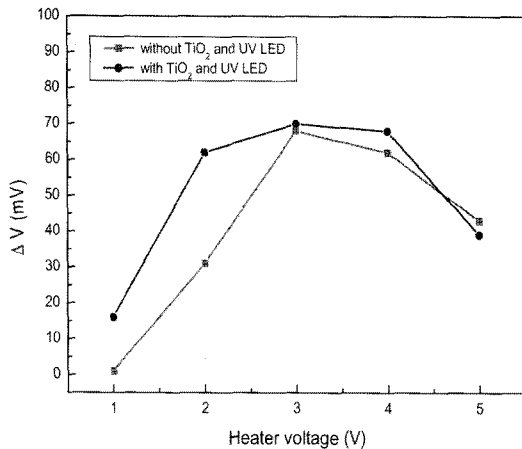


그림 4. TiO₂ 및 UV LED를 적용한 집축연소식 수소센서의 수소감지 성능

Fig. 4. Response of sensors with or without TiO₂ and UV LED (1% v/v hydrogen in air).

다공성 정도, 도핑물질, 촉매물질 등에 의해서 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{15,16}.

제작된 집축연소식 수소센서의 수소감지 성능을 측정하기 위해서 원하는 양의 수소와 공기를 섞은 후 측정 챔버 내에 주입하였다. 그림 4에 TiO₂와 UV LED를 이용한 집축연소식 수소센서와 비교를 위한 TiO₂와 UV LED를 적용하지 않은 기존 촉매의 집축연소식 수소센서의 수소감지 성능 측정 결과를 나타내었다.

그림 4에서 알 수 있듯이 TiO₂와 UV LED를 사용한 집축연소식 수소센서의 경우 142~253 °C에서 좋은 수소감지 성능을 보여주는 반면 TiO₂와 UV LED를 사용하지 않은 집축연소식 수소센서의 경우에는 192~253 °C에서 좋은 수소감지 성능을 보여주는 것으로 나타났다.

따라서 UV LED와 TiO₂를 적용할 경우 작동온도가 50 °C 낮아질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 낮은 온도에서 수소감지 성능의 향상은 TiO₂ 표면에 UV를 쬐어줄 경우 전자 들뜸에 의하여 형성되는 TiO₂ 표면의 hydroxy radical과 superoxide에 의해서 수소의 산화반응이 활성화됨에 기인하는 것으로 예상된다.

제작된 TiO₂ 및 UV LED를 적용한 수소센서의 외부 온도에 의한 영향을 알아보기 위해서 외부 온도를 일정하게 유지하면서 1% 수소에 대한 감도를 0~60 °C 온도범위에서 측정하였고, 그림 5에 나타내었다.

그림 5에서 알 수 있듯이 본 연구에서 제작된 집축연소식 수소센서는 외부 온도에 의해서 기본 전압이 변화하는 것으로 확인되었으며, 외부 온도가 증가함에 따라 감도가 낮아짐을 알 수 있었다. 따라서 본 집축연

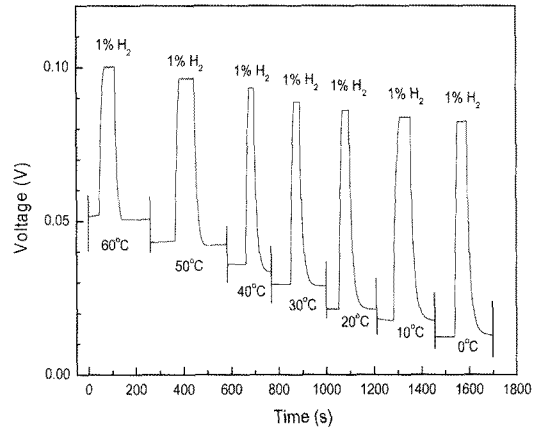


그림 5. 외부 온도 변화에 따른 수소센서 전압 변화

Fig. 5. Sensor voltage as a function of step-wise temperature decrease by 10 °C at constant relative humidity of 50% (1% H₂ was injected and then flushed off).

소식 센서를 사용하기 위해서는 온도에 따른 회로적인 보정이 필요할 것으로 생각된다.

본 연구에서 제작한 TiO₂와 UV LED 적용 집축연소식 센서의 VOC 감지 성능 및 피독현상 줄임효과에 대한 연구는 진행 중에 있다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] D. C. Young, G. A. Mill, and R. Wall, "Feasibility of renewable energy storage using hydrogen in remote communities in Bhutan", *International J. of Hydrogen Energy*, 2006, in press.
- [2] V. A. Goltsov and T. N. Veziroglu, "A step on the road to hydrogen civilization", *International J. of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp.719-723, 2004.
- [3] M. A. DeLuchi, "Hydrogen vehicles: An evaluation of fuel storage, performance, safety, environmental impacts and costs", *International J. of Hydrogen Energy*, vol. 14, pp. 81-130, 1989.
- [4] S. H. Browne, D. R. Neill, and P. K. Takahashi, "The Hawaii hydrogen from renewable energy program", *International J. of Hydrogen Energy*, vol. 13, pp. 483-488, 1989.

[5] J. G. Firth, A. Jones, and T. A. Jones, "Principle of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices", *Combust. Flame.*, vol. 21, pp. 303-311, 1973.

[6] S. J. Gentry and T. A. Jones, "The role of catalysts in solid-state gas sensors", *Sens. Actuators*, vol. 10, pp. 141-163, 1986.

[7] M. G. Jones and T. G. Nevell, "The detection of hydrogen using catalytic flammable gas sensors", *Sens. Actuators*, vol. 16, pp. 215-224, 1989.

[8] V. R. Katti, A. K. Dehnath, S. C. Gadkari, S. K. Gupta, and V. C. Sahni, "Passivated thick film catalytic type H₂ sensor operating at low temperature", *Sens. Actuators B*, vol. 84, pp. 219-225, 2002.

[9] J. Saura, "Gas-sensing properties of SnO₂ pyrolytic films subjected to ultra violet radiation", *Sens. Actuators B*, vol. 17, pp. 211-214, 1994.

[10] P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, and G. Sberveglieri, "Photo sensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature", *Sens. Actuators B*, vol. 31, pp. 99-103, 1996.

[11] E. Comini, A. Crestalli, G. Faglia, and G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B*, vol. 65, pp. 260-263, 2000.

[12] S. Shukla, R. Agrawal, H. J. Cho, and S. Seal, "Effect of UV radiation exposure on room temperaturehydrogen sensitivity of nano crystalline doped tin oxide sensor incorporated into microelectro mechanical system device", *J. Applied Physics*, vol. 97, 054307, 2005.

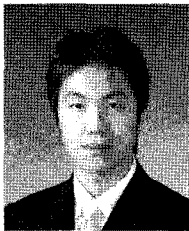
[13] G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghege, M. V. Pishko, and C. A. Grimes, "A room temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self clean photo activity from environmental contamination", *J. Mater. Res.*, vol. 19, pp. 628-634, 2004.

[14] J. J. Carr, "Sensors & Circuit, PTR Prentice Hall Englewood Cliffs", *New Jersey 07632*, p. 75, 1993.

[15] P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid state gas sensors", IOP Publishing Ltd. Adam Hilger, Bristol, U. K. 1987.

[16] C.-H. Han, S.-D. Han, and J.-D. Kim, "Microhydrogen gas sensor using SiO₂ coated F-doped SnO₂", 한국센서학회 종합학술대회 논문집, 제16권, 제1호, pp. 158-161, 대전, 한국, 2005.

[17] D. U. Hong, C.-H. Han, I.-J. Kim, S.-D. Han, and B.-S. Lee, "Catalytic combustible hydrogen sensor using crystalline F-doped SnO₂", 한국센서학회 종합학술대회 논문집, 제16권, 제1호, pp. 292-293, 대전, 한국, 2005.



홍 대 웅 (Dae Ung Hong)

- 2005년 충남대학교 전자공학과(공학사)
- 현재 연세대학교 전자공학과(석사과정)



한 치 환 (Chi-Hwan Han)

- 『센서학회지 제15권 제5호』 p. 25 참조
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 선임 연구원



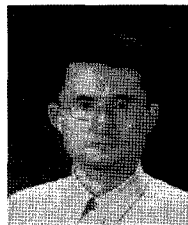
한 상 도 (Sang-Do Han)

- 1994년 Univ. Bordeaux I (프랑스) (이학박사)
- 1978년~1980년 LG 반도체 근무
- 1990년 전자기술사
- 『센서학회지 제15권 제5호』 p. 25 참조
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 책임연구원
- 현재 충남대학교 전자공학과 겸임교수
- 현재 한국센서학회 부회장



광 지 혜 (Jihye Gwak)

- 『센서학회지 제15권 제5호』 p. 25 참조
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 선임 연구원



이 상 렬 (Sang Yeol Lee)

- 1990년 State Univ. of New York at Buffalo(공학박사)
- 1993년~1995년 한국전자통신연구소 선임연구원
- 현재 연세대학교 전기전자공학부 정교수