

방폭형 LNG/LPG 및 솔벤트 센서

차성익*, 신백균*, 이봉주*, 주상현*, 김종원*, 민남기***
 *(주)아크로센서, **한국 에너지기술 연구소, ***고려대학교

Explosion-proof LNG/LPG and solvent sensors

Sung Ik Cha*, Paik Kyun Shin *, Boong Joo Lee*, Sang Heun Joo*, Jong Won Kim**, Nam Ki Min***
 *ACROSENS Co., LTD., **KIER, *** Korea University

Abstract - 본 논문에서는 LNG/LPG 센서와 솔벤트 센서를 국산화한 결과를 보고한다. LNG/LPG 센서는 SnO₂- WO₃ 모물질에 Pd, Pt 촉매를 첨가하여 제작하였다. 센서를 400℃ 이상에서 동작시키면 CO가 촉매층에서 거의 CO₂로 산화되어 감지막의 저항변화에 아무런 기어도 못하기 때문에 팔라듐 촉매 센서부와 백금 촉매 센서부의 신호로부터 탄화수소와 CO를 구별할 수 있다. 또한 촉매층 위에 다공성 보호층을 형성하여 촉매층과 감지막을 보호함으로써 장기 안정성이 크게 향상되었다. 한편, 감지물질로 BaSnO₃를 사용해 제작된 솔벤트 센서는 에탄올에 매우 우수한 감도와 선택성을 나타내었다.

2. LNG/LPG 센서

2.1 소자 제작

그림 2는 가스 선택성을 향상을 연구하기 위해 본 논문에서 제안하는 센서소자의 구조를 나타낸다. 감지물은 공침법을 이용하여 개발된 SnO₂- WO₃ 모물질에 Pd, Pt 촉매를 첨가하여 제조하였다. 먼저 세라믹파우더 출발물질의 합성을 시작으로, 합성된 세라믹파우더는 유기바인더와 혼합되어 paste 형태로 만들어 이것을 세라믹 기판에 인쇄·소결한 다음, 와이어 본딩을 하여 센서 소자를 완성하였다.

1. 서 론

LNG/LPG 등의 폭발성 가스의 누설을 조기에 검출하여, 재난을 미연에 방지하기 위한 노력으로, 다양한 형태의 경보기가 개발되어 왔으며, 현재 접촉 연소식 또는 반도체식 센서를 채용한 것이 주종을 이루고 있다. 접촉 연소식은 반도체식에 비해 선택성은 좋으나 조기경보 측면에 약점이 있는 반면, 반도체식은 저농도 탄화수소 감지능력이 우수하여 조기경보는 가능하나 선택성이 떨어지는 것이 치명적인 단점으로 지적되어 왔다.[1]

본 연구에서는 반도체식의 장점인 고감도를 유지하면서 선택성이 낮은 단점을 보완할 수 있는 감지구조를 개발하는데 목표를 두고, 선택성을 향상시키기 위하여 감지물 위에 형성되는 확산층(diffusion layer)과 촉매층(catalytic layer)에 대하여 집중적인 연구수행 하였다. 반도체식 선택성을 부여하기 위해 주로 사용되는 방편은 감지 재료의 조성, 촉매의 종류, 동작온도 등의 방법을 사용하고 있으나, 본 연구에서는, 그림 1과 같이 다층후막구조를 형성, 가스들 간에 열화학적 안정성의 차이를 이용하여, 선택성을 확보하고자 하였다. 소자를 약 400℃ 정도로 유지시키면 제일 위층에 있는 촉매층 표면에서 여러 가스들 간에 서로 다른 화학반응이 발생하게 되며, CO의 경우는 촉매층에서 거의 대부분이 CO₂로 산화되지만 C₃H₈과 같은 탄화수소는 산화되지 않고 오히려 활성화된 상태로 감지막 까지 확산되어 전기전도도 변화에 영향을 준다.

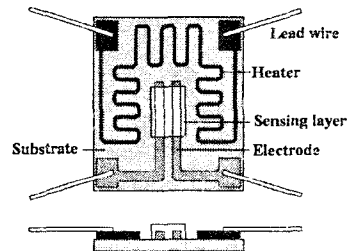


그림 2 제작된 가스센서 구조

그림 2의 제작된 소자에 확산층을 형성하기 위하여, 다공성 solution을 10~100μm 두께로 코팅하고, 열처리하였다. 마지막으로, Pd과 Pt를 각각의 센서에 코팅하고 열처리하여 촉매층을 형성한 후 패키징하여 센서를 완성하였다. 그림 4는 촉매층과 확산층의 구조를 관찰한 SEM 사진이다.

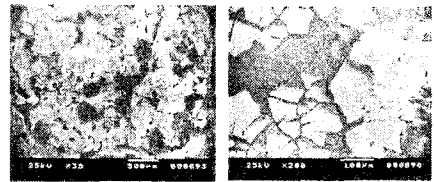


그림 3 확산층과 촉매층의 SEM 사진

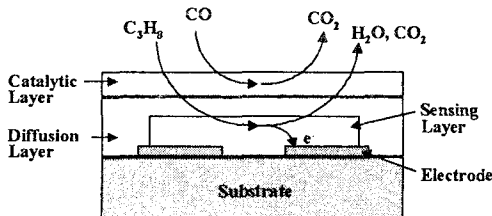


그림 21 탄화수소계 가스의 선택적 감지기구

2.2 가스 선택성

탄화수소 가스센서의 선택성을 알아보기 위해 폭발성 가스를 대표하는 프로판 500ppm(그림 5)과 환원성 가스를 대표하는 일산화탄소 20000ppm(그림 6)에 대한 반응 특성을 관찰하였다.

프로판에 대해서는 팔라듐 촉매 등이 코팅된 센서부의 감도가 월등히 크게 나타났으며 백금 센서부는 촉매층이 없는 것과 비슷하거나 오히려 작게 나타났다. 이로부터 팔라듐 촉매는 프로판을 분해 또는 활성화시켜 감도 향상에 기여하지만, 백금은 프로판을 산화시켜 감도

에 기여하지 못하는 것으로 추측 할 수 있다. 한편 측정 범위 내에서는 동작온도가 높을수록 감도가 크게 나타났으나 400°C 부근부터는 감도 증가가 포화되는 양상을 나타내어 400~500°C 정도가 적당한 동작 온도 구간임을 알 수 있다.

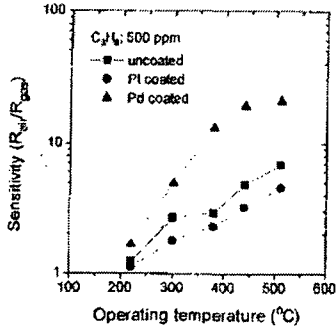


그림 5 C₃H₈에 대한 센서의 감도변화

일산화탄소에 대해서는 350~400°C 구간을 기점으로 특성이 완전히 다르게 나타났다. 350°C 이하에서 촉매층이 코팅 된 소자들은 CO에 대해 100~1000배의 엄청난 감도를 보였으나, 400°C 이상에서는 감도가 거의 무시할 수 있을 정도로 작게 나타나서 온도구간에 따라서 상이한 반응 특성을 관찰할 수 있었다. 이것은 이론적 배경에서 설명 하였듯이, 400°C 이상의 고온 영역에서는 CO가 촉매층에서 거의 모두 산화되어 CO₂로 되었기 때문에 감지막의 저항변화에 아무런 기여도 하지 못한 것으로 생각된다. 따라서 센서를 400°C 이상에서 동작시키면 팔라듐 촉매 센서부와 백금 촉매 센서부의 신호로부터 탄화수소와 CO를 구별할 수 있게 된다.

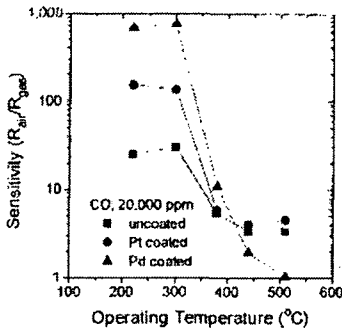


그림 6 CO에 대한 센서의 감도변화

2.3 장기 안정성

그림 6은 수년간 본 연구진이 개발한 LNG/LPG 센서의 장기신뢰성을 관찰한 데이터이다. 100일간 센서의 base 저항을 실내공기상태에서 매일 정해진 시간에 base 저항을 기록한 결과 경쟁사(일본) 제품대비 base 저항이 서서히 증가되는 경향을 보이고 있다. 이에 대한 원인은 초기 감지물 내부의 불순물이 잔존하고 있다가 장기간에 걸쳐 서서히 제거되면서 저항이 증가되는 경우와, 감지물 결정사이의 neck구조가 열 충격을 받아 깨지면서 potential barrier가 커지는 경우로 추정하여 볼 수 있다. 그러나 불순물의 영향은 소결 및 에이징 과정에서 충분히 제거됨으로, 주 요인은 열충격에 의한 영향으로 판단된다.

그림 8(a)은 열충격으로부터 감지막을 보호하기 위한 센서 구조이다. 기존의 촉매층 위에 다공성 보호층을

를 형성하여 기계적으로 촉매층 및 감지막을 보호하도록 한다.

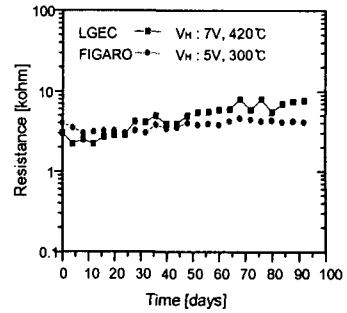
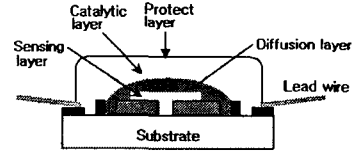
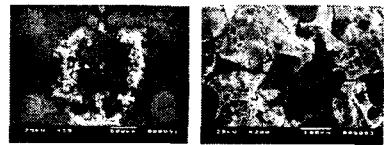


그림 7 LNG/LPG센서의 base 저항변화

보호막 제조방법은 스핀 코팅, dipping, drop & boiling 방법 등을 이용하여 1000~3000μm 정도의 두께로 코팅한 후, 소결과정을 거쳐 패키징하여 48시간에이징하였다. 그림 8(b)은 보호층의 구조를 보여주는 SEM사진이다.



(a) 센서구조



(b) 보호층 SEM 사진

그림 10 장기 안정성을 향상시키기 위한 센서소자 구조와 보호층 SEM사진

그림 11은 실내공기상태에서 실 동작조건으로 base 저항을 100일간 측정·기록한 결과를 일본의 F사 제품과 비교해서 나타낸 것이다. 그림 7과 비교하여 볼 때 base 저항이 상당히 안정되었음을 볼 수 있다. 이것으로부터 보호층 구조는 센서의 장기안정화에 매우 효과적인 것으로 판단이 된다.

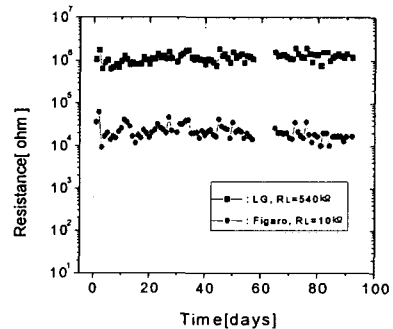


그림 11 제작된 센서의 장기안정도

그림 12는 메탄(CH₄)가스와 프로판(C₃H₈)가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 농도 2,000ppm까지는 메탄 가스에 대한 반응이 더 크게 나타났지만, 그 이상의 농

도에서는 프로판가스에 대한 반응이 더 크게 나타났다. 메탄가스에 대한 감도(R_{gas}/R_{air})는 10,000ppm에서 약 0.21, 프로판가스에 대한 감도(R_{gas}/R_{air})는 약 0.08로 되어 우수한 특성을 나타냈다.

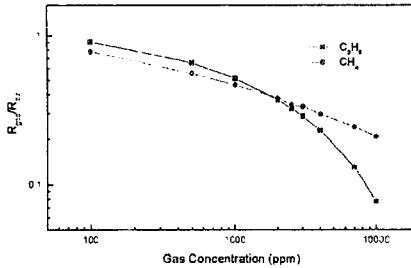


그림 12 메탄가스와 프로판가스에 대한 감도

한편, 3,000ppm의 메탄가스에 대한 응답속도 (T_{90})와 1,000ppm의 프로판가스에 대한 응답속도 (T_{90})를 측정된 결과 모두 12초 이내의 빠른 응답특성을 나타냈다. LNG/LPG의 센서 히터 소비전력(Heat 은 소비전력=히터인가전압(V)×히터전류(mA)=0.8 × 0.125 = 100mW 로 계산 되었다.

3. 솔벤트센서

3.1 소자 제작

센서 감지물질로 BaSnO₃을, 기판으로 PTC 자기발열 히터를 사용하였다. 표 1은 솔벤트 센서 제작에 사용된 인쇄공정과 조건을 나타낸 것이다. pad의 본당은 pad wire spot welding과 pad dispensing의 두 가지로 진행하였다.

표 1 인쇄공정

공정	처리	비고
1 Die-electric 인쇄	건조 : 150°C Hot Plate 소성 : 650°C, 20 min Rate 5°C/min	Glass Paste
2 PAD 인쇄	건조 : 150°C Hot Plate 소성 : 600°C 30 min Rate 5°C/min	Au Paste
3 감지막 인쇄	건조 : 110°C Hot Plate 소성 : 600°C 30 min Rate 5°C/min	Sensing Material

그림 13은 제작된 센서의 구조를 나타낸 것이다. 센서의 특성은 정확한 측정을 위하여 400~450°C의 온도에서 일주일간 에이징을 하였다.^[6,8]

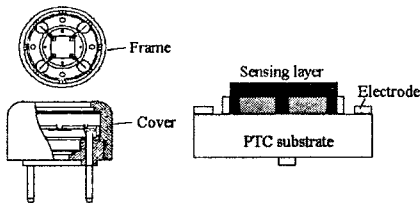


그림 13 솔벤트 센서의 구조

그림 14는 4개의 소자에 대해서 ethanol을 50ppm에서 5,000ppm까지 주입을 한 후 저항변화를 측정하여 얻은 감도를 나타낸 것이다. 에탄올 농도가 증가할수록 감도가 감소하여 5,000ppm에서 감도는 저농도의 약 1/5로 됨을 볼 수 있다.

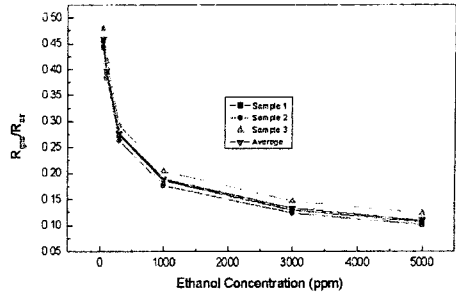


그림 14 Ethanol 농도변화에 대한 감도특성

그림 15는 공존 가스에 대한 선택성 실험 결과이다. H₂와 부탄, 메탄을 각각 1000ppm 주입한 후 에탄올 농도를 500ppm까지 변화시켰다. 그림에서 보듯이 다른 가스와는 거의 반응을 보이지 않고 에탄올에 대해서만 반응함으로써 우수한 선택성을 나타내었다.

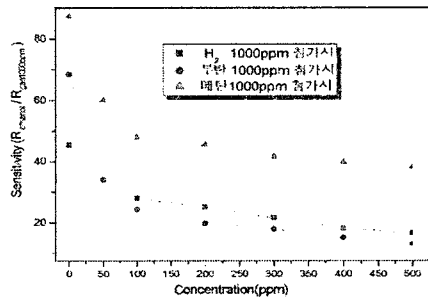


그림 15 혼합가스에 대한 선택성

한편, 에탄올 1,000ppm에 대한 응답특성을 측정된 결과 20초 이내의 빠른 응답속도(T_{90})를 나타내었으며, 평균 소비전력 117mW의 낮은 값에서 동작하였다.

4. 결론

LNG/LPG 가스센서는 공침법을 이용하여 개발된 SnO₂-WO₃ 모물질에 Pd, Pt 촉매를 첨가하여 제작하였으며, 가스 선택성과 장기 안정성 향상을 위한 연구를 수행하였다. 센서를 400°C 이상에서 동작시키면 CO가 촉매층에서 거의 CO₂로 산화되어 감지막의 저항변화에 아무런 기여도 못하기 때문에 팔라듐 촉매 센서부와 백금 촉매 센서부의 신호로부터 탄화수소와 CO를 구별할 수 있다. 또한 기존의 촉매층 위에 다공성 보호층을 형성하여 기계적으로 촉매층 및 감지막을 보호함으로써 일본의 F사 제품과 대등한 장기 안정성을 확보할 수 있었다. 한편, 감지물질로 BaSnO₃를 사용해 PTC 기판에 제작된 솔벤트 센서는 에탄올에 매우 우수한 감도와 선택성을 나타내었다. 개발된 LNG/LPG 센서는 현재 가스공사의 LNG기지에 설치되어 시험 운영되고 있다.

본 논문은 산업자원부에서 시행한 산업기반기술개발사업(공장 자동화 센서개발)의 기술개발결과입니다.

[참고 문헌]

[1] D. Kohl, "Function and applications of gas sensors", J. Phys. D: Appl. Phys., 34, R125 R149, 2001.