

## 접촉연소식 가스센서의 탄화수소계 가스 감응 특성

이대식, 이상문, 남기홍\*, 한상도\*\*, 이덕동

### Hydrocarbon Gas-sensing Properties of Catalytic Combustion Type Gas Sensor

Dae-Sik Lee, Sang-Mun Lee, Ki-Hong Nam\*, Sang-Do Han\*\*, Duk-Dong Lee

#### 요약

비표면적이 약 200 m<sup>2</sup>/g인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합성하여 얻은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체에 Pd, Pt와 같은 귀금속 촉매를 첨가하여 접촉연소식 가스감지소자를 제작하였다. 제작된 센서는 최적동작을 위한 인가전압 1.75 V에서 소모전력은 약 500 mW였고, 부탄, 메탄 및 프로판 각각 100 %LEL에 대해서 약 120 mV의 높은 감도 특성을 보였다. 제작된 센서는 탄화수소 가스 농도에 대한 선형성, 재현성, 그리고 상대 습도변화에 대해서 안정된 감도 특성을 보여 주었다. 그리고 약 100일 동안 부탄 가스에 대해서 안정된 센서 감도 특성을 보여 주었다.

#### Abstract

Catalytic combustion type gas sensors were fabricated by using noble metal(Pt and Pd) added  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with specific surface area of 200 m<sup>2</sup>/g. The fabricated sensor showed power consumption of 500 mW at the operating voltage of 1.75 V and high sensitivity of about 120 mV for butane, methane, or propane 100 %LEL, respectively. The sensor properties also showed good linearity to hydrocarbon gas concentration variation, reproductivity and stability for relative humidity variation. And it showed high stability in butane ambient for 100 days.

#### 1. 서론

LPG, LNG 등의 도시가스를 대상으로 한 가연성 감지소자의 하나이면서, 전통적으로 광산보안용으로 쓰여온 접촉연소식 센서는 검지대상인 이들 가스의 연소 열에 의해 발생하는 온도변화를 측정함으로써 가연성 가스의 존재 여부와 농도를 알 수 있게 해준다. 이 방식은 미국 J&W사의 Model F로서 1923년에 발표되었

으며, 일본의 경우는 1958년 광명이화학공업에서 제조한 FM-1형이 처음인 것으로 알려져 있다<sup>[1,2]</sup>. 초기단계에서 백금 저장체만으로 온도감지 기능과 열 발생용 열선 및 촉매기능을 겸하도록 하였다<sup>[3]</sup>. 이런 백금세션 센서는 가스응답특성이 매우 뛰어나서 약간 개량한 상태로 초기의 메탄측정기기로 뿐만 아니라 백금촉매에서 산화특성의 기본연구에도 활용된 바 있다<sup>[4,6]</sup>.

백금센서의 경우, 그 온도가 약 1000 °C이상이고 산소와 가연성 가스가 혼재하고 있는 분위기에서는, 백금의 증발에 의한 직경감소가 일어난다. 이는 곧 백금세션의 저항변화를 갖게 함으로 감지소자의 기능저하가 일어난다. 이러한 문제점의 보완책으로 현재의 접촉연소식 센서형태가 나오게 된 것인데, 즉 백금세션을

경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

\* 경일대학교 전자공학부(School of Electronics Eng., KyungIl Univ.)

\*\* 한국에너지기술연구소(Korea Institute of Energy Research)

<접수일자 : 1999년 4월 30일>

섭여 회 감은 코일로 하고 여기에 가연성 가스의 촉매 연소가 잘 일어나게 비표면적이 큰  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (일반적으로 160  $\text{m}^2/\text{g}$  이상)를 모체로 한 활성촉매, 바인더를 소량 혼합한 구형체(bead)를 형성, 이용하는 것이다<sup>17)</sup>.

이 형태의 소자는 zero drift현상의 감소, 저온연소 개시, 금속(백금)과 촉매박리 현상 억제, 장수명, 저농도 계측 등의 특징을 갖게 된다. 기존의 센서에서는 감지 소자의 제작시에 바인더를 첨가하여 기계적 강도, 장기 안정성 및 고른 표면을 가질 수 있게 했다<sup>19) 11)</sup>. 그러나 그 결과로 감도 저하를 가져오게 된다.

그래서 본 연구는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  물질을 합성하고, 바인더를 사용하지 않음으로 제작공정의 단순화 및 기계적 강도를 가지는 가연성 가스 감지용 접촉연소식 센서의 제조 및 HC 가스에 대한 감지 특성을 알아보았다.

## II. 센서제조 및 실험

제조한 소자의 구성은 그림 1과 같다. 즉, 직경이 약 50  $\mu\text{m}$  정도의 백금선을 내경 0.2~0.5 mm, 코일 권선수 10~16회 정도로 감은 후에, 그 위에 합성한 알루미늄을 이용해 길이 0.5~1.5 mm 정도의 비드상을 만들었다. 알루미늄의 합성을 위해 탈이온수에  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  와 암모니아수 등을 혼합하여 자기 교반기로 교반하면서 합성  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ 을 얻었다. 그리고 이것을 800 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 하소시켜 precursor를 얻었다. 다시 이를 탈이온수에 혼합시켜 졸상의 알루미늄을 얻을 수 있었다.

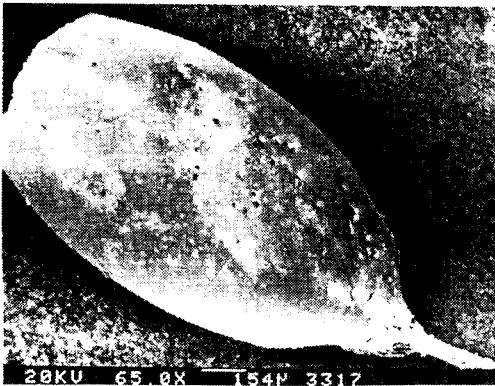


그림 1. 제조된 소자형태  
Fig. 1. A fabricated pellistor type element

그리고 이것을 미리 마운트에 고정된 백금세선에 담지시켜 비드상을 형성하였다. 이와 같은 비드상에 정전

압원을 이용하여 약 600  $^\circ\text{C}$ 정도가 되게 가열시켜 타원형의 비드상을 성형시켰다. 여기에는 귀금속 염화물( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 0.1~0.5 mol/l의 농도로 탈이온수를 넣어 제조한 용액에 dipping시킴으로 감지소자를 제작하였다. 보상소자를 위해서는 합성 알루미늄을 무기바인더와 혼합하여 제작한 비드를 사용하였다. 보상소자는 가스-촉매반응이외의 주위온도 및 습도변화 등에 의한 열적 변화를 보상하기 위한 것이다.

접촉연소식 가스센서는 백금이나 팔라듐같은 귀금속의 산화촉매를 함침시켜서 만든 검지소자와, 가연성 가스의 산화가 일어나지 않도록 촉매를 첨가하지 않은 불활성의 보상소자로 하는 한 쌍으로 구성된다.

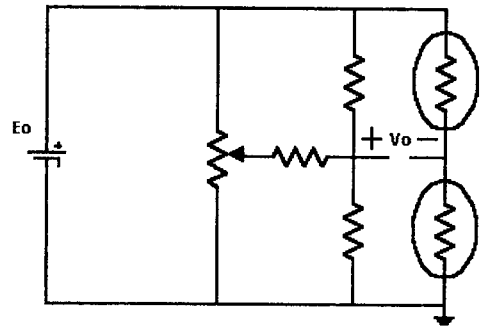


그림 2. 가스 검출용 브릿지 회로  
Fig. 2. Bridge circuit of gas detector

검지회로는 그림 2와 같은 휘스톤브릿지(Wheatstone Bridge)회로로 구성했다. 가스검지소자인  $R_d$ , 보상소자인  $R_c$ , 고정저항  $R_1$ ,  $R_2$  그리고 가변저항  $R_v$ 로 구성되어 있다. 회로특성상  $R_d \cdot R_2 = R_c \cdot R_1$ 이 되며,  $V_o$ 는 0이 되도록 가변저항을 조절한다. 그리고, 가연성 가스를 주입하면, 피검가스의 연소에 의한 백금세선의 저항변화를 감지한다. 여기서는 불평형 상태전압(out of balance voltage)으로 나타난다. 접촉연소센서는 피검가스의 연소에 의한 저항변화를 감지한다. 여기서 불평형 상태전압 즉, 출력 전압  $E_o$ 는 다음과 같이 구해진다.

$$E_o = k' \delta R_d = k' \alpha \beta \left( \frac{Q}{h} \right) x = Kx \quad (1)$$

$$(K = k' \alpha \beta Q/h)$$

이 식에서  $\beta$ 는 검지소자이 전기저항의 온도계수,  $\alpha$ 는 검지소자의 촉매성능에 따라서 결정되는 정수,  $Q$

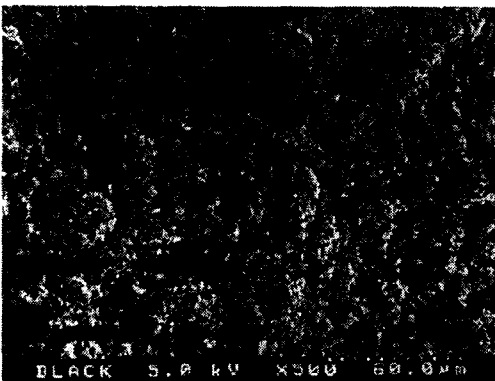
는 가연성가스의 연소열,  $h$ 는 검지소자의 열용량,  $x$ 는 가연성가스의 농도(vol%)를 나타낸다. 여기에서,  $\beta$ ,  $h$ ,  $\alpha$ 는 검지 소자의 검지 대상 가스에 따라서 결정되는 값이므로  $E_0$ 는  $x$ 에 비례하게 된다. 통상, 접촉연소식 센서의 확실한 검지 농도 범위는  $1/20 \text{ LEL} \sim 1 \text{ LEL}$  까지이며, 센서주위의 기류에 기인하는 열확산의 급격한 변화에 따른 zero점의 변동에 따르는 제약 때문에 검지감도에 한계가 있을 수 있다.

### III. 결과 및 고찰

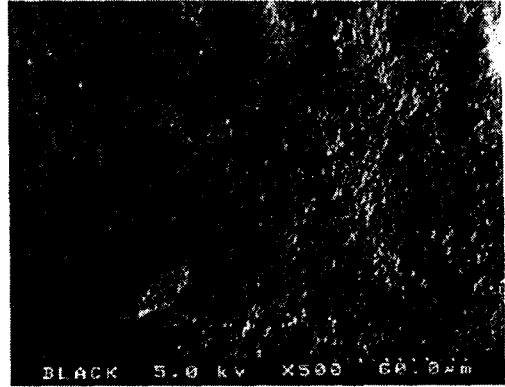
#### 1. 감지 물질의 물성 분석

제작된 감지소자와 보상소자의 표면 분석을 위해 SEM분석을 실시하였다. 그림 3(a), (b)는 센서의 감지소자와 보상소자의 표면을 500배 확대한 SEM사진이다. 검지 소자는 비교적 고른 입자와 기공을 가지고 있고, 보상소자의 경우는 기공이 없는 비정질의 표면을 보이고 있다. 그림 3(c)에서는 감지 소자의 표면을 3000배 확대한 SEM으로 많은 기공을 보여줌으로 촉매연소가 더욱 쉽게 일어날 것으로 생각된다. 결국 감지소자에 바인더를 첨가하지 않음으로 보상소자보다 촉매연소가 더 잘 일어날 것으로 생각된다.

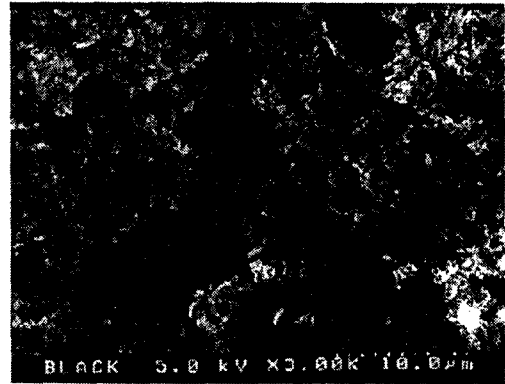
합성된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말의 비표면적을 BET법으로 측정한 결과 450, 800 그리고 900 °C에서 각각 247.36, 196.74 그리고 162.12  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 값을 보였다. 이것으로 합성된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  분말이 Pt나 Pd와 같은 귀금속 촉매의 확산에 유리하고 장기간 사용시에 발생할 수 있는 피독현상에 강한 내성을 가질 것으로 생각된다.



(a) surface of sensing bead ( $\times 500$ )



(b) surface of compensating bead( $\times 500$ )



(c) surface of sensing bead ( $\times 3000$ )

그림 3. 가스검지 소자의 전자현미경 사진

Fig. 3. SEM photographs of beads

#### 2. Bead의 전열 특성

제조된 소자의 인가전력에 따른 소자온도를 그림 4에 나타내었다. 온도는 백금선의 온도-저항 특성을 이용하여 측정하였고, spot thermometer (Minolta, R-0506C)로 확인하였다. 메탄이나 프로판의 촉매연소 개시온도는 촉매사용과 재료 선정이 적절한 경우 약 350 °C로 이 온도를 bead의 표면 온도로 맞추어 소자의 인가전압을 결정했다. 백금세선과 bead 표면사이 온도저차 약 50 °C 정도를 고려하여 인가전압을 약 1.75 V로 하였고, 이 때 소모전력은 약 500 mW로 기존의 바인더를 사용한 소자<sup>[9]</sup>보다 약 20 %이상의 전력소모를 줄일 수 있었다. 이는 예를 들어, 실리케이트 계통의 무기물 바인더가 사용할 경우 열전도도가 알루미늄에 비해 1/20배 정도이다. 그래서 알루미늄만 사용함으로 저전력에서도 동일 가스량에 대해 보다 큰 표면온도변화 및 감도변화를 나타낸다고 생각된다.

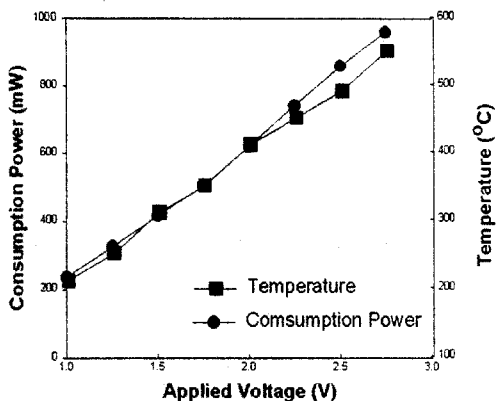


그림 4. 인가 전압에 따른 소자의 표면온도  
Fig. 4. Surface temperature of bead with input voltage

### 3. 탄화수소계 가스 감응 특성

그림 5는 탄화수소계 및 일산화탄소 100%LEL(n-부탄:1.9, 프로판: 2.2, 메탄: 5.3 그리고 일산화탄소: 12.5%) 분위기에서 인가전압에 따른 출력전압을 나타내고 있다. 탄화수소계 가스에 대해서 1.5~2.25 V에서 100~120 mV의 높은 출력 전압값을 보이고 있다. 그러므로 기존에 발표한 논문보다 전력소모를 줄이면서도 고 감도를 유지할 수 있을 것으로 생각되며 1.5~2.25 V 전압범위에서 최적 동작전압이 있을 것으로 생각된다.

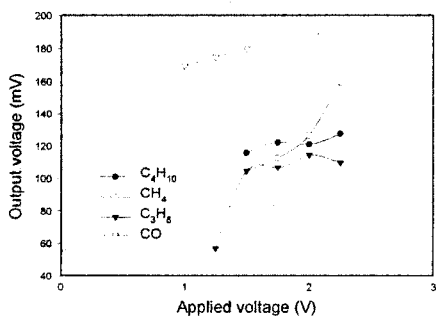


그림 5. 100 %LEL HC 가스 분위기에서 인가 전압에 따른 출력전압  
Fig. 5. Output voltage of sensor with input voltage in 100 %LEL HC gas

그림 6은 서로 다른 동작 전압 1.25~2.0 V에서의 부탄가스 농도에 따른 센서의 출력 전압값을 나타내었다. 부탄농도에 대해서 점촉연소식 센서는 선형성을 보

이면서 거의 동일한 감도를 보이고 있다. 귀금속 촉매를 사용함으로써 부탄가스의 연소 개시 온도를 낮출 수 있었다. 즉, 부탄의 경우 1.25 V(300 mW) 정도의 전압(전력)만 제공해주어도 가스의 농도를 선형적으로 측정 가능하리라고 생각된다. 그러나 상대적으로 촉매연소 개시온도가 높은 프로판과 메탄에서 좋은 선형성을 고려하여 동작전압을 1.75 V로 결정하였다.

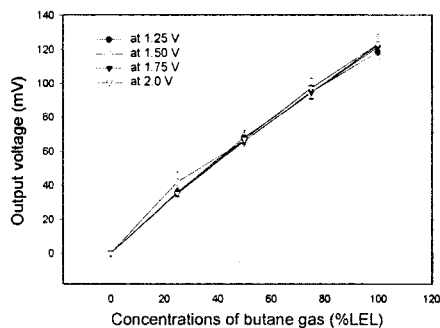


그림 6. 부탄가스 농도에 따른 센서의 출력전압  
Fig. 6. Output voltage for butane gas concentrations

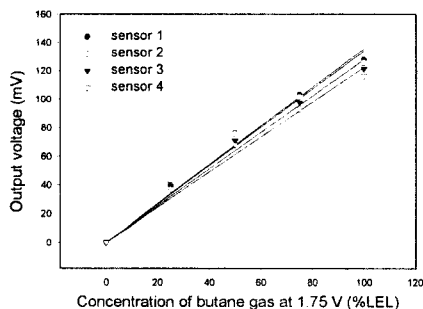


그림 7. 부탄 가스 농도에 따른 센서의 출력전압 (동작 전압 1.75 V)  
Fig. 7. Output voltage for butane gas concentration at operating voltage of 1.75 V

그림 7은 동작전압 1.75 V(500 mW)인 경우에 부탄 가스 농도에 대한 제작 센서 4개의 감응특성상의 균일성을 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 제작된 4 개의 센서들이 모두 좋은 선형성과 거의 비슷한 감응 특성을 나타내었다. 메탄과 프로판에 대해서도 비슷한 경향을 보임으로 바인더를 사용하지 않고서 감지 소자를 만들더라도 균일한 감응 특성을 가질 수 있다

는 것을 확인할 수 있었다.

주로 센서의 사용처가 지하의 배관이나 공장 내부이기 때문에 주위 습도의 영향이 적어야만 한다. 그림 8은 센서의 상대습도의 변화에 따른 부탄 50 %LEL에 대한 출력변화를 나타낸 것이다. 10~95 %의 상대습도의 변화에 대해서 센서는 약 60 mV의 출력값을 유지하고 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그러므로 제작된 센서는 공장, 지하배관 등의 습한 상태에서도 잘 동작할 것으로 생각된다.

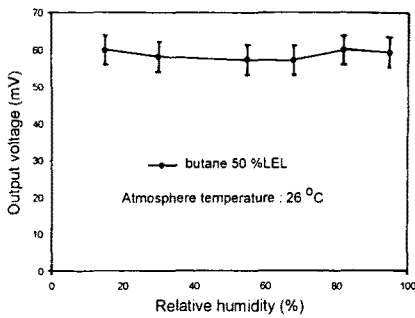


그림 8. 상대습도에 따른 출력변화 (부탄 50 %LEL, 1.75 V)

Fig. 8. Output voltage with relative humidity for C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 50 %LEL at 1.75 V

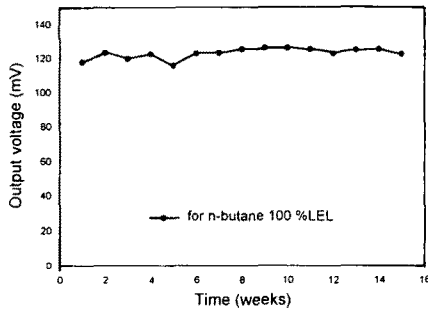


그림 9. 센서의 장기간 출력 감도 변화 특성

Fig. 9. Long time output voltage variation for butane 100 %LEL

그림 9는 센서의 약 100 일 동안 부탄 100 %LEL에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. 여기서는 바인더를 사용하지 않더라도 약 120 mV의 높고 안정된 감도를 계속 유지함을 알 수 있다. 결국 바인더를 사용하지 않고 제작된 감지소자를 가진 접촉연소식 가스센서는

또한 장기간 현장에서 가연성 가스 감지용으로 사용이 가능하다고 생각된다.

#### IV. 결론

가수분해법으로 합성한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 귀금속 촉매를 이용하여 제작된 센서는 최적 전력 소모 약 500 mW로 부탄, 프로판 그리고 메탄과 같은 탄화수소계 가스에 대해 약 120 V정도의 감도를 보였다. 기존에 바인더를 사용하여 제작한 센서보다 더 고감도를 유지하면서도, 상대습도의 변화에 대해서 안정된 탄화수소계 가스 감응 특성 및 소자간 균일성을 보여주었고 100 일 동안 측정하였을 때도 거의 감도변화를 보이지 않았다. 그리고, 기존에 접촉연소식 가스센서의 제조 공정의 단순화 및 소모 전력을 20 % 정도 줄일 수 있었다. 그러므로 제작된 접촉연소식 센서를 이용하여 저전력형이면서 작업장내의 가스 경보 및 모니터링을 위한 휴대용 경보기로 이용 가능할 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- [1] R.A. Cooney, "Gas Detection-The First 50 Years", *National Safety News*, pp. 53~56, August, 1978.
- [2] 미전 등귀언, "접촉연소식센서", *오토메이션*, vol. 24, no. 7, pp. 174~177, 1979
- [3] A.R. Baker, *The Mining Engineer*, pp. 643~653, 1969
- [4] L. Hiam, H. Wise, and S. Chaikin, "Catalytic Oxidation of Hydrocarbons on Platinum", *J. Catal.*, vol. 9, no. 10, pp. 272~276, 1968.
- [6] A. Schwartz, H. Wise, "Catalytic Oxidation Studies with Platinum and Palladium", *J. Catal.*, vol. 21, pp. 199~207, 1971.
- [7] P.T. Moseley and B.C. Tofield, "Solid State Gas Sensors", pp. 17~31, 1987.
- [8] A.R. Baker and J.G. Firth, "The Estimation of Firedamp: Applications and imitations of the Pellistor", *The Mining Engineer*, pp. 237~244, 1969.
- [9] 이대식, 한상도, 명광식, 이상호, 손영목, 이종도,

- “접촉연소식 가스센서의 제조 및 계측특성”, 센서학회지 제 1권 제 4호, pp. 16~21, 1995.
- [10] 박효덕, 이재석, 김건년, 박종원, 신상도, “탄화수소계 가스 검지용 접촉연소식 가스센서의 제조”, 센서학회지 제 3권 제 3호, pp. 9~14, 1994.
- [11] 김종원, 손영목, 심규성, 박기배, 이상호, “접촉연소식 센서의 알코올 검지 특성”, 센서학회지 제 3권 제 1호, pp. 32~39, 1994.
- [12] Dae-Sik Lee, Sang-Mun Lee, Ha-Ryong Hwang\*, Sung-Jin Park, Duk-Dong Lee, “Fabrication of Catalytic Combustion Type Gas Sensor for Hydrocarbon gas Detection”, The Korean Journal of Ceramics, 1999. (In press)

---

著 者 紹 介

---

**이 대 식 (李大植)**

『센서학회지 제4권 4호』 논문 95-4-4-03, p. 16 참조,  
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정

**한 상 도 (韓相道)**

『센서학회지 제4권 4호』 논문 95-4-4-03, p.16 참조,  
현재 한국에너지기술연구소 신연료연구팀, 책임연구원

**이 상 문 (李相文)**

『센서학회지 제6권 3호』 논문 97-6-3-10, p244 참조,  
현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원

**이 덕 동 (李德東)**

『센서학회지 제1권 1호』 논문 92-14, p.123 참조,  
현재 경북대학교 전자전기공학부 교수

**남 기 홍 (南基泓)**

『센서학회지 제6권 3호』 논문 95-4-2-02, p.13 참조,  
현재 경일대학교 교수