

평탄형 접촉 연소식 가스 센서의 특성

Characteristics of Catalytic Combustible Gas Sensor Based on Planar Technology

김영복¹, 노효섭², 박진성^{1,a}
(Yeong-Bok Kim¹, Hyo-Sub Noh², and Jin-Seong Park^{1,a})

Abstract

A catalytic combustible sensor for LPG/LNG detection was fabricated on Al₂O₃ substrate using planar technology. The catalysts of Pd and Pt were added to α- and γ-Al₂O₃ powders. The mixture of Pt, Pd and Al₂O₃ were homogenized by using a three roll mixer. TCR characteristics of Pt heater were optimized with the heat treatment temperature. Sensing properties were investigated as a function of the microstructure of Al₂O₃, the gas concentration and the variation of input voltage. α-Al₂O₃ sintered at 500 °C is more suitable as LPG/LNG sensor due to good grain shape and size distribution of about 300 nm than that of γ-Al₂O₃ which is in irregular shape and with a particle size of 5-30 μm. The sensor has shown maximum output voltage of 14 mV for 1000 ppm C₄H₁₀ and 3.8 mV for 1000 ppm CH₄ at 5.0 V input voltage.

Key Words : Catalytic combustible gas sensor, Planar type, LPG/LNG sensor, Thick film

1. 서 론

가스 감지 소자는 대기오염 방지, 연소 제어용 및 불완전 연소와 가스 누출 방지용뿐만 아니라 가정용, 의료용 등으로 그 응용 범위가 매우 광범위해지고 있다. 특히 접촉연소식 가스 감지 소자는 가연성 가스에 대한 선택성, 직선성이 우수하고, 온도 및 습도 등의 주위 분위기의 변화에 대한 안정성 및 재현성이 타 감지방식에 비해 우수한 장점을 갖고 있어 사용빈도가 높은 LNG와 LPG 등의 가연성 가스 감지용으로 널리 사용되고 있다[1-3].

일반적인 접촉연소식 가스 감지 소자는 크게 벌크형 접촉연소식(bead type) 가스 감지 소자와 평탄형(planar type) 접촉연소식 가스 감지 소자로 대별할 수 있으며, 주로 벌크형 가스 감지 소자가

주종을 이루고 있다. 벌크형 접촉 연소식 센서 소자는 백금선 코일과 백금선 코일을 둘러싸는 알루미나 담체와 담체에 분산된 귀금속 촉매로 구성되고 특성은 우수하지만 권선 기술이 단선적이어서 양산성이 상대적으로 떨어지고, 권선에 담체를 도포하는 기술, 담체의 기계적 강도가 낮은 점 등이 단점이다. 평탄형은 후막 기술을 응용한 것으로 양산성은 우수하고, 기계적 특성이 보다 우수하지만 패드 본딩의 복잡성 등이 단점으로 지적되고 있다[4-8].

본 연구는 평탄화 접촉 연소식 센서 실용화를 위한 것으로 스크린 프린팅 기술과 최적설계로 소자를 mm급 이하로 줄인 후막형 접촉연소식 가스 센서에 대한 결과이다.

2. 실험 방법

그림 1은 후막형 접촉연소식 가스센서의 구조를 나타낸 것이다. 알루미나 기판 한 cell의 크기는 0.4 mm × 1.1 mm로 설계하였다. 기판 한 면에 Pt-열선 위에 촉매가 분산된 감지소자 혹은 촉매가

1. 조선대학교 신소재공학과
(광주시 동구 서석동 375)

a. Corresponding Author : jsepark@chosun.ac.kr

접수일자 : 2008. 7. 25

1차 심사 : 2008. 8. 19

심사완료 : 2008. 8. 22

없는 보상 소자를 인쇄하여 제작하였다. Heater는 Pt-paste를 사용하여 스크린 프린팅하여 제조하였다. 인쇄 후 열처리한 Pt Heater위에 Pt, Pd 같은 귀금속 촉매가 첨가 된 감지소자와, 귀금속 촉매가 첨가되지 않은 보상소자를 각각 인쇄하였다.

감지소자 초기 모물질은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 두 종류를 사용하여 감지소자 쪽에는 모물질에 용해시킨 백금(Pt)과 팔라듐(Pd)을 첨가하였다. 제조한 감지 페이스트는 Pt heater가 인쇄된 기판위에 인쇄한 후 100 °C에서 건조시키고 승온 속도 5 °C/min으로 하여 500 °C, 600 °C, 700 °C로 1시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 귀금속 촉매가 없는 보상소자의 페이스트를 Pt Heater가 인쇄된 기판위에 인쇄하고 600 °C에서 1시간 열처리 하였다.

감지 및 보상 소자 열처리 후 각 소자의 pad에 Au 페이스트를 이용하여 50 μm Pt wire를 붙이고 600 °C에서 1시간 열처리 하였다.

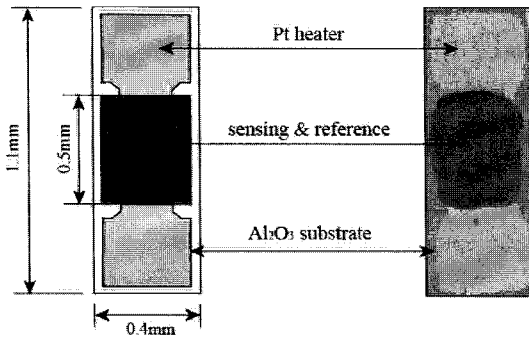
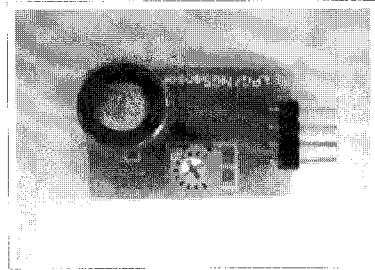
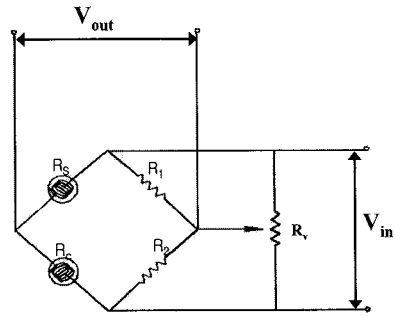


그림 1. 후막형 접촉연소식 센서의 형태.

Fig. 1. Structure of thick film type catalytic combustible gas sensor.

가스 응답 특성은 인가전압과 메탄, 부탄 농도에 따른 감도로 측정하였다. 접촉 연소식 가스센서의 기본 감지 원리는 감지가스의 산화 연소열에 따른 센서의 저항 변화를 휘스톤 브릿지 회로로 검출하는 것이다.

그림 2는 실험에 이용된 휘스톤 브릿지 회로와 이를 구현한 시편 사진이다. 감지원리는 가스감지 소자인 R_s , 보상소자인 R_c , 고정저항 R_1, R_2 그리고 가변저항 R_v 로 구성되어 있으며 공기 중에서 $R_s \cdot R_1 = R_c \cdot R_2$ 이 되도록 R_v 를 조정할 후 가연성 가스를 주입하면 피검가스 접촉시 연소로 인한 감지 소자의 저항은 R_s 에서 $R_s + \Delta R$ 로 증가하게 되고 이는 불평형상태 전압(out of balance voltage)으로 측정되는 것이다[9].



R_s : Sensor, R_c : Compensator,
 R_1, R_2 : Resistor, R_v : Variable resistor,
 V_{in} : Input voltage, V_{out} : Output voltage

그림 2. 접촉 연소식 가스센서의 휘스톤브릿지 회로와 실제 모듈.

Fig. 2. Bridge circuit and test module of catalytic combustible gas sensor.

3. 결과 및 고찰

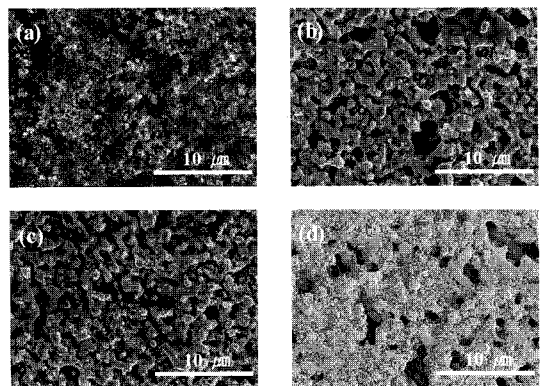


그림 3. 히터용 Pt 페이스트 열처리 온도에 따른 미세구조. (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C (d) 1200 °C

Fig. 3. SEM images of Pt thick film heaters sintered at different temperature. (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C (d) 1200 °C

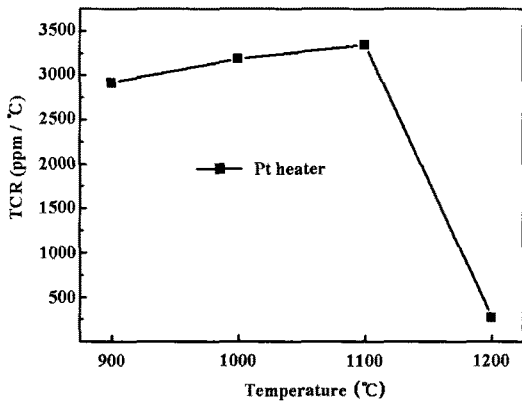


그림 4. 열처리 온도에 따른 백금 후막의 TCR 변화.
 Fig. 4. TCR value of Pt thick film with sintering temperatures.

접촉연소식 센서의 최대 감지 성능에 영향을 주는 요소는 발열체의 온도저항계수(TCR), 감지소자의 결정크기 및 분포, 촉매의 종류와 첨가량 등으로 알려져 있다[10]. 그림 3은 후막으로 인쇄한 백금 발열체의 온도저항계수 특성을 최적화하기 위하여 각각 다른 온도에서 소결한 백금 발열체의

미세구조이다. 순수 금속 Pt의 온도 저항계수는 3850 ppm/°C이고 이에 근접하는 온도저항계수 (TCR: temperature-resistance coefficient)를 구현하고자 하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 백금 후막은 남아 있는 용제가 제거되고, 1100 °C까지는 입자들은 서로 유기적으로 연결되며 성장하나 다공성 구조는 유지됨을 알 수 있고, 1200 °C 열처리 경우는 소결체와 유사하게 치밀화가 이루어지며 기공이 감소함을 알 수 있다. 이러한 미세구조 변화는 발열체의 온도저항특성에 영향을 줄 수 있고, 계측 결과를 그림 4에 나타내었다. 계측 온도에 따른 TCR 값은 선형적으로 증가했으나, 450 °C에서 계측한 TCR 값은 응집화가 가장 심한 1200 °C 열처리 경우 2732 ppm/°C로 가장 낮았으며, 1100 °C에서 열처리 경우는 3345 ppm/°C로 가장 높은 값을 보였고, 이때의 저항 값은 10~11 Ω이다.

그림 5는 α-Al₂O₃와 γ-Al₂O₃를 모물질로 한 감지물질의 열처리 온도에 따른 미세구조이다. α-Al₂O₃는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 미소하게 증가하였고 비교적 균일한 입도 분포가 나타나고 있다. 반면에 γ-Al₂O₃는 열처리 온도에 증가에 따른 미세구조의 차이는 큰 변화를 보이지 않았으며 매우 불균일한 입자 형태를 나타

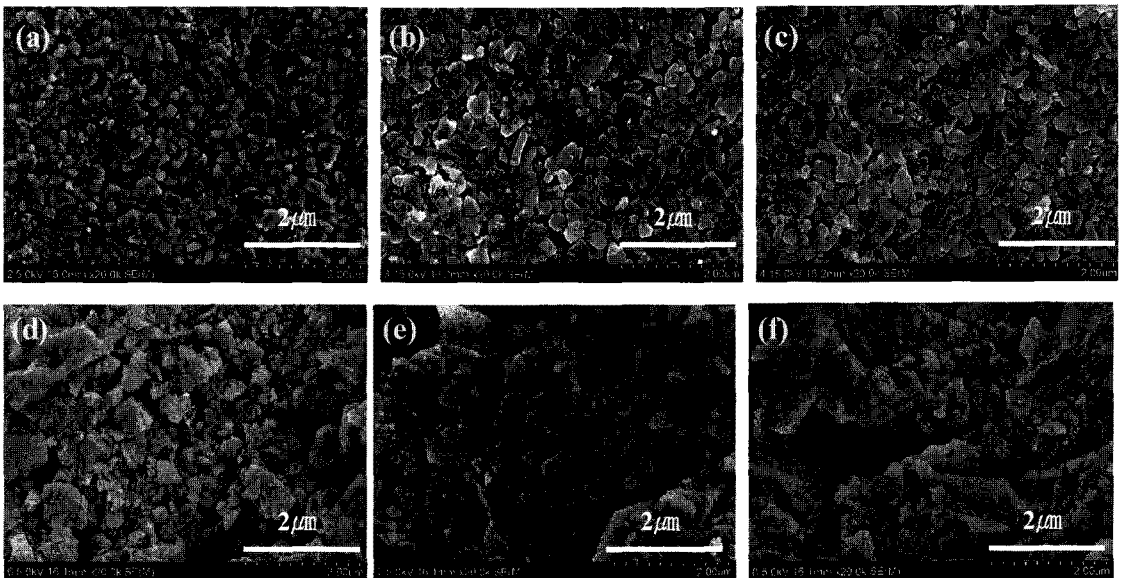


그림 5. 감지물질의 열처리 온도에 따른 미세구조 사진. α-Al₂O₃ : (a), (b), (c), γ-Al₂O₃ : (d), (e), (f)
 Fig. 5. SEM images of sensing material sintered at 500 °C, 600 °C, 700 °C. α-Al₂O₃ : (a), (b), (c), γ-Al₂O₃ : (d), (e), (f)

내고 있다. α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 초기 분말의 입자 형상을 그림 6에 도시하였다. α - Al_2O_3 도 초기 분말 입자보다는 입자 크기가 다소 감소하였으나 그 형상은 유사하나, γ - Al_2O_3 초기 분말 입자는 5-20 μm 로 매우 커서 페이스트 제조 시 사용하는 3-roll 혼합기 처리과정에서 거대 입자가 기계적으로 파쇄 되어 입자 크기 분포와 형상이 매우 불규칙해지고 열처리 과정에서도 큰 변화가 없어서 γ - Al_2O_3 미세구조가 그림 5의 (d), (e), (f)와 같이 나타난 것으로 추정된다.

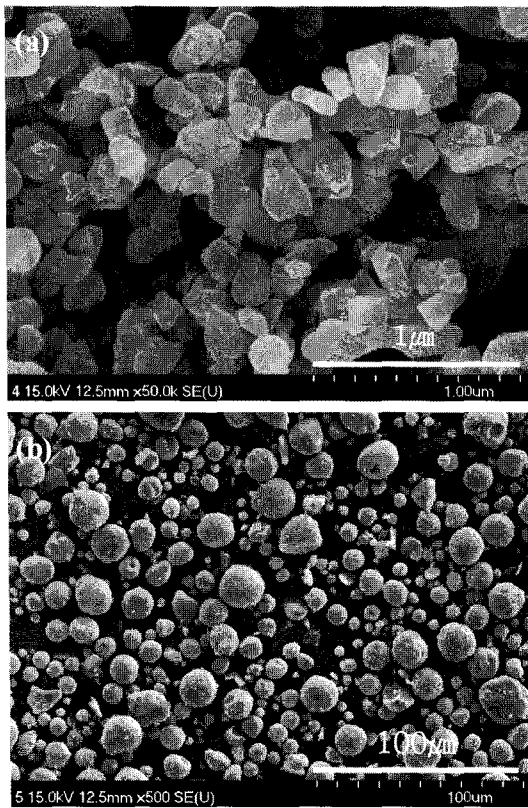
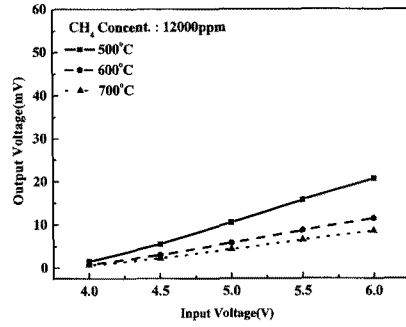
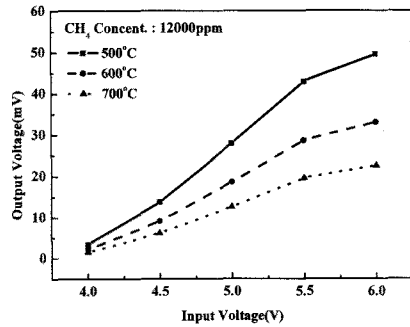
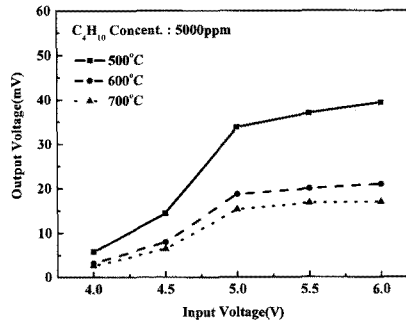
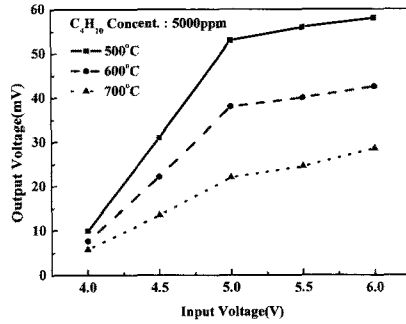


그림 6. 모물질을 450 °C/1 h 열처리한 후의 분말 형상; (a) α - Al_2O_3 (b) γ - Al_2O_3 .
 Fig. 6. SEM images of raw material after calcination at 450 °C for 1 h.
 (a) α - Al_2O_3 , (b) γ - Al_2O_3

LNG의 주성분인 메탄(CH_4)은 12000 ppm, LPG의 주성분인 부탄(C_4H_{10})은 5000 ppm에서 입력-출력 전압 값 변화를 그림 7에 도시했다.



(a)



(b)

그림 7. α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 의 (a) CH_4 과 (b) C_4H_{10} 에 대한 입력-출력전압 특성.

Fig. 7. Output voltage characteristics with input voltage of α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 for methane and butane.

메탄 부탄 모두 Pt-히터의 입력 전압 증가(즉 온도 증가)로 센서특성인 출력전압은 증가하였고, 선형성은 메탄이 우수하다. α - Al_2O_3 가 γ - Al_2O_3 보다 출력 특성이 우수하고 그 이유는 그림 5의 미세구조와 관련하여 입자크기, 분포 균일도, 그리고 미세기공의 유지 등에 의한 표면 반응성이 α - Al_2O_3 가 우수하여 감지 특성도 우수하게 나타난 것으로 추정된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 메탄 및 부탄가스에 대한 출력 특성이 감소되었는데, 이는 열처리 온도가 높을수록 입자가 응집되어 소자의 비표면적이 감소되기 때문으로 추정된다[11].

CH_4 의 경우 출력 특성이 비교적 선형적이지만, C_4H_{10} 의 경우는 5 V를 기준으로 기울기가 감소하여 본 실험의 입력전압을 5 V로, 즉 작동전압을 5V로 하여 추가적인 감지 특성을 측정하였고, 5 V 일 때 소비 전력은 약 520 mW이다.

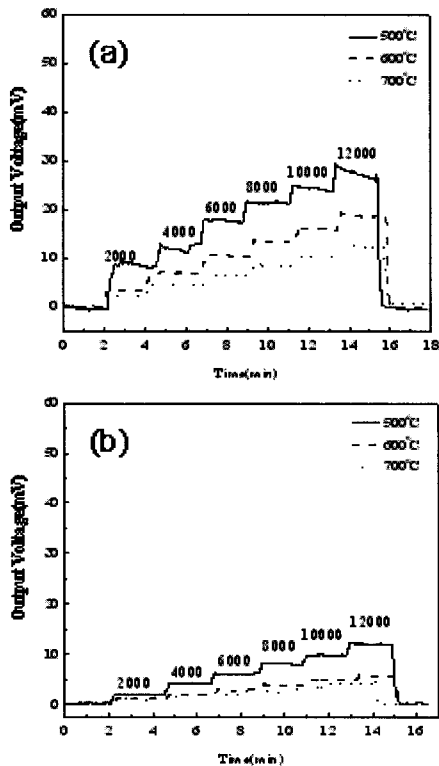


그림 8. 인가전압 5 V에서 CH_4 농도에 따른 센서의 출력 특성; (a) α - Al_2O_3 (b) γ - Al_2O_3 .

Fig. 8. Output voltages characteristics of thick film sensors depended on CH_4 concentration at 5 V input voltage; (a) α - Al_2O_3 (b) γ - Al_2O_3 .

그림 8은 제작 된 평탄형 집축연소식 가스센서의 CH_4 농도에 따른 출력 특성을 알아보기 위해 2000~12000 ppm까지 변화시켜가면서 센서의 출력전압 변화를 측정한 결과이다. 전 열처리 온도 구간에서 우수한 응답성과 직선적 출력특성을 나타내고 있으며, 500 $^{\circ}\text{C}$ 열처리한 후막 시편이 가장 높은 출력 특성을 나타내고 있다. CH_4 1000 ppm에 대해 변화 값이 α - Al_2O_3 경우 3.8 mV, γ - Al_2O_3 경우 1.8 mV로 α - Al_2O_3 가 γ - Al_2O_3 에 비해 높은 출력 특성을 나타났고, 그 원인은 미세구조의 차이에 기인한 것으로 추정된다.

그림 9는 제작 된 평탄형 집축연소식 가스센서의 C_4H_{10} 농도에 따른 출력 특성이다. α - Al_2O_3 와 γ - Al_2O_3 의 부탄에 대한 (C_4H_{10}) 감지 특성을 알아보기 위해 1000~5000 ppm까지 변화시켜가면서 센서의 출력전압 변화를 측정한 결과로 이다. 전체적

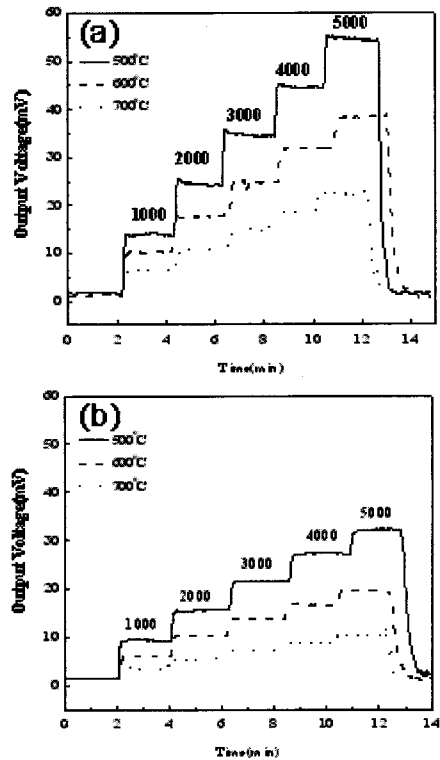


그림 9. 인가전압 5 V에서 C_4H_{10} 농도에 따른 센서의 출력 특성; (a) α - Al_2O_3 (b) γ - Al_2O_3 .

Fig. 9. Output voltage characteristics of thick film sensors depended on C_4H_{10} concentration at 5 V input voltage; (a) α - Al_2O_3 (b) γ - Al_2O_3 .

으로 우수한 직선성을 나타내고, 특히 500 °C 열처리한 후막 시편의 출력 값이 가장 크다. C₄H₁₀ 1000 ppm에 대해 변화 값이 α -Al₂O₃ 경우 14 mV, γ -Al₂O₃ 경우 9.5 mV로 α -Al₂O₃가 γ -Al₂O₃에 비해 높은 출력 특성을 나타내었고, 그 원인은 미세구조의 차이에 기인한 것으로 추정된다.

4. 결 론

후막 인쇄기술을 이용하여 평탄형 접촉연소식 가스센서를 제조하였다. 백금 페이스트의 열처리 조건에 따른 후막 백금히터의 TCR값을 측정하였으며, 인가전압에 따른 감도 변화를 관찰 하였고 감지물질의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화와 LPG/LNG에 대한 반응특성의 상관관계를 조사하였다.

후막 백금히터는 1100 °C에서 열처리된 시편이 3345 ppm/°C로 가장 우수한 TCR 값을 보여주었다. 인가전압 증가로 감도 값은 선형적으로 증가하다 5 V이상에서 증가율이 감소하였다. 감지물질은 γ -Al₂O₃ 보다 α -Al₂O₃을 사용하였을 때 감도 값이 우수하였다. 이는 미세구조 차이에 따른 비표면적의 차이로 감지물질 표면에 흡착되는 가스의 양과 연소량의 차이에 기인한 것으로 추정된다. 500 °C에서 열처리된 α -Al₂O₃을 사용했을 때 메탄에 대해서 3.8 mV/1000 ppm, 부탄에 대해서 14 mV/1000 ppm로 가장 높은 감도 값을 보였다.

감사의 글

본 논문은 조선대학교 교내 학술 연구비 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. G. Jones and T. G. Nevell, "The detection of hydrogen using catalytic flammable gas sensors", *Sensors and Actuators B*, Vol. 16, p. 215, 1989.
- [2] 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", *Sensors and Actuators B*, Vol. 84, p. 219, 2002.
- [3] D. S. Lee, S. M. Lee, H. R. Hwang, S. J. Park, and D. D. Lee "Fabrication of catalytic combustion type gas sensor for hydrocarbon gas detection", *The Korea Sensors Society*, Vol. 8, p. 30, 1999.
- [4] G. Rose and I. Zdanevitch, "A new method using a catalytic sensor for the identification and concentration measurement of combustible gases", *Sensors and Actuators B*, Vol. 24, p. 426, 1995.
- [5] C. H. Han, S. D. Han, I. Singh, and T. Toupance, "Micro-bead of nanocrystalline F-doped SnO₂ as a sensitive hydrogen gas sensor", *Sensor and Actuators B*, Vol. 109, p. 264, 2005.
- [6] Y. Pengsheng and D. Huaxia, "Planar type of carrier catalytic methane sensor", *Sensors and Actuators B*, Vol. 12, p. 19, 1993.
- [7] C. W. Park, C. S. Won, Y. H. Yu, H. K. Ahn, and D. Y. Han, "Detecting characteristics of catalytic combustible gas sensor", *Kor. Electrical and Electronic Materials Engineers*, Vol. 13, p. 865, 2000.
- [8] D. S. Lee, S. D. Han, K. S. Myung, S. H. Lee, Y. M. Son, and J. D. Lee. "Fabrication of catalytic combustion type sensor and its measuring characteristics", *J. Korean Sensors Society*, Vol. 13, p. 16, 1995.
- [9] J. S. Park, J. S. Lee, S. J. Hong, H. D. Park, and S. M. Shin, "Fabrication of thick film type catalytic combustible gas sensor using parallel resistance heat source", *J. Korean Sensors Society*, Vol. 5, p. 23, 1996.
- [10] P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid state gas sensors", *IOP Publishing Ltd. Adam Hilger, Bristol, U.K.* 1987.
- [11] S. Y. Choi, G. H. Lee, J. H. Chung, D. C. Lee, Y. Tabata, T. Kodama, and K. Nishimura, "A study on the minimum ignition energy measurement of flammable gas mixtures due to electrostatic discharge", '96 한국산업 안전학회, p. 121, 1996.