

## 접촉연소식 가스 센서의 검지특성

### Detecting Characteristics of Catalytic Combustible Gas Sensor

박찬원\* 원창섭\* 유명한\* 안형근\* 한득영\*

(Chan-Won Park, Chang-Sub Won, Young-Han Yu, Hyungkeun Ahn, Deuk-Young Han)

#### Abstract

In this paper, catalytic combustible gas sensor was fabricated and tested under flammable gases such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , by using Pt coil as a heater and/or temperature sensing element. Fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder was used for a bead and Pt, Pd noble metal powder for a catalyst. Resistance variation of Pt wire was traced by the changes of the gas concentrations in a chamber. Output voltage was then monitored to obtain the gas concentration from the resistance variation. In this experiment, MgO was used to protect cracks in the bead and  $\text{TiO}_2$  to increase the sensitivity of the sensors. Water glass was also added to enhance the selectivity to the combustible gases.

From the results, experimental data showed excellent sensitivity and linearity to  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

**Key Words (중요용어)** : Catalytic combustible sensor(접촉연소식 센서), 주촉매, 조촉매, 담체

#### 1. 서론

접촉연소식 센서는 LPG, LNG 등의 도시가스를 대상으로 한 가연성 감지소자의 하나이면서, 전통적으로 광산보안용<sup>1)</sup>으로 사용되어 검지대상인 가연성 가스의 연소열에 의해 발생하는 온도변화를 측정함으로써 가연성 가스의 존재여부와 농도를 알 수 있게 해준다.<sup>2)</sup>

이 방식은 미국 Johnson & Williams사의 Model F로서 1923년에 발표<sup>1)</sup>되었으며, 일본의 경우는 1958년 광명화학공업에서 제조한 FM-1형이 처음인 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 초기 단계에서는 Pt 저항체만으로 온도감지 기능과 열 발생용 열선 및 촉매 기능을 겸하도록 하였다.<sup>4)</sup> 이러한 Pt센서는 가스응답특성이 매우 뛰어나서 약간의 개량한 상태로 초기의 메탄 측정기기 뿐만 아니라 Pt촉매에서 산

화특성의 기본연구에도 활용된 바 있다.<sup>5,8)</sup>

그 이후 1962년에 A. R. Baker<sup>9)</sup>가 Pt족(Pt 또는 Pt와 Rh, Ru, Pd, Ir과의 합금)의 나선 코일상에 nitrate, hydroxide 또는 alkali silicate의 수용액을 이용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  또는 실리카 bead를 도포하고 그 위에 Pd 또는 Pt/Pd 혼합물 귀금속 촉매를 담지한 감지소자를 개발하였다. 여기서 Pt코일은 인가전력에 의한 가열원으로 사용되고, 또한 가스 검지시 센서 자체의 온도 상승을 검출하는 측은 저항체로도 사용되는 것으로서, 칸탈선등이 사용된 적도 있으나 pellistor<sup>10)</sup>용으로 쓰이는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  담체와의 열팽창계수 차이에 의한 박리현상을 방지하고 화학적 안정성을 위하여 현재에는 Pt를 주로 사용하고 있다. 현재는 보다 낮은 온도에서 촉매활성이 좋고 큰 비표면적(일반적으로  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  이상)을 갖는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 모체로 한 활성촉매, binder를 소량 혼합한 구형체(bead)를 형성하여 이용하고 있다.<sup>10,11)</sup>

이런 형태의 소자는 영점이동현상 감소, 저온연소개시, 금속(Pt)과 촉매체의 박리현상 억제, 장수명, 저농도 제측 등의 특징을 가지며, 반도체식 센서에 비해 가연성 가스에 대한 선택성과 선형적인 출력특성, 온도 및 습도변화에 대한 안정성, 짧은

\*: 건국대학교 전기공학과  
(서울 광진구 화양동 1번지  
Tel: 02-450-3481, Fax: 02-447-9186  
Email: hkahn@konkuk.ac.kr  
2000년 2월 9일 접수, 2000년 10월 2일 심사완료

안정화 시간, 그리고 양호한 재현성 등의 장점을 갖고 있으나, 그 온도가 800~1000℃의 고온 동작 시, 산소와 가연성 가스가 혼재 하고 있는 분위기에서는 Pt의 빠른 증발에 의한 직경감소가 생긴다. 이는 곧 Pt센서의 저항변화를 갖게 함으로 감지소자의 기능저하의 원인이 된다.

따라서 본 연구에서는 조 촉매 TiO<sub>2</sub>와 유기물 binder PVA(Poly Vinyl Alcohol), 무기물 binder kaoline을 사용하여 가연성 가스에 대한 감지소자를 제조하고, 그 감지소자의 감도와 선형성 등을 측정하고자 한다.

## 2. 본 론

일반적인 가연성 가스 감지 방식은 접촉 연소식과 반도체식으로 대별되고 있으며 반도체식은 높은 정확도와 빠른 응답속도를 나타내고 있으며 고감도로(10 ppm ~ 500 ppm) 검지출력이 높으나 농도에 따른 출력특성이 비 직선적인 반면, 접촉 연소식은 반도체식에 비해서는 저감도(100 ppm~폭발 하한계(LEL))이지만 선택성이 좋고 장기적으로 안정적이며, 측정범위가 넓고 감지 출력은 농도에 비례하며, 출력은 수mV로 일정하다.

### 2.1 센서의 원리와 특성

접촉 연소식 센서는 순도 99.999 %정도이며, 직경 50 μm의 Pt선에 촉매 담체로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 실리카 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 구슬모양으로 하여 소결하고, 그 위에 주로 Pt족(Pt, Pd, Rh등)의 산화 촉매를 도포한 것이며, Pt선은 저항체인 동시에 히터역할을 한다. 이와 같은 센서에 가연성 가스를 접촉 산화하여 발생하는 온도상승을 Pt선의 전기 저항 증가로서 검출하는 것이다. 이와 함께 불활성 물질이 도포된 보상소자에서는 저항의 감소가 없으므로 이런 변화를 브릿지 회로로 감지하여 가연성가스의 농도를 검출하게 한다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체 내부에 Pt코일, 그리고 소결체 표면에 촉매활성을 위한 Pt나 Pd물질이 촉매 처리되어 있다. 가연성가스가 300℃~450℃정도로 예열된 검지소자 표면에 접촉하면 촉매활성에 의해 연소반응을 일으킨다. 가연성가스의 농도가 낮고 완전연소 조건하에서의 발열량은 가연성 가스량에 비례하며, 발생열의 일부는 복사, 전도 및 대류에 의하여 잃고 결국은 어느 정상 상태가 되어 공기중의 가연성 가

스농도에 비례하는 아래의 식과 같은 Pt선의 전기 저항값(ΔR<sub>1</sub>)이 증가한다.

$$\Delta R_1 = \rho(T) \cdot \Delta T = \rho(T) \cdot \left( \frac{\alpha \cdot m \cdot Q}{C_p} \right) \quad (1)$$

여기서, ρ(T) : Pt선의 온도저항계수

ΔT : 가연성 가스의 접촉연소에 의한 온도상승

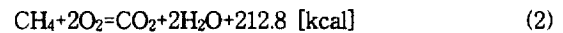
C<sub>p</sub> : 검지소자의 열 용량

m : 가연성가스의 농도

Q : 가연성가스의 연소열

α : 검지소자의 촉매성능에 따라 결정되는 상수

저항 값을 검출하기 위하여 검지 소자와 온도보상 소자를 두 변으로 하는 브릿지 회로가 사용된다. 여기서 가연성 가스가 접촉 연소를 일으키기 위하여 필요한 300℃~450℃정도의 온도를 설정하기 위하여, 검지 소자와 온도 보상소자에 100mA~200mA의 일정한 전류를 공급한다. CH<sub>4</sub>과 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>의 화학 반응식은 다음과 같다

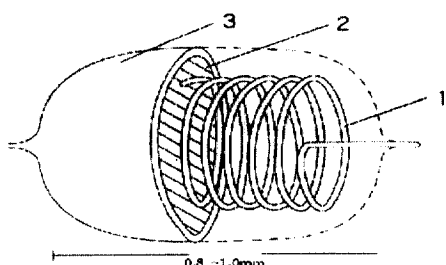


이와 같은 접촉 연소식 센서는 다음과 같은 특성을 나타내고 있다.

대부분의 가연성 가스에 대하여 폭발 하한계(LEL)에 이르기까지 감도는 농도에 비례하고, 가스 농도에 비례한 전기출력이 얻어지는데 가연성 가스만을 검출하므로 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 영향이 적다. 센서 소자가 보통 300℃~450℃로 가열되므로 촉매활성은 습도의 영향이 적으나, 재질열화를 초래할 수 있으며 연소활성 차이에 따른 가스에 대한 선택성을 가질 수 있으나 특정한 피독성 물질에 촉매가 상하게 되면 감도가 저하된다. Pt선이 50 μm정도의 가는 선으로 끊어질 염려가 있고, 검지출력이 반도체식보다 작아서 감도를 높이는데 한계가 있으며 주변 조건( 온도, 습도 )에서 장시간에 걸친 피독으로 변질될 가능성이 있으며 센서표면에 일어나는 촉매반응이 단순하지 않고, 촉매의 수명에 한계가 있으며, 폭발 상한계(HEL)이상 농도에서 연소하지 않기 때문에 출력이 감소한다.

소자의 구성은 그림 1과 같다. 즉, 직경 약 15 μm~50 μm 정도의 Pt선을 내경 0.2 mm~0.5 mm, 코일 권선수 8회~13회 정도로 감은 후에, 그 위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 이용해 길이 0.5 mm~1.5 mm정도의 bead를 만

들고, 귀금속 촉매를 담지한 감지소자와 산화 촉매를 첨가시키지 않은 비활성의 보상소자로 이루어진 한 쌍으로 구성하며, 보상 소자는 가스-촉매 반응 이외의 주위 온도 및 습도 변화 등에 의한 열적 변화를 보상하기 위해 필요하다. bead의 제작에 있어서 권선된 Pt선 코일 위에 bead의 모 물질을 바르고 완성된 bead를 열처리하여 다공질 체인 담체를 만들고 촉매 수용액을 담가 다공질 속으로 스며들여 다시 한 번 열처리를 하면(환원공정) 센서 소자가 만들어진다. 이처럼 촉매층만이 전체로 되어있는 단일층 구조와 권선된 Pt선코일위에 절연층을 입히고 그 위에 촉매층을 입힌 이중층 구조로 나뉘어진다.



1. 50 $\mu$ m Pt wire 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체 3. 촉매

그림 1 제작된 센서의 구조

Fig. 1 A pellistor type sensor

검지회로는 그림 2와 같이 휘스톤 브릿지 회로로 구성했다. 피검 가스가 존재하지 않을 때  $D \times R_2 = C \times R_1$  이 되도록 VR를 조정하면 가연성 가스를 주입하면 피검가스 접촉시 연소로 인한 검지소자의 저항은 R<sub>D</sub>에서 R<sub>D</sub>+ $\Delta$ R<sub>D</sub>로 증가하게 되고, 이는 불평형 상태 전압으로 나타나게 된다. 따라서 접촉 연소식 센서는 피검가스의 연소에 의한 저항 변화를 감지하는 방식이다.

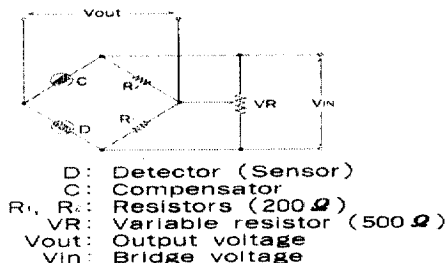


그림 2 휘스톤 브릿지

Fig. 2 Wheatstone bridge

센서 출력(Eo)은 가연성 가스의 폭발 하한계 (LEL)농도에 대하여 150 mV~200 mV정도가 된다. 또 출력은 가연성 가스 농도에 대하여 직선적으로 되어, 동일 가스에서도 농도가 높고 단위 체적당의 연소 열량이 큰 혼합 가스일수록 검지 감도가 상대적으로 낮게된다.

따라서  $\alpha$ 는 검지소자의 재질, 형상, 구조, 표면처리 방법에 따라 달라지게 되어 소자의 측은 특성과 검지대상 가스의 연소 특성과의 상관에 따라 결정된다. 다음 그림 3은 전형적인 센서의 출력을 나타낸다.

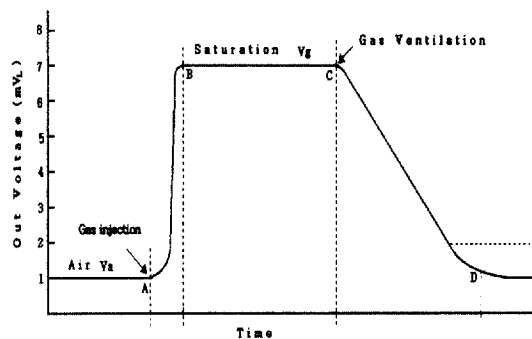


그림 3 센서의 출력특성

Fig. 3 Output charateristics of a sensor

## 2.2 촉매의 선정

Pt의 실선(가는선으로 뽑기) coiling, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 정착, 소결, 촉매물질의 doping기술등이 필요하며, 주로 Pt족 촉매가 약 250 $^{\circ}$ C내외의 온도에서 가연성 가스 검지 성능이 우수함이 밝혀져 있다. 참고적으로  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 상용화되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 감마-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 존슨메티사의 것으로, 화학적으로 불안한 상태의 상으로 존재하고, 강산이나 알칼리를 가하면 상이 안정된 쪽으로 변하며, 감마의 성질을 잃는다. 따라서 감마는 결합성 및 촉매로써 활성율이 좋으며, 특히 메탄가스의 감도를 좌우한다. 콜로이드상의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분자가 물에 분산된 상태를 말하며, 거의 분자상태로 존재하므로 고 점성이며 흰색을 띠고 있다.

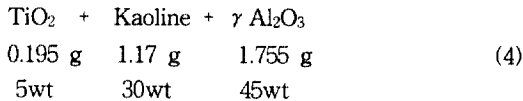
## 3. 센서의 제작

### 3.1 Bead의 제작

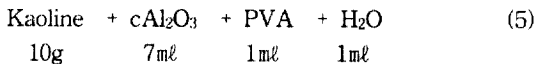
검지소자는 직경 50  $\mu$ m의 Pt선으로 권선수 13회

길이 2 mm, 직경 0.5 mm, 길이 0.8mm~1.0 mm의 Pt코일을 만든 다음 촉매 담체 물질인 감마-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 binder와 혼합하여 직경 1.6 mm, 길이 2 mm 정도의 구형 bead형태로 Pt코일에 정착시킨 후 이것을 건조 및 소성 하였다.

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 1 g에 증류수 3 cc를 녹이고, PdCl<sub>2</sub> 1g에 HCl (4mol농도) 4.5 cc를 녹이며 완전히 용해될 때까지 기다린다. 여기서 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 3 cc, PdCl<sub>2</sub> 3 cc를 혼합하고 흔들어서 잘 섞이도록 하며, 여기에 NH<sub>4</sub>OH를 넣고 잘 저어주면서 PH 7(중성)이 될 때까지 암모니아수를 첨가한다. 중성이 된 촉매수용액에

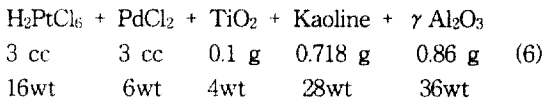


혼합 후 80 °C로 가열하여 paste를 완전히 건조시키고 딱딱한 paste를 유발에서 갈아낸 후 5 °C/min, 200 °C에서 1 시간, 3 °C/min, 230 °C에서 1시간을 열처리하여 서서히 냉각시킨 후 다시 한 번 유발에서 갈아낸다. 이를 촉매층으로 사용한다.



를 잘 섞어서 STOP에 고정되어 있는 Pt coil위에 타원형으로 coil의 내부까지도 도포할 수 있도록 바른다. PVA는 건조시 bead에 crack이 발생하지 않도록 하며, 비표면적을 넓혀준다.

paste를 바른 후 60 °C로 가열하여 건조시킨 후 80 °C로 20 초, 120 °C로 10 초, 250 °C로 20 초, 800 °C이상으로 1 분 정도 가열하여 담체가 빨갛게 달아오를 정도로 건조시킨다



### 3.2 촉매와 첨가제

bead를 의 제조시 유기물 binder로 PVA (Poly Vinyl Alcohol)를 사용하였다. 이는 점성이 좋고, 건조시에 bead의 균열이 발생하지 않도록 하였으며, 탄소화합물로서 소결 진행시 강한 열을 가하면 연소하여 물과 이산화탄소로 되어 그 만큼의 넓은 비표면적을 낼 수 있다고 사료 된다. Kaoline은 무기물 binder로, 탄소 화합물의 Ca, K, Si등 무기물로

이루어져 있고, 열을 가하여도 연소하지 않으며 기계적인 충격에도 강하여 충전제 및 접착제로 쓰인다. 충전제는 건조시나 소결시 담체의 수축을 막아 주어 bead의 균열이 가지 않도록 하여준다. TiO<sub>2</sub>는 조 촉매로써 센서의 피독을 막아주고 주 촉매제의 변화를 늦춰준다. 규산소다(Waterglass)는 무기물 binder로 센서의 열에 의한 균열의 발생을 억제하기 위하여 사용하였다. 다음 그림 6은 제작한 소자의 형태를 보여주고 있다.

그림 4 제작된 센서의 구성도

Fig. 4 Test circuit on the board

### 4. 측정 및 결과고찰

그림 4은 실험을 위한 장치를 보인 것으로 측정 장치는 전원부와 계측부, 브릿지회로, 측정 chamber로 이루어져 있으며, chamber내에 장착된 fan은 측정 chamber내로 주입된 피 검가스가 균일한 농도분포가 되도록 하기 위한 것이다.

그림 5 가스감도 측정장치

Fig. 5 Measurment system for the gas sensitivity

그림 5는 시험장치의 개략도를 도시한 것이다. 실험은 부탄과 메탄의 두가지 가스를 대상으로 사용하

였다. 그리고, 시험의 조건으로 브릿지 회로의 인가 전압을 2.1 V, 2.2 V, 2.3 V로 변화하여 그 특성을 조사 하였다. 또한 water glass를 첨가하여 제작한 시편을 제작 하여 그 특성을 조사 하였다.

센서소자의 출력특성은 현재 사용되고 있는 NEC와 Nemato sensor의 제품의 출력 특성이 메탄은 4 mV/1000 ppm, 부탄은 9 mV/1000 ppm이고, 선형적인 특성을 가지고 있어, 이것을 기준으로 하여 비교 하였다. 그림 7은 인가전압 2.1V에서의 센

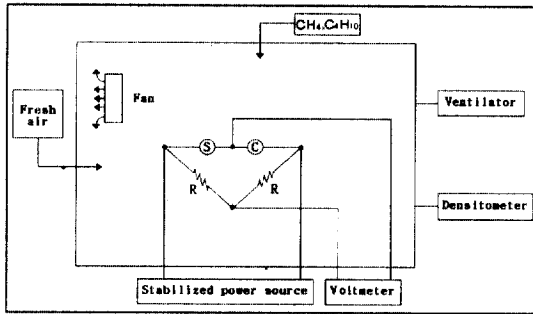


그림 6 측정장치의 개략도  
Fig. 6 Experimental block diagram

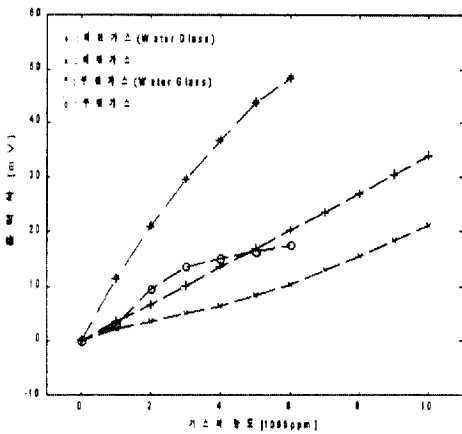


그림 7 인가전압 2.1 V에서의 센서출력특성  
Fig. 7 Output characteristics of sensor at 2.1 V

서 출력 특성을 나타내고 있다. 메탄과 부탄 모두 water glass를 사용한 쪽의 출력전압이 큰 것으로 보이고, 선형성 또한 water glass를 사용한 쪽이 더 선형적이다. 부탄의 경우 water glass를 사용하지 않은 쪽의 경우 비선형성이 두드러지게 나타나고

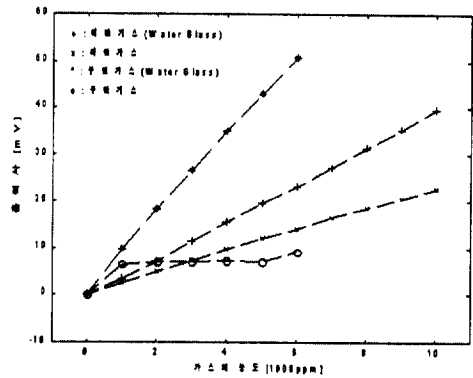


그림 8 인가전압 2.2 V에서의 센서출력특성  
Fig. 8 Output characteristics of sensor at 2.2 V

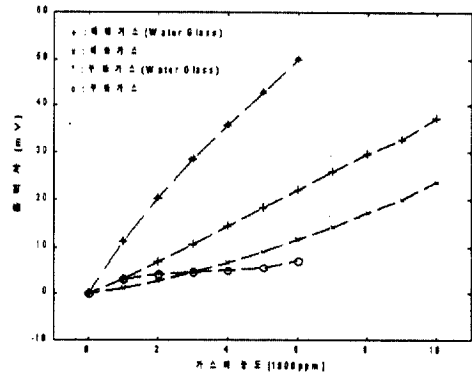


그림 9 인가전압 2.3 V에서의 센서출력특성  
Fig. 9 Output characteristics of sensor at 2.3

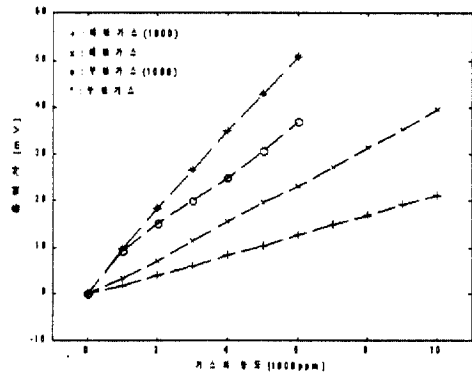


그림 10 1000회 반복후 2.2 V에서의 출력특성  
Fig. 10 Output characteristics of sensor at 2.2 V after 1000 times test

있다. 그림 8, 9의 경우 인가 전압이 2.2 V와 2.3 V의 인가 전압 하에서 센서의 출력 특성을 나타내고 있고, 인가 전압이 2.2 V인 그림 8의 경우 특성이 가장 양호한 것으로 판단되며, 현재 사용중인 센서의 기준 출력인 메탄 4 mV/1000 ppm, 부탄 9 mV/1000 ppm와 비교하면, 메탄은 10 %, 부탄은 5.92 %의 출력차를 보이며 추적되고 있음을 확인하였다. 그림 10은 1000회 반복시험후 센서전압 2.2 V에서의 출력 특성을 나타내고 있다. 메탄의 경우 1000회 반복후의 출력 특성이 처음제작시험의 약 54 %의 크기를 가지고 있고, 부탄의 경우 약 74 %의 크기를 가지고 있다.

### 5. 결론

메탄과 부탄가스를 검지하기 위한 접촉연소식 감지소자를 제조하였고, 그 특성을 측정하였으며, 특히 본 연구에서는 미량의 MgO를 첨가하여 비표면적이 큰  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미세 분말을 담체 모물질로 한 감지소자를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 조촉매 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 가연성 가스에 대한 감도가 좋아지는 것을 알 수 있었고, 유기 binder인 PVA를 사용하여 bead에 crack이 발생하지 않도록 하였으며, 또한 비표면적을 넓히는데 역할을 하였다. 그 결과 보상소자에 적당량의 조촉매를 넣어 활성을 달리하면 가스에 대한 선택성이 매우 좋아지게 된다.
2. 결정화 방지를 위해서 MgO를 첨가하고, 조촉매 TiO<sub>2</sub>를 사용한 bead를 제조하여 반복시험결과 선형성과 출력특성이 변하지 않고 안정된 감도를 보였다.
3. 유기 binder인 PVA를 사용하여 bead의 crack방지 및 열처리시 연소로 인한 비표면적을 늘리는 효과를 나타낸 것으로 보인다.
4. compensator의 처리에 있어서 water glass를 사용하면 compensator의 활성억제효과에 의해서 부탄의 감도를 늘릴 수가 있으며, compensator의 활성도에 따른 선택적인 가스감도특성을 얻을 수가 있었다. 향후 turn수, pitch사이의 균일한 간격유지 및 Pt wire의 coiling 기술과 최적 주촉매체의 선정 및 조촉매의 선정, 담체형성기술, 그리고 촉매담지기술 등을 최적화시킴으로써 메탄과 부탄에 대한 선택적인 고감도 접촉연소식 감지소자를 설계할 수 있을 것이다.

### 참고문헌

- [1] R. A. Cooney, "Gas Detection-The First 50 Year.", *National Safety News*, pp. 53~56, August 1978.
- [2] 손영목, 심규성, 박주석, 한상도, 김종원, 명광식, "접촉연 소식 가스센서 개발에 관한 연구(I. II)", 과기처 보고서, 1988, 1989.
- [3] 米田 登貴彦, "接觸燃焼式, センサー", *オートメーション*, Vol. 24, No. 7, pp. 174~177, 1979.
- [4] A. R. Baker, *The Mining Engineer*(London), pp. 643~653, 1969.
- [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.
- [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, 1972.
- [8] A. Marcio, A. Cardose, and Dan Luss, "Stability of catalytic wires.", *Chem Eng. Sci* , Vol. 24, pp. 1699~1710, 1969.
- [9] Brit. Patent. Specification 892 530, 1962.
- [10] P. T. Moseley and B. C. Tofield, *Solid State Gas Sensors*, pp. 17~31, 1987.
- [11] A. R. Baker and J. G. Firth, "The Estimation of Firedamp : Application and Limitations of the Pellistor.", *The Mining Engineer*, pp. 237~244, January. 1969.