평판형 접촉연소식 마이크로 수소센서의 감지특성 향상

김찬우* · 곽지혜 · 전일수 · 한상도* · 최시영*

Improved hydrogen sensing characteristics of flat type catalytic combustibile hydrogen gas sensor of micro-structure

Chan-Woo Kim*, Jihye Gwak, Il-Su Chun, Sang-Do Han*, and Sie-Young Choi*

Abstract

Flat type catalytic combustibile hydrogen sensors were fabricated using platinum micro-heaters and sensing material pastes. The platinum micro-heater was formed on an alumina substrate by sputtering method. The paste for the sensing materials was prepared using γ - Al_2O_3 30 wt%, SnO_2 35 wt%, and Pd/Pt 30 wt% and coated on the platinum micro-heater. The sensing performances were tested for the prepared sensors with different substrate sizes. The micro catalytic combustibile hydrogen sensors showed quick response time, high reliability, and good selectivity against various gases (CO , C_3H_8 , CH_4) at low operating temperature of 156 °C.

Key Words : hydrogen gas sensor, catalytic combustion, sensing characteristics, micro-heater

1. 서 론

수소는 연소하기 쉬운 기체로 발화에너지가 작아서 위험성이 있지만, 적절한 조건으로 이용하면 일반 도시 가스처럼 쉽게 에너지원으로 사용가능하다. 수소의 LEL(lower explosive limit)은 4%로 산소와의 급격한 반응에 의해 폭발할 수 있어 안전사고 예방을 위해 수소의 누출을 감지할 수 있는 정밀하고 안전한 가스센서의 개발이 요구된다^[1-3].

메탄, 프로판 등 가연성 가스 검출센서로는 장기 안정성과 농도 선형성, 선택성이 좋은 접촉연소식 가스센서가 일반적으로 매우 유용하다. 가스검출 원리가 촉매 담체표면에서의 연속반응열에 의존하는 접촉연소식 가스센서는 그 성능이 감지물질의 조성, 입도분포, 분산도, 비표면적 등에 영향을 받지만, 센서의 크기나 형태에도 의존한다. 특히 소비전력, 반응속도, 감도 등이 그러하다. 상용화된 비드형과 마찬가지로 기관 면적이 큰 평판형 접촉연소식 수소센서는 응답시간(response

time)이 길고, 작동온도가 높은 단점을 가진다^[4-8]. 그러한 단점을 극복하기 위하여 최근 평판 면적을 줄여 응답시간을 줄이고 작동온도 또한 낮추는 평판형 접촉연소식 센서에 대한 연구가 진행되고 있으며, MEMS 및 NEMS 기술에 의해 히터에서 발열되는 열손실을 줄여 저 소비전력을 가지는 센서에 대한 연구개발도 진행되고 있다^[9,10].

본 연구에서는 스퍼터링(sputtering) 방식을 이용하여 평판형 알루미늄 기판위에 마이크로 박막히터를 제조하고, 소량의 금속촉매를 포함하는 산화물 감지물질 페이스트를 코팅하여 접촉연소식 수소센서를 제조하였다. 제조된 센서에 대해 소비전력, 반응속도, 저농도 및 고농도에서의 수소감지 성능을 측정하였으며, 타 가연성 가스에 대한 선택성 실험을 하였다.

2. 실험 방법

Pt target(99.99 %)과 shadow mask를 이용하여 평판형 접촉연소식 수소센서의 백금 박막 히터를 스퍼터링 방식으로 증착하였다. Fig. 1에 본 연구에서 제작된 접촉연소식 수소센서 백금 박막히터의 두께 및 알루미늄 기판 면적에 따른 평면 사진을 나타내었다.

한국에너지기술연구원(Korea Institute of Energy Research)
*경북대학교(Kyungpook National University)

*Corresponding author: sdhan@kier.re.kr

(Received : March 12, 2009, Accepted : March 25, 2009)

Fig. 1. Images of heaters sputtered on alumina substrate: (a)sensor substrate size, 1.0 mm×0.5 mm(sensor A - 선폭:50 μ m; 선 길이:2050 μ m; 두께:약 160 nm), (b)0.8 mm×0.5 mm(sensor B - 선폭: 50 μ m; 선 길이: 1250 μ m; 두께: 약 190 nm)

Fig. 2. The packaged sensor image and schematic cross-sectional view of the fabricated sensor.

감지물질은 γ - Al_2O_3 30 wt%, SnO_2 35 wt%, Pd/Pt 30 wt%을 무기/유기바인더와 함께 한 시간 동안 볼밀링(ball-milling)하여 제조하였다. 이 때 SnO_2 는 전형적인 졸-겔(sol-gel) 공정을 이용하여 얻어졌으며^[11], 감지소자는 백금이 증착된 기판 위에 제조된 감지물질을 drop coating한 후, 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리하여 얻어졌다. 보상소자는 촉매를 제외한 감지체를 형성하는 공정과 같은 방법으로 제조하였다.

평판형 마이크로 집속연소식 센서의 감지소자 및 보상소자는 spot welder(TITH Cooperating, WMH-V1)와 백금 와이어(Φ 50 μ m)를 이용하여 센서 몸체에 연결하였다(Fig. 2).

제작된 센서소자를 다른 두 개의 고정저항(1.5 k Ω)과 보상소자와 연결하여 휘스톤 브릿지(Wheatston

Fig. 3. Schematic view of the measuring system.

Fig. 4. Measured temperature of sensor structure vs. heater voltage: (a)sensor A, (b)sensor B

bridge) 회로를 구성하였다. 수소 감지 성능을 측정하기 위한 장치의 개략도는 Fig. 3과 같은데, 항온항습기 안에 설치된 챔버 내에 원하는 양의 수소와 공기를 MFC를 통하여 주입하여 측정하였고, 기판 면적에 따른 센서의 온도별 수소주입 전의 감지전압(V_{in})과 수소주입 후의 감지전압(V_{out}) 차(ΔV)를 비교하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제작되어진 백금 박막히터의 저항은 약 70 Ω 이었으며 인가전압별 저항의 표면온도 및 소모전력을 비교하기 위하여 전압을 1~6 V까지 히터에 인가한 상태에서 적외선 카메라(NEC TH9100MLN)를 이용하여 관찰하였다.

제작되어진 히터의 표면 온도는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 상대적으로 큰 기판면적의 경우(이하 ‘센서 A’로 명명) 인가전압 2, 3, 4 V에서 각각 96, 156, 224 $^{\circ}\text{C}$ 였고, 작은 기판 면적의 경우(이하 ‘센서 B’로 명명) 인가전압 2, 3, 4 V에서 109.2, 182.1, 254.7 $^{\circ}\text{C}$ 였으며, 이를 통해 알루미늄 기판 위에 스퍼터링 방식에 의해

Fig. 5. Response of (a)sensor A and (b)sensor B to 1 % hydrogen in air.

증착된 백금 히터는 기존의 백금 코일 히터와 온도 특성면에서 매우 유사한 성질을 가지는 것이 확인되었다. 접촉연소식 센서의 감지 성능은 감지물질의 결정크기, 막두께, 지지체로 쓰이는 세라믹 물질의 열전도도, 다공성 정도, 혼입(doping) 물질, 귀금속 촉매의 종류, 비표면적 등 여러 변수에 의존하는 것으로 알려져 있으며^[12], 특히 센서동작온도의 영향을 많이 받는다. 접촉연소식 가스센서는 일반적으로 메탄의 경우 약 450 °C, 프로판의 경우 약 350 °C에서 최대 감도를 보이는데, 이는 각 가스의 연소반응특성 때문이다. 수소의 경우 착화온도가 낮기 때문에 일반적으로 메탄이나 프로판보다는 더 낮은 온도에서 최대 감도를 보이는데, 제조된 수소센서 A, B 역시 Fig. 5의 감도 특성 곡선에서 보여지는 바와 같이 약 150 °C에서도 우수한 감도를 보여주었다.

제작되어진 센서의 최적 동작온도를 알아내기 위해 히터 전압을 0~6 V 까지 변화시켜 가며 H₂ 1%에 대한 감도특성을 측정하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, 센서 A의 경우 감도가 224 °C까지 급격히 증가하다가 그 이상의 온도에서는 증가 폭이 감소하였으며, 센서 B의 경우 200 °C를 전후하여 감도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 200 °C에서 수소가 완전 산화되어 흡착되는 H₂에 비해 탈착되는 H₂O의 비율이 증가하기 때문으로 여겨진다.

동작온도 156 °C에서 센서 A의 응답시간은 7.8초 이내, 센서 B의 응답시간은 5초로 나타났는데, 156 °C 초과 온도에서는 응답시간이 길어지므로 156 °C를 최적 동작온도로 선택하였다. 수소센서의 소비전력(Bridge 회로에 센서 적용시)은 센서 A의 경우 약 175 mW 였고, 센서 B의 경우에는 약 108 mW 였다.

Fig. 6. Response to different hydrogen concentrations: (a) sensor A and (b)sensor B operated at 156 °C.

Fig. 7. Response to various combustible gases(1: H₂; 2: CO; 3: C₃H₈; 4: CH₄) of (a)sensor A and (b)sensor B operated at 156 °C.

수소농도에 따른 센서의 수소 감지 성능을 알아보기 위해 200 ppm에서 3 % 까지 수소농도를 변화시켜 가면서 센서의 출력전압 변화를 측정하였는데, Fig. 6에 나타난 그 결과에 따르면 제작된 수소센서는 500 ppm에서부터 반응을 하여 3 %까지의 수소농도에 대해 감도 특성이 우수함(선형성)을 알 수 있다.

제작된 수소센서를 H₂ 1 %, CO 100 ppm, C₃H₈ 1 %, CH₄ 1 % 가스에 노출시켜 얻은 선택성 측정실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 타 가연성 가스들보다 수소에 대해 높은 선택성을 나타내었는데, 이는 수소의 최소 점화 에너지가 공기 중에서 0.019 mJ로 CH₄(0.28 mJ), C₃H₈(0.25 mJ)보다 10배 이상 적기 때문에^[12] C₃H₈, CH₄이 높은 동작온도에서 산화되는 것에 비해 제작된 수소센서의 특성 측정은 낮은 동작온도(156 °C)에서 수행되었음에 기인한 것으로 보인다^[13]. 타 가연성 가

스들에 대한 감도는 센서 A 및 B의 경우 수소에 비해 각각 약 2.5 % 및 약 3 % 이내로, 제작된 수소센서가 우수한 선택성을 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

소형 알루미늄 기판에 스퍼터링 방식으로 백금 박막 히터를 제작하여 낮은 최적 동작온도에서 수소를 감지할 수 있는 집축연소식 마이크로 수소센서를 제작하였다. 기판 면적을 줄인 집축연소식 센서의 응답 시간은 최적 온도 156 °C(히터 인가 전압 2.7 V)에서 5초로 빠르게 나타났으며 선택성도 우수함을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제작한 집축연소식 센서는 외부 온·습도 변화에 따른 수소 감지성능 및 장기안정성에 관한 연구를 통해 실제 현장에서 적용될 수 있는 센서로 개발 가능할 것으로 판단된다.

후 기

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

참고 문헌

- [1] V.A. Goltsov and T.N. Veziroglu, "A step on the road to hydrogen civilization", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 7-8, pp. 719-723, 2004.
- [2] T. Sasahara, A. Kido, S. Uematsu, and M. Egashira, "Identification and quantification of alcohol by a micro gas sensor based on adsorption and combustion", *Sens. Actuators B*, vol. 99, no. 2-3, pp. 532-538, 2004.
- [3] A. Katsuki and K. Fukui, "H₂ selective gas sensor based on SnO₂", *Sens. Actuators B*, vol. 78, no. 1-2, pp. 83-88, 1998.
- [4] S.V. Baran, G.A. Branitsky, and M.I. Ivanovskaya, "Thermocatalytic sensors with Pd-Pt-Al₂O₃ catalyst", *Sens. Actuators B*, vol. 13-14, no. 1-3, pp. 244-247, 1993.
- [5] J.G. Firth, A. Jones, and T.A. Jones, "The principle of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices", *Combust. Flame*, vol. 20, no. 3, pp. 303-311, 1973.
- [6] S.J. Gentry and T.A. Jones, "The role of catalysts in solid-state gas sensors", *Sens. Actuators B*, vol. 10, no. 1-2, pp. 141-163, 1986.
- [7] M.G. Jones and T.G. Nevell, "The detection of hydrogen using catalytic flammable gas sensors", *Sens. Actuators B*, vol. 16, no. 3, pp. 215-224, 1989.
- [8] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghege, M.V. Pishko, and C.A. Grimes, "A room temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensorable to self clean photo activity from environmental contamination", *J. Mater. Res.* vol. 19, no.2, pp. 628-634, 2004.
- [9] P. Fau, M. Sauvan, S. Trautweiler, C. Nayral, L. Erades, A. Maisonnat, and B. Chaudret, "Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas applications", *Sens. Actuators B*, vol. 78, no. 1-3, pp. 83-88, 2001.
- [10] I.J. Kim, S.D. Han, I. Singh, H.D. Lee, and J.S. Wang, "Sensitivity enhancement for CO gas detection using a SnO₂-CeO₂-PdO_x system", *Sens. Actuators B*, vol. 107, no. 2, pp. 825-830, 2005.
- [11] 한상도, 홍대웅, 한치환, 전일수, "나노 결정 SnO₂와 백금 박막히터를 이용한 집축연소식 마이크로 가스 센서의 감응특성 연구", *센서학회지*, 제17권, 제3호, pp. 178-182, 2008.
- [12] P.T. Moseley and B.C. Tofield, "Solid state gas sensors", *Electrochemical Society Extended Abstracts*, vol. 84, no. 2, pp. 36, 1984.
- [13] 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 한국산업안전학회, vol. 11, no. 1, pp. 121-126, 1996.

김 찬 우

- 2007년 영남대학교 전자공학과(공학사)
- (현) 경북대학교 전기전자공학부(석사과정)

광 지 혜

- 센서학회지 제16권, 제1호, p. 10 참조
- (현) 한국에너지기술연구원 태양광연구단 선임연구원

전 일 수

- 1997년 배재대학교 무기재료공학과(공학 석사)
- (현) 한국에너지기술연구원 건물에너지연구센터 선임기술원

한 상 도

- 센서학회지 제18권, 제2호, p. 183 참조
- (현) 한국센서학회 회장

최 시 영

- 센서학회지 제15권, 제2호, p. 96 참조
- (현) 경북대학교 센서기술연구소 소장