

# 접촉연소식 센서를 이용한 CH<sub>4</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 감도 측정 및 전압변화 The CH<sub>4</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> Sensitivity Measurement and Voltage Variation Using Catalytic Combustion Type Gas Sensor

윤현주<sup>†</sup> · 신종열 · 홍진웅

Hun-JuYoon<sup>†</sup> · Jong-Yeol Shin · Jin-Woong Hong

광운대학교 전기공학과

(2001. 07. 30 접수/2001. 08. 22 채택)

## 요 약

본 연구에서는, 접촉연소식 가스 탐지 소자를 대상으로 감도특성 및 전기적 특성을 분석하였으며, 24시간 동안 공기중에 노출시킨 후 온도(20°C, 40°C)와 상대습도(65%, 85%)에서 작동시켜 분석하였다. 또한 동일한 주거환경에서 210일 동안 50 cm/sec 유속을 유지하며 가스탐지소자의 동작을 실험하였다. 가스 탐지 센서에 공급 전원은 기본회로에 직류 전압별(2.1 V, 2.2 V, 2.3 V)로 인가하였다. 따라서, 상대습도와 온도에 의한 이소부탄과 메탄 특성그래프를 각각 분석한 결과 전반적으로 선형적인 증가를 보임을 확인할 수 있다.

## ABSTRACT

In this study, we analyzed the CH<sub>4</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> sensitivity measurement and voltage variation using catalytic type gas sensor characteristics in catalytic combustion type gas detector sensors. Gas detector shall operate as intended when exposed for 24 hours to air having a relative humidity of 65 percent at a temperature of 20°C and humidity of 85 percent at a temperature of 40°C. The gas detector sensors are to be subjected to operation for 210 days in an area that has been determined to be equivalent to a typical residential atmosphere with an air velocity of 50 cm/sec. The source of energy for a gas detector sensors employing a supplementary basic circuit is energized from a separate source of supply direct applied voltage 2.1 V, 2.2 V, 2.3 V. As a result, it was confirmed that the relative humidity and temperature by regression each analysis, compared to the isobutane characteristic graph and methane characteristic graph by a relative humidity of 65% and 85% at a temperature(20°C, 40°C) show a similar linear pattern on the whole.

**Keywords :** Sensitivity, Voltage variation, Catalytic combustion type, Relative humidity

## 1. 서 론

최근에는 기체 연료로 가장 많이 사용되고 있는 것을 분류하면 액화천연가스(liquefied natural gas ; LNG)와 액화석유가스(liquefied petroleum gas ; LPG)로 나눌 수 있다.

액화천연가스의 특성은 가스전에서 채취한 천연가스를 액화시킨 것으로서 그 주성분은 메탄(CH<sub>4</sub>)이며, 높은 압력을 가하여 액화시키면 부피가 1/600으로 줄어들고, 비점이 -162°C로 낮아져 운송 및 저장 시에는

특수하게 단열된 탱크나 용기에 충전하여 온도를 비점 이하로 유지시켜야 하며, 도시가스로 사용할 때에는 열을 가해 기화시켜 공급하게 된다.<sup>1,2)</sup> 또한 이러한 가스는 무색 투명한 액체로 열량이 높고 공해물질이 거의 없어 주로 도시가스로 사용하지만 공기에 대한 비중이 약 60%정도로 가볍기 때문에 누설되어 대기중에 확산되면 독성은 없으나 산소의 농도가 희박해져 질식상태에 이르게 되고 가스가 계속 유출되어 폭발 한계에 도달하면, 전기스파크 등 외부의 착화에 의해 폭발하는 위험성이 있다.

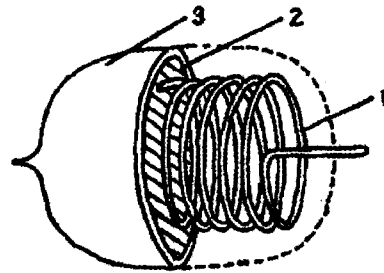
액화석유가스의 특성은 유전에서 원유를 채취하거나 원유 정제시 나오는 탄화수소를 비교적 낮은 압력(6~

<sup>†</sup> E-mail: yyhhju@orgio.net

7 kg/cm<sup>2</sup>)을 가하여 냉각, 액화시킨 것으로, 주요 성분은 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)이며, 소량의 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 부틸렌(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)등으로 구성되어 있고, 기체가 액체로 되면 부피가 1/250으로 줄어들어 저장과 운송에 편리하며, 발열량이 24,000 kcal/h로 다른 연료에 비해 열량이 높다. 순수한 LPG는 무색·무취로서 공기에 대한 비중이 약 1.5배로 무거워 누출되면 낮은 곳에 체류하게 되어 점화원을 제공하게 되면 폭발에 의한 화재발생의 위험이 있으므로 주의하여야 한다. 따라서 가스로 인한 화재나 폭발 등의 사고를 미연에 방지할 수 있는 안전 대책중 가스가 누설된 경우 가연성 가스의 농도가 점화원과 접촉하여 화염이 발생하는 최소농도치인 폭발하한계에 도달하기 전에 탐지하여 경보를 발하고 누설을 정지시키는 등의 기능을 가지고 있는 가스누설경보기 기능의 정확성이 요구되며 가정용에 설치된 가스누설경보설비는 환경에 직접 노출되는 빈도가 높다. 이 경우 센서 내에 공기가 촉매 활성화한 표면을 갖는 백금선에 접촉하면 촉매작용에 의해 가연성 가스와 산소가 반응 연소하고, 이에 따른 연소열이 생성한다.<sup>3)</sup>

가스누설경보기는 분류하는 기준에 의해 여러종류로 구분되는데, 구조에 따라 가스를 검지하는 탐지부와 검지된 신호를 분석하여 처리하는 수신부가 분리되어 있는 분리형과 일체로 되어 있는 단독형으로 구성되며 센서의 종류에 따라 반도체식과 접촉연소식이 있으며 탐지방식에 따라 확산식과 흡입식으로 분류할 수 있으며 접촉연소식 센서의 특징은 가스농도에 비례한 전기출력이 얻어지며 가연성가스만을 검출함으로 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O의 영향은 적으며 촉매의 연소활성의 차이에 의하여 가스의 선택성을 가지기에 용이하나 개선점으로는 백금코일의 열화, 장기간 사용시 경년변화가 발생한다. 반도체식 센서의 특징은 철(Fe), 아연(Zn), 주석(Sn)등의 화합물반도체의 전기전도도를 이용하여 변화량을 검출함으로 고감도성이 있으며 저농도에서 출력의 변화가 크고 민감하며 검출소자 자체가 검출전기신호의 증폭작용을 갖고 있다. 단점으로는 알코올류, 담배연기 등의 잡가스에도 반응하며 사용개시 및 종료시 과도적으로 특성이 변한다.

본 연구에서는 실제 사용환경, 특히 가스누설경보기에 사용되는 접촉연소식 센서의 신뢰도를 파악하기 위하여 센서에 직류전압(2.1 V, 2.2 V, 2.3 V)을 인가하여 변화를 고찰하였고, 이러한 원인으로 인해 예열된 백금선(Pt)의 온도는 더욱 상승하고 저항값이 증가한다.<sup>4,5)</sup> 이에 따른 백금선의 저항치 변화는 전기신호로 증폭하여 일정 값을 초과하는 경우에 경보를 발하게 된다. 따



1. 백금선 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담체 3. 촉매  
Fig. 1. Catalytic combustion sensor.

라서 센서의 경년변화에 대한 직류인가 전압별 감도와 전기적인 특성 변화를 연구하였다.

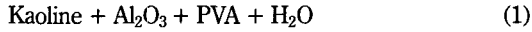
## 2. 실험

### 2.1 시편 제작

본 실험에서 사용된 시편은 Fig. 1에 접촉연소식 센서를 나타내었으며 Pt선으로 권선수 10회, 원의 반경 30~50 μm, 길이 0.8~1.0 mm의 Pt코일을 만든 다음 낮은 온도에서 촉매활성이 좋고 큰 비표면적 160 m<sup>2</sup>/g 이상을 갖는 촉매 담체 물질인 1.755 g의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 모체로 한 활성촉매소자와 주위온도 및 습도 변화 등에 의한 열적 변화를 보상하기 위한 촉매불활성체를 포함한 보상소자의 구형체를 이루어진 한쌍으로 구성한다. 이러한 구형체를 열처리하여 다공질체인 담체를 만들고 촉매수용액을 담근후 다시 한번 열처리하면 가스 연소에 의한 저항변화를 감지하는 접촉연소식 센서소자를 제작할 수 있다. 각 소자에 전류가 흐르면 가열되어 전압, 전류 및 기류에 의한 평형의 흐트러짐을 보상하기 위한 소자와 공기중에 가연가스가 존재하면 검지소자에서 접촉연소가 일어나고 평형이 흐트러져 출력전압이 발생한다. 가스구형체(bead)를 만드는 과정에서 열을 가하여도 연소하지 않으며 기계적 충격에도 강한 탄소화합물의 Ca, K, Si 등의 무기물로 이루어진 1.17 g의 Kaoline binder와 센서의 노후화를 막아주고 촉매제의 변화를 늦춰주기 위하여 0.195 g의 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 중성이 된 촉매 수용액에 80°C로 가열하여 Paste를 건조시킨다.

완전히 건조시킨 Paste를 유발에서 연마한 후 열처리하여 서서히 냉각시킨 후 다시 한번 유발에서 연마한 후 촉매층으로 사용하였다. 기계적강도와 크랙 등의 발생을 미연에 방지하고자 유기를 Binder인 에틸에폭사이드, 벤젠 등의 poly vinyl alcohol ; PVA를 사용하였으며 탄소화합물로서 소결진행시 강한 열을 가하

면 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>로 되어 그 만큼의 비표면적을 넓혀준다. 아래의 식 (1)와 같이 혼합하여



Pt 코일위에 타원형으로 도포한 후 60°C로 가열하여 건조시킨후 80°C로 20초, 120°C로 20초, 250°C로 20초, 800°C로 1분정도 가열하여 담체가 빨갛게 달아오를 정도로 건조시킨다. 이와같은 요령에 의하여 만든 100개의 시편을 제작하였다.

**2.2 실험 방법**

실험장치에 대한 작동방법 블록선도는 Fig. 2에 표시하였으며 전원으로는 AC220 V, 60 Hz를 사용하였고 내용적 100 L인 아크릴재질로 800×320×450(W×H×D)의 크기로 Fig. 4에 나타내었으며 가스감도를 측정하기 위한 측정장치로 웬은 1개로 풍속 50 cm/sec로 시료투입부 하단에 순간횡의 작동에 의한 강제기류 발

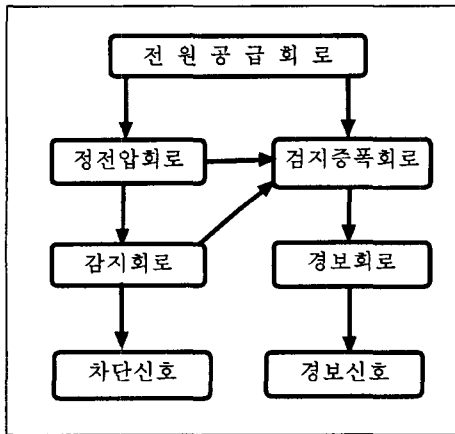


Fig. 2. Block diagram of operating method.

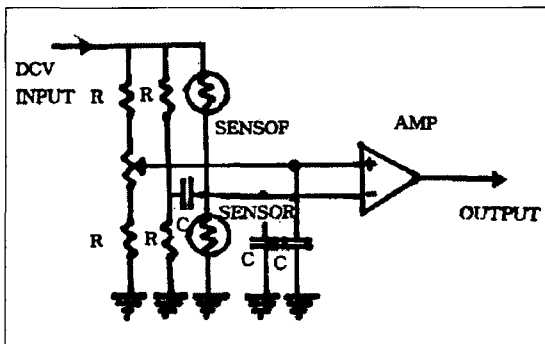


Fig. 3. Basic circuit catalytic combustion sensor.

생으로 가스농도를 희석하기 위해 높이 5cm로 설치하였으며 표준가스(LPG, LNG)를 사용하여 100 cc주사기를 이용하여 용기 속의 가스를 압력조정기로 일정한 압력을 유지한 상태로 솔레노이드 밸브를 통하여 주사기로 주입하고 형명 GD-131F인 FIGARO사 농도측정장치를 사용하여 광원에 스펙트럼폭이 작은 He-Ne레이저관 광검출기를 사용한 비분산형 적외선 흡수법에 의하여 정밀하고 안정된 측정을 Fig. 4에 나타낸 가스감도 측정장비를 이용하였다.

전원으로는 AC110/220 V, 60 Hz, 측정범위 0~1.999%, 센서측정부의 사용온도 -10~50°C에서 사용할 수 있는 가스농도 측정장비를 사용하여 100 cc/ppm를 산출하여 20~40°C 에서 Fig. 3에서 접촉연소식 센서의 기본회로를 구성하여 실험을 실시하였다.

**2.3 접촉연소식센서의 검지원리**

접촉연소식 센서의 검지원리는 검지소자의 소결체에 가연성가스와 공기가 접촉하면 반응열이 발생하며 백금선의 저항값이 식 (2)과 같이 증가한다.

$$R_{Pt}(T) = \rho(T) \frac{S}{L} \quad (2)$$

여기서, ρ(T)는 백금의 온도저항계수(3.927×10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>), S는 단면적이며 L은 길이를 의미한다. 접촉연소식 센서의 기본회로 Fig. 3에 나타낸 검지소자와 온도보상소자로 구성되는 브리지회로가 사용되며 연소반응에 의한 검지소자의 저항변화는 식 (3)와 같이 나타낼 수 있으며

$$\Delta R_s = \rho(T) \cdot \Delta T = \rho(T) \cdot \left( \frac{\alpha m Q}{C_p} \right) \quad (3)$$

ΔT는 가연성가스의 접촉연소에 의한 온도상승이며 Cp는 검지소자의 열용량, m은 가연성가스의 농도, Q는 가연성가스의 연소열, α는 검지소자의 촉매성능에 따라 결정되는 상수를 의미하며 ρ, α, C는 검지소자의 재질, 형상, 구조, 표면처리 등에 의해 결정된다.<sup>7)</sup>



Fig. 4. Measuring equipment for the gas sensitivity.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 가스농도에 따른 출력전압

Fig. 5의 각 시편에 2.2 V를 인가하여 가스농도에 따른 출력전압의 변화를 나타내었다. 이소부탄으로 측정 한 시편은 가스농도가 증가함에 따라 선형적으로 이소부탄에서는 8 mV에서 50 mV로, 메탄에서는 5 mV에서 35 mV의 출력을 구할 수 있었다.

이러한 출력은 가스농도에 비례하는데 가스의 존재는 식 (4)에 의하여 출력을 구할 수 있었다.

$$\Delta V = \Delta R / (4R) \cdot V_i \quad (4)$$

여기서,  $\Delta V$ 는 출력이고,  $\Delta R$ 은 감지소자의 저항변화,  $R$ 은 Pt코일의 전기저항이며  $V_i$ 는 센서 인가전압을 나타

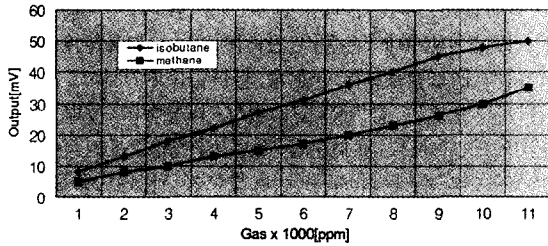


Fig. 5. Output is proportional to the gas.

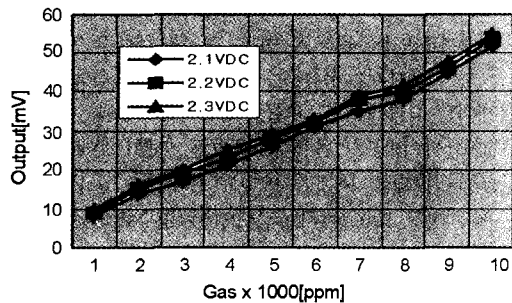


Fig. 6. Output characteristics of sensor with each voltage(LPG).

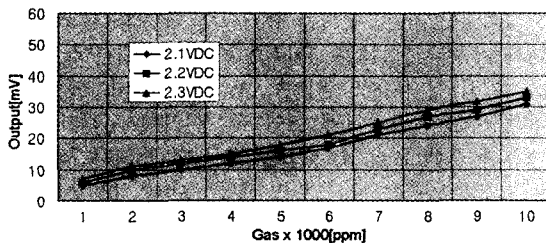


Fig. 7. Output characteristics of sensor with each voltage(LNG).

낸다. 점진적인 선형적 증가 출력을 측정할 수 있었으며 이는 센서에서 발생하는 열과 주위온도 상승으로 인한 감도센서 전기저항 값의 증가에 의해 출력전압은 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 Pt촉매의 온도에 대한 저항변화가 미소하나 센서가 조금씩 산화됨으로 인하여 센서감도의 특성을 둔감하게 한 것이라고 생각된다.

#### 3.2 센서 인가 전압에 따른 출력전압

Fig. 6 및 7은 가스농도를 증가시킴에 따라 각각 센서에 직류인가전압(2.1 V, 2.2 V, 2.3 V)를 상온 23°C에서 계속 인가한 후 발생하는 출력전압의 변화를 측정하였다.

센서에 직류 인가전압(2.1 V, 2.2 V, 2.3 V)을 인가한 시편은 LPG, LNG 가스 농도가 증가함에 따라 2.3 V, 2.2 V, 2.1 V의 인가전압별로 선형적 증가를 보이면서 점진적으로 출력전압이 증가하였다.

이는 출력전압에 따른 가스센서소자 시편내의 담체 부분에서 소자 온도 상승에 따른 저항변화를 가져옴으로 전기적인 특성변화를 일으킨 것이라 생각된다.

#### 3.3 온 · 습도특성에 따른 출력전압

Fig. 8 및 9는 20°C와 40°C에서 가스농도에 따른 출력전압의 변화를 측정한 결과로써 센서에 미치는 습도의 영향을 알아보려고 상승인 65[%]RH와 고습인

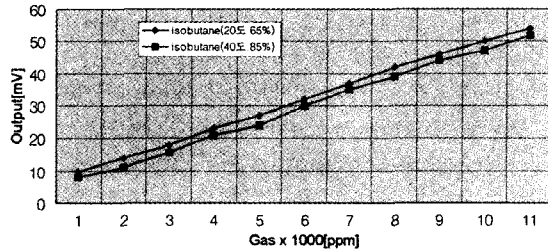


Fig. 8. Output characteristics of sensor with each temperature and relative humidity(LPG).

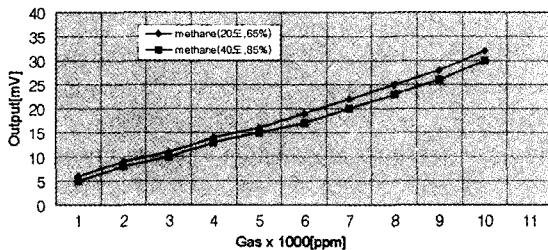


Fig. 9. Output characteristics of sensor with each temperature and relative humidity(LNG).

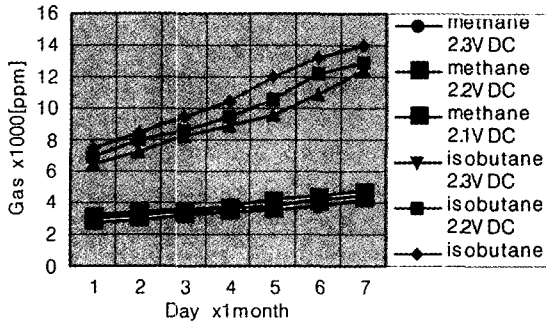


Fig. 10. Long term output characteristics of sensor with each LPG and LNG.

85[%]RH를 설정하여 시험을 하였다. 측정횟수가 증가함에 따라 선형적인 출력전압의 증가를 가져왔다. 이는 센서의 온도가 높아짐에 따라 출력전압이 증가하는 현상이 나타남을 알 수 있었다. 이는 온도, 습도의 영향에 따른 센서에 2.2VDC전원을 공급하는 전압회로에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 따라서 정전압회로에 온도특성이 적합한 알루미늄계 제너다이오드를 사용함으로써 온도변화에 대한 센서의 출력 변화가 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있었으며 이는 센서에 인가되는 전압을 발생시켜 사용한 결과라고 생각된다.

### 3.4 경년변화 특성에 따른 농도변화

Fig. 10은 210일간 센서의 변화를 30일 간격으로 센서 직류 전압(2.1V, 2.2V, 2.3V)로 인가하여 LPG 및 LNG 가스농도 변화를 측정된 결과이다. 센서에 미치는 경시변화 특성을 알아보기 위하여 시험을 하였다. 경과일수가 증가함에 따라 DC2.2V를 인가한 경우 LPG에서 농도 변화는 7%~13%까지 증가하였으며, LNG 경우에는 안정적이지만 센서 직류 인가전압(2.1V, 2.2V, 2.3V)의 순서대로 가스농도가 선형적인 농도 증가를 가져왔다. 이는 센서의 경년변화로 인하여 센서의 감도 변화가 둔감함을 알았고, 센서의 초기감도는 양호하지만 경과일 수에 따라 감도측정을 할 경우 촉매가 점점 분리되어 감도가 열화된 결과라고 생각된다.

## 4. 결 론

가스누출로 인한 화재, 폭발로 인한 인명과 재산의 손실 및 사회전반에 미치는 간접적인 피해로 인한 사회기간산업 유지에 큰 문제가 될 수 있다는 사실에 착안하여 센서를 자체 제작하여 가스농도별로 인가전압에 따른 온·습도특성 및 210일간 센서의 변화를 30

일 간격으로 경년변화를 측정하는 자동계측 시스템을 자체 개발하여 실험을 하였다.

따라서 본 논문에서는 접촉연소식 가스탐지소자의 경년변화에 의한 감도특성 시험 및 전기적 특성 변화를 실험하고 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가스농도에 따른 출력전압의 변화는 센서에서 발생하는 열과 주위온도 상승에 의한 센서저항값의 변화로 인한 원인으로 인하여 선형적인 출력전압의 증가하는 센서감도의 특성을 확인할 수 있었다.

2) 가스센서소자 시편내부 절연층 부분에서의 인장변형에 따른 저항변화를 가짐으로 인하여 센서 직류인가전압(2.3V, 2.2V, 2.1V)의 순서대로 선형적인 전기적 특성변화에 의한 출력전압이 증가됨을 알 수 있었다.

3) 센서의 특성은 20°C, 65[%]RH와 40°C, 85[%]RH에 대하여 가스농도별 출력전압을 구한 결과 온도·습도의 증가에 따라 출력전압이 미소하게 감소됨을 확인하였으나 전반적으로 선형적인 특성을 지닌 출력을 얻을 수 있었다.

4) 센서의 특성에 대한 장기성능시험 결과 경년변화에 따라 감도특성이 감쇄함을 알 수 있었다. 따라서 향후에는 미소한 저항변화를 검출하여 접촉연소식 센서의 고감도화 개발 및 장기안정성을 기하기 위하여 내열 및 촉매활성도 향상은 물론 온도변화에 따른 부품소자의 보정이 향후에는 필요하며, 이에 따른 연구가 진행되어 경시변화가 없는 신뢰성 있는 센서의 개발로 가스로 인한 화재사고를 미연에 방지되어야 한다.

## 참고문헌

1. P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid State Gas Sensors", pp. 12-31(1987).
2. J. G. Firth and H. B. Hollad, "Catalytic Oxidation of Methane on Zeolites Rhodium, Iridium, Palladium and Platinum", Trans. Faraday Soc, Vol. 65, pp. 1881-1896(1969).
3. H. L. Frisch et al., "Two and Three Component Interpenetrating Polymer Networks", Polym. Eng. & Sci., Mid-June, Vol. 25, No. 8, pp. 483-493(1985).
4. 米田 登貴彦, "接觸燃燒式 sensor",オートメイション, Vol. 24. No. 7, pp. 174-177(1979).
5. A. Von Hippel, "Electric Breakdown of Solid and Liquid Insulators", J. Appl. Phys. Vol. 8, pp. 815-832(1937).
6. P. T. Moseley and B. C. Tofield, "Solid State Gas Sensors", pp. 12-31(1987).
7. 가스안전기술연구센터, "가스누설경보기의 특성측정 및 성능향상에 관한 연구", pp. 25-41(1998).