

불화물을 이용한 산소센서의 제조 및 특성

이재현, 홍영호, 장동근, 이병택, 김태훈, 이덕동
경북대학교 전자공학과

Fabrication and Characteristics of Oxygen Gas Sensor using Fluoride Compounds

Jae-Hyun Lee, Young-Ho Hong, Dong-kun Jang, Byung-Taek Lee, Tae-Hoon Kim, Duk-Dong Lee
Dept. of electronics Kyungpook National university

Abstract

Fluoride compound potentiometric cell oxygen sensors were fabricated for the measurement of oxygen pressure in the low temperature range (300°K-500°K). The disk type sensors consist of a reference Air(O₂:21%):Ag, a solid electrolyte SrF₂, and a sensing metal Ag electrode. And the buried reference electrode type sensor have a NiO/Ni reference electrode. The open circuit emf of the cell showed high sensitivity to oxygen gas (60mV) at the measuring temperature 200°C. Also, The buried reference electrode type sensor showed 30mV from 1% to 10% oxygen pressure range.

1. 서 론

모든 연소장치나 설비 및 내연 기관등에는 산소 가스의 유입을 필요로 하며 산소가스는 연료 에너지 뿐만 아니라 각종 공업용 열에너지원의 주요 수단이 된다. 예를 들면 보일러, 소성로 및 자동 차엔진등에서 이들에 공급되는 산소량의 조절은 매우 중요한 인자가 되며 산소량을 조절하는 일은 연료의 효율적 이용과 직결된다.^(1,3) 따라서 불완전 연소성분을 최소화하여 연소효율을 높이는 일은 불가결한 과제로서 이를 위해 공연비조절이 가능한 산소센서에 대한 연구가 다각도로 이루어지고 있다.

현재 산소감지소자에 대한 연구는 국내외적으로 활발히 진행되고 있으며, 특히 ZrO₂계 세라믹스를 이용한 산소센서가 내연기관 연소제어용으로 응용되고 있다. 최근에는 불소화합물이나, 산화티타늄, 산화코발트, 산화니오비움등의 산화물 반도체를 이용한 산소가스 감지소자를 개발하여 보다 높은 성능과 경제성을 기하려는 노력이 이루어지고 있다.⁽⁴⁾

그 중 불소화합물 반도체를 이용한 셀은, 낮은 온도에서 산소가스의 검지가 가능하고, 전압전류 관계가 대략적인 직선관계를 이루며, 소형화가 가능하여 적은 소비전력으로 구동이 가능하다는 잇점이 있다.^(5,6) 그러나 이 셀은 저온에서 사용하므로 반응속도가 매우 느리며, 응답의 재현성, 안정성, 감도 면에서 불충분하여, 산소센서로서 실용화에 이르지 못하고 있는 실정이다.^(7,8,9)

본 실험에서는 연소장치로부터 배출되는 가스중에 함유된 산소가스를 선택적으로 검지하고 그 양을 측정할 수 있는 불화물 고체 전해질형 소자를 개발하고 산소분압에 따른 감도특성을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

1) 시편의 제조

그림 1은 본 실험에서 사용한 불화물 고체 전해질의 제조공정을 나타낸 것이다. 소자의 제조는 일반적인 요업소결체의 제조공정을 따랐으며, 실험에 사용한 원료물질은 순도 99.9%의 Aldrich Chemical Company, Inc의 SrF₂ 분말을 사용하였으며, 첨가물로 동 회사의 YF₃를 적당량씩 넣어 물비로 평량하였다. 평량된 분말을 습식 불밀 방법으로 24시간 혼합하여 110°C에서 충분히 건조시켰다. 건조후, 알루미늄 도가니에 넣어 전기로에서 500°C 2시간 하소하였다. 하소분말은 전술한 혼합과정과 동일한 방법으로 혼합분쇄하여 약 110°C에서 건조시켰다. 이렇게 하여 얻어진 분말에 0.5wt%가 되게 PVA 수용액을 첨가하여 잘 혼합한 후 과립상의 분말을 만들었다. 이 분말을 다이스에 넣고 약 5ton/cm²의 압력으로 5분간 가압 성형하였다. 가압 성형된 시편을 공기중에서 600°C 2시간 유지하여 바인더를 휘발시키고, 700 - 900°C에서 각각 3시간 열처리 하였다. 여기에 Pt 또는 Ag 페이스트를 스크린 프린팅한후에 공기중에서 600°C 30분 동안 경화하여 전극을 형성하였다. 기준전극 내장형의 경우 기준전극으로는 Air (O₂:21%):Ag와 산화니켈을 사용하였으며 Ni/NiO가 7:3의 비율로 섞인것을 사용하였다.

그림 2-A 은 본 실험에서 사용된 소자의 형태를 나타낸 것이다. 소자는 직경이 10mm이고 두께가 1mm의 전해질 시편을 석영관 유리끝에 부착하여 측정하였다. 기준전극으로 Air:Ag를 사용하였으며, 감지전극으로는 Ag를 사용하였다. 산화물 기준전극 Ni/NiO의 경우에는 기준전극용 디스크시편을 그림 2-B와 같은 모양으로 전해질과 밀착시 되게 한후, 기준전극을 Aron inorganic adhesive로 봉입 부착하였다.

2) 특성 측정

그림 3은 산소에 대한 감도 특성을 조사하기 위하여 제작한 산소분압 측정 장치도이다. 센서 시편을 정온도 조절이 가능한 전기로의 중앙부에

밀어 넣은후 혼합가스를 흘려 가며 측정하였다. 산소 분압은 초고순도의 N₂ 와 O₂ 가스의 비를 달리하여 조절하였으며, 시편을 전기로의 중앙부에 밀어 넣어 고정시킨후 기전력을 측정하였다. 기전력 측정에 사용된 계기는 Keithley 617 programmable electrometer 였다.

시편의 감도측정시 기준전극으로는 Air(O₂:21%) Ag 가 사용되었으며, Air가 기준전극으로 잘 동작하도록 하기 위해서 중앙부에 작은 유리관을 이용하여 Air를 순환시켰다. 또한 기준전극(NiO/Ni) 내장형 시편의 경우에도 전술한것과 동일한 방법으로 전기로의 중앙에 위치시킨후 측정온도에서 충분히 안정화 시킨후 특성 측정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 공기분위기에서 3시간 열처리한 SrF₂ 산소센서 시편의 열처리 온도에 따른 밀도의 변화를 YF₃의 함량별로 나타낸 것이다. SrF₂의 이론밀도를 보면 4.23 g/cm³으로 알려져 있으며, 이온전도체로서의 특성을 나타내기 위해서는 94-96%의 소결밀도를 갖어야 한다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 800℃ 부근에서 열처리한 것이 가장 높은 소결밀도를 가짐을 알 수 있다. 소결 밀도가 850℃를 넘어서면서 점차로 밀도가 낮아짐을 보여 주고 있다.

그림 5는 SrF₂에 YF₃가 10mole% 첨가된 시편의 산소분압에 따른 감도특성을 보여주고 있다. 측정 온도에 따른 기전력 변화가 크게 나타났으나, 산소농도 변화가 1-10%로 변화시 약 60mV의 기전력 변화를 보였으며 온도에 따른 변화폭이 일정하였다. 이때 산소농도 21%에 대한 시편의 안과 밖의 기전력 차가 0mV를 나타내지 않음을 보여준다. 이는 시편 안과 밖의 미세구조의 차이로 생각되며 항상 초기기전력이 존재함을 알 수 있었다. 이것은 초기기전력을 고정시키면 온도에 따른 영향을 줄일수 있을 것으로 생각된다.

그림 6은 YF₃ 첨가량에 따른 SrF₂산소센서 시편의 감도특성을 보여주고 있다. 측정온도 200℃에서 보면 YF₃의 첨가량에 다른 변화폭이 0-10mole%까지는 거의 일정하였으나 10mole% 이상에서는 감소하였다.

그림 7은 800℃로 열처리된 시편의 측정온도에 따른 SrF₂/YF₃산소센서 시편의 산소 감지 특성을 보여주고 있다. 이 시편의 경우 측정온도에 따른 기전력의 변화폭이 50-60mV로 일정함을 보여주고 있다.

그림 8은 YF₃가 10mole% 첨가된 SrF₂ 산소센서 시편의 열처리 온도에 따른 산소감지특성을 측정 온도 200℃에서 나타낸 것이다. 열처리 온도가 800℃부근에서 큰 기전력 변화를 보이고 있다.

그림 9는 기준전극으로 NiO/Ni를 사용한 SrF₂/YF₃산소센서 시편의 산소분압에 따른 감도 특성이 다. 기준전극으로 NiO/Ni를 사용하였을시 센서 시편의 충분한 안정화를 위해서 측정온도에서 2시간 이상방치한 후에 측정하였다. 측정온도 300℃에서 가장 좋은 감도 특성을 나타냈으며, 산소분압이 1-10%로 변화시 약 30mV정도 변화하였다. NiO/Ni의 산소에 대한 전기화학 전위가 낮은 상태로 존재하므로 산소농도가 커짐에 따라 기전력 변화폭

이 상승하고 있다. 또한 400℃ 이상에서는 기전력 변화가 크게 감소하였다.

기준전극 삽입형 센서의 경우, 기전력변화는 아래의 식을 따르는 것으로 생각할 수 있다.

$$E' = E_0 + E_N$$

여기서 E₀는 초기 기전력, E_N은 Nernst 기전력이다.

4. 결 론

본 연구에서는 불화물계 센서의 최적의 제조조건 및 온도 안정성, 저온 동작을 위한 첨가제 개발에 중점을 두고 그에 대한 연구를 수행 하였다. 디스크형 시편의 경우에 Air(O₂:21%)를 기준전극으로 하였으며, Ag막을 감지전극으로 사용하였다. 디스크형 소자의 경우 밀도와 수축률의 결과를 토대로 800℃에서 열처리 하였고, 첨가물의 10mole% 일 경우에 산소농도 1%-10% 변화시 약 60mV 변화를 나타내었다. 기준전극 내장형 센서의 경우 감지전극으로 Air, Ag사용하고, 기준전극으로 NiO를 사용하였다. 기준전극 내장형 센서의 경우의 응답 특성은 동작온도 300℃에서 산소농도의 변화가 1%~10% 변화하였을때 기전력의 변화가 30mV 정도 였다.

참 고 문 헌

1. T. Y. Tien, H. L. Stadler, E.F.Gibbons and P. J. Zacmanidis - Ceramic Bulletin, Vol. 54, No. 3, PP. 280 - 285, 1975.
2. E.M Logathetis - Proc. 8th Automotive Materials conf., Ceramic Engineer and sic. proc. amer. Ceramin. Soc. Vol. 1 PP.281 -301, 1980.
3. M. J. Esper, E. M. Logothetis, and J. C. Chu - Society of Automotive Engineers, inc. PP. 518 - 526, 1980.
4. S. F. Chou and R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, pp. 506-513, Feb. 1983.
5. T. A. Ramanarayanan, M. L. Narula, and W. L. Worrell, J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology, pp. 1360 - 1363, Aug. 1979.
6. S. Kucheria and M. F. Berard, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 64, No. 10, pp. 594 - 600.
7. Carl Wagner, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science, Vol. 115, No. 9, pp. 933 - 935, Sep. 1968.
8. J. P. Lukaszewicz, N. Miura, and N. Yamazoe, Sensors and Actuators B1, pp. 195-198, 1990.
9. 河本祥二, Bulletin of the Ceramic Society of Japan : Ceramics Japan, Vol. 27 ,No. 2, pp. 105-111, 1992.

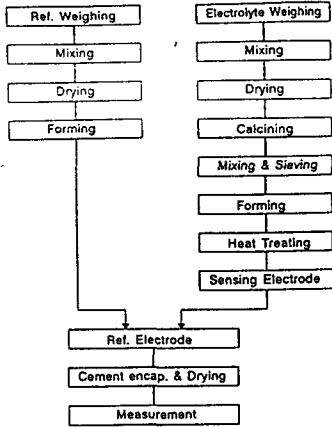
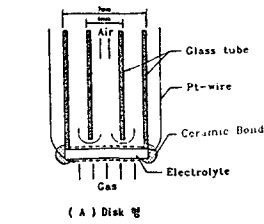
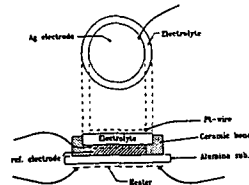


그림 1. 고저 전이질 산소센서의 제조 공정도



(A) Disk 형



(B) Ref. electrode 내장형

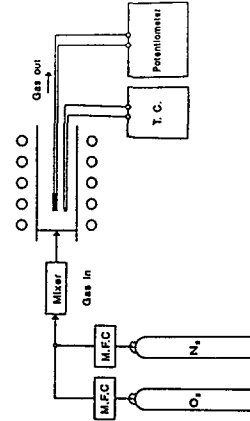


그림 3. 산소센서 시변의 측정 측정도

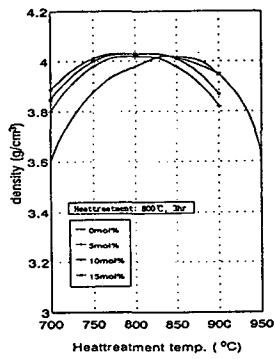


그림 4. SrF₂ 산소센서 시변의 열처리 온도에 따른 밀도의 변화

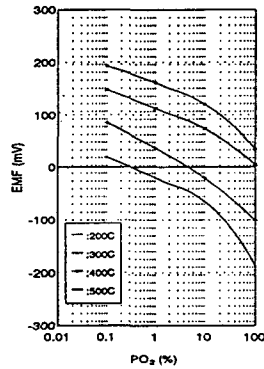


그림 5. SrF₂와 YF₃가 10mole 첨가된 시변의 여러속경온도별 산소분압에 따른 감도특성

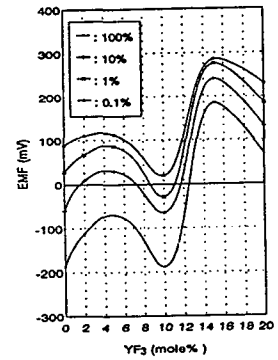


그림 6. YF₃ 첨가량에 따른 SrF₂ 산소센서 시변의 감도 특성 (속경온도: 200°C)

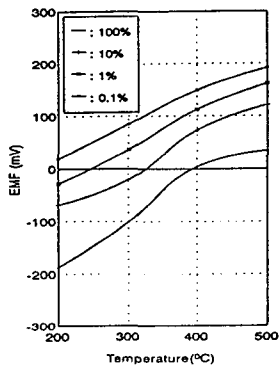


그림 7. 속경온도에 따른 SrF₂/YF₃ 산소센서 시변의 산소감지 특성 (SrF₂: 90mole, YF₃: 10mole, 열처리 온도: 800°C)

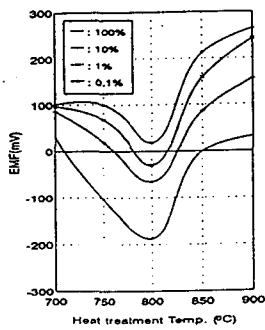


그림 8. 열처리 온도에 따른 SrF₂/YF₃ 산소센서 시변의 산소감지 특성 (속경온도: 200°C)

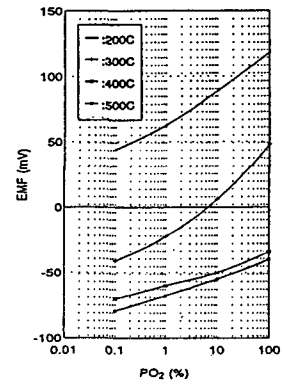


그림 9. 기준전극으로 NiO/Ni를 사용한 SrF₂/YF₃ 산소센서 시변의 산소분압에 따른 감도특성