

후막형 용존 산소 센서의 전기적 특성

이경준, 정경진, 이성필
경남대학교 전기전자공학부

Electrical properties of thick film dissolved oxygen sensors

Kyung-Jun Lee, Kyung-Jin Jung, Sung Pil Lee
Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungnam University

Abstract

The dissolved oxygen sensors with thick film type were fabricated for low cost products and the electrical properties were investigated in the different operating temperatures. Pt paste was used for working electrode and Ag/AgCl paste for reference electrode. The fabricated devices have fast response of current changes according to dissolved oxygen concentrations in the applied voltage of 0.6~0.8V. This is expected to apply a chip and/or disposal dissolved oxygen sensors.

Key Words : Dissolved oxygen sensor, thick film

1. 서론

용존 산소 (dissolved oxygen)란 물에 용해되어 있는 산소량을 일컬으며 단위로는 mg/l (ppm)[1]을 사용하는데, 공기 중의 산소와 수중의 조류에서 기인한다. 수중생물의 생존이 가능하기 위해서는 수중의 용존산소(DO)는 5 ppm 이상이어야 하며, BOD는 5 ppm[2] 이하라야 한다. 용존산소량으로도 하수의 오염도를 알 수 있는데 용존산소가 부족하면 혐기성 부패에 의하여 메탄가스가 발생하고 악취가 나는데, 그 정도는 용존산소나 생물학적 산소요구량의 차이에 따라 달라진다. 거의 모든 오염 물질이 산소를 소비하면서 분해되므로 수중의 용존 산소 농도 변화는 매우 중요하며 이 오염 현상을 방지하기 위하여 하폐수 처리장에서는 산소를 공급하면서 오염물질을 생화학적으로 처리하고 있다. 물의 온도가 저온일수록 용존산소는 증가하고, 순수한 물일 때 최대를 나타낸다. 온도가 높은 여름에는 겨울보다 산소의 용해도가 떨어지게 되어 용존 산소의 양이 부족하게 된다. 순수한 물일 경우 1 기압 0 ℃ 때는 14.62 ppm, 20 ℃에서 산소포화량은 9.17 ppm이고, 30 ℃ 때 약 7 ppm이 된다. 용존산소는 철, 망간, 구리, 그리고 질소 및 황 함유 화합물들의 산화-환원반응[3]에 영향을 미친다. 용존산소는 가능하면 포화되도록 유지하는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 암모니아 등의 산화성 물질들이 가능한 적어야 한다[4].

따라서 DO meter는 자연 수질 환경의 측정뿐만 아

니라 처리장에서도 가장 기본적이면서도 필수적인 계측기인 것이다. 지금의 DO센서 대부분들이 Clark [1]형으로 되어 있다. 하지만 이 Clark 형태의 DO 센서들은 대부분 고가의 금 등을 전극으로 사용하고 있기 때문에 고가이다. Clark형태의 산소 센서가 발표된 이후에 박막형 기술에 기반을 둔 산소 센서에 대한 연구[5-6]가 많이 이루어지고 있으며, 이에 따른 가스 투과막 등과 관련하여 제조과정, 전기 화학적 동작 및 특성에 관한 연구 자료들이 많이 보고되고 있다. 현재 DO meter는 국내 생산이 거의 이루어지지 않기 때문에 사용자들은 고가의 외국산 DO meter를 수입하여 사용하고 있는 실정이다[7].

본 연구는 Clark형 산소 센서가 부피가 크고 가격이 고가이기 때문에 박막 기술에 바탕을 둔 후막 형태의 스크린 프린트법을 이용한 빗살무늬 형태의 센서를 제작함으로써, 저렴하면서도 제조가 간편하고 우수한 응답특성을 지닌 센서를 제작하여 기존의 단점들을 보완하려고 하였다. 빗살 무늬 모양의 박막을 통해 전해액 속에서 일어나는 전기 화학반응[8]으로 산소의 농도 증가에 따른 전류를 측정하는 것이며, 응답 시간이 기존의 DO meter와 비교할 때, 거의 유사한 응답특성을 지니는 우수함을 보이게 되었다.

따라서 본 연구를 이용하여 자연 수질 환경의 지속적인 DO 측정을 통해 오염원 추적 및 감시 체제를 확립하여 수질 오염에 대한 피해를 줄일 수 있을 것으로 기대가 된다.

2. 실험

2.1 제작과정

후박형 산소 센서의 제작은 상용 스크린 프린팅법을 이용한 것으로 그 과정은 그림 1과 같다. 먼저 비금속으로 된 Pt가 인쇄될 마스크와 Ag/AgCl이 인쇄될 마스크 두 개를 제작한 뒤 알루미늄 기판 위에 원하는 물질을 각각 인쇄하여 Ag/AgCl의 경우 150 °C에서 40분 동안, Pt는 1100 °C~1200 °C(10°C/min)에서 30분 동안 각각 열처리하여 제작하였다. 이렇게 제작된 샘플의 박막 두께는 10 μm~20 μm 정도였다.

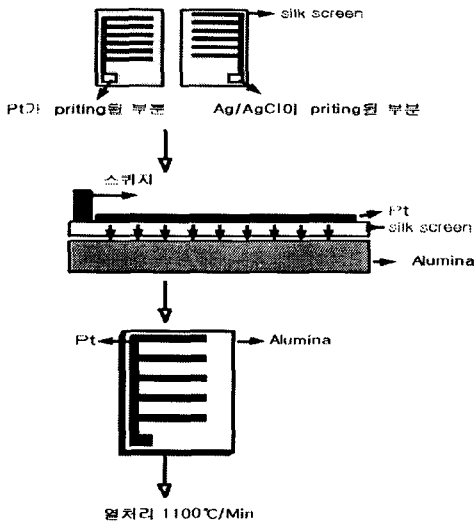


그림 1. 후박형 용존 산소 센서의 제작과정.

제작된 샘플의 종류와 실제 모습을 그림 2에 나타내고 있다. 샘플 1은 동작전극과 기준전극을 각지킨 모양으로 제작하였으며, 샘플 2는 동작전극을 가운데 두고 기준전극을 양쪽에서 각지킨 모양으로 제작하였다. 기판의 크기는 1.4 cm × 2.9 cm이며, 두 전극간의 간격은 화학 반응이 잘 일어나도록 0.4 mm로 제작하였다.

제작된 센서는 케이스를 제작하여 측정을 용이하도록 하였다. 그림 3은 필드에서 측정이 가능하도록 설계된 용존산소센서 케이스의 설계도이다. 전체 크기는 샘플의 크기에 맞게 가로 180 mm, 세로 380 mm로 제작하였다. 하단부분은 산소만 투과할 수 있도록 격막(membrane)이 마개에 끼워 넣어졌다. 격막이 있는 쪽 외에는 2중으로 고무링을 설치하여 외부

의 물이 샘플 안으로 들어오는 것을 차단시켰다. 케이스 안에는 전해액으로 반포화 상태의 KCl을 넣어 밀봉시켰다.

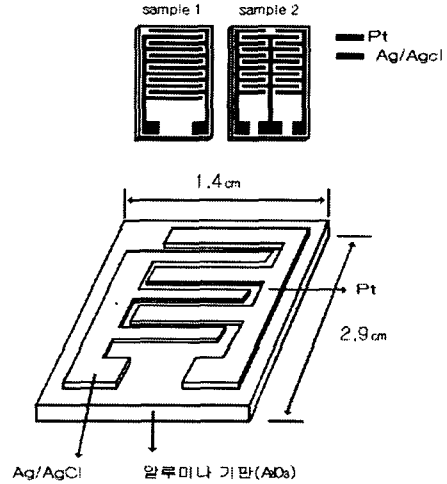


그림 2. 샘플형태의 단면도.

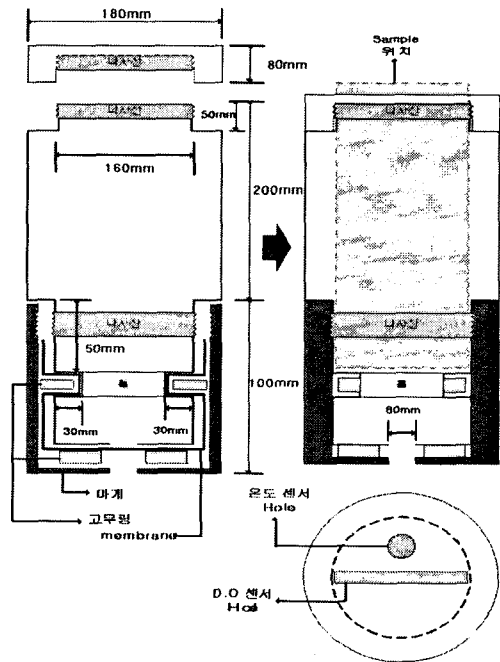


그림 3. 샘플이 들어갈 케이스의 단면도.

2.2 실험장치

실험에서 사용되어진 후막형 산소 센서의 측정장치의 개략도는 그림 4와 같다. 사각의 플라스크를 제작하여 증류수로 채운 다음 10분 동안 산소를 증류수에 주입하면서 산소 농도증가에 따른 전류 변화를 관찰하였다. 전해액으로 채워진 센서를 측정할 때 Pt 성분으로 된 동작 전극의 (-) 와 Ag/AgCl로 만든 기준전극의 (+)에 0.6 V ~ 0.8 V의 전압이 인가되면, 용존 산소가 격막을 투과하여 센서 내부로 들어가게 되고, 내부의 전극 표면에는 전기 화학 반응이 일어나 전류가 흐르게 된다. 이 경우 흐르는 전류의 크기는 일정 조건 하에서 용존 산소 농도에 비례하므

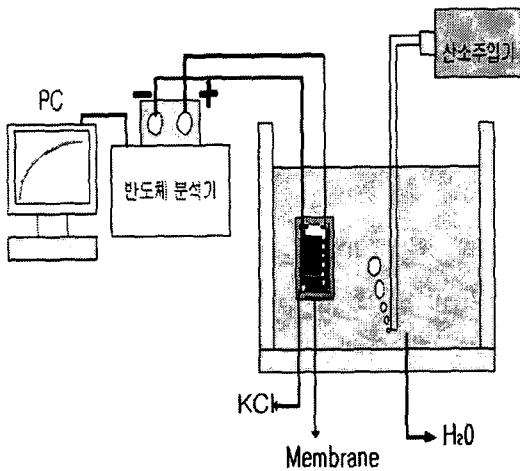
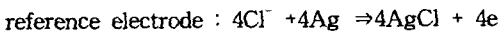
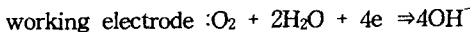


그림 4. 후막형 용존 산소 센서 시스템의 개략도.

로 이 전류를 측정하는 것에 의해 용존 산소 농도를 알 수 있다. 즉 격막을 투과한 산소 분자가 동작전극에서 기준전극으로 전자의 흐름이 발생되어 전류가 흐르게 되며, 이때 두 전극에서 이루어지는 화학 변화의 방정식[8]은 아래와 같다.



또한 DO 농도는 박막형의 양극 및 음극의 재질과 전해액 재질 그리고 산소투과막의 재질 등 여러 요인이 그 특성에 영향을 미칠 수 있다. 한편 이 센서의 기본적인 성능은 각종 요인에 의해서

정해지나 실용적인 측면에서 이 센서는 전극간을 흐르는 미소전류를 정확하게 검출할 수 있는 측정회로가 구비되어져야 한다.

3. 결과 및 고찰

샘플 1의 기준 전극에 0.6 V ~ 0.8 V를 인가하며 물의 온도 변화에 따른 결과를 그림 5와 그림 6에 나타나고 있다. 용존 산소의 변화에 따라 선형적인 응답성을 보이고 있으며, 시간이 지날수록 용존 산소가 증가하여 포화상태에 도달하게 되면 전류도 역시 포화에 이르게 되었다. A, B 및 C는 해당되는 물의 온도로 각각 20°C, 25°C 및 30°C이다. 그림에서 온도가 증가에 함에 따라 산소가 더 적게 용존되므로 전류의 변화는 온도가 증가할수록 변화가 더 적게 흐름을 알 수 있다. 샘플 1과 샘플 2의 비교측정 결과 샘플 2의 경우 전체적으로 응답특성이 우수하게 관찰되었다.

제작된 샘플 2와 상용 용존산소 미터를 비교 측정한 결과를 그림 7에 나타내었다. 본 연구에서 제작한 후막형 용존산소 센서와 상용 용존산소 미터 공히 물 속에 녹아있는 용존 산소와 반응하여 소자의 전류가 포화점에 도달할 때까지의 시간은 약 30초로 측정되었다.

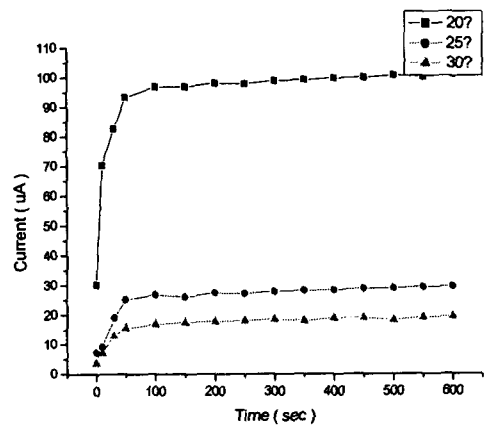


그림 5. 시간에 대한 전류변화 특성(샘플 1).

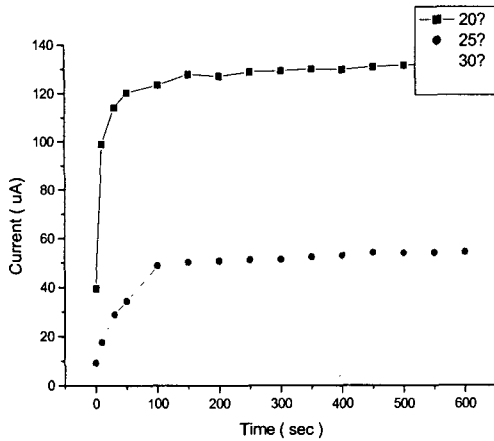


그림 6. 시간에 대한 전류변화 특성(샘플 2).

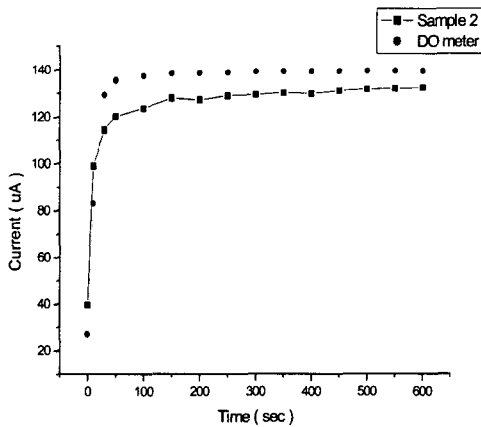


그림 7. 샘플 2와 상용 DO meter의 비교.

3. 결과 및 고찰

기존의 Bulk 형태가 아닌 스크린 프린팅 법을 이용하여 후막형으로 센서를 제조함으로써 저렴하고 간단하게 제조할 수가 있었다. 샘플 형태를 달리하였을 때 샘플 2가 샘플 1보다 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 물의 온도에 따른 특성에서는 온도가 높을수록 용존되는 산소의 양은 적어지기 때문에 전기적 특성은 떨어졌다. 산소 농도에 따른 전류의 변화를 측정된 결과 상용 용존산소 미터와 비교했을 때 포화에 이르는 전류의 응답 시간이 거의 유사하여 상용 용존산소센서를 대체할 수 있을 것으로 기

대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지원 RRC사업(연안역 폐자원 및 환경 연구센터) 연구비에 의하여 연구되었으며 저자 일동은 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] L. Clark, "Monitor and Control of blood and tissue oxygen tension", Trans. American Society of Artificial Internal Organs, 2 41-48, 1956.
- [2] D. Mogan and S. Weber, "Noise and single to noise ratio in electrochemical detectors", Anal. Chem., 56, 2560-2567, 1984.
- [3] Linek, V., Vacda, V., sinkule, J. and Bense. P. Measurement of Oxygen by membrane Covered Probes, Ellis Horwood Ltd 1988.
- [4] H. Hinkers, C. Sundermeier, R. Lürük, F. Walfort, K. Cammann, M. Knoll, Amperometric microelectrode array in containment technology, Sensors Actuators B 26-27 398-400, 1995.
- [5] M. Prudenziati, B. Morten, Thick-film sensors-an overview, Sensors and Actuators 10 65-82, 1986.
- [6] M. L. Hitchman, "Measurement Dissolved Oxygen", John Wiley & Sons New York, 1978.
- [7] V. Karagounis, L. Lun, C.C. Liu, A thick-film multiple component three electrode sensor, IEEE Trans. Biomed-eng., BME-33 2 108-112, 1986
- [8] M.L. Hitchman, The Measurement of Dissolved Oxygen. New York:Wiley, 1978
- [9] P. Hartmman, M.J.P. Leiner, M.E. Lippitsch, Response characteristics of luminescent oxygen sensors. Sens. Actuators B 29 251-257, 1995.
- [10] H. Kohler, W. Gopel, Mixed valent tungsten oxides:new electrode material for the potentiometric detection of dissolved oxygen at temperature below 35°C. Sens. Actuators. B 4 345-354, 1992.
- [11] A. M. Weisberg, "Metal Finishing", Metals and Platics Pub., 1983