

갈바니식 산소센서의 특성에 관한 연구

조동희[†] · 박면용 · 이병조 · 정구춘 · 박종만 · 이경재 · 정성숙 · 박선영 · 이광우*

건국대학교 화학과

한국표준과학연구원 화학분석실*

(1994. 8. 16. 접수)

Study on Characterization of Galvanic Oxygen Sensor

Dong-Hoe Cho[†], Myon-Yong Park, Byoung-Cho Lee, Koo-Chun Chung, Jongman Park,

Kyeong-Jae Lee, Sung-Sook Chung, Sun-Young Park, Kwang-Woo Lee*

Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul 133-701, Korea

*Inorganic Analytical Lab., Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon 305-606, Korea

(Received Aug. 16, 1994)

요약 : 이 갈바니식 산소센서의 산소농도 측정범위는 0.0~20.0%이었다. 산소환원 전극으로 금 또는 은을 이용하여 산소농도 변화에 따른 재현성 있는 응답시간 및 감도를 얻었다. 산화전극으로는 Pb-Sn-Ca 합금을 이용하였다. 산소 선택 투과막은 소수성이며 다공성 물질인 테플론을 이용하여 두께 변화에 따른 온도(10~50℃) 및 습도(R. H 0~99%)에 미치는 영향을 연구하였다. 전해질은 아세트산납 완충 용액을 이용하여 출력전압을 증가시켰으며, 센서의 수명을 길게 하였다.

Abstract : The detection range of this galvanic oxygen sensor for oxygen concentration was 0.0% to 20.0%. By using gold or silver as cathode, reproducible response time and sensitivity to change of oxygen concentration were observed. The anode was Pb-Sn-Ca alloy. Oxygen selective permeable membrane was hydrophobic and porous Teflon film. The effect of the membranes varying in thickness have been studied on the temperature(10~50℃) and relative humidity(R. H 0~99%). Lead acetate buffer solution as the electrolyte has shown a high output voltage and longer life.

Key words : Galvanic Oxygen Sensor, Oxygen Permeable Membrane

1. 서론

화학센서는 환경 측정 또는 대상 시료에 따라 용액 중의 성분을 감지하는 이온센서와 가스센서로 대별된다. 이온센서에 대한 연구는 1906년 Cremer가 유리전극을 개발한 이래 수많은 종류의 전극들이 개발, 응용

되었고, 가스센서는 반도체방식을 이용한 방법들이 연구되어 왔다. 산소센서는 고체 전해질형³⁻⁶과 갈바니형^{7,8}의 두 가지 방식으로 구분되고, 전자는 ZrO₂, Y₂O₃, SnO₂ 등을 사용한 것이 보고된 바 있으나 전해질과 전극저항을 작게 하기 위해서 고온을 필요로 하는 것이 결점이고, 동작온도를 낮추기 위한 연구에 많은 노력

이 기울여지고 있다. 갈바니식 산소센서는 1952년 Hersh⁴가 감도가 좋은 셀을 개발하여 혼합 가스 중에 함유된 저농도의 미량 산소분석에 사용되어 왔으나, 고농도의 분석에는 적합하지 않고, 유지 및 휴대하기가 어렵다는 단점이 있다. 전기화학식 산소센서에서는 산소가 대부분 귀금속 전극에서 환원되며, 이 때 산소의 양에 비례하는 환원전류가 흐른다는 성질을 이용하고 있다.^{10, 11} 이 산소센서는 각기 다른 물질로 구성된 환원전극을 사용하고 있으며, 산화전극이 기준전극의 역할을 겸하도록 만들어 외부로부터의 전원 공급 없이 자발적인 산소환원전류가 흐르는 상태의 산소센서가 가장 많이 사용되고 있으나, 이에 따른 연구개발이 미흡한 실정이다.

본 연구에 사용된 센서는 가스상태의 반응물질에 사용하기 위해 산소 투과 및 확산막은 다공성 물질을 선택했으며, 센서의 크기와 무게를 소형화하기 위해 확산거리가 짧은 pasted diffusion electrode 형태로 제작하였고, 이에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다. 산소 선택적 투과막은 온도 및 습도에 영향을 작게 받게 하기 위하여 소수성이면서, 다공성 물질을 선택하였고, 아세트산납 완충용액을 전해질 용액으로 사용하여 PbO 산화막의 용해도를 증가시켜 수명을 연장하는 방법과¹², 또 센서의 감도 및 재현성, 안정성, 선형성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

2.1.1. 산소센서 전지통

전지통(직경 14mm, 길이 35mm, 두께 0.1mm)은 스테인레스를 사용하였고, 내부는 니켈 금속으로 도금하였다.

2.1.2. 환원전극 및 산소 투과막

테플론막(미국 ZITEX Co. 제품)은 구멍 크기가 20 μ m이고, 두께가 0.02mm이다. PTFE Sealing Tape(미국 NICHAS Co.)은 두께가 0.10mm이고, Teflon HYPER GORE TEX(JAPAN GORE TEX Co. 100% PTEE)는 두께가 2.00mm인 것을 나누어 두께를 0.75, 1.25, 2.00mm로 조절하여 사용하였다. 테플론 분말(Dupont Co. 800 mesh)로부터 만든 디스크는 두께를 조절하면서, 5 Ton/cm²의 압력으로 2분간 가압 성형하였다. 집전체(Collector)는 Ni-sponge(ELECH

RESERCH Corp. ERC-614)를 punching한 후 전기를 통하지 않는 자동환원 방법으로 금을 도금하여 사용하였다. 무전해질 도금 시약은 Duplex(Dupont Co.) 25g과 시안산금칼륨(Aldrich Co.) 0.5g을 증류수 500ml에 녹인 다음, 80 $^{\circ}$ C로 가열한 후, pH 6~7 되게 조절하여 맑은 용액으로 만든다. 그 후, 실온으로 식혀 니켈 스폰지 디스크를 넣어 도금하였다. 환원전극 제조는 테플론막에 은(DOTITE Electroconductives, Fujikura Kasei Co. Ltd.)을 페스트하는 방법과 전자현미경용 진공 증착기를 이용하여 15mA에서 300초 동안 금을 증착시키는 방법으로 환원전극을 제조하였다.

2.1.3. 산화양극

산화양극의 납성분은 자동차용 축전지 제조용으로 Pb 99.33%, Sn 0.51%, Ca 0.11%, Bi 0.01%, 기타 0.04%(Sb, Cu, Zn, Fe, Al)를 함유한 납합금을 사용하였다.

2.1.4. 전해질

전해질 시약은 Aldrich Co. G. R급 시약 4M 아세트산나트륨, 0.1M 아세트산납, 5M 아세트산 혼합액을 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH=6.2로 조절하였다.

2.2. 센서 구성

Fig. 1에 나타낸 센서 구성의 anode는 L자형의 납합금을 니켈 캔에 뿔납으로 접지시켰고, cathode는

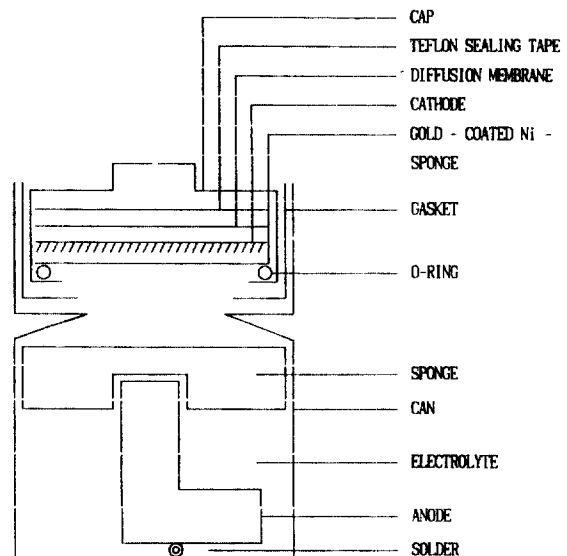


Fig. 1. Schematic diagram of oxygen sensor

Teflon막 위에 금 진공 증착 및 은을 도포하였다. 산소 환원전극과 산화전극의 접촉 효과를 높이기 위해서 니켈 스폰지에 금을 도금시켜 집전체(collector)로 사용하였고, can 안에는 전해질 용액 약 4m³/를 주입하고, 여기에 전해질 용액에 침지시켜 공기를 제거한 스폰지를 anode 위에 놓아 전해질 용액의 휘발과 유출을 방지하였다. 산소 투과 확산막은 Teflon계를 사용하였고, 그 위에 cap을 놓고, 양극의 접촉을 방지하기 위하여 가스켓을 사이에 두고 capping 기제로 밀봉하여 산소 센서를 제작하였다.

2.3. 기기 및 측정장치

2.3.1. 기기

산소 투과도는 K316 IPI TYPE Film Oxygen Permeability Meter(RIKASEIKI KOKYO Co. LTD)를 이용하여 측정하였고, 전자현미경(JEOL LTD. JEOL-5200)으로 막의 다공성을 조사하였다. 환원전극의 전기화학적 특성은 Bipotentiostat(Pine Instrument)와 Electrochemical Analyzer with Low Current Module Impedance Module(BAS 100B/W)을 이용하여 측정하였고, 원자흡수분광계(Varian Spectra AA-300)와 유도쌍플라즈마(ICP Applied Research Lab.-3410)로 산화전극의 납조성비를 분석하였다. 산소농도별 변화 조절장치는 질소를 바탕가스로 사용하여 가스 유량조절기(FLO-BOX SIERRA Ins.)를 이용하여 조절하였다.

2.3.2. 측정장치

Fig. 2의 측정장치는 산소농도에 비례하는 전류를 측정하기 위하여 양단에 50 Ω 저항기를 연결시켜 전압을 컴퓨터와 기록기로서 측정 기록하였다. 산소센서의 측정 chamber는 PVC관을 이용하여 다채널 방식으로 6개의 센서를 동시에 분석할 수 있도록 제작하였다. 산소농도 조절은 GAS MASS FLOW & AIR VELOCITY MONITOR를 이용하여 질소와 산소가스의 흐름량을 조절하였다.

2.4. 실험방법

Fig. 1의 센서 구성에서 전해질용액의 유출을 방지하기 위하여 can 및 cap, gasket의 내부에 폴타르를 칠했고, 전해질용액과 환원전극 사이에는 스폰지와 니켈 스폰지에 무전해질 금도금한 것을 이용하여 접촉효과를 증가시켰다. 산화전극은 납땀하여 can에 접지시켰

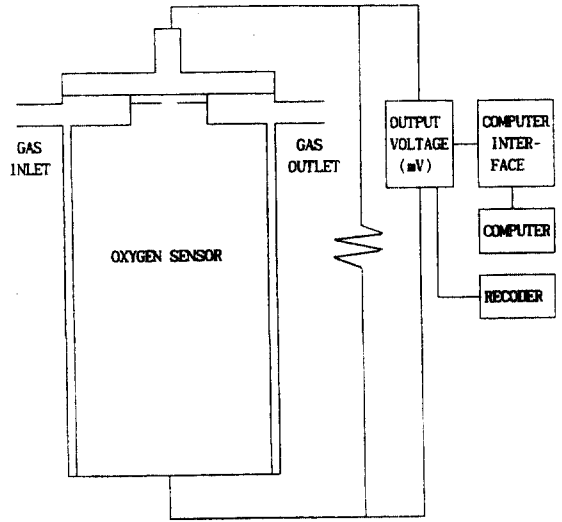


Fig. 2. Electric measuring system of oxygen sensor.

으며, Fig. 1에 도시한 것과 같이 can에 환원전극의 cap을 놓고, capping 기제로 밀봉하여 센서를 제작하였다. 산소센서의 감응전위값은 Fig. 2와 같은 측정장치를 이용하였다. 산소농도에 비례하는 전류를 측정하기 위하여 여기에 저항기를 연결하고, 저항기의 양단의 전압을 컴퓨터와 기록기로서 측정 기록하였다. 산소농도를 조절하기 위하여 질소와 산소의 혼합가스를 GAS MASS FLOW & AIR VELOCITY MONITOR를 이용하여 두 가지 기체의 흐름량을 0%, 5%, 10%, 20%로 조절하였다. 산소 선택 투과막은 테플론 막 스폰지 형태와 테플론 분말 디스크 형태의 각 두께 변화 및 산소 농도 변화에 따른 온도와 습도의 영향을 조사하였고, 환원전극의 변화에 따른 전기화학적 특성과 산소 농도별 전위값 측정 및 전지 구성에 따른 응답 시간을 측정하였다. 투과막의 온도 영향 실험은 10 $^{\circ}$ C ~ 50 $^{\circ}$ C에서 측정하였고, 습도 영향 실험은 25 $^{\circ}$ C에서 혼합가스를 실리카 겔에 통과시키는 방법과 혼합 가스를 기포 발생장치에 2회 통과시켜 센서에 주입시키는 방법을 이용하여 상대습도 변화에 의한 바탕전위값과 산소 농도비의 전위값을 조사하였다. 감도는 산소농도 변화 대 질소를 교대로 주입한 후, 이에 따른 바탕전류, 안정성, 재현성 등을 조사하였고, 응답 시간은 포화 전위값의 90% 이상의 전위값이 나타날 때까지 걸리는 시간을 측정하였다. 각각 제작된 센서는 질소 분위기에서 1주일 동안 숙성시켰고, 측정하기 전에는 양극과

음극 사이에 저항을 연결하여 1시간 동안 예비동작시킨 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 환원 음극 재질에 따른 전기화학적 특성

환원 음극 재질로서는 테플론에 금을 진공 증착한 전극과 은을 페스트한 전극을 사용하였다. 금과 은을 선택한 것은 환원전극에서 산소분자의 O-O 결합이 쉽게 끊어지지 않기 때문에 필요한 속도로 산소의 환원 반응을 촉진시키는 적당한 촉매역할을 제공하기 위해서이다. 또 한편으로는 환원전위의 전달이 전기저항의 감소를 기대할 수 있기 때문에 금도금 테플론막을 이용하였다. 환원전극은 산소분자를 환원시켜야 하며, 환원 반응의 중간 생성물인 과산화수소를 분해시킬 수 있어야 한다¹¹ 환원전극 표면에서 일어나는 전기화학적 반응은 전자의 이동이 전극과 용액의 경계면을 통해 일어나고, 반응속도는 전극에 걸린 전압과 관계가 있다. 전극물질에 따라 반응속도가 차이가 나는 것을 설명하기 위하여 여러 이론이 제안되었으나, 아직 명확하게 설명할 수 있는 이론이 정립되지 않은 상태로 남아 있고, 전극물질의 구조적 차이나 기하학적 현상에 의해 영향을 받을 것이라는 직관적인 추측만 하고 있을 뿐이다.¹⁰ 이러한 촉매의 전기화학적 특성은 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 전극의 제작방법이 상이하면 전극의 유효 표면적이 다르므로 전류밀도의 직접적인 비교는 불가능하다. 그러나 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 금전극(Fig. 3(A))의 산소환원 과전압이 은전극(Fig. 3(B))에 비하여 약 100mV 정도 낮게 나타나 보다 좋은 산소환원 특성을 나타내므로 테플론막에 금전극을 진공 증착시켜 환원전극으로 사용하였다.

그리고 은전극은 값이 싸지만 사용 중에 얇은 은전극이 아세트산 완충용액에 부식되어 효율이 감소된다. 그러므로 금전극이 은전극보다 우수하였다. 환원전극막 테플론은 (Fig. 4(A))에서 나타낸 바와 같이 그물상 구조를 가지고 있다.

이 구조(A)는 테플론막을 만들 때, 원형 막대를 선반으로 얇게 깎기 때문에 이때 막이 밀려 막상을 나타내게 된다. 테플론막이 얇을수록 망상구조의 구멍이 크게 나타났다. 구조(B)는 HYPER GORE TEX를 얇게 만들 때, 밀려서 생긴 선형의 구조이고, 구조(C)는 가압중에 막이 밀려 생긴 망상구조이다. 환원전극

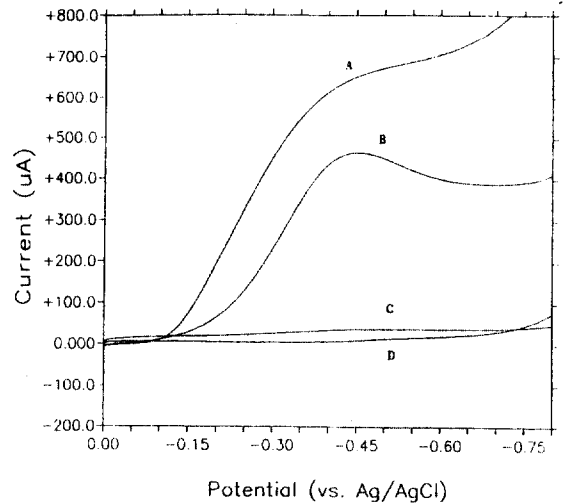
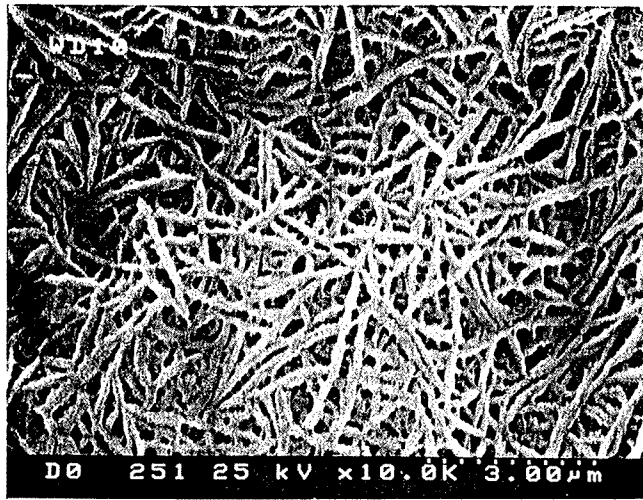


Fig. 3. Cyclic voltammograms for O_2 reduction in O_2 saturated 0.1M NaOH solution : Gold coated on Teflon membrane by sputtering(A) : Silver pasted on Teflon membrane(B) : Background gold electrode(C) : Background silver electrode.(D)

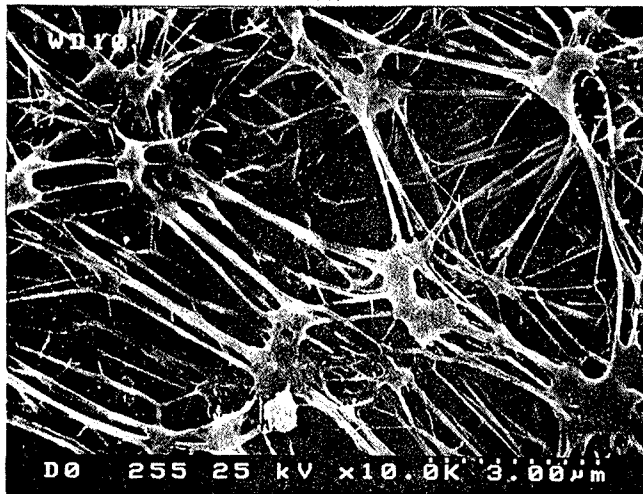
의 금속 종류에 따라서 실질적인 산소농도별 전위값과 응답 시간에는 큰 변화를 나타내지 않았으나, Fig. 5에 나타낸 것과 같이 촉매로서 은을 사용할 경우 산소 농도비에 따라 직선성이 나타나지 않았다. 그러나 금을 촉매로 사용했을 때에는 산소 농도비에 따라 직선성을 나타내었다. 이것은 은전극 표면에서 산화막이 생성되어 질소가 포화된 용액에서는 작고 안정된 바탕전류를 나타내지만, 산소포화 용액에서는 일정 전압에서 산소 환원 한계전류가 나타났다. 그러므로 용액 중에서 전극 표면에 산화가 일어나게 되어 더 이상 산소환원을 일으키지 못하므로 고농도 산소범위에서는 직선성이 나타나지 않았다. 환원전극에는 산소의 흡착층(혹은 산화물의 막)이 생기지 않고, 산화되지 않는 조건을 갖추어야 한다. 이러한 조건을 만족시켜 주며, H₂S 및 다른 가스와 반응을 않는 테플론막에 금을 선택하여 진공 증착한 전극이 좋은 결과를 나타냈다.

3.2. 산소 투과막 재질 및 두께에 의한 온·습도 영향

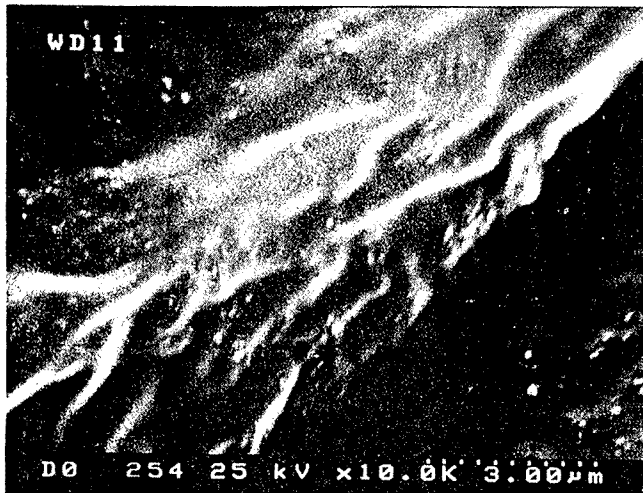
전기화학적 산소센서는 용액 중에서 반응이 일어나기 때문에 가스상태인 산소의 농도를 측정하기 위하여 용액 중으로 가스를 통과시키고, 이 용액 중에 녹아 들



(A)



(B)



(C)

Fig. 4. SEM photograph of Teflon membrane on cathode(A), Teflon HYPER GORE TEX(B), Teflon powder disk(C)

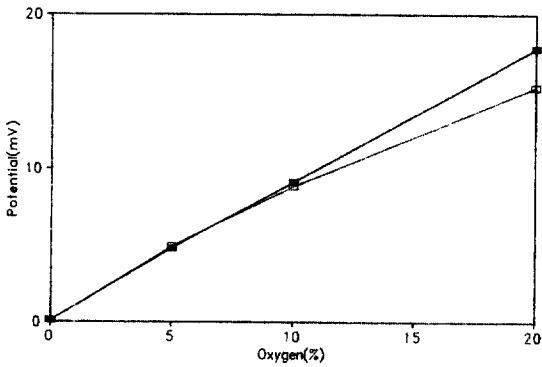


Fig. 5. Response potential of cathodes in range 0~20% oxygen.

- (■) : Golded-coated membrane on Teflon
- (+) : Silver-coated membrane on Teflon

어간 산소가 환원전극이 아닌 산화전극으로 들어가게 되므로 산화전극의 소모 및 전해질 용액의 오염을 일으킬 수 있다. 그래서 산소 투과 고분자막¹³은 산소흡수 전해질 용액의 누출을 방지하고, 가스의 수분을 제거할 수 있는 소수성이면서, 산소를 잘 투과할 수 있는 다공성이어야 한다. 산소 투과막을 기체가 확산할 때 전극의 반응은 Nernst식으로 나타낼 수 있다. 투과막 재질 및 두께 변화에 의한 온·습도 변화에 따라 산소 농도에 비례하는 전위값은 Fig. 6, 7에 나타내었다.

Fig. 6의 테플론막 스폰지 형태는 온도가 내려갈수록 전위값이 감소하였고 10℃에서 전위값이 급격히 감소하였다. 이것은 다공성이지만 Fig. 4(B)에 나타낸 것과 같이 구멍크기가 일정치 않고 크기 때문에 온도에 대한 영향을 많이 받는다. 반면에 테플론 분말 디스크 형태는 두께가 얇은데도 불구하고 테플론막 스폰지 형태보다 온도의 영향을 적게 받았다. 이것은 Fig. 4(C)에 나타낸 바와 같이 미세구멍이 조밀하기 때문이다. Fig. 7은 테플론막의 종류와 두께에 따른 센서감응 전위의 상대습도 의존성을 0%와 100%에서 조사하였다. 습도가 증가할수록 전위값은 감소하고, 두께가 얇고 구멍 크기가 큰 테플론막 스폰지 형태의 두께 0.75mm, 1.25mm, 2.00mm에서 100% 상대습도에 대한 전위값이 20.0%의 산소농도와 비교하여 각각 12.2%, 16.5%, 17.3%를 나타내었고, 두께가 0.75mm에서는 습도 의존성이 크게 나타났다. 테플론 분말 디스크 형태의 두께 0.17mm, 0.22mm, 0.35mm에서는 100% 상대습도에서 20.0% 산소농도와 비교하여 각각 18.2%,

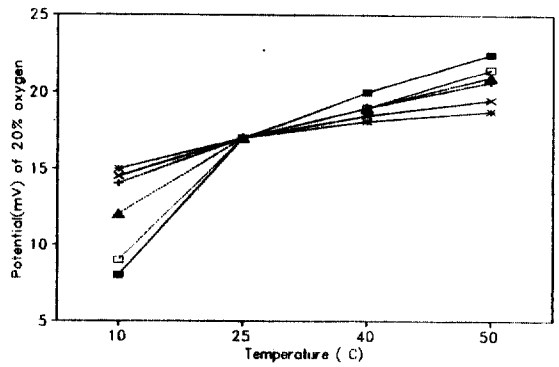


Fig. 6. Effect of temperature(°C) on potential response for various Teflon membranes.

- T.H:t=0.75 ⊕ T.H:t=1.25 ▲ T.H:t=2.00
- T.P:t=0.17 ⇐ T.P:t=0.22 ⇐⇐ T.P:t=0.35
- T. H. : Teflon HYPER GORE TEX (Japan GORE TEX Co.)
- T. P : Teflon powder disk (particle size 800 mesh, pressed 5 ton/cm²)
- t : Thickness (mm)

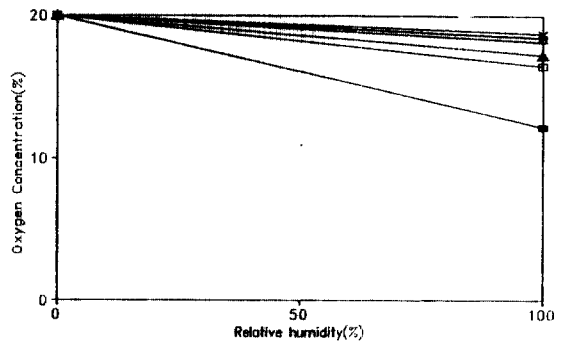


Fig. 7. Effect of relative humidity(%) on potential response for various Teflon membranes.

- T.H:t=0.75 ⊕ T.H:t=1.25 ▲ T.H:t=2.00
- T.P:t=0.17 ⇐ T.P:t=0.22 ⇐⇐ T.P:t=0.35
- T. H. : Teflon HYPER GORE TEX (Japan GORE TEX Co.)
- T. P : Teflon powder disk (particle size 800 mesh, pressed 5 ton/cm²)
- t : Thickness (mm)

18.5%, 18.8%를 나타내어 습도에 대한 영향이 테플론막 스폰지 형태의 두께보다 얇지만 적게 받았다. 이것

은 모두 다공성이지만, 구멍크기는 Fig. 4(B, C)에 나타난 것과 같이 테플론막 스폰지 형태(HYPER GORE TEX)는 거미줄 모양으로 구멍 크기가 일정치 않고 큰데 비하여 테플론 분말 디스크는 구멍 크기가 작고 조밀하며, 테플론 분말디스크 형태가 테플론막 스폰지 형태보다 산소의 상대적인 확산속도/투과속도비가 크기 때문이다.

3.3. 응답 시간 및 감도

센서의 특징 중에서 산소에 대한 선택적 반응 및 응답시간은 매우 중요하다. 센서의 동작과 동시에 환원 음극 표면의 산소농도는 서서히 감소하면서 0에 접근하므로 전류도 감소하여 일정한 값에 도달한다.¹⁴ 이때 전류가 평형에 도달할 때까지의 시간, 즉 응답시간은 용액 중의 산소확산 속도에 따라 결정되는데, 산소투과막에 있어 테플론 분말 디스크 형태와 테플론막 스폰지 형태의 응답시간은 Fig. 8에 나타낸 것과 같이

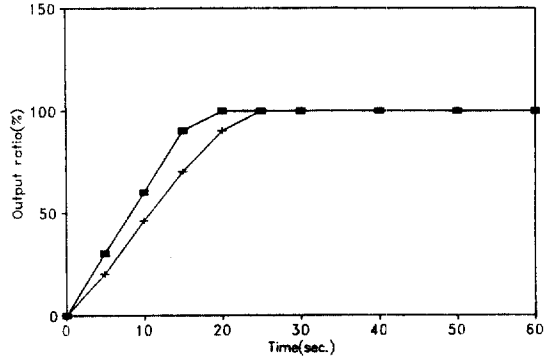


Fig. 8. Response time of oxygen sensors.
 T.H(■) : Teflon HYPER GORE TEX Co.,
 t=2.00mm
 T.P(+): Teflon powder disk (particle size 800 mesh,
 pressed 5 ton/cm², t=0.35mm)

90% 포화 전위값에 도달하는 시간이 각각 15초, 20초이다. 이것은 테플론막이 스폰지 형태이기 때문에 산

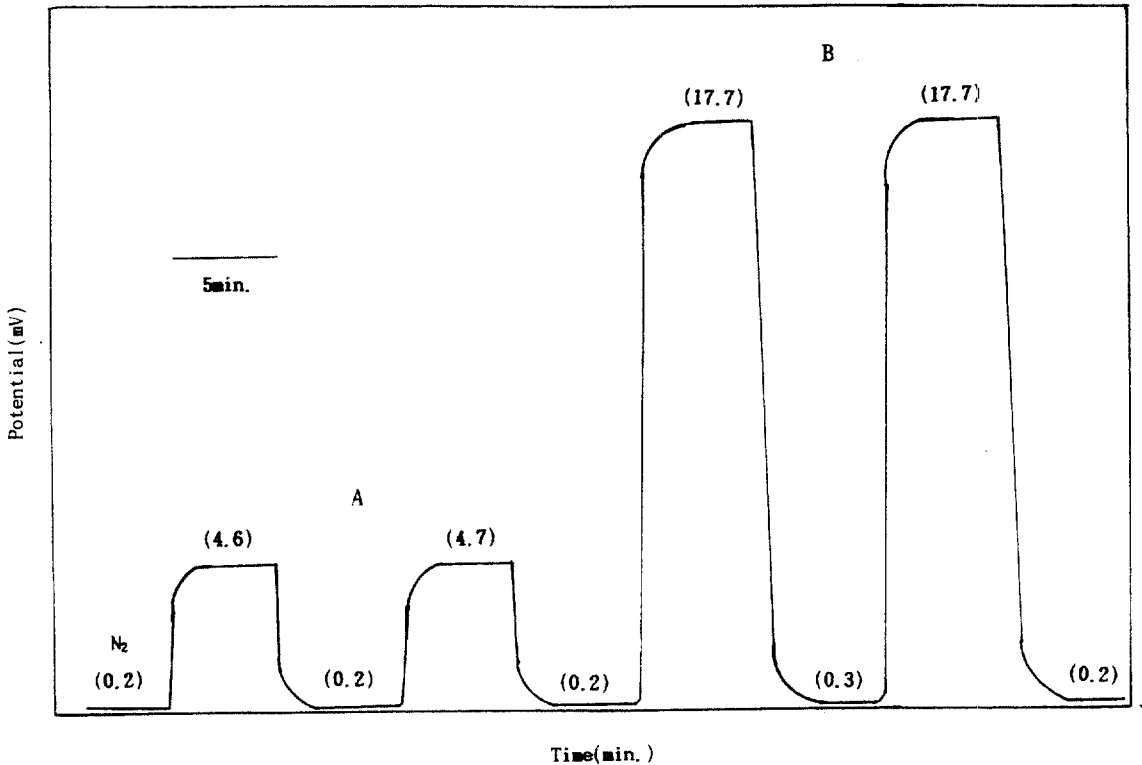


Fig. 9. Sensor performance test in 5.0% and 20.0% oxygen concentration.
 A : 5.0% O₂
 B : 20.0% O₂

소 혼합 가스가 평형에 도달하는 시간이 테플론 분말 디스크 형태보다 늦기 때문이고, 질소 대 산소농도 변화에 따른 실질적인 감도 실험은 Fig. 9에 나타난 것과 같이 산소농도 5.0%와 20.0%에서 연속적으로 혼합가스를 흘려준 결과 낮은 바탕전류 및 동일한 전위값을 나타내므로 안정성, 재현성 및 선형성 등의 면에서 좋은 결과를 얻었다.

4. 결론

이 센서는 상온형 갈바니식 산소센서이고, 환원전극 으로서는 테플론막에 금을 진공증착한 전극을 사용하였고, 이 전극에 대하여 산소농도 0.0~20.0% 범위에서 선형적으로 전위의 응답을 나타냈고 재현성이 좋았다. 산소 선택 투과막은 소수성의 다공성 물질이고, 테플론 분말 디스크 형태와 테플론막 스폰지 형태를 사용하였다. 미세구멍이 매우 조밀한 테플론 분말 디스크 형태가 온도와 습도에 대한 영향을 적게 받았고, 낮은 바탕전류와 안정성을 가지며, 응답시간은 15~20초 이고 매우 빠르게 포화 전위값에 도달하였다. 전해질 용액은 아세트산납을 아세트산 완충용액에 첨가하여 높은 출력전압과 PbO 산화막의 용해도를 증가시켜 센서의 수명을 연장하였다.

감사의 글

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 대하여 감사 드립니다.

참고문헌

1. S. Yamauchi and N. Yamazoe, "Chemical Sensor Technology" Vol. 1, p 1~13 Elsevier, Tokyo, 1992.
2. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562(1906).
3. S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, F. T. Ciacchi, and G. A. Hooshmand, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 608(1988).
4. R. E. Hetrick, W. A. Fate and W. C. Vassell, *Appl. Phys. Lett.*, **38**(5), 390(1981).
5. G. Fisher, *Ceramic Bull.*, **65**(4), 622(1986).
6. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, 441(1990).
7. L. Heyne and D. den Engelsens, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(5), 727(1977).
8. A. D. S. Tantram, *U. S. Patent*, **4**, 633, 704(1987).
9. P. Hersch, *Nature*, **169**, 752(1960).
10. V. Linek, V. Vacek, J. Sinkule, and P. Benes, "Measurement of oxygen by membrane-covered probes" 1st Ed., p. 101, John Wiley & Sons, U. S. A., 1988.
11. H. Dietz and W. Haecker, "Advances in electrochemistry and electrochemical engineering", **10**, 7 (1977).
12. Y. Fujita, H. Kudo, I. Tsalgawa, *U. S. Patent* **4**, 495, 051(1985).
13. M. L. Hitchman, "Measurement of Dissolved Oxygen" p. 222, John Wiley & Sons, U. S. A., 1978.
14. *ibid.*, p. 92.