



이온전도 효과를 이용한 공연비 센서 및 응용

이 중 혼
서울대학교 재료공학부

1. 서 론

19세기말 산업혁명으로 촉발된 에너지 소비증가는 화석연료의 소모를 급격히 증가시켜 왔다. 그 결과, 19세기말 이전에 280 ppm으로 안정적으로 유지되었던 대기 중 이산화탄소 농도는 현재의 360 ppm으로 변화되어, 지구 온난화를 유발하고 있다. 이외에도 연료의 불완전한 연소로 방출된 각종 유해 배기가스는 대기환경에 심각한 위협을 초래하고 있다. 화석연료의 에너지 변환 효율 및 완전연소 여부는 연소시의 공기량에 직접적으로 의존하므로, 에너지 절감 및 유해 배기가스의 저감을 달성하기 위해서는 정밀한 공연비(air-to-fuel ratio; A/F ratio)의 조절이 필요하다.¹⁻³⁾

현재 공연비센서는 화학공장, 보일러등에도 널리 사용되고 있지만, 자동차의 연소제어에 가장 많이 보급되어 있고 각각의 센서 작동원리도 유사하므로, 본 고찰에서는 자동차용 공연비센서를 위주로 기술하고자 한다. 가솔린 자동차의 3대 유해 배기가스(3원가스)는 연료과잉(fuel rich)조건에서 주로 발생하는 탄화수소(C_mH_n), 일산화탄소(CO), 연료희박조건에서 주로 발생하는 질소산화물(NO_x)이다. 이들 가스는 인체에 유해할 뿐만 아니라, 산성비, 오존생성 등의 원인이 되어 1970년대 초반이후 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 미국을 비롯한 선진국들이 1970년대 말부터 3원촉매(three-way catalyst)와 지르코니아 공연비센서를 도입하였으며, 우리나라도 1987년부터 이를 의무화했다. 3원촉매는 유해한 C_mH_n, CO, NO_x를 각각 산화 또는 환원시켜 무해한 CO₂,

H₂O, N₂ 가스로 변환시킨다.^{4,5)} 지르코니아 공연비센서는 3원촉매의 정화효율이 최대가 되는 이론공연비(stoichiometric air-to-fuel ratio, A/F=14.7)에서 엔진을 작동시키는 역할을 한다.

가솔린 자동차의 경우 엔진의 순간 파워를 위해서는 약간 연료과잉인 조건이, 환경을 위해서는 이론공연비가, 연료소비의 절감을 위해서는 연료희박의 조건이 각각 유리하다. 현재 대부분의 자동차는 환경을 위해 이론공연비에서 작동되므로, 이론공연비를 효과적으로 검출하는 농담전지식 공연비센서가 이용된다.⁶⁻⁸⁾ 최근 에너지 절감을 위해 개발된 희박연소(lean burn) 엔진과 가솔린 직분(GDI: Gasoline Direct Injection) 엔진의 경우는 연료희박의 조건에서 작동되므로, 넓은 범위의 선형적인 공연비 검출이 가능한 광역공연비센서(wide range air-to-fuel ratio sensor)를 채용하고 있다.⁹⁻¹⁴⁾ 이외에 공연비센서는 3원촉매의 열화 및 고장을 자기 고장진단(OBD: On Board Diagnosis)하여 적극적으로 대기오염을 방지하는 데 사용되기도 한다.¹⁵⁻¹⁸⁾

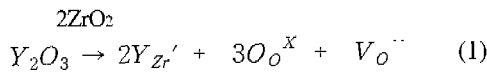
본 고찰에서는 농담전지식 공연비센서, 광역공연비센서, 촉매열화 감지센서(catalyst monitoring sensor)를 중심으로한 여러 가지 공연비센서의 작동원리를 기초부터 설명하고자 한다. 광역공연비센서의 개념을 이해하기 위해 필수적인 제한전류형 산소센서(limiting current-type oxygen sensor)¹⁹⁻²⁴⁾의 원리도 같이 고찰했다. 마지막으로 향후 자동차용 공연비센서의 개발방향을 진단하고자 한다.

2. 본 문

2-1. 농담전지식 공연비센서

2-1-1. 농담전지식 공연비센서 일반

지르코니아에 CaO, MgO, Y₂O₃등을 첨가시키면, 첨가산화물의 양이온이 ZrO₂의 Zr이온을 치환하여 산소 빈자리를 생성하게 된다. 다음의 반응식은 Y₂O₃가 ZrO₂에 첨가되는 반응을 나타낸다.



일정량이 ZrO₂에 첨가될 경우 생성된 산소 빈자리에 의해 ZrO₂는 산소이온(O²⁻)만에 의해 전도가 일어나는 고체 전해질이 된다.(t_i=1) 고체 전해질인 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)에 다공질의 백금전극을 입히면, YSZ 양쪽의 산소분압차에 의한 기전력이 발생하며, 이를 농담전지식 산소센서로 사용한다. 입방정(Cubic)상으로 완전안정화된(Fully Stabilized) 지르코니아를 주로 사용하며, 내열충격성, 저온 전기전도도를 높이기 위해 부분안정화된(Partially Stabilized) 정방정(Tetragonal)상을 사용하기도 한다.²⁵⁾

Fig. 1은 대표적인 농담전지식 산소센서의 구조를 나타낸다. 그림에서 나타난 비와 같이 U자형의 YSZ관 내부는 공기와 접촉시켜 일정한 산소분압을 유지시키고, 외부는 측정되는 산소분압에 노출시킨다. 이 때 발생하는 최대기전력(V_{max})은 다음의 Nernst식으로 나타난다.⁶⁾

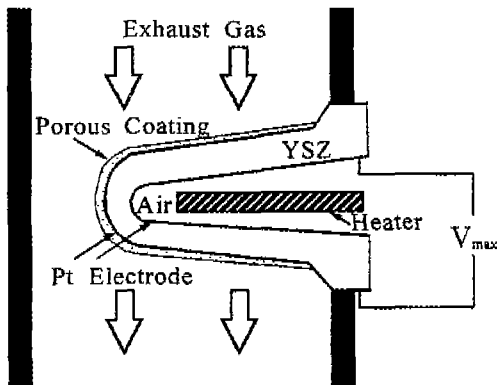


Fig. 1. 농담전지식 산소센서의 구조

$$V_{\max} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(\text{air})}{P_{O_2}} \right) \quad (2)$$

여기에서 R, T, F, P_{O₂}(air), P_{O₂}는 각각 가스상수(=8.3144 J/K · mol), 절대온도(K), Faraday 상수(=96500 Coulomb), 공기의 산소분압, 측정가스의 산소분압이다. 식에서 4F는 높은 산소분압에 있는 한 개의 O₂분자가 농도차이에 의해 2O²⁻로 변하고 낮은 산소분압쪽으로 이동되어 다시 O₂가 될 때 전자 4 개를 이동시킴을 의미한다. 여기에서 YSZ내에 이온전도만이 일어날 때 기전력이 최고가 되므로 V_{max}라고 표현했다. 그러므로 식(2)는 고체전해질영역에서만 만족되고, 산소분압이 매우 낮거나 높아서 전자전도성이 증가되면 사용할 수 없다. 작동온도가 매우 낮을 경우에는 촉매의 활성이 나빠 삼중점에서의 산소이온화가 어렵고, 온도가 지나치게 높을 경우에는 고체전해질을 보이는 산소분압영역이 좁아지게 된다. 그러므로 일반적인 경우 400-700°C의 범위에서 센서를 작동시킨다.

농담전지식 산소센서는 자동차의 공연비를 제어하는 용도로 널리 사용되고 있다.^{3, 26)} Fig. 2는 공연비에 따라 삼원촉매 전후의 유해 삼원가스량이 어떻게 변화되는지를 보여준다.⁸⁾ 그림에서 λ는 공연비를 이론공연비 14.7로 정규화한 값을 나타낸다. 공해물질로 저감되어야 할 유해 배기가스의 양은 연료가 과잉일 경우에는

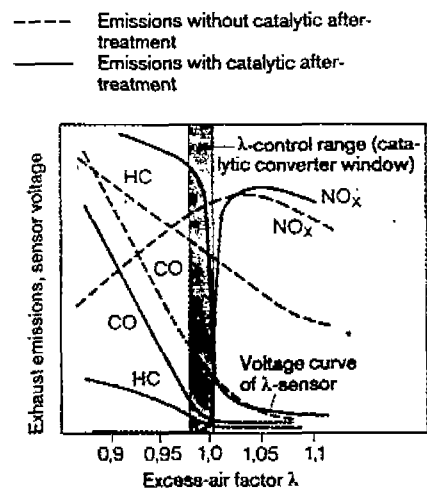


Fig. 2. 공연비에 따른 3원촉매 전후의 3원가스성분(HC, CO, NO_x)과 농담전지식 산소센서의 특성.

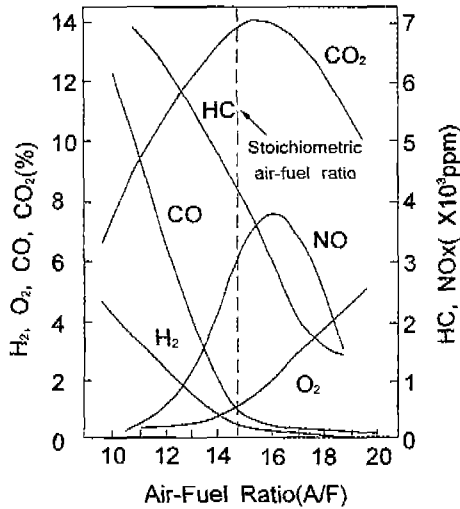


Fig. 3. 공연비변화에 따른 HC, CO, H₂, O₂, CO 등의 대표적인 배기가스량.⁸⁾

HC(C_mH_n), CO의 배출량이 많으며, 연료가 희박일 경우 NO_x의 양이 많게 나타남을 알 수 있다. 이런 가스들을 삼원촉매를 통해 동시에 정화시킬 경우, 이론공연비 부근에서 정화효율이 극대화됨을 알 수 있다. 따라서 대부분의 자동차 엔진은 공해가스의 배출을 줄이기 위해 이론공연비에서 주행되도록 조절된다.

Fig. 3은 공연비에 따른 배출가스량의 변화를 나타낸다. 그림에서 연료희박의 영역에서도 소량의 CO, H₂가 배출되고, 연료과잉의 영역에서도 소량의 O₂가 배출됨을 알 수 있다. 이는 자동차 배기가스가 화학적으로 비평형상태에 있기 때문이다. 이런 화학적 비평형상태는 연료와 공기의 혼합기가 불균일할수록 커진다.²⁷⁾ 그러므로, 단순히 배기가스내의 산소농도만을 검출할 경우, 정확한 공연비를 측정하기 어렵다. 그러므로 화학적 비

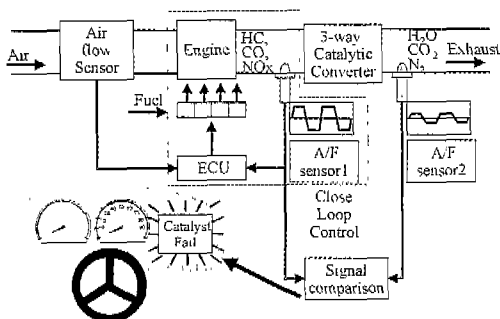


Fig. 4. 공연비센서에 의한 Close Loop Control과 촉매열화 감지의 모식도

평형 상태에 기인한 가스, 즉 O₂, C_mH_n, H₂, CO등이 충분히 반응한 다음의 산소농도를 측정하는 것이 공연비를 검출하는데 있어 바람직하다. Pt촉매가 사용되는 이유는 전극표면에서 비평형 상태에 있는 가스농도들을 평형상태로 만드는 데 있다.²⁸⁾

이론공연비 부근에서 평형상태의 산소농도가 급격히 변화하므로, Fig. 2에 나타난 바와 같이 농담전지식 산소센서의 기전력이 이론공연비를 경계로 급격히 변화한다. 엔진작동에는 이와 같은 급격한 신호변화가 사용된다. Fig. 4는 농담전지식 공연비센서가 엔진을 이론공연비에서 작동시키는 모식도를 보여준다. 엔진은 공기유입량을 공기량 센서(Air Flow Sensor)를 통해 파악하여 이론공연비에 가깝게 작동시킨다. 그러나, 여러 환경에서 발생가능한 공기량 센서의 오차와 일정하지 않은 가솔린의 성분 때문에 공기량 센서만으로 엔진을 정확히 이론공연비에서 동작시키는 것은 거의 불가능하다. 따라서, 공연비에 직접적으로 반응하는 배기가스로부터 연소가 희박또는 과잉에서 이루어지는지를 농담전지식 공연비센서가 판단한다. 센서의 신호를 엔진조절장치(ECU: Engine Control Unit)으로 보내면, ECU는 연료의 분사량을 가감하여 엔진을 지속적으로 이론공연비 근처에서 작동시키게 한다. 이를 폐회로 되먹임 조절(Close Loop Control)이라고 한다.^{29,30)}

2-1-2. 희박이동(Lean Shift)

정확한 공연비를 측정하는 농담전지식 공연비센서를 만드는데 있어 가장 큰 장애요인으로서 희박이동(Lean shift)이 있다. Fig. 5, Fig. 6는 농담전지식 공연비센서

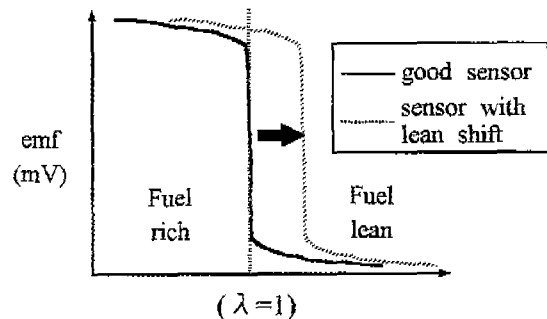


Fig. 5. 산소센서 기전력의 희박이동(Lean Shift)을 나타내는 모식도

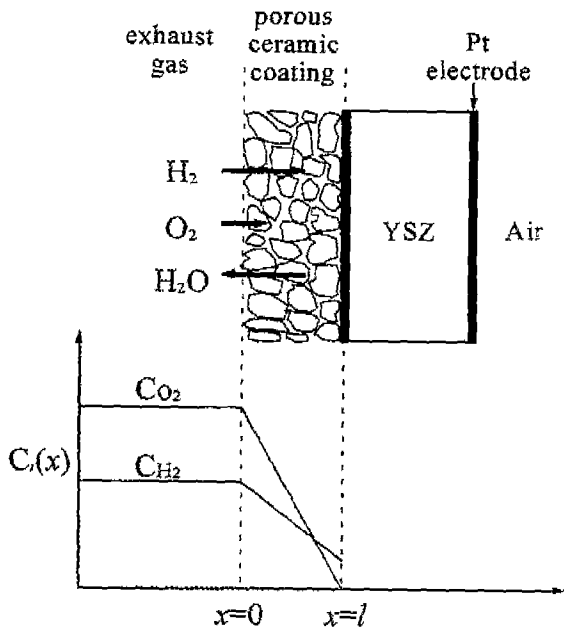


Fig. 6. 희박이동(Lean Shift)의 발생원리.³¹⁾

기전력의 희박이동을 모식적으로 보여준다. Fig. 5에서 나타낸 바와 같이, 희박이동이란 공연비의 변화에 따른 센서의 기전력특성곡선이 연료희박 영역으로 이동되는 현상을 말한다. 그러므로 희박이동이 일어난 센서의 경우 이론공연비를 연료과잉으로 판단하는 오류를 일으켜, 엔진의 작동이 연료희박의 영역에서 이루어지게 된다.

희박이동은 일반적으로 배기가스 측의 전극활성보호를 위한 보호층이 가스의 확산장벽으로 작용되기 때문에 발생한다고 받아들여지고 있다.^{28, 31)} Saji 등은 N₂-O₂를 지지가스로 사용하고 H₂, D₂, CO, CH₄, iC₄H₁₀ 등의 가스를 바꾸어 가며 기전력특성을 측정하였다.³¹⁾ 그들은 H₂등과 같이 분자량이 작은 가스일수록 희박이동의 효과가 크고 가스의 분자량이 증가할수록 희박이동량이 줄어 산소나 질소보다 분자량이 큰 iC₄H₁₀의 경우에는 과잉이동(Rich shift)이 일어남을 보고했다. 이는 비평형 상태에의 가스들이 보호층을 통해 확산될 때 전극표면의 농도가 배기가스중의 농도와 달라짐을 설명한다.

이 원리를 간략히 설명하면 다음과 같다. 논의할 간단히 하기 위해 배기가스의 성분이 H₂-O₂-N₂(C_{H₂}(0):C_{O₂}(0)=2:1)인 상황을 가정해보자. 이 배기가스 조성은 이론공연비에 해당한다. 이 배기가스가 두께 l의 보호층을 통해 확

산될 경우 H₂와 O₂의 flux(J_{H₂}, J_{O₂})는 다음과 같이 표현된다.

$$J_{H_2} = -\frac{D_{H_2}^*}{l} [C_{H_2}(0) - C_{H_2}(l)] \quad (3)$$

$$J_{O_2} = -\frac{D_{O_2}^*}{l} [C_{O_2}(0) - C_{O_2}(l)] \quad (4)$$

여기에서 C_i(0), C_i(l), D_{H₂}^{*}, D_{O₂}^{*}는 각각 i gas의 보호층표면과 Pt전극표면에서의 농도, 보호층내에서의 H₂, O₂의 확산계수이다. 그리고 Pt전극의 표면의 활성이 매우 좋은 것으로 가정하면 두개의 H₂분자가 한 개의 O₂분자에 산화되어 2H₂O(g)로 배출되므로 J_{H₂}=2J_{O₂}의 조건을 만족해야 한다. 이 조건과 위에서의 C_{H₂}(0)=2C_{O₂}(0)를 (3),(4)식에 대입하면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$K \left[1 - \frac{C_{H_2}(l)}{2C_{O_2}(0)} \right] = \left[1 - \frac{C_{O_2}(l)}{C_{O_2}(0)} \right] \quad (5)$$

$$K = \frac{D_{H_2}^*}{D_{O_2}^*} \quad (6)$$

위 식에서 가스확산계수는 가스 분자량의 1/2승에 반비례하므로 순수한 가스상태에서 D_{H₂}^{*}=4D_{O₂}^{*}의 조건을 만족시키고, O₂나 N₂등의 지지가스가 있는 경우에도 D_{H₂}^{*}는 D_{O₂}^{*}보다 크다. 식(5)에서 K가 1보다 크므로 C_{H₂}(l)/2C_{O₂}(0)는 C_{O₂}(l)/C_{O₂}(0)보다 커야한다. 이는 C_{H₂}(l)이 2C_{O₂}(l)보다 큼을, 즉 배기가스가 이론공연비일 때도 Pt 전극표면은 연료과잉의 조건이 됨을 의미한다.

실제의 상황은 위의 경우보다 좀 더 복잡하다. 비평형 상태의 배기가스 성분 중에서 H₂, CO는 희박이동을 분자량이 큰 C_mH_n의 경우에는 과잉이동을 각각 일으키므로 이들의 영향이 복합적으로 나타난다. 엔진의 작동, 상태 등에 따라 다르겠지만 대부분의 배기가스는 희박이동이 일어나는 조성을 가지고 있다. 이 때 확산기공을 통한 가스의 확산기구, 지지가스에 의한 확산계수 변화 등도 고려해야 된다. 그러나 위들의 설명은 전극에 흡착된 가스조성이 배기가스의 성분과 동일하고, 전극의 활성은 충분하다는 가정이 필요하다. 따라서 이 가정이 위배될 경우에는 보호층에서의 가스확산 이외의 인자도

고려되어야 한다.³²⁾

2-1-3. 소형평판형 농담전지식 공연비센서

공연비센서에서 히터(Heater)는 센서의 동작온도 도달시간을 단축시키거나 센서의 작동온도를 높인다.³³⁾ 1시간 정도 운행된 자동차의 유해 배기가스는 시동을 전 후 초기 2분간에 50% 이상이 발생된다고 알려져 있다. 이는 3원촉매와 공연비센서가 동작온도에 도달할 때까지 유해 배기가스의 촉매정화를 효과적으로 수행하지 못했기 때문이다. 히터를 사용하지 않은 공연비센서의 경우 센서의 동작개시 시간(warm up time)은 약 3분, 히터를 장착할 경우 약 20-30초가 각각 소모된다. 따라서 히터를 장착할 경우, 자동차용으로 센서를 사용할 때 시동 직후에 많이 발생하는 유해가스의 배출을 줄이거나 센서의 응답속도를 빠르게 하는데 사용될 수 있다. 이와 같은 원리를 극대화하기 위한 센서가 Fig. 7에 나타난 평판형 농담전지식 공연비센서이다.³⁴⁾ 현재 사용되고 있는 공연비센서에서 튜브모양 지르코니아는 직경이 약 1cm, 길이가 약 5 cm로 열질량(Thermal mass)이 큰 편이다. 따라서 10-15 watt의 많은 히터전력을 소비하고도 20초의 동작개시 시간이 걸리게 된다. 그림에 나타난 것과 같이 두께 0.5-1 mm 센서를 적용하여 소형 평판형 센서를 제조할 경우 센서의 동작개시 시간을 10초이내로 단축시킬 수 있다. 여러 자동차 부품회사들이 이들 센서를 개발했거나 개발중이며, 현재 일부의 자동차에 적용중이다.

지금까지 언급된 농담전지식 공연비센서의 경우 공기 기준극이 기전력의 측정을 위해서 필요하다. 공연비센

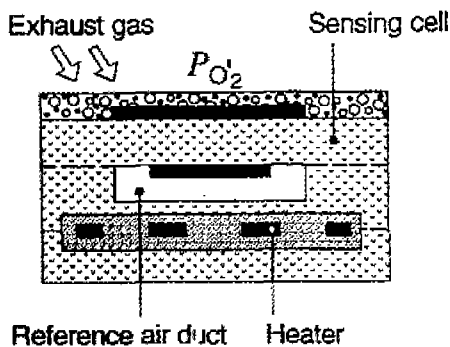


Fig. 7. 공기기준극이 있는 소형평판형 농담전지식 공연비센서³⁴⁾

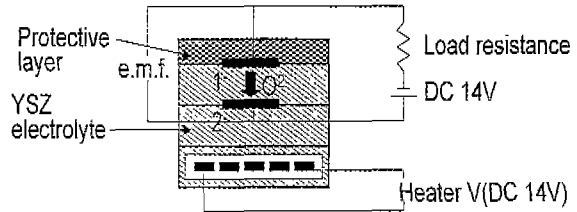


Fig. 8. 의사 공기기준극을 이용한 소형평판형 농담전지식 공연비센서

서에서의 공기기준극의 형성은 가스밀봉(sealing) 등 센서구조 구현에 어려움이 있다. 이외에도 공연비센서는 방수가 되어야 하므로 공기는 통과하면서 방수가 되는 특수재질이 필요하다. 따라서, 이런 어려움을 해소하는 방법으로 의사 산소기준극(semi oxygen reference)을 사용한 센서의 단순화가 제시되고 있다.³⁵⁾ Fig. 8은 센서의 모식도를 나타낸다. 그림에서 자동차용 14 V 전원을 인가하면 고체 전해질이 저온에서 절연체이므로 대부분의 인가 전압이 고체 전해질에 걸리게 된다. 이후 약 7-8 초가 경과하면 히터의 동작에 의해 고체 전해질의 온도가 약 400°C가 되므로 셀의 저항(R_b)이 Load 저항에 비해 매우 작아지게 된다. 연료과잉에서 연료희박보다 R_b 가 약 2 배정도 크지만 R_b 보다 매우 큰 Load 저항이 직렬로 연결되어 있으므로, 전체저항이 거의 일정하게 되고 따라서 셀에 흐르는 전류(I_p)도 거의 일정하게 된다. 산소펌핑전류 I_p 만큼 전극 2에서 산소가 쌓이게 되고 치밀하게 제조된 센서를 통해 바깥으로 나가는 산소의 양이 적으므로 전극 2에서 거의 일정한 산소분압을 구현하는 것이 가능해진다. 그리고 약간의 산소분압변화가 있다고 하더라도 이는 연료희박과 과잉의 산소분압 변화폭인 약 $10^{-1} \sim 10^{-20}$ 에 비하면 무시할 수 있을 만큼 작은 양이다. 이 조건에서 지르코니아 셀에서 발생하는 기전력은 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$V = I_p R_b + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(ref)}{P_{O_2}(exh.)} \right) \quad (7)$$

여기에서 $P_{O_2}(ref)$ 와 $P_{O_2}(exh.)$ 는 각각 의사 공기기준극과 배기가스의 산소분압이다. 식에서 우변의 IR 항을 Nernst 기전력항에 비해 무시할 수 있을 만큼 작게 전류

를 즉 Load 저항을 설정하면, 기존의 능담전지식 공연비센서와 거의 같은 시그널을 얻을 수 있음을 의미한다. 이 센서의 경우 두 층의 지르코니아를 단순 적층하기 때문에 공기기준극을 형성하는 센서에 비해 제조가 용이하다. 그리고 공기기준극 구현을 위해 방수와 통기를 동시에 가능하게 하는 복잡한 센서 하우징구조가 필요없다는 것도 장점으로 들 수 있다.

2-1-4. 센서의 장기 안정성

자동차용 공연비센서의 보증기간이 출고 후 5년 또는 5만마일에서 10년 또는 10만 마일로 바뀌는 등, 센서의 장기안정성에 대한 기준이 엄격해지고 있으므로, 센서의 장기안정성에 대한 관심이 높아지고 있다. 능담전지식 공연비 센서에서 장기안정성에 문제가 되고 있는 것들은 다음과 같다. 첫째, 고온에서 장시간 사용되면, Pt 촉매 입자의 입성장이 이루어져 삼중점이 줄어든다. 이 경우 센서의 응답속도가 늦어진다. 둘째, 센서가 배기가스 중에 포함될 수 있는 H₂S, SO₂, Pb 등에 노출되면 전극의 활성이 현저히 떨어진다. 이는 Pt 전극의 활성을 변화시켜 평형상태의 산소농도를 측정하는데 장애를 유발한다. Fig. 1에서 다공질 세라믹층은 Pt 전극의 활성과 장기안정성을 높이기 위해 제조된 것이다.^{32,36,37)}

2-2. 제한전류형 산소센서

2-2-1. 제한전류와 가스의 확산기구

이온도전체인 YSZ의 양면에 다공질의 백금전극을 입힌 다음 dc 전압을 인가할 경우 산소가 cathode에서 anode로 펌핑되는데 그 반응은 다음과 같다.



위의 반응이 일어나는 곳이 YSZ, Pt, 산소가 같이 만나는 삼중점(triple phase boundary)으로, 산소의 펌핑반응이 원활하게 이루어지기 위해서는 삼중점의 수가 많은 것이 유리하다.

위의 산소펌핑셀의 한쪽 면에 확산장벽을 부착하고

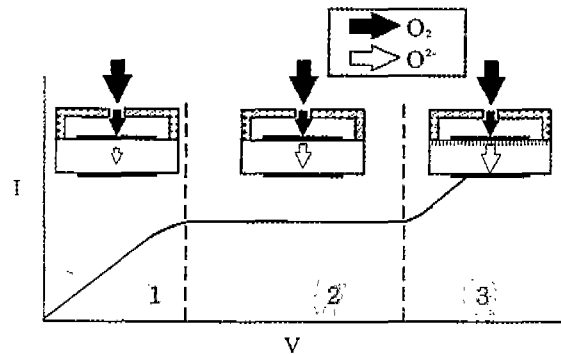
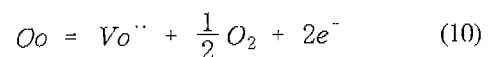


Fig. 9. 제한전류형 산소센서의 산소 감응원리.

전압을 인가할 경우 산소의 펌핑량이 산소의 확산량에 의해 결정되는 제한전류 현상을 관찰할 수 있다.¹⁹⁾ Fig. 9는 제한전류형 산소센서의 감응원리를 보여준다. 그림에서 나타낸바와 같이 산소의 펌핑량이 산소의 확산량보다 작은 영역에서는 인가전압의 증가에 따라 산소의 펌핑량이 선형적으로 증가하게 된다.(영역 1) 그러나 일정 이상의 인가전압에서는 산소펌핑과정에서 산소의 확산이 율속단계가 되므로, 펌핑전류는 전압의 인가에도 불구하고 일정한 전류값을 나타낸다.(영역 2) 이와 같이 산소의 펌핑량이 산소의 확산에 제한되는 것을 제한전류라 한다. 산소의 확산량은 확산기공 내외부의 산소농도차에 비례하고(Fick's First Law), 제한전류 영역에서 확산기공 내부의 산소농도는 외부의 산소농도에 비해 무시할 만큼 작은 정도가 대부분이다. 따라서 제한전류량은 산소의 농도에 비례하게 된다. 이런 제한전류 현상을 이용하여 산소의 농도를 측정하는 것이 가능하며, 이에 대한 많은 연구가 보고되었다.²⁰⁻²²⁾

인가전압이 매우 커졌을 때 전류량이 다시 증가하는 것은(영역 3) 확산실내의 산소분압이 매우 낮아져서 다음과 같이 ZrO₂가 분해되어 전자전도도가 발생하는 것으로 받아들여지고 있다. 이 때의 확산실내의 산소분압은 연구자들에 따라 주장의 차이는 있지만 주로 약 10⁻³³ 정도의 산소분압으로 생각되고 있다.³⁸⁾



미세기공을 통해 가스의 확산이 일어날 경우의 확산 기구는 normal 형 확산과 Knudsen 형 확산의 두 가지로

나뉜다. 기공의 크기가 가스의 평균자유경로(mean free path) 보다 매우 클 때는, 가스의 확산이 기공외벽의 영향을 거의 받지 않게 된다. 이 때의 확산을 normal형 확산이라 한다. 한편, 기공의 크기가 가스의 평균자유경로 보다 작거나 비슷해질 경우에는 가스가 확산될 때 기공외벽과의 충돌이 빈번하게 이루어지게 되어, 기공외벽의 영향을 받게 된다. 이런 확산을 Knudsen형 확산이라고 한다. 이런 확산기구의 차이에 의해서 가스 확산계수의 온도, 압력의존성이 달라지고, 이는 제한전류량에도 영향을 미치게 된다. 그러므로 확산기구별로 제한전류 현상이 어떻게 나타나는가에 대해 고찰해볼 필요가 있다.

normal형 확산에서 산소가스의 확산은 기공 양단간의 산소농도차이와 산소의 압력차이에 의해 일어난다. 그러므로, 확산기공을 통한 일차원적인 산소확산 flux(J_{O_2}) ($\text{molecule/cm}^2 \cdot \text{s}$)은 다음과 같이 표현될 수 있다.³⁹⁾

$$J_{O_2} = -D_{O_2,N} \frac{dC_{O_2}}{dz} + X_{O_2} J_{O_2} \quad (11)$$

여기에서 $D_{O_2,N}$, C_{O_2} , X_{O_2} 는 각각 산소 가스의 normal형 확산계수(m^2/s), 몰농도(mole/m^3), 몰분율이다. 우변에서의 $X_{O_2} \cdot J_{O_2}$ 는 기공 양단간의 압력차이에 의한 산소 flux를 의미한다. 여기에서의 가스가 이상기체임을 가정할 경우 C_{O_2} 는 다음과 같이 표현된다.

$$C_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{V} = \frac{P_{O_2}}{RT} = \frac{X_{O_2}P}{RT} \quad (12)$$

여기에서 N_{O_2} 는 산소의 몰수(mol), V 는 부피(m^3), P 는 전체압력($\text{kg/m} \cdot \text{s}^2$)을 의미한다. 그리고 길이 l (m)인 기공의 양단간에는 다음과 같은 경계조건이 성립된다.

$$z = 0 \quad C_{O_2} = C_{O_2}(\text{ambient}) \quad (13)$$

$$z = l \quad C_{O_2} = C_{O_2}(h) \ll C_{O_2}(\text{ambient}) \quad (14)$$

여기에서 $C_{O_2}(h)$ 는 확산장벽내의 산소농도를 나타낸다. (12)식을 (11)식에 대입한 다음 (13),(14)의 경계조건으로 방정식을 풀면 경우 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$J_{O_2} = -\frac{D_{O_2,N}P}{RTl} \ln[1 - X_{O_2}(\text{ambient})] \quad (15)$$

따라서 normal 확산에 의한 제한전류량($I_{lim,N}$)은 확산에 의한 산소 flux에 의해 결정되고, 산소분자 한 개를 펌핑하는데 4개의 전자가 필요하므로 다음과 같이 나타난다.

$$I_{lim,N} = 4FSJ_{O_2} = -\frac{4FD_{O_2,N}SP}{RTl} \ln[1 - X_{O_2}(\text{ambient})] \quad (16)$$

S 는 확산기공의 단면적(m^2)에 해당한다. 식(16)은 normal 확산에 의해 제한전류가 발생할 경우 제한전류량은 $-\ln(1 - X_{O_2}(\text{ambient}))$ 에 비례함을 보여준다. 여기에서 normal형 확산계수는 다음과 같은 온도와 압력의존성을 가지는 것으로 보고되고 있다.³⁹⁾

$$D_N = D_s \left(\frac{T}{273} \right)^\alpha \frac{1}{P} \quad (17)$$

여기에서 D_s 는 273K, 1기압에서의 표준확산계수이고, α 는 상수로서 혼합가스의 종류와 조성에 의해 결정된다. 식 (17)을 식(16)에 대입하면 normal 확산에 의한 제한전류량은 $T^{\alpha-1}$ 에 비례하고 압력(P)에는 무관함을 알 수 있다. 여기에서의 α 의 값은 1.5~2의 범위이므로 제한전류량은 온도의 0.5~1승에 비례하게 된다. Usui 등은 normal형 제한전류 센서에서 Hc, Ne, Ar, N₂ 등의 불활성 가스의 변화를 주며 $\alpha-1$ 의 값을 측정했다.³⁹⁾ 여기에서 그들은 0.66~0.75의 값을 얻었다. 그러므로 normal형 확산에 의한 산소감응의 경우 $\alpha-1$ 은 0.75정도로 간주해도 무방할 것으로 판단된다.

Knudsen형 확산의 경우에는 기공의 크기가 산소의 평균자유경로보다 작아 산소분자끼리의 충돌보다는 산소와 기공외벽사이의 충돌이 중요해진다. 그러므로 산소의 확산량은 기공양단간의 압력차에 거의 무관하며, 산소의 Knudsen 확산계수를 $D_{O_2,K}$ 라고 할 때 다음과 같이 J_{O_2} 가 표현된다.

$$J_{O_2} = -D_{O_2,K} \frac{dC_{O_2}}{dz} \quad (18)$$

역시 같은 방법으로 (12)을 (18)식에 대입하고 (13), (14)

의 경계조건으로 방정식을 풀면 다음과 같은 Knudsen 확산에 의한 제한전류량($I_{lim,K}$)이 계산될 수 있다.

$$I_{lim,K} = \frac{4FD_{O_2,K}SP}{RTl} X_{O_2}(ambient) \quad (19)$$

한편 기공의 크기가 d 이고 확산되는 i 가스의 분자량을 M_i 이라고 할 때 Knudsen 확산계수(D_K)는 다음과 같이 나타난다.^{40,41)}

$$D_K = \frac{2}{3} d \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_i}} \quad (20)$$

이식에서 확산계수는 확산가스 분자량의 $1/2$ 승에 반비례한다는 Graham의 법칙을 볼 수 있다. 실제 가스감응 상황에서는 순수한 가스만 있는 것이 아니므로, 가스의 확산계수는 지지가스(supporting gas)의 종류와 양에 의해 약간씩 변한다. 정성적으로 설명하면, 지지가스가 무거울수록 확산계수는 작아진다는 것이다.^{42,43)} (20)식을 (19)식에 대입하면,

$$I_{lim,K} = \frac{4FSP}{RTl} \frac{2}{3} d \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_i}} X_{O_2} = \frac{4FSP}{RTl} k \sqrt{\frac{T}{M_i}} X_{O_2} \quad (21)$$

여기에서 k 는 온도와 압력에 무관한 상수($kg^{1/2}m/sec \cdot K^{1/2}$)이다. 한편 이후부터는 (16), (19)식에서의 $X_{O_2}(ambient)$ 를 (21)식에서의 같이 단순하게 X_{O_2} 로 표기하기로 하겠다. 식에서 Knudsen 확산에 의한 제한전류량은 $T^{0.5}$ 에 비례하고 압력(P)에 비례함을 알 수 있다. 이상의 Knudsen형 확산과 normal형 확산을 요약 비교하면 Table 1과 같이 나타낼 수 있다. 그러므로, 제한전류의 온도의존성을 최

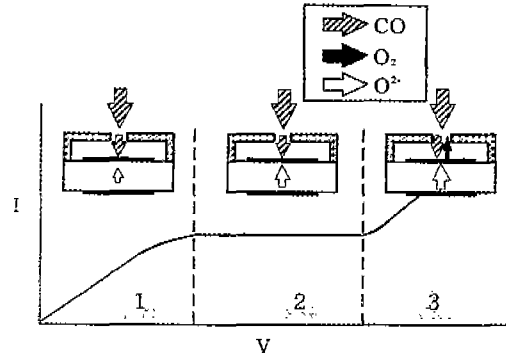


Fig. 10. 환원분위기에서의 CO가스 감응원리.

소화하기 위해서는 normal형과 Knudsen형의 혼합형 확산이, 압력의존성을 없애기 위해서는 normal형 확산이, 고산소농도에서의 선형성을 위해서는 Knudsen형 확산이 각각 바람직하다. 이는 센서의 사용응도에 따라 설계자가 가스확산장벽의 기공크기 즉 확산의 기구를 적절히 조절해야함을 의미한다.

2-2-2 제한전류 현상의 이해

제한전류형 센서에 전압(V)을 인가시킬 경우 다음과 같은 식을 만족한다.

$$V = I_p R_b + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{X_{O_2}}{X_{O_2}(h)} \right) \quad (22)$$

여기에서 X_{O_2} 는 분위기에서의 산소물분율, $X_{O_2}(h)$ 는 확산장벽내에서의 산소물분율을 각각 나타낸다. 위 식은 산소의 펌핑량(I_p)이 산소펌핑셀의 저항(R_b)과 펌핑 전극양단의 산소분압차이에 의해 결정됨을 의미한다. 위 식으로 앞에서 설명한 산소에 대한 제한전류 현상을 설명하면 다음과 같다. 제한전류 영역에서는 전류값이

Table 1. Normal형 확산과 Knudsen형 확산의 비교

	Normal Diffusion	Knudsen Diffusion
pore diameter	$d \gg \lambda$	$d \ll \lambda$
Limiting Current	$I_{lim,N} = -\frac{4F D_{O_2} SP}{RT l} \ln(1-X_{O_2})$	$I_{lim,K} = -\frac{4F D_{O_2,K} SP}{RT l} X_{O_2}$
X_{O_2}	$\propto -\ln(1-X_{O_2})$	$\propto X_{O_2}$
Pressure	independent on P	$\propto P$
Temperature	$\propto T^{0.75}$	$\propto T^{-0.5}$
Comment	generally one-hole type	generally porous layer-type

거의 상수이므로 위의 식에서 인가되는 전압증가분 ΔV 가 식의 우변에 의해 보상됨을 의미한다. 즉, 제한전류 영역에서 전압의 증가에 따라 $X_{O_2}(h)$ 가 지수적으로 감소함을 의미한다.

제한전류형 센서는 앞에서 설명된 산소뿐만 아니라 H_2 , CO , C_mH_n 등의 환원성가스에도 제한전류를 나타낼 수 있는데,^{44,45)} Fig. 10는 환원분위기에서의 CO가스의 감응원리에 대한 원리를 나타내고 있다. 그림에서 산소 펌핑방향이 산화분위기와 반대임을 알 수 있다. 산소를 확산내부로 펌핑하면, CO가스는 펌핑된 산소와 산화반응하여 이산화탄소가 된다. 이 때, 인가전압과 산소펌핑 방향이 반대이므로 전압(V)과 펌핑전류(I_p)가 음의 값을 가진다. 영역 I에서는 (22)식 우변의 $I_p R_b$ 에 의해 선형적으로 증가한다. 산소의 펌핑량은 일산화탄소에 의해 소비되므로, 일정 이상의 인가전압이 될 경우 산소펌핑이 확산내부부의 CO확산량에 의해 지배되는 제한전류 현상을 나타내게 된다. 이는 (22)식에서 전류(I_p)가 상수이므로 전압의 증가분이 역시 우변의 농도차이에 의한 역기전력항에 의해 보상됨을 의미한다.

이상과 같이 제한전류형 센서를 이용할 경우 O_2 등의 산화성가스와 H_2 , CO , C_mH_n 등의 환원성가스의 농도를 알 수 있다. 이 원리는 자동차의 공연비를 검출하는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 자동차의 경우 기술된 등과 같은 탄화수소를 연료로 사용하기 때문에 배기가스 중에는 CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , CO , H_2 , C_mH_n 등의 가스

가 배출된다. 연료가 과잉일 때는 산소가 부족하므로 불완전연소의 양이 증가한다. 따라서 배기가스 중에는 CO , H_2 , C_mH_n 등의 환원성가스의 양이 많아지게 된다. 반면에 연료가 희박할 때는 O_2 의 양이 증가한다. 그리고 이들 두 조건에서는 모두 다량의 CO_2 와 H_2O 가 연소생성물로 배기된다. 따라서 CO_2 , H_2O 가 있는 분위기에서 산화성가스나 환원성가스의 농도를 검출한다면 연료과잉이나 희박의 정도를 정량적으로 알 수 있게 된다.

그러므로 이런 공연비의 검출을 위해서는 CO_2 , H_2O 등이 있는 분위기에서의 제한전류 현상에 대해서 이해할 필요가 있다. 본 장에서는 계산의 편리를 위해서 CO_2 만이 있는 상황에서의 제한전류에 대해 알아보려고 한다. 즉 O_2 - CO_2 - N_2 의 산화성분위기에서의 산소에 대한 제한전류와 CO - CO_2 - N_2 의 환원분위기에서의 제한전류를 이해하고자 한다.

Fig. 11(a)은 O_2 - CO_2 - N_2 의 산화분위기에서 산소에 대한 제한전류 특성에 대한 실험값과 시뮬레이션을 나타낸다. 그림에서 제한전류 영역의 길이가 짧아지면서 전류량이 증가하는 이유는 확산내부의 산소분압이 낮아짐에 따라 CO_2 가 $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 또는 $C(s) + O_2(g)$ 로 분해하기 때문이다. 이를 좀더 정량적으로 살펴보면 다음과 같다. 다음의 $CO_2(g)$, $CO(g)$, $O_2(g)$, $C(s)$ 사이의 반응에 의한 깃스 자유에너지의 변화(ΔG°)와 반응평형상수(K)사이의 관계는 다음과 같다.⁴⁶⁾

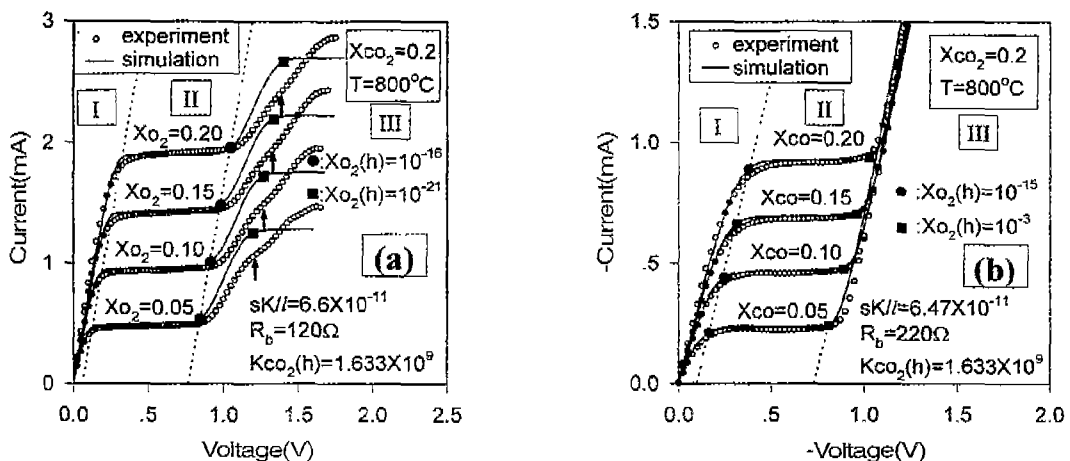


Fig. 11. 산화성분위기와 환원성분위기에서의 O_2 와 CO 가스감응 실험 예와 그 시뮬레이션. (a) 산화분위기(O_2 - CO_2 - N_2)에서의 O_2 감응 (b) 환원분위기(CO - CO_2 - N_2)에서의 CO 감응.⁴⁵⁾



$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_{CO_2} = -282,400 + 86.81T(J) \quad (23)$$

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO(g) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_{CO} = -111,700 - 87.65T(J) \quad (24)$$

$$K_{CO_2} = \frac{X_{CO_2}}{X_{CO} X_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(\frac{282,400}{8.3144T} - \frac{86.81}{8.3144}\right) \quad (25)$$

$$K_{CO} = \frac{X_{CO}}{X_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(\frac{111,700}{8.3144T} + \frac{87.65}{8.3144}\right) \quad (26)$$

산소의 펌핑 flux $J_{O_2}(p)$ 는 확산장벽을 통해 확산된 산소와 CO₂의 분해에 의해 공급되므로, 산소확산 flux(J_{O_2})와 CO₂확산 flux(J_{CO_2})의 합으로 나타난다.

$$J_{O_2}(p) = J_{O_2} + \frac{1}{2} J_{CO_2} \quad (27)$$

이 식에서 1/2은 CO₂가 CO와 1/2O₂로만 분해되었다고 가정했음을 의미한다. 정상상태에서 탄소를 포함하는 반응물과 생성물의 flux는 동일하므로 다음과 같이 나타난다.

$$-J_{CO} = J_{CO_2} \quad (28)$$

이 때 Knudsen확산을 가정하면 위식은 다음과 같이 나타난다.

$$-D_{K,CO}(X_{CO} - X_{CO}(h)) = D_{K,CO_2}(X_{CO_2} - X_{CO_2}(h)) \quad (29)$$

산소 한 분자의 펌핑은 4개의 전자를 이동시키므로 식 (27)은 다음과 같은 펌핑전류의 식으로 바꿔 쓸 수 있다.

$$I_p = \frac{4FD_{K,O_2}SP}{IRT}(X_{O_2} - X_{O_2}(h)) + \frac{2FD_{K,CO_2}SP}{IRT}(X_{CO_2} - X_{CO_2}(h)) \quad (30)$$

I_p 를 $X_{O_2}(h)$ 에 대해서 plot하기 위해서는 $X_{CO_2}(h)$ 가 계산되어야 하는데, 이는 다음의 과정을 통해 가능하다. 확산장벽내에서도 (25)식과 같은 반응평형이 이루어진다고 가정하면 다음과 같다.

$$K_{CO_2}(h) = \frac{X_{CO_2}(h)}{X_{CO}(h) X_{O_2}(h)^{1/2}} = \exp\left(\frac{282,400}{8.3144T} - \frac{86.81}{8.3144}\right) \quad (31)$$

(31)식을 (29)식에 대입한 다음 정리하면 다음과 같은

식을 얻을 수 있다.

$$X_{CO_2}(h) = \frac{D_{K,CO}X_{CO} + D_{K,CO_2}X_{CO_2}}{D_{K,CO_2} + \frac{D_{K,CO}}{K_{CO_2}(h) X_{O_2}(h)^{1/2}}} \quad (32)$$

X_{O_2} , X_{CO_2} , D_{O_2} , D_{CO_2} , $K_{CO_2}(h)$ 는 정해진 온도와 가스 농도 조건에서는 상수이므로, 식 $X_{O_2}(h)$ 에 의해 I_p 값을 알 수 있고, 다시 식 (22)에 의해 그때의 전압값을 알 수 있다. 그림에서 인가전압이 증가할 수록 $X_{O_2}(h)$ 가 감소하고, $X_{O_2}(h)$ 가 10^{-16} 정도 되었을 때 CO₂가 분해하기 시작함을 알 수 있다. CO₂가 분해되는 영역 III에서 실험값과 시뮬레이션의 차이를 볼 수 있다. 이런 차이는 CO₂의 분해반응이 평형상태만큼 잘 일어나지 못함을 보여준다. 한편, 분해반응이 끝나는 지점의 높이가 시뮬레이션보다 큰데, 이는 시뮬레이션에서 CO₂가 CO와 1/2 O₂로만 분해된다고 가정한 반면, 실험에서는 CO도 C와 1/2O₂로 분해되기 때문으로 이해된다.

환원성 분위기(CO-CO₂-N₂)에서의 CO에 대한 제한 전류 특성을 알아보자. 환원성분위기에서 산소의 펌핑 flux는 산소의 농도차이에 의한 flux(J_{O_2})와 CO의 산화에 의한 CO유입 flux(J_{CO})의 차이로 나타난다.

$$J_{O_2}(p) = J_{O_2} - \frac{1}{2} J_{CO} \quad (33)$$

위의 식으로부터 CO-CO₂-N₂분위기에서의 펌핑전류 값을 얻으면 다음과 같다.

$$I_p = \frac{4FD_{K,O_2}SP}{IRT}(X_{O_2} - X_{O_2}(h)) - \frac{2FD_{K,CO}SP}{IRT}(X_{CO} - X_{CO}(h)) \quad (34)$$

이 식에서 $X_{CO}(h)$ 를 $X_{O_2}(h)$ 의 함수로 얻기 위해서 산화분위기의 경우와 마찬가지로 (29), (31)식을 연립하면 다음의 관계식을 얻는다.

$$X_{CO}(h) = \frac{D_{K,CO_2}X_{CO_2} + D_{K,CO}X_{CO}}{D_{K,CO} + D_{K,CO_2}K_{CO_2} X_{O_2}(h)^{1/2}} \quad (35)$$

마찬가지로 (22), (34), (35)식으로부터 $P_{O_2}(h)$ 의 변화

에 따르는 환원성분위기에서의 I-V특성을 시뮬레이션 할 수 있다. Fig. 11(b)는 센서가 CO-CO₂-N₂의 환원분위기에 노출되었을 때, CO의 농도변화에 따른 제한전류 특성과 그 시뮬레이션을 보여준다. 그림에서 CO 농도의 증가에 따른 제한전류 증가를 잘 관찰할 수 있다. CO에 대한 제한전류값은 같은 농도의 O₂에 비해 약 1/2정도임을 볼 수 있는데, 이는 한 개의 CO분자가 1/2개의 O₂분자와 산화반응하기 때문이다. 인가전압의 절대값이 증가함에 따라 X_{O₂}(h)가 증가하는 것을 볼 수 있다. 본 실험 조건(X_{CO₂}=0.2, X_{CO}=0.05~0.2)에서 X_{O₂}는 약 10⁻¹⁸ order 이므로 V=0일 때는 X_{O₂}(h)도 같은 값을 가진다. 그러나, X_{O₂}(h)는 전압이 증가되어 제한전류 영역이 되면 10⁻¹⁵이 되고 제한전류 영역이 끝나는 부근에서는 10⁻³의 범위로 증가하게 된다. 그리고 그 이상의 전압이 되면 펌핑전류가 다시 증가한다. 이는 산소의 펌핑량이 매우 많아질 경우, X_{O₂}(h)가 10⁻³보다도 매우 커져 확산실 내부로부터 주위 분위기로 산소의 확산이 일어나기 때문이다. 이런 전류량의 증가는 직선으로 나타나며, 산화성분위기에서의 CO₂ 분해에 의한 증가와 ZrO₂의 분해에 의한 전류증가와와는 모양이 다름을 유의해야한다.

2-3. 광역공연비센서 (Wide Range Air/Fuel Ratio Sensor)

2-3-1. 광역공연비센서의 작동원리

배기가스중의 산화성가스나 환원성가스의 농도는 연료과잉이나 희박의 정도를 정량적으로 표시하는 척도임을 앞 절에서 설명했다. 광역공연비센서는 연료과잉과 희박에 비례하는 제한전류를 검출하는 센서이다. 농담 전지식 산소센서의 경우에는 이룬공연비 부근에서는 기전력의 변화가 급격하지만 연료과잉이나 연료희박의 영역에서는 기전력의 변화가 적으므로 연료희박의 영역에서의 공연비 조절은 거의 불가능하다. 반면에 광역공연비센서의 경우에는 센서 신호가 공연비에 따라 선형적으로 변화하므로 연료희박 영역에서도 공연비 조절이 가능하다.

Fig. 12은 광역공연비센서의 작동원리를 간략화한 모식도이다. 그림에서 센싱셀의 기전력은 일반적으로 약

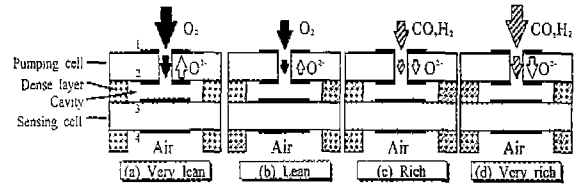


Fig. 12. 광역공연비센서의 작동원리.

450mV로 고정된다. 이는 cavity에서의 평형산소분압이 약 800°C에서 10⁻¹⁰atm order 정도로 고정됨을 의미한다. 이 센서는 센싱셀의 기전력을 일정하게 만들기 위한 펌핑셀의 펌핑전류를 센서신호로 사용한다.¹¹⁻¹⁴ (a),(b)의 경우는 연료가 희박한 상태를 의미한다. 그림에서 연료가 희박할 경우 산소의 농도가 크므로 cavity내의 평형산소분압을 10⁻¹⁰으로 맞추기 위해서 산소를 cavity로부터 외부로 펌핑해야 한다. 연료가 희박할수록 바깥공기의 산소농도가 커지므로 산소의 펌핑량이 증가되어야만 10⁻¹⁰의 평형산소분압을 cavity에서 얻을 수 있다.((a),(b) 반면에 환원성 분위기의 경우에는 X_{CO₂}=0.2, X_{CO}=0.2, 800°C에서 약 10⁻¹⁸atm의 평형산소분압을 나타내므로 전극에서의 CO산화를 충분히 시키면서 평형산소분압을 10⁻¹⁰으로 맞추기 위해서는 산소를 외기로부터 cavity내로 펌핑시켜야 한다. 그리고 연료가 과잉일수록, 즉 환원성가스의 농도가 클수록 10⁻¹⁰의 산소분압에 도달하는데 드는 산소의 펌핑량은 증가한다. 그림에서 연료희박과 연료과잉의 조건에서 산소의 펌핑방향이

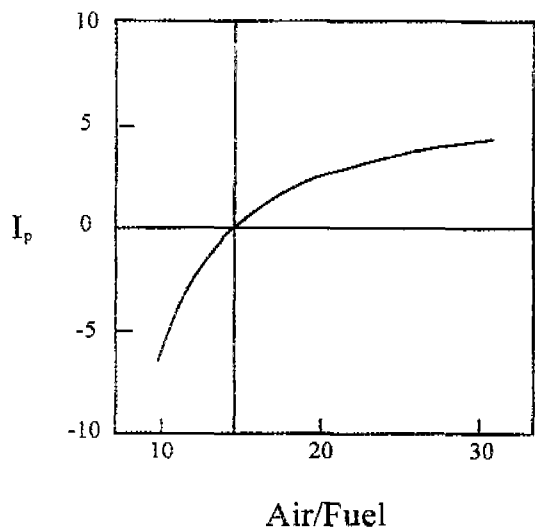


Fig. 13. 광역공연비센서의 대표적인 감응특성.⁴⁹⁾

바뀌는 것을 알 수 있다. 연료희박 조건에서의 산소펌핑 방향을 양으로 설정할 경우 공연비의 증가에 따라(d,c,b,a 순) 펌핑전류의 증가를 잘 관찰할 수 있으며, 펌핑전류의 부호로부터 연료희박과 과잉을 판별할 수 있게 된다.

Fig. 13은 광역공연비센서의 대표적인 감응특성을 보여준다. 그림에서 연료과잉인 부분에서의 I_p -공연비에 대한 기울기가 연료희박인 부분에 비해 큼을 볼 수 있다. 이 현상은 연료과잉에서의 CO와 H₂의 확산량이 연료희박에서의 같은 당량의 O₂ 확산량에 비해 많은 것을 의미한다. 이는 분자량이 작은 가스가 분자량이 큰 가스에 비해 확산계수가 크기 때문이다. 한편, 농담전지식 공연비센서의 경우 연료희박, 연료과잉의 두 신호만을 판독하여 on-off방식으로 이론공연비를 조절하는 반면, 광역공연비센서의 경우 연료희박이나 과잉에서 이론공연비로 부터 떨어져 있는 정도를 정량적으로 알 수 있으므로 이론공연비 조절에 있어서 보다 효과적일 것으로 기대된다.

2-3-2. 확산장벽에 의한 단순구조의 광역공연비센서

Tanaka등은 농담전지식 공연비센서의 표면에 확산장벽을 부착하여 광역의 공연비를 측정할 수 있음을 보였다.⁴⁷⁾ Fig. 14는 그 센서구조를 나타낸다. 그림에서 자동차에 사용되는 농담전지식 공연비센서와 같이 U자형의 지르코니아 내부는 공기와 접촉하고, 배기가스와 접촉

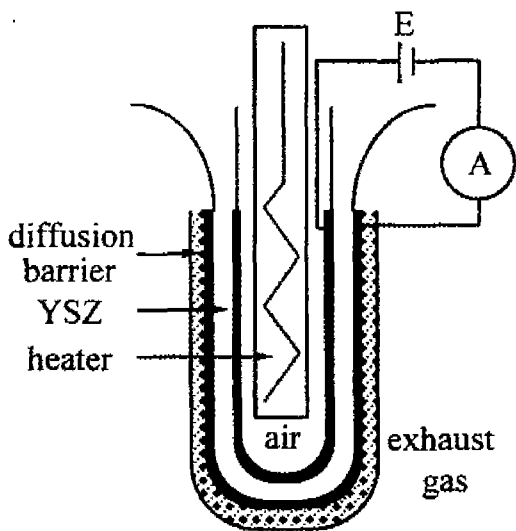


Fig. 14. 확산장벽에 의한 단순구조의 광역공연비센서.⁴⁷⁾

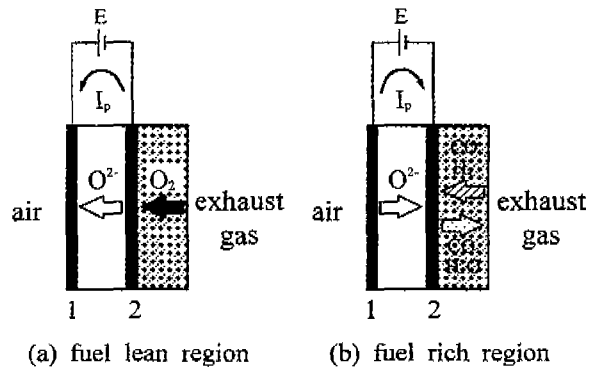


Fig. 15. 확산장벽에 의한 단순구조의 광역공연비센서에 대한 공연비 감응원리의 모식도.⁴⁷⁾

하는 외부에는 확산장벽을 장치시킨 것을 볼 수 있다. Fig. 15은 센서의 감응원리를 모식도로 나타낸 것이다. 센서에 일정한 전압 E를 인가할 경우 연료희박의 조건에서는 산소의 농도가 비교적 높으므로 산소가 전극2에서 1로 펌핑된다. 여기에서 연료가 희박할수록, 즉 산소의 농도가 많을수록 전극2로의 산소확산량이 많아지므로 전류량이 증가하게 된다.(Fig. 15(a)) 반면에 연료가 과잉일 경우에는 전극 1, 2사이의 산소농도차이가 상당히 커서, 전압 E가 산소를 2에서 1로 펌핑하려고 하는 힘을 상쇄시키고 그 나머지는 1에서 2로 산소를 펌핑하게 된다.(Fig. 15(b)) 연료가 과잉일수록 배기가스중의 산소농도는 감소하므로 전극1에서 2로의 산소펌핑량은 다시 증가한다. 이들의 원리에 의해서 연료가 희박과 과잉에 비례한 펌핑전류를 공연비 신호로 얻을 수 있다.

일반적인 공연비센서는 센싱셀의 기전력을 일정하게 하기 위해 펌핑전류를 조정하는 방법을 사용하므로, 신호비교와 feedback control을 위한 회로가 필요하다. 이에 비해 이 센서는 산소펌핑의 방향을 바꿀 필요가 없고 feedback control을 하지 않아도 되는 장점이 있다. 반면에 이 센서와 같이 U자 모양의 관을 사용할 경우 고온의 동작에서 센서가 급랭되었을 때 센서의 공기극쪽에 물의 응축이 이루어지게 되므로, 열충격과 전극문체등을 일으켜 센서의 장기신뢰성에 악영향을 줄 수 있다.

김호인등은 위의 작동원리를 가지는 센서의 warm-up 특성을 개선하고, 작은 전력으로 높은 작동온도를 얻기 위해, 평판형센서를 설계, 제조하고 이들의 특성을 평가한 바 있다.⁴⁸⁾

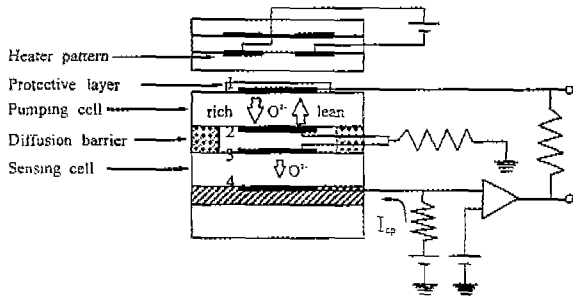


Fig. 16. UEGO(Universal Air-Fuel Ratio Gas Oxygen)센서의 구조⁴⁹⁾

2-3-3. UEGO(Universal Air-Fuel Ratio Heated Exhaust Gas Oxygen) 센서

Yamada등이 개발한 개발한 광역공연비센서로 일본의 NGK spark plug사에서 상품으로 제조하고 있는 모델이다.⁴⁹⁾ Fig. 16는 센서의 구조를 나타내고 있다. 그림에서 미소전류인 I_{cp} 를 센싱셀에 흐려 전극 4에 산소기준극을 형성시키는 방법을 사용하고 있다. 그리고 비교기와 적분기를 사용하여 센싱셀의 기전력이 약 450mV가 되도록 펌핑셀의 전류(I_p)를 조절하는 원리를 가진다. green sheet의 적층, 공소결이 1500°C 정도의 높은 온도에서 이루어지기 때문에 원활한 전극반응을 위해 높은 작동온도(약 700-900°C)를 사용하고 있다.

2-3-4. 평면형 공연비센서(Planar-type Air/Fuel Ratio Sensor)

오세진은 세라믹 기판위에 플라즈마 스프레이법을 이

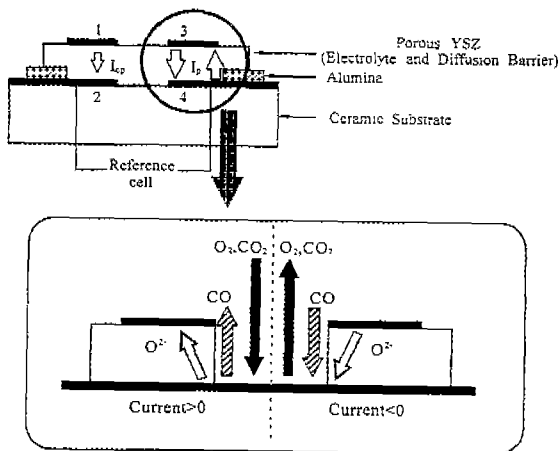


Fig. 17. 평면형 공연비센서의 구조와 작동원리.⁵⁰⁾

용하여 다공질의 YSZ를 입히고 전극층을 형성하여 Fig. 17와 같은 평면형 공연비센서를 고안했다.⁵⁰⁾ 이 센서는 전극 1에서 전극 2로 미소전류 I_{cp} 를 흘려 전극 2를 산소 기준극으로 만들고, 전극 2와 4사이의 기전력이 일정하게 만족시키기 위한 전극 3, 4사이의 펌핑전류를 공연비 신호로 얻는다. 연료희박의 경우에는 전극4의 산소분압을 줄이기 위해서 4에서 3으로 산소를 펌핑하게 된다. 이 때 전극4에서의 산소농도가 감소하므로 다공질의 YSZ를 통한 산소의 확산량에 의해 산소의 펌핑량이 지배되는 제한전류 현상을 나타낸다.(Current > 0) 한편 연료과잉의 경우에는 인가전압이 0인 경우 전극 4의 산소분압이 매우 낮으므로 이를 높이기 위해 전극 3에서 4로 산소가 펌핑된다. 이 때 전극 4에서는 다공질의 YSZ를 통해 확산된 CO와 펌핑된 산소가 산화반응을 일으키면서 CO분압은 감소한다. 그러므로 전극4로의 산소펌핑량은 전극 4로의 CO확산에 지배되는 제한전류 현상을 나타내게 된다.(Current < 0) 이 센서는 다공질의 YSZ막을 확산장벽과 전해질로 동시에 사용하는 아이디어로 센서의 구조를 매우 단순화하였으며, 센서의 소형화도 가능하다는 장점이 있다.

2-3-5. 평판형 공연비센서(Plate-type Air/Fuel Ratio Sensor)

김병기등은 Green sheet의 적층방법을 채용하면서 센서의 적층을 최소화하는 평판형 공연비센서를 디자인했는데 그 개략도는 Fig. 18과 같다.⁵¹⁾ 이 센서는 미소전류 I_{cp} 를 흘려 전극 4에 산소기준극을 형성시키고, 전극 1, 4사이의 산소농도차이에 의한 기전력을 일정하게 유지시키기 위한 전극 1,2사이의 펌핑전류를 공연비 신호로 사용한다. 여기에서는 전극 4를 산소기준극으로 사용하기

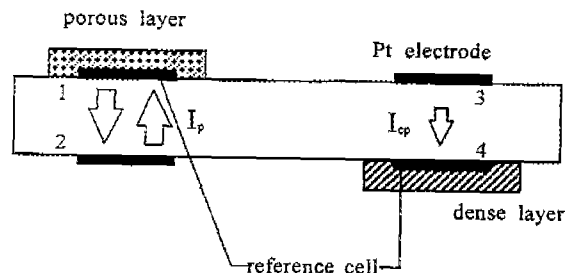


Fig. 18. 평판형 공연비센서의 구조와 작동원리.⁵¹⁾

위해서 전극위에 치밀층을 덮었으며, 전해질층은 치밀한 YSZ를 사용하여 기계적 강도를 유지하는데 유리하다. 그러나 이 센서에서는 전극 1,2사이의 펄핑셀과 전극 1, 4사이의 센싱셀이 하나의 전극과 전해질을 공유하고 있어 신호의 간섭이 소량존재한다. 김병기등은 이런 신호의 간섭을 이해하고, 배제시키는 알고리즘을 제안하였다. 이 센서의 장점은 두꺼운 YSZ 전해질층, 확산장벽층, 전해질층등과 전극을 공소결로 제조하므로 제조공정이 간단하다는 것과, UEGO 센서에 비해 센서구조가 간단해 제조공정이 단순해진다는 것이다.

2-4. 촉매열화 감지센서

자동차 배기가스 규제를 선도하고 있는 미국 캘리포니아주에서 1994년부터 촉매의 고장유무를 운전자에게 연료가 부족하다는 등이 켜지듯이 알려주는 OBD가 의무화 되었다. 이후 촉매의 고장뿐만 아니라 정량적인 열화검지까지 의무화한 OBD II가 1998년 발효되었다. EU에서도 2000년부터 시행된 EURO III 규제에서 촉매 열화 감지가 의무화되었으며, 우리나라와 일본도 수 년 내에 시행할 예정이다. 3원촉매 전단의 공연비는 이론공연비 14.7을 부근으로 약 ±0.5 정도 변화하는데 비해 촉매 후단은 그 변동폭이 줄어드는 데 착안하여, 2 개의 공연비센서를 촉매 전후단에 설치, 그 신호를 비교하는 것이 촉매열화 감지센서의 원리이다.¹⁵⁾ 예를 들면, 촉매가 완전히 고장났을 경우 전후단의 신호는 완전히 동일하게 된다.

	Lambda Sensor	Wide range A/F sensor	Simple amperometric Catalyst Monitoring
Sensor Characteristics	A/F=14.7	A/F=14.7	A/F=14.7
Before catalyst After catalyst			
Sensor signal at CE=60%			
structure			
Sensing range Principle structure cost	70-100% Potentiometric moderate low cost	40-100% amperometric complex high cost	40-100% amperometric simple low cost

Fig. 19. 여러 가지 촉매열화 감지센서의 구조, 작동원리와 특성비교

본 고찰의 전반부에서 설명된 농담전지식 공연비센서, 광역공연비센서 모두 촉매열화 감지센서에 적용될 수 있으며 본 연구자에 의해 제안된 촉매열화 감지센서와 함께 센서의 개념, 구조, 특성 등을 Fig. 19에 비교 요약했다. 우선, 농담전지식 공연비센서는 현재 자동차시장에서 널리 사용되므로 양산에 의해 경제적인 가격의 센서를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 그림에서 나타낸바와 같이 신호가 이론공연비 부근에서만 급격히 변화하고, 연료희박과 과잉에서는 거의 일정하다. 이 경우, 촉매 정화효율이 60% 정도가 되면 센서신호가 동일해져, 촉매가 작동하고 있는데도 고장이라고 잘못 판단하게 된다. 70 -100 %의 좁은 범위의 촉매 정화효율 영역에서만 검지가 가능하다는 제약이 있다. 광역공연비센서의 경우에는 이론공연비에서 벗어난 정도에 비례한 제한전류를 신호로 사용하기 때문에 40-100% 정도의 넓은 촉매 정화효율에서 열화검지가 가능하다. 이 센서의 경우 센서동작회로가 필요하고, 복잡한 센서구조를 제조시 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

김병기와 본 연구자등은^{52,54)} 제한전류 현상을 이용하되 매우 단순한 센서구조로, 센서구동회로가 거의 필요 없는 촉매열화 감지센서를 제안했는데, Fig. 20에 본 연구자등에 의해 제안된 센서의 구조를 나타내었다.^{53,54)}

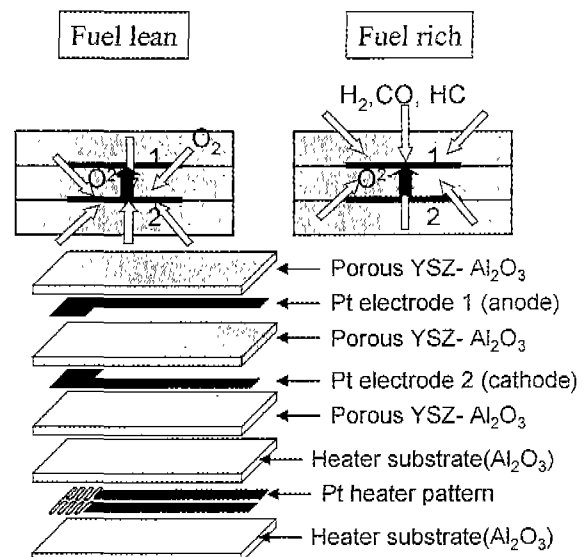


Fig. 20. 고체전해질 - 무기질 복합체를 이용한 촉매열화 감지센서의 구조⁵³⁾

그림과 같이 동일한 YSZ-Al₂O₃ 다공질 복합체 3층을 적층하고 사이에 백금전극을 설치하면 다음에 의해 센서의 작동이 가능하다. 먼저, 연료회박의 조건에서 전극 2로부터 전극 1로 산소를 펌핑했을 때, 전극 2에서 산소의 농도가 감소하므로, 외부로부터 전극 2를 향해 산소의 확산이 일어난다. 이 때 모든층이 동일한 미세구조의 다공질층이므로, 가스확산은 그림의 비어 있는 화살표에서 나타난 바와 같이 모든층을 통해 전극 2을 향해 이루어진다. 마찬가지로 연료과잉에서는 전극 1로 펌핑된 산소가 환원성가스와 반응하여 소모되므로, 환원성가스가 전극 1을 향하여 확산되어 들어가게 된다. 따라서 부가의 회로를 사용하여 산소의 펌핑 방향을 바꾸어가며 제한전류를 얻는 광역공연비센서와 달리, 산소의 펌핑 방향을 바꾸지 않고도 연료회박과 과잉에 상응하는 제한전류를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이외에 모두 같은 층의 적층으로 이루어진 단순한 구조이므로, 공소결을 통한 센서제조공정이 매우 단순해지고, 다른 물질의 적층으로 이루어진 센서에 비해 내열충격성이 향상된다. 이외에도 본 연구자들은 동일한 다공질의 고체 전해질 무기질 복합체를 기초로 하여 새로운 구조의 제한전류형 센서와 광역공연비센서를 제시한 바 있다.^{55,56)}

3. 결론 및 향후 공연비센서의 개발방향

연료절감과 유해 배기가스 저감을 위해서 산소분압의 차이에 의한 기전력이나 가스확산에 지배되는 산소펌핑 제한전류 등 이온전도효과를 이용한 공연비센서가 효과적으로 사용될 수 있음을 고찰했다. 대기환경보호와 지구온난화 방지를 위해서 선진 각국에서는 가솔린 자동차의 배기규제와 연비규제를 심화시키고 있다. 이에 따른 공연비센서의 개발방향은 다음으로 요약될 수 있다. 회박과 과잉만을 판단하는 농담전지식 공연비센서에서는 시동초기에 집중적으로 발생하는 배기가스를 저감하기 위해 센서의 동작개시시간을 줄이는 방향으로 변화되고 있다. 즉, 공기기준극이 있거나 없는 소형 평판형 농담전지식 센서가 채용되거나 시장우위를 점해갈 것으로 판단된다. 연료절감이 효과적인 회박영역의 연소제어를 위해 채용된 광역공연비센서는 고연비 자동차의

약진에 따라 향후 시장성장 잠재력이 크다. 광역공연비 센서는 기존의 농담전지식 공연비센서를 대체할 수도 있을 것으로 판단되는데, 이는 선형적인 센서신호를 이용할 경우 농담전지식보다 정밀하고 효과적으로 이론공 연비를 조절하는 것이 가능하기 때문이다. 이를 위해서는 센서의 신뢰성 확보와 성공적인 양산에 의한 센서가 격 저하가 필수적이다. 마지막으로 촉매열화 감지센서의 경우에는 정량적인 촉매열화 검지를 위해 제한전류 현상을 기본으로 한 센서 구조의 채용이 바람직할 것으로 판단된다.

감사의 글


본 원고를 세심하게 읽고 여러가지 충고와 조언을 해주신 삼성종합기술원의 김병기 전문연구원께 감사드립니다. 그리고, 공연비센서의 전반에 대해 많은 조언을 해주신 SRI(Stanford Research Institute)의 오세진 박사님께 고마움을 전해드립니다.

참고 문헌

1. T. Takeuchi, "Oxygen Sensors," *Sensors and Actuators*, **14**, 109-124 (1988).
2. E. C. Subbarao and H. S. Maiti, "Oxygen Sensors and Pumps," ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagina, *Advances in Ceramics*, **24B**, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 731-747 (1988).
3. E. M. Logothesis, "Automotive Oxygen Sensors," ed. ed by N. Yamazoe, *Chemical Sensor Technology* **3**, 89-104. Kodansa and Elsevier, (1991).
4. H. C. Yao and Y. F. Y. Yao, "Ceria in Automotive Catalyst," *J. Catalyst.*, **86**, 254-165 (1984).
5. G. B. Fisher, J. R. Thesis, M. V. Casarella and S. T. Mahan, "The Role of Ceria in Automotive Exhaust Catalyst and OBD-II Catalyst Monitoring," *SAE paper* No. 931034 (1993).
6. C. M. Mari and G. B. Barbi, "Solid Electrolyte Potentiometric Oxygen Gas Sensors," ed. by s. Yamauchi, *Chemical Sensor Technology*, **4**, Kodansa Ltd. and Elsevier, 99-110 (1992).
7. E. Hamann, H. Manger and L. Steinke, "Lambda-Sensor with Y₂O₃-Stabilized ZrO₂-Ceramic for Application in Automotive Emission Control System,"

- SAE paper No. 770401 (1977).
8. P. McGeehin, "The Use of Electrical Ceramic Devices to Control Internal Combustion Engines," *J. Br. Ceram. Soc.*, **80**(2), 37-42 (1981).
 9. S. Suzuki, T. Sasayama, M. Miki, M. Ohsuga, S. Tanaka, S. Ueno and N. Ichikawa, "Air-Fuel Ratio Sensor for Rich, Stoichiometric and Lean Ranges," SAE Paper No. 860408 (1986).
 10. S. Ueno, N. Ichikawa, S. Suzuki and K. Terakado, "Wide-Range Air-Fuel Ratio Sensor," SAE paper No. 860409 (1986).
 11. W. C. Vassell, E. M. Logothetis and R. E. Hetrick, "Extended Range Air-to-Fuel Ratio Sensor," SAE paper No. 841250 (1984).
 12. S. Soejima and S. Mase, "Multi-Layered Zirconia Oxygen Sensor for Lean Burn Engine Application," SAE paper No. 850378 (1985).
 13. T. Sasayama, T. Yamauchi, R. Byers, S. Suzuki and S. Ueno, "Air-Fuel Ratio Sensor Utilizing Ion Transportation in Zirconia Electrolyte," SAE paper No. 910501 (1991).
 14. A. D. Colvin, J. S. Rankin and K. R. Carduncr, "A proportional air-fuel ratio zirconia oxygen sensor," *Sensors and Actuators B*, **12**, 83-90 (1993).
 15. J. S. Hepburn, D. A. Dobson, C. P. Hubbard, S. O. Guldberg, E. Thanasiu, W. L. Watkins, B. D. Burns and H. S. Gandi, "A Review of the Dual EGO Sensors Method for OBD-II Catalyst Efficiency Monitoring," SAE paper No. 842057 (1994).
 16. A. H. Meitzler, "Application of Exhaust-Gas-Oxygen Sensors to the Study of Storage Effects in Automotive Three-Way Catalysts," SAE paper No. 800019 (1980).
 17. W. B. Clemmens, M. A. Sabourin and T. Rao, "Detection of Catalyst Performance Loss Using On-Board Diagnostics," SAE paper No. 900062 (1990).
 18. J. W. Koupal, M. A. Sabourin and W. B. Clemmens, "Detection of Catalyst Failure On-Vehicle Using the Dual Oxygen Sensor Method," SAE paper No. 910561
 19. K. Saji, "Characteristics of Limiting Current-Type Oxygen Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(10), 2430-2435 (1987).
 20. S. Oh and M. Madou, "Planar-type, gas diffusion-controlled oxygen sensor fabricated by the plasma spray method," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 581-582 (1992).
 21. K. Ishibashi, T. Kashima and A. Asada, "Planar type of limiting current oxygen sensor," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 41-44 (1993).
 22. K. Kaneyasu, T. Nakahara and T. Takeuchi, "Limiting current type oxygen sensor using new rate-determining method," *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 34-37 (1993).
 23. B. Y. Liaw, W. Weppener, "Low Temperature Limiting-Current Oxygen Sensors using Tetragonal Zirconia as Solid Electrolyte," *Solid State Ionics*, **40/41**, 428-432 (1990).
 24. T. Takeuchi and I. Igarashi, "Limiting Current Type Oxygen Sensor," ed. by T. Seiyama, *Chemical Sensor Technology* **1**, 79-95. Elsevier, (1991).
 25. W. Weppener and H. Schubert. "Electrochemical Behavior of Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia," edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Yanagina, *Advances in Ceramics*, **24B**, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 837-843 (1988).
 26. E. M. Logothetis, "ZrO₂ oxygen sensors in automotive applications," ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs. *Advances in Ceramics*, **3**, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 388-405 (1981).
 27. E. Eltinge, "Fuel-Air Ratio and Distribution from Exhaust Gas Composition," SAE paper No. 680114 (1968).
 28. J. E. Anderson and Y. B. Graves. "Steady-State Characteristics of Oxygen Concentration Cell Sensors Subjected to Nonequilibrium Gas Mixtures," *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, **128**(2), 294-300 (1981).
 29. D. R. Hamburg and M. A. Shulman. "A Closed-Loop A/F Control Model for Internal Combustion Engines," SAE paper No. 800826 (1980)
 30. J. A. Cook, D. R. Hamburg, W. J. Kaiser and E. M. Logothetis, "Engine Dynamometer Study of the Transient Response of ZrO₂ and TiO₂ Exhaust Gas Oxygen Sensors," SAE paper No. 830985 (1983).
 31. K. Saji, H. Kondo, T. Takeuchi and I. Igarashi, "Voltage Step Characteristics of Oxygen Concentration Cell Sensors for Nonequilibrium Gas Mixtures," *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*, **135**(7), 1686-1691 (1988).
 32. W. J. Fleming, "Physical Principles Governing Nonideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor." *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1), 21-28 (1977).
 33. S. Ishikawa, Y. Noda, N. Hayakawa, S. Kawajiri and H. Iimi, "A Fast Light Off Thimble-Type Oxygen Sensor," SAE paper No. 980263 (1998).
 34. H. Neumann, G. Hotzel, G. Lindemann, "Advanced Planar Oxygen Sensors for Future Emission Control Strategies," SAE paper No. 970459 (1997).

35. B. -K. Kim, "Plate Type Lambda Sensors," Korean Patent 161498 (1999).
36. W. C. Maskell, "Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors," *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **20**, 1156-1168 (1987).
37. D. M. Haaland, "Noncatalytic Electrodes for Solid-Electrolyte Oxygen Sensors," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(4), 796-804 (1980).
38. T. H. Estell and S. N. Flengas, "Overpotential Behavior of Stabilized Zirconia Solid Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(12), 1890-1900 (1989).
39. T. Usui, A. Asada, M. Nakazawa and H. Osani, "Gas Polarographic Oxygen Sensor Using an Oxygen/Zirconia Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 534-542(1989).
40. H. Dietz, "Gas-diffusion-controlled Solid-electrolyte Oxygen Sensors," *Solid State Ionics*, **6**, 175-183 (1982).
41. T. Usui, K. Nuri, M. Nakazawa and H. Osani, "Output Characteristics of a Gas-Polarographic Oxygen Sensor Using a Zirconia Electrolyte in the Knudsen Diffusion Region," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(12), L2061-L2064 (1987).
42. E. N. Fuller, P. D. Schettler and J. C. Giddings, "A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients," *Ind. Eng. Chem.*, **58**(5), 19-27 (1966).
43. E. N. Fuller, K. Ensley and J. C. Giddings, "Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium. The Effect of Structure on Collision Cross Sections," *J. Phys. Chem.*, **73**(11), 3679-3685 (1969).
44. T. Usui, A. Asada, M. Nakazawa and H. Osani, "Gas Polarographic Hydrogen Sensor Using a Zirconia Electrolyte," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(9), L1654-L1656 (1989).
45. J. -H. Lee, B. -K. Kim, H. Kim, "Limiting Current Characteristics with regard to Oxygen and Carbon Monoxide in Oxidizing and Reducing Atmospheres," *Solid State Ionics*, **86-88**, 1087-1093 (1996)
46. D. R. Gaskell, *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2nd ed., McGraw-Hill, Washington, p243 (1981).
47. H. Tanaka, S. Nishimura, S. Suzuki, M. Miki, T. Harada, M. Kanamaru, S. Ueno, N. Ichikawa. "Wide-Range Air-Fuel Ratio Sensor," *SAE paper* No. 890299 (1989).
48. H. -I. Kim, J. -H. Lee, B. -K. Kim, "A Plate Type Wide Range Air to Fuel Ratio Sensor," Proceedings of The Third IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA-'95), Fabrication and Characterization of Advanced Materials, ed. by S.W.Kim and S.J.Park, The Materials Society of Korea, (1995).
49. T. Yamada, N. Hayakawa, Y. Kami and T. Kawal, "Universal Air-Fuel Ratio Heated Exhaust Gas Oxygen Sensor and Further Application," *SAE paper* No. 920234 (1992).
50. S. Oh. "A planar-type sensor for detection of oxidizing and reducing gases," *Sensors and Actuators B*, **20**, 33-41 (1994).
51. B. -K. Kim, J. -H. Lee and H. -I. Kim, "A Wide Range Air-Fuel Ratio Sensor with a Plate-type Structure," *Solid State Ionics*, **86-88**, 1079-1085 (1996).
52. H. -I. Kim, B. -K. Kim and K. -Y. Lee, "A limiting current sensor for detecting deterioration in a 3-way catalyst," European Patent 0856732 (1998).
53. J. -H. Lee, "Sensor fitted to a vehicle exhaust", German Patent 19848578; Korean Patent 269211 (1999).
54. J. -H. Lee, B. -K. Kim, K. -Y. Lee, H. -I. Kim and K. -W. Han. "A New Catalyst Monitoring Sensor for Gasoline Engine using YSZ-Al₂O₃ as Solid Electrolyte and Gas Diffusion Barrier," *Sensors and Actuators B*, **59**(1), 9-15 (1999).
55. J. -H. Lee, C. -S. Kwon, H. -I. Kim and B. -K. Kim, "Limiting Current-Type Sensor using the Same YSZ-Al₂O₃ Layers as Electrolyte and Diffusion Barrier," *Sensors and Actuators*, **35-36**, 278-284 (1996).
56. J. -H. Lee and K. -Y. Lee, "Air-To-Fuel Ratio Sensor," US patent 6077409 (2000).



이종훈

- 1983-1987 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 공학사
- 1987-1989 서울대학교 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1989-1993 서울대학교 대학원 무기재료공학과 공학박사
- 1993-1999 삼성종합기술원 전기화학LAB. 선임연구원
- 1999-2000 일본과학기술성 무기재료연구소 STA fellow
- 2000- 현재 서울대학교 공과대학 재료공학부 BK 계약교수