

YSZ 전해질과 은 전극을 이용한 저온 산소센서에 대한 연구

양영창[†] · 박종욱

Oxygen sensor for the low temperature-measurement using yttria stabilized zirconia(YSZ) electrolyte and Ag electrode

Young Chang Yang[†] and Chong Ook Park

Abstract

Silver electrode having a high Electrocatalytic activity is oxygen-permeable electrode, in which oxygen ad-atoms are adsorbed and moved toward YSZ electrolyte by bulk diffusion. It is the different point in comparison to usual porous electrodes, especially platinum, which react with oxygen only in TPBs(Three Phase Boundaries). Also ad-atoms at TPBs of Pt are diffused to YSZ electrolyte by interfacial diffusion mechanism. These properties were used for turning down the operating temperature of YSZ from over 600 °C to below 450 °C. The different heat-treatment temperature between a working electrode and a reference electrode suppresses the formation of silver oxides and reduces a volatility of Ag as well. Above all, these own characteristics and special processes of Ag improved a long-term stability of a oxygen sensor.

Key Words : YSZ, permeable electrode, Ag electrode, long-term stability

1. 서 론

산소센서 중 특히 Potentiometric 전기화학 방식의 산소센서는 내부 연소 엔진, 프로세스 제어, 산업용 보일러, 그리고 금속 열처리 로 등과 같은 넓은 범위에서 일반적으로 사용된다. 이 방식의 산소센서는 생산과정, 작동과 유지가 간단하고 정밀성과 신뢰성이 뛰어나 빠르고 연속적인 측정이 가능하다^{1,2,3}. 전형적인 Potentiometric 산소센서는 YSZ와 같은 산소 이온전도성 고체 전해질과 Pt와 같은 다공성의 두 개의 전극으로 이루어져 있고 이것이 전해질에 증착되어져 있다. 이와 같은 구조의 산소센서는 보통 600 °C 이상에서 작동을 하는데 이것은 고체전해질의 이온 전도성과 전극 물성(electrode kinetics)에 기인한 것이다. 따라서 현재 상용화된 농담전지식 산소센서는 700 °C 이상의 고온에서 작동되고 있는데 이러한 높은 온도로 인해 센서 내부의 가스밀봉과 방수를 위한 복잡한 구조의 하우징이 필요로 되고 있다.

Pt와 같은 일반적인 다공질의 전극은 전해질과 계면을 형성하면 TPBs(Three Phase Boundaries)에서 산소 원자를 받아들여 계면으로 산소이온을 이동시키는 계면 확산 메커니즘을 가지고 있다. 그에 반해 Ag 전극은 전극 표면 자체에서도 산소원자를 흡착하여 계면으로 산소이온을 보내는 벌크 확산이 이루어진다. 다시 말해 TPBs 뿐만 아니라 전극 표면도 TPBs의 역할을 하는 것이다⁴.

본 연구에서는 작동온도가 500 °C 이하인 저온용 산소센서를 구현하기 위하여 YSZ 고체전해질에 Ag 전극을 입혀서 여러 가지 실험을 하였고 특히 센서의 장기 안정성을 높이는데 그 초점을 두었다.

2. 실험 방법

전해질 성형은 다음과 같다. 먼저 Y₂O₃ 8 mol%-ZrO₂ 인 Tosho Zirconia사의 TZ8Y를 이용하였다. Powder의 particle size는 약 0.3 μm이다. 건식 성형을 통해 직경 11 mm pellet과 7.5 mm의 cup모양의 전해질을 1350 °C에서 8시간동안 소결한다.

(Working side) Ag(700 °C, 30 min) ||YSZ|| Ag(880 °C, 30 min)|Ni/NiO (Reference side).

한국과학기술원 (Department of Material Science & Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology (KAIST))

[†]Corresponding author: yaruba22@kaist.ac.kr

(Received : December 27, 2005, Accepted : January 17, 2006)

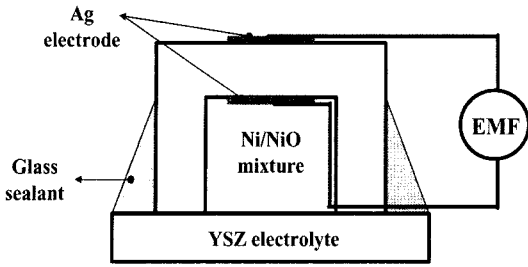


그림 1. YSZ 저온용 산소센서의 모식도
Fig. 1. Schematic structure of YSZ low-temp. Oxygen sensor.

전극은 cup 모양의 전해질에 형성되는데 측정전극은 700 °C와 880 °C, 기준전극은 880 °C로 각각 30분동안 열처리되었다. 그런 다음 위의 그림 1과 같이 cup모양의 전해질에 고체기준물질인 Ni/NiO(부피비 8:1) 혼합물을 넣고 glass로 밀봉을 하였다. 본 연구에서 제작된 산소센서의 특성을 파악하기 위해 방해가스 test와 다양한 온도별 감도를 측정하였고 500 °C를 기준으로 장기 안정성을 보았다.

3. 실험 결과

3.1. 온도별 감도 특성

그림 2에서와 같이 400 °C부터 750 °C까지 실험을 하였다. 그 결과 450~700 °C까지 이론 감도값에 97% 이상에 해당하는 값이 나왔다. 그러나 추가적으로 24시간 이상의 장기 안정성 실험을 한 결과 450~650 °C 사이가 본 산소센서의 적용 가능한 온도로 판명되었다. 그중 반응속도가 가장 빠르고 이론 감도값도 거의 100% 일치하는 온도는 500 °C인 것으로 보여진다.

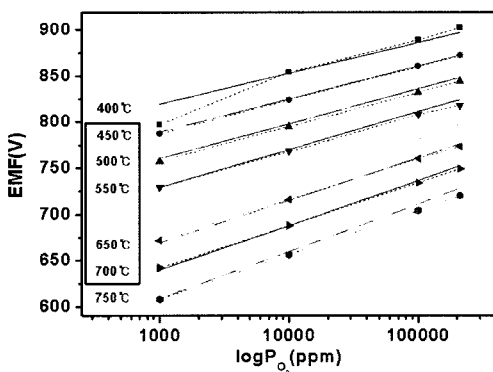


그림 2. 여러 온도별 감도
Fig. 2. Sensitivities of various temp.

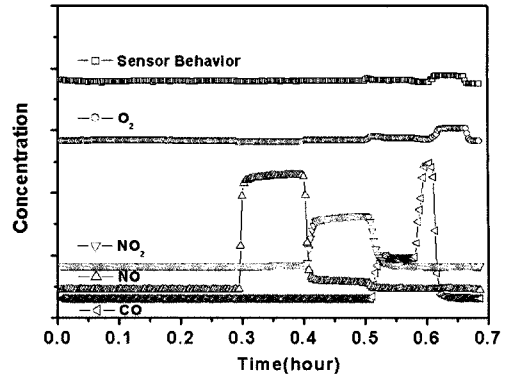


그림 3. 500 °C에서 산소센서의 방해가스 TEST
Fig. 3. The interfering gases test of oxygen sensor at 500 °C.

3.2. 방해가스 Test

일반적으로 산소센서는 타가스의 영향이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 그러나 이는 상용화된 산소센서 대부분이 Pt 전극을 사용하기 때문이다. 본 연구에서는 Ag 전극의 경우 확실한 영향여부를 알아보기 위해 그림 3과 같이 NO₂, NO, CO 등 3가지 가스에 대한 방해가스 실험을 하였다.

위의 그림에서 보는 것처럼 산소센서의 거동은 다른 3가지의 가스에 상관없이 오직 산소에 의해서만 변하는 것을 알 수 있었다.

3.3. 산소농도별 EMF 거동 및 재현성 실험

위에서 언급한 것처럼 실 사용온도를 500 °C로 정하고 0.1%, 1%, 10%, 21% 산소농도에 대한 산소센서의 기전력 변화를 보았고 센서의 신뢰성 확보를 위해 여러 셀에 대하여 재현성 실험을 하였다. 그 결과 그림 4의 (a), (b)에서 보듯이 산소농도별 기전력은 이론값에서 절대값은 2 mV정도만 벗어나있고 이론 감도의 기울기는 정확히 일치하는 것을 알 수 있었다. 또한 재현성 실험에서는 6개의 산소센서가 최대 6 mV내에서의 기전력 재현성을 보였고 감도도 모두 이론값에 97% 이상 일치함을 보였다.

3.4. 장기안정성 실험

본 연구의 최종 목표는 Ag 전극을 이용한 산소센서의 장기안정성을 높이는 것이다. 이에 따라 센서의 기본구조는 Potentiometric 전기 화학 방식의 산소센서 중에서 안정하다고 알려진 sealing 구조로 정하였다¹⁵. 처음에는 실링 물질인 glass의 열처리 온도가 871 °C이기 때문에 측정, 감지 전극을 모두 880 °C로 열처리하

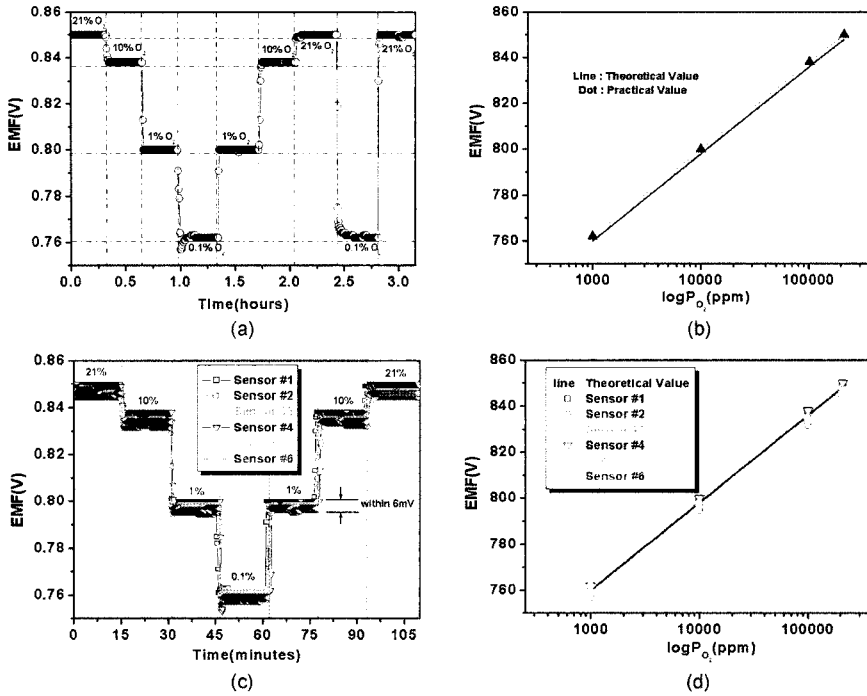


그림 4. 500 °C에서 산소센서의 산소농도 변화에 따른 기전력 특성: (a) 산소센서의 거동, (b)(a) 센서의 감도그래프, (c) 산소센서의 재현성 실험, (d)(c) 센서들의 감도그래프
 Fig. 4. EMF characteristics of oxygen sensor as various oxygen concentrations at 500 °C: (a) The behavior of oxygen sensor, (b) The sensitivity graph of (a) sensor, (c) The reproductivity tests of oxygen sensors, (d) The sensitivity graphs of (c) sensors.

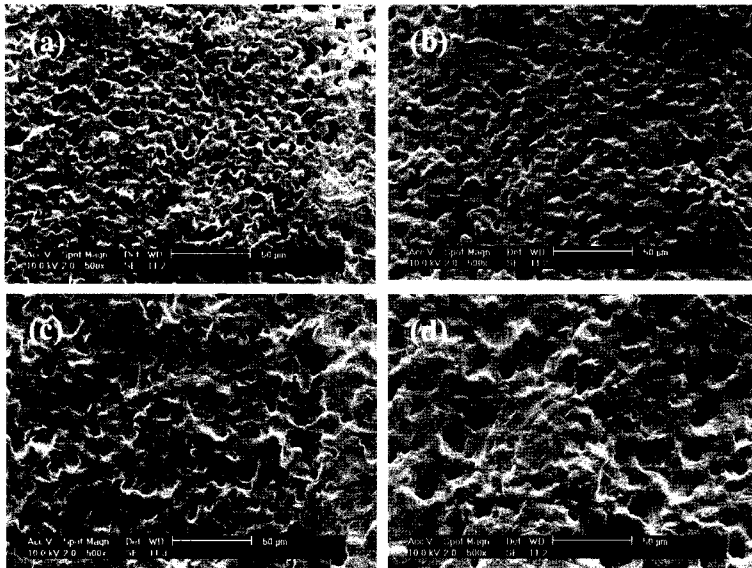


그림 5. Ag 측정전극 열처리 후 표면 미세조직: (a) 700 °C 열처리 후, (b)(a) 시편을 500 °C에서 1주 일간 작동 후, (c) 880 °C 열처리 후, (d)(c) 시편을 500 °C에서 1주일간 작동 후
 Fig. 5. Surface Micrographs of Ag working electrodes after heat-treatment: (a) After heat-treatment at 700 °C, (b)(a) specimen after operating for a week, (c) After heat-treatment at 880 °C, (d)(c) specimen after operating for a week.

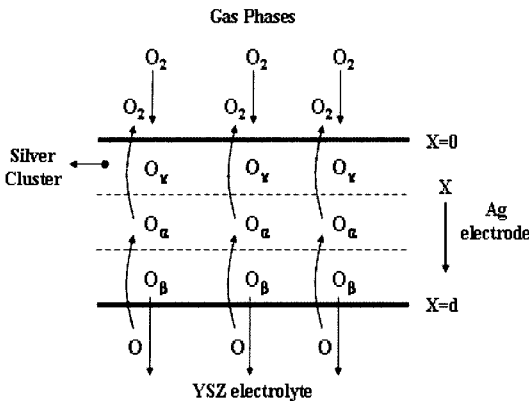


그림 6. 측정전극에서 Ag 전극 반응의 모식도
Fig. 6. Illustration of Ag electrode reaction at working electrode.

였다. 그러나 수 시간의 짧은 측정에서는 감도나 기전력 거동에는 문제가 없었으나 장기측정에는 지속적인 퇴화 특성을 보였다. 이에 따라 본 연구에서는 측정전극의 열처리 온도를 700 °C로 낮추어 실험을 하였다. 본래 타 연구들에서는 700 °C 이하로 낮추는 것이 대부분이나^(6,7,8) 본 실험에서는 기전력을 측정하는 Pt Wire와 의 접촉성을 고려하여 700 °C로 정하였다.

Arakawa 등⁽⁸⁾의 ‘실시간 spectroscopic 측정 방법’에 따르면 Ag 전극은 400 °C 이상부터 산화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다.

그림 6은 Ag 전극의 oxygen permeation mechanism과 실시간 spectroscopic 측정 방법에 의한 여러 산소 원자의 종류에 대한 것을 모식적으로 나타낸 것이다. 서론에서 언급했듯이 Ag전극은 TPBs 뿐만 아니라 표면 자체에서 산소를 흡수하여 층을 형성한다. 이때 일반적으로는 두 개의 산소원자 O_a 와 O_b 가 존재하여 O_a 는 온도가 상승하면 대기 중으로 방출되고 O_b 는 전해질로 확산된다. 그러나 Ag의 열처리 온도가 높아지면 추가적인 산소원자인 O가 형성되는데 이것은 AgO 나 Ag_2O 형성을 촉진시킨다⁽⁹⁾. 이 산화물은 절연체로서 산소원자, 이온들의 이동을 방해한다.

그림 5은 온도별 Ag 전극의 특성을 보기 위하여 표면의 SEM 분석을 하였다. 그림 6의 (a)는 700 °C 열처리 표면으로 (c)의 기존 880 °C 열처리의 Ag 표면보다 훨씬 다공질임을 알 수 있다. 이는 880 °C에서 열처리를 할 경우 700 °C에 비해 O의 형성이 많아져 Ag의 기공에 silver cluster(Ag_2O , 또는 AgO)가 채워지기 때문이다. 그림 6의 (b)와 (d)는 (a)와 (c)를 각각 대기상태에서 1주일간 500 °C 작동시킨 것이다. 많은 변화가 없

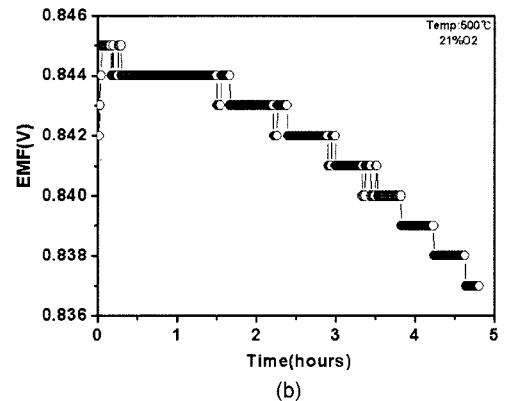
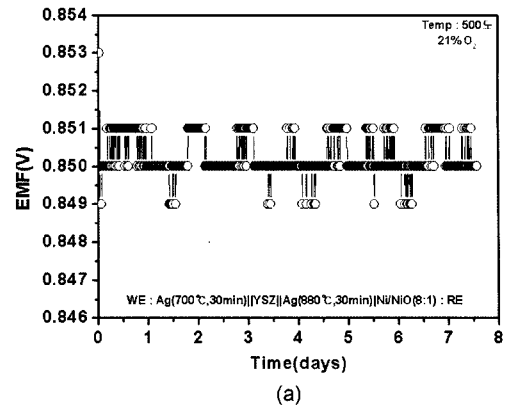


그림 7. 500 °C에서 산소센서의 장기안정성 실험: (a) Ag 측정 전극 700 °C 처리, (b) Ag 측정 전극 880 °C 처리

Fig. 7. The long-term stabilities of oxygen sensors at 500: (a) Ag Working electrode heat-treated at 700 °C, (b) Ag Working electrode heat-treated at 880 °C.

으나 기공의 수가 약간씩 감소했음을 알 수 있다. 그러나 수차례의 실험결과 결국 장기안정성에 영향을 주는 것은 최초 Ag 전극의 열처리 온도인 것으로 생각된다.

위에서 언급한 것들을 확인하기 위해 700 °C, 880 °C에 대한 완전한 산소센서 셀의 장기 안정성 실험을 해보았다. 그 결과 그림 7에서처럼 700 °C로 측정전극을 열처리 한 센서가 장기안정성이 좋은 것으로 나타났다. 880 °C로 열처리 한 것은 시간당 1 mV정도의 퇴화를 보였다.

4. 결 론

본 연구에 사용된 센서의 구조는 기준전극이 외부와 차단된 형태로 silver 기준전극의 변화는 일단 무시되었다. 그림 5의 (c)와 같이 기준전극도 일단 O에 의한

AgO나 Ag₂O가 다량 형성되나 시간이 지남에 따라 그 이상의 진전이 없는 것으로 생각된다. 결국 센서의 성능은 측정전극의 열처리 온도에 의해 좌우된다고 볼 수 있다. SEM을 통한 형상학적 모양을 보더라도 700 °C에서의 기공성이 더욱 뛰어난 것으로 생각된다. 이를 토대로 생각해 보면 700 °C나 880 °C 모두 1주일간의 작동 후 다시 표면을 봤을 때는 약간의 기공이 사라졌다는 것밖에는 알 수 없으나 측정전극과 기준전극이 하나의 센서로서 작동을 한다면 분명히 880 °C 열처리 측정전극의 silver oxide 생성률이 700 °C에 비해 훨씬 높아질 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위해서는 추가적인 실험이 필요하다.

참고 문헌

[1] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar, S. C. Singhal, G. C. Dunham, and O. A. Marina, "Desingn, fabrication and characterization of a miniaturized series-connected potentiometric oxygen sensor", *Sensors and Actuators B*, 2004.

[2] 이재현, 이덕동, "CaF₂를 이용한 고체전해질 산소센서의 제조 및 그 특성", *센서학회지*, 제3권, 제2호, pp. 40-49, 1994.

[3] 손정덕, 최시영, "Al₂O₃가 첨가된 지르코니아 산소센서의 제조 및 그 특성", *센서학회지*, 제1권, 제1호, pp. 93-100, 1992.

[4] T. Kenjo and H. Takiyama, "Oxygen permeation in Ag/YSZ air cathodes", *Electrochemica Acta*, vol. 39, no. 18, pp. 2685-2692, 1994.

[5] A. G. Motimer and G. P. Reed, "Development of a robust electrochemical oxygen sensor", *Sensors and Actuators B*, vol. 24/25, pp. 328, 1995.

[6] H. Kaneko, T. Okamura, and H. Taimatsu, "Characterization of zirconia oxygen sensors with a molten internal reference for low-temperature operation", *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 205-208, 2003.

[7] T. Arakawa, A. Saito, and J. Shiokawa, "Surface study if a Ag electrode in a solid electrolyte used as oxygen sensor", *Applications of Surface Science*, vol. 16, pp. 365-372, 1983.

[8] T. Arakawa, A. Saito, and J. Shiokawa, "XPS for in situ observation of an Ag electrode on a solid electrolyte used as oxygen sensor", *Chemical Physics Letters*, vol. 194, no. 3, pp. 250-252, 1983.

[9] M. Rosch, G. Reinhardt, and W. Gopel, "In-situ spectroscopic investigations if silver electrodes in stabilized zirconia", *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp. 791-799, 2000.



양 영 창

- 2004년 한양대학교 신소재공학부 졸업 (공학사)
- 2006년 한국과학기술원 신소재공학과 졸업(공학석사)
- 현 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정
- 주관심분야 : Wide range Air/Fuel ratio oxygen sensor



박 종 욱

- 1979년 서울공대 금속과 졸업(공학사)
- 1985년 오하이오 주립대 졸업(공학박사)
- 1986년 LG 중앙연구소 근무
- 현 한국과학기술원 신소재공학과 정교수
- 주관심분야 : 각종 electrochemical sensors