

Development of the Electrochemical Type CO₂ Sensor Module using Solid Electrolyte

鄭盛仁* · 孫鐘大** · 李世鉉*** · 李興浩†

(Sung-In Chung · Jong-Dae Son · Seo-Hyun Lee · Heung-Ho Lee)

Abstract - This study focuses on the development of the Electrochemical type CO₂ sensor Module by using solid electrolyte which was first developed in our country. The module applied the creative fundamentals that the voltage state generated from Electro-chemical reaction using new materials is converted into CO₂ ppm. The study verified the accurate of Electromotive Force(EMF) through the experiment using high-impedance opamp(INA332) to measure EMF which ranges from 100mV to 600mV to be outputted from CO₂ sensor, and the small electric current of some nano-ampere(nA)

Key Words : CO₂ Sensor, EMF, Electrochemical, Thermocouple, High Impedance

1. 서 론

CO₂ 가스는 온실효과에 의해 대기의 온도를 증가시키는 지구 온난화의 주범이다. 교토 의정서를 기초로 세계 각국에서는 CO₂ 배출량을 규제하려는 움직임이 일고 있다. 우리나라에서도 대형건물의 경우 순환 공기 중 CO₂ 의 양을 1000 ppm 미만으로 낮추도록 법으로 규정하고 있다. 환경오염으로 인한 CO₂ 농도의 증가로 인해 다양한 분야에서 CO₂ 의 감지 장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 자동차 등에서 배출되는 질소산화물(NOx), 산성비를 유발하는 SOx, HC, CO₂ 등의 유해 가스 성분을 지속적으로 감지하고 제어하는 대기 환경 관리대책이 요구 되고 있다. CO₂ 농도의 증가는 산소의 결핍증을 일으켜 생명체에 피해를 미칠 뿐만 아니라, CO₂ 의 농도가 적합하더라도 매년 배출이 심한 버스나 트럭 뒤를 바로 쫓아 갈 경우 운전자는 불편함을 느낀다. 특히 장거리를 운전하는 운전자는 실내의 CO₂ 농도의 증가로 쉽게 피곤함을 느끼며 최악의 경우 대형 사고로 목숨까지 잃는 등 CO₂ 양의 측정 필요성은 높아만 가고 있다. 다른 한편으로는 농산물 생산과 밀접한 관계가 있어 CO₂ 양을 적절히 조절하면 농작물의 질이나 생산성을 혁신적으로 향상시킬 수 있는 장점도 가지고 있다. 예를 들면 버섯재배의 경우 800~1200 농도(ppm)의 CO₂ 를 유지시킬 경우 버섯의 질이나 생산성이 좋아지

는 것으로 보고되는 등 광범위하게 활용될 수 있다.

본 연구에서는 국내 최초로 개발한 전기화학식 CO₂ 센서를 활용하여 고체 전해질을 이용한 전기화학식 CO₂ 센서 모듈을 개발하였다. 즉 대기 중에 있는 CO₂ 와 선택적으로 반응하는 전극 보조 물질을 이용하여 전기 화학 반응으로 발생하는 전압을 CO₂ 농도(ppm)로 환산하는 독창적인 원리 적용을 연구하였다. 또한 CO₂ 센서에서 출력되는 값은 극소량으로서, 일반적으로 사용하는 증폭기(Opamp)는 정확한 CO₂ 농도의 값을 측정하기 어렵다. 따라서 인스트루먼트 증폭기(Instrument Opamp)를 이용하여 일반 증폭기 보다 향상된 CO₂ 측정을 실험하였다.

2. 실험 방법

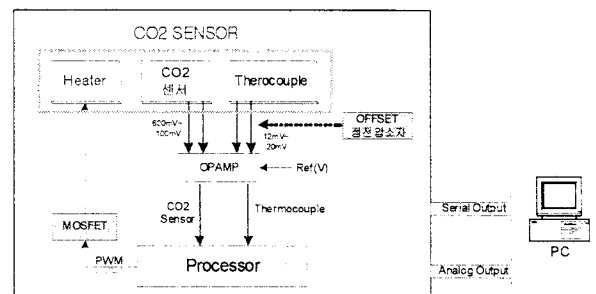


그림 1 CO₂ 센서 모듈의 전체 구성도
Fig. 1 Configuration of CO₂ sensor module

그림 1은 CO₂ 센서의 구성도를 보여주고 있다. 그림 1에서 보듯이 CO₂ 센서는 세 부분으로 구성되어 있다. 센서의 온도를 높여 주기 위한 히터(Heater)부, 정확한 온도를 제어하기 위한 온도센서(Thermocouple, Thermistor)부 그리고 CO₂ 센서부이다.

* 正 會 員 : 忠南大 工大 電氣工學科 博士課程

** 正 會 員 : 忠南大 工大 電氣工學科 碩士卒業

*** 正 會 員 : 한국 폴리텍 대학 教授

† 교신저자, 正會員 : 忠南大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

E-mail: leehh@cnu.ac.kr

接受日字 : 2007年 8月 2日

最終完了 : 2007年 10月 24日

센서에 사용된 신소재는 금속염(탄산나트륨)에 여러 가지 재질을 섞어 만든 물질이다. 기존의 CO₂ 센서는 CO₂ 가 특정 파장(4.26μm)의 적외선만을 흡수하는 성질을 이용해 측정하는 엔디아이알(NDIR/Non-Dispersive infrared) 광학방식이 주로 사용하였다. 전기화학식 CO₂ 센서는 공기 중의 산화물을 이용하기 때문에 옥외의 열악한 환경(상대습도 90%)에서도 사용이 가능하며 광학방식에 비해 가격이 저렴하며 CO₂ 농도를 정확히 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다.

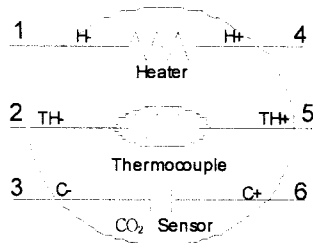


그림 2 CO₂ 센서의 구조
Fig. 2 Construction of CO₂ sensor

그림 2는 CO₂ 센서의 구조를 보여 주고 있다. 그림 2에서 보듯이 히터부는 상온에서 9 Ω ~ 15 Ω 정도로 유지하다가 열을 가열하여 고온이 되면 저항 값도 가변적으로 변화하여 온도와 함께 올라간다. 섬머커플은 온도 범위(200 ℃ ~ 1300 ℃)를 선형적으로 표현해 주는 케이 타입(K Type)을 사용하였으며, CO₂ 센서는 캐패시터 구조의 형태로서 CO₂ 농도에 따라 기전력이 발생한다. 공기 중의 CO₂ 농도가 낮으면 CO₂ 센서는 400 ~ 600 밀리볼트(mV) 사이의 기전력을 발생하며 공기 중의 CO₂ 농도가 높으면 상대적으로 기전력이 줄어들게 된다. 특히 CO₂ 센서에서 나오는 기전력은 다른 일반적인 센서보다는 높은 전력 값을 가지고 있으나 전류는 수 나노암페어(nA) 정도로 극소량이기 때문에 일반적으로 사용하고 있는 증폭기로는 정확한 기전력 값을 얻는 것은 쉽지가 않다. 앞서서도 언급하였듯이, CO₂ 센서가 캐패시터 구조의 형태로서 내부 저항 값도 크기 때문에 증폭기 측에서의 임피던스 값(약 10¹³ Ω)도 커야한다. 그 이유는 CO₂ 센서 방향으로 전류가 흐르게 되어 CO₂ 센서내의 양전자의 방출을 방해할 수가 있다. 따라서 CO₂ 센서 방향으로 역 전류가 흐르지 않도록 하기 위해서는 고 임피던스를 포함하고 있는 증폭기를 사용해야 한다. 기전력 값을 안정적으로 얻기 위해서는 고 임피던스를 포함하고 있는 인스트루먼트 증폭기를 사용하여 정확한 기전력 값을 실험을 통해 얻을 수 있었다

3. 결과 및 고찰

3.1 섬머커플의 실험

섬머커플의 출력단의 기전력은 상온(25 ℃)에서는 1밀리볼트, 500 ℃에서는 20.644 밀리볼트의 미소 전압이 발생한다. 섬머커플의 출력단의 전압을 측정하기 위해서는 섬머커플과 볼트 미터를 연결해야 한다. 정밀한 전압을 측정하기 위해서는 콜드 컴펜세이션(Cold Compensation, CJC)과 같은 보상 기술을 이용하여 그 값을 보정해야 한다. 섬머커플의

접점을 구성하는데 중요한 요소는 다른 섬머커플 접합(리드선과 섬머커플의 연결, 리드선과 미터, 미터 안쪽의 연결 등), 제3의 금속 물질의 유무 그리고 물성이 서로 다른 금속으로 이루어진 섬머커플의 접합 등을 고려해야 한다.

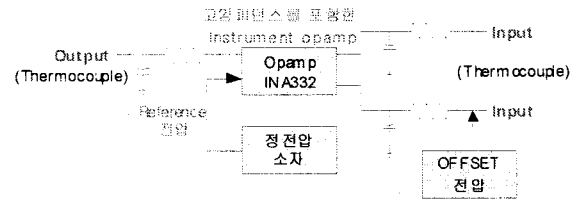


그림 3 섬머커플 리드 회로도
Fig. 3 Thermocouple lead circuit diagram

그림 3에서 보듯이 INA332 증폭기의 입력 전압은 0.55볼트 이하에서는 사용할 수 없기 때문에 500 밀리볼트의 오프셋 전압을 인가하여 섬머커플의 신호를 출력하였다. 또한 증폭기 입력단과 출력단에 노이즈를 최대한 억제하기 위한 필터를 사용하였으며 정전압 소자를 사용하여 안정적으로 오프셋과 레퍼런스 전압이 공급되도록 설계하였다.

표 1 섬머커플의 온도 테이블

Table 1 Temperature table of thermocouple

온도	기전력 (mv)	온도	기전력 (mv)	온도	기전력 (mv)	온도	기전력 (mv)
10	0.397	160	6.54	310	12.624	460	18.941
20	0.798	170	6.941	320	13.04	470	19.366
30	1.203	180	7.34	330	13.457	480	19.792
40	1.612	190	7.739	340	13.874	490	20.218
50	2.023	200	8.138	350	14.293	500	20.644
60	2.436	210	8.539	360	14.713	510	21.071
70	2.851	220	8.94	370	15.133	520	21.497
80	3.267	230	9.343	380	15.554	530	21.924
90	3.682	240	9.747	390	15.975	540	22.35
100	4.096	250	10.153	400	16.397	550	22.776
110	4.509	260	10.561	410	16.82	560	23.203
120	4.92	270	10.971	420	17.243	570	23.629
130	5.328	280	11.382	430	17.667	580	24.053
140	5.735	290	11.795	440	18.091	590	24.48
150	6.138	300	12.209	450	18.516	600	24.905

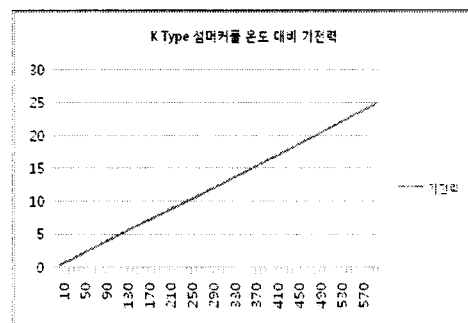


그림 4 섬머커플의 온도-기전력의 특성 곡선
Fig. 4 Characteristic curve of temperature.-EMF of thermocouple

섬머커플은 0 °C ~ 600 °C에서 선형적인 모습을 보이고 있어서 기전력을 온도 변환 수식으로 해석할 수 있지만 표 1과 비교하는 방식으로 프로세서의 부하를 최대한 줄이는 방법으로 실험하였다.

3.2 섬미스트의 실험

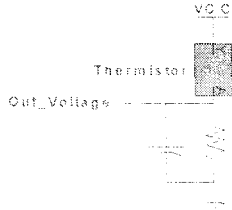


그림 5 섬미스터 회로도

Fig. 5 Thermistor circuit diagram

섬미스트 내부 저항은 15 kΩ(상온 25 °C)이며, -40 °C ~ +125 °C 사이의 온도범위에서 측정된다. 온도센서는 2차원적인 특성이 있어서 온도에 따른 저항과 전압을 분석했다.

표 2 온도 5°C 간격으로 변화된 승수 값

Table 2 Multiplier value changed every 5 degrees centigrade

온도 (°C)	승수(Multiplier)	지수 (a)	저항 (kΩ)	온도 (°C)	승수(Multiplier)	지수 (a)	저항 (kΩ)
-40	42.10942	-7.3585	631.6412	30	0.801494	-4.3	12.05256
-35	29.37286	-7.05276	440.5929	35	0.647022	-4.2	9.701246
-30	20.79442	-6.76568	311.9163	40	0.525905	-4.0	7.887901
-25	14.92768	-6.49578	223.9151	45	0.430254	-3.9	6.455181
-20	10.85736	-6.24172	162.8603	50	0.354193	-3.8	5.313047
-15	7.994882	-6.00227	119.9232	55	0.293312	-3.7	4.391463
-10	5.955947	-5.77635	89.33921	60	0.244275	-3.6	3.660396
-5	4.485986	-5.56294	67.28979	65	0.204539	-3.4	3.069817
0	3.414062	-5.36115	51.21093	70	0.172156	-3.3	2.589697
5	2.623906	-5.17013	39.35859	75	0.145618	-3.3	2.18001
10	2.035461	-4.98915	30.53191	80	0.123757	-3.2	1.850731
15	1.592959	-4.81751	23.89438	85	0.105657	-3.1	1.581839
20	1.257123	-4.65458	18.85685	90	0.090597	-3.0	1.353311
25	1	-4.49977	15	95	0.078009	-2.9	1.175128
				100	0.06744	-2.8	1.017272
	Beta(편차)	4000					
	분배 저항	5					

표 2는 온도를 5 °C 간격으로 변화를 주었을 때, 섬미스트 내부 저항의 변화가 나타남을 확인할 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{R_T} \cdot \frac{dR}{dT} \cdot 100(\%/^{\circ}C) \quad (4)$$

식 (4)를 이용하여 저항 R을 구할 수 있다. 또한 출력 전

압식은 식 (5)와 같이 나타낸다.

$$V = \frac{5(K) \times 5(V)}{5(K) + \Omega(\text{각온도에서의 저항})} \cdot \text{증폭도} \quad (5)$$

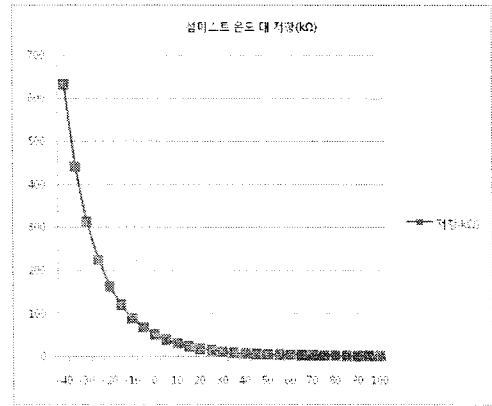


그림 6 섬미스트의 온도-저항

Fig. 6 Temperature-resistor of thermistor

3.3 히터 구동 실험

히터 구동 방식은 전류제어모드(Current Control Method, CCM)을 채택하였다. 히터 구동 회로는 그림 7과 같다.



그림 7 히터 구동 회로도

Fig. 7 Heater driving circuit diagram

그림 7에서 보듯이 모스펫(MOSFET)을 사용하여 히터의 전류 제어를 하였으며 히터 구동 제어는 펄스폭변조(Pulse Width Modulation, PWM)를 이용하였다. 전류 조절은 펄스폭변조의 듀티비(Duty Rate)를 조절하여 모스펫의 소스 단자와 드레인 단자 사이에 흐르는 전류를 조절할 수 있다. 모스펫으로부터 출력된 전류는 히터의 니크롬선상으로 전달되어 히터의 온도를 조절할 수 있게 된다. 펄스폭변조의 듀티비는 프로세서에서 섬머커플과 섬미스트를 이용하여 히터부의 온도를 측정하여 일정한 온도를 유지하기 위해 결정한다. 이때 온도 제어 방식은 오픈 루프(Open-loop) 방식과 피드백(Feedback) 방식을 같이 사용하였다. 즉 초기에는 히터의 온도를 10단계 단위로 단계적으로 높여야 하기 때문에 오픈 루프 방식을 적용하였으며 온도를 제어할 수 있는 영역 안에 있을 경우에는 피아이드(PID) 제어기로 일정한 온도를 유지하게 된다.

4. 결 론

본 논문에서 제안된 고체 전해질을 이용한 전기화학식

CO₂ 센서 모듈 개발은 전기 화학식 CO₂ 센서에서 출력되는 100~600 미리볼트 범위의 기전력과 수 나노암페어(nA)의 미소 전류를 측정하기 위해 고 임피던스 증폭기(INA332)를 사용하여 요구되는 결과 값을 얻을 수 있었다. 특히 일반 증폭기를 사용 하였을 경우, 증폭기의 입력단의 임피던스가 CO₂ 센서의 임피던스 보다 훨씬 낮아 CO₂ 센서에 많은 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로서, 입력 단자에 임피던스가 높은 인스트루먼트 증폭기를 사용하여 CO₂ 센서에 크게 영향을 미치지 않으면서 보다 정확한 기전력 값을 실험을 통하여 얻을 수 있었다.

앞으로의 과제는 센서의 최대 출력은 센서의 종류 및 재질에 따라 차이가 있으며 센서 측정 정밀도를 높이기 위해서는 증폭비를 조절할 필요가 있다. 또한 센서에서 출력되는 기전력은 공기 중의 CO₂ 의 농도에 따라 다르므로 소프트웨어적으로 섬머커플, 섬미스트 그리고 CO₂ 센서의 값들을 샘플링 한 다음 보간법을 이용하여 처리하는 방식을 하 여야 한다.

참 고 문 헌

[1] E. Steudel, P. Birke, and W. Weppner, "Miniaturized solid state electrochemical CO₂ sensors," *Electrochemical Acta*, vol. 42, pp. 3147-3153, 1997.

[2] S.D. Choi, "Thermodynamic analysis of solid electrolyte CO₂ sensor in continuous and discontinuous flow system," *J. Kor. Sens. Soc.*, vol. 7, pp. 319-326, 1998.

[3] F. salam, S. Bredikhin, P. Birke, and W. Weppner, "Effect of the thickness of the gas-sensitive layer on the response of solid state electrochemical CO₂ sensors," *Solid State Ionics*, vol. 100, pp. 319-325, 1998.

[4] T. Kida, K. Shimance, N. Miura, and N. Yamazoe, "Stability of NASICON-based CO₂ sensor under humid conditions at low temperature," *Sensors and Actuators B*, vol. 75, pp. 179-187, 2001.

[5] 홍현석, 박종욱, "기전력 측정방식에 의한 전기화학식 이산화탄소 센서의 제조 및 특성," 한국 재료학회 추계 학술대회, 2001.11.03.

[6] C. O. Park, C. H. Lee, S. A. Akbar and J. Hwang, "The origin of oxygen dependence in a potentiometric CO₂ sensor with Li-ion conducting electrolyte," *Sensors and Actuators B* 88. pp. 53-59 2003.

[7] P. Pasierb, S. Komornicki, S. Kozinski, R. Gajerski, and M. Rekas, "Long-term stability of potentiometric CO₂ sensors based on Nasion as a solid electrolyte," *Sensors and Actuators B*, vol. 101, pp. 47-56, 2004.

[8] H. S. Hong, J. W. Kim, S. J. Jung, C. O. Park, "The effects of interfering gases on CO₂ sensor with various filters," *The International Meeting on*

Chemical Sensors, p.812-813, July, 2004, Tsukuba, Japan.

[9] 김신근, 한용희, 문성욱, "MEMS 기반의 CO₂ 센서 제작 및 특성 평가," 대한전기학회논문지, 1229-246X, 제 54권 5호, pp. 232-237, 2005.

저 자 소 개



정성인 (鄭盛仁)

1964년 4월 8일생. 2006년 충남대학교 대학원 박사과정. 1992년~현재 한국과학기술원 인공위성 연구센터 선임연구원
Tel : 042-869-8621
Fax : 042-861-0064
E-mail : sichung@satrec.kaist.ac.kr



손종대 (孫鐘大)

1977년 10월 3일생. 2005년 충남대학교 대학원 석사 졸업. 2007년~현재 (주)스마트텍 근무
Tel : 042-934-5923
Fax : 042-934-5923

이세현 (李世鉉)

1967년 1월 10일 생. 1992년 충남대학교 전기공학과 공학사. 1994년 동 대학원 공학석사. 1998년 동 대학원 공학박사. 2003~2004 UNSW 포스트닥터. 현 대전기능대학 전기 측정 제어과 교수. 고전압 절연, 퓨즈 관련 주요 연구



이흥호 (李興浩)

1950년생. 1973년 서울대학교 전기공학과 졸업. 1979~현재 충남대학교 교수
Tel : 042-821-5656
Fax : 042-821-8895
E-mail : leehh@cnu.ac.kr