2008년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2008. 7. 16 - 18

# 고전압 하전방식 hydrocarbon 센서의 전기화학적 특성연구

**홍지태^**, 전영갑^^, 김정훈^, 서현웅^, 김호성^, 이동길^, 이경준^, 손민규^, 김희제^
부산대학교 전자전기공학과*, 엔소시스템(주)**

# A study of electrochemical characteristics for high voltage electric charge type hydrocarbon sensor

Ji-Tae Hong^, Young-Kap Chon^^, Jeong-Hoon Kim, Hyun-Woong Seo^, Ho-Sung Kim^,
Dong-Gil Lee^, Kyung-Jun Lee^, Min-Gyu Son^, Hee-Je Kim^
Pusan National Univ. Electro-Electrical Engineering^, ENSO systems^^

**Abstract** - HC(hydrocarbon)센서는 최근 내연기관의 과도상태의 연소 효율 및 배기가스 저감 효율을 높이기 위하여 산소센서와 함께 연소제어 분야에서 많이 사용되고 있다. 현제 HC센서는 전기화학식 및 current limiting 방식을 많이 사용하고 있으며 이는 HC가스의 이온화를 유도하는 촉매를 매질로하는 전기화학식 센서이다. 이러한 촉매의 경우 장기 사용 시 촉매의 열화 및 변형 등으로 신뢰도가 떨어지게 된다.
본 논문에서는 촉매를 이용하지 않고 HC 가스의 이온화를 위하여 고전압 하전방식의 hydrocarbon센서를 고안하였으며[1], 여러 배출가스를 통한 센서의 전기화학적 성능을 분석하였고 온도 및 HC성분에 따른 전류치 변화를 이용하여 이론적 계산식을 제안하였다.

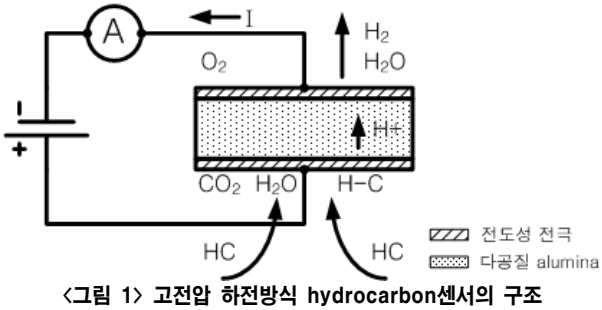
## 1. 서 론

화석연료의 무절제한 남용은 지구 온난화, 기상 이변 및 산성비 등의 문제를 야기하였으며, 공해를 심화 시켜 인류의 건강과 환경을 위협하는 수준에 도달하였다. 따라서 화석연료의 사용을 효율적으로 개선을 목적으로 최근 25년간 내연기관에서의 유해 배출물의 감소 및 배기가스 규제 등을 위해 많은 연구들이 수행 되었다.
내연기관의 유해 배출물의 감소 및 배기가스 규제에 대응하기 위한 방안으로 내연기관이 이론공기연료비 부근에서 운전되었을 경우, 배기가스 후처리 효율을 최대로 발휘할 수 있는 삼원촉매(Three way catalyst) 장치가 광범위하게 사용되어지고 있다. 하지만 향후 EURO Ⅳ,Ⅴ와 ULEV, SULEV규제를 만족시키기 위해서는 더욱더 최적화된 후처리 시스템이 요구된다.
일반적으로 대기오염에 큰 영향을 미목는 배기가스인 carbon monoxide (CO), oxides of nitrogen(NOx) and unburned hydrocarbons (uHCs)는 삼원촉매가 정상작동온도에 도달하기 이전 혹은 급가감속 시에 많은 량의 유해 배출물이 방출되게 된다. 냉시동과 급가감속에서 배기 배출물을 줄이기 위해서는 과도(transient)운전 상태에서의 연소제어를 정확히 함으로써 해결할 수 있다. 따라서 짧은 시간 동안 미세한 량의 배기가스 농도를 실시간으로 정밀하게 측정할 수 있는 기술개발의 필요성과 수요가 증가하고 있다.
이 중 HC는 연소시의 화석연료의 소모량과 직접적인 관계가 있으며 이론공연비 이외의 구간에서 뚜렷한 변화(자동차의 경우 - 정상 시 : 20ppm, 연료 고농도 시 : 250~450ppm, 연료 저 농도 시 : 200ppm)를 보임으로써 실시간 연소제어에 높은 성능을 가질 수 있다. 일반적으로 HC를 검출하기 위한 방법으로는 화염이온화 감지법(FID) 혹은 칼슘-지르코늄 기반의 산화물($CaZrO_3$)을 촉매로 하는 전기화학식 센서가 사용된다. 하지만 화염이온화 감지법은 실제 내연기관에 적용하기 어려우며 전기화학식 센서의 경우 촉매반응을 이용하기 때문에 실시간 HC측정이 어렵다.[2]
본 연구에서는 실시간 HC감지를 위한 고전압하전 방식의 hydrocarbon 센서를 제안하였으며 내연기관의 배기가스에 해당하는 기체의 고전압하전 시의 전기전도 특성을 조사하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 센서 원리 및 구조

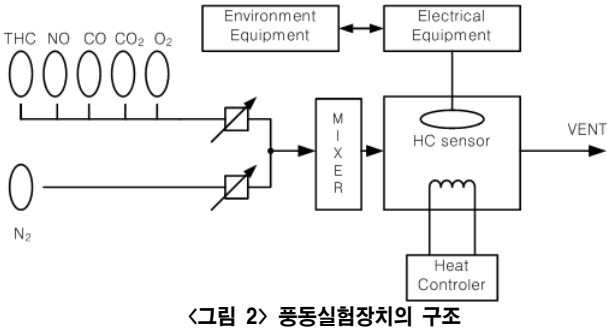
본 연구에서 제안하는 고전압하전 방식의 hydrocarbon 센서는 기체의 전기 전도도 특성을 이용하는 것이다. 그림 1은 탄화수소계측 원리를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 센서의 구조는 전도성이 없는 다공질의 alumina양 쪽에 전극을 배치하고 전극에 고전압을 인가하여 다공질의 alumina사이로 HC가스가 유입되면 HC가스의 량에 따라 전류 값이 변화한다. 이같은 전류측정이 가능한 이유는 유리탄소(C)의 전기적 특성의 경우 하전입자 반경0.16(Å), 저항률 0.0019(Ω/cm), 전류밀도 9.5($A/cm^2$)를 가지는 도전성 물질이고 수소(H)의 경우 연소 시의 고온과 전극 간의 고전압으로 인하여 가전도대의 전자가 전도대로 올라감으로써 전도성을 띄게 된다. 이러한 전도성을 띄는 수소이온들이 체인처럼 연결 되면서 전류량의 변화를 야기시키며 alumina를 통과하는 이온의 량에 따라 전류 값이 증가 혹은 감소하게 된다.




<그림 1> 고전압 하전방식 hydrocarbon센서의 구조

### 2.2 실험방법

본 연구를 위하여 그림 2와 같은 풍동실험장치를 제작하였으며 자동차 배기가스에 해당하는 6가지의 가스(NO, CO, $CO_2$, $O_2$, $N_2$)를 모의로 농도를 조절하여 실험 하였으며 실험 조건을 표 1에 나타내었다. 가스 농도는 현제 대기오염 법에 규제하고 있는 규제 치에 따라 농도가 결정되었으며, 농도의 상하레벨을 맞추어 실험 하였다.



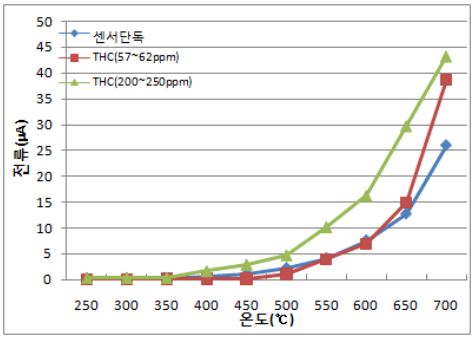

<그림 2> 풍동실험장치의 구조

<표 1> 실험 조건 및 실험 항목

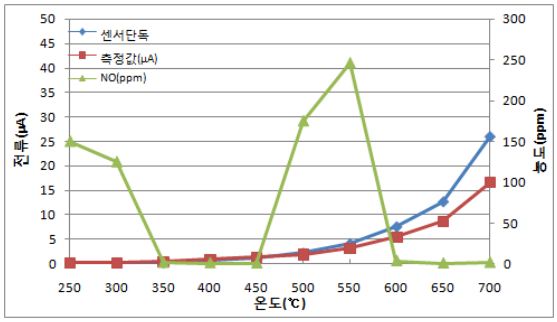
| 인가조건 / 실험항목 | 가스농도 | 가스온도(℃) |
|---|---|---|
| THC 농도별 전류특성 | 57~62, 200~250(ppm) | 250~270 |
| NO 농도별 전류특성 | 0~280(ppm) | 250~270 |
| CO 농도별 전류특성 | 2300~3000(ppm) | 250~270 |
| CO2, O2 농도별 전류특성 | 5~14% | 250~270 |
| THC 농도-온도-전류특성 | 5~350(ppm) | 300, 400, 500, 594 |

### 2.3. 실험결과 및 토의

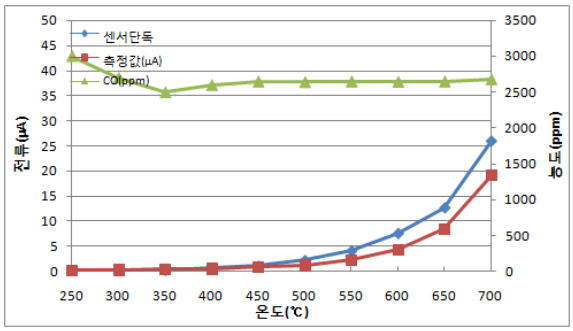
풍동실험에서 사용한 HC센서는 500V의 고전압을 직류로 가하였으며 온도 조건과 각 가스의 농도에 따른 HC센서의 전기적 반응을 측정하였다. 그림 3에서부터 그림 6까지는 풍동실험에서의 각 가스의 농도와 온도변화에 따른 HC센서의 특성을 나타내었다. 그림 3에서 6까지 센서자체의 온도 특성은 250~700℃ 까지 변화할 때 0.5~26(μA)로 변화 하였다. 이는 Heater내부의 열로 인한 대기 중의 공기의 이온화 경향으로 보여진다.



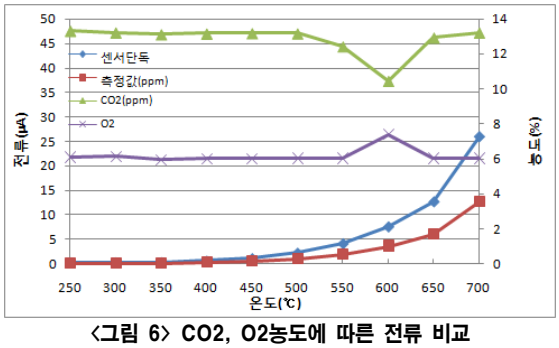

〈그림 3〉 센서 자체와 HC농도에 따른 전류 비교




〈그림 4〉 NO농도에 따른 전류 비교



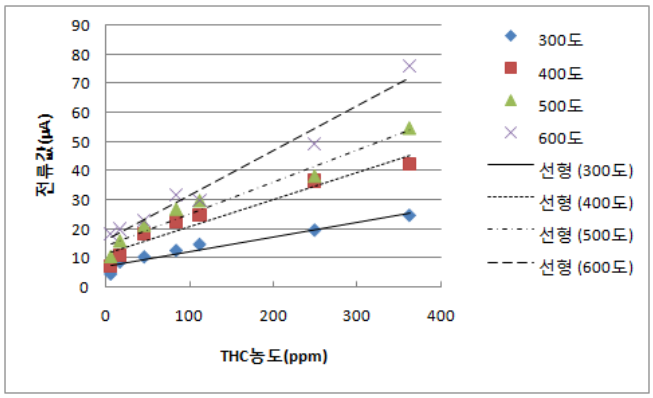

〈그림 5〉 CO농도에 따른 전류 비교




〈그림 6〉 CO2, O2농도에 따른 전류 비교

그림 3에서 HC의 농도를 높임에 따라서 HC센서의 전류값이 상승함을 알 수 있으며, 그림 4~6에서 알 수 있듯이 다른 배기가스가 들어감에 따라 센서 내부에 생기는 가스의 전기 전도도가 감소함을 알수 있다. 이는 대기중의 H+이온의 농도가 다른 기체의 영향에 따라 농도가 감소하여 낮아지는 것을 알 수 있다. 그림 4~6에서는 HC가스를 제외한 다른 배기가스의 농도의 변화를 주어 실험하였지만, 실제 센서의 특성에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. HC외의 가스가 유입됨으로써 센서자체의 특성보다 낮은 전류 값을 나타냄으로써 다른 가스가 유입 될 경우 전기전도도가 오히려 낮아지는 경향이 있음을 알 수 있다.

그림 7에서는 HC의 농도와 온도에 따른 센서의 전류 값을 나타내었다. 높은 온도에서 H+이온의 증가에 따라 전기 전도도가 증가함을 알 수 있었으며, 센서로 유입되는 가스가 고온일 때 센서의 성능이 높게 나타났다. 이처럼 본 논문에서 제안하는 고전압 하전방식의 hydrocarbon센서를 내연기관에 적용할 경우 HC센서의 설치 위치가 삼원촉매를 거치지 않는 배기구 부분에 연결되기 때문에 이러한 온도 특성은 내연기관 적용 시 이점이 될 수 있다. 또한 DC500V의 고전압을 인가하여 HC분자를 이온화 시켜 전도성 이온의 량을 측정하는 방식이기 때문에 센서의 청정도가 높으며 따라서 센서 자체의 오염도에 대한 신뢰도가 높다고 볼 수 있다.




〈그림 7〉 온도변화와 THC농도에 따른 HC센서의 전기특성

## 3. 결 론

본 논문에서는 고전압 하전 방식의 hydrocarbon센서를 제작하였으며 배기가스에 대한 sensitivity를 측정하는 풍동실험을 하였다. HC를 제외한 기체의 경우 고온에서 안정화되는 물질이 되기 때문에 hydrocarbon센서의 전기전도도를 낮추는 경향이 있음을 알게 되었으며 HC가스의 경우 그 농도의 변화에 따라 전기전도도가 높아짐을 알 수 있었다. 또한 HC가스의 농도가 300일 때의 센서 반응도 보다 고온에서 반응도가 높게 나타남을 알 수 있었다. 또한 500V이상의 높은 고전압을 인가함으로써 HC센서 주위의 분자들을 이온화시켜 센서자체의 청정도를 유지함을 알 수 있었다.

## [참 고 문 헌]


[1] Masahiro Komachiya, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 73, Issue 1,1, p40-48

[2] Hibino, Electro-chemical Society of Japan, Proceeding of 61st conference , p99, 1994

[3] H. Kim, Materials Letters , Volume 26 , Issue 1 - 2 , Pages 27 - 33

[4] S. Ueno, T. Sasayama, T. IEE Japan, 114-C, No. 7/8, 1994, pp. 813 - 820.

[5] H. Tanaka, SAE Paper No. 890299, Society of Automotive Engineers,1989.

[6] T. Yamada, SAE Paper No. 920234, Society of Automotive Engineers, 1992.

[7] S. Ueno, T. Sasayama, T. IEE Japan, 114-C, No. 7/8, 1994, pp. 813~820.

[8] K. Mizusawa, SAE Paper No. 970843, Society of Auto motive Engineers, 1997.